

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОНАЛЬНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ГРАНАТОВ В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЯЮЩЕГОСЯ В СРЕДЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОДЕРЖАНИЯ Ca, Al И Cr ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВОДНОГО ФЛЮИДА

© 2021 г. А. И. Туркин^{a, *}, А. А. Чепуров^a, Е. И. Жимулев^a, В. В. Лин^a, Н. В. Соболев^a

^aИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
просп. Академ. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: turkin@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 20.08.2020 г.

После доработки 19.01.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

На многопуансонном аппарате “Барс” при $P = 5$ ГПа и $T = 1300^\circ\text{C}$ проведена перекристаллизация природного серпентина с добавками хромита, корунда и карбоната — как источников хрома, алюминия и кальция, соответственно. Получены характерные минеральные ассоциации гранатовых перидотитов. Микрозондовый анализ гранатов показал, что, как правило, эта фаза образует отчетливо зональные зерна, прежде всего по содержанию кальция. Установлено два типа зональности по $\#Ca = 100Ca/(Ca + Mg)$. Последовательное увеличение — от центра к краю зерна — проявляющееся в визуально однородных по цвету зернах и скачкообразное изменение — при переходе от темного к более светлым участкам зерна, главным образом расположенным вблизи межзерновых границ. Зональность, по всей видимости, является результатом изменяющегося в ходе экспериментов под воздействием существенно водного флюида ($H_2O/CO_2 > 65$) количественных соотношений Cr/Al/Ca. Сделан вывод, что соотношение содержаний именно этой триады элементов является ключевым фактором при кристаллизации специфических по составу гранатов для той или иной разновидности перидотитов.

Ключевые слова: эксперимент, высокое давление, перидотиты, гранат, кальций, хром, алюминий

DOI: 10.31857/S0016752521080094

ВВЕДЕНИЕ

Формирование субконтинентальной литосферы происходит в процессе дифференциации примитивной мантии за счет ее частичного плавления и миграции образовавшихся расплавов (Boyd, Mertzman, 1987; Рябчиков и др., 1987; Anderson, 1989; Walter, 2003; White, 2013). При этом расплав обогащается рядом главных породообразующих (в частности, алюминием и кальцием), редких и редкоземельных элементов, уходит на вышележащие горизонты и в дальнейшем в той или иной мере участвует в эволюции корового вещества. Твердый реститовый, обедненный остаток служит исходным субстратом при формировании перидотитового материала литосферы, а именно, в зависимости от степени предшествовавшего плавления, наиболее деплетированных дунитов, гарцбургитов и менее деплетированных лерцолитов (O'Reilly, Griffin, 2006). Не исключается возможность появления последних в ходе более позднего метасоматического преобразования сильно депле-

тированных протолитов (Menzies et al., 1987; Griffin et al., 1999a; Arndt et al., 2009 и др.).

Хромистые пиропы, являющиеся, наряду с хромитами, главными глиноземсодержащими минералами глубинных перидотитов, уже давно признаны важнейшим источником информации об условиях формирования мантийных пород. Тем не менее, их генезис долгое время остается предметом широкой дискуссии (Соболев, Соболев, 1967; Соболев и др., 1969; Kesson, Ringwood, 1989a,b; Boyd et al., 1993; Похиленко и др., 1993; Malkovets et al., 2007; Klein-Ben David, Pearson, 2009; Ivanic et al., 2012; Shu, Brey, 2015; Матросова и др., 2019). Существующие гипотезы образования субкальциевых хромистых гранатов гарцбургитовой ассоциации предполагают их кристаллизацию в крайне истощенных перидотитах верхней мантии.

Впервые предложенная Н.В. Соболевым с соавторами (1969) диаграмма содержания Cr_2O_3 vs CaO (Kjarsgaard et al., 2019) стала классическим инструментом парагенетического подразделения таких гранатов (Dawson, Stephens, 1975; Gurney,

1984; Griffin et al., 1999b, 2002; Schulze, 2003; Grütter et al., 2004; Stachel, Harris, 2008). По соотношению этих компонентов гранаты относят к нескольким парагенезисам: гарцбургитовому, лерцолитовому или верлитовому (Sobolev et al., 1973; Griffin et al., 2002; Grütter et al., 2004). Самые низкокальциевые разновидности гранатов гарцбургитового парагенезиса (G10) характеризуются значениями CaO менее 3 мас. % и Cr_2O_3 — на уровне 8–10 мас. %. При неизменном содержании Cr_2O_3 , постепенное увеличение содержание CaO до 6–7 мас. % наблюдается в хромистых гранатах, относимых к лерцолитам. Наиболее высокое содержание кальция (CaO = 10 мас. % и более) отмечено в гранатах верлитовой ассоциации.

Отметим отрицательную корреляцию между валовым содержанием Al_2O_3 в ксенолитах из кимберлитов и количеством Cr_2O_3 в пиробазах из этих ксенолитов (Fiella, 1965; Griffin et al., 1999c), а также положительную — между валовыми содержаниями Al_2O_3 и CaO в перидотитах из различных регионов (Pearson, Wittig, 2008). Можно полагать, что именно количественное соотношение в породе этой “триады” элементов — хрома, алюминия и кальция — является ключевым фактором при кристаллизации специфических по составу для той или иной разновидности перидотитов гранатов. А как возникло это соотношение, в результате частичного плавления в один или несколько последовательных этапов, либо при последующем наложении метасоматических преобразований, либо их чередовании — уже вопрос модельных построений геологической эволюции конкретных регионов (Griffin et al., 1998; Bell et al., 2005; Pearson, Wittig, 2008).

В целом не вызывает сомнения, что последовательное изменение состава гранатов как по содержанию основных петрогенных компонентов, так и по распределению редкоземельных элементов (Stachel, Harris, 1997a; Stachel et al., 1998) отражает комплекс сложных геологических процессов, которые могли быть значительно разделены во времени. Это отмечено в обзорной работе по оценке возраста алмазов из различных регионов мира (Gurney et al., 2010). Так, алмазы сингенетические с гарцбургитовым парагенезисом имеют возраст 3.5–3.2 млрд лет, с лерцолитовым — 2.0–1.9 и с эклогитовым — 2.9–0.6.

Современные взгляды на метасоматические процессы, происходившие в литосферной мантии, изложены во многих работах, например Harte et al., 1987; Menzies et al., 1987; Pearson et al., 1995; Simon et al., 2003, 2007; Agashev et al., 2013; Shirey et al., 2013. Летучие компоненты играют важную роль в процессах минералообразования и генерации магм в условиях верхней мантии (Kushiro et al., 1968; Brey, Green, 1976; Wyllie, Ryabchikov, 2000; Litasov, Ohtani, 2007 и др.). образо-

вание и перекристаллизация хромистых гранатов, алмазов и других фаз в результате метасоматических реакций предполагает активное участие флюидов. Возможность существования флюидной фазы при высоких P - T параметрах в виде включений в алмазе была ранее продемонстрирована как на синтетических (Осоргин и др., 1987), так и на природных кристаллах (Чепуров и др., 1994).

Метасоматические флюиды, отделяясь от различных по составу расплавов и взаимодействуя с породами верхней мантии, могут значительно эволюционировать и изменять свой состав. На сегодняшний день большинством исследователей принимается концепция, что эти флюиды имеют сложный состав и в основном состоят из H_2O и CO_2 , CH_4 , а также содержат S, Cl и более редкие компоненты (Eggler, Baker, 1982; Green, 1990; Boyd et al., 1992; Перчук, 2000; Mibe et al., 2002; Klein-BenDavid et al., 2004; Shirey et al., 2013; Sobolev et al., 2019a). Впервые гипотеза о возможном участии углеводородов и CO_2 во флюиде при образовании алмазов была высказана В.С. Соболевым (1960).

Возможности различных по составу флюидов транспортировать петрогенные компоненты, пока не нашли однозначной трактовки. Так, с одной стороны, отмечается высокая способность существенно углекислотного флюида к перемещению компонентов силикатных и оксидных фаз в условиях верхней мантии (Berkési et al., 2012). С другой стороны, на основании изучения распределения редких элементов в силикатах из включений в алмазах из района Акватиа (Республика Гана) сделан вывод, что флюид не может быть углекислотным. Вероятнее всего, по мнению авторов, он является обогащенным компонентами CH_4 и/или H_2O (Stachel, Harris, 1997b).

Высказывалось мнение, что возможности флюидов преимущественно водного состава ввиду низкой растворимости в них основных элементов должны иметь ограниченный эффект при метасоматическом преобразовании минералов в перидотитах (Eggler, 1987). Прямые эксперименты показывают заметную растворимость SiO_2 в чисто водном флюиде при высоких P - T параметрах (Watson, Wark, 1997), причем она снижается с ростом количества CO_2 в водно-углекислотном флюиде (Newton, Manning, 2000).

В целом, тема роли и состава флюидной фазы в метасоматических процессах, происходящих в ходе эволюции мантийных пород, до настоящего времени остается дискуссионной и продолжает интенсивно изучаться (Sobolev et al., 2019b; Sobolev et al., 2016; Brey et al., 2015; Mitchell et al., 2017; Tiraboschi et al., 2018; Bureau et al., 2016; Nemeth et al., 2015; Berkési et al., 2012; Dvir et al., 2011; Klein-BenDavid et al., 2010; Kopylova et al.,

2009). В нашей более ранней работе (Cherupov et al., 2018) была продемонстрирована кристаллизация гранатов, которые по составу очень близки природным перидотитовым гранатам в отношении основных петрогенных компонентов. Полученные в работе гранаты кристаллизовались в ассоциации с минералами, которые также типичны для мантийных перидотитов — высокомагнезильным оливином, ортопироксеном и хромитом. При этом гранаты представляли собой, главным образом, два крайних типа согласно положению их составов на диаграмме $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ Н.В. Соболева и др. (1969), а именно субкальциевый пироп и высококальциевый уваровит. Остается неясным, в каких условиях могут образовываться промежуточные по составу гранаты перидотитов, и какова роль флюида преимущественно водного состава.

Целью представленной работы было экспериментальное моделирование образования хромистых гранатов, типичных для перидотитовых парагенезисов, при постоянных P - T в условиях меняющегося в результате воздействия водного флюида количественного соотношения основных петрогенных компонентов в области кристаллизации, прежде всего Al, Cr и Ca.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты при $P=5$ ГПа и $T=1300^\circ\text{C}$ длительностью 10 ч выполнены на многопуансонном аппарате высокого давления “разрезная сфера” (БАРС), разработанном и изготовленным в Институте геологии и минералогии СО РАН. В качестве ячеек высокого давления использовали контейнеры, изготовленные из смеси тугоплавких оксидов на основе ZrO_2 . Ячейка представляла собой прямой параллелепипед с квадратными основаниями размером $20 \times 20 \times 23$ мм и усеченными ребрами и вершинами. Нагреватель в форме поллого цилиндра был изготовлен из графита. В качестве электрических контактов в ячейке использовали детали, изготовленные из молибдена. Образец, помещали непосредственно в нагреватель. Давление в ячейке до начала нагрева оценивали, используя реперные вещества Bi (Decker et al., 1972) и PbSe (Turkin, 2003). Температуру определяли платино-платинородиевой термопарой $\text{PtRh}_{30}-\text{PtRh}_6$ без внесения поправки на давление. Температурная поправка давления определена по точкам плавления чистых Ag и Au (Akella, Kennedy, 1971; Tonkov, Ponyatovsky, 2004). Разброс параметров ± 0.2 ГПа и $\pm 25^\circ\text{C}$. Закалка образца осуществлялась отключением напряжения в цепи нагревателя. Более детально методика проведения экспериментов на аппарате БАРС изложена ранее (Чепуров и др., 1998, 2012, 2013).

Основную массу образца составлял природный серпентин из офиолитов Восточного Саяна. Как известно, крайней стадией регрессивного метаморфизма перидотитов является серпентинизация. Серпентинит — типичный продукт гидротермального преобразования ультраосновных пород. Вследствие выщелачивания он обеднен кальцием и имеет достаточно высокое отношение $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$, для того, чтобы в ходе субдукционного погружения раскристаллизоваться при соответствующих P - T условиях в гарцбургит-дунитовый парагенезис. При этом процессы преобразования стимулируются за счет выделяемой при разложении серпентина воды (Ulmer, Trommsdorff, 1995). Таким образом, в начальной стадии каждого эксперимента образец по химическому составу представлял собой обедненный кальцием и хромом модельный гарцбургит, а также флюид преимущественно водного состава, который присутствовал в межзерновом пространстве.

В качестве источника хрома использовали зерна хромита размером 1–2 мм из ксенолитов перидотитов трубки Удачная (Якутия). В опыты добавляли примерно 2 мас. % хромита от общего веса образца серпентина. Зерна корунда (Al_2O_3) размером 0.1–0.2 мм были добавлены в исходную систему (0.7 и 2.3 мас. %) для увеличения валового количества глинозема, ввиду низкого содержания Al_2O_3 в хромите. Это обеспечивало кристаллизацию пироповых гранатов в ходе эксперимента. Как было показано ранее, образование пиропов в подобной системе при заметном дефиците Al_2O_3 практически не происходит (Cherupov et al., 2016).

Зерна хромита и корунда запрессовывались в центральной части спрессованного из порошка серпентина цилиндра. Источником CaO служил природный карбонатит из дайки Снэп-лейк (Agashiev et al., 2008) в количестве примерно 0.25 и 0.5 мас. % от общей массы, размещенный в виде порошка с размером зерен 10–20 мкм в верхней зоне образца.

Схема сборки ячейки показана на рис. 1. Химический состав и весовые количества компонентов образца приведены в табл. 1. После опытов из образцов изготавливались прозрачные шлифы, которые визуально изучались под микроскопом. Анализ состава фаз проведен на сканирующем электронном микроскопе MIRA LMU и рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100 по стандартной методике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Общий вид части образца 4-16 показан на рис. 2. Количественно преобладающей фазой в продуктах обоих опытов был оливин существенно форстеритового состава ($\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}) = 0.96\text{--}0.97$). Он представлен в виде хорошо раскристаллизо-

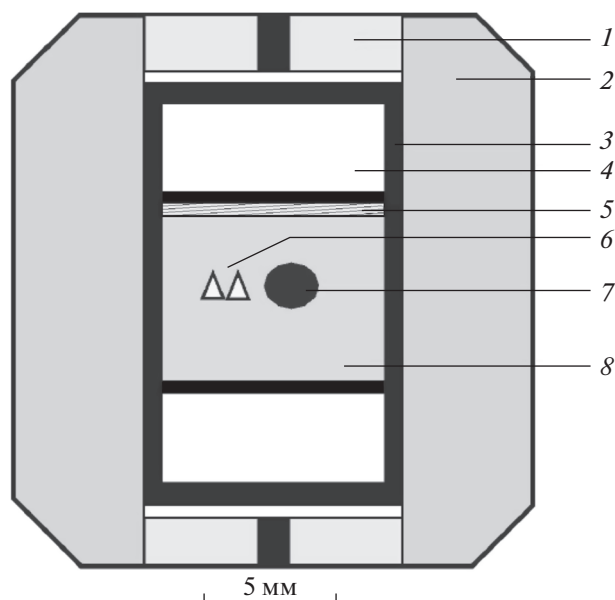


Рис. 1. Схема ячейки высокого давления. 1 – торцевая шайба с электрическим контактом; 2 – контейнер; 3 – графитовый нагреватель; 4 – шайба из смеси ZrO_2 и CaO ; 5 – карбонатит 6 – Al_2O_3 ; 7 – хромит; 8 – серпентин.

ванных удлинённых зерен размером до 1.5 мм, а также мелкозернистым агрегатом. Ортопироксен присутствует в виде мелких зерен, которые достаточно равномерно распределены в массе оливи-

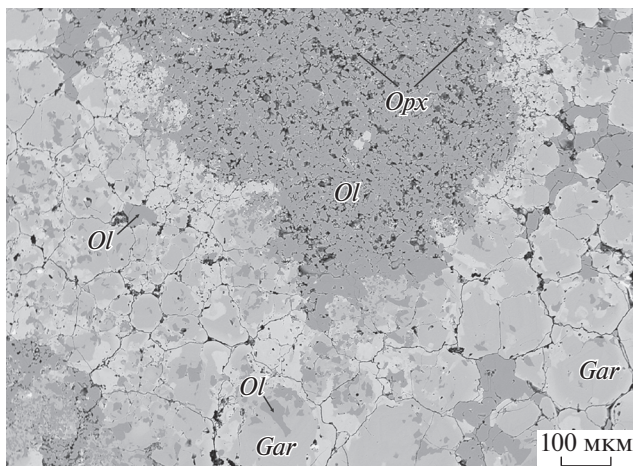


Рис. 2. Общий вид части образца 4-16. Отчетливо прослеживаются светлые, обогащенные кальцием и приуроченные преимущественно к границам участки зерен граната.

на. Наличие клинопироксена зафиксировать не удалось. Новообразованные хромиты – единичные относительно мелкие ограненные зерна размером не более 100 мкм.

Гранат образовывался в основной массе по всему объему среди зерен оливина. Наиболее крупные, ограненные зерна граната – до 0.5 мм – сформировались в нижней части образцов. При-

Таблица 1. Некоторые особенности химического состава исходной шихты в опытах и ее составляющих (содержания оксидов приведены в мас. %)

Компонент	Серпентин	Хромит	Карбонатит	Корунд	Оп. 4-16	Оп. 4-31
SiO_2	42.36	—	3.74	—	40.32	40.90
TiO_2	0.02	0.67	0.12	—	0.03	0.04
Al_2O_3	0.93	6.1	0.95	100	3.35	1.75
Cr_2O_3	0.74	54.04	—	—	1.96	1.99
Fe_2O_3	—	—	2.86	—	0.01	0.01
FeO	2.34	26.97	—	—	2.85	2.89
MnO	0.07	—	0.19	—	0.07	0.07
MgO	39.96	11.51	18.6	—	38.34	38.93
CaO	0.34	—	31.88	—	0.40	0.48
NiO	0.37	—	—	—	0.35	0.36
Na_2O	0.3	—	—	—	0.29	0.29
K_2O	0.02	—	0.24	—	0.02	0.02
SO_3	0.1	—	—	—	0.10	0.10
P_2O_5	—	—	4.51	—	0.01	0.02
LOI	12.42	—	36.82	—	11.91	12.16
Eotal	99.97	99.29	99.91	100	100.00	100.00
Масса в опыте, мг						
Оп. 4-16	820	20	2	20	862	—
Оп. 4-31	820	20	4	6	—	850
Отношение мольных количеств						
Cr_2O_3/Al_2O_3	0.53	5.94	—	—	0.39	0.76
CaO/Al_2O_3	0.66	—	61.02	—	0.22	0.50
CaO/Cr_2O_3	1.25	—	—	—	0.55	0.65

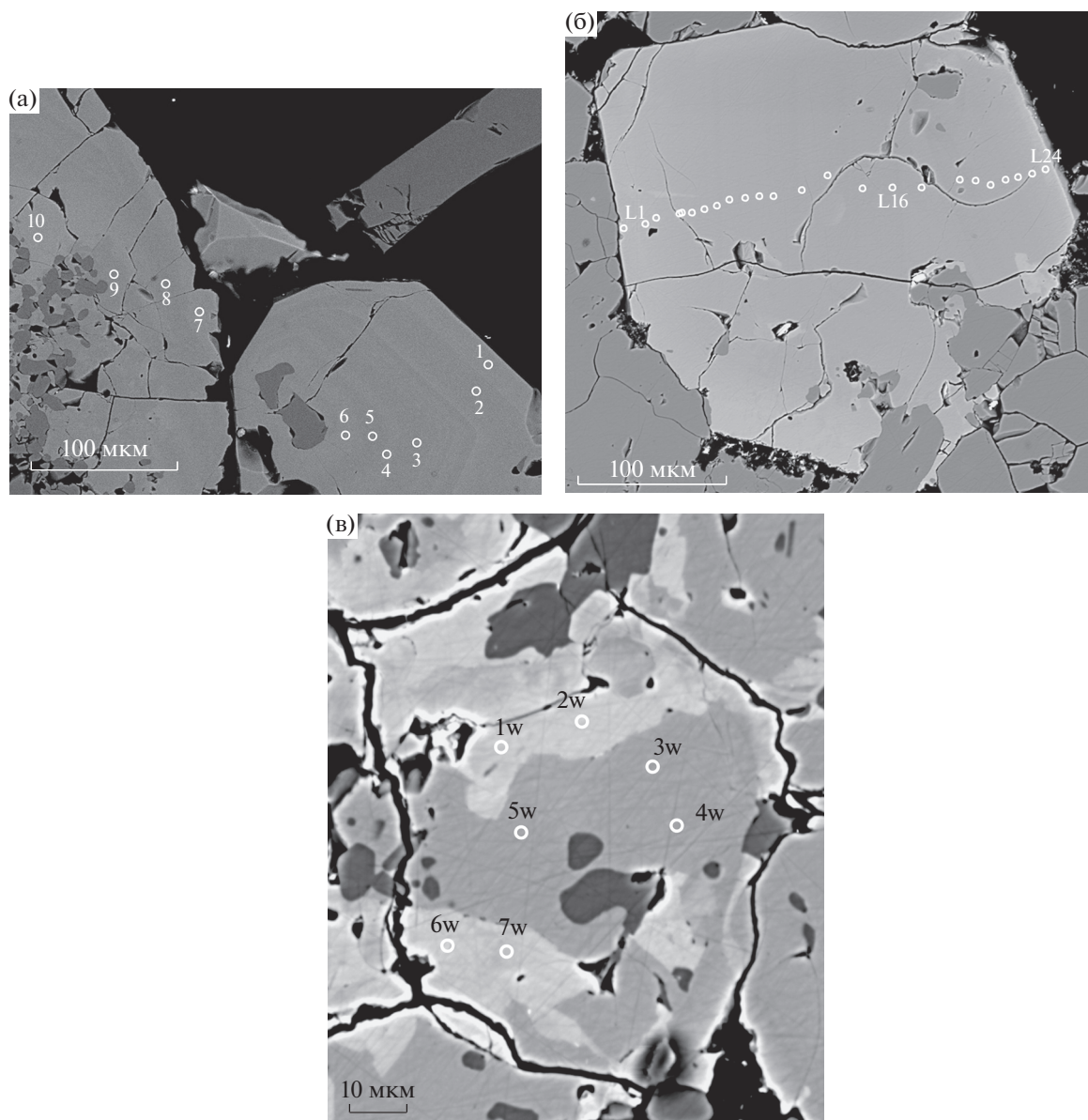


Рис. 3. (а) “Монотонно” — зональные гранаты из опыта 4-16, исходное валовое соотношение $\text{Ca}/\text{Al} = 0.22$. Цифрами обозначены точки анализа состава, приведенные в табл. 2. (б) “Монотонно” — зональные гранаты из опыта 4-31, исходное валовое соотношение $\text{Ca}/\text{Al} = 0.50$. Показаны точки (L1–L24) анализа состава по профилю зерна, см. табл. 2. (в) “Мозаично” — зональные гранаты из опыта 4-31, исходное валовое соотношение $\text{Ca}/\text{Al} = 0.50$. Показаны точки (1w–7w) анализа состава по профилю зерна, см. табл. 2.

мечательно, что практически во всех зернах граната проявляется зональность по химическому составу, причем зональность бывает двух типов. Мы условно обозначили их как “монотонная” и “мозаичная”. В первом случае содержание кальция в гранате закономерно изменяется от центра к краю зерна (рис. 3а, 3б). На рис. 3а, 3б показаны точки, в которых был проведен микрозондовый анализ состава в зональных зернах из опытов 4-16 и 4-31. Результаты анализа приведены в табл. 2. Графики в координатах “ $\# \text{Ca} (=100 \cdot \text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg}))$ — дистанция точки до края зерна” отчетливо де-

монстрируют рост количества кальция во внешних зонах зерен (рис. 4а, 4б). Во втором случае (опыт 4-31) — преимущественно по краям относительно темных зерен с “монотонной” зональностью встречаются более светлые участки различной формы со значительно более высоким содержанием кальция, 0.5 и 7–9 мас. % CaO , соответственно, рис. 2, 3в и табл. 2.

Исходные добавки хромита и корунда расположены внутри образца, а источник CaO — карбонатит — за его пределами. В ходе эксперимента карбонатит разлагается с выделением углекисло-

Таблица 2. Результаты микрозондового анализа по зернам граната, см. рис. 3 а–в (содержания оксидов приведены в мас. %, катионов – в формульных количествах)

Ком- понент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	L1	L2	L3	L4	L5	L6
SiO ₂	42.49	42.51	42.83	42.92	43.07	42.94	42.49	43.54	43.28	43.11	41.55	42.03	42.29	42.37	42.14	42.12
TiO ₂	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.08	0.05	0.06	0.04	0.04	0.05
Al ₂ O ₃	17.95	18.21	17.38	18.29	18.97	17.29	17.93	19.35	19.12	15.63	17.28	17.03	17.25	17.60	17.57	17.68
Cr ₂ O ₃	7.34	7.22	8.61	7.31	6.64	8.54	8.42	6.83	7.35	10.60	8.43	8.69	8.60	8.26	8.21	8.10
CaO	2.08	0.94	0.36	0.42	0.39	0.38	1.22	0.81	0.46	0.45	6.89	4.95	4.36	3.54	3.44	3.14
FeO*	3.36	3.55	3.8	3.68	3.92	3.58	3.34	3.53	3.77	3.94	3.96	4	3.99	4.06	4.09	4.08
MgO	25.11	25.69	26.65	26.28	26.60	26.62	26.04	26.60	26.48	26.76	20.75	22.32	22.89	23.54	23.47	23.71
MnO	0.28	0.35	0.44	0.54	0.5	0.40	0.31	0.35	0.36	0.44	0.05	0.04	0.03	0.03	0.05	0.05
Total	98.66	98.52	100.12	99.49	100.14	99.8	99.8	101.06	100.87	100.98	98.99	99.11	99.47	99.44	99.01	98.93
Si	3.031	3.029	3.017	3.028	3.015	3.030	3.001	3.016	3.009	3.033	3.014	3.029	3.029	3.026	3.023	3.020
Ti	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003
Al	1.509	1.529	1.443	1.521	1.565	1.438	1.492	1.580	1.567	1.296	1.477	1.447	1.456	1.481	1.486	1.494
Cr	0.414	0.407	0.480	0.408	0.368	0.476	0.470	0.374	0.404	0.590	0.483	0.495	0.487	0.466	0.466	0.459
Ca	0.159	0.072	0.027	0.032	0.029	0.029	0.092	0.060	0.034	0.034	0.535	0.382	0.335	0.271	0.264	0.241
Fe	0.200	0.212	0.224	0.217	0.230	0.211	0.197	0.204	0.219	0.232	0.240	0.241	0.239	0.243	0.245	0.245
Mg	2.671	2.729	2.799	2.764	2.776	2.800	2.741	2.747	2.745	2.807	2.244	2.398	2.444	2.506	2.510	2.535
Mn	0.017	0.021	0.026	0.032	0.030	0.024	0.019	0.021	0.021	0.026	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003
Total	8.004	8.001	8.019	8.005	8.016	8.011	8.015	8.004	8.003	8.021	8.001	7.997	7.996	7.998	7.999	8.000
#Ca	5.62	2.56	0.96	1.14	1.04	1.02	3.26	2.14	1.23	1.19	19.27	13.75	12.04	9.75	9.53	8.69
#Cr	21.53	21.01	24.94	21.14	19.02	24.89	23.96	19.15	20.50	31.27	24.66	25.50	25.06	23.94	23.87	23.51
Ком- понент	L7	L8	L9	L10	L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22
SiO ₂	41.97	42.13	42.07	42.49	42.17	42.35	42.49	42.35	42.51	42.20	42.56	42.47	42.13	42.24	42.36	41.91
TiO ₂	0.06	0.05	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0.09	0.04	0.05	0.06	0.04	0.06
Al ₂ O ₃	17.46	17.81	17.68	17.95	18.02	18.06	18.38	18.43	18.62	18.51	18.12	18.72	18.55	18.26	18.26	18.17
Cr ₂ O ₃	8.01	7.94	7.86	7.9	7.77	7.57	7.43	7.15	7.04	7.05	7.46	6.92	6.97	7.4	7.54	7.67
CaO	2.81	2.51	2.26	1.94	1.75	1.58	1.33	1.12	0.98	0.91	0.93	1.14	1.27	1.48	1.76	2.14
FeO*	4.15	4.14	4.21	4.19	4.25	4.23	4.33	4.31	4.31	4.34	4.37	4.31	4.26	4.19	4.11	4.07
MgO	24.03	24.43	24.54	24.79	24.65	24.85	25.14	25.29	25.47	25.43	25.49	25.43	25.28	24.94	24.85	24.72
MnO	0.05	0.06	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.03	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03
Total	98.54	99.07	98.72	99.36	98.73	98.74	99.21	98.77	99.02	98.54	99.06	99.08	98.55	98.61	98.96	98.79
Si	3.020	3.012	3.016	3.022	3.017	3.025	3.018	3.018	3.018	3.012	3.025	3.014	3.009	3.018	3.018	2.999

Таблица 2. Окончание

Ком- понент	L7	L8	L9	L10	L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22
Ti	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004	0.005	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003
Al	1.481	1.501	1.494	1.504	1.519	1.520	1.539	1.548	1.558	1.557	1.518	1.566	1.561	1.538	1.534	1.532
Cr	0.456	0.449	0.446	0.444	0.439	0.427	0.417	0.403	0.395	0.398	0.419	0.388	0.394	0.418	0.425	0.434
Ca	0.217	0.192	0.174	0.148	0.134	0.121	0.101	0.086	0.075	0.070	0.071	0.087	0.097	0.113	0.134	0.164
Fe	0.250	0.248	0.252	0.249	0.254	0.253	0.257	0.257	0.256	0.259	0.260	0.256	0.254	0.250	0.245	0.244
Mg	2.578	2.604	2.623	2.628	2.629	2.646	2.662	2.686	2.696	2.706	2.701	2.691	2.691	2.657	2.640	2.637
Mn	0.003	0.004	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002
Total	8.008	8.011	8.011	8.001	8.000	7.998	8.001	8.003	8.002	8.007	8.001	8.007	8.011	8.000	8.000	8.015
#Ca	7.75	6.88	6.21	5.32	4.85	4.37	3.66	3.08	2.69	2.51	2.56	3.12	3.48	4.09	4.84	5.87
#Cr	23.53	23.02	22.97	22.79	22.44	21.95	21.33	20.65	20.23	20.35	21.64	19.87	20.13	21.38	21.69	22.06
Компонент	L23	L24	L1w	L2w	L3w	L4w	L5w	L6w	L7w							
SiO ₂	42.29	42.26	40.63	40.68	41.93	41.78	41.92	40.88	41.16							
TiO ₂	0.02	0.05	0.09	0.08	0.07	0.07	0.08	0.04	0.07							
Al ₂ O ₃	18.09	17.53	14.34	14.53	15.43	15.38	15.59	15.30	15.65							
Cr ₂ O ₃	7.82	8.15	11.81	11.66	10.83	10.88	10.50	10.74	10.36							
CaO	2.68	3.59	9.20	8.71	0.54	0.54	0.55	8.25	7.48							
FeO*	4.00	3.88	3.32	3.36	3.96	3.93	4.02	3.37	3.35							
MgO	24.30	23.47	18.76	19.09	25.50	25.59	25.62	19.48	20.47							
MnO	0.05	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06							
Total	99.25	98.98	98.21	98.18	98.32	98.23	98.34	98.13	98.60							
Si	3.014	3.030	3.021	3.020	3.030	3.023	3.027	3.021	3.016							
Ti	0.001	0.003	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.002	0.004							
Al	1.520	1.481	1.257	1.271	1.314	1.312	1.327	1.333	1.352							
Cr	0.441	0.462	0.694	0.684	0.619	0.623	0.600	0.628	0.600							
Ca	0.205	0.276	0.733	0.693	0.042	0.042	0.043	0.653	0.587							
Fe	0.238	0.233	0.206	0.209	0.239	0.238	0.243	0.208	0.205							
Mg	2.582	2.509	2.079	2.113	2.747	2.761	2.758	2.146	2.236							
Mn	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004							
Total	8.004	7.996	7.999	7.998	7.999	8.006	8.005	7.996	8.004							
#Ca	7.34	9.90	26.06	24.69	1.50	1.49	1.52	23.34	20.80							
#Cr	22.48	23.77	35.59	34.99	32.01	32.18	31.12	32.01	30.75							

* Общее железо, #Ca = 100Ca/(Ca + Mg), #Cr = 100Cr/(Cr + Al).
Номера анализов соответствуют точкам съемки на рис. 3а–3в.

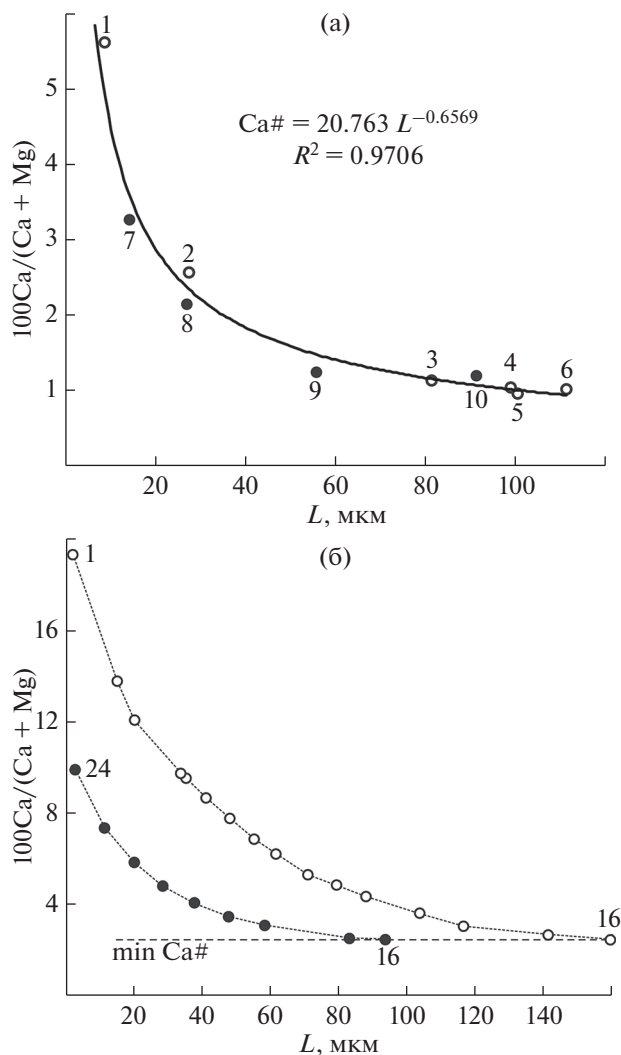


Рис. 4. (а) Изменение #Са в зональных зернах граната из опыта 4-16 в зависимости от расстояния до края зерен. Точки разного цвета относятся к разным зернам. Номера точек соответствуют номерам анализов в табл. 2 и месту анализа на рис. 3а. Линией показана степенная аппроксимация всех точек. R^2 — величина достоверности аппроксимации. (б) Изменение #Са в зональном зерне граната из опыта 4-31 в зависимости от расстояния до края зерна — номера точек соответствуют номерам точек на рис. 3б. Точки разного цвета относятся к расстоянию, измеренному от точки 16 (min #Са) до лежащих по разные стороны от нее противоположных граней зерна. Для наглядности соседние точки соединены пунктирными линиями.

ты, которая становится компонентом флюида. Учитывая относительные количества серпентина и карбоната, можно полагать, что отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ в нем превышает 65. Породообразующие компоненты карбоната, среди которых количественно преобладает СаО (см. табл. 1), постепенно поступают в основную массу шихты, представленную серпентином. Кристаллизация граната происходит на фоне постоянно увеличивающейся концентрации кальция внутри образ-

ца. Это наглядно демонстрируют графики изменения состава зональных гранатовых зерен в зависимости от удаленности точки анализа от края зерна (рис. 4а, 4б). Принимая во внимание тот факт, что поле гранатовых твердых растворов в сечении пироп—кноррингит—уваровит—гроссуляр системы энстатит—волластонит—корунд—эсколаит увеличивается с ростом давления (Малиновский и др., 1974; Malinovsky, Doroshev, 1977), можно оценивать предельное содержание кноррингитового компонента в гранате около 25–28 мол. % при 5 ГПа (Туркин, Соболев, 2009) — это ~9–10 мас. % Cr_2O_3 . Такое количество хрома вполне согласуется с составом низкокальциевых гранатов из наших опытов.

Стоит особо отметить, что “мозаичные” участки зональности в гранате в большей степени приурочены к межзерновым границам между соседними кристаллами граната, а их состав заметно отличается от основного зерна. Фактически, мы наблюдаем кристаллизацию одновременно двух видов гранатов в одном эксперименте. В целом, это не противоречит расчетным данным, поскольку в зависимости от валового состава системы CMASCr, гранаты из различных ассоциаций могут быть представлены широким спектром составов — от пироповых до существенно уваровитовых (Малиновский и др., 1974), рис. 5. Тем не менее, подобное явление трудно реализовать в эксперименте, прежде всего по той причине, что нужно создать существенный перепад в условиях кристаллизации в течение опыта. В нашем случае, изменялся химический состав среды кристаллизации: мы полагаем, что различный тип зональности состава граната, проявившийся в экспериментах, связан с различием валового состава исходной шихты. Прежде всего, в различии молекулярных соотношений $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В опыте 4-31 оба этих соотношения примерно в 2 раза больше, чем в опыте 4-16 (табл. 1). По этой причине на завершающей стадии эксперимента, когда область кристаллизации в наибольшей степени обогащается хромом и кальцием относительно алюминия, происходит образование гранатов, смещенных по составу к уваровиту.

ДИСКУССИЯ

На врезке рис. 6 приведена оценка состава гранатов, полученная пересчетом валового содержания оксидов Са, Mg, Al, Cr и Si в каждом опыте на количества миналов *Pyr-Uv-Kn* (пироп-уваровит-кноррингит). Различие валовых составов исходной шихты соответственно предполагает и различие состава кристаллизующихся в опытах гранатов. Это проявляется на основном поле рис. 6, где в координатах Cr_2O_3 vs СаО (мас. %) показаны точки, отвечающие серии анализов гранатов в различных зонах образцов. Как видно из рисунка,

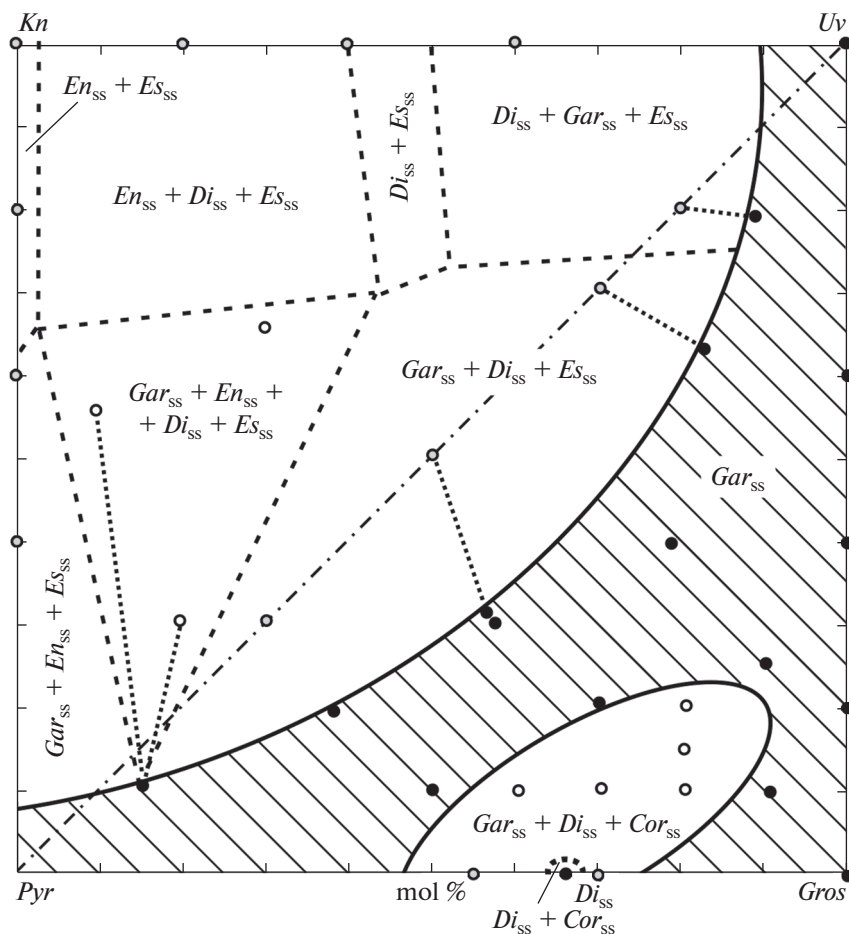


Рис. 5. Фазовые соотношения в сечении гранатов пироп (Pyr)–гроссуляр (Gros)–уваровит (Uv)–кноррингит (Kn) при 3 ГПа, 1200°C. Оригинальный рисунок из работы Малиновский и др., 1974.

линейные тренды для гранатов из разных опытов субпараллельны двум известным трендам, выявленным для гранатов из перидотитов различных регионов мира (например, Grütter et al., 2006; Ivanić et al., 2012; Hill et al., 2015). Последние из цитируемых авторов обозначили их как “лерцолитовый” и “гарцбургитовый”. Они имеют разный наклон к оси Cr_2O_3 , более пологий и более крутой, соответственно. Одним из возможных объяснений проявления таких трендов может быть различие P - T - X условий их формирования. Так, по (Kopylova et al., 2016), лерцолитовый тренд гранатов формируется в протолитах существенно близкого валового состава при различных температурах и давлениях, тогда как гарцбургитовый — в условиях существенной гетерогенности состава мантии при относительно близких P - T параметрах. Наши эксперименты позволяют предполагать, что гарцбургитовый тренд состава гранатов по соотношению Ca/Cr может формироваться в условиях постоянных температур и давлений при непрерывном метасоматическом преобразовании среды кристаллизации.

В нашей предыдущей экспериментальной работе (Cherugov et al., 2018) мы продемонстрировали возможность образования высокохромистых гранатов, составы которых соответствуют двум крайним случаям, а именно, низкокальциевым пиропам гарцбургитового поля и высококальциевым уваровитовым гранатам верлитовой области. Одним из наиболее важных результатов настоящей работы является воспроизведение кристаллизации гранатов промежуточного состава. На диаграмме CaO – Cr_2O_3 они находятся в области лерцолитовых пиропов с переходом в нижнюю часть области верлитовых гранатов, когда содержание CaO в гранате увеличивается до 7–9 мас. % (внешние зоны зерен и “мозаичные” участки) (табл. 2, точки анализов 1w, 2w, 6w, 7w). Таким образом, последними экспериментальными данными полностью перекрыта диаграмма CaO – Cr_2O_3 Н.В. Соболева и др. (1969) диагональным трендом от самых низкокальциевых пиропов гарцбургитов до высококальциевых уваровитов (рис. 6). Стоит отметить, что такие гранаты в опыте кристаллизовались при участии флюида преимуще-

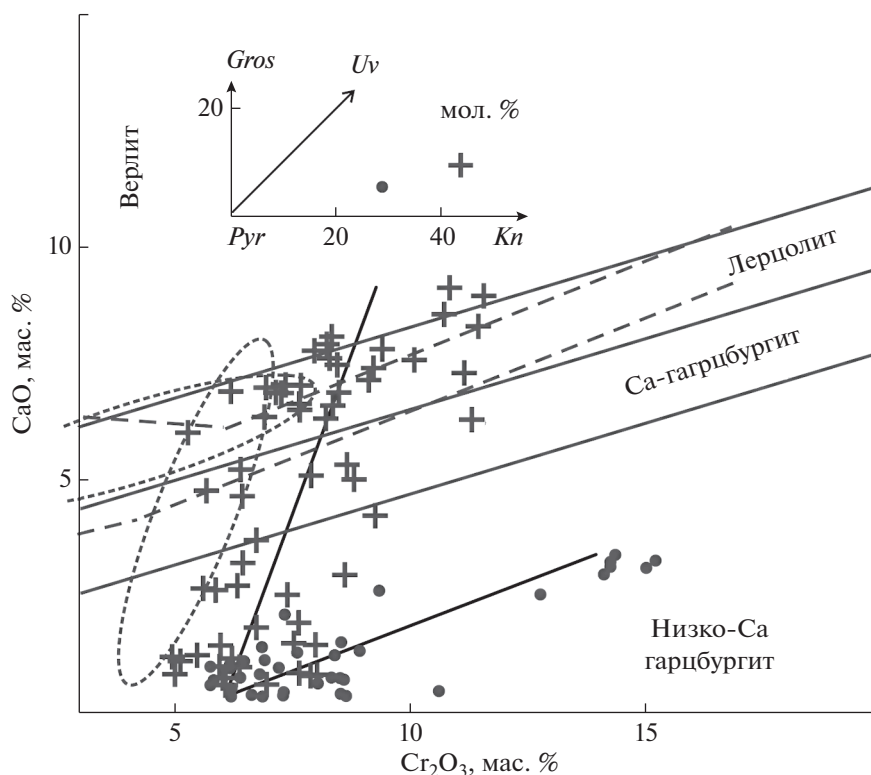


Рис. 6. Соотношение Cr_2O_3 vs. CaO для гранатов из опытов 4–16 (точки) и 4–31 (кресты) с различным валовым составом исходной шихты. Пунктирными прямыми показаны линейные тренды для каждого из опытов. Заштриховано поле лерцолитовых гранатов по Sobolev et al., 1973. Поля природных парагенезисов по Stachel, Harris, 2008 показаны сплошными линиями. Эллипсами оговорены поля “гагрибургитового” и “лерцолитового” трендов по Hill et al., 2015. На врезке показаны составы гранатов, полученные пересчетом валового содержания оксидов Ca, Mg, Al, Cr и Si в каждом опыте на содержания минералов граната.

ственно водного состава, а продемонстрированный в экспериментах механизм кристаллизации высокохромистых гранатов еще раз указывает на активную роль процессов мантийного метасоматоза в образовании гранатов ультраосновных пород.

Неоднородность состава пироповых гранатов из перидотитов геологи наблюдают не слишком часто, тем не менее, возникновение сложной картины, когда от центра к краевой части зерен граната наблюдается существенное увеличение содержания отдельных элементов, не может не вызывать интерес. Подобная зональность описана для хрома в гранатах метасоматированного перидотита из трубки Мир в Якутии (Соболев и др., 1997), для кальция — в гранатах из кимберлитов Южной Африки (Ivanic et al., 2012) и авторы связывают ее с проявлением метасоматических процессов. Последние из процитированных авторов оценивают возможные варианты постростового перераспределения основных компонентов в зональных гранатах с привязкой к определенным геологическим событиям. Однако сложность реконструкций и состоит именно в том, что после кристаллизации гранаты длительное время находились в условиях, когда могли осуществляться

процессы уравнивания состава зерен как в ходе самодиффузии отдельных компонентов внутри самих зерен, так и в ходе перераспределения компонентов между контактирующими минералами. В нашей работе мы зафиксировали своеобразный “стоп-кадр”, который отражает зональность, возникающую при изменении состава среды кристаллизации, в первую очередь, при изменении соотношения Ca—Al—Cr во флюиде. Наблюдаемая картина формировалась исключительно во время роста кристаллов. Насколько она может меняться в ходе постростовой эволюции минеральных парагенезисов — вопрос не потерявший актуальности и на сегодняшний день.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1) Экспериментально показано, что водный флюид является агентом транспортировки компонентов, в частности хрома и кальция, в процессах минералообразования при P – T параметрах литосферной мантии.

2) Количественное соотношение в породе хрома, алюминия и кальция является ключевым фактором при кристаллизации гранатов, специфиче-

ских по составу для той или иной разновидности перидотитов.

3) Продemonстрированный в экспериментах механизм кристаллизации высокохромистых гранатов указывает на возможную активную роль процессов мантийного метасоматоза в образовании гранатов мантийных пород

Авторы благодарны А.В. Боброву за приглашение к участию в специальном выпуске журнала "Геохимия", а также двум анонимным рецензентам, которые высказали полезные критические замечания. Аналитические работы по определению состава фаз проведены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Эксперименты при высоком давлении выполнены по государственному заданию ИГМ СО РАН, моделирование кристаллизации гранатов выполнено Н.В. Соболевым в рамках гранта РНФ № 19-17-00128.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Малиновский И.Ю., Дорошев А.М., Годовиков А.А. (1974) Устойчивость гранатов серии пироп-гроссуляр-кноррингит-уваровит при 1200°C и 30 кбар. *Экспериментальные исследования по минералогии (1972–1973)*. (Отв. ред. А.А. Годовиков, В.С. Соболев, Ред. Б.А. Фурсенко). Новосибирск: СО АН СССР, ИГиГ, 73-77.
- Матросова Е.А., Бенделиани А.А., Бобров А.В., Каргальцев А.А., Игнатьев Ю.А. (2019) Фазовые отношения при плавлении модельного пиролита (2.5, 3.0, 7.0 ГПа и 1400–1800°C) в связи с проблемой образования высокохромистых гранатов. *Геохимия*. **64**(9), 974-985.
- Matrosova E.A., Bendeliani A.A., Bobrov A.V., Kargal'tsev A.A., Ignat'ev Y.A. (2019) Melting relations in the model pyrolite at 2.5, 3.0, 7.0 GPa and 1400–1800°C: application to the problem of the formation of high-chromium garnets. *Geochem. Int.* **57**(9), 988-999.
- Осоргин Н.Ю., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В., Хохлакова И.П., Чепуров А.И., Шугурова Н.А. (1987) Включения сжиженных газов в кристаллах алмаза. *ДАН СССР*. **293**(5), 1214-1217.
- Перчук Л.Л. (2000) Флюиды в нижней коре и верхней мантии Земли. *Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 4, Геология*. **(4)**, 25-35.
- Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Бойд Ф.Р., Пирсон Г.Д., Шимизу Н. (1993) Мегакристаллические пироповые перидотиты в литосфере Сибирской платформы: минералогия, геохимические особенности и проблема происхождения. *Геология и геофизика*. **34**(1), 71-84.
- Рябчиков И.Д., Ионов Д.А., Когарко Л.Н., Коваленко В.И. (1987) Вариации химического состава мантийных перидотитов как результат различных степеней частичного плавления примитивной мантии. *ДАН СССР*. **295**(1), 185-189.
- Соболев В.С. (1960) Условия образования месторождений алмазов. *Геология и геофизика*. **(1)**, 7-22.
- Соболев В.С., Соболев Н.В. (1967) О хроме и хромосодержащих минералах в глубинных ксенолитах кимберлитовых трубок. *Геология рудных месторождений*. **(2)**, 10-16.
- Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В. (1969) Хромовые пиропы из алмазов Якутии. *ДАН СССР*. **189**(1), 162-165.
- Соболев В.Н., Тэйлор Л.А., Снайдер Г.А., Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Харьков А.Д. (1997) Уникальный метасоматизированный перидотит из кимберлитовой трубки Мир (Якутия). *Геология и геофизика*. **38**(1), 206-215.
- Туркин А.И., Соболев Н.В. (2009) Пироп-кноррингитовые гранаты: обзор экспериментальных данных и природных парагенезисов. *Геология и геофизика*. **50**(12), 1506-1523.
- Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Агафонов Л.В., Сонин В.М., Чепуров А.А., Томиленко А.А. (2013) Устойчивость ромбического и моноклинного пироксенов, оливина и граната в кимберлитовой магме. *Геология и геофизика*. **54**(4), 533-544.
- Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Ковязин С.В., Тимина Т.Ю., Сурков Н.В. (2012) Консервация водного флюида в минералах и межзерновом пространстве при высоких *P-T* параметрах в процессе разложения антигорита. *Геология и геофизика*. **53**(3), 305-320.
- Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. (1998) Экспериментальные исследования образования алмаза при высоких *PT*-параметрах (приложение к модели природного алмазообразования). *Геология и геофизика*. **39**(2), 243-244.
- Чепуров А.И., Томиленко А.А., Шебанин А.П., Соболев Н.В. (1994) Флюидные включения в алмазах. *ДАН*. **336**(5), 662-665.
- Agashev, A.M., Ionov, D.A., Pokhilenko, N.P., Golovin, A.V., Cherepanova, Y., Sharygin, I.S. (2013) Metasomatism in lithospheric mantle roots: Constraints from whole-rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya. *Lithos*. **160–161**(1), 201-215.
- Agashev, A.M., Pokhilenko, N.P., Takazawa, E., McDonald, J.A., Vavilov, M.A., Watanabe, T., Sobolev, N.V. (2008) Primary melting sequence of a deep (>250 km) lithospheric mantle as recorded in the geochemistry of kimberlite-carbonatite assemblages, Snap Lake dyke system, Canada. *Chem. Geol.* **255**(3–4), 317-328.
- Akella J., Kennedy G.C. (1971) Melting of gold, silver, and copper – proposal for a new high-pressure calibration scale. *J. Geophys. Res.* **26**(20), 4969-4977.
- Anderson Don L. *Theory of the Earth*. (1989) Blackwell scientific publications, 366 p.
- Arndt N.T., Coltice N., Helmstaedt H., Gregoire M. (2009) Origin of Archean subcontinental lithospheric mantle: Some petrological constraints. *Lithos*. **109**(1–2), 61-67.
- Bell D.R., Gregoire M., Grove T.L., Chatterjee N., Carlson R.W., Buseck P.R. (2005) Silica and volatile-element metasomatism of Archean mantle: a xenolith-scale example

- from the Kaapvaal Craton. *Contrib Mineral Petrol.* **150**(3), 251–267.
- Berkési M., Guzmics T., Szabó C., Dubessy J., Bodnar R.J., Hidas K., Ratter K. (2012) The role of CO₂-rich fluids in trace element transport and metasomatism in the lithospheric mantle beneath the Central Pannonian Basin, Hungary, based on fluid inclusions in mantle xenoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.* **331–332**, 8–20.
- Boyd F.R., D.G. Pearson, P.H. Nixon, S.A. (1993) Mertzman Low-calcium garnet harzburgites from southern Africa: their relations to craton structure and diamond crystallization. *Contrib. Mineral. Petrol.* **113**(3), 352–366.
- Boyd S.R., Pillinger C.T., Milledge H.J., Mendelsohn M.J., Seal M. (1992) C and N isotopic composition and the infrared absorption spectra of coated diamonds: evidence for the regional uniformity of CO₂–H₂O rich fluids in lithospheric mantle. *Earth Planet Sci Lett.* **109**(3–4), 633–644.
- Boyd F.R., Mertzman, S.A., (1987). Composition and structure of the Kaapvaal lithosphere, southern Africa. *Magmatic Processes: Physicochemical Principles* (Ed. Mysen B.O.) The Geochemical Society Special Publications, University Park, PA, 13–24.
- Brey G.P., Gurnis A.V., Bulatov V.K., Hofer H.E., Gerdes A., Woodland A.B. (2015) Reduced sediment melting at 7.5–12 GPa: phase relations, geochemical signals and diamond nucleation. *Contrib. Mineral. Petrol.* **170**(2), 18.
- Brey G.P., Green D.H. (1976) Solubility of CO₂ in olivine melilitite at high pressures and role of CO₂ in the earth's upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **55**(2), 217–230.
- Bureau H., Frost D.J., Bolfan-Casanova N., Leroy C., Esteve I., Cordier P (2016). Diamond growth in mantle fluids. *Lithos.* **265**(1), 4–15.
- Chepuruv A.A., Dereppe J.M., Turkin A.I., Lin V.V. (2018) From subcalcic pyropes to uvarovites: experimental crystallization of Cr-rich garnets in ultramafic systems with presence of Ca-bearing hydrous fluid. *N. Jb. Miner. Abh.* **195**(1), 65–78.
- Chepuruv A.A., Turkin A.I., Dereppe J.M. (2016) Interaction of serpentine and chromite as a possible formation mechanism of subcalcic chromium garnet in the upper mantle: an experimental study. *Eur. J. Mineral.* **28**(2), 329–336.
- Dawson J.B., Stephens W.E. (1975) Statistical classification of garnets from kimberlite and associated xenoliths. *J. Geol.* **83**(5), 589–607.
- Decker D.L., Basett W.A., Merrill L., Hall H.T., Barnett J.D. (1972) High-pressure calibration. A critical review. *Physical and Chemical Reference Data.* **1**(3), 773–836.
- Dvir O., Pettke T., Fumagalli P., Kessel R. (2011) Fluids in the peridotite–water system up to 6 GPa and 800 C: new experimental constraints on dehydration reactions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **161**(6), 829–844.
- Eggler D.H. (1987) *Solubility of major and trace elements in mantle metasomatic fluids: experimental constraints. Mantle metasomatism.* London: Academic Press., 21–41.
- Eggler D.H. (1987) Discussion of recent papers on carbonated peridotite, bearing on mantle metasomatism and magmatism: an alternative. *Earth Planet. Sci. Lett.* **82**(3–4), 398–400.
- Eggler D.H., Baker D.R. (1982) Reduced volatiles in the system C–O–H; implications to mantle melting, fluid formation, and diamond genesis. In: *High Pressure Research in Geophysics* **12**. (Eds. Akimoto S., Manghnani M.H.) Tokyo: Center for Academic Publications Japan, 237–250.
- Fiala J. (1965) Pyrope of some garnet peridotites of the Czech massif. *Krystalinikum.* **3**, 55–74.
- Green D.H. (1990) The role of oxidation-reduction and C–H–O fluids in determining melting conditions and magma compositions in the upper mantle. *Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet. Sci.)*. **99**(1), 153–165.
- Griffin W. L., Fisher N.I., Friedman J.H., O'Reilly S.Y., Ryan C.G. (2002) Cr-pyrope garnets in the lithospheric mantle 2. Compositional populations and their distribution in time and space. *Geochemistry Geophysics Geosystems (G3)*. **3**(12), 1073.
- Griffin W.L., Fisher N.I., Friedman J., Ryan C.G., O'Reilly S.Y. (1999b) Cr-pyrope garnets in the lithospheric mantle. 1. Compositional systematics and relations to tectonic setting. *J. Petrol.* **40**(5), 679–704.
- Griffin W.L., Shee S.R., Ryan C.G., Win T.T., Wyatt B.A. (1999a) Harzburgite to lherzolite and back again: metasomatic processes in ultramafic xenoliths from the Wessleton kimberlite, Kimberley, South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **134**(2/3), 232–250.
- Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Ryan C.G., Gaul O., Ionov D. (1998) Secular variation in the composition of subcontinental lithospheric mantle. In *Structure and Evolution of the Australian Continent, Geodyn. Ser.* **26** (Eds. Braun D., Doolley J.C., Goleby B.R., van der Hilst R.D., Klootwijk C.T.). AGU, Washington, D.C., 1–26.
- Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Ryan C.G. (1999c). The composition and origin of subcontinental lithospheric mantle. In: Fei Y., Bertka C.M., Mysen B.O. (eds) *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: a Tribute to Francis R. (Joe) Boyd.* Geochemical Society, Special Publications. **6**, 13–45.
- Grütter H.S., Gurney J.J., Menzies A.H., Winter F. (2004) An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers. *Lithos.* **77**(1–4), 841–857.
- Grütter H.S., Latti D., Menzies A. (2006) Cr-saturation arrays in concentrate garnet compositions from kimberlite and their use in mantle barometry. *J. Petrol.* **47**(4), 801–820.
- Gurney J.J. (1984) A correlation between garnets and diamonds in kimberlites In *Kimberlite occurrence and origin: a basis for conceptual models in exploration.* (Eds. Glover J.E. and Harris P.G.). University of Western Australia, Geology Department and Extension Service, publication N8, 143–166.
- Gurney J.J., Helmstaedt H.H., Richardson S.H., Shirey S.B. (2010) Diamonds through Time. *Econom. Geol.* **105**(3), 689–712.
- Harte B., Winterburn P.A., Gurney J.J. (1987) Metasomatic and enrichment phenomena in garnet peridotite facies mantle xenoliths from the Matsoku kimberlite pipe, Lesotho. In *Mantle metasomatism.* (Eds. Menzies, M.A., Hawkesworth, C.J.). London: Academic Press, 145–220.
- Hill P.J.A., Kopylova M., Russell J.K., Cookenboo H. (2015) Mineralogical controls on garnet composition in the cratonic mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **169**(2), 13.

- Ivanic T.J., Harte B., Gurney J.J. (2012) Metamorphic re-equilibration and metasomatism of highly chromian, garnet-rich peridotitic xenoliths from South African kimberlites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **164**(3), 505–520.
- Kesson S.E., Ringwood A.E. (1989a) Slab – mantle interactions 1. Sheared and refertilised garnet peridotite xenoliths – samples of Wadati-Benioff zones? *Chem. Geol.* **78**(2), 83–96.
- Kesson S.E., Ringwood A.E. (1989b) Slab-mantle interactions. 2. The formation of diamonds. *Chem. Geol.* **78**(2), 97–118.
- Kjarsgaard B.A., Januszczak N., Stiefenhofer J. (2019) Diamond Exploration and Resource Evaluation of Kimberlites. *Elements*. **15**(6), 411–416.
- Klein-BenDavid O., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C., McNeill J.C.R., Cartigny P. (2004) Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by Sr–Nd–Pb–C–N isotopes and trace elements. *Earth Planet. Sci. Lett.* **289**(1–2), 123–133.
- Klein BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. (2004) Mantle fluid evolution – a tale of one diamond. *Lithos*. **77**(1–4), 243–253.
- Klein-BenDavid O., Pearson D.G. (2009) Origins of subcalic garnets and their relation to diamond forming fluids – Case studies from Ekati (NWT-Canada) and Murowa (Zimbabwe). *Geochim. Cosmochim. Acta*. **73**(3), 837–855.
- Kopylova M.G., Nowell G.M., Pearson D.G., Markovic G. (2009) Crystallization of megacrysts from protokimberlitic fluids: Geochemical evidence from high-Cr megacrysts in the Jericho kimberlite. *Lithos*. **112**(S1), 284–295.
- Kopylova M., Hill P.J.A., Russell J.K., Cookenboo H. (2016) Lherzolitic versus harzburgitic garnet trends: sampling of extended depth versus extended composition. Reply to the comment by Ivanic et al., 2015. *Contrib. Mineral. Petrol.* **171**(2), 19.
- Kushiro I., Syono Y., Akimoto S. (1968) Melting of a Peridotite Nodule at High Pressures and High Water Pressures. *J. Geophys. Res.* **73**(1B), 6023–6029.
- Litasov K.D., Ohtani E. (2007) Effect of water on the phase relations in Earth's mantle and deep water cycle. *Geological Society of America, Special Paper*, 421.
- Malinovsky I.Yu., Doroshev A.M. (1977) Evaluation of *P–T* conditions of diamond formation with reference to chrome-bearing garnet stability. *Ext. Abstr., 2nd Int. Kimb. Conf., Santa Fe, 1977, N.M.*, unpaginated.
- Malkovets V.G., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Wood B.J. (2007) Diamond, subcalic garnet, and mantle metasomatism: Kimberlite sampling patterns define the link. *Geology*. **35**(4), 339–342.
- Menzies M.A., Rogers N., Tindle A., Hawkesworth C.J. (1987) Metasomatic and enrichment processes in lithospheric peridotites, an effect of asthenospherelithosphere interaction. In *Mantle Metasomatism*. (Eds. Menzies M.A., Hawkesworth C.J.). London: Academic Press, 313–361.
- Mibe K., Fujii T., Yasuda A. (2002) Composition of aqueous fluid coexisting with mantle minerals at high pressure and its bearing on the differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **66**(12), 2273–2285.
- Mitchell A.L., G.A. Gaetani, J.A. O'Leary, E.H. Hauri H₂O solubility in basalt at upper mantle conditions (2017). *Contrib. Mineral. Petrol.* **172**(10), 85.
- Nemeth B., Torok K., Kovacs I., Szabo Cs., Abart R., Degi J., Mihaly J., Nemeth Cs. (2015) Melting, fluid migration and fluid-rock interactions in the lower crust beneath the Bakony-Balaton Highland volcanic field: a silicate melt and fluid inclusion study. *Mineral. Petrol.* **109**(2), 217–234.
- Newton R.C., Manning C.E. (2000) Quartz solubility in H₂O–NaCl and H₂O–CO₂ solutions at deep crust-upper mantle pressures and temperatures: 2–15 kbar and 500–900°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**(17), 2993–3005.
- O'Reilly S.Y., Griffin W.L. (2006) Imaging global chemical and thermal heterogeneity in the subcontinental lithospheric mantle with garnets and xenoliths: Geophysical implications. *Tectonophysics*. **416**(1–4), 289–309.
- Pearson D.G., Wittig N. (2008) Formation of Archaean continental lithosphere and its diamonds: the root of the problem. *J. Geological Society*. **165**(5), 895–914.
- Pearson D.G., Shirey S.B., Carlson R.W., Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Shimizu N. (1995) Re–Os, Sm–Nd, and Rb–Sr isotope evidence for thick Archaean lithospheric mantle beneath the Siberian craton modified by multistage metasomatism. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **59**(5), 959–977.
- Schulze D.J. (2003) A classification scheme for mantle-derived garnets in kimberlite: a tool for investigating the mantle and exploring for diamonds. *Lithos*. **71**(2–4), 195–213.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. (2013) Diamonds and the geology of mantle carbon. *Rev. Mineral. Geochem.* **75**(1), 355–421.
- Shu Q., Brey G.P. (2015) Ancient mantle metasomatism recorded in subcalic garnet xenocrysts: Temporal links between mantle metasomatism, diamond growth and crustal tectonomagmatism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **418**, 27–39.
- Simon S.C., Carlson R.W., Pearson D.G., Davies G.R. (2007) The Origin and Evolution of the Kaapvaal Cratonic Lithospheric Mantle. *J. Petrol.* **48**(3), 589–625.
- Simon N.S., Irvine G.J., Davies G.R., Pearson D.G., Carlson R.W. (2003) The origin of garnet and clinopyroxene in “depleted” Kaapvaal peridotites. *Lithos*. **71**(2–4), 289–322.
- Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V. (1973) Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **40**(1), 39–52.
- Sobolev N.V., Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Reutsky V.N. (2016) Polycrystalline diamond aggregates from the Mir kimberlite pipe, Yakutia: Evidence for mantle metasomatism. *Lithos*. **265**, 257–266.
- Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M. (2019a) Composition of Hydrocarbons in Diamonds, Garnet, and Olivine from Diamondiferous Peridotites from the Udachnaya Pipe in Yakutia, Russia. *Engineering*. **5**(3), 471–478.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S. (2019b) Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N₂ and hydrocarbons in fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **266**, 197–219.

- Stachel T., Harris J.W. (2008) The origin of cratonic diamonds – Constraints from mineral inclusions. *Ore Geology Reviews*. 34(1–2), 5–32.
- Stachel T., Harris J.W. (1997a) Syngenetic inclusions in diamond from the Birim field (Ghana) – a deep peridotitic profile with a history of depletion and re-enrichment. *Contrib. Mineral. Petrol.* 127(2/3), 336–352.
- Stachel T., Harris J.W. (1997b) Diamond precipitation and mantle metasomatism – evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana. *Contrib. Mineral. Petrol.* 129(2–3), 143–154.
- Stachel T., Viljoen K.S., Brey G.P., Harris J.W. (1998) Metasomatic processes in lherzolitic and harzburgitic domains of diamondiferous lithospheric mantle: REE in garnets from xenoliths and inclusions in diamonds. *Earth Planet. Sci. Lett.* 159(1–2), 1–12.
- Tiraboschi C., Tumiati S., Sverjensky D., Pettke T., Ulmer P., Poli S. (2018) Experimental determination of magnesia and silica solubilities in graphite-saturated and redox-buffered high-pressure COH fluids in equilibrium with forsterite + enstatite and magnesite + enstatite *Contrib. Mineral. Petrol.* 173(1), 2.
- Tonkov E.Yu., Ponyatovsky E.G. (2004) Phase transformations of elements under high pressure, in: (Eds. Fridlyander J.N., Eskin D.G.). *CRC Press*, 392 p.
- Turkin A.I. (2003/2004) Lead selenide as a continuous internal indicator of pressure in solid-media cells of high-pressure apparatus in the range of 4–6.8 GPa. *High Temperatures – High Pressures*. 35/36(3), 371–376.
- Ulmer P., Trommsdorff V. (1995) Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*. 268(5212), 858–861.
- Walter M.J. (2003) Melt Extraction and Compositional Variability in Mantle Lithosphere. In *Treatise on Geochemistry: The Mantle and Core*. 2 (Eds. Carlson R.W. Executive Eds. Holland H.D., Turekian K.K.). Amsterdam: Elsevier, 363–394.
- Watson E.B., Wark D.A. (1997) Diffusion of dissolved SiO₂ in H₂O at 1 GPa, with implications for mass transport in the crust and upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* 130(1), 66–80.
- White W.M. (2013) *Geochemistry*. First Edition. Oxford: Wiley-Blackwell, 660 p.
- Wyllie P.J., Ryabchikov I.D. (2000) Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle. *J. Petrol.* 41(7), 1195–1206.