



HAL
open science

Redox - pressure - temperature conditions in the continental upper mantle in relation to C-O-H fluid speciation

Aleksey Goncharov

► **To cite this version:**

Aleksey Goncharov. Redox - pressure - temperature conditions in the continental upper mantle in relation to C-O-H fluid speciation. Earth Sciences. Université Jean Monnet - Saint-Etienne; Institut geologii i geohronologii dokembriâ (Russie), 2012. Russian. NNT : 2012STET4017 . tel-00974462

HAL Id: tel-00974462

<https://theses.hal.science/tel-00974462>

Submitted on 7 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Conditions redox – pression – température dans le manteau supérieur en domaine continental en relation avec la nature des fluides C-O-H

Redox - pressure - temperature conditions in the continental upper mantle in relation to C-O-H fluid speciation



PhD Thesis by

Aleksey G. GONCHAROV

Université Jean Monnet, Saint-Étienne and Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg



Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy (specialty: Geochemistry) in the Department of Geology, Université Jean Monnet (membre du PRES-Université de Lyon), Saint-Étienne & UMR6524-CNRS, France

Soutenue publiquement le 8 Mars 2012 devant la commission d'examen composée de:

J.L. Bodinier	Examineur	DR1 CNRS, Université Montpellier II
M. Gregoire	Rapporteur	DR2 CNRS, Université de Toulouse III
S.G. Skublov	Rapporteur	Professeur, St-Petersbourg State Mining University
J.Y. Cottin	Examineur	PRCE, Université Jean Monnet
P. Nimis	Examineur	Associate Professor, Universita di Padova
L.P. Nikitina	Examineur	Professeur, IPGG RAS
A. Gurenko	Examineur	IR-PhD, CRPG-CNRS
D.A. Ionov	Directeur de thèse	PR1, Université Jean Monnet

ABBREVIATIONS	3
ABSTRACT	5
RÉSUMÉ	6
EXTENDED ABSTRACT	7
INTRODUCTION	28
CHAPTER 1. GENERAL CHARACTERISTICS OF THE EARTH'S LITHOSPHERE	35
CHAPTER 2. PHYSICAL AND CHEMICAL PARAMETERS OF THE LITHOSPHERIC MANTLE (LITERATURE REVIEW)	45
CHAPTER 3. GEOLOGICAL CONTEXT AND SAMPLES DESCRIPTION	67
CHAPTER 4. ANALYTICAL METHODS	78
CHAPTER 5. THERMAL AND REDOX STATE OF THE LITHOSPHERIC MANTLE IN THE CENTRAL SIBERIAN CRATON	93
CHAPTER 6. THERMAL AND REDOX STATE OF THE LITHOSPHERIC MANTLE IN THE BAIKAL-MONGOLIA REGION (BMR)	119
CHAPTER 7. REDOX HETEROGENEITY OF THE CONTINENTAL LITHOSPHERIC MANTLE AND SPECIATION OF COEXISTING C-O-H FLUID	145
CONCLUSIONS	159
REFERENCES	161
ANNEXES	175

ABBREVIATIONS

- Редокс – окислительно-восстановительное состояние (reduction-oxidation state)
- КЛИМ – континентальная литосферная мантия (CLM - continental lithospheric mantle)
- LVZ – зона пониженных скоростей (low-velocity zone)
- LAB – граница между астеносферой и литосферой Земли (lithosphere and asthenosphere boundary)
- Ol – оливин (olivine)
- Cpx – клинопироксен (clinopyroxene)
- Opx – ортопироксен (orthopyroxene)
- Gar – гранат (garnet)
- Spl – шпинель (spinel)
- Mg# – магнезиальность ($Mg/Mg+Fe$) в а.е.
- Cr# - хромистость ($Cr/Cr+Al$) в а.е.
- H_z – гарцбургит (harzburgite)
- Lh – лерцолит (lherzolite)
- Wh – верлит (wherlite)
- QS – квадрупольное расщепление (quadrupole splitting) [мм/с]
- IS – химический сдвиг (isomer shift) [мм/с]
- I – интегральная интенсивность (integral intensity)
- HW – полуширина линии (half-width) [мм/с]
- f_{O_2} – фугитивность кислорода (oxygen fugacity) [лог. ед.]
- P – давление (pressure) [кбар, ГПа]
- T – температура (temperature) [K, °C]
- W91 – ol-орх-spl оксибарометр (Wood , 1991)
- GW95 – gar-орх-ol оксибарометр (Gudmundsson & Wood, 1995)
- NG85 – gar-орх барометр (Nickel & Green, 1985)

- T98 – орх-срх термометр (Taylor, 1998)
- BK90 – Ca-in-орх термометр (Brey & Kohler, 1990)
- KB90 – ol-срх термометр (Kohler & Brey, 1990)
- NG10 – gar-орх термометр (Nimis & Grütter, 2010)
- OW87 – ol-spl термометр (O'Neill & Wall, 1987)
- OW79 – gar-ol термометр (O'Neill & Wood, 1979)
- N10 – gar-орх термобарометр (Nikitina et al., 2010)
- HRM – водное редокс плавление (hydrous redox melting)
- CRM – углекислое редокс плавление (carbonation redox melting)
- MC – Мёссбауэровская спектроскопия (Mössbauer spectroscopy)
- EPMA – электронно-микронзондовый анализ (electron probe microanalysis)
- SEM-EDS – энерго-дисперсионный анализ на базе сканирующего электронного микроскопа (scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy)
- XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-ray photoelectronic spectroscopy)
- XANES – спектроскопия рентгеновского поглощения на краю линии (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy)
- RIXS – метод резонансного неупругого рассеяния (resonant inelastic X-ray scattering)
- Кислородные буферы (Oxygen buffers):
- FMQ – фаялит-магнетит- кварц (fayalite-magnetite-quartz)
- WM – вюстит-магнетит (wüstite-magnetite)
- IW – железо-вюстит (iron- wüstite)
- EMOD/G – энстатит-магнезит-оливин-алмаз/графит (enstite-magnesite-olivine-diamond/graphite)
- D/GCO – алмаз/графит-CO₂ (diamond/graphite-CO₂)

ABSTRACT

This thesis is based on a petrologic and geochemical study of mantle xenoliths from the Udachnaya kimberlite in the central Siberian craton and from three fields of Cenozoic basaltic volcanism in the Baikal-Mongolia region of central Asia: Vitim (east of Lake Baikal in southern Siberia), Dariganga in SE Mongolia and Tariat in central Mongolia.

The goal of the study is to establish the redox regime from the top to the bottom of the continental lithospheric mantle (CLM) in two domains with distinct tectonic settings and age: the ancient (AR-PR₁) Siberian craton and the Phanerozoic Central Asian Orogenic Belt. This work explores the variation range of oxygen fugacity in the two domains, its relation to the thermal regime and the speciation of the C-O-H fluids.

Oxygen fugacity in this study is calculated based on Fe²⁺/Fe³⁺ ratios in minerals (mainly spinel and/or garnet) of mantle peridotites obtained by Mössbauer spectroscopy. This is done for 42 samples from Udachnaya and 37 samples from the Baikal-Mongolia region.

In detail, the study mainly concerns the following topics: (i) microstructures, chemical and mineralogical composition of mantle xenoliths; (ii) chemical composition of minerals of the mantle xenoliths and Fe²⁺/Fe³⁺ ratios in minerals by Mössbauer spectroscopy; (iii) temperatures and pressures of equilibration for mineral associations of mantle xenoliths using solid-phase thermo-barometry; (iv) oxygen fugacity from chemical equilibria of mineral associations in the rocks using solid-phase oxybarometry; (v) the speciation (proportion of different molecular components) of mantle C-O-H fluids coexisting with the studied mantle rocks.

These results are used to obtain the following three main conclusions of this study:

(1) The redox state of the lithospheric mantle in the central Siberian craton shows a significant general decrease in oxygen fugacity from +1.0 to -4.0 $\Delta\log fO_2$ (FMQ) at depths from 70 to 220 km as well as significant lateral variations.

(2) The redox state of the lithospheric mantle beneath the Baikal-Mongolia region shows important heterogeneities, with a sharp decrease in oxygen fugacity (from +0.0 to -3.0 $\Delta\log fO_2$ (FMQ)) during the transition from the spinel to garnet facies peridotites in the depth range of 50 to 90 km.

(3) The speciation of C-O-H fluids, coexisting with the CLM rocks in the Siberian craton and the Baikal-Mongolia region, changes with depth from essentially H₂O-CO₂ at upper levels of the lithospheric mantle to H₂O-CH₄ (water-methane) at the lithosphere – asthenosphere boundary regardless of the thermal state and the thickness of the lithosphere.

RÉSUMÉ

Cette thèse est basée sur une étude pétrologique et géochimique de xénolites mantelliques provenant du centre du craton sibérien (cheminée kimberlitique d'Udachnaya) et de l'Asie centrale entre le lac Baïkal et la Mongolie du sud (volcanisme cénozoïque dans les régions de Vitim, Dariganga et Tariat).

Le but de cette étude est d'établir l'état redox du manteau lithosphérique continental dans deux domaines géodynamiques distincts : ceinture orogénique Phanérozoïque d'Asie centrale et craton sibérien ancien (AR-PR1). L'évolution des fugacités d'oxygène est mise en parallèle avec le régime thermique et la spéciation des fluides C-O-H.

Les fugacités d'oxygène dans cette étude sont calculées sur la base des rapports $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans les minéraux (spinelles et grenats principalement) de péridotites, obtenus par spectrométrie Mössbauer. Ce travail a été réalisé sur 42 échantillons d'Udachnaya et 37 échantillons de la région Baïkal-Mongolie.

En détail, l'étude a porté sur : (i) les microstructures et la composition minéralogique et chimique des xénolites mantelliques ; (ii) la composition chimique des minéraux des xénolites et les rapports $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans les minéraux par spectrométrie Mössbauer; (iii) les températures et pressions d'équilibration des assemblages minéralogiques des xénolites mantelliques à partir de leurs compositions; (iv) les fugacités d'oxygène à partir des compositions de assemblages minéralogiques; (v) la spéciation des fluides mantelliques C-O-H coexistant avec les roches étudiées.

Les résultats supportent les trois conclusions majeures de cette étude:

- (1) L'état redox du manteaux lithosphérique au centre du craton sibérien est caractérisé par une décroissance de la fugacité d'oxygène de +1,0 à -4,0 $\Delta\log fO_2$ (FMQ) entre 70 et 220 km de profondeur, accompagnée de variations latérales significatives.
- (2) L'état redox du manteau lithosphérique en Asie centrale est très hétérogène, avec une décroissance importante lors de la transition spinelle-grenat de +0,0 à -3,0 $\Delta\log fO_2$ (FMQ) à une profondeur de 50-90 km.
- (3) La spéciation des fluides C-O-H, coexistant avec le manteau lithosphérique continental dans le craton sibérien et en Asie central, évolue avec la profondeur depuis $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ en haut du manteau lithosphérique vers $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ à la limite lithosphère-asthénosphère et ceci indépendamment du profil thermique et de l'épaisseur de la lithosphère.

EXTENDED ABSTRACT

State of the art and the objectives of the thesis

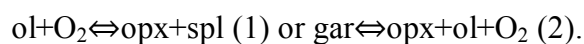
Studies of the earth's upper mantle require a trans-disciplinary approach in order to understand its origin, evolution and interaction with other shells of our planet. A large body of data on the upper mantle has been obtained in the last decades testifying to the general interest in the subject as well as its complexity. The continental lithospheric mantle (CLM) underlying the crust in different tectonic settings shows significant differences in terms of its physical and chemical properties, thickness, thermal regime and prevailing processes (Anderson, 1989; Boyd, 1989; Carlson, Pearson et al, 2005; Griffin, O'Reilly et al, 1999; Nixon, 1987). The modern knowledge of the CLM is based on geophysical evidence (seismic velocities and heat flow data), studies of mantle-derived magmas, and ultimately on individual fragments of the lithospheric mantle carried to the surface by some of those magmas, known as “mantle xenoliths”.

Mantle xenoliths brought up to the surface by kimberlites, alkali basalts and related magmas provide direct and nearly comprehensive information about the structure and composition of the lithospheric upper mantle at the time of the eruption. Intensive studies of mantle xenoliths in the last few decades have provided a vast amount of data on the mineralogy and chemical composition of the upper mantle, its thermal and redox state, which has enabled important inferences on mantle processes like partial melting, metasomatism and deformation. The upper mantle in the intra-plate continental settings is commonly sub-divided into the mantle under the ancient platforms (cratons) and surrounding, younger and more tectonically active regions. Mantle xenoliths, hosted mainly kimberlites in the ancient cratons, show significant differences in the mantle structure, thickness and composition with basalt-hosted xenoliths carried by alkali basalts in younger folded belts.

Rapid cooling of mantle xenoliths after their transport to the surface preserves inter-mineral chemical equilibria established in the mantle and hence enables to estimate the distribution of the temperature (T) with depth in the upper mantle. Temperatures and pressures (P) can be estimated using a number of solid-phase thermometers and barometers based on the dependence of the exchange of chemical components between mineral phases in a rock on these physical parameters (Boyd, 1973; Brey, Köhler, 1990; Finnerty, Boyd, 1987; Glebovitsky, Nikitina et al, 2004; Nickel, Green, 1985). In addition to P and T, oxygen fugacity (fO_2), plays a key role in the lithospheric processes, i.e. physical and chemical interaction between different portions of the mantle and their interaction with the lower crust (Соболев, 1964; Eggler, Baker, 1982; Foley, 2011; Frost, McCammon, 2008; Wood, Bryndzya et al, 1990).

Oxygen fugacity, i.e. chemical activity of oxygen, is an important parameter in the upper mantle, which may influence chemical and physical processes involving the change of redox state. Through its relations to the relative abundances of Fe²⁺, Fe³⁺ and native iron it may affect phase equilibria of iron-rich minerals, like spinel-garnet transition, as well as the behavior of polyvalent minor and trace elements (V, Sc, U, S etc.). Oxygen fugacity is also a key factor in the speciation of C-O-H-bearing fluids, which in turn affect melting and metasomatism, and in the stability of carbon-rich phases (diamond, graphite, carbonates) (e.g., Frost and McCammon 2008; Wood et al. 1990) as well as a range of other processes (Кадик, 2006; Литасов, 2011; Перчук, 2000; Рябчиков, 1988; Рябчиков, 2000; Eggler, 1978; Foley, Yaxley et al, 2009; Taylor, 1985). The genesis of mantle rocks and their involvement in the processes of degassing and metasomatism are affected by redox conditions as well (Кадик, 2006; Литасов, 2011; Green, Hibberson et al, 2010; Holloway, 1998; Kadik, 1997; Presnall, Gudfinnsson, 2011). Regarding the compositions of mantle rocks and minerals, fO_2 influences partitions coefficients of H₂O between melts and minerals, the stability of carbon compounds, in particular the transformation of diamond to carbonates due to oxidation without significant changes in P and T. It also affects the contents of Fe³⁺ и OH⁻ components in minerals, and thus may affect physical properties of rocks, like electrical conductivity and viscosity (Frost, 1991; Frost, McCammon, 2008; Ryerson, Durham et al, 1989).

The redox state of the CLM, expressed quantitatively as fO_2 values, is determined by ratios of the forms of iron in different valency states in the structure of minerals making up mantle rocks. Oxygen fugacity in mantle peridotites is estimated from the compositions of coexisting Fe-rich minerals: spinel (spl), garnet (gar), olivine (ol) and orthopyroxene (opx) assuming their chemical equilibrium in two exchange reactions:



The key parameter in such estimates is the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio (also expressed as the ratio of ferric iron to total iron, Fe³⁺/ΣFe) in spinel and/or garnet. These ratios can be roughly estimated from electron microprobe analyses assuming mineral stoichiometry, but the precision of such estimates is not sufficient to obtain reliable fO_2 values (unless special standards with known Fe₃₊/Fe₂₊ ratios are used). The most reliable Fe³⁺/ΣFe data for mantle rocks have been obtained for over two decades by Mössbauer spectroscopy (e.g., Wood and Virgo 1989). The estimates of fO_2 for the CLM rocks are done using “oxybarometry” based on experimentally calibrated solid phase reactions (1) and (2) with participation of oxygen and Fe-bearing minerals (Ballhaus, Berry et al, 1991; Gudmundsson, Wood, 1995; O'Neill, Wall, 1987; Wood, Bryndzya et al, 1990).

The majority of workers in the field agree that the redox state differs in the mantle beneath different, in terms of age and structure, crustal domains and has a tendency to vary with depth within several orders of magnitude (Кадик, 2006; Симаков, 2003; Ballhaus, 1993; Ballhaus, Berry et al, 1990; Bryndzia, Wood et al, 1989; Foley, 2011; Frost, 1991; Frost, McCammon, 2008; Ionov, Wood, 1992; Wood, Bryndzya et al, 1990). A large number of redox estimates based on Mössbauer spectra of spinel have been reported for shallow (~35-60 km) off-craton spl-facies mantle. They show significant variations within ± 2 log units relative to the quartz-fayalite-magnetite (QFM) buffer, commonly attributed to tectonic environments and/or partial melting and metasomatism (Ballhaus et al. 1990; Brandon and Draper 1996; Ionov and Wood 1992; Wood et al. 1990; Woodland et al. 2006). By contrast, little is known on redox regime of the deeper (>60 km) gar-spl- and gar-facies off-craton mantle, which may make up a greater proportion of the lithospheric profile than the uppermost spl-facies mantle, because gar-bearing peridotites are very rare among mantle xenoliths brought up by alkali basaltic magmas. The redox state of the mantle may vary with depth as demonstrated by recent studies of kimberlite-hosted gar-peridotite xenoliths from cratons in South Africa, Canada and Siberia, which show a decrease in fO_2 towards the base of the lithosphere as well as lateral redox variations (Goncharov et al. 2012; Lazarov et al. 2009; McCammon and Kopylova 2004; Woodland and Koch 2003). Garnet peridotite xenoliths brought up by kimberlitic magmas from much greater depths than spinel peridotites, indicate much more reduced conditions near the base of cratonic lithosphere down to -4 or even (-4.5) log units (GFM) at depths of 220-250 km (Lazarov, Woodland et al, 2009; Luth, Virgo et al, 1990; McCammon, Kopylova, 2004; McCammon, Griffin et al, 2001; Woodland, Koch, 2003; Woodland, Peltonen, 1999).

A review of Russian and international literature on CLM redox state (Кадик, 1988; Кадик, 1994; Кадик, Соболев et al, 1989; Литасов, 2000; Овчинников, Никитина et al, 2005; Похиленко, 2006; Ashchepkov, Pokhilenko et al, 2010; Ionov, Wood, 1992; Simakov, 2006; Sobolev, 1999) shows that large amounts of information are already available on the thermal and redox state of the upper mantle. On the other hand, there's a deficiency of redox estimates based on precise determination of Fe^{3+} abundances in minerals of mantle xenoliths, which are essential to obtain correct fO_2 estimates. This kind of data is nearly absent for the garnet facies peridotites outside cratons in general and in the Baikal-Mongolia region in particular. Furthermore, there is no data of this kind for the mantle lithospheric section beneath the Siberian craton. These factors make the subject and the methods in this PhD thesis necessary and determine their importance.

The goal of the dissertation

To explore the redox state of the CLM underneath the central part of the Siberian craton (the Udachnaya kimberlite pipe) and the fields of Cenozoic basaltic volcanism in the Baikal-Mongolia region (Vitim, Tariat and Dariganga), and to shed light on the variation range of oxygen fugacity and their relation the thermal regime and the speciation of the C-O-H fluid.

Objectives of the study

1. To study microstructures, chemical and mineralogical composition of mantle xenoliths; in order to classify the mantle rocks and outline the processes of their formation and evolution.
2. To determine chemical composition of minerals of the mantle xenoliths and in particular to specify the ratios of iron in different valency states by Mössbauer spectroscopy.
3. To calculate temperatures and pressures of equilibration for mineral associations of mantle xenoliths using solid-phase thermometry and barometry; to use these data to establish the distributions patterns of T's with depth and lithospheric thickness in the studied regions.
4. To calculate oxygen fugacity from chemical equilibria of mineral associations in mantle rocks using solid-phase oxybarometry and to assess fO_2 variation ranges in the vertical profile of the lithospheric mantle.
5. To evaluate the speciation (proportion of different molecular components) of mantle C-O-H fluids coexisting with the studied mantle rocks and to determine the character of variations of fluid compositions with depth, its relation to the thermal state and lithospheric thickness.

Samples and analytical methods

This study is based on mantle xenoliths from the Udachnaya kimberlite (Daldyn field, central Siberian craton) and alkali basalts of the Dariganga volcanic field (SE Mongolia), the Tariat region (southern Hangai volcanic field in the central Mongolia) and the Vitim volcanic field (western Baikal region in southern Siberia). The collection of mantle xenoliths from Udachnaya in this study consists of 42 samples of garnet and spinel peridotites. About half the studied collection are samples that have been a subject of petrologic and geochemical work by a group of French researchers from the Université Jean Monnet headed by professor D. A. Ionov. These samples were provided for my work by D. Ionov (co-director of my PhD). The other half of the samples was studied in Russia, at the Petrology Laboratory of the Institute of Geology and Geochronology of the Precambrian under the supervision of professor N. P. Nikitina (Russian

co-director of my PhD). The xenoliths for this study were collected at deep horizons of the Udahnaya open pit diamond mine and are very fresh, with basically unaltered olivine. The Udachnaya samples were provided by D. Ionov (Université Jean Monnet), I. V. Ashchepkov (Institute of geology and Mineralogy, Russian Academy of Sciences – IGM RAS), K. Egorov (IZK RAS) and N. Vladykin (IG RAS). Mantle xenoliths from the Baikal-Mongolia region in this study consists of 37 samples of garnet (13), garnet-spinel (15) and spinel (9) peridotites from Vitim; 13 samples of garnet (9) and spinel (4) peridotites from Dariganga; and 8 spinel peridotites from Tariat. These mantle xenoliths were provided by I. V. Ashchepkov and D. A. Ionov (Université Jean Monnet).

The mantle xenoliths in this thesis have been extensively studied by different methods (chemical compositions of rocks and minerals, trace element and isotopic compositions) by previous work. This study only provides supplementary data for samples, which have not been comprehensively studied previously. Estimates of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ in minerals (mainly garnets and/or spinel) are obtained and provided here for all the samples in this study because they are necessary to calculate oxygen fugacity and fluid compositions.

Major element analyses of minerals were done by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) on a scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM-6510LA with JED-2200 detector at the Institute of Precambrian Geology and Geochronology (IPGG), Saint-Petersburg, Russia. Analyses were performed using an acceleration potential of 20 kV, a beam current of 5 nA and a spot size of 3 μm . Standards were natural minerals and pure oxides and metals. The ZAF algorithm was used for matrix correction.

The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ values of garnet and spinel were determined using an SM-2201 Mössbauer spectrometer at the IPGG at room temperature in constant acceleration mode with a nominal 50 mCi ^{57}Co source in a Cr matrix. The spectra were collected over a velocity range of approximately ± 7 mm/s with a multi-channel analyzer. The velocity was calibrated with respect to metal iron at room temperature. The spectra were approximated by the sum of Lorentz form lines using the MOSSFIT© software. The relative amounts of Fe^{2+} and Fe^{3+} and their position at different sites in crystal lattice were determined using integral intensities of their doublets.

The novel character of this work and possible applications

The study provides a large amount of new data on chemical compositions of minerals and rocks of xenoliths, with $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratios in minerals obtained by Mössbauer spectroscopy. These data are used to establish the structure and thermal and redox state of the CLM, speciation of C-O-H fluids coexisting with the mantle rocks and the free carbon species. The results are useful to for geodynamic reconstructions of the lithosphere, interpretation of geophysical data, modeling

of the conditions and depth of magma generation, in particular due to “redox-melting”, as well as for assessment of the stability fields and the genesis of diamonds.

Mössbauer spectroscopy is arguably the most broadly used and the most reliable method to measure the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in natural and synthetic compounds. However, such data for minerals in mantle xenoliths are quite scarce and subordinate to less precise data. About a hundred of Mössbauer spectra of minerals from mantle xenoliths have been obtained in the course of this work, mainly of garnet and spinel, as well as olivine, opx and cpx, which beyond doubt represents an important contribution to our knowledge of the behavior of Fe^{2+} and Fe^{3+} in the structures of these minerals at different chemical and thermodynamic conditions.

The main inferences (conclusions) of this study

1. The redox state of the lithospheric mantle beneath the Udachnay kimberlite pipe in the central Siberian craton shows a significant general decrease in oxygen fugacity from +1.0 to -4.0 $\Delta\log fO_2$ (FMQ) at depths from 70 to 220 km as well as significant lateral variations.
2. The redox state of the lithospheric mantle beneath the Baikal-Mongolia region shows important heterogeneities, with a sharp decrease in oxygen fugacity during the transition from the spinel to garnet facies peridotites: from +0.0 to -3.0 $\Delta\log fO_2$ (FMQ), respectively, in the depth range from 50 to 90 km.
3. The speciation of C-O-H fluids, coexisting with the CLM rocks in the Siberian craton and the Baikal-Mongolia region, changes with depth from essentially $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ at upper levels of the lithospheric mantle to $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ (water-methane) at the lithosphere – asthenosphere boundary regardless of the thermal state and the thickness of the lithosphere.

Approbation of the study

International conferences on Mössbauer spectroscopy: ICAME (Canpour, 2007), ICAME (Vienna, 2009), and ICMASA (Russia, 2009), and on Earth sciences: XVIII young scientists meetings (St Petersburg, 2007; Syktyvkar, 2008), “LIPs of Asia, mantle plumes and metallogeny” (Novosibirsk, 2009), (Moscow, 2009), Goldschmidt conference (Prague, 2011), EGU general assembly EGU (Vienna, 2012).

Published conference abstracts:

1. Goncharov A., Ionov D., Doucet L.-S., Ashchepkov I. (2011) Redox state of lithospheric mantle in central Siberian craton: A Mössbauer study of peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite // 21st Goldschmidt Conference Abstracts. *Mineralogical Magazine*. Vol. 75 (3), p. 930
2. Goncharov A.G., Nikitina L.P. (2009) Thermal and redox heterogeneity of the upper mantle beneath the Baikal-Mongolia region (based on mantle xenoliths studies) // Abstracts of International symposium “Large igneous provinces of Asia, mantle plumes and metallogeny”. Novosibirsk, 2009. p. 104-108
3. Goncharov A.G. (2009) Mössbauer study of natural orthopyroxenes of three-componential composition // Abstracts of International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME), Vienna, p. 164.
4. Goncharov A.G., Saltykova A.K. (2007) Iron valency in minerals of xenoliths and redox state of the upper mantle (by Mössbauer spectroscopy data) // Abstracts of International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME). Kanpur. 2007. T6 – P29

Manuscripts submitted to international magazines (rang A+ and high Impact Factors):

1. Goncharov A.G., Ionov D.A., Doucet L.S. (2012) Thermal state, oxygen fugacity and C-O-H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: new data on peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia. // Submitted Dec. 13, 2011 to *Earth & Planetary Science Letters*. Impact Factor 4,28
2. Goncharov A.G., Ionov D.A. (2012) Redox state of deep off-craton lithospheric mantle: new data from garnet and spinel peridotites from Vitim, southern Siberia. // Submitted on January 6, 2012 to *Contributions to Mineralogy and Petrology*. IF = 3,42.

Publications in Russian magazines and conference proceedings translated into English (international publications of rang A- and B):

1. Goncharov A.G., Nikitina L. P. (2011) Application of Mössbauer spectroscopy to determine the redox potential of the upper mantle. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Physics*. Vol. 75, No. 2, pp. 284-290. DOI: 10.3103/S1062873810031013. Alerton Press, Inc.
2. Glebovitsky V.A., Nikitina L.P., Goncharov A.G., Borovkov N.V., Sirotkin A.N. (2011) Depleted and enriched matter in the upper mantle of Spitsbergen: Evidence from the study of mantle xenoliths. *Doklady Earth Sciences*, vol. 439, No. 1, pp. 1016-1020. DOI: 10.1134/S1028334X11060055. IF = 0,32.

3. Nikitina L.P., Goncharov A.G., Saltykova A.K., Babushkina M.S. (2010) The redox state of the continental lithospheric mantle of the Baikal–Mongolia Region. *Geochemistry International*, vol. 48, No.1, pp. 15–40. DOI: 10.1134/S0016702910010027. IF = 0,66.
4. Glebovitsky V.A., Nikitina L.P., Pushkarev, Y.D., Vrevskii A.B., Goncharov A.G., Bogomolov E.S. (2010) Sm and Nd geochemistry of mantle xenoliths: The problem of mantle material classification. *Doklady Earth Sciences*, vol. 433, No. 1, pp. 890-893. DOI: 10.1134/S1028334X10070093. IF = 0,32.
5. Glebovitsky V.A., Nikitina L.P., Vrevskii A.B., Pushkarev, Y.D., Babushkina M. S., Goncharov A.G. (2009) Nature of the chemical heterogeneity of the continental lithospheric mantle. *Geochemistry International*, vol. 47, No. 9, pp. 857-881. DOI: 10.1134/S001670290909002X. IF = 0,66.
6. Goncharov A.G., Saltykova A.K. (2008) Iron valence in minerals of xenoliths and redox state of the upper mantle (by Mössbauer spectroscopy data). *Hyperfine Interaction*, vol. 186, pp. 187–192.

This study was supported by the Russian Foundation for Fundamental Research (grants 08-05-00861-a, 09-05-09249-моб_3, 09-05-16004-моб_3_пoc, 10-05-01017-a and 11-05-00346-a), as well; as by grants of the President of the Russian Federation (HIII-3533.2008.5) and of the Regional Public Foundation for support Russian Science “best PhD students of Russian Academy of Sciences”-2010.

The volume and the structure of the work

The PhD thesis contains Introduction, seven chapters, Conclusions and literature sources (243 references). The total volume of the text of the dissertation is 175 pages including 47 figures, 4 tables and 11 Annexes.

The **Introduction** justifies the selection and the importance of the subject of the study, explores the state of the art, the scientific and practical importance of results obtained, and briefly describes the methods and objects of the study.

The **1st Chapter** gives a brief review of the current knowledge of the lithospheric upper mantle. It describes main methods of its study, the necessity of multi-disciplinary approach to the studied phenomena, and the main topics that require further studies.

The **2nd chapter** begins with the analysis of the Russian and international literature on the general problem of heterogeneity of the thermal and redox state of the CLM based on studies of mantle xenoliths in kimberlites and basalts. The chapter continues to explore the state of the art on the structure, thermal and redox regime in the mantle specifically in the upper mantle in the

regions considered in this study: central Siberian craton and the Baikal-Mongolia region in the areas of the kimberlite and alkali basaltic magmatism. The chapter outlines the topics, which continue to be debated and require further studies.

The **3rd chapter** provides a brief description of the geological situation in the regions of study, shows the locality maps of the magmatic complexes that contain mantle xenoliths, their formation ages, geodynamic and tectonic characteristics of the crust and mantle sections of the lithosphere. It lists the sample collections and the number of studied xenoliths, provides their brief description including microstructures and petrography.

The **4th chapter** provides justification and detailed characteristics of the analytical and calculation methods, in particular for the Mössbauer spectroscopy and SEM-EDS done at St Petersburg, calculation techniques, thermometers, barometers and oxy-barometers.

The **5th chapter** contains petrographic descriptions of the studied peridotites from Udachnaya (central Siberian craton) and description of chemical composition of their rocks and minerals. They are followed by the equilibration P-T estimates, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ in minerals and oxygen fugacity calculations. A vertical profile of the lithospheric mantle is established in relation to its thermal and redox state. fO_2 variations with depth and lateral are explored and the first **main conclusion** (see above) is formulated.

The **6th chapter** establishes the thermal and redox state of the lithospheric mantle in the Baikal-Mongolia region. It provides data on petrography, chemical composition of rocks and minerals of the studied samples as well as P-T estimates and $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in minerals. The redox state of the lithospheric mantle is characterized expressed as fO_2 values, local fO_2 variations are explored together with their links to the structure and the state of the lithosphere; **the 2nd main conclusion** is formulated and justified.

The **final 7th chapter** examines the reasons for the variations of fO_2 with depth and differences in the redox state of CLM beneath the central Siberian craton (Udachnaya) and in the adjacent off-cratonic mantle of the Baikal-Mongolia region. The data obtained are compared to relevant literature data. Speciation of C-O-H fluids coexisting with mantle rocks and their variation with depth is evaluated; the **3rd main conclusion** is formulated.

The **Conclusions chapter** summarizes the main results and outlines possible directions of further studies on the subject.

Acknowledgements: to all staff members of the geology department at the Université J. Monnet, Saint-Etienne, and in particular to J.-Y. Cottin and PhD students, ATER and post-docs A. Benard, L.-S. Doucet and A. Villaros for hospitality, technical assistance and advice.

The contents of the work and justification of the main conclusions

Thermal and redox state of the lithospheric mantle in the central Siberian craton

Geological settings. The Udachnaya kimberlite (66°26' N; 112°19' E) was emplaced in Ordovician to Cambrian sedimentary rocks 360±7 Ma ago (Kinny et al., 1997). It belongs to a belt of Paleozoic kimberlites extending from the central to northeastern parts of the Siberian craton (Ashchepkov et al., 2010; Pokhilenko et al., 1999; Sobolev, 1977) (Fig. 1). The

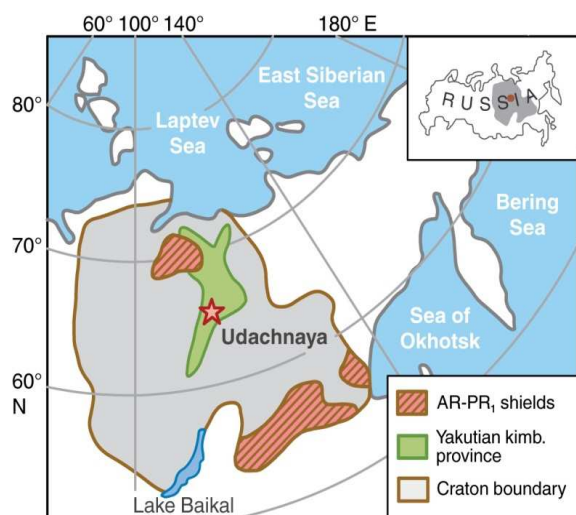


Figure 1. Location map of the Udachnaya kimberlite (star) in the Siberian craton, modified after Rosen et al. (1994)

Udachnaya kimberlite hosts the most abundant and varied xenolith suite on the Siberian craton. About 2/3 of mantle xenoliths are deformed garnet peridotites, ~30% are granular peridotites, with garnet facies rocks 2-3 times more abundant than spinel facies rocks; ~6% are eclogites and pyroxenites (see Ionov et al. (2010) for references). Xenoliths for this study come from deep levels of the Udachnaya opencast mine; nearly all xenoliths contain unaltered olivine and are much fresher than those from earlier work (Boyd et al., 1997; Pearson et al., 1995) collected closer to the surface in altered kimberlites.

Petrography and major element composition. The collection of mantle xenoliths from Udachnaya in this study contains 42 samples. We identify three main rock groups: spinel peridotites, granular (coarse) garnet peridotites and deformed (sheared) garnet peridotites. Eight out of eleven spinel peridotites in this study are harzburgites (1-4% cpx), one is low-cpx (6%) lherzolite, and two are dunites. They are medium- to coarse-grained rocks with protogranular to mosaic equigranular microstructures. Granular garnet peridotites range from harzburgites (0-4.5% cpx) to cpx-poor (6-7%) lherzolites and commonly have coarse microstructures similar to those in the spinel peridotites; some of them contain spinel. Sheared garnet peridotites are mainly lherzolites, with subordinate harzburgites and wehrlites. The microstructures range from porphyroclastic to fluidal mosaic; the latter show elongated pyroxene porphyroclasts with common alteration rims and abundant, very small (<0.1 mm), usually euhedral olivine neoblasts. Coarse spinel and garnet peridotites are typically low in CaO (0.3-1.6 wt.%) and Al₂O₃ (0.1-1.8 wt.%) and have high MgO (≥44% wt.%) and Mg# [Mg/(Mg+Fe)_{at}] (0.91-0.93). Sheared peridotites show a much broader compositional range, with 0.4-4.4 wt.% CaO, 0.3-4 wt.%

Al_2O_3 , 0.04-0.28 wt.% TiO_2 , 37.4-47.1 wt.% MgO and generally lower Mg\# (0.869-0.915). The major element and modal compositions of the coarse peridotites are consistent with an origin as residues of high-degrees of melt extraction (Fig. 3), but the wehrlites and many sheared peridotites are affected by enrichments in garnet and/or cpx, in iron and in light and medium rare earth elements (LREE-MREE) in garnets and cpx, i.e. modal and cryptic metasomatism (Ionov, Doucet et al, 2010).

The minerals usually do not show significant major element core-rim zoning. Mg\#_{ol} is the highest in spinel peridotites (0.919-0.930); it ranges from 0.869 to 0.925 in coarse garnet peridotites and is the lowest (0.869-0.921) in sheared rocks. Cores of opx in garnet peridotites contain less Al_2O_3 than in spinel peridotites (0.23-1.15 wt.% vs. 0.75-3.0 wt.%). Na_2O in cpx ranges from 0.6 to 3.3 wt.% and is positively correlated with Cr_2O_3 (0.7-2.7 wt.%).

The garnets contain 6.7-9.8 wt.% ΣFeO , 4.1-7.1 wt.% CaO and 1.8-12.3 wt.% Cr_2O_3 . The Ca and Cr contents are positively correlated to each other, as is common for cratonic garnets (Ionov, Doucet et al, 2010; Pearson, Canil et al, 2003; Grütter, Gurney et al, 2004). Cr\#_{Sp} ranges broadly (0.26-0.84) but is generally higher in dunites and in garnet-bearing peridotites (0.72-0.84). High Cr\#_{Sp} in the garnet-spinel rocks is due to preferential Al partitioning from spinel to coexisting garnet. Total FeO in spinel ranges from 11.1 to 22.4 wt.%, with generally higher contents in Cr-rich spinel and in dunites.

T and P estimates and thermal state of the mantle. Equilibration pressures and temperatures (Table 1) were estimated from average core compositions of minerals using a combination of the opx–gar barometer of Nickel and Green (1985) (P_{NG85}) and the cpx–opx thermometer of Taylor (1998) (T_{T98}). The Ca-opx thermometer of Brey & Köhler (1990) (T_{BK90}) with corrections recommended by Nimis and Grütter (2010) was used for three samples, in which cpx was not found.

Coarse garnet peridotites equilibrated at 784 - 1250°C and 2.9 - 6.1 GPa. All samples with $P < 4$ GPa but one, as well as one high-P (6.1 GPa) rock, plot on the conductive continental geotherm of 40 mW/m^2 of Pollack and Chapman (1977) while xenoliths equilibrated at 4-5.5 GPa show broad T ranges at similar P (Fig. 2), likely indicating thermal heterogeneities in the depth range 140-180 km. Deformed garnet peridotites equilibrated at higher P - T conditions (1163 - 1350°C, 4.6 – 6.4 GPa; Table 1,) consistent with being closer to the base of the lithospheric mantle, and define a vague trend from near the 40 mW/m^2 geotherm at 6-7 GPa to the 45 mW/m^2 geotherm at 4-5 GPa (Fig. 2), i.e. a non-steady-state thermal regime.

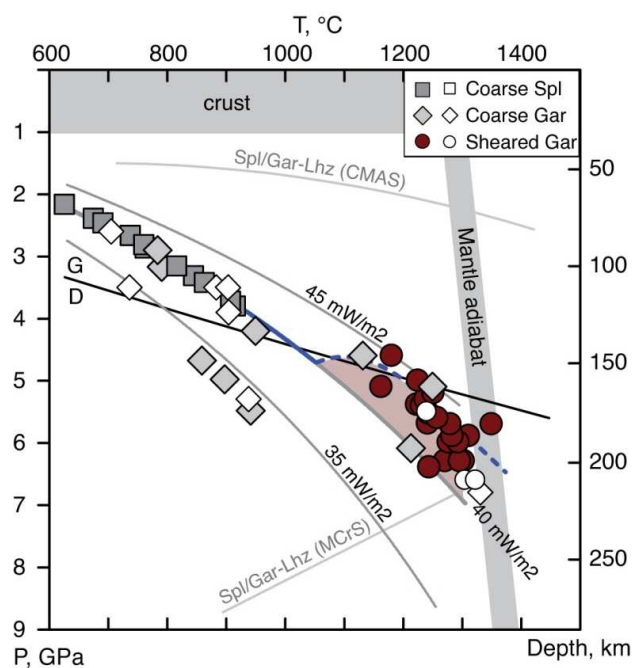


Figure 2. P-T plot for Udachnaya peridotites. Squares, spl-peridotites; rhombs, coarse gar-peridotites; circles, deformed gar-peridotites (open symbols data from Ionov et al. (2010)). Also shown are model conductive geotherms after Pollack and Chapman (1977), graphite/diamond (G/D) stability boundary (Holland, Powell, 1998), mantle adiabats for $T_p = 1250^\circ\text{C}$ and 1300°C , and spl/gar lherzolite transition in the CMAS (Walter, Katsura et al, 2002) and MCrS (Klemme, 2004) systems. P for spinel peridotites is estimated by projecting T values to the 40mW/m^2 geotherm.

overlapping the graphite - diamond stability boundary (Fig. 5). The highest obtained P values correspond to a depth about 220 km, which is similar to the estimate of the lithospheric thickness beneath Udachnaya 360 My ago by Boyd et al. (1997), but is slightly lower than the value of 250 km proposed by Pokhilenko et al. (1999). The 220 km estimate matches well the intersection of the 40 and 45mW/m^2 conductive geotherms with the mantle adiabat (potential temperature of convecting mantle, $1250 - 1350^\circ\text{C}$; Fig. 2), which defines the lithosphere-asthenosphere boundary. Thus, the samples used for $f\text{O}_2$ determinations in this study represent a complete cross-section of the lithospheric mantle beneath the central Siberian craton.

Pressures for spinel peridotites cannot be estimated precisely from mineral compositions. They are obtained here by iteratively projecting T_{T98} to the 40mW/m^2 geotherm, which is the locus of nearly all low-P (<4 GPa) coarse garnet peridotites (see above, Fig. 2). We infer that the Udachnaya spinel peridotites from this study equilibrated at $615 - 917^\circ\text{C}$ and $2.1 - 3.8\text{ GPa}$ and overlap significantly the P-T range for coarse spinel peridotites (Fig. 2). Our results show that low-P-T coarse peridotites from Udachnaya (both spinel and garnet) closely follow the 40mW/m^2 geotherm in the depth range 70-140 km. By contrast, our P-T data are scattered between the 35 and 45mW/m^2 conductive geotherms of Pollack and Chapman (1977) at <140 km and thus indicate a non-equilibrium thermal regime in the lower 1/3 of the lithospheric mantle beneath Udachnaya at the time of kimberlite eruption. The coarse garnet peridotites

Oxygen fugacity estimates. Mössbauer spectra were obtained for 9 spinel and 28 garnet separates from Udachnaya peridotites representing a depth range of 70-220 km. Spinel spectra have two ferrous iron doublets, with QS between 1.71-2.04 and 0.99-0.77 mm/s, which correspond to tetrahedral crystallographic sites, and one ferric iron doublet, with QS of 0.16-0.27 mm/s (octahedral sites). The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ values in spinel in this study range from 0.099 to 0.268. Garnet spectra have one ferrous iron doublet and one ferric iron doublet. The Fe^{2+} doublet is asymmetric, with $3.54 < \text{QS} < 3.57$ mm/s and isomeric shift of $1.28 < \text{IS} < 1.3$ mm/s corresponding to a dodecahedral (distorted cube) site occupancy. The Fe^{3+} doublet has $0.25 < \text{QS} < 0.48$ mm/s and $0.14 < \text{IS} < 0.37$ mm/s and corresponds to an octahedral site. The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios estimated from room temperature spectra range from 0.017 to 0.141 (average 0.073) for coarse rocks and from 0.10 to 0.188 (aver. 0.14) for sheared peridotites. As suggested by

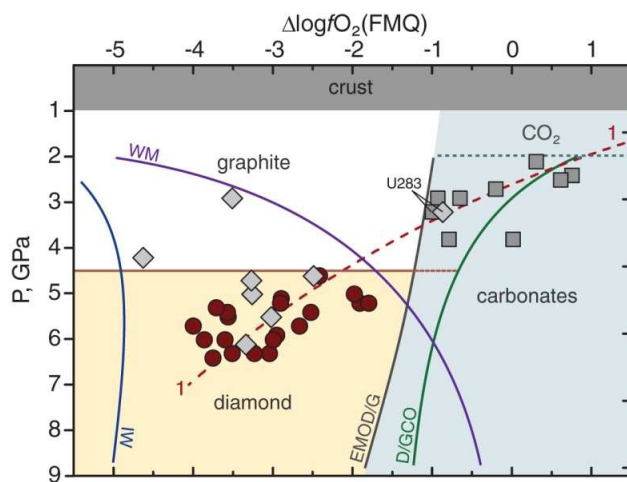


Figure 3. Plot of $f\text{O}_2$ (logarithmic units relative to the FMQ buffer) vs. pressure for Udachnaya peridotites; symbols are the same as in Fig. 2. Stability fields of diamond, graphite and carbonates are delineated by the graphite/diamond transition (Holland, Powell, 1998) and the EMOD/G (Eggler, Baker, 1982) and D/GCO (Frost & Wood, 1997) oxygen buffers; the IW (O'Neill, Pownceby, 1993) and WM (Ballhaus, Berry et al, 1991) buffers are shown for reference. Positions of the oxygen buffers were calculated using P-T values relative to the 40 mW/m² geotherm (Fig. 2). Dotted lines mark the transition between CO₂-rich fluids and carbonates at 1050°C and 2 GPa (Dalton, Wood, 1993a). Line 1 (dashed) is a best-fit non-linear approximation for the data in this study (P - $f\text{O}_2$ correlation).

Woodland and Ross (1994), we correct these values to different recoil-free fractions of Fe in octahedral and dodecahedral sites; these corrections decrease initial $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ values by 25-27%. The corrected $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ values range from 0.012 to 0.140.

In several peridotite xenoliths, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ in olivine, opx and cpx was determined by Mössbauer spectroscopy. Olivine spectra show a practically complete absence of Fe^{3+} , which always remains below 1%. The opx contain $\leq 2\text{-}3\%$ Fe^{3+} , which is not significant. The cpx has the most broad $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ variation ranges (0.04 to 0.12). $f\text{O}_2$ calculations require data on chemical compositions of olivine and opx, in addition to garnet and spinel compositions. It has been established that the share of Fe^{3+} in these minerals is insignificant, hence its neglect cannot significantly affect the calculation of $f\text{O}_2$.

In spinel peridotites, fO_2 estimates range from +0.8 to -1.0 $\square \log fO_2$ (FMQ) (aver. -0.2). Granular garnet peridotites yield lower fO_2 values and a broader fO_2 range, from -0.9 to -3.4 (aver. -2.7). Both garnet and spinel separates were obtained and analyzed for coarse gar-spl peridotite U283; the fO_2 estimates from the spl-based (-1.0) and gar-based (-0.9) fO_2 sensors are identical within the errors of each method. (Fig. 3). The fO_2 estimates for deformed peridotites, the most common rock type at the base of the lithosphere, range from -1.8 to -4.0 (aver. -3.05). The fO_2 estimates for the Udachnaya xenoliths are negatively correlated with pressure (Fig. 3) and temperature, i.e. oxygen fugacity in the lithospheric mantle decreases with depth as earlier found for the Kaapvaal and Slave cratons (Lazarov, Woodland et al, 2009; McCammon, Griffin et al, 2001; Woodland, Koch, 2003). The fO_2 - P co-variation trend is apparent both for the whole Udachnaya sample population (line 1 in Fig. 3) and individually for spinel and garnet facies peridotites (excluding two un-equilibrated samples). Overall, fO_2 decreases by five orders of magnitude (+1 to -4 log units) from the top to the bottom of the lithospheric mantle, i.e. by ~ 0.25 log units per 10 km.

Nearly all garnet peridotites plot between the iron-wüstite (IW) and the wüstite-magnetite (WM) buffers; all spinel and one gar-spl peridotite plot on the high- fO_2 side of the WM buffer (Fig. 3). The stability fields and the forms of elemental carbon as well as the compositions of C-O-H fluids at the P-T- fO_2 conditions inferred for our Udachnaya xenoliths are defined by the graphite-diamond and the carbonate- CO_2 transition curves and by the enstatite-magnesite-olivine-diamond / graphite (EMOD/G) buffer (Fig. 3). All sheared and many coarse garnet peridotites plot in the diamond stability field whereas all spinel and one gar-spl peridotite plot in the carbonate field; a small number of coarse garnet and gar-spl peridotites are in the graphite field. The diamond/graphite - CO_2 (D/GCO) buffer plots close (± 0.5 log units) to the EMOD/G buffer in the diamond stability field, but deviates from EMOD/G at lower P, i.e. it may not be appropriate for spl-facies Udachnaya peridotites.

1. This study reports first Mössbauer-based redox estimates and provides a major addition to P-T data for the lithospheric mantle in central Siberian craton. We establish a detailed P-T- fO_2 profile for the 70–220 km depth range based on different appropriate methods applied to xenoliths with inter-mineral equilibrium.

2. Our P-T data confirm a non-steady-state thermal regime in the lithospheric mantle beneath Udachnaya 360 My ago. It can be explained by a series of thermal perturbations of an initially very cold lithospheric mantle (near the 35 mW/m² geotherm). The most recent event, likely related to alkali-rich magmatism shortly before the eruption of the host kimberlite, was intrusion of melts/fluids in the lower lithosphere (≤ 145 km) accompanied by the formation of

sheared peridotites. Heating of the shallow lithospheric mantle could have been caused by earlier magmatic under-plating near the crust-mantle-boundary.

3. Oxygen fugacity in the central Siberian craton decreases with depth (+1 to -4 $\Delta \log fO_2$ (FMQ)) as reported earlier for the Kaapvaal and Slave cratons. At similar depths, garnet peridotites from Udachnaya and Slave are more oxidized than those from Kaapvaal.

4. The fO_2 estimates for spl-bearing Udachnaya peridotites are positively correlated with modal opx, e.g. average fO_2 for opx-poor (<14%) xenoliths is 1 log unit lower than for opx-rich (24–34%) rocks. This is an important new piece of evidence for the origin of opx-rich cratonic harzburgites by subduction-related metasomatism.

5. The fO_2 estimates for garnet-facies Udachnaya peridotites are correlated with REE patterns and Lu-Yb abundances in garnets. Lu-Yb-poor garnets with u-shaped, sinusoidal and humped REE patterns are typically more oxidized whereas Lu-Yb-rich, LREE-depleted garnets are more reduced. Our results suggest that mantle metasomatism may cause both oxidation and reduction of melting residues depending on the sources of melts/fluids, the mode and distance of their transport and of interaction with the host.

The 1st main conclusion. The redox state of the lithospheric mantle beneath the Udachnaya kimberlite pipe in the central Siberian craton shows a significant general decrease in oxygen fugacity from +1.0 to -4.0 $\Delta \log fO_2$ (FMQ) at depths from 70 to 220 km as well as significant lateral variations.

Thermal and redox state of the lithospheric mantle beneath the Baikal-Mongolia region

Geological settings. Late Cenozoic basaltic lava flows cover some 7000 km² near the upper Vitim river in southern Siberia (Fig. 4) and constitute one of the largest volcanic fields in the broad diffuse area of basaltic volcanism between the Siberian and North China cratons, which also includes the Dariganga lava plateau in SE Mongolia and the Tariat volcanic field in the Hangai mountains in the central Mongolia. The tectonic setting, relief, heat flow, seismicity etc. in the Vitim region are distinct from those in the Baikal rift zone ≥ 200 km to the west (Ionov, 2002); geophysical data indicate a lithospheric thickness of ~ 120 km, i.e. no thinning related to the development of the Baikal rift (Petit, Déverchère, 2006; Zorin, Novoselova et al, 1990).

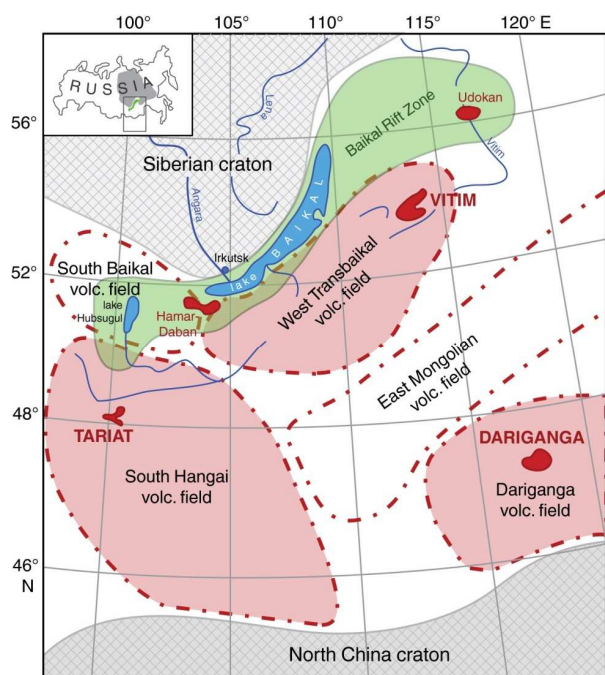


Figure 4. Location map of Late-Cenozoic volcanic fields in the Baikal-Mongolia region, after Ярмолюк, Коваленко et al, 1995)

2005; Ionov, Ashchepkov et al, 1993), radiogenic isotopes (Ionov, Ashchepkov et al, 2005; Ionov, Blichert-Toft et al, 2005; Pearson, Irvine et al, 2004) and stable isotopes (Ionov, Harmon et al, 1994; Jeffcoate, Elliott et al, 2007; Pogge von Strandmann, Elliott et al, 2011).

Petrography and major element composition. The collection of mantle xenoliths from the Baikal-Mongolia region in this study includes 37- samples of garnet (13), garnet-spinel (15) and spinel (9) peridotites from Vitim; 13 samples of garnet (9) and spinel (4) peridotites from dariganga and 8 samples of spinelperidotites from Tariat.

We identify three main rock types among the xenoliths: spinel (21 samples), gar-spl (15 samples) and garnet (22 samples) peridotites from Vitim, Tariat and Dariganga. Nearly all the samples are lherzolites, only some spl-facies rocks are harzburgites containing 2-3% clinopyroxene (cpx). $Mg\#_{ol}$ ranges from 0.882 to 0.915 and $Cr\#_{spl}$ from 0.08 to 0.34, but the variation ranges are much more narrow (0.889–0.905 and 0.08–0.25 respectively) in the great majority of the samples. These fairly low $Mg\#_{ol}$ and $Cr\#_{spl}$, together with high modal cpx and garnet and whole-rock CaO and Al_2O_3 . Ionov et al. (2005) demonstrate the generally fertile character of the studied peridotite suite, with some samples close to primitive mantle compositions. $Cr\#_{spl}$ is positively correlated with ΣFeO in spinel and with $Mg\#_{ol}$ and is generally lower than in peridotite xenoliths from the central Siberian craton (Ionov, Doucet et al, 2010; Goncharov, Ionov et al, 2012). The garnets contain 6.3–8.3 wt.% ΣFeO , 4.7–5.4 wt.% CaO and

Miocene to Pliocene tuff and cinder deposits in the eastern part of the Vitim volcanic field contain gar- and spl-facies mantle xenoliths. Most of the xenoliths in this study are from Miocene picritic tuffs exposed at the Vereya locality (Ashchepkov, André et al, 2011; Ionov, Ashchepkov et al, 1993). Unlike nearly all other off-craton xenolith suites worldwide, the great majority of peridotite xenoliths in this locality are fertile garnet and gar-spl lherzolites; many are large (10-20 cm) and fresh. Peridotite xenoliths from this locality have been extensively studied including petrography, major and trace element compositions (Glaser, Foley et al, 1999; Ionov, 2004; Ionov, Ashchepkov et al,

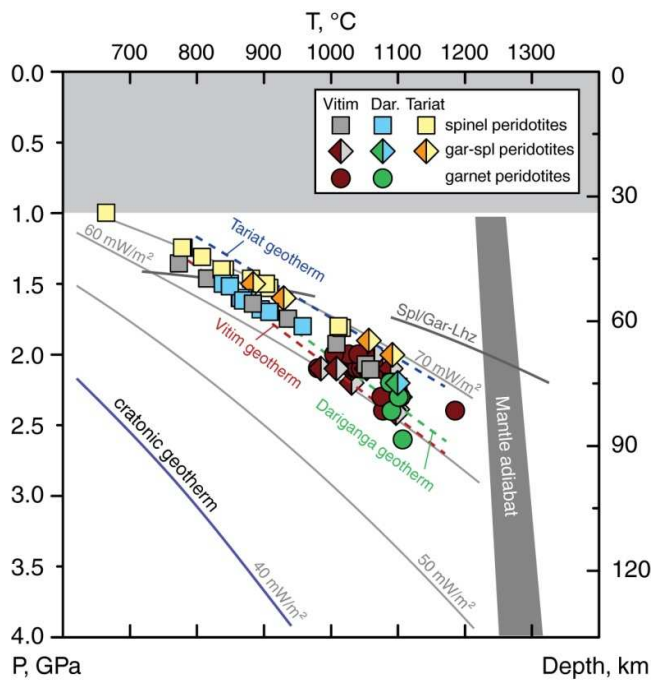


Figure 5. A plot of P vs. T estimates for Vitim, Dariganga and Tariat peridotites. Also shown are model conductive geotherms after Pollack and Chapman (1977), regional geotherms, mantle adiabats for $T_p=1250^\circ\text{C}$ and 1300°C , and spl/gar lherzolite transition in the CMAS system (Walter et al. 2002). Pressure for spl-peridotites is estimated by projecting their T values to 65 mW/m² geotherm for the Vitim and Dariganga and to 70 mW/m² geotherm for Tariat peridotites.

0.3–1.9 wt.% Cr₂O₃; the low Cr in combination with relatively low Ca distinguish them from the so-called “lherzolitic” and other garnets in cratonic peridotites from the Udachnaya kimberlite and elsewhere. Pyroxenes from many studied samples show chemical zoning, with Al and Cr contents decreasing or increasing from core to rim. Such zoning may show lack of inter-mineral equilibrium due to incomplete diffusional exchange following T changes (Brey, Köhler, 1990; Ionov, 2004).

T and P estimates and thermal state of the mantle. Equilibration pressures and temperatures were estimated from average core compositions of minerals using a combination of the opx–gar barometer of Nickel and Green (1985) (PNG85) and the cpx–opx thermometer of Taylor (1998) (TT98). The P-T estimates were also

obtained by combinations of other techniques to screen our P-T set for erratic values (e.g. those affected by anomalous, disequilibrium mineral compositions).

Vitim geotherm. The P-T ranges for garnet and gar-spl peridotites are similar: 980–1186°C and 2.0–2.5 GPa. They plot in a compact field near the 65 mW/m² continental geotherm (Pollack and Chapman 1977) (Fig. 5). Previous work showed that Vitim garnet-bearing xenoliths from Pleistocene (<5 Ma) eruption centers yield „hotter” geothermal gradients than those from the Miocene tuff (Ashchepkov et al. 2011; Ashchepkov et al. 1989; Ionov et al. 2005a) indicating lithospheric heating possibly as a result of basaltic magmatic activity. Pressures for spinel peridotites cannot be estimated precisely from mineral compositions. They are obtained here by iteratively projecting TT98 to the 65 mW/m² geotherm, which is the locus for the majority of P-T estimates for gar-bearing samples in this study and is close to P-T trends for Vitim xenoliths from previous work (Ionov et al. 2005a). The SP-1 peridotites equilibrated at lower T and P than the SP-2 peridotites: 775–937°C vs. 1006–1109°C and 1.4–1.7 vs. 1.9–2.2

GPa (Fig. 5). The P-T range of the SP-2 samples overlaps that for garnet-bearing peridotites, i.e. these rock types coexist at the same depths (see also Ionov 2004; Ionov et al. 1993) because the spl-gar phase transition takes place at different depths for rocks with different contents of Al, Cr, Ca, Fe and other major elements (e.g. Klemme 2004).

Dariganga geotherm. The P-T ranges for garnet and gar-spl peridotites are similar: 1100–1150°C and 2.2–2.5 GPa. They plot in a compact field near the 65 mW/m² continental geotherm (Fig. 5). Pressures for spl peridotites cannot be estimated precisely from mineral compositions. They are obtained here by iteratively projecting T's to the 65 mW/m² geotherm, which is the locus for the majority of P-T estimates for gar-bearing samples in this study and is close to P-T trends for Dariganga peridotites. The spl peridotites equilibrated at 850–950°C and 1.4–1.8 (Fig. 5), that range is similar for SP-1 Vitim peridotites.

Tariat geotherm. The P-T ranges for gar-spl peridotites: 900–1100°C and 1.5–2.0 GPa. They plot in a compact field near the 70 mW/m² continental geotherm (Pollack and Chapman

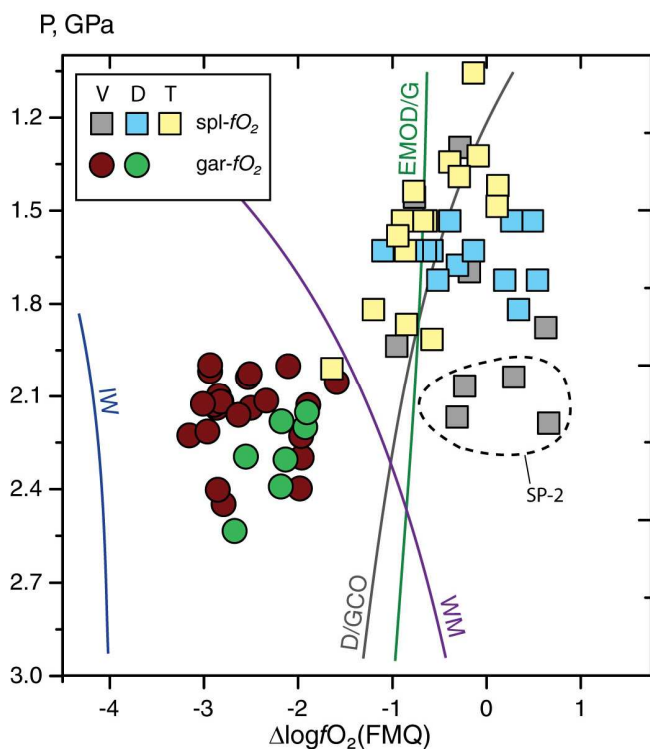


Figure 6. Plots of $\Delta\log fO_2$ (FMQ) vs. pressure for Vitim (V), Dariganga (D) and Tariat (T) peridotites. The EMOD/G (Eggler and Baker 1982), D/GCO (Katz et al. 2003), WM (Ballhaus et al. 1991) and IW (O'Neill and Pownceby 1993) oxygen buffers (P-T values relative to the 65mW/m² geotherm, Fig.5) are shown for reference.

from all studied regions (Fig. 6). Gar-based fO_2 values range from -1.6 to -3.0 $\Delta\log fO_2$ (FMQ) in

1977) (Fig. 5). The locus for the P-T estimates for gar-bearing samples and majority of gar peridotites from previous work (Ionov, O'Reilly et al, 1998) plot near the 70 mW/m² continental geotherm. Pressures for spinel peridotites cannot be estimated precisely from mineral compositions. They are obtained here by iteratively projecting TT98 to the 70 mW/m² geotherm. The majority of spl peridotites equilibrated at 800–1050°C and 1.3–1.8 and only one sample (Fig. 5) at 680°C and 1.0 GPa, that range is similar for SP-1 Vitim peridotites.

Oxygen fugacity estimates.

Mössbauer spectra are reported for ol, opx and cpx from several samples, and for garnets and spinels from all listed samples. Spl-based fO_2 values range from +0.7 to -1.8 $\Delta\log fO_2$ (FMQ) for spl-peridotites

gar-spl and gar peridotites, i.e. are much lower. A striking feature of our dataset is that fO_2 estimates from the spl-based and gar-based fO_2 sensors obtained for six gar-spl Vitim peridotites are distinct, with gar-based estimates being lower by 1.5–3.2 $\Delta\log fO_2$ (FMQ) (Table 1, Fig. 6), i.e. far beyond the uncertainties of both methods; both values are shown for each gar-spl peridotite on P-T- fO_2 plots in Fig. 7.

The fO_2 estimates for Baikal-Mongolian xenoliths show general correlation with T and P values (Fig. 6), with exception of SP-2 Vitim samples, which shows oxidized conditions at higher P and T. Carbon should exist in the form of graphite in the gar-peridotites and in the form of CO_2 and/or carbonates in the spl-peridotites. Altogether, this seems to imply broad redox variations on a m-cm scale. This could be possible if the lower part of the lithosphere experienced fracturing and veining accompanied by ingress of fluids with oxygen fugacity distinct from that in the wall rocks, consistent with the broad range of magmatic and fluid-related phenomena reported for the Vitim mantle (Ashchepkov, André et al, 2011; Ionov, O'Reilly et al, 1997; Litasov, Foley et al, 2000).

Shallow spinel-facies mantle is more oxidized than deep gar peridotites (aver. -0.1 vs. -2.5 $\Delta\log fO_2$ (FMQ)). For intermediate gar-spl peridotites, fO_2 estimates from spl-based oxybarometers are 1.5–3.2 $\Delta\log fO_2$ (FMQ) lower than gar-based values. These rocks are out of chemical and phase equilibrium because lithospheric heating by recent volcanism has not been compensated by slow cation diffusion. The spl-based fO_2 may be erroneous while garnet-based fO_2 provide conditions before the heating. The T (780–1100°C) and fO_2 ranges of the Vitim xenoliths overlap those of coarse garnet and spinel cratonic peridotites. However, because of a higher geothermal gradient, the deepest Vitim garnet peridotites are more reduced (by 0.5-2.0 $\Delta\log fO_2$ (FMQ)) than shallow cratonic garnet peridotites, and the “water maximum” conditions (>80% H_2O) exist in a more shallow and narrow depth range (60-85 km) than in cratonic lithosphere (100-170 km). The base of the lithospheric mantle (≥ 90 km) at 2.5 GPa and 1150°C has fO_2 of -3.0 $\Delta\log fO_2$ (FMQ), with dominant CH_4 and H_2O and minor H_2 in the fluid

2nd main conclusion. The redox state of the lithospheric mantle beneath the Baikal-Mongolia region shows important heterogeneities, with a sharp decrease in oxygen fugacity during the transition from the spinel to garnet facies peridotites: from +0.0 to -3.0 $\Delta\log fO_2$ (FMQ), respectively, in the depth range from 50 to 90 km.

Redox heterogeneities and C-O-H fluids

Oxygen fugacity in the mantle can be affected by redox equilibria of iron and different C-H species. Iron is a major element in mantle rocks, with several minerals (spl, gar, pyroxenes) containing significant amounts of Fe^{3+} (Canil, O'Neill, 1996; Woodland, Kornprobst et al, 2006), whereas carbon and hydrogen are trace components usually present at ppm levels. Therefore, mantle redox conditions are usually assumed to be defined by $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ equilibria, which in turn determine the speciation of C-O-H fluids coexisting with mantle rocks, although the amount of carbon required to balance Fe^{3+} is hard to assess and may be fairly low for olivine-rich peridotites (Blundy, Brodholt et al, 1991).

Redox equilibria of both iron and different C-H species may control oxygen fugacity in the mantle. Iron is a major element in mantle rocks, with several minerals (spl, gar, pyroxenes) containing significant amounts of Fe^{3+} (Canil, O'Neill, 1996; Woodland, Kornprobst et al, 2006), whereas carbon and hydrogen are trace components usually present at ppm levels. Mantle redox conditions are commonly assumed to be defined by $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ equilibria, which in turn determine the speciation of C-O-H fluids coexisting with mantle rocks. This is particularly relevant for the typically fertile, pyroxene- and gar-rich Vitim peridotites, even though the amount of carbon required to balance Fe^{3+} is hard to assess (Blundy, Brodholt et al, 1991).

C-O-H fluids in cratonic mantle. The results show that water is the dominant fluid species (>50%) in the lithospheric mantle beneath Udachnaya, with a maximum ($\geq 90\%$) in the depth range 100-175 km. Water fraction decreases with depth below the graphite/diamond transition boundary (Fig. 9a) as methane fraction increases. By comparison, the CO_2 fraction (or appropriate carbonates) is >10% above the EMOG/D buffer (≤ 100 km), i.e. in the shallow mantle mainly composed of spl-peridotites (Fig. 7).

Fluid speciation estimated for individual Udachnaya xenoliths generally follows the trend obtained for the 40 mW/m^2 geotherm, but shows much scatter for sheared peridotites. These rocks from the lowermost lithosphere (160-210 km) usually contain more cpx and garnet (and have higher REE abundances in these minerals) than coarse peridotites indicating that shearing was accompanied by metasomatism. Our data show that some sheared peridotites are equilibrated with C-O-H fluids containing as much as 20-45% methane, i.e. have been infiltrated by reduced asthenospheric fluids or melts originating at depths of ≥ 220 -260 km (Fig. 9a). Progressive oxidation of such fluids in the lithosphere through reaction $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}$ increases their water contents and may produce diamonds, but our samples show no evidence for water-induced “redox melting” (Foley, 2011; Taylor, Green, 1988).

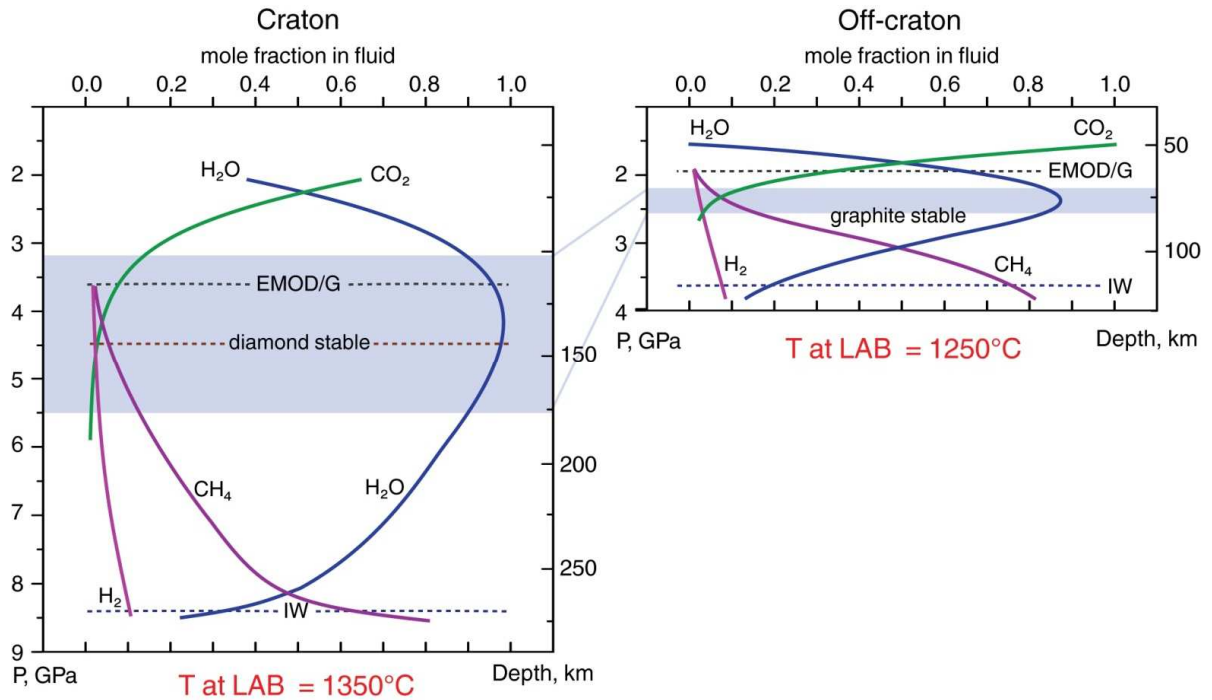


Figure 7. Hypothetical C-O-H fluid speciation (mole fractions of components in fluid) as a function of depth beneath craton and off-craton lithospheric mantle. Lines show fluid speciation along the 40 mW/m² geotherm for craton and along 65 mW/m² for off-craton. Dotted lines are P estimates for the intersection of fO_2 -pressure trends with the EMOD/G and IW buffers and the graphite/diamond transition. Shaded area shows the depth range where water is the predominant fluid species (>85-90%).

COH fluid in off-craton mantle. The speciation of hypothetical pure C-O-H fluids (i.e. mole fractions of fluid components) equilibrated with the lithospheric mantle beneath Baikal and Mongolia is estimated here. The calculations are based on computer simulations of pure fluid properties (Belonoshko, Saxena, 1992). In general, spl peridotites coexist with CO₂-rich fluids whereas gar-peridotites plot below the EMOD/G buffer in the graphite stability field (Fig. 7). Because of a higher geothermal gradient, the “water maximum” conditions in the Vitim mantle exist in a much more narrow depth range (60-85 km) than in cratonic lithosphere, e.g. 100-170 km in the central Siberian craton (Fig.7)(Goncharov, Ionov et al, 2012b). The region near the base of the lithospheric mantle (~90 km) at 2.5 GPa and 1150°C has fO_2 of -3.0 log units below FMQ, with dominant CH₄ and H₂O and minor H₂ in the fluid. If fO_2 continues to decrease with depth at the same rate, metallic iron (controlled by the IW buffer) may be stable below -4 $\Delta\log fO_2$ (FMQ) at ≤ 3 GPa and 1250°C, i.e. depths of ≤ 100 km.

3rd main conclusion. The speciation of C-O-H fluids, coexisting with the CLM rocks in the Siberian craton and the Baikal-Mongolia region, changes with depth from essentially H₂O-CO₂ at upper levels of the lithospheric mantle to H₂O-CH₄ (water-methane) at the lithosphere – asthenosphere boundary regardless of the thermal state and the thickness of the lithosphere.

INTRODUCTION

State of the art and the objectives of the thesis

Мантийные ксенолиты, которые выносятся на поверхность кимберлитовыми магмами, щелочными базальтами и их близкими аналогами, представляют исчерпывающую информацию о составе и строении литосферной мантии на момент выноса ксенолитов. Благодаря интенсивному изучению мантийных ксенолитов, начиная с середины XX века, накоплен значительный объём информации о минералогии и химическом составе верхней мантии, её термальном и редокс состоянии, характере процессов плавления, метасоматоза и деформаций в ней происходящих. Во внутриплитных континентальных обстановках литосферную мантию обычно подразделяют на мантию, подстилающую древние платформы (кратоны) и, окружающие их, более молодые, тектонически активные области. Ксенолиты мантийных пород, которые выносятся преимущественно кимберлитами в пределах древних кратонов, и щелочными базальтами в складчатых областях, показывают наличие существенных различий в строении, составе и мощности между этими двумя типами литосферной мантии.

Сохраняющееся во время выноса на поверхность, химическое равновесие между минералами мантийных ксенолитов создаёт возможность оценки распределения температур с глубиной в верхней мантии Земли. Для расчёта температур и давлений используются различные твёрдофазовые термометры и барометры, которые основаны на зависимости обмена химическими элементами между минеральными фазами в породе при различных условиях (Boyd, 1973; Brey, Köhler, 1990; Finnerty, Boyd, 1987; Glebovitsky, Nikitina et al, 2004; Nickel, Green, 1985). Наряду с температурой и давлением, фугитивность кислорода (fO_2), играет ключевую роль в процессах, протекающих в литосфере Земли – влияет на стиль физического и химического взаимодействия между отдельными частями мантии и на характер её взаимодействия с корой (Никитина, Гончаров et al, 2010; Соболев, 1964; Egger, Baker, 1982; Foley, 2011; Frost, McCammon, 2008; Wood, Bryndzya et al, 1990). Фугитивность кислорода определяет состав сосуществующих с породами мантии флюидов в системе С-О-Н, которые в свою очередь, в значительной

степени влияют на температуру солидуса мантийных пород (Кадик, 2006; Литасов, 2011; Перчук, 2000; Рябчиков, 1988; Рябчиков, 2000; Egglер, 1978; Foley, Yaxley et al, 2009; Taylor, 1985), а, следовательно, на их состав и глубину образования. Генезис мантийных пород, и степень их вовлеченности в процессы дегазации и метасоматоза, так же зависят от редокс обстановок (Кадик, 2006; Литасов, 2011; Green, Hibberson et al, 2010; Holloway, 1998; Kadik, 1997; Presnall, Gudfinnsson, 2011). На уровне составов пород и минералов, fO_2 определяет коэффициент распределения H_2O между расплавом/минералом, стабильность углеродных соединений, особенно переход от алмаза к карбонатам за счёт окисления, без существенных изменений Т-Р параметров, и оказывает влияние на содержание Fe^{3+} и OH^- компонентов в минералах, и как следствие может существенно повлиять на изменение физических свойств пород, например, электропроводности и вязкости (Frost, 1991; Frost, McCammon, 2008; Ryerson, Durham et al, 1989). Большинство исследователей, изучающих редокс состояние КЛМ, сходятся на том, что редокс состояние неоднородно под различными, по возрасту и строению, структурами земной коры и имеет тенденцию варьировать с глубиной в пределах нескольких порядков (Кадик, 2006; Симаков, 2003; Ballhaus, 1993; Ballhaus, Berry et al, 1990; Bryndzia, Wood et al, 1989; Foley, 2011; Frost, 1991; Frost, McCammon, 2008; Ionov, Wood, 1992; Wood, Bryndzia et al, 1990).

Редокс состояние КЛМ, выраженное количественно через величину fO_2 , определяется, в первую очередь, соотношением разновалентных форм железа в структуре минералов мантийных пород. Для пород литосферной мантии оценки fO_2 производится с помощью методов окисметрии, основанной на экспериментально калиброванных твёрдофазовых реакциях с участием кислорода и железосодержащих минералов (Ballhaus, Berry et al, 1991; Gudmundsson, Wood, 1995; O'Neill, Wall, 1987; Wood, Bryndzia et al, 1990). Обзор зарубежных и отечественных публикаций посвящённых редокс состоянию КЛМ изучаемых регионов (Кадик, 1988; Кадик, 1994; Кадик, Соболев et al, 1989; Литасов, 2000; Овчинников, Никитина et al, 2005; Похиленко, 2006; Ashchepkov, Pokhilenko et al, 2010; Ionov, Wood, 1992; Simakov, 2006; Sobolev, 1999) показывает наличие большого объёма информации о термальном и редокс состоянии верхней мантии.

Однако, можно отметить дефицит экспериментальных определений содержания Fe^{3+} в минералах ксенолитов, на которых основываются корректные оценки значений fO_2 . Практически полное отсутствие такого рода данных для гранатовой фации перидотитов, областей вне кратонов в целом, и Байкало-Монгольского региона в частности, и плохая изученность, в обсуждаемом ключе, разреза КЛМ под Сибирским кратоном, делают данное диссертационное исследование актуальным.

The goal of the dissertation

В настоящем диссертационной работе основной целью являлось исследование редокс состояния континентальной литосферной мантии, подстилающей центральную часть Сибирского кратона (трубка Удачная) и вулканические области Байкало-Монгольского региона (Витим, Тариат и Дариганга), выяснение масштабов вариаций фугитивности кислорода, и их связь с термальными режимами и составом С-О-Н флюида.

Objectives of the study

6. Изучить структурно-текстурные особенности, химический и модальный минералогический состав мантийных ксенолитов.
7. Определить химический состав минералов мантийных ксенолитов, с уточнением соотношения разновалентных форм железа методом Мёссбауэровской спектроскопии.
8. Рассчитать температуры и давления равновесия минеральных ассоциаций мантийных ксенолитов с помощью методов твёрдофазовых термометров и барометров; на основании этих данных, определить характер распределения температур с глубиной и мощность литосферы под изучаемыми регионами.
9. Рассчитать фугитивность кислорода равновесия минеральных ассоциаций мантийных ксенолитов с помощью твёрдофазовых оксибарометров и оценить масштабы вариаций фугитивности кислорода в вертикальном профиле литосферной мантии.

10. Оценить состав, сосуществующего с изученными породами, мантийного флюида в системе С-О-Н и определить характер вариаций его состава глубиной и связь с термальным состоянием и мощностью литосферы.

Samples and analytical methods

Для проведения настоящего исследования были выбраны включения мантийных пород из кимберлитов трубки Удачная (Далдынское поле, Восточная Сибирь) и щелочных базальтов плато Дариганга (Даригангская вулканическая область, Юго-Восточная Монголия), Тариатской впадины (Южно-Хангайская вулканическая область, Центральная Монголия) и Витимского вулканического поля (Западное Забайкалье, Южная Сибирь). Коллекция образцов мантийных ксенолитов трубки Удачная, включённых в настоящее исследование, состоит из 42 образцов гранатовых и шпинелевых перидотитов. Коллекции мантийных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная были предоставлены Д.А. Ионовым (Université Jean Monnet), И.В. Ащепковым (ИГМ СО РАН), К.Н. Егоровым (ИЗК СО РАН) и Н.В. Владыкиным (ИГ СО РАН). Коллекция образцов мантийных ксенолитов из щелочных базальтов Байкало-Монгольского региона, включённых в настоящее исследование, состоит из 37-ми образцов гранатовых (13), гранат-шпинелевых (15) и шпинелевых (9) перидотитов Витимского плато; 13 образцов гранатовых (9) и шпинелевых (4) перидотитов из вулканитов плато Дариганга; и 8-ми образцов шпинелевых перидотитов из Тариата. Образцов мантийных ксенолитов были предоставлены в разное время И.В. Ащепковым (ИГМ СО РАН), Д.А. Ионовым (Université Jean Monnet) и В.В. Ярмолюком (ИГЕМ РАН).

Материал мантийных ксенолитов, включённых в данную работу, был достаточно планомерно исследован на различных уровнях (химический состав минералов и пород, изотопно-геохимические характеристики), в предыдущих и пересекающихся проектах. В настоящем исследовании приводятся только новые данные, касающиеся составов пород и минералов образцов, для которых подобные исследования не были проведены раньше. Для всех представленных образцов приводятся оценки $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ минералов (в основном гранатов и/или шпинелей) необходимых для расчётов фугитивности кислорода и состава флюида.

Валентное состояние железа и его распределение в структуре минералов изучалось методом Мёссбауэровской спектроскопии в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН при комнатной температуре на установке "СМ-1201" с электродинамическим вибратором и постоянном ускорении. Источниками γ -излучения служил ^{57}Co в матрице Cr активностью от 50 до 30 мКи. Химический состав минералов на уровне главных элементов: оливинов, ромбических и моноклинных пироксенов, гранатов и шпинелей был определён методом SEM-EDS в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энерго-дисперсионной приставкой JED-2200.

The novel character of this work and possible applications

В работе впервые приведены систематические определения методом Мёссбауэровской спектроскопией соотношения двух- и трёхвалентного железа в структуре минералов мантийных ксенолитов из изучаемых регионов. Для литосферной мантии, подстилающей центральную часть Сибирского кратона, впервые, реконструирован полный редокс профиль для диапазона глубин от 60 до 220 км. На основании полученных данных установлена степень неоднородности редокс состояния, приведены оценки формы нахождения свободного углерода (алмаз/графит/карбонат- CO_2) и компонентов флюидной фазы (H_2O , CO_2 , CO, CH_4 и H_2). Впервые, для литосферной мантии под вулканическими областями Байкало-Монгольского региона установлено резкое изменение редокс условий при переходе от шпинелевых перидотитов к гранатовым и изменение состава флюида от H_2O - CO_2 к H_2O - CH_4 в пределах глубин 50-90 км.

Полученные данные рассматривались в контексте опубликованных ранее данных по выбранным объектам и их близким аналогам, с привлечением данных из смежных областей знаний, касающихся эволюции и строения литосферной мантии. Такой подход способствует прогрессу в понимании эволюции и специфики литосферной мантии, как на уровне отдельных объектов и их типов, так и в планетарном масштабе. Принципиальный подход к изучению ксенолитов заключался в рассмотрении каждого ксенолита как отдельного геологического тела

с индивидуальными особенностями образования и дальнейшей эволюции, а так же в использовании единого подхода при оценках T - P - fO_2 параметров, что позволило провести корректное сравнение термальных и редокс обстановок для различных типов пород и регионов. Представляемые к защите данные будут полезны при построении геодинамических реконструкций литосферы, интерпретации геофизических данных, моделировании условий и глубин генерации магм, образующихся, в том числе за счёт редокс плавления, а так же при оценках стабильности и генезиса алмазов.

The main inferences (conclusions) of this study

4. Редокс состояние литосферной мантии под центральной частью Сибирского кратона, в районе кимберлитовой трубки Удачная, характеризуется значительными латеральными вариациями на фоне общего понижения фугитивности кислорода от +1.0 до -4.0 $\Delta \log fO_2$ (FMQ) на глубинах от 70 до 220 километров.
5. Редокс состояние литосферной мантии, подстилающей территорию Байкало-Монгольского региона, характеризуется региональной и латеральной неоднородностью редокс состояния и общим резким понижением фугитивности кислорода при переходе от шпинелевых перидотитов к гранатовым с глубиной: от +0.0 до -3.0 $\Delta \log fO_2$ (FMQ), соответственно, в диапазоне глубин ~ 50-90 километров.
6. Состав С-О-Н флюида, сосуществующего с породами КЛМ Сибирского кратона и Центрально-Азиатского складчатого пояса, меняется с глубиной от водно-углекислого в верхних горизонтах литосферной мантии до преимущественно метанового на границе между литосферой и астеносферой, вне зависимости от мощности литосферы.

Acknowledgements

Автор выражает благодарность И.В. Ащепкову (ИГМ СО РАН, Новосибирск), Д.А. Ионову (Université J. Monnet, Saint-Etienne), К.Н. Егорову (ИЗК СО РАН, Иркутск), Н.В. Владыкину (ИГ СО РАН, Иркутск) и В.В. Ярмолюку (ИГЕМ РАН, Москва) за предоставленный для исследования материал мантийных ксенолитов; глубоко признателен и высоко ценит помощь научного руководителя диссертации профессора Л.П. Никитиной (ИГГД РАН) и научного руководителя совместного PhD проекта во Франции профессора Д.А. Ионова (Université J. Monnet).

Автор считает своим долгом выразить сотрудникам ИГГД РАН д.г.-м.н. Ю.Д. Пушкарёву, к.г.-м.н. М.С. Бабушкиной, Н.В. Боровкову, Н.М. Королёву, к.г.-м.н. В.А. Матрёничеву, к.г.-м.н. О.Л. Галанкиной, к.г.-м.н. П.Я. Азимову и к.г.-м.н. Д.В. Доливо-Добровольскому за их интерес и помощь при обсуждении полученных результатов, а так же администрации ИГГД РАН, в лице директора д.г.-м.н. А.Б.Вревского и заведующего лабораторией петрологии член-корр. РАН В.А. Глебовицкого, за всестороннюю поддержку работы на всех этапах её выполнения. Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам Центра изотопных исследований ВСЕГЕИ А.В. Антонову и А.К. Салтыковой за их интерес к исследованию вещества мантийных ксенолитов, а так же всем сотрудникам кафедры геологии в Университете Ж. Монне (Université J. Monnet, Saint-Etienne) во Франции, и особенно её руководителю J.-Y. Cottin и сотрудникам A. Benard, L.-S. Doucet и A. Villaros за гостеприимство, всестороннюю техническую помощь и консультации.

CHAPTER 1. General characteristics of the Earth's lithosphere

Изучение литосферной мантии Земли, безусловно, требует междисциплинарного подхода. Для понимания процессов её эволюции и взаимодействия с другими оболочками планеты, необходимо максимально чётко представлять себе имеющиеся на данный момент знания, полученные и сформированные в различных областях науки. Исследования, посвящённые изучению литосферы, очень обширны, это, с одной стороны, является признаком большого интереса исследователей, ввиду многогранности проблемы, а с другой, отражением сложности выбранного природного объекта.

Литосфера является внешней твёрдой оболочкой Земли, и включает в себя кору, континентального и океанического типа, а так же верхнюю часть мантии. Литосфера является тепловой, механической и химической границей, сложенной конечным числом литосферных плит. Литосферные плиты, перемещаясь по поверхности планеты, активно или пассивно взаимодействуют друг с другом в граничных областях, и подстилаются более горячим и менее вязким веществом нижележащей мантии, участвующим в процессах конвекции. Возраст формирования литосферы различен, в течение своей истории она может претерпевать дополнительные изменения, например процессы частичного плавления или метасоматоз (например, Глебовицкий, Никитина et al, 2009; Carlson, Pearson et al, 2005). Самые древние участки литосферной мантии подстилают древние платформы континентов (кратоны), а наиболее молодые находятся в непосредственной близости с зонами новообразования океанической коры (область срединно-океанических хребтов). Основываясь на возрасте формирования, можно выделить океаническую литосферу, возраст которой не превышает ~200 млн. лет (Condie, 1997), и три типа континентальной литосферы: архейскую, протерозойскую и фанерозойскую (например, Глебовицкий, Никитина et al, 2009; Artemieva, 2009; O'Reilly, Griffin, 2006). Физические и химические свойства этой оболочки сильно варьируют и не смотря на то, что сама концепция литосферы

достаточно проста, к ней применимы различные определения, в зависимости от того что является объектом исследования.

1.1 Seismic lithosphere

В понятиях сейсмологии, *сейсмическая литосфера*, классически определяется как вещество, пропускающее сейсмические волны на высокой скорости, и перекрывающее мантийную зону пониженных скоростей LVZ – “low-velocity zone” (Anderson, 1989). Скорость сейсмических волн должна расти с глубиной (H), в первую очередь из-за возрастающего давления (рис. 1.1a). LVZ тем не менее, является исключением из этого предположения (Foulger, 2010). В мантии,

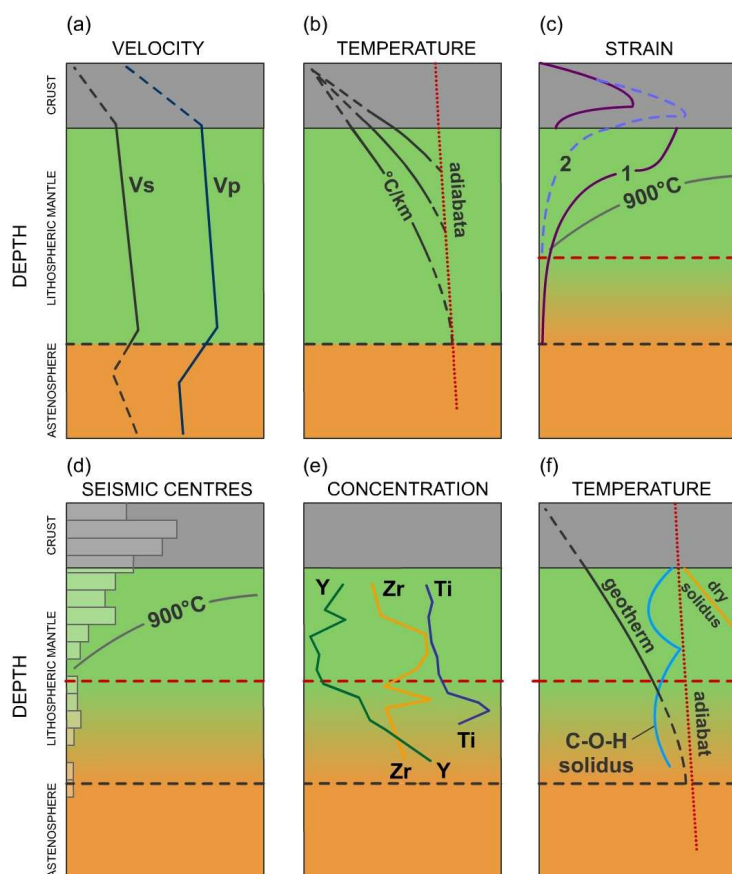


Figure 1.1. Schematic plots of the changes with the depth of physical and chemical properties of the lithosphere: (a) seismic velocity (V_p and V_s), (b) temperature at various geothermal gradients, (c) the strain of weak (1) and stable (2) lower crust, (d) the number of earthquake sources, reflecting the elasticity of the lithosphere, (e) concentration of chemical elements in minerals/rocks, and (f) peridotite solidus lines in the presence of fluid.

подстилающей современные океаны, LVZ отмечается сильным понижением скоростей S-волн, обычно на глубинах порядка 110 км, что соответствует давлению (P) примерно в 30 кбар. В мантии под стабильными частями континентов зона пониженных скоростей имеет меньшую мощность, чем под океанами, или вообще отсутствует (например, Carlson, Pearson et al, 2005; Thybo, 2006). При этом существуют некоторые доказательства того, что LVZ выражена глобально (Thybo,

2006), но основание литосферы, подстилающей континентальные области не всегда удаётся распознать (Anderson, 1989; Carlson, Pearson et al, 2005; Thybo, 2006).

Отдельного внимания требует вопрос о параметрах, влияющих на скорости распространения сейсмических волн. Изменение скоростей сейсмических волн в мантии обусловлены целым рядом факторов, но, что очень важно, изменение абсолютной температуры (T) среды имеет не самое значительное влияние. Больше всего на изменение скоростей влияет присутствие выплавок начальных степеней плавления (Foulger, 2010). Собственно увеличение доли частичной выплавки приводит к понижению скорости продольных волн существенно большему, чем увеличение температуры на 100°C , а для поперечных волн, в некоторых случаях, разница может быть существенно больше (Foulger, 2010; Thybo, Nielsen, 2009). В свою очередь, уменьшение Mg\#Ol ($\text{Mg\#} = \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ в оливине) приведёт к более существенному понижению скоростей сейсмических волн, нежели изменение температуры на 70°C (Chen, Spetzler et al, 1996).

Открытым остаётся вопрос о наличии анизотропных участков в литосферной мантии, и их вкладе в наблюдаемую сейсмическую картину. Анизотропия может быть вызвана трещинами и зонами напряжений в структуре вещества литосферы, а так же преимущественной ориентировкой заполненных магмой линз, вызванной особенностями процесса движения расплава (Kohlstedt, 2009) или ориентировкой отдельных зёрен оливина, в литосфере, образовавшейся в результате сдвиговых деформаций, связанных с движением тектонических плит. Однако до сих пор нет единого мнения о природе и масштабах анизотропии в литосферной мантии, и выяснение влияния этого эффекта на оценку мощности литосферы в данный момент представляется крайне трудной, и пока не решённой задачей (Кусков, Кронрод et al, 2011).

Всё вышеуказанное делает понятие сейсмической литосферы в некоторой степени неоднозначным.

1.2 Thermal lithosphere

С точки зрения мантийной конвекции, *термическая литосфера* обычно определяется как термический слой, через который тепло передаётся в основном за счёт теплопроводности (кондуктивный перенос тепла). За её основание принимается глубина (рис. 1.1б), на которой кондуктивная геотерма пересекается с адиабатой (обычно потенциальная температура адиабаты принимается равной 1250 - 1300°C, а градиент составляет 0.3-0.4 °C/км). Иначе говоря, если температура постепенно и непрерывно изменяется от конвектирующих внутренних частей планеты к поверхности, тогда подошва термической литосферы будет определяться глубиной, на которой температура становится близкой к разнице между температурой на дневной поверхности и температурой в подстилающей мантии (Schubert, 2001).

В зависимости от геодинамической обстановки температура с глубиной возрастает с различной интенсивностью. Обычно градиент составляет около 5-10°C/км под стабильными континентальными регионами, около 15-25°C/км для случая рифтовой долины и порой достигает 50-100°C/км в мантии под океаническими островами (Глебовицкий, Никитина et al, 2001; Carlson, Pearson et al, 2005; Pollack, Hurter et al, 1993). На величину абсолютной температуры в земных недрах влияет большое число слабоизученных факторов, и в случае обсуждения теплового состояния Земли надёжнее говорить об относительных температурах, то есть о различном термальном состоянии отдельных участков, например литосферной мантии, друг от друга.

Существуют различные подходы, позволяющие определить относительные температуры в литосфере. К методам оценки современного теплового режима относятся наблюдения величины поверхностного теплового потока на континентах и океанах (при исследованиях океанической литосферы так же применяется батиметрия). В предположении, что литосфера проводит тепло кондуктивно, зная величину поверхностного теплового потока и собственную теплогенерацию литосферы, можно рассчитать “термальную мощность”. Другими словами, поверхностный тепловой поток складывается из двух компонентов: радиогенного в

коре и мантийного, поступающего из мантии к подошве коры. Данный подход имеет ряд ограничений, к ним относятся: неопределённость по отношению к объёму теплогенерации за счёт радиоактивного распада и неравномерное распределение точек наблюдения по поверхности планеты (например, Roupinet, Arndt et al, 2003; Rudnick, 1998). Чувствительность измерения теплового потока уменьшается с уменьшением возраста и, соответственно, мощности литосферы (Shapiro, 2004). В случае разогрева астеносферы на несколько сотен градусов, при мощности литосферы в несколько десятков километров, потребуется порядка 100 млн. лет, чтобы поверхностный тепловой поток изменился на несколько мВт/м², к тому же такие изменения близки к собственной чувствительности метода (Foulger, 2010).

Другим подходом к оценке термального режима литосферы является метод инверсии скоростей сейсмических волн в температурные профили с учётом петролого-геохимических и теплофизических ограничений на состав и свойства вещества мантии (например, Кусков, Кронрод, 2006; Кусков, Кронрод et al, 2011; Shapiro, 2004). Однако, мощность и тепловой режим литосферы, оцениваемые таким образом, зачастую не согласуются с данными по тепловому потоку и оценками, полученными при изучении минералов глубинных ксенолитов (например, Кусков, Кронрод et al, 2011).

К наиболее широко используемым методам оценки теплового состояния литосферы относится метод определения температуры и давления минеральных равновесий в мантийных ксенолитах. Т и Р в литосферной мантии, обеспечивают достаточно высокую скорость диффузии химических элементов между минералами (например, Brey, Köhler, 1990; Carlson, Pearson et al, 2005; Pearson, Canil et al, 2003, и ссылки в них). Следовательно, породообразующие минералы мантийных пород имеют составы, которые отвечают химическому равновесию между фазами при определённых температурах и давлениях. Некоторые процессы обмена элементами между минералами чувствительны к перепадам температур, другие чувствительны к давлению (Brey, Köhler et al, 1990; Finnerty, Boyd, 1987; Nimis, Grütter, 2010). Так как мантийные ксенолиты выносятся на поверхность, а, следовательно, и остывают, очень быстро, то химическое равновесие между минералами

сохраняется. При наличии некоторого числа образцов ксенолитов из одного вулканического центра, с помощью методов термобарометрии, возможно восстановить температурный профиль для всего диапазона глубин, с которого были вынесены ксенолиты. Оценив, таким образом, как температура в литосферной мантии меняется с глубиной, можно определить её мощность, по пересечению полученной геотермы с адиабатой, как и в случае выше описанных методов. Обычно ошибки определения не превышают 3-5 кбар для барометров и первых десятков градусов для термометров (Pearson, Canil et al, 2003). Вероятно, что некоторая часть ошибок связана с неучётом соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в исследуемых минералах при калибровке Fe-Mg обмена (Canil, O'Neill, 1996).

1.3 Mechanic lithosphere

Так как прочность силикатов напрямую связана с температурой, *механическая литосфера* определяется как вещество, которое находится выше определённой изотермы и эффективно отделено (механически) от подстилающей конвектирующей мантии на протяжении всей своей геологической истории (рис. 1.1в). Значение этой изотермы можно принять равным 800-900°C, поскольку

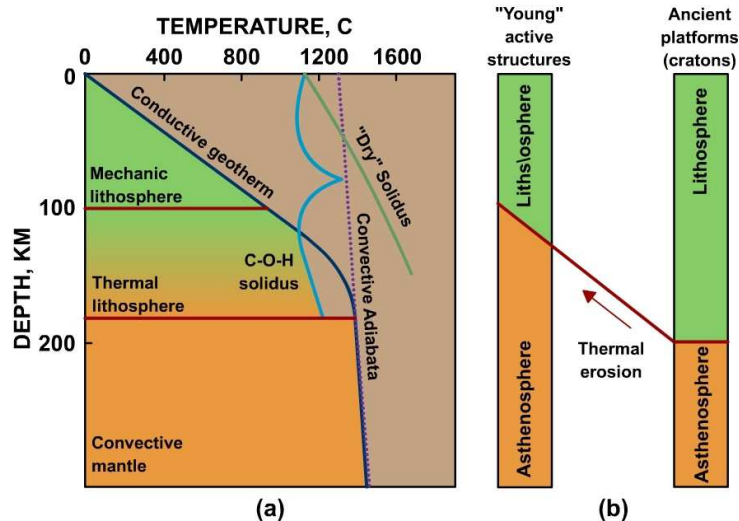


Figure 1.2. Illustration of the mechanical lithosphere, asthenospheric mantle and thermal boundary layer (a) and change of lithosphere thickness by thermal erosion (b). Adapted figure, originally from (McKenzie, Bickle, 1988).

порода, состоящая преимущественно из оливина, находясь при более низких температурах, не может быть деформирована больше, чем на 1 % за 100 млн. лет (Schubert, 2001). Таким образом, можно выделить верхний слой, который не принимает участия в процессах конвекции, и подстилается нижней частью термальной литосферы (McKenzie, Bickle, 1988), которая при некоторых

обстоятельствах, например термическая эрозия, может становиться нестабильной и принимать участие в процессах конвекции (рис. 1.2).

Ввиду своей устойчивой жёсткости, литосфера деформируется под воздействием вертикальных нагрузок (Watts, 2001). При таком подходе литосфера должна рассматриваться как упругая плита. Мощность такого рода плиты является одним из ключевых параметров определяющих её прочность, а в предположение полной упругости (т.е. вся литосфера является эластичной), она должна совпадать с мощностью механической литосферы. Показателем мощности такого рода литосферы может являться изменение количества очагов землетрясений в литосфере (рис. 1.1г). В целом, такой подход к определению литосферы, используют при обсуждении нагрузки, которую испытывает слой, подвергшийся деформации, и в принципе мощность такой литосферы может быть выражена через зависимость мощности “упругой” литосферы от её кривизны (т.е. реологии) при пересчёте на её механическую мощность.

1.4 Petrologic-geochemical lithosphere

Основная часть состава литосферной мантии может быть определена, в широком смысле, как перидотит, но тектономагматические процессы, характерные для различных участков литосферы, могут значительно изменять его средний состав, приводя мантию к неоднородному состоянию. Существует множество доказательств высокой степени неоднородности химического состава мантии, как в вертикальном, так и в горизонтальном срезе, такие данные были получены при изучении мантийных ксенолитов и проявлений вулканизма (Глебовицкий, Никитина et al, 2009; Anderson, 2006; Boyd, Pokhilenko et al, 1997; Griffin, O'Reilly et al, 1998; Hawkesworth, Kempton et al, 1990; Ionov, Doucet et al, 2010; Kopylova, Russell, 2000; Walter, 2003; Yu, O'Reilly et al, 2003).

Если механическая литосфера действительно изолирована от гомогенизации, происходящей при конвекционном перемешивании, тогда она должна накапливать и сохранять различные геохимические и изотопные метки в течение более длительного времени, нежели нижележащая мантия. И хотя проверка этой гипотезы началась относительно недавно и связана в первую очередь с развитием

аналитических методов, уже сейчас достаточно чётко показана её правдоподобность как для мантии, подстилающей континенты, так и океаническую кору. А ввиду того, что континентальная литосфера обычно древнее, такие геохимические и изотопные признаки выражены более отчётливо под континентами. В работе (Griffin, O'Reilly et al, 1999) например, показано, что граница между астеносферой и литосферой (LAB) в районах развития континентальной коры может быть определена как максимальная глубина, с которой выносятся гранаты с низкими содержаниями Y (< 10 ppm),

характеризующими обеднённую литосферу.

Используя термобарометрические инструменты, авторы этой работы определили что геохимическая LAB соответствует температуре в 1250 - 1300°C, что указывает на тесную связь с термальной литосферой.

Используя термобарометрические инструменты, авторы этой работы определили что геохимическая LAB соответствует температуре в 1250 - 1300°C, что указывает на тесную связь с термальной литосферой.

В терминах геохимии литосферную мантию, так же можно разделить на “обеднённую” и “обогащённую”.

Эти понятия обычно используются, чтобы описать степень, в которой состав перidotита был изменён в результате частичного плавления. С точки зрения содержания главных элементов, это означает, что, например, кальций и алюминий при плавлении легко удаляются из твёрдой фазы (т.е. эти элементы несовместимы), а магний выборочно остаётся в твёрдом остатке (рестите), является совместимым элементом. Железо, в случае относительно низкобарического безводного плавления, в равной степени разделяется между жидкой и твёрдой фазой, что приводит к небольшому, при давлениях > 3 ГПа, содержание железа в рестите уменьшается по мере увеличения изменению содержания железа при широких

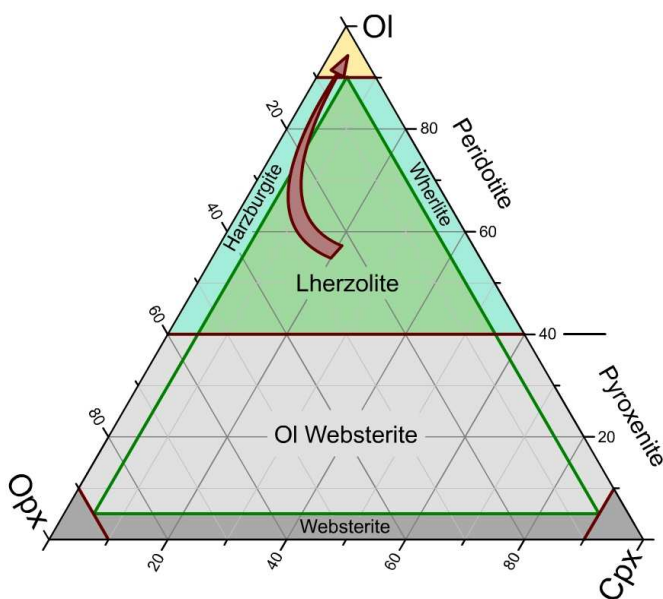
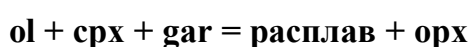


Figure 1.3. Triangular diagram of modal mineral composition of peridotite. The arrow indicates the trend of changes in the composition of residue caused by polybaric melting (Herzberg, 2004).

вариациях содержания магния в рестите. Однако степени экстракции расплава (например, Herzberg, 2004; Pearson, Canil et al, 2003). Таким образом, отношения элементов Al, Ca, Mg и Fe, как правило, используются для количественной оценки степени истощения перидотитов.

С минералогической точки зрения, процесс обеднения будет выражен уменьшением количества минералов: клинопироксена и граната (для гранатовых перидотитов), которые содержат большую часть несовместимых элементов, через реакцию, предложенную в работе (Walter, 2003):



Количество ортопироксена в породе уменьшается с увеличением степени плавления, как результат осуществляется переход от лерцолита (Ol+Orx+Cpx+Grt или Spl (шпинель)) к гарцбургиту (Ol+Orx) и вплоть до дунитового минерального состава, при котором порода в основном состоит из оливина (рис. 1.3).

Систематическое обеднение клинопироксеном, глиноземистыми фазами (плагиоклазом, шпинелью или гранатом) и несовместимыми редкими элементами, установленное для океанической и континентальной верхней мантии, прямо указывает на то, что плавление и последующее удаление расплава является основной причиной её петролого-геохимической неоднородности (Глебовицкий, Никитина et al, 2009; Herzberg, 2004; Walter, 2003).

В предположении присутствия некоторого количества летучих компонентов (в основном CO₂, H₂O и CH₄) в составе верхней мантии, литосферу можно определить как глубину, на которой пересекается изолиния температуры верхних частей мантии с линией солидуса перидотита в присутствии летучих компонентов (рис.1e). Точка плавления перидотита определяется экспериментально (Dasgupta, Hirschmann, 2006; Foley, Yaxley et al, 2009; Green, 1973; Taylor, Green, 1988; Wyllie, 1978) в присутствии определённого количества флюида или водосодержащих минералов, например амфибола (магнезиальный паргасит) (Green, Hibberson et al, 2010), а также флогопита и карбонатов (Wyllie, 1978). Так как на глубинах, соответствующих нижней границе петрологической литосферы, должны

присутствовать небольшие порции частичных выплавок, нижняя граница петрологической литосферы должна совпадать с началом зоны пониженных скоростей LVZ (рис. 1.1a). В ситуации с нижней границей стабильности паргасита такое соответствие наблюдается в основном для литосферы, подстилающей океаническую кору. При возрасте > 80 млн. лет, основание петрологической литосферы, в соответствии с положением линии солидуса предложенного в работе Грина (Green, 1973), будет находиться на глубине примерно 80 – 95 км. В литосфере под континентами ситуация практически обратная. В континентальных областях с мощностью термальной литосферы > 200 км петрологическая литосфера вовсе не имеет нижней границы, а при термальной мощности между 120 – 150 км, петрологическая литосфера не мощнее 100 км (Green, Hibberson et al, 2010).

Индикатором границы литосфера-астеносфера может служить редокс состояние мантии, которое связано с флюидным режимом литосферы. Например, плавление перидотитов в присутствии CO_2 будет ограничено областью стабильности углерода в форме газа. Ниже этой границы углерод будет присутствовать преимущественно в виде метана и/или свободного углерода в зависимости от редокс потенциала среды (Foley, 2011). При таких условиях уже возможно нахождение железа в самородной форме (Ballhaus, Frost, 1994; Frost, McCammon, 2008; Rohrbach, Ballhaus et al, 2007), и, соответственно, кислородная буферная реакция IW (железо-вюстит) будет маркировать границу LAB при пересечении с трендом изменения фугитивности кислорода с глубиной.

CHAPTER 2. Physical and chemical parameters of the lithospheric mantle (literature review)

2.1 State-of-the-art of heterogeneity of the thermal and redox state of the lithospheric mantle (mantle xenoliths studies)

Фрагменты мантии Земли периодически выносятся на поверхность вулканическими породами. Термин “мантийные ксенолиты” или “мантийные нодули” используют для обозначения пород и минеральных включений предположительно мантийного происхождения, которые обнаруживают во вмещающих породах вулканического происхождения (Pearson, Canil et al, 2003). Классификация мантийных ксенолитов, и соответственно, изучаемых по ним участков литосферной мантии, осуществляется по нескольким признакам:

- тип земной коры, континентальная или океаническая, к которой приурочена вмещающая ксенолиты порода.
- тип (состав) вмещающей породы: например, щелочные базальты, нефелиниты и мелилититы, лапрофиры и лампроитов, кимберлитов (Pearson, Canil et al, 2003).
- геологическая позиция и/или геодинамическая обстановка, в которой образовалась вмещающая порода.

В случае континентальной коры, можно говорить о ксенолитах приуроченных к древним, стабильным частям континентов – кратонам, а так же к обрамляющим их, более молодым, чаще всего протерозойского возраста, складчатым областям (Nixon, 1987). К областям с наиболее тонкой литосферой, подстилающей континентальную кору можно отнести проявления магматизма, связанные с развитием рифтовых структур. В этих областях ксенолиты выносятся с ещё меньших глубин обычно до 100-120 км (Ionov, 2002). Вулканические породы содержащие разнообразные мантийные ксенолиты встречаются так же в обстановках океанической коры, на вулканических островах и океанических плато (Pearson, Canil et al, 2003). Отдельно отмечают ксенолиты из мантии,

подстилающей зоны субдукции коры, представляющие участки так называемого “мантийного клина” (McInnes, Cameron, 1994).

Безусловно, отдельного рассмотрения требует внутренняя классификация мантийных ксенолитов, основанная на их химическом и минеральном составе, но при этом не связанная с составом вмещающей породы и геодинамической обстановкой. Хотя, стоит отметить, что подобные корреляции всё же существуют, но являются малоинформативными из-за большого количества исключений и перекрытий с близкими категориями. Так как объектом исследований данной работы являются перидотитовые ксенолиты из верхней мантии, подстилающей континентальной структуры коры, дальнейшее обсуждение будет касаться только указанной разновидности мантийных пород и типа литосферы.

Как уже отмечалось выше, породы ксенолитов ультраосновного состава можно разделить по их минеральному составу в тройной системе оливин-ортопироксен-клинопироксен (рис. 1.3). Если к минеральному составу породы добавить тип структуры, состав породообразующих и акцессорных минералов и условия кристаллизации, можно получить достаточно подробную классификацию ксенолитов перидотитов. Последнее, подобное обобщение сделано в работе (Pearson, Canil et al, 2003), где автор помимо разнообразных перидотитов, выделяет так же включения пироксенитов и эклогитов. В основу разделения положено следующее: мантийные ксенолиты делятся, в первую очередь, на приуроченные к кимберлитовому магматизму (кратоны и их обрамление); и на ксенолиты из внекратонических областей (молодые складчатые структуры), вынесенные на поверхность щелочными базальтами или их близкими аналогами. Последующее деление осуществляется в основном по химическому и минеральному составу породы, а так же по петрографическим признакам и условиям кристаллизации, например, выделяются крупнозернистые богатые магнием низкотемпературные перидотиты, которые являются наиболее распространённой группой ксенолитов из кимберлитов. Далее, внутри группы, ксенолиты делятся исходя из состава акцессорных минералов, то есть в обозначенном выше типе ксенолитов дополнительно выделяются породы, содержащие безкальциевый гранат (высокохромистый пироп; кноррингит) и породы, в составе которых наблюдается

хромистая шпинель. Всего автором выделяется 13 различных типов ксенолитов встречающихся в кимберлитах и родственных породах и 5 типов для случая базальтового магматизма (Pearson, Canil et al, 2003).

2.1.1 Thermal state of the lithospheric mantle

Как уже отмечалось выше, сохраняющееся во время выноса на поверхность, химическое равновесие между минералами мантийных ксенолитов создаёт возможность оценки распределения температур с глубиной в верхней мантии Земли. Для расчёта температур и давлений используются различные твёрдофазовые термометры и барометры (например, Глебовицкий, Никитина et al, 2001; Никитина, 1994; Хильтова, 1997; Brey, Köhler, 1990; Glebovitsky, Nikitina et al, 2004; Nickel, Green, 1985; Taylor, 1998), которые основаны на зависимости обмена химическими элементами между минеральными фазами в породе при различных условиях.

Термобарометрия мантийных ксенолитов стала одним из самых значимых и плодотворных разделов в изучении вещества верхней мантии, начиная с работы Ф. Бойда (Boyd, 1973). Данные, полученные с помощью термобарометрии, позволяют оценить глубинный интервал и минимальную мощность литосферы, опробованную вулканической породой, однако ввиду того, что ксенолиты представляют собой случайную выборку, может быть представлен не весь интервал глубин. Данные о температуре и давлении, при которых было достигнуто равновесия между минералами, позволяют пространственно разделить ксенолиты в соответствии с их структурой и составом. Например, для кратонической мантии принято выделять низкотемпературные ($<1100^{\circ}\text{C}$) и высокотемпературные ($>1100^{\circ}\text{C}$) разновидности ксенолитов (Boyd, 1989; Boyd, Mertzman, 1987), которые соответствуют механической и термальной типам литосферы (рис. 1.2). Оценки давления и, следовательно, глубины, позволяют оценить масштабы неоднородности химического и минерального состава (Pearson, Canil et al, 2003). Чаще всего закономерность изменение температуры с глубиной рассматривается как палеогеотерма, связанная по возрасту с моментом выноса ксенолитов на поверхность или последним тектономагматическим событием в регионе.

Всего насчитывается порядка 3500 проявлений вулканизма, содержащих мантийные ксенолиты. Впервые попытка обобщить их местоположение и природу образования была предпринята в коллективной монографии под редакцией Никсона в 1987 году (Nixon, 1987). При попытке обобщить и структурировать знания по такому большому числу объектов непременно будут возникать разного рода исключения, но, несмотря на это, можно выделить общие черты в термальном состоянии континентальной мантии, подстилающей геологические структуры в различных геодинамических обстановках.

Наиболее “холодная” мантия наблюдается под стабильными частями кратонов: температура на глубине 100 км составляет 750 – 900°C (Finnerty, Boyd, 1987). В целом, такое распределение тепла в мантии характерно для большинства

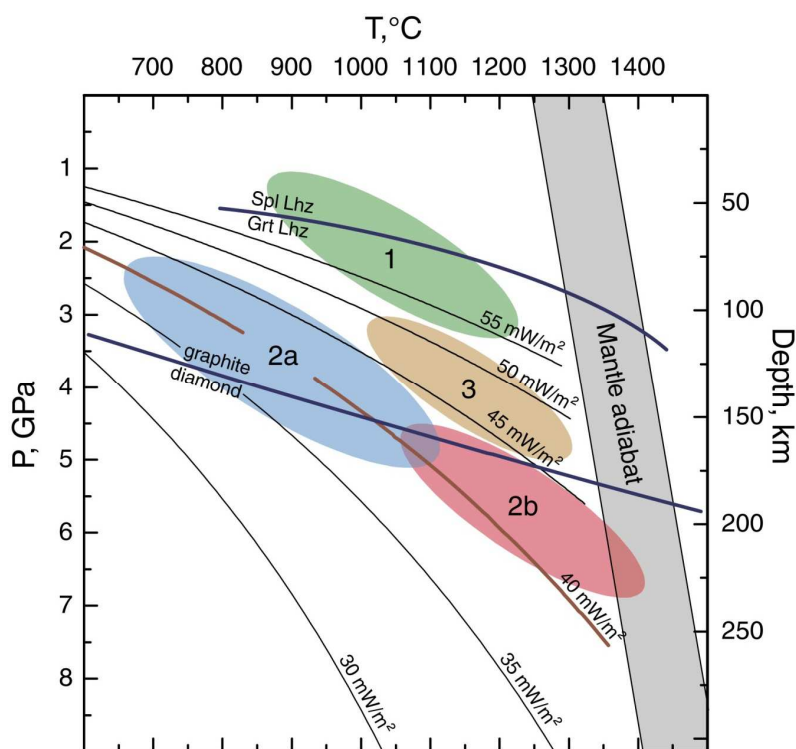


Figure 2.1. P - T diagram for mantle xenoliths from CLM. Also shown curves of the conductive geotherm (Pollack, Chapman, 1977), the transition line of spinel lherzolite (Spl-Lhz) in garnet lherzolite (Grt-Lhz) in the system CMAS (Klemme, O'Neill, 2000) and graphite-diamond equilibrium (Holland, Powell, in 1998). Generalized fields for xenoliths from different regions: 1 - tectonically active regions (off-craton), 2 - cratons (2a - low-T and 2b - high-T xenoliths), 3 - circum-craton.

архейских кратонов (Никитина, 1994; Хильтова, 1997; Glebovitsky, Nikitina et al, 2004; Ionov, Doucet et al, 2010; Kopylova, Russell et al, 1999; Pearson, Canil et al, 2003; Rudnick, Nyblade, 1999). Однако чуть более “теплую” геотерму (рис. 2.1, поле 3) можно наблюдать для стабильных участков коры протерозойского возраста, например протерозой северной части Австралии (Jaques, Chappell, 1990) и протерозойские блоки литосферы вокруг южно-африканских кратонов (Никитина, 1994; Boyd, Pearson et al, 2004; Glebovitsky, Nikitina et al, 2004). Тектонически

активные области континентов характеризуются тепловым режимом отличным от областей с более древними структурами коры, температура с глубиной растёт быстрее и достигает 1100°C при давлении 30 кбар, что соответствует глубине 100 км, т.е. на $200 - 300^{\circ}\text{C}$ больше, чем на той же глубине в мантии под кратонами, например ксенолиты из базальтов Центрально-африканского рифта (Lee, Rudnick, 1999). Ещё более горячая мантия наблюдается под молодыми структурами континентальной коры, испытавшими позднюю тектономагматическую активизацию – чаще всего кайнозойского возраста, в качестве примера обычно приводят вулканы Байкало-Монгольской области, данные полученные для этих образцов соответствуют $1100 - 1250^{\circ}\text{C}$ на глубине 80 км (Ionov, 2004; Ionov, Ashchepkov et al, 1993). Подобного деления придерживаются и авторы, которые разделяют КЛМ по возрасту последнего тектономагматического события в регионе (например, O'Reilly, Griffin, 2006). КЛМ в таком случае делится на три типа: Архон, Протон и Тектон. Тепловой режим в литосферной мантии типа Архон соответствует поверхностному тепловому потоку в $35-45 \text{ мВт/м}^2$. Такая литосфера имеет мощность порядка 180-240 км и соотносится со стабильными частями кратонов (рис. 2.1, поля 2а и 2б), возраст активизации >2.5 млрд. лет. Протон характеризуется мощностью литосферы в 150 – 180 км, с активизацией в период от 2.5 до 1.0 млрд. лет, тепловой режим в таком типе верхней мантии, наблюдается в регионах с корой складчатых структурах протерозойского возраста, обрамляющей архейские кратоны (рис. 2.1, поле 3). Важно отметить, что высокотемпературные ксенолиты из кимберлитов кратонической мантии (рис. 2.1, поле 2б) будут ближе к литосфере типа Протон, то есть более горячей, нежели архейская литосфера, что указывает на чувствительность химического равновесия между минералами к изменению температуры и давлению (Carlson, Pearson et al, 2005), обусловленному тектономагматической активизацией региона. Даже несмотря на то, что скорость такой реакции может измеряться первыми сотнями млн. лет (Nyblade, 1999). Молодая и горячая литосфера, обозначаемая Тектон, имеет границу между литосферой и астеносферой на глубине 100-140 км, и вплоть до 60 км в случае рифтовой долины (O'Reilly, Griffin, 2006). Активизация в таком случае датируется процессами моложе одного миллиарда лет, а P-T условия соответствуют повышенному тепловому потоку ($> 60 \text{ мВт/м}^2$).

Наряду с этим существует ещё один подход к классификации термального режима КЛМ, предложенный в работе В. А. Глебовицкого с соавторами (Glebovitsky, Nikitina et al, 2004). В работе предлагается следующее деление, основанное на типе и возрасте формирования, но не активизации, структуры континентальной коры. Авторы выделяют архейские кратоны, докембрийские складчатые пояса и позднедокембрийские и фанерозойские структуры. Так как в большинстве случаев время активизации согласуется с возрастом формирования структуры, например кимберлитовый магматизм на древних кратонах почти всегда древнее базальтового магматизма в обрамляющих кратоны складчатых поясах и тем более молодых рифтах, то описанные подходы чаще всего совпадают друг с другом.

2.1.2 Redox state of the lithospheric mantle

Фугитивность кислорода (fO_2), наряду с температурой и давлением, играет ключевую роль в процессах, протекающих в литосфере Земли – влияет на стиль физического и химического взаимодействия между отдельными частями мантии и на характер её взаимодействия с корой (Соболев, 1964; Eggler, Baker, 1982; Foley, 2011; Frost, McCammon, 2008; Wood, Bryndzya et al, 1990). Состав сосуществующих с породами мантии флюидов в системе С-О-Н, который так же может контролироваться активностью кислорода в системе, сильно влияет на температуру солидуса мантийных пород (Кадик, 2006; Литасов, 2011; Перчук, 2000; Рябчиков, 1988; Рябчиков, 2000; Eggler, 1978; Foley, Yaxley et al, 2009; Taylor, 1985). Следовательно, и состав магм, их генезис, и степень вовлеченности в процессы дегазации и метасоматоза, отчасти зависят от редокс обстановки (Кадик, 2006; Литасов, 2011; Green, Hibberson et al, 2010; Holloway, 1998; например, Kadik, 1997; Presnall, Gudfinnsson, 2011). На уровне составов пород и минералов, fO_2 определяет коэффициент распределения H_2O между расплавом/минералом, стабильность углеродных соединений, особенно переход от алмаза к карбонатам, за счёт окисления, без существенных изменений Т-Р параметров, а так же оказывает влияние на содержание Fe^{3+} и OH^- компонентов в минералах, и как следствие изменяет свойства электропроводности и вязкости (Frost, 1991; Frost, McCammon, 2008; Ryerson, Durham et al, 1989).

На сегодняшний день существует несколько обзорных публикаций, посвящённых окислительно-восстановительному или редокс (от англ. redox –

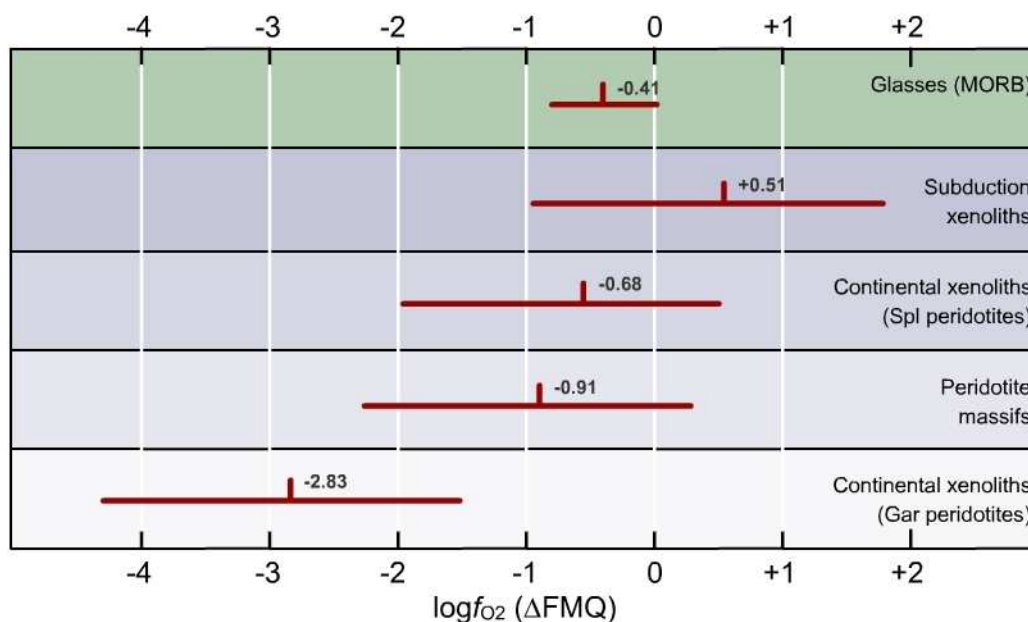


Figure 2.2. Variations of the oxygen fugacity (range and mean values) relatively to the FMQ, in the lithospheric mantle of different geodynamic settings. Adapted figure, originally from (Frost, McCammon, 2008), with additions from (Foley, 2011).

reduction – oxidation) состоянию мантии Земли (Кадик, 2006; Симаков, 2003; Ballhaus, 1993; Ballhaus, Berry et al, 1990; Bryndzia, Wood et al, 1989; Foley, 2011; Frost, 1991; Frost, McCammon, 2008; Wood, Bryndzia et al, 1990). Большинство исследователей сходятся в одном – редокс состояние литосферной мантии Земли неоднородно под различными, по возрасту и строению, структурами земной коры и имеет тенденцию варьировать с глубиной в пределах нескольких порядков. Значения fO_2 обычно приводят в логарифмических единицах относительно некоторой буферной реакции, обычно FMQ (фаялит-магнетит-кварц) или IW (железо-вюстит).

Оценку активности кислорода в литосферной мантии производят несколькими способами. Редокс состояние океанической литосферной мантии изучают по отношению $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ к общему количеству железа в вулканических стёклах базальтов срединно-океанических хребтов (например, Bezos, Humler, 2005). Фугитивность кислорода океанической мантии характеризуется значениями -0.41 ± 0.43 лог. ед. (рис. 2.2), такие расчёты производятся на основе

эмпирических калибровок, исходя из $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ и мольной доли окислов (Frost, McCammon, 2008).

Для континентальной литосферной мантии оценка fO_2 производится на основе кислородной термобарометрии, в случае твердофазных реакций с участием кислорода. Существует несколько реакций такого рода, экспериментально калиброванных в нескольких работах (Ballhaus, Berry et al, 1991; Gudmundsson, Wood, 1995; O'Neill, Wall, 1987; Wood, Bryndzuya et al, 1990), для перидотитовых ксенолитов из КЛМ применяют оксибарометры для шпинелевых и гранатовых перидотитов. Шпинелевые перидотиты формируют верхнюю часть литосферной мантии до глубин 60 км, а в случае высоких содержаний хрома могут наблюдаться и на больших глубинах. Обычно в валовом составе Spl-перидотитов содержится Fe_2O_3 около 0.1-0.3 вес. % ($Fe^{3+}/\Sigma Fe \sim 1\%-3\%$). В различных тектонических обстановках, шпинелевая фация перидотитов соответствует редокс состоянию от +2 до -2 лог. ед. относительно FMQ (рис. 2.2). Обстановки в зонах субдукционных окраин представляются наиболее окисленными, а наиболее восстановительные условия показывает оксибарометрия Spl-перидотитов офиолитовых комплексов (Woodland, Kornprobst et al, 1996; Woodland, Kornprobst et al, 2006). Наиболее вероятным объяснением достаточно широких вариаций fO_2 в которых существуют эти породы, является повышение активности кислорода в результате метасоматоза с добавлением Fe_2O_3 , CO_2 или карбонатов в систему (Frost, McCammon, 2008). Однако анализ содержания лёгких РЗЭ чаще всего не обнаруживает корреляций между fO_2 и модальным или скрытым метасоматозом (Ionov, Wood, 1992; Woodland, Kornprobst et al, 1996), при этом в указанных выше работах, наиболее окисленные образцы содержат амфиболы. Значимые корреляции между редокс режимом и характером содержания РЗЭ в минералах перидотитов показаны в нескольких недавних работах (Creighton, Stachel et al, 2010; Creighton, Stachel et al, 2009; Goncharov, Ionov et al, 2012a), но очевидно, что представленная зависимость осложнена дополнительными процессами. В свою очередь, степень парциального плавления, которая находит отражение в содержании главных элементов в породе, так же не обнаруживает значимой корреляций со значениями fO_2 (Ionov, Wood, 1992). При допущении понижения активности кислорода с глубиной (0.7 лог. ед. на

1 ГПа) (Ballhaus, Frost, 1994), тот факт, что океаническая мантия характеризуется более восстановленными условиями, f_{O_2} на 1.0 лог. ед. ниже, чем в континентальной мантии на той же глубине, можно объяснить тем, что историей континентальной литосферной мантии более длительная, и за время своего существования перидотиты испытывали неоднократные процессы просачивания окисленных расплавов (Ballhaus, 1993).

Породы гранатовых перидотитов выносятся на поверхность в виде ксенолитов, в основном кимберлитовыми магмами, с больших, чем Spl-перидотиты, глубин, и при этом содержат такое же количество Fe_2O_3 .

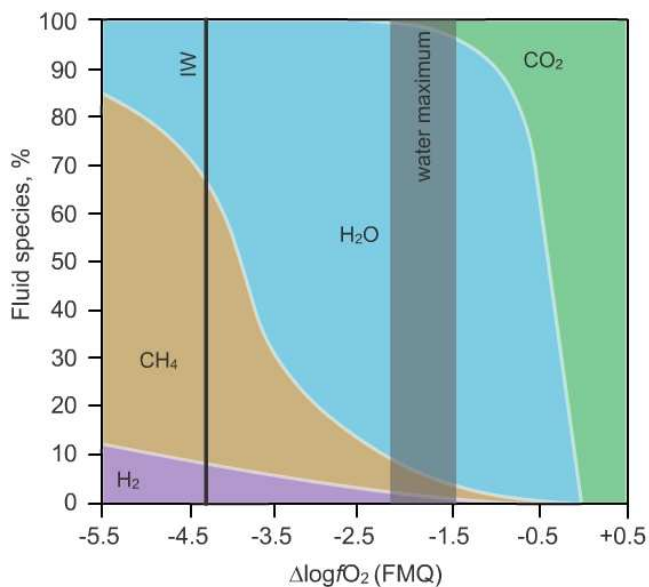


Figure 2.3. The oxygen fugacity dependence of the fluid phase composition in the upper mantle. IW - the iron-wustite buffer, "the water maximum," - range of f_{O_2} at which the water content in the fluid maximum.

Исследование редокс режима КЛМ, основанное на изучении гранатовой фации перидотитов кратонической мантии (Lazarov, Woodland et al, 2009; Luth, Virgo et al, 1990; McCammon, Kopylova, 2004; McCammon, Griffin et al, 2001; Woodland, Koch, 2003; Woodland, Peltonen, 1999) показывает понижение активности кислорода с глубиной, что указывает на более восстановленные условия в нижней части литосферы, вплоть до -4 – (-4.5) лог. ед. (рис. 2.2). При этом в некоторых публикациях (Frost, McCammon, 2008; Stagno, 2011; Woodland, Koch, 2003) активно обсуждается зависимость величины f_{O_2} от повышения давления, при фиксированном составе минеральной ассоциации гранатового перидотита. Авторы указанных работ утверждают, что отношение $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в гранате, а, следовательно, и активность скиагитового компонента ($Fe_3Fe^{3+}_2Si_3O_{12}$) в гранате, возрастает с ростом температуры и давления, но при этом любой их эффект на величину f_{O_2} ограничен

Исследование редокс режима КЛМ, основанное на изучении гранатовой фации перидотитов кратонической мантии (Lazarov, Woodland et al, 2009; Luth, Virgo et al, 1990; McCammon, Kopylova, 2004; McCammon, Griffin et al, 2001; Woodland, Koch, 2003; Woodland, Peltonen, 1999) показывает понижение активности кислорода с глубиной, что указывает на более восстановленные условия в нижней части литосферы, вплоть до -4 – (-4.5) лог. ед. (рис. 2.2). При этом в некоторых публикациях (Frost,

меняющимся с глубиной объёмным эффектом реакции на которой основан оксибарометр (Stagno, 2011).

Положение точки плавления перидотита и других ультраосновных пород, присутствующих в мантии, как показывают экспериментальные данные, чрезвычайно восприимчиво к присутствию даже небольшого количества летучих компонентов, таких как H_2O , CO_2 и CH_4 (Dasgupta, Hirschmann, 2006; Foley, 2011; Green, 1973; Taylor, Green, 1988; Wyllie, 1978). Термин “редокс плавление” был предложен У. Тэйлором (Taylor, 1985) для объяснения плавления, вызванного повышением активности воды в системе как результат окисления восстановленных форм флюида с выделением твердых форм углерода. Однако ещё ранее эта идея была впервые высказана П. Уилли (Wyllie, 1980). В своей работе автор отмечает, что частичное плавление может быть вызвано в равной степени, как повышением температуры, так и увеличением фугитивности кислорода. Позднее к этой концепции был добавлен другой механизм плавления, который осуществляется, в более окисленных, верхних горизонтах мантии. В этом процессе происходит понижение температуры плавления за счёт добавления CO_2 в результате окисления углерода до карбонатной формы. Температура плавления перидотита в присутствии H_2O и CO_2 совместно, ниже таковой в случае наличия либо CO_2 , либо H_2O отдельно. Наряду с этим важна роль присутствия эклогитовых и пироксенитовых комплексов, отличных от перидотитового состава, при процессах плавления в мантии (Foley, 1992; Pertermann, Hirschmann, 2003; Sobolev, Hofmann et al, 2007; Sobolev, Hofmann et al, 2005); тем не менее, эффект фугитивности кислорода на плавление этих компонентов до сих пор слабо изучен (Foley, 2011). Зависимость соотношения составных частей флюида в верхней мантии Земли от фугитивности кислорода, показывает, что состав летучих компонентов сильно варьирует при изменении редокс потенциала в пределах 5 – 6 лог. ед. (рис. 2.3). В относительно окисленных обстановках, характерных для верхних горизонтов КЛМ ($fO_2 \sim$ от -1.5 до 0.5 лог. ед. относительно FMQ) в составе сосуществующего с перидотитами флюида будут преобладать H_2O и CO_2 в различных пропорциях. При этом при фугитивности кислорода в 1.5 лог. ед. флюид будет характеризоваться, так называемым, водным максимумом, ширина которого (диапазон fO_2) сильно

зависит от давления. Например, при давлении 3 ГПа водный максимум будет сохраняться при колебании значений fO_2 в пределах одной лог. ед., а при давлении в 5 ГПа это диапазон увеличится в два раза (Foley, 2011). При повышении активности кислорода в верхних частях мантии, состав флюида будет становиться более насыщенным двуокисью углерода, доля CO_2 практически лавинообразно увеличится до максимальных значений при повышении fO_2 на 1 – 1.5 единицы (рис. 2.3), что может вызывать значительное понижение температуры линии солидуса перидотита. Как известно, вариации fO_2 такого масштаба установлены для КЛМ в диапазоне глубин до 100 – 130 км (Никитина, Гончаров et al, 2010; Goncharov, 2008; Ionov, Wood, 1992; Luth, Virgo et al, 1990; Nasir, Al-Sayigh et al, 2006). Далее с глубиной, в случае КЛМ под кратонами, как показали многочисленные исследования гранатовых перидотитов из кимберлитов (Creighton, Stachel et al, 2010; Creighton, Stachel et al, 2009; Goncharov, Ionov et al, 2012a; Lazarov, Woodland et al, 2009; Luth, Virgo et al, 1990; McCammon, Kopylova, 2004; McCammon, Griffin et al, 2001; Woodland, Koch, 2003) активность кислорода будет понижаться, вплоть до появления самородного железа, редкие включения которого установлены в алмазах (Jacob, 2004). Поэтому положение IW буфера, вероятно, является своеобразной границей между литосферой и астеносферой под древними кратонами. При мощности такого рода литосферы в 250-280 км, что соответствует давлению в 7 – 7.5 ГПа при температуре 1300 – 1350°C, на её нижней границе редокс состояние будет отвечать IW буферу, примерно – 5 лог. ед. Состав флюидной фазы в таких условиях будет представлен смесью H_2O и CH_4 (рис. 2.3) с добавлением небольших порций H_2 , и возможно C_2H_6 (Zhang, 2006).

В своей последней работе С. Фолей (Foley, 2011) предложил для рассмотрения два вида редокс плавления, возможных в литосферной мантии Земли (рис. 2.4). В первую очередь, это водное редокс плавление (HRM – hydrous redox

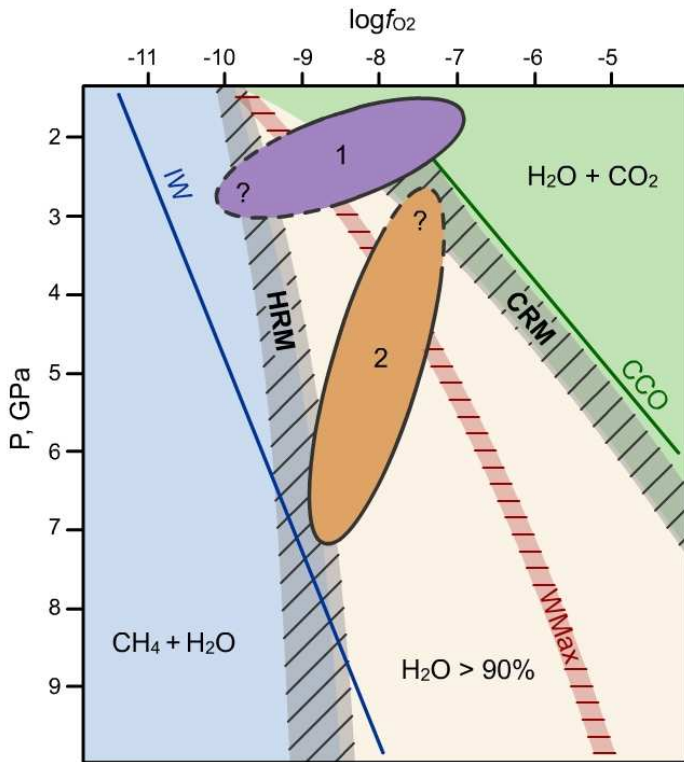


Figure 2.4. Redox melting in the CML. Oxidized fluid corresponds to the $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ composition, the reduced to the $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, the area around the water maximum (WMax) corresponds to the composition fluid containing $>90\%$ water. HRM – hydrous redox melting, CRM - carbonate redox melting. Areas 1 and 2 correspond to the typical values of $f\text{O}_2$ for spl-gar-peridotites of CLM, as shown in Fig. 2.2. Oxygen buffers: IW - iron-wüstite, CCO - $\text{CO}_2\text{-CO-C}$.

плавление в КЛМ, т.е. только путём изменения $f\text{O}_2$ без аномального изменения теплового состояния, является углекислородное редокс плавление (CRM – carbonation redox melting), сведения о котором получены из экспериментов по плавлению перидотитов в присутствии одновременно CO_2 и H_2O (Foley, Yaxley et al, 2009). Повышение $f\text{O}_2$ относительно водного максимума (рис. 2.3) приведёт к резкому увеличению доли CO_2 во флюиде. Такое окисление может быть вызвано просачиванием более окисленных расплавов/флюидов по трещинам в литосфере, или по границам зёрен в конвектирующей мантии, а так же за счет разницы в

melting), которое осуществляется при относительно восстановительных условиях, близких к IW буферу, на глубинах, соответствующих нижним частям кратонической литосферы. Плавление может быть косвенно вызвано окислением метана, с выделением воды и твёрдого углерода: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}$. Повышение активности воды вызывает понижение температуры солидуса перидотита на несколько сотен градусов (Green, 1973), что собственно и является основным механизмом HRM. Второй механизм, с помощью которого возможно осуществить редокс

редокс потенциале между отдельными блоками литосферы, перемещающихся относительно друг друга вследствие геодинамических движений. Но при этом, насыщение системы CO_2 невозможно без достаточного количества свободного углерода. Однако недостаток углерода не будет наблюдаться, если в КЛМ до этого действовал HRM механизм, в результате действия которого образуется достаточное количество углерода, после окисления метана. CRM осуществляется в более окисленных, чем HRM, условиях, около -1.5 до -0.5 лог.ед относительно FMQ. Таким образом, оба механизма могут вызывать плавление пород мантии на глубинах 120-300 км, в различных геодинамических обстановках (Foley, 2011). Однако, существует дефицит данных о редокс состоянии глубинных частей литосферной мантии, подстилающей молодые складчатые структуры (рис. 2.4, поле 1, знак “?”), а так же об fO_2 верхних горизонтов кратонической мантии, сложенной преимущественно шпинелевыми перидотитами (рис. 2.4, поле 2, знак “?”).

2.2 State-of-the-art of the structure, thermal and redox state of the upper mantle underlying the studied regions

Строение или стратификация КЛМ основана на выделении различий между слагающими её породами, на уровне валовых химических составов и составов минералов, при выделении структурно-текстурных петрографических признаков, а так же при изучении модального минерального состава. Определив различия между породами на том или ином уровне, необходимо оценить глубину, на которой залегают породы и физико-химические условия свойственные отдельным частям мантии. Подобные реконструкции помогают оценить масштабы неоднородностей, как вертикальном профиле, так и по латерали. В первом случае необходима представительная выборка изучаемых пород, во втором, необходимы сходные по степени опробированности объектов, но в обоих случаях требуется уверенность, что наблюдаемые различия не связаны с собственными ошибками инструментов определяющих условия состояния КЛМ.

Методы оценки условий минерального равновесия мантийных ксенолитов (T , P , fO_2) отличаются многообразием, что в свою очередь приводит к

значительным расхождением даже для одних и тех же объектов исследования. Наблюдаемые различия обусловлены как использованием исходных данных, полученных разными методами, так и различными калибровками и подходами к расчётам. Данные по химическому составу минералов, полученные современными прецизионными методами в разных лабораториях, чаще всего сопоставимы между собой, поэтому не могут являться главным источником ошибок при расчёте термодинамических параметров, в первую очередь, температуры и давления. Оценки соотношения разновалентных форм железа, полученные различными методами, на которых основаны расчёты fO_2 , могут существенно отличаться.

Расчётные методы T , P , fO_2 , привносят дополнительные ошибки, за счёт внутренней несогласованности используемых инструментов и/или отсутствия контроля над равновесностью изучаемой ассоциации. Существует несколько обзорных публикаций посвящённых методам термобарометрии мантийных пород (Nimis, Grütter, 2010; Pearson, Canil et al, 2003; Smith, 1999). В целом авторы этих работ предлагают использовать один согласованный набор термометров и барометров для сравнения термального состояния и условий равновесия минералов мантийных пород, а так же осуществлять контроль над равновесностью минеральной ассоциации и наличием зональности в изучаемых минералах. Имеющиеся твёрдофазовые оксометры, представляющие оценки fO_2 , чаще всего согласуются между собой в пределах погрешности метода (Никитина, Гончаров et al, 2010), но могут показывать сильное расхождение при использовании разных подходов к оценкам Fe^{3+}/Fe^{2+} . В этом случае, избежать ошибок можно сравнением между собой данных полученных только одним методом, например методом Мёссбауэровской спектроскопии, XANES, flank-методом, RIXS или путём стехиометрического расчёта.

2.2.1 Siberian craton (peridotite xenoliths from kimberlites)

Перидотитовые ксенолиты из кимберлитовых трубок Сибирского кратона, указывают на химическую неоднородность КЛМ, подстилающей изучаемый регион (Розен, 2006; Соболев, 1974; Соловьева, 1994; Boyd, Pokhilenko et al, 1997; Ionov, Doucet et al, 2010), вероятно, связанную с условиями формирования и

геодинамической эволюции кратона. Среди изученных пород преобладают ксенолиты перидотитов. Обычно исследователи разделяют изученные породы либо по характерным для них условиям образования, либо по модальному минеральному составу. Таким образом, породы КЛМ, подстилающие Сибирский кратон в районах проявления кимберлитового магматизма, можно подразделить, руководствуясь температурными оценками, на низко- и высокотемпературные, а так же на шпинелевые и гранатовые перидотиты с зернистой структурой, и гранатовые перидотиты с характерными деформационными структурами. Шпинелевые перидотиты, чаще всего гарцбургиты, реже дуниты, слагающие верхние горизонты литосферной мантии, сменяются гранатовыми гарцбургитами и лерцолитами вплоть до глубин порядка 150 км, что соответствует переходу между низко- и высокотемпературными ксенолитами. Далее литосферная мантия сложена преимущественно гранатовыми породами, лерцолитового и гарцбургитового состава, вплоть до самого основания литосферы на глубине примерно 250 км, с редкими находками гранатовых перидотитов крупнозернистой структуры, характерными для верхних частей разреза. Несмотря на высокую степень неоднородности можно отметить, что степень истощённости ультраосновных пород изменяется с глубиной (Глебовицкий, Никитина et al, 2009; Соболев, 1974; Уханов, 1988; Boyd, Mertzman, 1987; Ionov, Doucet et al, 2010). Сильно обеднённый состав (вплоть до дунитового) характерен для КЛМ до глубин порядка 150-180 км, а на больших глубинах мантия представлена смесью обеднённых и метасоматически обогащённых пород, (в первую очередь Ti, Al, Fe и Ca).

Термальное состояние КЛМ, подстилающей Сибирский кратон, в районах проявления кимберлитового магматизма изучено достаточно подробно. В первую очередь источником информации о распределении температур с глубиной служат мантийные ксенолиты (см. раздел 2.1.1). Публикации, в основном, посвящены мантийным ксенолитам перидотитового состава из разрабатываемых кимберлитовых трубок центральной части Сибирского кратона (Глебовицкий, Никитина et al, 2001; Соловьева, 1994; Ashchepkov, Pokhilenko et al, 2010; Boyd, 1984; Boyd, Pokhilenko et al, 1997; Glebovitsky, Nikitina et al, 2004; Ionov, Doucet et al, 2010; Pokhilenko, Sobolev et al, 1999). В указанных работах, проведён подробный

анализ методов определения T и P , а также собственно термальное состояние литосферы на момент выноса ксенолитов на поверхность. В основном это данные по ксенолитам трубки Удачная. В характере термального состояния КЛМ, подстилающей центральную часть Сибирского кратона, авторы отмечают равномерное понижение температуры с глубиной; оценки мощности литосферы варьируют от 220 до 250 км. Данные термобарометрии изученных перидотитовых ксенолитов отвечают кондуктивной модельной геотерме, соответствующей поверхностному тепловому потоку мощностью 40 мВт/м^2 , что совпадает с термальными режимами КЛМ других кратонов, например кратона Каапваль (юж. Африка) и Слейв (Канада) (Boyd, Mertzman, 1987; Carlson, Pearson et al, 2005; Cooper, Lenardic et al, 2004; Glebovitsky, Nikitina et al, 2004; Kopylova, Caro, 2004; Kopylova, Russell, 2000). Помимо данных о палеотемпературах, полученных из анализа минеральных равновесий, существуют оценки термической структуры и мощности литосферы Сибирского кратона по данным инверсии сейсмических данных (например, Кусков, Кронрод, 2006; Кусков, Кронрод et al, 2011). Инвертированные из сейсмических данных профили температур лежат между кондуктивными геотермами $30\text{-}40 \text{ мВт/м}^2$, что существенно ниже оценок полученных по ксенолитам из кимберлитовых трубок Мир, Удачная, Обнаженная. Мощность КЛМ, определённая по пересечению с потенциальной адиабатой, составляет 300-320 км.

Данные о фугитивности кислорода в литосферной мантии, подстилающей Сибирский кратон, которые можно было бы сопоставить с имеющейся информацией по другим кратонам (например, McCammon, Kopylova, 2004; Woodland, Koch, 2003) практически отсутствуют. Оценки редокс состояния, а чаще просто гипотетического флюидного режима, в мантии под Якутской кимберлитовой провинцией, производились либо опосредованно из данных газовой хроматографии включений в алмазах Якутской кимберлитовой провинции (Похиленко, 2006), либо методом определения собственной летучести кислорода отдельных минералов ксенолитов (Кадик, Соболев et al, 1989). Авторами последней работы получены данные для 10 образцов гранатовых перидотитов, которые показывают вариации фугитивности кислорода в интервале от -2 до -4.5

лог. ед. относительно FMQ при давлениях от 40 до 60 кбар. Метод определения собственной летучести кислорода или intrinsic-метод, является известным и апробированным способом оценки летучести кислорода в различных, в том числе и минеральных, системах, однако его применимость к условиям литосферной мантии и тем более сопоставимость с расчётами fO_2 , полученными с помощью методов твёрдофазовых оксидометров, представляются неоднозначными (Никитина, Гончаров et al, 2010). Помимо этого, в литературе представлены отдельные определения fO_2 рассчитанные с помощью оксидометров, и для некоторых даже есть оценки $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, полученные методом Мёссбауэровской спектроскопии (Simakov, 2006; Sobolev, 1999), но такого рода данные не могут претендовать на полное описание редокс обстановки во всём интервале глубин мантии, подстилающей Якутскую кимберлитовую провинцию или отдельные её части. В обобщающей публикации (Ashcherkov, Pokhilenko et al, 2010), посвящённой мантии Сибирского кратона, помимо температур и давлений, представлены оценки fO_2 для различных типов пород и структурных объектов, однако в силу определённых причин, упомянутые выше данные практически недоступны для сопоставления и анализа. Расчёты fO_2 , скорее всего, произведены на основе стехиометрических оценок $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в минералах. Достоверность подобных данных вызывает некоторые сомнения и требует уточнения. Упомянутые выше исследования, в некотором приближении, согласуются друг другом в оценках редокс состояния КЛМ Сибирского кратона. Электрохимические измерения и данные газовой хроматографии свидетельствуют о весьма широких вариациях fO_2 . Значения fO_2 находятся в пределах кислородных буферных равновесий кварц-фаялит-магнетит (FMQ) и железо-вюстит (IW), что свидетельствует о весьма неоднородном распределении свободного углерода в верхней мантии (Кадик, Соболев et al, 1989; Похиленко, 2006). По данным Л.В. Соловьевой (1998) в процессах алмазо- и кимберлитообразования, возможно, участвуют два контрастных по fO_2 , но родственных по происхождению потока астеносферных флюидов. Первый – восстановленный, поднимаясь из астеносферы в нижние слои литосферы, способствует высвобождению свободного углерода и росту алмазов в нижней литосфере. При этом оливин и пироксены становятся более магниальными, а состав флюида из водно-метанового переходит в метановый

(Saxena, 1989). Затем в ослабленные зоны литосферы проникают окисленные астеносферные диапиры и происходит инверсия редокс режима (Соловьева, 2008). В целом авторы предполагают или косвенно наблюдают понижение активности кислорода с глубиной, что чаще всего это выражается в проявлении признаков, отвечающих присутствию метановых, восстановленных флюидов.

2.2.2 Baikal-Mongolia region (peridotite xenoliths from alkaline basalts)

Кайнозойские вулканические поля центральной Монголии и Байкальского региона - области развития Байкальской рифтовой зоны, представляют уникальный материал для исследователей вещества литосферы Земли. В этих регионах собраны уникальные коллекции мантийных ксенолитов, представляющих различные горизонты КЛМ, подстилающей области вне стабильных кратонов. Основные публикации посвящены ксенолитам из щелочных вулканитов Витимского плато (Забайкалье), Тариатской депрессии (Северная Монголия) и плато Дариганга (Юго-Восточная Монголия), содержащим разнообразные мантийные и нижнекоровые включения.

Детальные петрологические и петрохимические исследования ксенолитов шпинелевых и гранатовых перидотитов, и ксенолитов других пород, вулканических полей Байкало-Монгольского региона проводились в многочисленных отечественных и зарубежных исследованиях (Ащепков, 1991; Геншафт, 1990; Глебовицкий, Никитина et al, 2005; Глебовицкий, Никитина et al, 2007b; Ионов, 1993; Литасов, 2000; Салтыковский, 1985; Ionov, 1986; Ionov, 2004; Ionov, Ashchepkov et al, 1993; Ionov, O'Reilly et al, 1999; Kopylova, Genshaft, 1991; Kopylova, O'Reilly et al, 1995; Press, Witt et al, 1986; Wiechert, Ionov et al, 1997). Авторами этих исследований произведена реконструкция вещественного разреза нижней коры и верхней мантии юго-востока и севера Монголии и юга Сибири. Под главными областями проявлений вулканизма в этих регионах обычно наблюдается переход от шпинелевой фации к гранатовой фации перидотитов, иногда с прослоями пироксенитов. Авторами установлена корреляция между валовым химическим составом ксенолитов, их модальным составом и составом минералов, на основании чего делается общий вывод о реститовой природе шпинелевых и

гранатовых перидотитов верхней мантии этого региона. Часто исследователи отмечают зональность пироксенов в содержании CaO и Al₂O₃, тогда как оливин, шпинель и гранаты практически всегда химически гомогенны, что указывает на нестабильное термальное состояние литосферы (Ащепков, 1991; Ionov, 2004; Ionov, Ashchepkov et al, 1993; Press, Witt et al, 1986).

Верхняя мантия в пределах Витимского вулканического поля относится различными исследователями к гранат-шпинелевой переходной зоне. Шпинелевые лерцолиты с протогранулярной структурой имеют самые низкие значения температур 890-950°C, в редких гранат-содержащих и шпинелевых перидотитах с ориентированными структурами они выше и составляют 1050-1190°C. Интервалы давлений оцениваются в 19.5-26.5 кбар для гранат-содержащих и гранат-шпинелевых образцов (Glaser, Foley et al, 1999; Ionov, Ashchepkov et al, 1993). Максимальные оценки мощности литосферы для этого региона составляют 100 км. Гранатовые перидотиты, позволяющие достоверно оценить глубину залегания пород, кроме Витимского плато, широко представлены в молодых вулканитах плато Дариганга. Ксенолиты гранат-шпинелевых перидотитов в лавах вулкана Дзун-Буссулар изученные Д. Ионовым с соавторами (Ionov, O'Reilly et al, 1999), показывают параметры межфазовых равновесий, соответствующие 1120-1160°C и 22-26 кбар для гранат-содержащих и температуры ниже 860°C для безгранатовых ассоциаций. Авторами реконструирован вертикальный мантийный разрез в интервале глубин от границы кора-мантия до 90 км. Подробное изучение и систематизация различных петрографических разновидностей гранат-шпинелевых нодулей из лав вулкана Шаварын-Царам (Тариатская депрессия) было проведено М.Г. Копыловой и Ю.С. Геншафтом (1991). Среди ксенолитов авторами выделены перидотиты «зеленой» и «черной» серий, высокоглиноземистые вебстериты, эклогиты и гранулиты. Для каждой из этих разновидностей определены температуры и давления минеральных равновесий. Лерцолиты и вебстериты образовались в условиях 1012-1200°C при давлении 18-24 кбар, высокоглиноземистые вебстериты при 965-1030°C и 15-21 кбар. Схожие оценки распределения тепла с глубиной в мантии под северной Монголией получены и в других работах (Ionov, O'Reilly et al, 1998; Sachtleben, Seck, 1981). В целом для

Байкальской рифтовой зоны многими авторами отмечается повышение геотермического градиента, с миоценового времени до самых молодых плейстоценовых вулканитов (Литасов, 2000; Ashcherkov, Dobretsov et al, 1989; Ionov, 2004; Ionov, Bodinier et al, 2002), расчётная температура оказывается выше примерно на 100°C для образцов пород, характеризующихся близким давлением.

Редокс состояние мантии в 5 районах Южной Сибири и Монголии исследовалось в работе Д. Ионова и Б. Вуда (1992). Для расчёта фугитивности кислорода авторы применили экспериментально калиброванный Spl-Ol-Orх оксибарометр (Wood, 1990; Wood, 1991). Соотношение закисного и окисного железа определялось Мёссбауэровским методом. Авторы исследовали разнообразные по минеральному, химическому и изотопному составу ксенолиты из разных тектонических обстановок. Все полученные величины fO_2 соответствуют, либо несколько ниже таковых, для фаялит-магнетит-кварцевого буферного равновесия. Отмечается, что гранат-содержащие ксенолиты имеют несколько повышенные значения fO_2 , по сравнению с безгранатовыми шпинелевыми лерцолитами. Не установлено какой-либо связи величин фугитивности кислорода с валовым химическим составом ксенолитов, наличием или отсутствием в них наложенных преобразований. Это позволяет авторам сделать вывод об относительно стабильном редокс состоянии мантии в пределах континентальной рифтовой зоны.

В работе (Литасов, 2000), помимо петрографии, геохимии и P-T условий равновесия мантийных ксенолитов из плейстоценовых базанитов Витимского плато, опубликованы данные о редокс состоянии на основе $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ для шпинелей, полученных методом Мёссбауэровской спектроскопии и расчётами fO_2 на основе твёрдофазовых оксометров. Полученные данные показывают очень низкие значения фугитивности кислорода для шпинелевых перидотитов, вплоть до -3.5 лог. ед. относительно FMQ.

А.А. Кадик (1988) для минералов перидотитовых ксенолитов из вулкана Шаварын-Царам (Тариатская депрессия) экспериментально определил фугитивность кислорода с помощью intrinsic метода. Значения, полученные для

отдельных минералов ксенолитов (оливинов, пироксенов и шпинелей), близки к буферу (WM). Позднее в работе (Кадик, 1994) были представлены данные, полученные для минералов ксенолитов Байкальской вулканической провинции, весьма близкие к редокс состоянию мантии в Монголии. Авторами отмечается, что fO_2 определённая в шпинелевых и гранатовых лерцолитах Монголии и БРЗ, изменяется от -2 до -4 логарифмических единиц относительно буфера FMQ, при 900 - 1000°C и 15 кбар.

Большое количество мёссбауэровских данных о содержании Fe^{3+} в шпинелях перидотитовых ксенолитов Монголии и Забайкалья опубликовано в работах Н. Овчинникова и соавторов (Овчинников, Никитина et al, 2005), а так же в работах (Никитина, Гончаров et al, 2010; Goncharov, 2008), большей частью эти данные, но только для Spl-содержащих перидотитов, были представлены в диссертации А. Салтыковой (Салтыкова, 2008). Полученные в этих работах оценки фугитивности кислорода ниже WM буфера при температурах и давлениях, несколько более высоких, чем приведённые в более ранних работах по термобарометрии ксенолитов из вулканитов обсуждаемых регионов (Ionov, 2004; Ionov, O'Reilly et al, 1998; Корулова, O'Reilly et al, 1995). Авторы отмечают неоднородное термальное и редокс состояние в КЛМ под изученными регионами, при этом гетерогенность обнаружена как региональная, так и по разрезу с глубиной. Состав сосуществующего с породами мантии флюида, обычно характеризуется водно-углекислым составом (Никитина, Гончаров et al, 2010; Goncharov, 2008), однако стоит отметить, что авторами всех указанных выше работ, изучалось редокс состояние КЛМ только на основе данных для шпинелевой фации перидотитов.

Приведённый обзор зарубежных и отечественных публикаций, посвящённых КЛМ изучаемых регионов, показывает наличие большого объёма информации о вещественном составе, строение, термальном и редокс состоянии верхней мантии. Однако надо отметить дефицит экспериментальных определений содержания Fe^{3+} в минералах ксенолитов, на которых основываются корректные оценки значений fO_2 . Практически полное отсутствие такого рода данных для гранатовой фации перидотитов областей вне кратонов в целом и Байкало-Монгольского региона в частности и плохая изученность, в обсуждаемом ключе, разреза КЛМ под

Сибирским кратоном, делают данное диссертационное исследование вполне актуальным.

Приступая к решению задач, поставленных перед настоящей диссертацией, автор надеется, что полученные результаты внесут определённый вклад в комплексное исследование состава, термального и редокс состояния литосферной мантии, подстилающей структуры Центрально-Азиатского складчатого пояса и Сибирского кратона. Выполненные исследования прольют свет на понимание процессов редокс плавления и их возможного участия в эволюции и специфике магматизма континентальных структур.

CHAPTER 3. Geological context and samples description

Для проведения настоящего исследования были выбраны включения мантийных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная (Далдынское поле, Восточная Сибирь) и щелочных базальтов плато Дариганга (Даригангская вулканическая область, Юго-Восточная Монголия), Тариатской впадины (Южно-Хангайская вулканическая область, Центральная Монголия) и Витимского вулканического поля (Западное Забайкалье, Южная Сибирь).

Магматические породы, носители мантийных ксенолитов, приуроченные к структурам континентальной земной коры, отличаются не только по составу и возрасту образования, но и по геодинамическим условиям образования. Среднепалеозойский кимберлитовый магматизм в пределах Сибирского кратона выносит на поверхность ксенолиты пород литосферной мантии с больших глубин, порядка 200-250 км. Мантия, подстилающая древние кратоны, представлена, в основном, относительно сильно обеднёнными породами перидотитового состава, чаще гарцбургитами и лерцолитами, реже дунитами и верлитами, и характеризуется наличием так называемого “мантийного кия”. В терминах термической литосферы (см. раздел 1.2), это тепловой пограничный слой, подстилающий “холодную” механическую литосферу и теряющий тепло кондуктивно, в отличие от нижележащей конвектирующей мантии (Carlson, Pearson et al, 2005; McKenzie, 1989; Pearson, Canil et al, 2003). В свою очередь, молодой, кайнозойский магматизм, проявленный на территории Центрально-Азиатского складчатого пояса, расположенного между Сибирским и Северо-Китайским кратонами опробует КЛМ с меньших глубин. С одной стороны, это, вероятно, связано с глубиной зарождения базальтовых расплавов, меньшей, чем таковая для кимберлитовых магм, с другой, с меньшей мощностью литосферы вне кратонов, нежели под ними. Граница между литосферой и астеносферой, под структурами такого типа, чаще всего определяется глубиной порядка 100-120 км, а в осевых частях континентальных рифтов оценивается близкой к 50 км (Ярмолюк,

Коваленко et al, 1995; Foulger, 2010; Ionov, 2004; Pearson, Canil et al, 2003; White, McKenzie, 1989).

Согласно классификации и номенклатуре пород, разработанных Терминологической комиссией МПК (Петрографический кодекс, 1995), все изученные образцы ксенолитов представлены плутоническими ультрамафическими породами. Ультрамафиты, с содержанием модалного оливина $> 40\%$ (перидотиты), обычно разделяются на лерцолиты ($>5\%$ ортопироксена и $>5\%$ клинопироксена), гарцбургиты (клинопироксена $<5\%$), верлиты (ортопироксена $<5\%$) и дуниты ($>90\%$ оливина) в соответствии с классификацией А. Штрекейзена (Le Maitre, 1982). Модальный состав предварительно оценивается по соотношению минералов в шлифах, с последующим точным расчётом, который основан на взаимосвязи валового химического состава породы и химического состава породообразующих минералов.

Для характеристики структурно-текстурных особенностей ксенолитов мантийных пород используют номенклатуру метаморфических пород; основанием для этого служит присутствие различных макро- и микро- признаков деформации пород ксенолитов. Основные положения структурной систематики мантийных ксенолитов изложены в многочисленных работах (Boyd, Nixon, 1975; Dawson, 1980; Harte, 1977; Mercier, Nicolas, 1975; Nixon, 1987; Pearson, Canil et al, 2003). Петрографические серии изучаемых пород объединяются по совокупности структурно-петрографических признаков и различиям пород в модалном минеральном составе. При описании изученных в настоящей работе образцов, используется терминология структур и текстур мантийных пород, основанная на наличии признаков и характера деформации пород и их модалного минерального состава.

3.1 Udachnaya kimberlitic pipe (central part of Siberian craton)

3.1.1 Geological settings of Udachanya

Докембрийский фундамент Сибирского кратона, обнажённый на Алданском и Анабарском щита, перекрывается палеозойскими осадками и обширными перьм-

триассовыми траппами. Породы Алданского и Анабарского щитов представлены гнейсами и гранулитам с возрастом достигающим 3.0-3.6 млрд. лет. Архейские и палеопротерозойские микроконтиненты сформировали Сибирский кратон в результате объединения нескольких участков литосферы в среднем протерозое (1.8-2.0 млрд. лет) (Розен, 2006). Возрастные определения для наиболее древних пород в пределах Сибирского кратона близки по значениям к возрасту образования однотипных пород на кратоне Каапвааль и к значениям, полученным по Re-Os для перидотитовых ксенолитов обоих кратонов (Boyd, Pokhilenko et al, 1997; Pearson, Shirey et al, 1995). Нижнекоровые ксенолиты (гранатовые гранулиты) из трубки Удачная характеризуются архейскими модельными значениями возраста (3.0-2.75 млрд. лет) по валу пород (Shatsky, L.V. Buzlukova et al, 2005) и среднепротерозойскими (1.81-1.94 млрд. лет) U-Pb определениями возраста по цирконам (Корешкова, Никитина et al, 2006; Koreshkova, Downes et al, 2009).

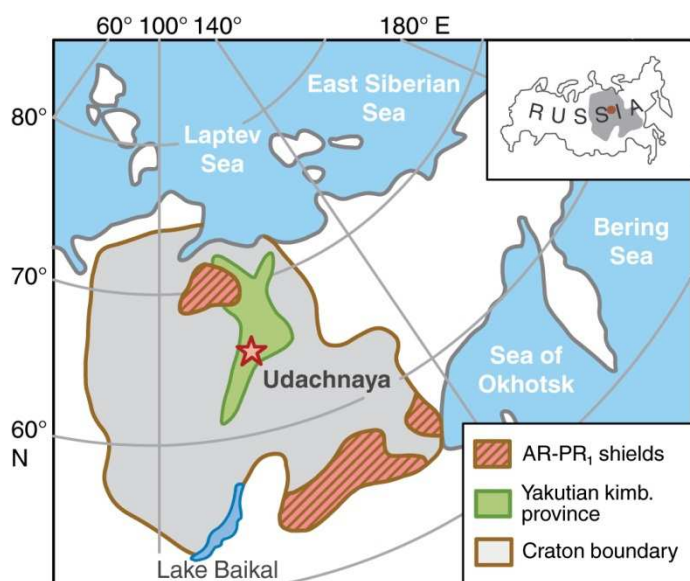


Figure 3.1 Location map of the Udachnaya kimberlite (star) in the Siberian craton, modified after Rosen et al. (1994).

et al, 1997). Определения возраста по цирконам из ещё двух кимберлитовых тел этого блока близки к оценкам в 350 млн. лет (Davis, 1978). Ультраосновные породы трубки Удачная являются частью палеозойского пояса алмазоносных кимберлитов, простирающегося из центра на северо-восток Сибирской платформы (Ashcherkov,

Кимберлитовая трубка Удачная (66°26 С.Ш.; 112°19 В.Д.) расположена в центральной части Сибирского кратона (рис. 3.1) в бассейне реки Далдын (приток Марчи) в пределах Далдын-Алакитского блока. Трубка прорывает толщу осадочных пород ордовикского и кембрийского возрастов, U-Pb датировки перовскита показывают возраст образования интрузивного тела в 360±7 млн. лет (Kinny, Griffin

Pokhilenko et al, 2010; Pokhilenko, Sobolev et al, 1999; Sobolev, 1977). Кимберлиты Удачной образуют два пересекающихся интрузивных тела, восточную (малую) и западную (большую) трубки (Зинчук, Специус et al, 1993), и вмещают большое количество разнообразных мантийных и нижнекоровых ксенолитов. Примерно две трети мантийных ксенолитов представлены деформированными гранатовыми перидотитами, ~30% зернистые перидотиты, из них две трети относятся к гранатовой фации, остальные к шпинелевой, ~6% составляют эклогиты и пироксениты (Харьков, Зинчук et al, 1997). Размер ксенолитов обычно около 10 см и меньше, редко более 20 см (Зинчук, Специус et al, 1993; Розен, 2006).



Figure 3.2 Massive equigranular garnet peridotite from Udachnaya kimberlite.

3.1.2 Samples of the mantle xenoliths from Udachnaya

Коллекция мантийных ксенолитов трубки Удачная, включённых в настоящее исследование, включает 42 образца гранатовых и шпинелевых перидотитов. Примерно половину изученной коллекции представляют образцы, изучаемые, совместно с автором группой исследователей во Франции (Université Jean Monnet) во главе с профессором Д.А. Ионовым, остальная часть образцов исследовалась в России, в Лаборатории Петрологии Института геологии и геохронологии докембрия РАН под руководством профессора Н.П. Никитиной. Ксенолиты для настоящего исследования были отобраны с наиболее глубоких горизонтов разрабатываемой открытым способом трубки Удачная и являются более свежими (оливин почти во всех образцах не изменён) (Ionov, Doucet et al, 2010), чем образцы, отобранные ближе к поверхности в изменённом кимберлите и изученные в прошлых работах (Boyd, Pokhilenko et al, 1997; Pearson, Shirey et al, 1995).

Среди изученных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная, можно выделить три основных типа: зернистые шпинелевые, зернистые гранатовые и деформированные гранатовые перидотиты. В якутских кимберлитах зернистые перидотиты представлены шпинелевыми, гранат-шпинелевыми и гранатовыми парагенезисами, которые в большинстве случаев имеют равномерно-зернистую (эквигранулярную) (рис. 3.2) или гранобластовую таблитчатую структуру. Деформированный тип перидотитов (рис. 3.3) имеет несколько различных названий, в том числе, распространённые в зарубежной литературе: порфирокластический и sheared-тип (рассланцованный), а так же наиболее употребительные в отечественной литературе, термины - катаклазированные и порфиرويدные перидотиты. В настоящем исследовании предпочтение отдано термину – деформированный перидотит. Изученные ксенолиты представляют собой гомогенные



Figure 3.3 Deformed garnet peridotite from Udachnaya kimberlite with garnet, cpx and olivine in neoblastic matrix.

породы, достаточно крупные для отбора необходимого количества вещества для исследования, в том числе для Мёссбауэровской спектроскопии. Исследованные образцы в равной мере представляют различные уровни вертикального разреза литосферной мантии. Так, деформированных перидотитов из трубки Удачная было изучено 22 образца, а перидотитов зернистой структуры 20 образцов, из них 9 гранатовых и гранат-шпинелевых и 11 шпинелевых перидотитов. Материалы для исследования по 23 ксенолитам представлены Д.А. Ионовым, данные о химическом составе пород и минералов этих образцов представлены в работе (Ionov, Doucet et al, 2010). Остальная часть коллекции представлена К.Н. Егоровым и Н.В. Владыкиным. Валовый химический состав этих образцов и сосуществующих минералов частично опубликованы в работе В.А. Глебовицкого с соавторами (2005; 2007a). Петрохимические данные для остальной части

изученных образцов, а также данные о $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в минералах, в основном в гранатах и шпинелях, всех изученных образцов, представленные в настоящем исследовании.

3.2 Vitim, Dariganga and Tariat volcanic fields (Baikal-Mongolia region)

Щелочные базальты плато Дариганга (Даригангская вулканическая область, Юго-Восточная Монголия), Тариатской впадины (Южно-Хангайская вулканическая область, Центральная Монголия) и Витимского вулканического поля (Западное Забайкалье, Южная Сибирь) по классификации В.В. Ярмолюка и соавторов (Ярмолюк, Иванов et al, 2003; Ярмолюк, Коваленко et al, 1995), входят в состав рифей-палеозойского Центрально-Азиатского складчатого пояса, разделяющего Восточно-Сибирскую и Северокитайско-Корейскую платформы (рис. 3.4). На основе палеогеодинамических реконструкций (Гордиенко, 2006) в пределах пояса установлены структуры поздних байкалид, каледонид и герцинид, существенно переработанных в позднем палеозое - мезозое процессами внутриплитного магматизма и рифтогенеза, что обуславливает его сложное блоковое строение. Выделены террейны, представляющие собой фрагменты микроконтинентов, сложенных докембрийскими кристаллическими породами, активных и пассивных континентальных окраин, а также фрагменты рифейских и палеозойских островных дуг и океанической коры (офиолиты). Аккреция сопровождалась крупными сдвиговыми перемещениями, повторными деформациями, коллизионным и внутриплитным магматизмом и метаморфизмом различных фаций в пределах аккретированных террейнов.

3.2.1 Geological settings of the volcanic fields in Baikal and central Mongolia regions

Байкальская рифтовая зона протягивается на расстояние 1500 км и представлена серией грабеновых структур северо-восточного простирания, разделённых новейшими горстовыми поднятиями. Центральным звеном Байкальской рифтовой зоны является глубоководная впадина оз. Байкал (рис. 3.4). Развитие БРЗ ограничено ортогональными структурами Центрально-Азиатского пояса на юго-западе и Сибирской платформой на северо-востоке. Начало активной вулканической деятельности в пределах Байкальской рифтовой зоны датируется поздним палеогеном. Проявления щелочно-базальтового вулканизма в

Байкало-Монгольском регионе сосредоточены в пределах развития структур Байкальской рифтовой зоны (БРЗ), субмеридиональной полосе, протянувшейся через территорию Монголии от юго-западной оконечности БРЗ до Гоби-Алтая, на юго-востоке и востоке Монголии. В пределах региона развиты четыре крупных вулканических поля, расположенные к югу и западу (поля Бартой и Хамар-Дабан) и к северо-востоку и востоку (поля Удокан и Витим) от оз. Байкал (рис.3.4). Самое масштабное из них - Витимское вулканическое поле, которое удалено от Байкальской впадины примерно на 200 км к востоку. Геофизические данные отмечают среднюю мощность литосферы в пределах БРЗ ~120 км, что, в некоторой степени, ставит под сомнение наличие резкого утонения литосферы в результате рифтогенеза в пределах развития структуры (Petit, Déverchère, 2006; Zorin, Novoselova et al, 1990). Витимское поле базальтов входит в Западно-Забайкальскую позднемезозойско-кайнозойскую вулканическую область и занимает площадь порядка 7000 км² рядом с рекой Витим в Южной Сибири (рис. 3.4). Положение вулканических полей здесь контролируется системой северо-восточных впадин и грабенов, которые сформировались в поздней юре - раннем мелу в связи с процессами рифтогенеза (Ярмолюк, Коваленко et al, 1995). Излияние позднекайнозойских вулканитов Витимского плато, в которых обнаружены многочисленные глубинные ксенолиты, происходило в несколько стадий: раннемиоценовую (21-16 млн. лет), средне-позднемиоценовую (14-9.5 млн. лет), плиоценовую (4.7-2.35 млн. лет) и плейстоценовую. Вулканиты представлены субщелочными оливиновыми базальтами и базанитами.

Депрессия Тариат, относится к Южно-Хангайской области (рис. 3.4), включающей в себя поля позднемезозойско-кайнозойских вулканитов. Образование вершинных базальтов Хангая связывается с платформенным режимом, а базальты наложенных узких грабенов депрессии Тариат и долины р. Чулутуин отвечают более поздним этапам эволюции Хангайского нагорья. Тариатская впадина расположена на северо-западе Хангайского поднятия и представляет собой грабенообразную структуру, образование которой происходило одновременно с рифтовыми озерами Байкал и Хубсугул. В её пределах развиты щелочные базальты от верхнетретичного до голоценового возраста.

3.2.2 Geological settings of the volcanic fields in South-Eastern Mongolia region

На территории Монголии разные авторы (Геншафт, 2000; Девяткин, Смелов, 1979; Ярмолюк, Коваленко et al, 1995; Barry, Saunders et al, 2003) выделяют до двадцати ареалов кайнозойского вулканизма. Большая их часть располагается в субмеридиональной полосе шириной до 600 км, протянувшейся от Прихубсугуля на севере до Гоби-Алтая на юге. Ареал плато Дариганга простирается в юго-восточном направлении (рис. 3.4). На рассматриваемых территориях кайнозойский вулканизм относится к континентальному внутриплитному типу (Геншафт, 2000). Он проявлялся в различные интервалы времени - от палеогена до голоцена в пределах пространственно изолированных друг от друга ареалов. Области развития кайнозойского вулканизма покрывают платформенные и складчатые разновозрастные сооружения и в основном контролируются зонами новообразованных разломов и дислокациями более древнего заложения, а также молодыми горно-складчатыми структурами. Проявления кайнозойского вулканизма представлены в виде различных по морфологии, строению и степени сохранности образований. Самые древние встречаются в виде эродированных некков, штоков, даек, останцов лавовых потоков и покровов среди осадочных толщ. Молодые представлены долинными лавовыми потоками и шлако-лавовыми центрами извержений (вулканические конусы). В ряде работ отмечается, что вещественный состав вулканитов и некоторые геофизические данные характеризуют ранние стадии в эволюции рифтового эндогенного режима (Девяткин, Смелов, 1979; Кононова, Келлер et al, 1993; Салтыковский, 1984; 1985). Для кайнозоя характерен базальтовый вулканизм, представленный относительно слабо дифференцированными базальтами щелочно-оливиновой серии (Кононова, Келлер et al, 1993; Салтыковский, 1984).

В тектоническом отношении район Дариганги является частью палеозойско-раннемезозойского складчатого пояса между докембрийскими Сибирской и Северо-Китайской платформами. Континентальная кора, возможно, существовала здесь ещё в докембрии, и до раннего палеозоя регион может рассматриваться как часть континента (Коваленко, Ярмолюк et al, 1990). Даригангская область (рис 3.4) представляет цепь лавовых полей, протянувшихся от Северо-Восточного Китая до

Юго-Восточной Монголии. На территории Монголии первые проявления вулканизма датируются средним миоценом (14 млн. лет), а основные излияния щелочных базальтов имели место в плиоцене: 5-3 млн. лет; (Ярмолюк, Коваленко et al, 1995). Интенсивная вулканическая активность продолжалась и в плейстоцене-голоцене. В результате в районе плато Дариганга возникли линейные цепи многочисленных лавовых потоков и шлаковых конусов. Состав вулканитов отвечает субщелочным оливиновым базальтам, базанитам, тефритам, гавайитам и муджиеритам (Салтыковский, 1985).

3.2.3 Samples of the mantle xenoliths from Vitim, Dariganga and Tariat alkaline basalts

Коллекция мантийных ксенолитов из щелочных базальтов Байкало-Монгольского региона, включённых в настоящее исследование, состоит из 37 образцов гранатовых (13), гранат-шпинелевых (15) и шпинелевых (9) перидотитов Витимского плато; 13 образцов грантовых (9) и шпинелевых (4) перидотитов из вулканитов плато Дариганга; и 8-ми образцов шпинелевых перидотитов из Тариата. Образцы для изучения были представлены в разное время И.В. Ащепковым, Д.А. Ионовым и В.В. Ярмолюком.



Figure 3.5 Xenoliths of spinel peridotite in basalt.



Figure 3.6 Xenolith of garnet peridotite with complex structure.

Среди ксенолитов перидотитов Байкало-Монгольского региона, по микроструктурным характеристикам, в зависимости от степени деформации материала, можно выделить протогранулярную или грубозернистую структуру, образованную зёрнами примерно одинакового размера с прямыми или значительно искривлёнными границами. Такая структура характерна для шпинелевых перидотитов из базальтов изучаемых регионов (рис. 3.5). А так же, порфирокластическую структуру, которая характеризуется наличием относительно крупных зёрен (обычно граната) – порфирокластов, окружённых более мелкими зёрнами (рис. 3.6). В некоторых случаях в породах с зернистыми структурами выделяются разновидности с ориентированным расположением зёрен, например мозаичная или табулярная, а в случае захвата крупными зёрнами граната или шпинели более мелких, обычно округлых зёрен породообразующих силикатов отмечают пойкилобластическую структуру. В целом породы изученных ксенолитов гомогенны и характеризуются массивными текстурами, однако иногда отмечаются более сложные текстурные рисунки, так например, выделяются сложные ксенолиты, в которых наблюдаются две и более разновидности породы в одном образце, крайне редкий случай (Ionov, 2004), а так же специфические полосы – участки пород, отличающиеся цветом, зернистостью и/или минеральным составом (рис. 3.6). Обычно такие слои имеют непостоянную мощность от 0.5 до 4 см.

Находки гранатовых перидотитов крайне редки среди вулканитов областей вне стабильных кратонов (Ashchepkov, André et al, 2011; Ionov, Ashchepkov et al, 1993), мантийные включения в них чаще всего представлены шпинелевой фацией перидотитов и пироксенитами, слагающими верхние горизонты литосферной мантии. Базальты Витимского плато являются исключением, в этом отношении, большую часть мантийных ксенолитов в них составляют гранатовые и гранат-шпинелевые перидотиты. Размер ксенолитов обычно составляет 10-20 см, минералы практически не изменены. Нередки находки гранатовых разновидностей перидотитов и среди вулканитов плато Дариганга.

Данные о химическом составе и условиях образования образцов перидотитовых ксенолитов из вулканитов изучаемых регионов, используемых в настоящей работе, представлены в работах (Ionov, 2004; Ionov, Ashchepkov et al,

2005; Ionov, Ashchepkov et al, 1993; Ionov, Wood, 1992), посвящённых ксенолитам Витимского плато и в работах (Глебовицкий, Никитина et al, 2005; Глебовицкий, Никитина et al, 2004; Глебовицкий, Никитина et al, 2007b; Глебовицкий, Никитина et al, 2001; Никитина, Гончаров et al, 2010; Овчинников, Никитина et al, 2005; Салтыкова, 2008; Glebovitsky, Nikitina et al, 2004; Goncharov, 2008), посвящённых мантийным включениям Байкало-Монгольского региона в целом. Новые данные о химическом составе минералов и пород ксенолитов, а также ранее неопубликованные данные о $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ гранатов из перидотитов Витимского плато и плато Дариганга, представлены в настоящем исследовании.

CHAPTER 4. Analytical methods

Материал мантийных ксенолитов, включённых в данную работу, был частично исследован на различных уровнях (химический состав минералов и пород), в предыдущих и пересекающихся проектах. В настоящем исследовании приводятся только дополнительные данные для образцов, для которых подобные исследования не были проведены раньше. Для всех представленных образцов приводятся оценки $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ минералов (в основном гранатов и/или шпинелей) необходимых для расчётов фугитивности кислорода и состава флюида. Помимо степени окисления железа, для расчётов fO_2 , необходимы оценки температур и давлений образования равновесных минеральных ассоциаций в изучаемых породах. В этой главе, кроме подробного обсуждения Мёссбауэровской спектроскопии, как основного метода исследования, рассматриваются методы определения химического состава минералов ксенолитов и основанных на этих данных расчётных инструментов: твёрдофазовых геотермометров, геобарометров, геоксометров и способов расчёта спецификации флюида в системе С-О-Н.

4.1 Analysis of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios in natural minerals by Mössbauer spectroscopy

4.1.1 *Alternative spectroscopic methods of determining the $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios in minerals*

В главе посвящённой современному уровню исследования редокс состояния континентальной литосферной мантии (см. раздел 1.2, 1.3), отмечалась важность метода определения соотношения разновалентных форм железа в структуре минералов мантийных пород. Для определения фугитивности кислорода мантийных пород в настоящее время широко применяются межфазовые оксобарометры, основанные на реакциях с участием элементов переменной валентности, в основном железа (Никитина, Гончаров, 2009). К альтернативным, по отношению к Мёссбауэровской спектроскопии, методам исследования степени окисления железа в структуре природных минералов, в первую очередь, можно отнести микрозондовый анализ (EPMA). Оценки $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, по данным EPMA,

можно осуществить с помощью расчёта стехиометрической формулы минерала. По данным некоторых авторов минимальные ошибки определения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, в таком подходе, в мантийных шпинелях, гранатах и клинопироксенах равны соответственно 2.5, 12 и 51% (Никитина, Гончаров, 2009). Дополнительные ошибки возникают в том случае, если фазы нестехиометричны или в них присутствуют другие элементы, которые могут существовать в разновалентном состоянии. Так же, при использовании микронзондового анализа, оценку $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ можно произвести за счёт изучения $FeL\alpha$ и $FeL\beta$ рентгеновского эмиссионного спектра (flank-метод). Калибровка кривых, отражающих связь между отношениями $FeL\alpha / FeL\beta$ и $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, зависит от структуры минерала, но все-таки отношение $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в структуре некоторых силикатов, например гранатов, можно определить с высокой точностью (Höfer, Brey, 2007). Менее точным методом, но таким же доступным как EPMA, является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Рентгеновский фотоэлектронный спектр, получаемый при бомбардировке образца рентгеновскими лучами, может быть использован для получения информации об элементном и химическом состоянии атомов. В частности, Fe^{3+} и Fe^{2+} имеют фотопики различной энергии, так что состояние окисления железа может быть определено с разумной точностью, однако его большим недостатком является сильная поверхностная чувствительность, так как опробуется только верхний слой толщиной в 5 нм (Никитина, Гончаров, 2009). В последнее время, всё большей популярностью пользуется метод рентгеновского K и L-поглощения валентными электронами на краю K и L-спектральных линия – XANES-спектроскопия (Vajt, 1994; Berry, 2003; O'Neill, 2006). Форма линий рентгеновского K- и L-поглощения железа чувствительны к валентному состоянию железа и могут быть использованы для определения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$. Предкраевая область (pre-edge region) L-линии зависит от дипольных переходов, которые очень чувствительны к степени окисления железа, спиновому состоянию, симметрии позиции и расщеплению кристаллического поля (crystal field splitting). Поэтому строение краевой части L-линии может применяться для характеристики валентного состояния 3d-переходных металлов. На данный момент XANES позволяет определять валентное состояние Fe с размером пятна электронного луча в 10-15 μm с ошибкой определения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, например в гранатах, от ± 0.03 до ± 0.10

(Dyar, Lowe et al, 2002). Преимущество этого метода в потенциально высоком пространственном разрешении и экспрессности (максимальное время накопления спектра 20-30 минут), недостаток – в необходимости синхротронного источника рентгеновского излучения. (Никитина, Гончаров, 2009; Berry, 2003; Höfer, Brey, 2007; O'Neill, 2006). Так же стоит отметить новый, для подобных задач, метод RIXS, который способен детально исследовать предкраевую К-линию железа, форма которой также чувствительна к окислительному состоянию железа (de Groot, 2001; Glatzel, Bergmann, 2005).

Описанные выше методы имеют существенные недостатки, в основном большие ошибки определения, при некоторых преимущества (чаще всего экспрессность и локальность) перед Мёссбауэровской спектроскопией. МС до сих пор является самым широко используемым и точным методом определения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в природных и синтетических соединениях, калибровка всех указанных выше методов, обычно основана на данных МС. К недостаткам МС, в первую очередь, относится отсутствие локальности измерения, хотя подобные попытки предпринимались: существует возможность получать спектры с размером площади измерения в 50 μm (McCammon, Chaskar et al, 1991; McCammon, Griffin et al, 2001), но в таком подходе существует целый ряд технических проблем, а так же длительное время накопления спектров (от нескольких часов). Последний недостаток можно устранить за счёт принципиального улучшения систем детектирования и увеличения активности (мощности) источника γ -излучения.

4.1.2 Mössbauer spectroscopy. Analysis of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios in natural minerals.

Метод Мёссбауэровской спектроскопии изучает характер ядерных превращений (переходов) в атомах, происходящих при взаимодействии атомного ядра с окружающими его собственными электронами и ионами в веществе, в том числе с их валентными электронными оболочками, определяющими химические свойства вещества. Метод МС основан на открытии 1958 года Рудольфом Мёссбауэром (1929 - 2011) явления резонансной ядерной флюоресценции – явления излучения, поглощения и рассеяния γ -квантов без отдачи, т.е. без расходования части энергии ядерного перехода на отдачу излучающим и

поглощающим γ -квант ядрами при их нахождении в твёрдых телах. Это явление получило название «эффекта Мессбауэра». Почти сразу же было установлено его огромное научное значение, а метод мессбауэровской спектроскопии стал широко применяться в физике и химии, а затем и в науках о Земле.

Вопросы, относящиеся к оценкам редокс состояния пород верхней мантии, требуют определения валентного состояния именно атомов железа в структуре минералов, что в первую очередь связано с распространённостью этого элемента,

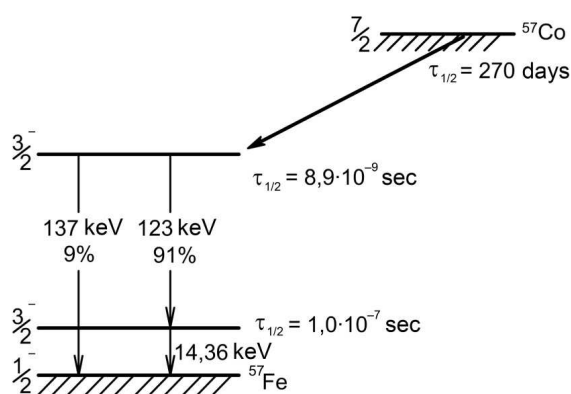


Figure 4.1 Decay scheme of ^{57}Co isotope.

и в подобных исследованиях методом МС изучают именно $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, что, соответственно, определяет выбор источника излучения для эксперимента.

На рисунке 4.1 показана схема распада изотопа ^{57}Co , являющегося материнским ядром для изотопа ^{57}Fe . Радиоактивный изотоп ^{57}Co с периодом полураспада 270

дней в результате захвата электрона

переходит в изомер ^{57}Fe в возбуждённом состоянии, время жизни которого составляет $8.9 \cdot 10^{-9}$ с. В спектре излучения наблюдаются два γ -перехода, один из которых совершается с вероятностью 9%, имеет энергию 137 кэВ, переводя ядро ^{57}Fe в основное состояние. Второй, осуществляющийся с вероятностью 91% и характеризующийся энергией 123 кэВ, приводит к возбуждению первого возбуждённого уровня со спином $(3/2)^-$. Переход с последнего уровня в основное состояние ядра ^{57}Fe со спином $(1/2)^-$ сопровождается выделением γ -кванта с энергией 14.36 кэВ, который и вызывает появление Мёссбауэровской линии, резонируя с изотопом ^{57}Fe в веществе поглотителя. Гамма-квант с энергией в 14.36 кэВ удовлетворяет требованиям для наблюдения Мёссбауэровского эффекта. Его энергия, время жизни первого возбуждённого состояния ($1.0 \cdot 10^{-7}$ с) и соответственно естественная ширина линии находятся в наиболее благоприятных для наблюдения эффектах пределах.

Схема эксперимента для наблюдения эффекта была предложена и реализована Р. Мёссбауэром в 1958 году. Источник монохромных γ – квантов,

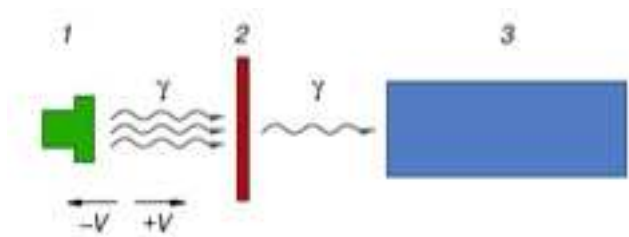


Рисунок 4.2 Scheme in principal of the Mössbauer spectrometer. 1 – γ -ray source; 2 – absorber; 3 – γ -ray detector.

представляет собой вещество, содержащее короткоживущие изомеры определённых изотопов, например ^{57}Fe и ^{119}Sn с временами жизни 140 и 25.4 нс соответственно. В качестве материнских долгоживущих ядер, при распаде которых

образуются изомеры, используются ядра ^{57}Co и ^{119}Sn . Поглотитель – вещество, содержащее тот же самый изотоп, что и излучатель. Гамма–кванты, испускаемые излучателем, попадают на поглотитель (рис. 4.2). Те из них, энергия которых совпадает с разностью энергий возбужденного и основного состояний ядер изотопа в поглотителе, возбуждают ядро, поглощаясь при этом, и не попадают на детектор. Кванты же других частот проходят через поглотитель свободно и регистрируются детектором. Очевидно, что для того чтобы получить спектральную линию (зависимость поглощаемых γ –квантов от энергии), необходимо изменять энергию γ –квантов излучателя. Для этого используют эффект Доплера – зависимость частоты излучения электромагнитной энергии от скорости движения источника излучения. При мёссбауэровских измерениях излучатель (или поглотитель) движется со скоростью $\pm V$ (рис. 4.2), потому вместо энергии или частоты по оси абсцисс откладывают скорость (обычно в миллиметрах в секунду), которая легко переводится в частоту или энергию.

Валентное состояние железа и его распределение в структуре минералов изучалось методом МС в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН при комнатной температуре на установке с электродинамическим вибратором и постоянном ускорении, в интервале скоростей от -7 мм/с до +7мм/с. В качестве задающего генератора формы сигнала и стабилизатора движения использовался спектрометр "СМ-1201", разработанный Институтом аналитического приборостроения РАН. Источниками γ -излучения служил ^{57}Co в матрице Сг

активностью от 50 до 30 мКи. Для калибровки спектрометра использовалось металлическое железо. Отобранные под бинокляром минералы растирались в агатовой капсуле с ацетоном, без доступа воздуха, чтобы избежать окисления железа в процессе растирания, в вибрмельнице. Затем образцы смешивались с полиэтиленом и прессовались в виде конуса. Нормаль к образующей конуса составляла с направлением гамма-излучения угол в 54.7° , что позволяло исключить асимметрию спектров вследствие преимущественной ориентации частиц исследуемого минерала. Плотность поглотителя по природному железу составляла 5 мг/см^2 . Последняя величина определяет навеску исследуемого минерала, которая составляла от 20 до 100 мг в зависимости от содержания FeO в минерале.

Аппроксимация спектров проводилась совокупностью линий формы Лоренца с помощью программного пакета MOSSFIT[©]. Качество разложения оценивалось величиной χ^2 . При разложении спектров накладывалось условие равенства полуширин (Γ) и интегральных интенсивностей (I) линий в каждом из дублетов квадрупольного расщепления (КР), исключая случаи когда было необходимо изучить асимметрию дублетов. Относительное количество Fe^{2+} и Fe^{3+} и заселённость ими подрешёток в структуре минералов определялись по соотношению интегральных интенсивностей соответствующих дублетов. Для всех изученных минералов, исключая гранат, предполагалось, что вероятности эффекта Мёссбауэра одинаковы для ионов железа разной валентности и в различных позициях. Для исследованных гранатов использовалась поправка, предложенная в работе А. Вудланда и Ч. Росса (Woodland, Ross, 1994), которая учитывает различную величину эффекта Мёссбауэра для атомов железа заселяющих октаэдрические и додекаэдрические позиции в структуре. Скоростные параметры спектров определены с погрешностью $\pm 0.01 \text{ мм/с}$. Погрешность определения содержания Fe^{2+} и Fe^{3+} в подрешётках составляет от 0.5 до 1%, т.е. $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ в структуре минералов оценивается с ошибкой $\pm 0.005-0.01$.

Спектральная модель оливинов. В спектрах оливинов выделяется два или реже три дублета QS. Известно, что в структуре оливинов ряда $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$ (пространственная группа Pbnm) изоморфные катионы заселяют два типа катион-кислородных октаэдров M1 и M2, кратности которых соотносятся как 1:1. В

соответствии с работой (Ovchinnikov, 1985) дублеты с величинами $QS > 3.00$ мм/с и значениями химических сдвигов $1.15 > IS > 1.27$ мм/с соотнесены с Fe^{2+} в позиции M2, дублеты с $2.81 < QS < 3.00$ мм/с и $1.14 > IS > 1.24$ мм/с с Fe^{2+} в позиции M1, дублеты с величинами $0.36 > QS > 0.66$ мм/с и $0.38 > IS > 0.58$ мм/с с Fe^{3+} в октаэдрических позициях суммарно. Однако для некоторых образцов получены полуширины линий в дублетах меньше калибровочных ($HW < 0.26$ мм/с). Это, по-видимому, связано с недостаточным разрешением дублетов закисного железа в позициях M1 и M2 в спектрах оливинов, снимаемых при комнатной температуре.

Спектральная модель орто- и клинопироксенов. В спектрах выделяется 3 или 4 дублета QS. В структуре пироксенов бинарного состава $(Mg_{1-x}Fe_x)_2Si_2O_6$ (пространственная группа P6ca) имеется два типа катион-кислородных октаэдров M1 и M2, кратности которых соотносятся как 1:1. В соответствии с работами (Крижанский, Никитина et al, 1974) (Никитина, Екимов et al, 1978) дублеты с величинами $2.82 > QS > 2.99$ мм/с и значениями $1.12 > IS > 1.42$ мм/с должны быть соотнесены с Fe^{2+} в позиции M1, дублеты с $1.83 < QS < 2.47$ мм/с и $1.12 < IS < 1.43$ мм/с с Fe^{2+} в позиции M2 и дублеты с величинами $0.54 < QS < 0.85$ мм/с и $0.35 < IS < 0.69$ мм/с с Fe^{3+} в октаэдрической позиции. Однако такое соотнесение дублетов закисного железа с позициями M1 и M2 справедливо только для пироксенов бинарного состава. При математической обработке спектров высокоглиноземистых ромбических пироксенов использовались два способа разложения: с выделением двух и трех дублетов закисного железа. В обоих способах разложения дублет с $QS = 2.82-3.00$ мм/с в соответствии с работой [28] был соотнесен Fe^{2+} в позиции M1. Присутствие этого дублета (соответственно наличие железа в позиции M1) установлено не во всех спектрах. Его отсутствие в спектрах обусловлено, скорее всего, слишком незначительным для чувствительности инструмента содержанием Fe^{2+} в M1 при низком суммарном содержании закисного железа в мантийных ромбических пироксенах. Два дублета с QS, равным 2.18-2.47 и 1.83-2.14 мм/с, были соотнесены с субпозициями M2 α и M2 β , соответственно. Наличие субпозиций октаэдра M2, как показано в работах (Никитина, Екимов С.П. et al, 1976), обусловлено различием второй (катионной) координационной сферы в этой позиции. При разложении экспериментальных спектров ортопироксенов на

компоненты, учитывающем наличие субпозиций M2 α и M2 β и без их учета (выделение дублета, отвечающего закисному железу в целом в позиции M2), доля окисного железа в пределах погрешности не изменяется. В мёссбауэровских спектрах выделяется два или три дублета QS. В соответствии с работами (Екимов, Крижанский et al, 1973) дублеты с величинами $2.25 < QS < 2.69$ мм/с и значениями $1.15 < IS < 1.31$ мм/с соотнесены с Fe²⁺ в позиции M2, дублеты с $1.82 < QS < 2.08$ мм/с и $1.10 < IS < 1.26$ мм/с с Fe²⁺ в позиции M1, дублеты с величинами $0.41 < QS < 0.91$ мм/с и $0.29 < IS < 0.67$ мм/с с Fe³⁺ в октаэдрической позиции.

Спектральные модели и параметры сверхтонкого взаимодействия в структурах минералов гранатов и шпинелей из изученных ксенолитов подробно рассмотрены в разделах 5.3 и 6.3.

4.2 Estimation of temperature, pressure, oxygen fugacity and composition of the mantle C-O-H fluids

Основными исходными данными, помимо данных Мёсбауэровской спектроскопии, являются данные о химическом составе минералов и пород ксенолитов. На их основании рассчитываются модальные минеральные составы пород, а так же активности минералов в реакциях твёрдофазовых термометров, барометров и оксометров. Полученные величины T, P и fO₂ позволяют оценить термальное и редокс состояние в котором находились изученные породы литосферной мантии непосредственно перед выносом на поверхность и рассчитать состав сосуществующей с ними флюидной фазы в системе C-O-H.

4.2.1 Major element analyses of minerals

Химический состав минералов на уровне главных элементов: оливинов, ромбических и моноклинных пироксенов, гранатов и шпинелей был определён методом SEM-EDS в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионной приставкой JED-2200. Тонкие полированные пластинки пород напылялись углеродом, минералы изучались многократными измерениями в центральных и краевых частях зёрен, для оценки степени их зональности.

Точечные определения химического состава минералов выполнялись с использованием электронного луча с ускоряющим напряжением в 20 кэВ и током 5 нА, размер пятна составлял 3 мкм. Время накопления каждого спектра составляло 50 секунд, в качестве стандартов использовались натуральные минералы и чистые оксиды и металлы. Для коррекции матричного эффекта использовался логарифм ZAF. Пределы обнаружения примесных окислов в исследованных минералах составляли от 0.05 до 0.11 вес.%.

4.2.2 Temperature and pressure estimates

В разделе 2.1.1 было отмечено, что сохраняющееся во время выноса на поверхность, химическое равновесие между минералами мантийных ксенолитов создаёт возможность оценки распределения температур с глубиной в верхней мантии Земли. Основываясь на химическом составе минералов в породе можно произвести оценку температур и давлений используя различные твёрдофазовые термометры и барометры, выраженные в виде химических реакций между минералами, которые либо полностью экспериментально калиброваны, либо для отдельных участников реакций привлечена информация из термобарометрических баз данных. Для большинства геотермобарометрических инструментов существуют различные версии, созданные хотя и на основе одних и тех же реакций, но с использованием различных экспериментальных и термодинамических данных для реакций и твёрдых растворов, участвующих в ней (Никитина, 2005).

Для минеральных ассоциаций перидотитов существует целый ряд термобарометрических инструментов (Никитина, 2005; Никитина, Гончаров, 2009; Nimis, Grütter, 2010; Pearson, Canil et al, 2003; Smith, 1999), степень согласованности которых, между собой, вызывает некоторые сомнения. Во всём своём многообразии большинство термобарометров показывают близкие значения в пределах 900 и 1100°C и 2-5 ГПа (Smith, 1999). Расхождение в показаниях выше и ниже этих диапазонов в основном обусловлены несогласованностью термодинамических баз данных, неучётом Fe^{3+} в минералах, а так же различной кинетикой катионного обмена между минералами (например, различная кинетика

обмена Al, Fe и Mg). При использовании одного набора достоверных термобарометрических инструментов для различных объектов, при допущении постоянства величины ошибки в широком диапазоне значений, возможно оценить

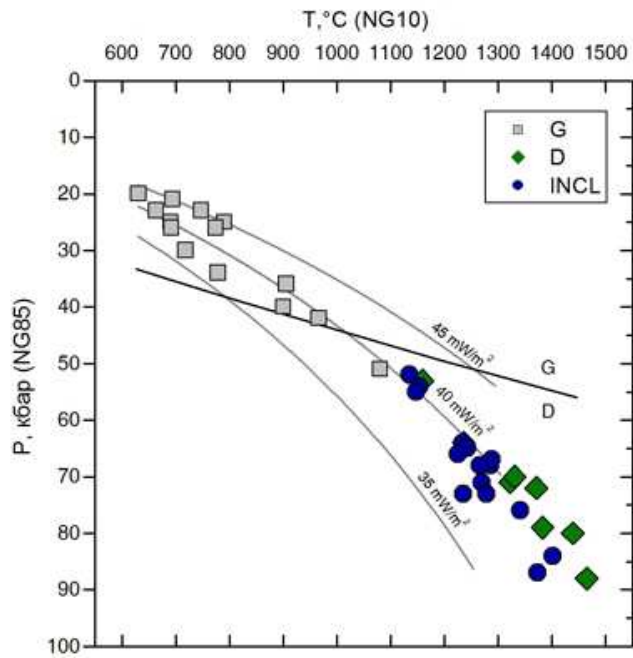


Figure 4.3 P-T plot of graphite- (G) and diamond- (D) bearing peridotites and gar-opx inclusions (INCL) in diamonds, using gar-opx thermometer NG10 (Nimis, Grütter, 2010) and gar-opx barometer NG85 (Nickel, Green, 1985). Transition graphite in diamond after (Holland, Powell, 1998), model conductive geotherms after (Pollack, Chapman, 1977).

относительные различия P-T параметров – степень неоднородности термального состояния. В таком подходе остаётся проблема выявления отсутствия химического равновесия между минералами, которое может быть проявлено, во-первых, в зональности минералов, а, следовательно, в незавершённости процессов диффузии, или наличии недавней пертурбации термального состояния, а во-вторых, в присутствии новообразованных минералов из другой химической системы, без существенных изменений T и P, например,

модальный метасоматоз. Поиск и выявление неравновесности минералов в системе, обычно осуществляется за счёт привлечения дополнительных инструментов определения температур и давлений, основанных на других минеральных ассоциациях. Таким образом, исследование термального состояния литосферной мантии, основанное на межфазовом химическом равновесии минералов в породе, сводится к следующему: (1) использование только одного набора инструментов (обычно пара термометр-барометр и/или термобарометр), адекватных для изучаемой ассоциации и диапазона T и P; (2) контроль за равновесностью минералов – использование дополнительных термобарометрических инструментов, по возможности максимально согласованных с основными, но калиброванных для других минеральных

равновесий и/или химических систем; (3) сопоставление полученных данных о термальных режимах и мощности литосферы, под изучаемыми структурами, с данными, полученными другими способами: измерения поверхностного теплового потока; данные о распространении сейсмических волн; экспериментальные данные по генезису расплавов, в первую очередь глубины их образования, например, минимальная глубина зарождения расплава-носителя должна отвечать максимальной глубине с которой были вынесены ксенолиты; и экспериментальные данные по стабильности минералов и их полиморфных модификаций в различных химических системах и T - P - fO_2 параметрах. Переход графита в алмаз в условиях мантии экспериментально установлен в многочисленных исследованиях (Bundy, 1996; Holland, Powell, 1998; Sung, 2000) и является, в том числе, репером для твёрдофазовых термобарометров. Изучая T и P равновесий минералов в графит- и алмаз-содержащих перидотитах, а так же в перидотитовых включениях в алмазах, можно протестировать выбранную комбинацию термометра и барометра (рис. 4.3).

Для расчёта температур и давлений равновесия минеральных ассоциаций гранат-содержащих мантийных ксенолитов из кимберлитовой трубки Удачная и щелочных базальтов вулканических полей Байкало-Монгольского региона был использован методический подход, предложенный в работе П. Нимиса и Г. Грюттера (Nimis, Grütter, 2010). Для гранат-содержащих перидотитов использован термометр, основанный на Ca-Mg обмене между орто- и клинопироксеном – TA98 (Taylor, 1998), в сочетании с Gar-Orx барометром NG85 (Nickel, Green, 1985). Дополнительно, для гранатовых перидотитов, температуры оценивались ортопироксеновым термометром BK90_{Ca-Orx} (Brey, Köhler, 1990) и Gar-Orx термометром NG10 (Nimis, Grütter, 2010). В случае если разница в показаниях между использованными инструментами составляла больше 90°C (при $T_{TA98} < 900^\circ\text{C}$) или больше 50-70°C (при $T_{TA98} > 900^\circ\text{C}$), то это рассматривалось как признак неравновесности между пироксенами и/или неравновесности между Fe-Mg и Ca-Mg системами в результате последних термальных событий, а так же как результат плохого анализа химического состава. При отсутствии клинопироксена в составе породы (гарцбургиты и дуниты) принималась температура полученная термометром BK90_{Ca-Orx}, однако стоит отметить что количество таких образцов в

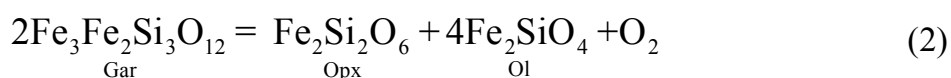
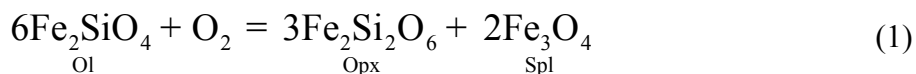
коллекции не превышает 5 %. Значения P и T , для которых были получены существенные расхождения, либо совсем не использовались в дальнейших расчётах, либо принимались с некоторыми допущениями. Погрешность определения температур, при таком подходе, составляет $\pm 30^\circ\text{C}$ и давлений ± 3 кбар при T от 900 до 1200°C и P до 60 кбар. Вне этих диапазонов стандартные ошибки определения могут существенно повышаться. Параллельно, с описанной выше методикой, T и P для пород содержащих ассоциацию гранат и ортопироксен применялся Gaг-Орх термобарометр N10 (Никитина, Гончаров et al, 2010). Погрешности определения температур и давлений составляют 5 и 10% соответственно. Версии термометров и барометров основанных на оливин-гранатовом и грант-клинопироксеновом равновесиях в настоящей работе не используются, в связи с неоднозначность оценок, полученных при их применении.

Оценить давление для шпинелевых перидотитов, пород, не содержащих гранат, достаточно затруднительно. Не смотря на существование нескольких подходов (Köhler, Brey, 1990; Mercier, 1980; Nimis, Taylor, 2000), найти инструмент который бы согласовался с определениями T и P для гранатовых перидотитов на данный момент не представляется возможным. В настоящей работе давление для изученных шпинелевых перидотитов оценивалось путём поиска величины P при которой линия геотермометра, а показания всех используемых геотермометров зависят от давления, будет пересекать модельную кондуктивную геотерму, характерную для гранатовой фации в изучаемом участке литосферной мантии. Выбранный подход предполагает, что реальный характер распределения температур с глубиной в литосферной мантии совпадает с характером кривых, описывающих кондуктивный теплоперенос в слое определённой мощности. К тому же, полученные таким способом оценки давления для шпинелевых перидотитов, не будут зависеть от конкретного характера распределения T с глубиной, оценённого только по гранатовым перидотитам, которые иногда отражают перегрев нижних на границе литосфер-астеносфера. Оценки температур для шпинелевых перидотитов, как и в случае гранатовых, производились с помощью двупироксенового термометра TA98, а при отсутствии в их составе клинопироксена с помощью ВК90_{Ca-Орх}.

Оценки T и P для всех изученных образцов были произведены с помощью нескольких специальных программ, что позволило избежать дополнительных ошибок при расчётах. В их число входят расчётные таблицы “PTEXL” и “PTMantle”, предоставленные Г. Бреем¹ и П. Нимисом², соответственно, а также программа “PTQuick” v.1.0, разработанная в ИГГД РАН Д.В. Доливо-Добровольским³.

4.2.3 Oxygen fugacity estimates

Параметром равновесия природных систем наряду с температурой и давлением, как это отмечалось в разделе 2.1.2, является химический потенциал кислорода. Фугитивность (летучесть или парциальное давление) кислорода – это термодинамическая функция, которая выражается как мера химического потенциала в виде “регулирующего давления” в системе. Одним из наиболее распространённых способов определения фугитивности кислорода является метод твёрдофазовой оксибарометрии, основанный на реакциях железосодержащих минералов (членов изоморфных рядов) с участием кислорода. Для изучаемых в данной работе пород существует две подходящих реакции:



Оценки $f\text{O}_2$ производятся с помощью экспериментально калиброванных оксибарометров, основанных на уравнениях (1) и (2), которые, соответственно, подходят для шпинелевой и гранатовой фации перидотитов. Главным параметром расчёта является отношение $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ в гранатах и шпинелях, которое было определено методом Мёссбауэровской спектроскопии. Существенный вклад, помимо активностей железистых минералов в уравнениях, оказывают величины T и P . Значения фугитивности кислорода обычно приводятся в логарифмических

¹ <http://www.mineralogie.uni-frankfurt.de/petrologie-geochemie/mitarbeiter/brey/downloads/index.html>

² <http://www.geoscienze.unipd.it/users/nimis-paolo>

³ <mailto:ddd@ipgg.ru>

единицах относительно выбранного стандартного буфера. В большинстве современных работ таким репером является кислородный буфер FMQ, в некоторых случаях IW (рис. 4.4).

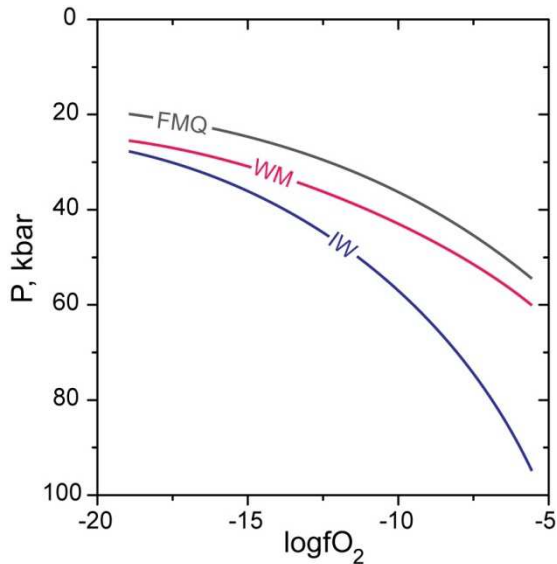


Figure 4.4 Oxygen buffers FMQ, WM and IW calculated along model conductive geotherm 40 mW/m^2 .

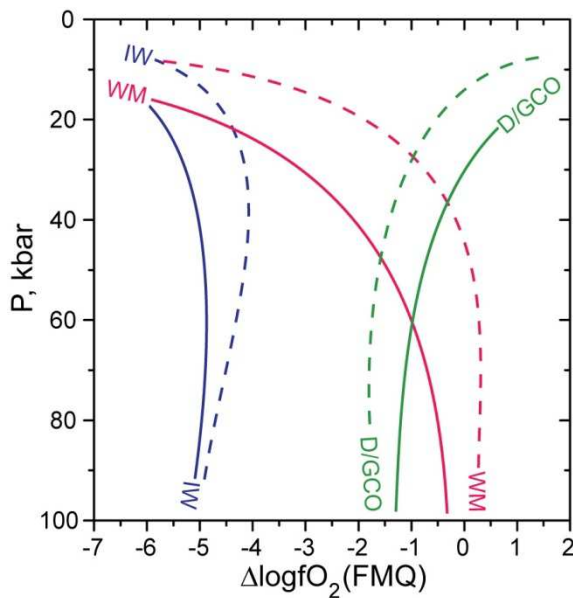


Figure 4.5 Oxygen buffers WM, IW and D/GCO, relatively to FMQ, calculated along model conductive geotherm 40 mW/m^2 (solid lines) and 60 mW/m^2 (dashed lines).

Экспериментальная калибровка реакции для шпинелевых перидотитов (1) была произведена в работе Б. Вуда (Wood, 1990) при $T = 1200^\circ\text{C}$ и $P = 1$ бар., ошибка определения составляет ± 0.5 лог.ед., при корректных оценках $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ в шпинели, а так же T и P . В работе (Gudmundsson, Wood, 1995) было произведена калибровка оксибарометра, основанного на реакции (2), для гранат-содержащих перидотитов.

Оксибарометр был калиброван при 1300°C в интервале давлений 25-35 кбар, ошибка определения не превышает ± 0.6 лог.ед. при надёжных определениях $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ в гранате и T - P равновесий минералов. Используемые уравнения оксибарометров приведены в Приложении 1.

В настоящей работе, при оценках редокс состояния, помимо буфера FMQ, который использовался как реперный, применяются и другие кислородные буферы. Некоторые из них необходимы для оценки величины вариаций $f\text{O}_2$, такие как WM и IW, а другие для оценки формы нахождения свободного

углерода в системе, например EMOD/G и D/GCO. Все использованные буферные

реакции зависят от величины T и P (рис. 4.5). Расчёт буферов вдоль модельных геотерм представляется наиболее подходящим для оценки характера изменений редокс режима в вертикальном профиле. Уравнения расчёта fO_2 , использованных буферных реакций, и ссылки с указанием источников, приведены в Приложении 1.

4.2.4 Calculation of the composition of hypothetical fluid phase in C-O-H system

Состав гипотетической чистой флюидной C-O-H фазы (т.е. мольные доли компонентов флюида), сосуществующей с породами литосферной мантии, подстилающей центральную часть Сибирского кратона и Байкало-Монгольский регион, рассчитывался двумя способами: (1) для каждого индивидуального образца с полученными для него T , P и fO_2 параметрами и (2) вдоль модельных кондуктивных геотерм с мощностью теплового потока, подходящей для описания положения точек ксенолитов различных регионов в координатах P - T . Состав мантийного флюида в системе C-O-H выражается суммой компонентов H_2O , CO_2 , CO , CH_4 и H_2 . Расчёты были произведены с использованием SPECIES и CONSRK компонентов программы PerpleX (Connolly, 1995) и специальной программы, симулирующей свойства идеальной флюидной смеси в мантийных условиях, основанной на уравнениях состояния предложенных в работе (Belonoshko, Saxena, 1992). Важно отметить, что расчёты производились в предположении равновесия свободного углерода, представленного в мантии в виде графита и алмаза, с флюидной фазой. При высокой фугитивности кислорода, обычно выше FMQ, возможно присутствие карбонатов, в таком случае, расчёт состава флюида нельзя рассматривать как достоверный. Представительных экспериментальных данных при высоких температурах и давлениях о свойствах летучих C-H компонентов, с помощью которых можно было бы оценить подобные расчёты, не существует (Belonoshko, Saxena, 1992; Frost, McCammon, 2008).

CHAPTER 5. Thermal and redox state of the lithospheric mantle in the central Siberian craton

Мантийные ксенолиты, вынесенные на поверхность кимберлитовыми расплавами, являются основным источником информации о строении и составе мантии под кратонами, а так же представляют информацию о физико-химических параметрах КЛМ на момент выноса ксенолитов на поверхность. Наряду с температурой и давлением ключевым параметром в системе является фугитивность кислорода. Основываясь на данных термобарометрии ксенолитов возможно построить термальный профиль КЛМ, то есть оценить распределение температур с глубиной. Данные о соотношении значений температур и давлений в КЛМ, а, следовательно, и глубин, при соотнесении их с петрографическими и геохимическими наблюдениями пород ксенолитов, позволяют установить характер распределения типов пород, слагающих мантию, с глубиной. Латеральные неоднородности состава пород и Т-Р параметров могут быть интерпретированы как недавние термальные пертурбации, связанные с различными геологическими событиями, такими как внедрение расплавов и флюидов (процессы метасоматоза) на различных уровнях литосферной мантии. Фугитивность кислорода, наряду с Т и Р, определяет фазовое состояние свободного углерода (алмаз, графит, карбонаты) и спецификацию С-О-Н флюида, которые, в свою очередь, определяют характер парциального плавления, метасоматоза, а так же коэффициенты распределения химических элементов между расплавом и реститом.

Ключевым параметром для оценок фугитивности кислорода мантийных пород перидотитового состава является соотношение закисного и окисного железа, обычно выражаемое через величину $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, в гранатах и шпинелях. Наиболее достоверным способом определения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в этих минералах является Мёссбауэровская спектроскопия. Значительное влияние на оценку фугитивности кислорода так же оказывают величины температур и давлений, следовательно, адекватность сведений о распределении температур с глубиной в КЛМ определяет достоверность оценок характера её редокс состояния. Таким образом, можно

заклучить, что непосредственному изучению редокс состояния КЛМ, подстилающей район исследования, должно предшествовать достаточно подробное исследование петрографических особенностей изучаемых ксенолитов, а так же подробные и достоверные оценки температур и давлений равновесия минералов и соотношения в них закисного и окисного железа.

Для проведения исследования редокс состояния КЛМ центральной части Сибирского кратона, были выбраны включения мантийных ксенолитов, отобранные с наиболее глубоких горизонтов, разрабатываемой открытым способом кимберлитовой трубки Удачная (Далдынское поле, Восточная Сибирь). Из представительной коллекции были выбраны 42 достаточно гомогенных перидотита, достаточно крупных для отбора необходимого количества минералов для различных исследований. Часть коллекции (23 образца) представлена ксенолитами, изученными совместно с Д.А. Ионовым (Université Jean Monnet), результаты основных петрографических и геохимических исследований представлены в его работе с соавторами (Ionov, Doucet et al, 2010). Девять образцов перидотитовых ксенолитов были изучены ранее В.А. Глебовицким (ИГГД РАН) и соавторами (Глебовицкий, Никитина et al, 2009; Глебовицкий, Никитина et al, 2005; Глебовицкий, Никитина et al, 2004; Glebovitsky, Nikitina et al, 2007) и десять образцов, а также данные о валовом химическом составе пород, были любезно предоставлены Н.В. Владыкиным (ИГ СО РАН).

5.1 Petrography and major element composition of Udachnaya mantle xenoliths

В изученной коллекции образцов мантийных ксенолитов трубки Удачная, включённых в настоящее исследование, на основе классификации структур Б. Харта (Harte, 1977) и присутствию акцессорных минералов, было выделено три основных типа пород: зернистые шпинелевые и гранатовые перидотиты, а так же деформированные гранатовые перидотиты. В большинстве случаев зернистые перидотиты имеют гранобластовую равномерно-зернистую (эквигранулярную) или гранобластовую таблитчатую структуру. Основу структурного рисунка составляет каркас из крупных (3-5 мм, реже до 8-10 мм) субидiomорфных кристаллов оливина и

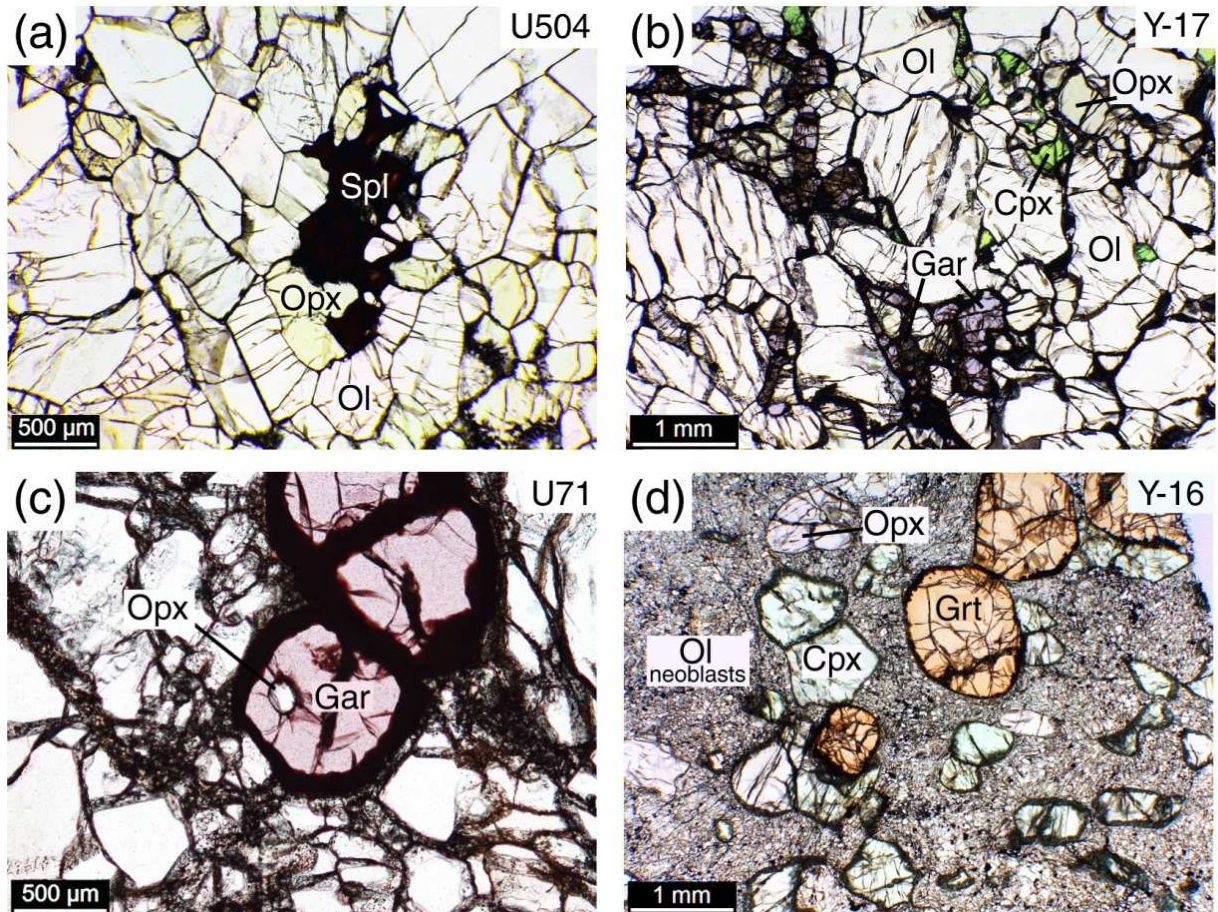


Figure 5.1 Photomicrographs of Udachnaya peridotites from this study in transmitted plane-polarized light. Ol, olivine; opx, orthopyroxene; cpx, clinopyroxene; spl, spinel; gar, garnet. Scale bar and sample numbers are shown on each plate. (a) Coarse spl-harzburgite with intergrown opx and spl. (b) Coarse gar-lherzolite with irregular garnet aggregates. (c) Opx inclusion in a garnet with thick kelyphite rims from a deformed harzburgite. (d) Sheared gar-wehrlite containing large equant garnets and cpx, relicts of coarse olivine and opx, and olivine neoblasts.

менее идоморфных кристаллов ортопироксена, которые составляют обычно от 85 до 90 % объема породы (см. таблицу 5.1). Межзерновое пространство в шпинелевых, гранат-шпинелевых и гранатовых (рис. 5.1б) перидотитах заполнено соответственно Spl+(Cpx), Spl+Gar+(Cpx) и Gar+(Cpx), клинопироксен практически полностью отсутствует в случае гарцбургитового состава (<5% Cpx). Зёрна этих минералов обычно меньше (2-5 мм) кристаллов оливина и ортопироксена (рис. 5.1б). В шпинелевых перидотитах нередко симплектитовые прорастания шпинели с клино- и ортопироксеном (рис. 5.1а). Изученные породы не содержат совсем или содержат крайне малые количества амфибола и/или слюд.

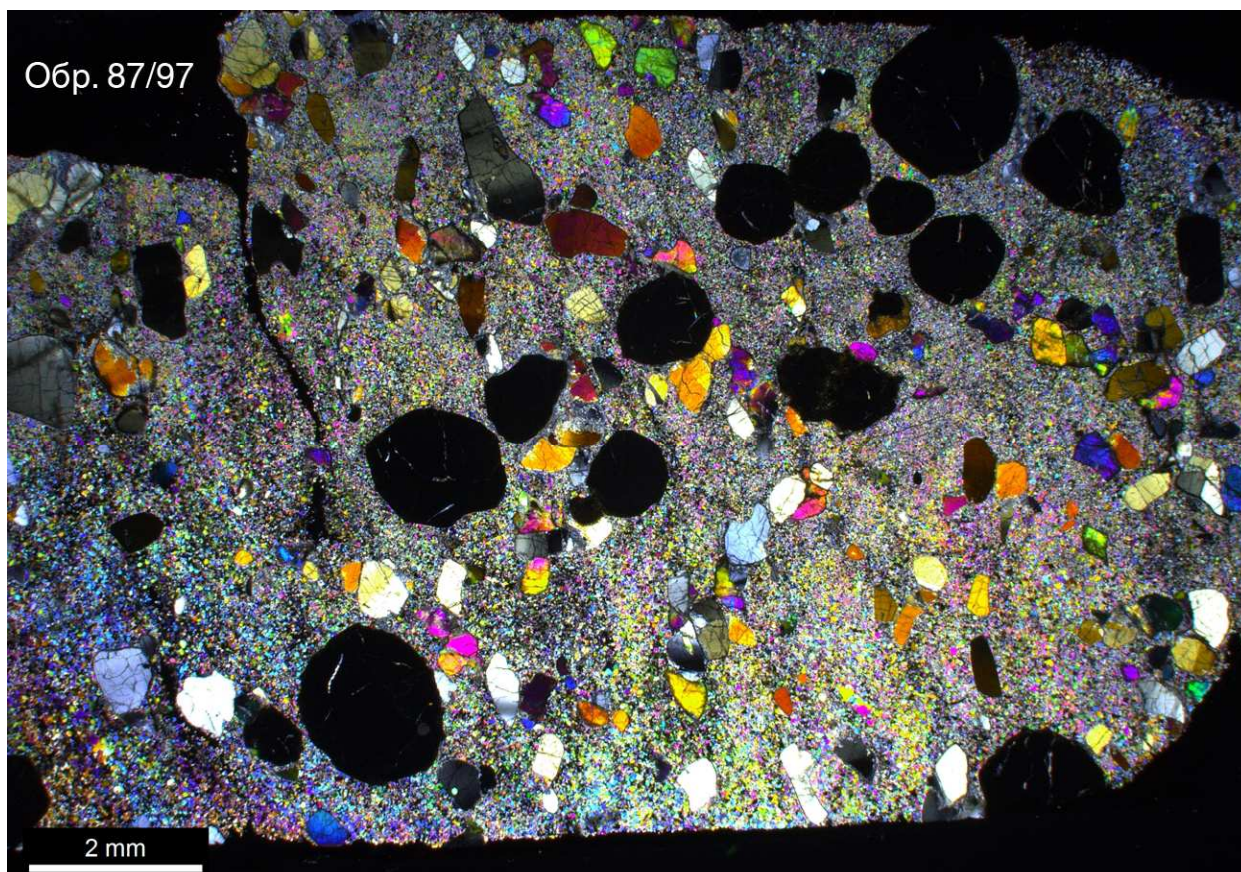


Figure 5.2 Photomicrographs of deformed garnet peridotite from Udachnaya in crossed transmitted light. Scale bar and sample number also shown. Large equant garnet grains (isotropic), cpx and relics of coarse olivine and opx in the matrix of olivine neoblasts.

Ксенолиты перидотитов с деформированными структурами определяются в качестве структурной противоположности зернистым типам (Соловьева, 1994). Отечественные и зарубежные исследователи, помимо деформированных структур, используют термины: катаклазированные, порфиroidные, рассланцованные (sheared) и порфирокластические структуры (Соболев, 1974; Соловьева, 1998; Уханов, 1988; Harte, 1977; Ionov, Doucet et al, 2010). Общий рисунок структуры определяется крупными порфирокластами оливина, пироксена, граната, иногда вытянутых в виде цепочек а матрице (рис. 5.2), состоящих из мелких (0.05 – 0.5 мм) полигональных необласт оливина (рис. 5.1г). В зависимости от степени деформации и перекристаллизации структуры варьируют от порфирокластических до мозаично-порфирокластических с выделением флюидального и ламинарного подтипа (Harte, 1977). Порфирокласты граната, обычно окружённого келифитовой каймой (рис. 5.1в), а так же оливина и ортопироксена имеют размер от 0.5 до 5-8 мм, редко до 1-2 см. Клинопироксены образуют более мелкие класты, однако могут

быть представлены и более крупными кристаллами, особенно в породах верлитового состава (рис.5.1г).

Восемь из одиннадцати изученных шпинелевых перидотитов представлены гарцбургитами (1-4% сrx), один образец лерцолит с низким содержанием (6%) клинопироксена и два дунита (табл. 5.1). Шпинель (0.2-2%) находится в виде ксеноморфных зёрен различного размера или заполняет межзерновое пространство. Зернистые гранатовые перидотиты представлены гарцбургитами (0-4.5% сrx) и лерцолитами с содержанием клинопироксена (6-7%). Деформированные гранатовые перидотиты в основном представляют собой лерцолиты, а так же верлиты и гарцбургиты в подчинённом количестве. Модальные содержания клинопироксена в них варьируют от 0 до 21%, а граната от 1 до 17% (табл. 5.1)

Валовые химические составы пород и значения потерь при прокаливании (LOI) образцов, для которых подобные данные не были опубликованы ранее, приведены в приложении 2. Зернистые шпинелевые и гранатовые перидотиты, в основном, характеризуются низкими содержаниями

CaO (0.3-1.6 вес.%) и Al₂O₃ (0.1-1.8 вес.%) и высокими значениями Mg# (0.91-0.93) и содержаниями MgO (≥44% вес.%). Деформированные перидотиты отвечают более широким вариациям валовых составов пород, 0.4-4.4 вес.% CaO, 0.3-4 вес.% Al₂O₃, 0.04-0.28 вес.% TiO₂, 37.4-47.1 вес.% MgO и существенно более низкими значениями Mg# (0.869-0.915). Данные о валовом химическом составе главных элементов и модальный минеральный состав пород определяет изученные породы как рститы высокой степени плавления (рис. 5.3), однако, верлиты и некоторые деформированные перидотиты, скорее всего, были обогащены гранатом и/или

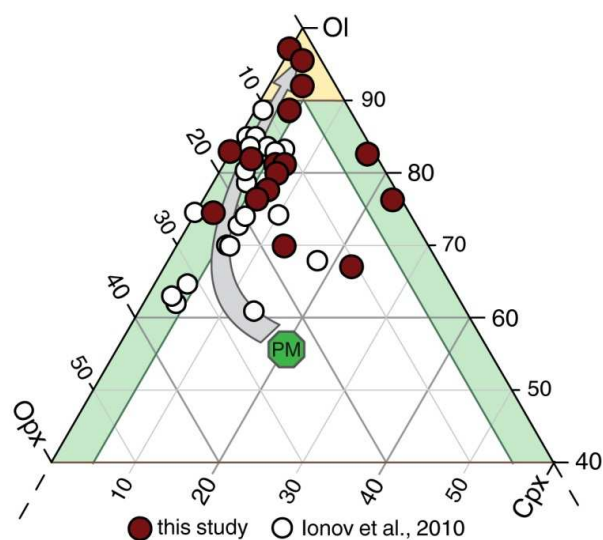


Figure 5.3 Triangular modal composition diagram for Udachnaya peridotites. Filled circles are data from this study, empty circles are other data from Ionov et al. (2010). Primitive mantle (PM) composition is from McDonough and Sun (1995) arrow shows evolution of melting residues after Herzberg (2004).

клинопироксеном, железом, а так же лёгкими и средними редкоземельными элементами (LREE и MREE) в гранатах и клинопироксенах, то есть выражают признаки модального и скрытого метасоматоза (Ionov, Doucet et al, 2010).

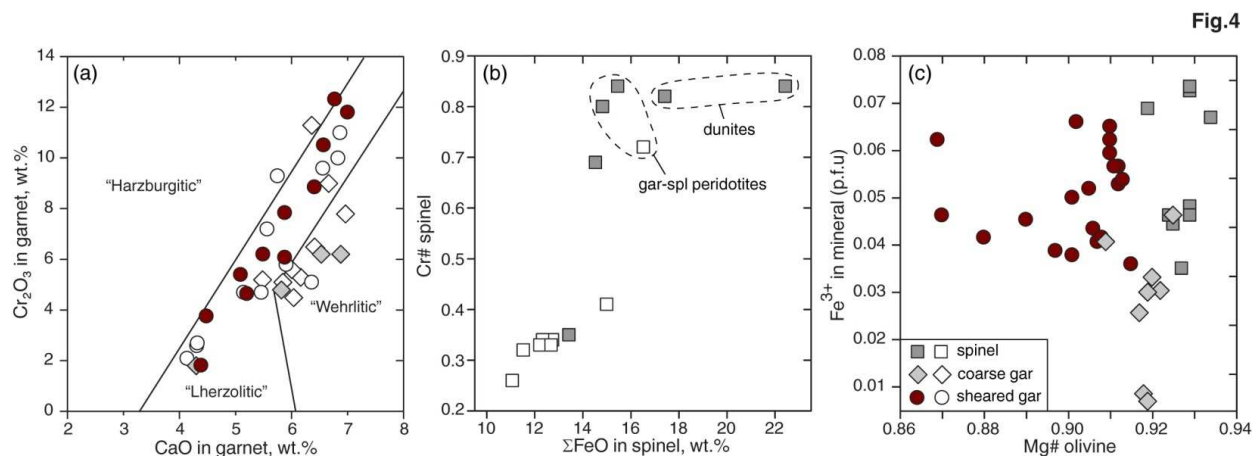


Figure 5.4 Composition of garnet and spinel in Udachnaya xenoliths (filled symbols are data from this study, empty symbols are data for other samples from Ionov et al. (2010)): squares, spl-peridotites; rhombs, coarse gar-peridotites; circles, deformed gar-peridotites. (a) CaO vs. Cr₂O₃ (wt. %) in garnet. Fields of “harzburgitic”, “lherzolithic” and “wehrilitic” garnets are after Sobolev et al. (1973). (b) ΣFeO vs. Cr# [Cr/(Cr+Al)_{at}] in spinel; (c) Fe³⁺ (cations per formula unit) in spinel and garnet vs. Mg# [Mg/(Mg+Fe)_{at}] of coexisting olivine.

Химические составы минералов мантийных ксенолитов на уровне главных элементов представлены в Приложении 3. Магнезиальность оливина, хромистость шпинели, содержания Cr₂O₃ в гранатах приведены в таблице 5.1. В целом, изученные минералы, не показывают существенной зональности в содержании химических элементов от края к центру, что указывает на высокую степень равновесности изученных ассоциаций.

Все оливины в исследованных ксенолитах гранатовых, гранат-шпинелевых и шпинелевых перidotитов являются маложелезистыми форстеритами. Оливины шпинелевых перidotитов характеризуются самыми высокими значениями Mg#ol (0.919-0.930); Mg#ol варьирует от 0.869 до 0.925 в зернистых гранатовых перidotитах, а наиболее низкие значения магнезиальности оливина характерны для деформированных пород (0.869-0.921). Составы порфирокластов и необластов

Table 5.1. Summary of petrological data and Mössbauer $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ values for Udachnaya xenoliths

Sample	Rock type	Mg#			Cr#		Cr ₂ O ₃	Fe ³⁺ /ΣFe		P,	T,	ΔlogfO ₂ (FMQ)		Calc. modal abundances (wt. %)				
		ol	spl	gar	spl	gar	GPa	°C	W91	GW95	ol	opx	cpx	gar	spl			
<i>Coarse spinel peridotites</i>																		
U15	Spl Hz	0.928	0.32		0.268		3.8	917	0.02				64	31	4	0.4		
U24	Spl Hz	0.928	0.34		0.138		2.9	763	-0.65				83	14	2	0.7		
U52	Spl Hz	0.929	0.34		0.161		2.7	738	-0.20				62	34	4	0.4		
U97	Spl Hz	0.929	0.41		0.179		2.4	676	0.76				84	14	1	0.7		
U151	Spl Lh	0.930	0.33		0.256		2.5	692	0.62				70	24	6	0.5		
U504	Spl Hz	0.928	0.33		0.105		2.9	761	-0.93				84	13	2	1.0		
U1123	Spl Hz	0.928	0.26		0.174		2.1	615	0.31				63	34	3	0.7		
87/192	Spl Hz	0.924	0.69		-		3.2	818	-				82	17		0.8		
87/50	Dunite	0.919	0.84		0.156		3.8	916	-0.79				95	3		2.0		
87/55	Spl Hz	0.925	0.35		-		3.2	811	-				81	15	3	1.3		
87/72	Dunite	0.924	0.82		-		3.2	814	-				90	4	4	2.0		
<i>Coarse garnet and garnet-spinel peridotites</i>																		
U29	Gar Lh	0.922		6.5		0.059	5.0	897				-3.27	72	21	6	2.2		
U64	Gar Hz	0.909		11.3		0.082	6.1	1211				-3.36	77	17	4	2.5		
U283	Gar-Spl Hz	0.920	0.72	5.3	0.099	0.058	3.2	791	-1.01			-0.88	85	10	1	3.7		
U501	Gar Hz	0.917		5.2		0.044	4.7	859				-3.28	82	7	4	6.7		
U506	Gar Hz	0.925		6.5		0.104	5.5	941				-3.03	77	16	3	4.2		
87/100	Gar-Spl Hz	0.919	0.80	6.2	-	0.056	4.6	1132	-			-2.43	67	21	2	7.8		
87/59	Gar-Spl Hz	0.918	0.84	6.2	-	0.016	4.2	950	-			-4.64	85	7	4	3.7		
Y-17	Gar Lh	0.919		4.8		0.012	2.9	784				-3.49	77	12	6	5.4		
Y-25	Gar Lh	0.869		1.8		-	5.1	1250				-	77	11	7	4.8		
<i>Sheared garnet peridotites</i>																		
U4	Gar Lh	0.912		7.2		0.135	5.9	1308				-2.96	71	19	6	0.4		
U9	Gar Hz	0.905		9.3		0.105	5.7	1239				-2.67	70	24	0	5.6		
U10	Gar Hz	0.911		10		0.127	6.3	1295				-3.05	81	12	4	2.5		
U50	Gar Lh	0.910		4.7		0.134	6.0	1287				-3.00	65	22	6	6.9		
U70	Gar Lh	0.901		5.1		0.101	6.3	1268				-3.52	79	10	6	5.5		
U71	Gar Hz	0.912		5.8		0.115	6.3	1293				-3.24	77	11	5	7.6		
U85	Gar Lh	0.901		2.1		0.074	5.5	1240				-3.57	57	12	15	16.6		
U148	Gar Lh	0.906		4.7		0.092	6.0	1274				-3.61	70	16	6	7.7		
U183	Gar Hz	0.915		9.6		0.077	6.4	1241				-3.76	81	14	2	3.8		
U267	Gar Lh	0.897		2.6		0.076	5.4	1221				-3.58	53	22	12	13.0		
U507	Gar Lh	0.890		2.7		0.087	6.0	1290				-3.87	66	14	9	11.7		
87/114	Gar Hz	0.910		7.9		0.140	5.2	1248				-1.91	-	-	-	-		
87/70	Gar Hz	0.913		8.9		0.119	5.4	1232				-2.53	-	-	-	-		
87/97	Gar Lh	0.880		4.7		0.078	5.7	1350				-4.02	-	-	-	-		
IA-388	Gar Lh	0.921		10.5		-	5.9	1280				-	79	13	7	0.8		
Y-1	Gar Lh	0.910		12.3		0.130	5.2	1243				-1.80	76	15	7	2.0		
Y-3	Gar Lh	0.870		3.8		0.083	5.3	1238				-3.72	65	16	12	6.9		
Y-4	Gar Lh	0.902		6.1		0.133	5.0	1225				-1.98	63	10	21	6.0		
Y-10	Gar Lh	0.907		6.2		0.081	5.1	1163				-2.90	71	16	6	7.0		
Y-16	Gar Wh	0.869		1.8		0.103	5.2	1251				-2.91	64	1	19	16.7		
Y-19	Gar Wh	0.908		5.4		0.087	4.6	1181				-2.42	80	1	16	3.7		
Y-22	Gar Wh	0.910		11.8		-	5.6	1258				-	82	2	14	1.7		

*Samples labelled "U" are from Ionov et al. (2010); those labeled "Y" are kindly provided by N.V. Vladykin. Hz, harzburgite; Lh, lherzolite; Wh, wehrlite. Mg#, $[Mg/(Mg+Fe)]_{ai}$; Cr#, $Cr/(Cr+Al)$ of spinel. Ol, olivine; opx, orthopyroxene; cpx, clinopyroxene; gar, garnet; spl, spinel. Equilibration pressures (P) and temperatures (T) were estimated using the opx-gar barometer of Nickel & Green (1985) and the cpx-opx thermometer Taylor (1998); the Ca-opx thermometer of Brey & Köhler (1990) with corrections recommended in Nimis & Grutter (2010) was used for three samples where cpx is not available. Oxygen fugacity was estimated from the ol-opx-spl oxybarometer of Wood (1991) (W91) for spinel peridotites and the gar-opx-ol oxybarometer of Gudmundsson & Wood (1995) (GW95) for garnet peridotites. Modal estimates were obtained by least-squares method from whole-rock and mineral analyses.

оливина практически не отличаются друг от друга, так же не отличаются по составу центральные и краевые части зёрен оливина. Исследованные

ортопироксены представлены низкожелезистыми энстатитами (FeO от 4.5 до 7.5 вес.%). Центральные части зёрен ортопироксенов в грантовых перидотитах содержат меньше Al_2O_3 , чем в шпинелевых (0.23-1.15 и 0.75-3.0 вес.% соответственно), содержание Al_2O_3 понижается с повышением Mg#орх. Установлено незначительное понижение содержаний Al и Cr в краевых частях зёрен ортопироксена из зернистых перидотитов, систематической зональности этого минерала в деформированных породах не выявлено. Клинопироксены из мантийных перидотитов относятся к высококальциевым разновидностям с низким содержанием FeO (от 1.5 до 5 вес. %) и присутствием во всех образцах Cr_2O_3 , что позволяет классифицировать их как хром-диопсиды. Содержание Na_2O в клинопироксенах варьирует от 0.6 до 3.3 вес.% и положительно коррелирует с содержанием Cr_2O_3 (0.7-2.7 вес.%), за исключением нескольких деформированных перидотитов с клинопироксеном богатым CaO (1.5-3.3 вес.%). Альмандин-пироповые и хромсодержащие пироповые гранаты содержат 6.7-9.8 вес.% суммарного FeO, 4.1-7.1 вес.% CaO и 1.8-12.3 вес.% Cr_2O_3 . Содержание Ca и Cr положительно коррелируют друг с другом (рис. 5.4а), что типично для гранатов из перидотитов кратонической мантии (Соболев, 1974; Ionov, Doucet et al, 2010; Pearson, Canil et al, 2003; Grütter, Gurney et al, 2004), и отрицательно коррелируют с содержанием Fe и Al. Напротив, содержания Ca и Cr не зависят напрямую от Mg#gar, так как, по-видимому, магнезиальность этого минерала в основном контролируется температурой и количественно связана с Mg# породы, то есть условиями плавления и последующим обогащением железом.

Шпинели относятся к высокоглиноземистым и высокохромистым разновидностям этого минерала. Cr#spl варьирует в широких диапазонах (0.26-0.84; табл. 5.1), но содержания хрома очень высокие только в дунитах и гранат-шпинелевых перидотитах (0.72-0.84; рис. 5.4б). Высокие значения Cr#spl в гранат-шпинелевых породах обусловлено предпочтительным распределением Al в пользу сосуществующего граната. Общее содержание FeO в изученных шпинелях изменяется от 11.1 до 22.4 вес.%, с максимальными содержаниями в богатых хромом шпинелях из дунитов (рис. 5.4б).

5.2 Equilibration pressure and temperature estimates for mineral associations in Udachnaya peridotites

Равновесные температуры и давления (табл. 5.1) были определены исходя из усреднённых составов центральных частей неизменённых зёрен минералов с использованием ортопироксен-гранатового барометра Никеля и Грина (Nickel, Green, 1985) (P_{NG85}) и дупироксенового термометра Тэйлора (Taylor, 1998) (T_{T98}). Термометр основанный на содержаниях Са в ортопироксене Брея и Кёлера (Brey, Köhler, 1990) (T_{BK90}) с поправками предложенными в работе Нимиса и Грюттера (Nimis, Grütter, 2010) был использован для трёх образцов в которых не был обнаружен клинопироксен. Расчётные значения температур и давлений, дополнительно, оценивались различными комбинациями сторонних термобарометрических инструментов с целью выявления неравновесных ассоциаций и внутренних ошибок геотермометров и геобарометров: гранат-ортопироксеновый термометр Нимиса и Грюттера (Nimis, Grütter, 2010) (T_{NG10}), оливин-клинопироксеновый термометр (Köhler, Brey, 1990) (T_{KB90}), оливин-шпинелевый (O'Neill, Wall, 1987) (T_{OW87}), оливин-гранатовый термометр (O'Neill, Wood, 1979) (T_{OW79}), ортопироксен-гранатовый барометр Брея и Кёлера (Brey, Köhler, 1990) (P_{BK90}) и ортопироксен-гранатовый геотермобарометр Никитиной (Никитина, Гончаров et al, 2010). Таблица с полным набором определений температур и давлений минеральных ассоциаций мантийных ксенолитов трубки Удачная полученных различными методами приведена в приложении 4.

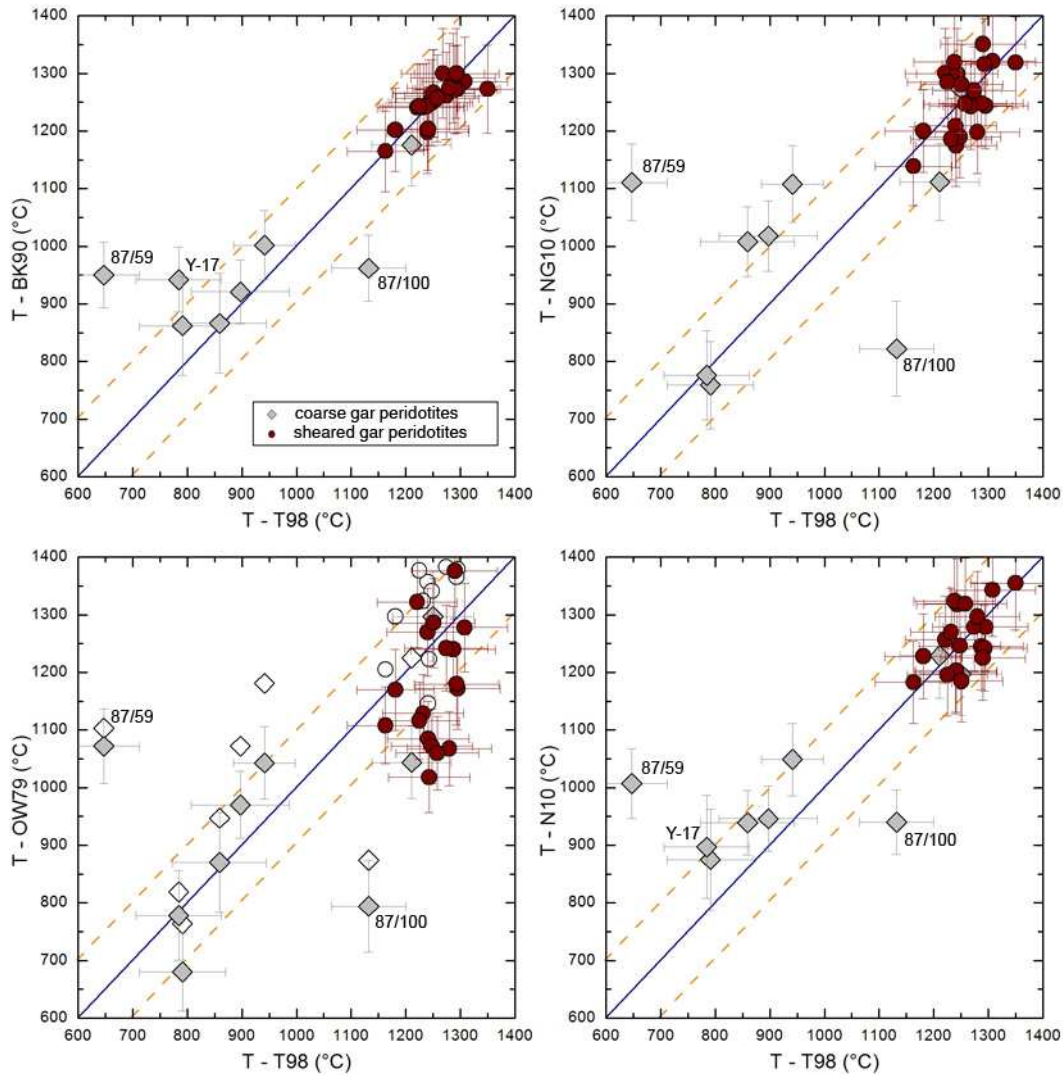


Figure 5.5 Equilibration temperatures calculated for coarse and sheared garnet peridotites from Udachnaya. Temperatures are estimated in combination with gar-opx barometer (Nickel, Green, 1985), except T values obtained by gar-opx thermobarometer (Никитина, Гончаров et al, 2010). For gar-ol thermometer OW79 (O'Neill, Wood, 1979) unfilled symbols show T values obtained with taking into account the Fe^{3+} amount in garnets.

Оценки температур и давлений, полученные с использованием различных термобарометрических инструментов, для деформированных и зернистых гранатовых перидотитов, согласуются между собой в пределах собственных ошибок (Приложение 4). Существенные разногласия наблюдаются только для двух образцов гранат-шпинелевых и одного гранатового перидотита, что, скорее всего, указывает на отсутствие равновесия между минералами, вероятно, обусловленного минеральными твёрдофазовыми реакциями, связанными с процессами перехода шпинелевой фации перидотитов в гранатовую. Важно отметить, что оценки T_{OW79} (основанные на обмене Fe и Mg между оливином и гранатом) характеризуются

низкими значениями, что, вполне возможно, связано с неучётом Fe^{3+} в гранатах. T_{OW79} рассчитанные с учётом содержания трёхвалентного железа в структуре гранатов, основываясь на данных Мёссбауэровской спектроскопии, оказываются

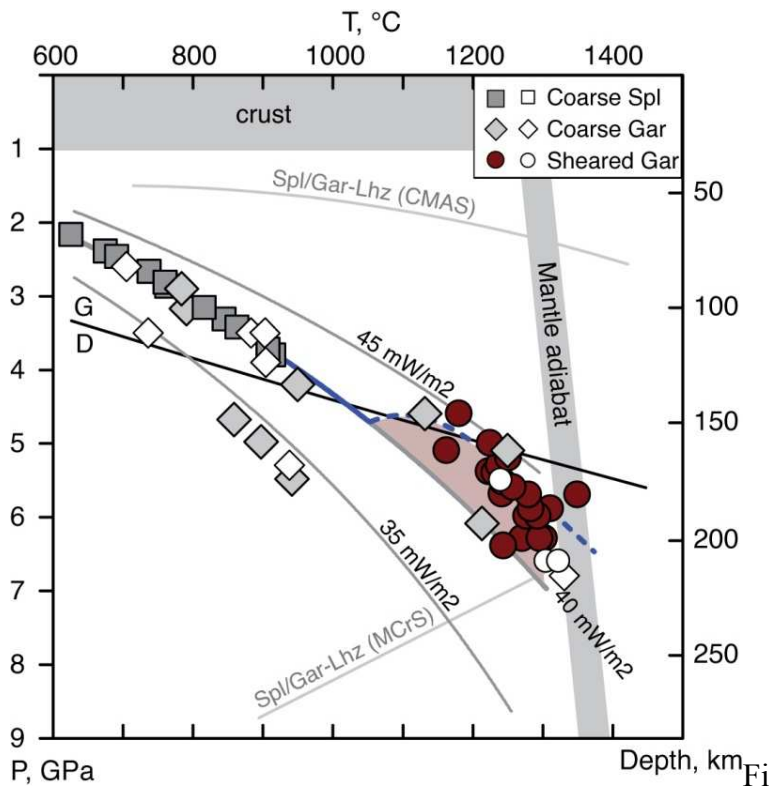


Figure 5.6 A plot of pressure vs. temperature (P-T) estimates for Udachnaya peridotites from this study (Table 5.1) and from Ionov et al. (2010); symbols are the same as in Fig. 5.4. Also shown are model conductive geotherms after Pollack and Chapman (1977), graphite/diamond (G/D) stability boundary (Holland, Powell, 1998), mantle adiabats for $T_p = 1250^\circ\text{C}$ and 1300°C , and spl/gar lherzolite transition in the CMAS (Walter, Katsura et al, 2002) and MCrS (Klemme, 2004) systems. Pressure for spinel peridotites is estimated by projecting T values to the 40mW/m^2 geotherm.

выше на $50\text{-}350^\circ\text{C}$, чем в при расчётах, в которых всё железо рассматривается как двухвалентное, и показывают лучшую сходимость с оценками, полученными другими способами (рис. 5.5).

Гранатовые перидотиты с зернистой структурой характеризуются значениями температур $784 - 1250^\circ\text{C}$ и давлений $2.9 - 6.1$ ГПа. Все образцы, для которых оценки давления не превышают 4 ГПа, в том числе и один высокобарический образец (6.1 ГПа), располагаются вдоль модельной кондуктивной геотермы с мощностью поверхностного теплового потока 40 мВт/м^2 , при этом образцы ксенолитов отвечающие диапазону давлений $4\text{-}5.5$ ГПа характеризуются более широким и отличным от положения модельной геотермы 40 мВт/м^2 диапазоном температур на той же глубине (рис. 5.6). Полученные разбросы в значениях температур при одном давлении свидетельствуют о термальной неоднородности в диапазоне глубин $140\text{-}180$ км. Термобарометрические исследования

деформированных гранатовых перидотитов показывают, что они были уравновешены при более высоких значениях температур и давлений (1163 - 1350°C, 4.6 – 6.4 ГПа; Табл. 5.1.). Подобные наблюдения свидетельствуют о том, что эти породы слагают нижнюю часть литосферной мантии, и характеризуются распределением температур с глубиной вдоль геотермы 40 мВт/м² при давлениях 6-7 ГПа и вдоль геотермы 45 мВт/м² в случае давления 4-5 ГПа (рис. 5.6). Таким образом, можно заключить, что деформированные гранатовые перидотиты, так же как и зернистые, находятся в относительно неоднородном термальном состоянии.

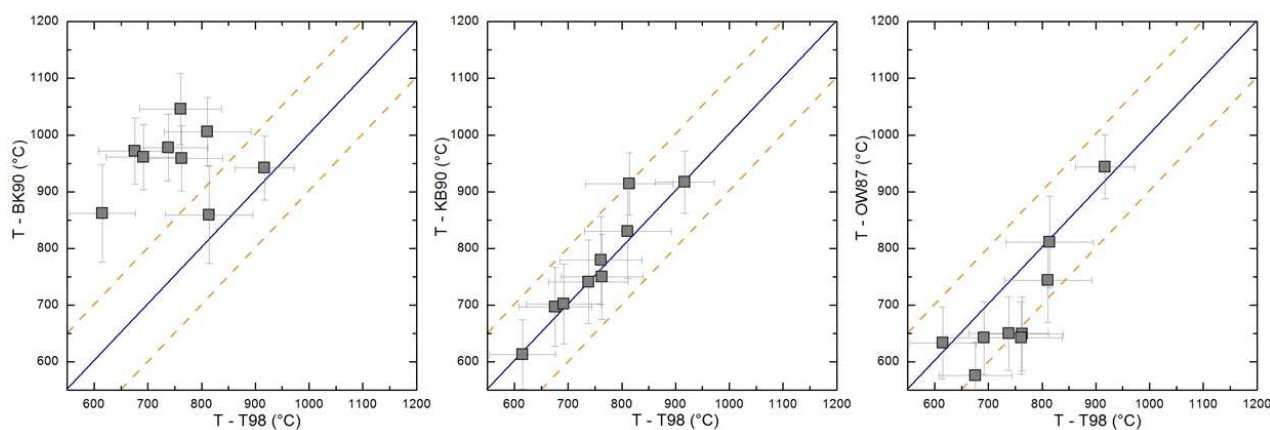


Figure 5.7 Equilibration temperatures calculated for coarse spinel peridotites from Udachnaya. Pressure for spinel peridotites is estimated by projecting T values to the 40mW/m² geotherm.

Оценки температур для шпинелевых перидотитов, полученные с использованием различных термобарометрических инструментов, согласуются друг с другом в пределах $\pm 100^\circ\text{C}$, указывая на внутреннюю равновесность минеральных ассоциаций. Сильные расхождения в оценках температур наблюдаются только со значениями, полученными с помощью ортопироксенового термометра ВК90 (Brey, Köhler, 1990), основанного на растворимости Са в этом минерале. Расхождения достигают 150-250°C (рис. 5.7). Возможной причиной является плохая работоспособность ВК90 инструмента, при температурах ниже 900°C, особенно в условиях шпинелевой фации. Корректные давления для пород шпинелевых перидотитов не могут быть получены напрямую из термобарометрических расчётов. Поэтому, в настоящей работе, оценки давления были произведены проекцией температур Т98 на геотерму 40 мВт/м², близко к которой располагаются фигуративные точки гранат-содержащих ксенолитов

располагающихся в верхних горизонтах КЛМ, при давлениях < 4 ГПа (рис. 5.6). Таким образом, минеральные ассоциации шпинелевых перидотитов тр. Удачная, предположительно, были уравновешены при температуре $615 - 917^{\circ}\text{C}$ и давлении $2.1 - 3.8$ ГПа (табл. 5.1). Полученные термальные и глубинные диапазоны в значительной степени перекрывают вариации этих параметров, полученных для гранат-содержащих зернистых перидотитов. При допущении мощности коры в районе трубки Удачная до 50 км (Розен, 2006), ожидаемая температур на границы Мохоровичича, в соответствии с полученными в данной работе оценками, не будет превышать 600°C . Подобные наблюдения согласуются с полученными ранее результатам термобарометрии мантийных ксенолитов этого региона (Соболев, 1974; Соловьева, 1998; Ashchepkov, Pokhilenko et al, 2010; Boyd, Pokhilenko et al, 1997; Ionov, Doucet et al, 2010). Однако, при этом нет хорошего согласования с оценками температур для нижнекоровых гранулитов, встречающихся в виде ксенолитов в Якутских кимберлитах. Ряд авторов приводит оценки от 700 до 850°C при давлениях до 1.5 ГПа (Корешкова, Никитина et al, 2006; Koreshkova, Downes et al, 2009; Shatsky, L.V. Vuzlukova et al, 2005; Koreshkova, Downes et al, 2011), что соответствует преобразованию нижнекоровых пород в условиях гранулитовой фации, с вероятным последующим охлаждением до $600-700^{\circ}\text{C}$ (Koreshkova, Downes et al, 2011). Подобные различия могут быть объяснены за счёт нескольких факторов, таких, например, как несогласованность термобарометрических инструментов, присутствие в коре эндогенного источника тепла, а так же существенная термальная неоднородность, обусловленная процессами внедрения расплавов в верхние горизонты КЛМ и нижнюю кору без их последующего удаления, так называемые процессы андерплейтинга. При этом, основываясь на более низких оценках температур, полученных в работе М.Ю. Корешковой с соавторами (Koreshkova, Downes et al, 2011), расхождения в пределах 100°C вполне укладываются в ошибку определения.

Термальные условия и глубины выноса зернистые гранатовых перидотитов отвечают, как в области стабильности графита, так и алмаза (рис. 5.6). Наиболее высокие давления, полученные в данной работе, отвечают глубинам порядка 220 км, что согласуется с оценками мощности литосферы в работах (Boyd, Pokhilenko et al, 1997; Ionov, Doucet et al, 2010), но несколько ниже таковых, опубликованных,

например, в статьях Н.П. Похиленко, Л.В. Соловьевой и В.А. Глебовицкого с соавторами (Глебовицкий, Никитина et al, 2005; Соловьева, 1998; Соловьева, 1994; Pokhilenko, Sobolev et al, 1999). Оценки мощности и характер распределения температур с глубиной, для изученных регионов, были так же проведены методом инверсии сейсмических данных в работах О.Л. Кускова с соавторами (Кусков, Кронрод, 2006; Кусков, Кронрод et al, 2011). Выведенные из сейсмических данных профили температур лежат между кондуктивными геотермами 32-40 мВт/м² и, соответственно, располагаются ниже приведённых оценок по термобарометрии ксенолитов трубки Удачная. При таком распределении температур мощность термической литосферы, определённая по пересечению с мантийной адиабатой, будет достигать 300-320 км. При допущении корректности обоих методов, можно отметить, что литосфера в целом, вероятно, претерпела существенное охлаждение, начиная с позднего девона, момента выноса мантийных ксенолитов и образования кимберлитов трубки Удачная, до настоящего времени.

Полученные оценки глубины выноса ксенолитов на поверхность, и характер распределения температур в вертикальном профиле, показывают, что изученные породы представляют собой полную и представительную выборку мантийных перидотитов, формировавших основную часть разреза КЛМ в центральной части Сибирского кратона 360 млн. лет назад, что позволяет достаточно подробно исследовать редокс состояние выбранного участка мантии.

5.3 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ in minerals and oxygen fugacity estimates of Udachnaya peridotites

Для оценки содержания трёхвалентного железа в структуре породообразующих минералов мантийных ксенолитов трубки Удачная были получены мёссбауэровские спектры оливинов, орто- и клинопироксенов, гранатов и шпинелей. Спектры гранатов были полученные для 28 образцов, шпинелей для 9 образцов, оливинов для 6 образцов, орто- и клинопироксенов для 8 образцов. Наибольший интерес представляют спектры гранатов и шпинелей, так как содержание Fe^{3+} в этих минералах является основным параметром при расчётах фугитивности кислорода. Ксенолиты, минералы, которых были исследованы методом Мёссбауэровской спектроскопии, были вынесены с глубин от 70 до 220

км, и представляют собой достаточно полный разрез КЛМ, подстилающей трубку Удачная.

Скоростные параметры спектров (QS, квадрупольное расщепление; IS, химический сдвиг; HW, полуширина линии), а также значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в минералах, выведенные из соотношения интегральных интенсивностей дублетов квадрупольного расщепления, представлены в Приложении 5.

Модели МС спектров оливинов, орто- и клинопироксенов подробно описаны в разделе 4.1.2. Спектры оливинов показывают почти полное отсутствие трёхвалентного железа (рис. 5.8а), в редких случаях его содержание достигает 1%. В структуре ортопироксенов доля Fe^{3+} так же незначительна, не более 2-3% (рис. 5.8б). Наиболее широкие диапазоны значений $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, помимо гранатов и шпинелей, установлены для клинопироксенов (рис. 5.8в), $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.04 - 0.12$. Так, как при расчётах fO_2 , помимо составов гранатов и шпинелей, используются данные только о химическом составе оливинов и ортопироксенов, содержание Fe^{3+} в которых незначительно, следовательно, не учёт содержания Fe^{3+} в этих минералах не может существенно повлиять на достоверность оценок fO_2 .

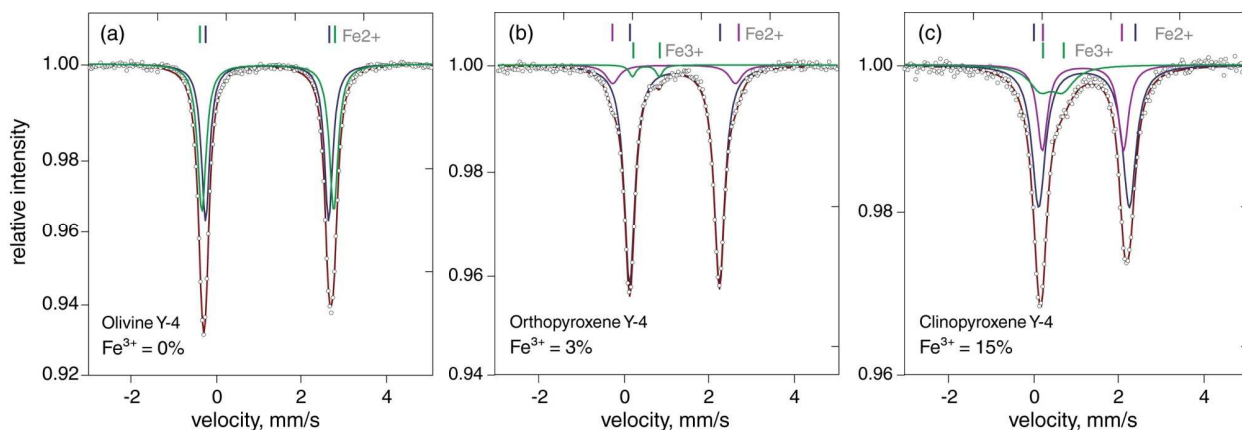


Figure 5.8 The room-temperature Mössbauer spectra of studied olivine (a), orthopyroxene (b) and clinopyroxene (c).

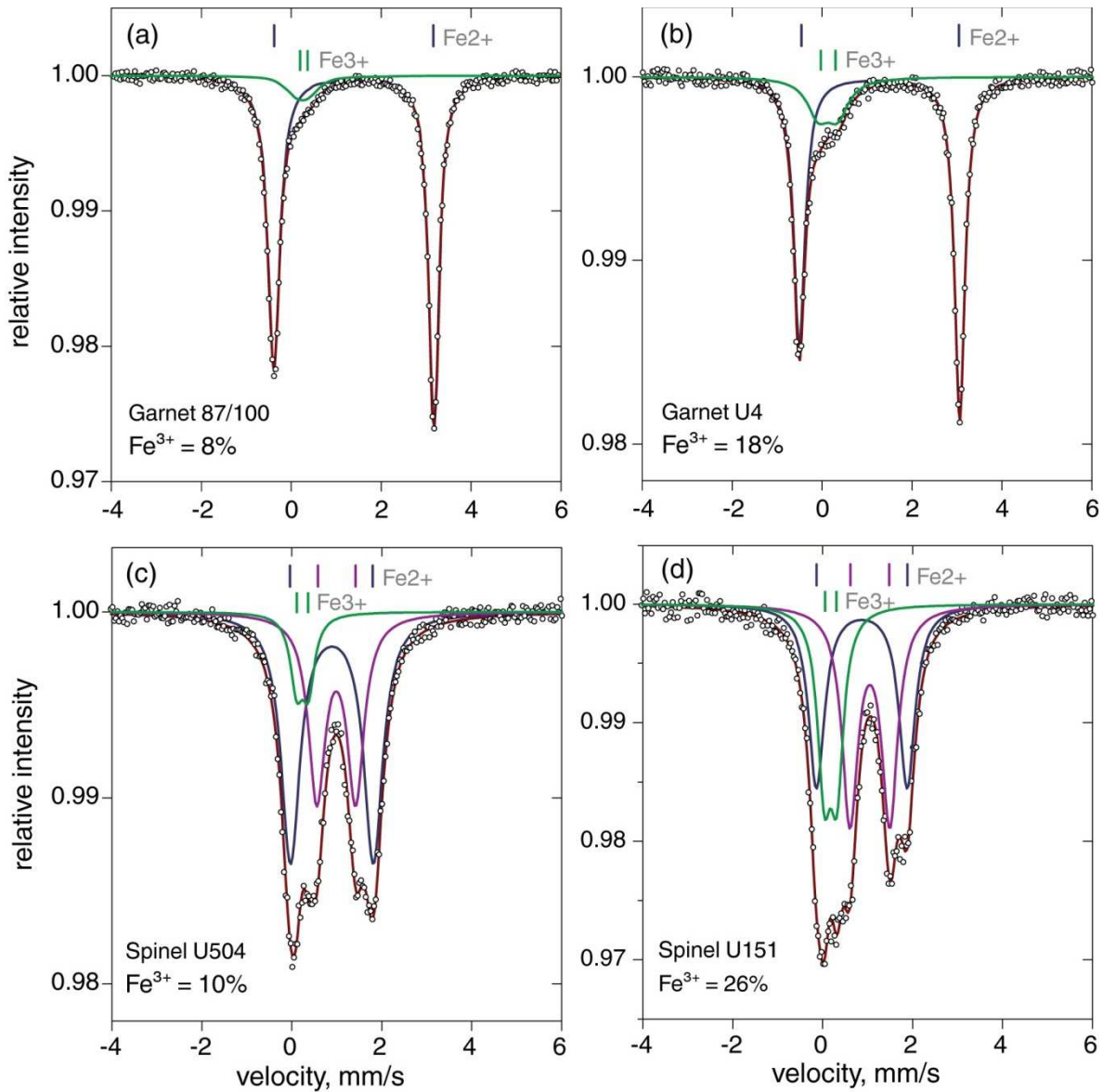


Figure 5.9 The room-temperature Mössbauer spectra of studied garnets (a,b) and spinels (d,c) with different ferric iron abundance.

Мёссбауэровские спектры шпинелей имеют два дублета QS закисного железа (рис. 5.9в,г), характеризующихся значениями QS между 1.71-2.04 и 0.99-0.77 мм/с, которые соотносятся с тетраэдрической позицией в кристаллической структуре, и один дублет окисного железа, с QS = 0.16-0.27 мм/с (октаэдрическая позиция). Характер заселения ионами железа позиций в структуре изученных шпинелей отвечает “нормальному” распределению катионов по позициям структуры. В мёссбауэровских спектрах шпинелей из перидотитов отсутствуют секстеты, что свидетельствует о парамагнитном состоянии железа в их структуре. Для тетраэдрической позиции железа в структуре шпинелей обычно выделяют

несколько дублетов QS (Мацюк, Платонов et al, 1989; Никитина, Гончаров et al, 2010). Появление вместо одного нескольких дублетов (обычно двух или трёх), вероятнее всего, связано с влиянием на локальную симметрию тетраэдрических позиций и, соответственно, на величину QS дублетов, состава ближайшей катионной координационной сферы, образуемой катионами Al, Cr и Fe³⁺ в окружающих октаэдрах. Влияние использования в спектральной модели шпинелей двух или трёх дублетов, отвечающих субпозициям Fe²⁺ в тетраэдрах, на соотношение Fe²⁺/Fe³⁺ не превышает величину ошибки определения (Wood, Virgo, 1989) (Никитина, Гончаров et al, 2010). Значения Fe³⁺/ΣFe в изученных шпинелях варьируют от 0.099 до 0.268 и не коррелируют с величинами Cr#spl, ΣFeOspl or Mg#ol (рис. 5.4в).

В мёссбауэровских спектрах гранатов выделяется один дублет QS закисного и один дублет QS окисного железа (рис. 5.9 а,б). Дублет, соотносимый с двухвалентным железом, является ассиметричным, и характеризуется величинами квадрупольного расщепления $3.54 < QS < 3.57$ мм/с и химического сдвига $1.28 < IS < 1.3$ мм/с, следовательно, Fe²⁺ катионы заселяют додекаэдрическую позицию (искажённый куб) в структуре гранатов. Дублет Fe³⁺ имеет $0.25 < QS < 0.48$ мм/с и $0.14 < IS < 0.37$ мм/с и соотносится с положением Fe³⁺ в октаэдрической позиции. Величины Fe³⁺/ΣFe отношений наблюдаемые из спектров, снятых при комнатной температуре варьируют в широких диапазонах: от 0.017 до 0.141 (среднее значение 0.073) для гранатов из перидотитов с зернистой структурой и от 0.10 до 0.188 (среднее значение 0.14) для гранатов из деформированных перидотитов (рис. 5.10). В экспериментальной работе А. Вудланда и Ч. Росса (Woodland, Ross, 1994), была предложена корректировка значений Fe³⁺/ΣFe, наблюдаемых напрямую из данных МС. В соответствие с этим предложением мы ввели поправку величины Fe³⁺/ΣFe, учитывающую различную вероятность эффекта Мёссбауэра для железа заселяющего октаэдрические и додекаэдрические позиции в структуре природных гранатов; такая поправка понижает исходные величины Fe³⁺/ΣFe на 25-27% (Приложение 5).

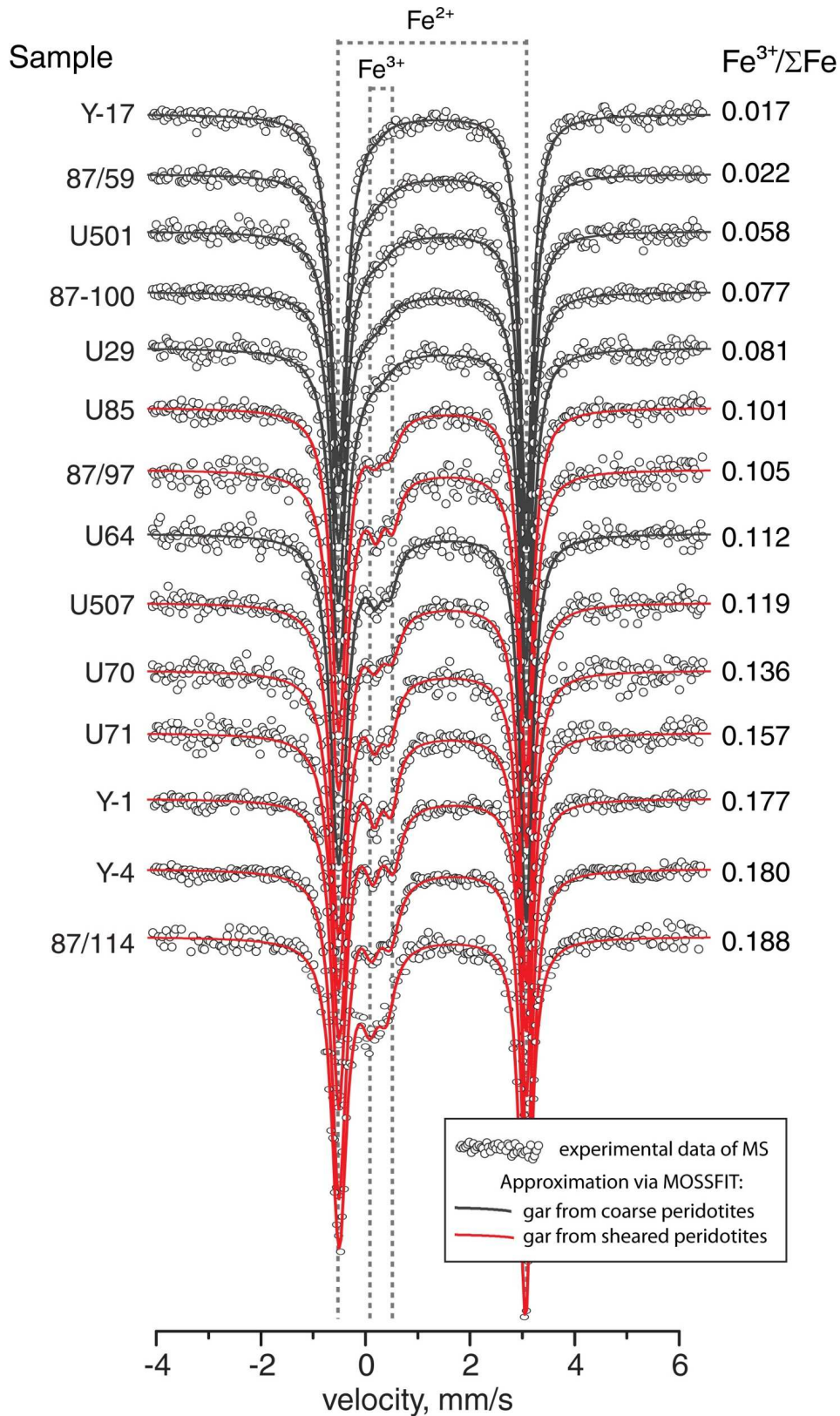


Figure 5.10 Representative Mössbauer garnet spectra from Udachanya peridotites. Sample number and $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ values also shown on each side of spectrum.

Скорректированные значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в изученных гранатах варьируют от 0.012 до 0.140 (табл. 5.1). Самые высокие значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ не превышают значений

опубликованных для гранатов из перидотитов других кратонов, полученные методом МС, при этом, более высокие оценки $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (до 0.300) были получены flank-методом (Creighton, Stachel et al, 2010). Полученные данные о содержаниях Fe^{3+} в гранатах не коррелируют с магнезиальностью оливина (рис. 5.4в), хотя такая зависимости были получены ранее для других регионов (например, Lazarov, Woodland et al, 2009; Woodland, Koch, 2003).

Фугитивность кислорода для мантийных ксенолитов трубки Удачная была рассчитана с помощью оксидометров, основанных на двух экспериментально калиброванных реакциях (см. раздел 4.2.3) с использованием значений температур T98 и давлений NG85, а так же оценок $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в гранатах и шпинелях. Величины fO_2 приведены в логарифмических единицах относительно фаялит-магнетит-кварцевого кислородного буфера (FMQ), т.е. в виде $\Delta \log fO_2(FMQ)$. Калибровка spl-ol-орх оксидометра (Wood, 1991) была использована для шпинелевых перидотитов, с учётом активностей компонентов форстерита (Fo) и ферросилита (Fs) в оливине и ортопироксене, соответственно, а также активностью магнетитового компонента в шпинели. Рассматриваемый fO_2 сенсор был калиброван при 1200°C и давлении в 1 бар, с величиной ошибки не превышающей ± 0.5 лог.ед., при корректных оценках P и T. Для гранатовых перидотитов, был использован gag-ol-орх редокс реакция, калиброванная в работе (Gudmundsson, Wood, 1995), с поправками указанными в работе (Woodland, Peltonen, 1999). Экспериментальная калибровка оксидометра произведена при 1300°C и 2.5-3.5 ГПа, ошибка определения не превышает ± 0.6 лог. единиц.

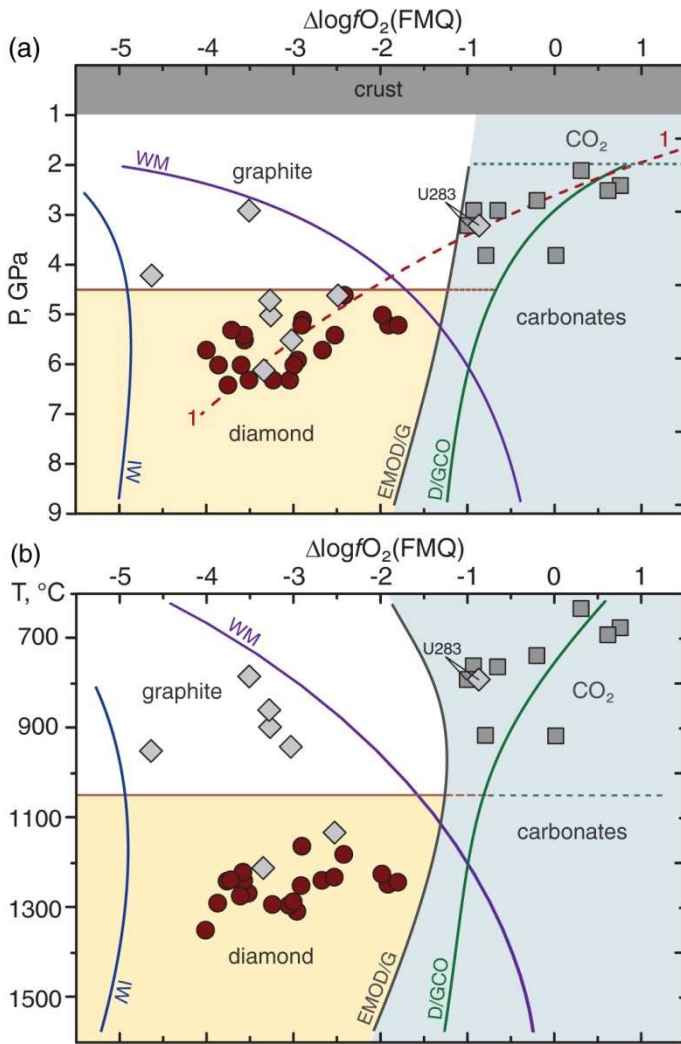


Figure 5.11 Plots of fO_2 (logarithmic units relative to the FMQ buffer) vs. pressure (a) and temperature (b) for Udachnaya peridotites from this study; symbols are the same as in Fig. 5.4. Stability fields of diamond, graphite and carbonates are delineated by the graphite/diamond transition (Holland, Powell, 1998) and the EMOD/G (Eggler, Baker, 1982) and D/GCO (Frost & Wood, 1997) oxygen buffers; the IW (O'Neill, Pownceby, 1993) and WM (Ballhaus, Berry et al, 1991) buffers are shown for reference. Positions of the oxygen buffers were calculated using P-T values relative to the 40 mW/m² geotherm (Fig. 5). Dotted lines mark the transition between CO₂-rich fluids and carbonates at 1050°C and 2 GPa (Dalton, Wood, 1993a). Line 1 (dashed) in (a) is a best-fit non-linear approximation for the data in this study (P - fO_2 correlation).

Полученные оценки фугитивности кислорода для шпинелевых и гранатовых перidotитов из трубки Удачная приведены в табл. 5.1 Для шпинелевых перidotитов они варьируют от +0.8 до -1.0 $\Delta \log fO_2(\text{FMQ})$ (среднее значение -0.2). Зернистые гранатовые перidotиты характеризуются более низкими оценками fO_2 и более широким диапазоном их вариаций от -0.9 до -3.4 (среднее значение -2.7). В одном из образцов гранат-шпинелевых перidotитов (U283) удалось отобрать и гранат и шпинель; оценка fO_2 , полученная шпинелевым оксидометром составляет -1.0 лог. ед., а гранатовым -0.9 лог. ед., следовательно оценки обоих методов согласуются друг с другом в пределах собственных ошибок измерения. Оценки fO_2 , полученные шпинелевым сенсором для образца U283 являются самыми низкими среди остальных оценок для шпинелевых перidotитов, при этом fO_2 полученная с помощью гранатового оксидометра выше таковой для всех изученных гранатовых перidotитов тр. Удачная (рис. 5.11). В случае ещё двух

гранат-шпинелевых перидотитов был исследован только гранат. Для них и одного гранатового лерцолита были получены несогласованные оценки температур и давлений с помощью различных термометров и барометров (см. раздел 5.2). Оценки fO_2 для двух из упомянутых образцов, скорее всего, некорректны; фигуративные точки для них располагаются вне общего, достаточно компактного, тренда, полученного для остальных гранатовых перидотитов на диаграмме $fO_2 - P$ (рис. 5.11a), например, образец 87/59 характеризуется крайне аномальными значениями $\Delta \log fO_2(FMQ) = -4.6$ при давлении 4.2 ГПа и температуре 950°C. Значения fO_2 , полученные для деформированных перидотитов (табл. 5.1), основных пород формирующих нижнюю часть изучаемого разреза, варьируют от -1.8 до -4.0 (среднее значение -3.05).

Первое защищаемое положение. *Редокс состояние литосферной мантии под центральной частью Сибирского кратона, в районе кимберлитовой трубки Удачная, характеризуется значительными латеральными вариациями на фоне общего понижения фугитивности кислорода от +1.0 до -4.0 $\Delta \log fO_2(FMQ)$ на глубинах от 70 до 220 километров.*

5.4 Variation in thermal and redox state in the vertical profile of CLM beneath Udachnaya

Ф. Бойд с соавторами (Boyd, Pokhilenko et al, 1997) сделал вывод о том, что “низкотемпературные” гранатовые перидотиты (с максимальными $T = 950^\circ\text{C}$) трубки Удачная располагаются, с широким разбросом, вдоль геотермы 40 мВт/м^2 , в то время как “высокотемпературные” породы образуют отдельное поле в диапазоне от 1150 до 1300°C . Авторы предполагают, что “температурное окно” между двумя отдельными группами, связано с “недостающим” участком КЛМ, плохо представленной группой ксенолитов мегакристаллических дунитов, характеризующихся температурой около $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$. Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что зернистые перидотиты низких температур и давлений (шпинелевые и гранатовые), были уравновешены в условиях, близких к геотерме 40 мВт/м^2 в интервале глубин $70\text{-}140$ км. Напротив, полученные P-T оценки для глубин больше 140 км отражают неоднородное термальное состояние

литосферной мантии. Фигуративные точки ксенолитов (рис. 5.6) располагаются между 35 и 45 мВт/м² кондуктивными геотермами. Следовательно, на момент образования кимберлитов, приблизительно 360 млн. лет назад, термальное состояние нижней часть литосферы под трубкой Удачная было в достаточной степени гетерогенно. В настоящей работе, так же было установлено “температурное окно” между 950 и 1130°C, однако таких пробелов не обнаружено в оценках давления, напротив, получено, достаточно много оценок Р и Т для зернистых и деформированных гранатовых гарцбургитов, лерцолитов и верлитов в интервале глубин 140-180 км (рис. 5.6). Таким образом, оценки термального состояния КЛМ под трубкой Удачная, не предоставляют каких-либо доводов в пользу гипотезы дезинтегрированного дунитового слоя. Наоборот, крайне неоднородное состояние нижних горизонтов литосферы, обусловленное термальными пертурбациями незадолго до выноса ксенолитов на поверхность. Такое наблюдение отсылает к гипотезе двухслойной кратонической литосферы (см. главу 1), которая состоит из механической части литосферной мантии (около 2/3) и термального пограничного слоя (нижней часть разреза литосферы), сформированного преимущественно деформированными перидотитами.

Неоднородное термальное состояние хорошо выражено присутствием небольшой группы зернистых перидотитов, которые формируют закономерный тренд вдоль геотермы 35 мВт/м² (рис. 5.6). Вероятно, эти породы представляют “реликты” более “холодного” термального состояния литосферной мантии, которое впоследствии было изменено процессами сопровождавшимися существенным разогревом нижних горизонтов; температура возросла на 100°C на глубине меньше <150 км и на 200°C на больших глубинах. Однако, такое объяснение логично, только при допущении того, что мантия прогревалась как сверху (процессами андерплейтинга), так и снизу, на границе с астеносферой. Важно отметить, что наиболее сильное отклонение геотермы под трубкой Удачной от 40 мВт/м² кондуктивной геотермы, наблюдается не для самых глубоких образцов, а для интервала глубин 145-175 км. Следовательно, можно предположить, что наблюдаемый разогрев, обусловлен скорее внедрением горячего материала, расплава, нежели кондуктивным прогревом. Природу и возраст этих “термальных” событий трудно установить. Переход от 35 к 40 мВт/м² геотерме, наблюдаемый для

верхних 2/3 разреза, возможно, более древний, чем изменение термального режима на границе LAB. Последние термальные события, в основном проявившиеся в нижних горизонтах КЛМ, могут быть связаны с непосредственным внедрением кимберлитов в центральной части Сибирского кратона, более или менее близких по возрасту образования с кимберлитом трубки Удачная (Розен, 2006).

Оценки fO_2 для изученных ксенолитов отрицательно коррелируют с давлением и температурой (рис. 5.11), то есть фугитивность кислорода понижается с глубиной в мантии под трубкой Удачная, как это было ранее установлено для кратонов Каапвааль и Слэйв (Lazarov, Woodland et al, 2009; McCammon, Griffin et al, 2001; Woodland, Koch, 2003).

fO_2 - P тренд очевиден для полной выборки изученных образцов (линия 1 на рис. 5.11б) и отдельно для шпинелевой и гранатовой фаций перидотитов (за исключением двух сильно неравновесных образцов, см. раздел 5.3). В целом, fO_2 понижается на пять порядков (от +1 до -4 лог. ед.) с верхних горизонтов КЛМ до границы с астеносферой, то есть примерно на ~ 0.25 лог. ед. за 10 км. Практически все гранатовые перидотиты располагаются между железо-вюститовым (IW) и вюстит-магнетитовым (WM) кислородными буферами; все шпинелевые и один гранат-шпинелевый образец характеризуются значениями fO_2 выше буфера WM (рис. 5.11б). Поля стабильности и формы нахождения свободного углерода, а следовательно и состав C-O-H флюида, при P-T- fO_2 условиях, полученных для изученных ксенолитах, определяются линиями перехода графита в алмаз и карбоната в CO_2 , а также энстатит-магнезит-оливин-алмаз/графитовым буфером (EMOD/G) (рис. 5.11б). Все деформированные и часть зернистых перидотитов находятся в области стабильности алмаза, тогда как все шпинелевые и один гранат-шпинелевый перидотиты в области стабильности карбонатов; несколько зернистых гранатовых и гранат-шпинелевых перидотитов относятся к полю углерода, стабильного в виде графита. Алмаз/графит – CO_2 буфер (D/GCO) показывает близкие к EMOD/G значения fO_2 (± 0.5 log units) в области стабильности алмаза, однако, сильно отклоняется от EMOD/G при низких давлениях. Вероятно, буфер D/GCO непригоден для шпинелевой фации перидотитов, особенно в присутствии карбонатов.

Положение фигуративных точек на диаграмме $T - fO_2$, характеризуется сильным разбросом при $T < 1000^\circ\text{C}$ (рис. 5.11б). Без учёта нескольких зернистых гранатовых перидотитов, которые, как было показано в разделе 5.2, относятся к

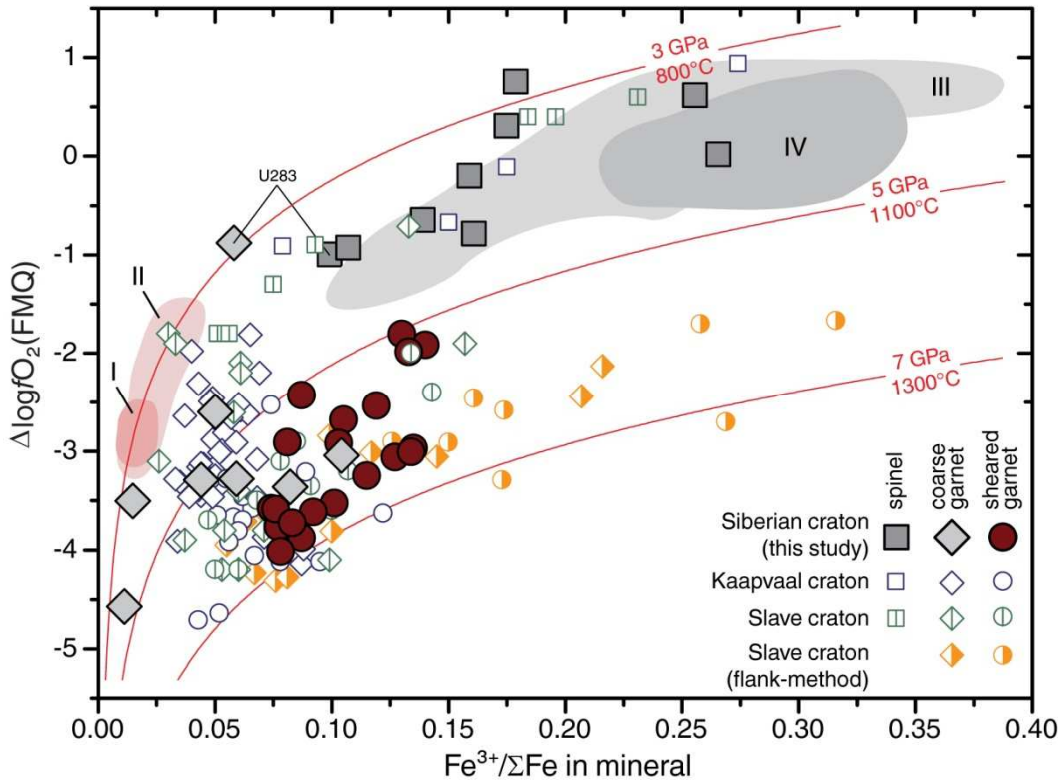


Figure 5.12 A plot of fO_2 (log units relative to FMQ) vs. $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ in spinel and garnet from this study and literature data. Symbols for our Udachnaya data are the same as in Fig. 5.4. Open symbols are published Mössbauer data for the Kaapvaal (Lazarov, Woodland et al, 2009; Woodland, Koch, 2003) and Slave (McCammon, Kopylova, 2004) cratons, half-filled symbols are flank method data for Slave garnets (Creighton, Stachel et al, 2010). Shaded fields numbered I to IV are recalculated data for off-craton xenoliths from the Vitim basaltic field south of the Siberian craton (Ionov, Ashchepkov et al, 1993): (I-II) garnet peridotites from Luth et al. (1990) and from this study data respectively; (III-IV) spinel peridotites from Ionov and Wood (1992) and Nikitina et al (2010). Solid lines show variation of $\Delta \log fO_2$ (FMQ) as a function of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ in garnet for selected P-T conditions along the 40 mW/m^2 conductive geotherm (see text for details).

интервалу глубин 145-175 км, и отличаются широкими температурными вариациями (до 250°C на одной глубине), исследованные шпинелевые и гранатовые перидотиты, так же, как и в случае анализа $P - fO_2$ зависимости, образуют общий тренд. Важно отметить, что, по-видимому, только два образца из общего числа отклоняющихся от общего тренда, неуравновешены, остальные же располагаются на 35 мВт/м^2 “реликтовой” геотерме, а, следовательно, более

восстановленные оценки fO_2 для них (-3.5 лог. ед при $T = 900^\circ\text{C}$) могут рассматриваться как более древние.

Важным фактором, определяющим расчётные значения fO_2 , является величина $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в гранатах и шпинелях, изученные образцы образуют общий положительный, близкий к линейному, тренд $fO_2 - Fe^{3+}/\Sigma Fe$, как для всей совокупности образцов, так и для отдельных типов перидотитов, например, деформированных перидотитов (рис. 5.12). При этом очевидно сильное влияние P и T параметров; фугитивность кислорода понижается при увеличении давления и температуры, в первую очередь, это обусловлено тем, что давление способствует стабильности скиагитового (Fe^{3+}) компонента в гранате (Frost, McCammon, 2008; Gudmundsson, Wood, 1995; Wood, Bryndzya et al, 1990; Woodland, Koch, 2003), без участия внешних факторов, таких как привнос восстановленных флюидов. Сплошные линии на рис. 5.12 отвечают значениям fO_2 , рассчитанным в трёх “точках” на геотерме 40 мВт/м^2 (3 ГПа – 800°C , 5 ГПа – 1100°C , 7 ГПа – 1300°C) при вариациях $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в гранате от 0.00 до 0.40 и использовании типичных составов оливинов, ортопироксенов и гранатов, представительных ксенолитов, характеризующихся P и T близкими к выбранным парам температур и давлений. Другими словами, обсуждаемые линии, отражают вариации fO_2 , как функции $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ для трёх точек на геотерме, которые соответствуют верхней, средней и нижней частям разреза КЛМ под трубкой Удачная. Модельные линии показывают, что значения fO_2 для перидотитов уравновешенных при различных P - T условиях могут отличаться на 2-3 порядка при равном значении $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в гранате (например, от -1 до -3.3 лог. ед. при $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.06$ для гранатов из перидотитов с зернистой структурой), и наоборот, величины $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ могут сильно варьировать при определённой fO_2 (например, от 0.02 до 0.14 при $fO_2 = -3 \pm 0.5$ лог. ед.) (рис. 5.12).

Сравнение данных о редокс режимах КЛМ под центральной частью Сибирского кратона с литературными данными по кратонам Каапвааль и Слэйв представлено на рисунке 5.13. Полученные в настоящей работе диапазоны оценок fO_2 , значения мощности литосферы и характер изменения fO_2 с глубиной, в целом, согласуются с таковыми для КЛМ подстилающей кратон Слэйв. Редокс состояние литосферной мантии под Каапваальским кратоном представляется более

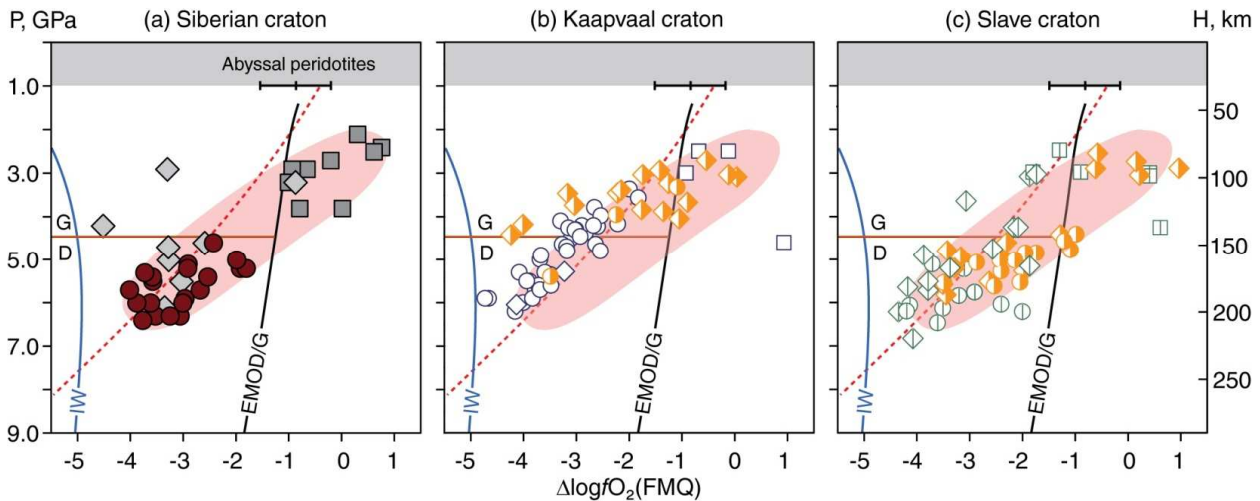


Figure 5.13 Plots of fO_2 (log units relative to FMQ) vs. pressure (GPa) for cratons: (a) Siberia, this study, (b) Kaapvaal (Creighton, Stachel et al, 2009; Lazarov, Woodland et al, 2009; Woodland, Koch, 2003); (c) Slave (Creighton, Stachel et al, 2010; McCammon, Kopylova, 2004). Symbols are the same as in Fig. 7 (open symbols are published Mössbauer data, half-filled symbols are from flank method); buffer lines are plotted as in Fig. 6a. Dashed line is a model of fO_2 variation with depth in primitive, unmetasomatized mantle peridotites (Frost, McCammon, 2008). Shaded area outlines the field for equilibrated Udachnaya peridotites восстановленным, в частности, в нижних горизонтах; почти все деформированные перidotиты характеризуются более низкими оценками fO_2 на определённой глубине, чем рассчитанные величины fO_2 для модельной примитивной мантии (Frost, McCammon, 2008). Изученные шпинелевые перidotиты характеризуются меньшими глубинами выноса и формируют более компактное поле, чем такое же количество шпинелевых перidotитов из кимберлитов двух других кратонов (рис. 5.13). Экстраполяция fO_2 – P тренда будет пересекать линию IW кислородного буфера при давлении в 7.5 ГПа, что согласуется с экспериментами, подтверждающими преобладание металлической формы железа в мантии при давлениях между 7 и 8 ГПа (Rohrbach, Ballhaus et al, 2007).

CHAPTER 6. Thermal and redox state of the lithospheric mantle in the Baikal-Mongolia region (BMR)

Основой для получения оценок редокс условий в верхней мантии в пределах Байкало-Монгольского региона явилось изучение равновесных ассоциаций породообразующих минералов в мантийных гранатовых, гранат-шпинелевых и шпинелевых перидотитах, вынесенных в виде ксенолитов кайнозойскими щелочными базальтами. Определение состава сосуществующих минералов (оливины, ромбические и моноклинные пироксены, шпинели) с уточнением в них валентного состояния железа мессбауэровским методом позволило с помощью межфазовых термобарометрических и оксобарометрических сенсоров одновременно рассчитывать температуру, давление и фугитивность кислорода для каждого мантийного ксенолита. Важно отметить, что данные о редокс состоянии, в котором находятся породы гранатовой фации перидотитов, формирующих нижние горизонты литосферной мантии, были, в основном, получены только для образцов, представляющих кратоническую мантию. Данных о том, в каких редокс условиях находятся гранатовые перидотиты литосферной мантии, подстилающей молодые, в тектоническом отношении, складчатые области, в отечественной и зарубежной литературе практически не встречается. В первую очередь, это связано с непредставительностью гранат-содержащих ксенолитов в щелочных базальтах. При этом существует достаточно большое количество, оценок fO_2 для шпинелевой фации перидотитов, в том числе с использованием Мёссбауэровской спектроскопии, представляющих верхние части разреза КЛМ (~35-60 км) вне кратонов. Существенные вариации полученных оценок fO_2 связываются различными исследователями с особенностями тектонических режимов и/или со спецификой протекающих процессов парциального плавления и метасоматоза (Ballhaus, Berry et al, 1990; Ionov, Wood, 1992; Wood, Bryndzya et al, 1990; Woodland, Kornprobst et al, 2006; Brandon, Draper, 1996). Основываясь только на данных шпинелевой оксибарометрии, КЛМ внутриплитных провинций с проявлениями щелочно-базальтового магматизма, характеризуется как окисленная,

относительно мантии, подстилающей срединно-океанические хребты и абиссальные впадины.

В настоящей главе представлены результаты изучения ксенолитов из щелочных базальтов Юго-Восточной (плато Дариганга) и Центральной (Тариатская впадина) Монголии и Витимского (Забайкалье) вулканических полей. Эти регионы входят в состав Центрально-Азиатского складчатого пояса, расположенного между Восточно-Сибирской и Китайской платформами (см. разделы 3.2.1 и 3.2.2). Коллекция мантийных ксенолитов из щелочных базальтов обсуждаемых регионов, включённых в настоящее исследование, состоит из 37 образцов гранатовых (13), гранат-шпинелевых (15) и шпинелевых (9) перидотитов Витимского плато; 13 образцов гранатовых (9) и шпинелевых (4) перидотитов из вулканических плато Дариганга; и 8-ми образцов шпинелевых перидотитов из Тариата.

6.1 Petrography and major element composition of xenoliths from alkaline basalts in Baikal-Mongolia region

Полный список изученных ксенолитов, а так же величины $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ для гранатов и шпинелей, P-T-fO₂ оценки и модальный состав пород приведены в таблицах 6.1 и 6.2. Среди изученных пород были выделены три основных типа ксенолитов: шпинеливые, гранат-шпинелевые и гранатовые перидотиты. Микрофотографии представительных образцов каждого типа показаны на рисунке 6.1. Все перидотиты имеют средне- и крупнозернистую протогранулярную структуру, средний размер зёрен составляет 1-5 мм; среди изученных образцов не обнаружено пород с сильно деформированными структурами, хотя встречаются образцы с ориентированной табулярной структурой. Текстуры пород, в общем, могут быть определены как массивные, с редкими проявлениями полосчатых текстур, небольшими вариациями, по типам пород, размера и формы нахождения граната и шпинели. Практически все изученные перидотиты являются лерцолитами, только три шпинелевых образца содержат 2-5 % клинопироксена и могут быть рассмотрены как

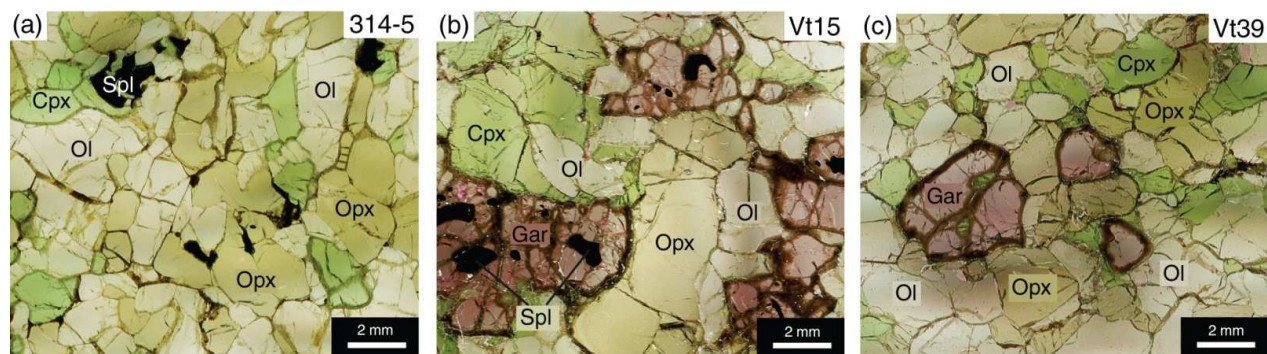


Figure 6.1. Photomicrographs of BMR peridotites in transmitted plane-polarized light. Ol, olivine; Opx, orthopyroxene; Cpx, clinopyroxene; Spl, spinel; Gar, garnet. Scale bars and sample numbers are shown on each plate. (a) Spl-lherzolite, with spinel both along grain boundaries and intergrown with pyroxenes. (b) Gar-spl lherzolite; garnet is anhedral with common spinel inclusions. (c) Gar-lherzolite has coarse, equant garnet grains with dark kelyphite rims.

гарцбургиты (табл. 6.1, 6.2; рис. 6.2). Принципиальных различий между однотипными породами из различных регионов установлено не было, однако стоит отметить большее разнообразие в отношении текстур и структур “монгольских” образцов. Среди них, относительно образцов Витимского плато, чаще встречаются мозаичные и ориентированные эквигранулярные структуры. Более подробно структурно-текстурные особенности и вторичная минерализация, обсуждаемых образцов пород из указанных регионов, были ранее описаны А.К. Салтыковой (Салтыкова, 2008).

Д.А. Ионов (2004) выделил два подтипа шпинелевых перидотитов Витимского плато, основываясь на их текстурах, температурах равновесия минеральных ассоциаций, что вероятно соответствует глубине образования, и содержаниях шпинели и клинопроксена (табл. 6.1). Первый подтип (SP-1) имеет протогранулярную структуру, с ангедральными зёрнами без явных признаков деформаций. Для второго подтип (SP-2; рис. 6.1a) характерны в основном субгедральные, гипидиоморфные зерна, относительно низкое модальное содержание клинопроксена и шпинели, а также более высокие оценки температур. Среди шпинелевых перидотитов Тариата и Дариганги подобного разделения произвести не удалось: все шпинельсодержащие породы этих регионов могут быть отнесены к первому подтипу (SP-1).

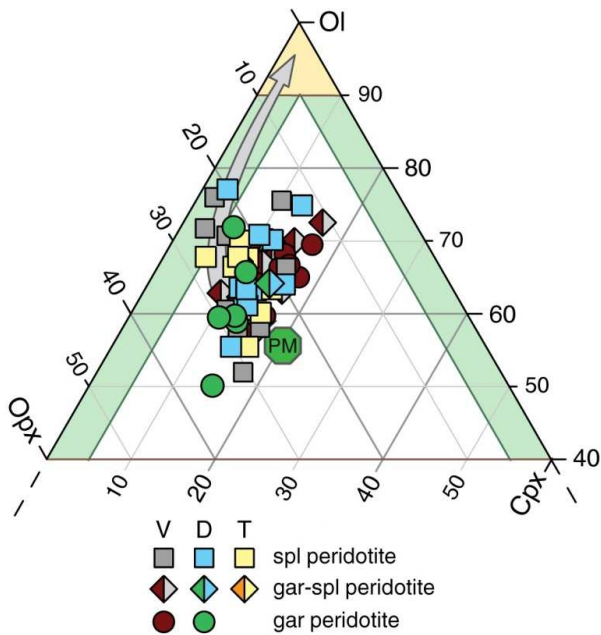


Figure 6.2 Triangular modal composition diagram for Vitim (V), Dariganga (D) and Tariat (T) peridotites. Nearly all samples in this study are lherzolites. Primitive mantle (PM) composition is from McDonough and Sun (1995), arrow show evolution of melting residues after Herzberg (2004).

материалом и шпинель-ортопироксеновыми агрегатами. Гранатовые лерцолиты содержат 4-19% граната, 6-16% клинопироксена и, в основном, меньше ортопироксена, чем гранат-шпинелевые разновидности (рис. 6.2). Зёрна гранатов и их агрегаты обычно содержат включения оливина и пироксенов (рис. 6.1в). В некоторых работах посвящённых изучаемым ксенолитам (Салтыкова, 2008; Ionov, 2004; Ionov, Ashchepkov et al, 1993; Kopylova, Genshaft, 1991; Kopylova, O'Reilly et al, 1995) предполагается, что гранаты образовались за счёт шпинели и пироксенов (скорее всего в результате повышения температуры) в соответствии с реакцией: $spl+orx \pm cpx \Leftrightarrow ol+gar$.

Ссылки на опубликованные химические составы пород и минералов приведены в примечаниях к таблицам 6.1 и 6.2, а неопубликованные ранее данные представлены в Приложении 6 настоящей работы. Большинство изученных ксенолитов обогащены относительно состава примитивной мантии (McDonough,

Гранат-шпинелевые лерцолиты содержат меньше одного процента шпинели, 1-13 % граната и 9-16 % клинопироксена. Шпинель в основном представлена в виде включений в гранатах (рис. 6.1б), и в меньшей мере интерстициально. Зёрна граната в этих породах меняются от небольших зёрен неправильной формы, которые в основном занимают интерстициальное положение, до крупных зёрен округлой формы. Келифит образует каймы вокруг зёрен граната, а также развивается по трещинам в них (рис. 6.1б,в). Иногда зёрна граната практически полностью замещаются келифитовым

Sun, 1995) по содержанию MgO (37.1-40.5 вес.%, PM - 37.8 вес.%) и FeO (7.5-9.8 вес. %, PM – 8.05

Table 6.1. Summary of petrological data and Mössbauer Fe³⁺/ΣFe values for Vitim xenoliths

Sampl.	EPMA	XRF	Mössbauer	Mg#	Cr#	Cr ₂ O ₃	Fe ³⁺ /ΣFe		P,	T,	Δlog/O ₂ (FMQ)		Calc. modal abundances (wt. %)				
				ol	spl	gar	spl	gar	GPa	°C	W91	GW95	ol	opx	cpx	gar	spl
Vitim																	
<i>Spinel lherzolites (SP-1)</i>																	
314-56	(2)	(1)	(a)	0.889	0.08		0.125		1.5	818	-0.77		51	30	17	2.5	
314-58	(2)	(1)	(a)	0.896	0.09		0.140		1.4	775	-0.29		55	28	14	2.5	
Vt11	(7)	(5)	(c)	0.896	0.25		0.356		1.7	937	0.62		65	18	15	2.4	
Vt12	(7)	(5)	(c)	0.903	0.16		0.223		1.6	885	-0.19		74	14	10	2.1	
<i>Spinel lherzolites (SP-2)</i>																	
314-5	(1)	(1)	(a)	0.893	0.24		0.286		2.1	1055	0.28		76	22	2	0.5	
314-6	(2)	(1)	(a)	0.910	0.34		0.150		1.9	1006	-0.96		70	23	6	1.1	
314-59	(2)	(1)	(a)	0.901	0.15		0.210		2.1	1061	-0.24		57	25	16	1.8	
Vt13	(7)	(5)	(c)	0.920	0.32		0.299		2.2	1109	0.65		71	25	3	1.0	
Vt14	(7)	(5)	(c)	0.889	0.21		0.294		2.2	1098	-0.32		60	28	11	1.6	
<i>Garnet-spinel lherzolites</i>																	
313-5	(3)	(3)	(a, b)	0.902	0.24	1.3	0.270	0.023	2.2	1097	0.11	-2.97	59	19	13	9.2	0.2
313-37	(2)	(1)	(a)	0.901	0.26	1.2	0.250	-	2.2	1031	-0.09	-	56	25	15	4.9	0.2
314-74	(2)	(1)	(a)	0.905	0.21	1.2	0.250	-	2.3	1103	-0.09	-	61	27	9	2.8	0.7
313-110	(2)	(1)	(a)	0.904	0.25	1.2	0.385	-	2.1	1008	0.56	-	63	14	13	9.1	0.5
314-230	(3)	(3)	(a)	0.902	0.21	1.3	0.220	-	2.1	1077	-0.07	-	62	20	16	1.5	0.7
314-580	(2)	(1)	(a)	0.901	0.20	1.4	0.240	-	2.2	1096	-0.07	-	65	17	11	7.2	0.4
Vt4	(7)	(4)	(a)	0.897	0.25	1.5	0.351	0.035	2.0	1065	0.30	-2.10	66	10	15	8.4	0.5
Vt6	(7)	(4)	(a)	0.895	0.28	1.2	-	0.022	2.1	1030	-	-3.02	62	18	12	9.0	0.1
Vt7	(7)	(5)	(c, d)	0.900	0.23	1.2	0.289	0.027	2.2	1092	-0.01	-3.16	61	19	11	8.8	0.5
Vt8	(7)	(5)	(c, d)	0.882	0.14	1.2	0.360	0.034	2.1	1089	-0.41	-2.62	56	16	14	13.3	0.5
Vt9	(7)	(4)	(c, d)	0.913	0.23	1.2	0.371	0.029	2.4	1096	0.26	-2.84	58	24	11	7.1	0.2
Vt15	(7)	(5)	(c, d)	0.908	0.30	1.9	0.259	0.040	2.1	985	-0.09	-1.60	63	22	9	5.4	0.7
Vt37	(7)	(6)	(d)	0.896	0.16	1.2	-	0.044	2.1	1053	-	-1.87	59	26	13	1.1	0.4
Vt44	(7)	-	(d)	0.896	0.29	1.5	-	0.035	2.1	1031	-	-2.34	-	-	-	-	-
Vt52	(7)	-	(d)	0.893	0.15	1.3	-	0.046	2.2	1099	-	-1.97	-	-	-	-	-
<i>Garnet lherzolites</i>																	
313-3	(2)	(1)	(b)	0.899		1.1		0.021	2.1	981		-2.84	59	17	13	10.9	
313-4	(1)	(1)	(b)	0.889		0.8		0.021	2.0	1027		-2.93	52	14	14	19.3	
313-6	(1)	(1)	(b)	0.904		1.4		0.023	2.1	1053		-2.86	62	16	13	9.9	
313-8	(2)	(1)	(b)	0.900		1.2		0.027	2.1	1039		-2.81	52	21	14	13.1	
Vt5	(7)	(4)	(d)	0.887		1.2		0.037	2.1	1053		-2.50	60	16	14	10.1	
Vt16	(7)	-	(d)	0.900		1.6		0.029	2.0	1051		-2.53	-	-	-	-	-
Vt19	(7)	(4)	(d)	0.915		1.2		0.049	2.4	1078		-1.98	66	13	16	4.9	
Vt20	(7)	(4)	(d)	0.912		1.4		0.046	2.3	1076		-1.96	59	21	12	8.4	
Vt39	(7)	(6)	(d)	0.896		1.6		0.025	2.1	1045		-2.89	66	20	9	5.6	
Vt40	(7)	-	(d)	0.882		0.3		0.031	2.0	1041		-2.51	-	-	-	-	-
Vt43	(7)	-	(d)	0.901		1.4		0.037	2.5	1186		-2.79	-	-	-	-	-
Vt46	(7)	(6)	(d)	0.897		1.4		0.024	2.1	1036		-2.82	66	20	9	5.4	
Vt47	(7)	-	(d)	0.891		1.3		0.021	2.0	1005		-2.93	-	-	-	-	-

Data sources for chemical composition: (1) Ionov et al. (1993); (2) Ionov (2004); (3) Ionov et al. (2005); (4) Глебовицкий и др. (2007); (5) Никитина и др. (2010); (6) unpublished data Y. Pushkarev; (7) this study. Mössbauer data: (a) Ionov and Wood (1992); (b) Luth et al. (1990); (c) Никитина и др. (2010); (d) this study. Mg#, [Mg/(Mg+Fe)]_{a.e.}; Cr#, [Cr/(Cr+Al)]_{a.e.}. Ol, olivine; opx, orthopyroxene; cpx, clinopyroxene; gar, garnet; spl, spinel. Equilibration pressures (P) and temperatures (T) were estimated using the Nickel & Green (1985) opx–gar barometer and the Taylor (1998) cpx–opx thermometer. Oxygen fugacity was estimated using the ol–opx–spl oxybarometer, W91 (Wood, 1991) for spinel peridotites and the gar–opx–ol oxybarometer, GW95 (Gudmundsson & Wood, 1995) for garnet peridotites. Modal estimates were obtained by least-squares method from whole-rock and mineral major element analyses.

Table 6.2. Summary of petrological data and Mössbauer Fe³⁺/ΣFe values for Tariat and Dariganga xenoliths

Sampl.	EPMA	XRF	Mössbauer	Mg#		Cr#		Cr ₂ O ₃		Fe ³⁺ /ΣFe		P, GPa	T, °C	Δlog fO ₂ (FMQ)		Calc. modal abundances (wt. %)				
				ol	spl	gar	spl	gar	spl	gar	W91			GW95	ol	opx	cpx	gar	spl	
Tariat																				
<i>Spinel lherzolites</i>																				
Mo103	(1)	(1)	(a)	0.912	0.193				0.131		1.5	903	-0.68		69	22	8		2.1	
MHP79/1	(1)	(1)	(a)	0.897	0.086				0.160		1.9	1016	-0.85		58	24	15		3.2	
MHP79/2	(1)	(1)	(a)	0.895	0.088				0.131		1.8	1011	-1.20		54	28	16		3.2	
MHP79/4	(1)	(1)	(a)	0.905	0.097				0.130		1.5	903	-0.89		66	22	10		2.3	
Mo-Z/1	(1)	(1)	(a)	0.896	0.076				0.119		1.6	908	-0.94		-	-	-	-	-	
8530/15	(3)	(2)	(b)	0.894	0.119				0.156		1.3	780	-0.39		65	24	9		2.0	
8530/47	(3)	(2)	(b)	0.903	0.150				0.148		1.5	881	-0.64		67	23	9		1.4	
4334/28	(3)	(2)	(b)	0.895	0.154				0.127		1.4	842	-0.77		65	26	5		3.3	
Chu1993	(3)	(2)	(b)	0.889	0.095				0.148		1.0	665	-0.14		62	21	15		1.8	
878-01	(3)	(2)	(b)	0.901	0.075				0.193		1.4	837	0.12		-	-	-	-	-	
SHZ-1	(3)	(2)	(b)	0.913	0.086				0.154		1.3	778	-0.09		-	-	-	-	-	
210-y/76	(3)	(2)	(b)	0.907	0.091				0.167		1.4	808	-0.29		-	-	-	-	-	
<i>Garnet-spinel lherzolites</i>																				
4334-11	(4)	(4)	(a)	0.892	0.109	0.81		0.239	-	1.9	1056	-0.58		-	-	-	-	-	-	
4334-13	(4)	(4)	(a)	0.880	0.104	0.81		0.208	-	2.0	1091	-1.64		-	-	-	-	-	-	
4334-14	(4)	(4)	(a)	0.885	0.050	0.30		0.161	-	1.6	929	-0.86		-	-	-	-	-	-	
Dariganga																				
<i>Spinel lherzolites</i>																				
8517-1	(3)	(2)	(b)	0.902	0.370			0.357		1.7	909	0.54		74	12	13			1.1	
8520/11	(3)	(2)	(b)	0.892	0.051			0.249		1.7	908	-0.31		70	18	12			0.9	
8520/35	(3)	(2)	(b)	0.899	0.017			0.202		1.5	849	-0.39		62	24	12			2.1	
8520/40	(3)	(2)	(b)	0.906	0.130			0.164		1.6	864	-0.58		70	19	10			1.0	
8520/9	(3)	(2)	(b)	0.904	0.153			0.167		1.6	869	-0.14		62	19	16			3.2	
8505-1	(5)	(5)	(a)	0.909	0.168			0.229		1.7	895	0.19		-	-	-	-	-	-	
8505-2	(5)	(5)	(a)	0.913	0.462			0.129		1.6	869	-0.65		76	20	3			1.1	
8505-6	(5)	(5)	(a)	0.907	0.133			0.119		1.6	865	-0.79		-	-	-	-	-	-	
8506-2	(5)	(5)	(a)	0.907	0.125			0.099		1.6	875	-1.10		61	23	13			2.7	
8506-3	(5)	(5)	(a)	0.910	0.147			0.252		1.8	958	0.34		61	25	12			2.5	
8515-3	(5)	(5)	(a)	0.907	0.134			0.161		1.7	908	-0.52		62	25	11			2.5	
8529-3	(5)	(5)	(a)	0.896	0.102			0.210		1.5	839	0.48		54	30	14			2.6	
8529-6	(5)	(5)	(a)	0.903	0.124			0.190		1.5	849	0.27		59	25	13			2.6	
<i>Garnet-spinel lherzolites</i>																				
BY-18	(6)	(6)	(c)	0.907	0.250	1.67		-	0.048	2.2	1099		-	-1.92	57	19	13	10.8	0.2	
<i>Garnet lherzolite</i>																				
8508-6	(6)	(6)	(c)	0.899		1.65			0.048	2.4	1090		-2.18	66	20	6			8.0	
8508-9	(6)	(6)	(c)	0.900		1.28			0.038	2.6	1107		-2.67	57	27	13			3.5	
BY-19	(6)	(6)	(c)	0.898		1.43			0.042	2.2	1088		-2.17	59	21	10			9.6	
BY-27	(6)	(6)	(c)	0.897		1.38			0.041	2.3	1104		-2.13	56	26	12			6.5	
BY-33	(6)	(6)	(c)	0.900		1.54			0.050	2.2	1088		-1.90	54	27	10			8.9	
BY-39	(6)	(6)	(c)	0.900		1.50			0.033	2.3	1101		-2.55	47	33	14			6.4	

The comments are the same as for tab. 6.1. Data sources for chemical composition: (1) Ionov, Hofmann (2007); (2) Глебовицкий и др. (2007); (3) Никитина и др. (2010); (4) Ionov et al. (1998); (5) Ionov et al. (1992) (6) unpublished data D.A. Ionov. Mössbauer data: (a) Ionov, Wood (1992); (b) Никитина и др. (2010); (c) this study.

Table 6.3. Major element composition of representative opx from SP-1 and SP-2 spinel peridotites.

	314-58 (SP-1)		314-59 (SP-2)	
	core	rim	core	rim
SiO ₂	54.74	55.68	54.07	53.79
TiO ₂	0.14	0.07	0.22	0.32
Al ₂ O ₃	4.82	3.52	4.83	5.18
Cr ₂ O ₃	0.35	0.21	0.57	0.68
FeO	6.66	6.47	5.68	5.59
MnO	0.13	0.11	0.09	0.12
MgO	33.09	33.75	32.19	31.95
CaO	0.44	0.40	1.15	1.23
Na ₂ O	0.06	0.05	0.19	0.19
NiO	0.09	0.09	0.13	0.10
Total	100.52	100.36	99.12	99.13

вес.%) и обеднены по содержанию Al₂O₃ (1.25-5.1 вес.%, РМ – 4.45 вес.%), CaO (0.5-3.7 вес.%, РМ – 3.55 вес.%) и TiO₂ (0.04-0.31 вес.%, РМ – 0.21 вес.%). Стоит отметить, что наблюдаются различия в химическом составе пород перидотитов из различных регионов. Породы одной вулканической области образуют отдельные поля-тренды на диаграммах по содержанию CaO, Al₂O₃ и SiO₂, при этом, ксенолиты Витимского плато оказываются ближе по составу к примитивной мантии, а поля составов ксенолитов Дариганги и Тариата, перекрываясь, образуют тренд с понижением содержаний CaO, Al₂O₃ и TiO₂. В целом можно заключить, что шпинелевые, гранат-шпинелевые и гранатовые перидотиты представляют собой реститы низких степеней плавления, близкие по составу, на уровне главных элементов и модального состава, к примитивной мантии, особенно в сравнении с перидотитами, представляющими кратоническую мантию Mg#WR-БМО vs. Mg#WR-Удачная.

Усреднённые значения Mg#ol [Mg/(Mg+Fe)_{a.e.} в оливине], Cr#spl [Cr/(Cr+Al)_{a.e.} в шпинели] и содержание Cr₂O₃ в гранате для всех изученных образцов приведены в таблицах 6.1 и 6.2. Магнезиальность оливина и хромистость шпинели варьируют, от 0.882 до 0.915 и от 0.02 до 0.46, соответственно, однако эти диапазоны несколько уже для основной части образцов (0.889–0.905 и 0.05–0.25). Низкие значения Mg#ol и Cr#spl, а так же высокие модальные содержания клинопироксена и граната (табл. 6.1, 6.2), характеризуют изученные породы как фертильные перидотиты, часть образцов близка по составу к примитивной мантии, что подтверждает вывод о природе обсуждаемых пород, сделанный на основании валового химического состава пород. Cr#spl положительно коррелирует с суммарным содержанием железа и магнезиальностью этого минерала (рис. 6.3а, б), и в целом ниже, чем значения

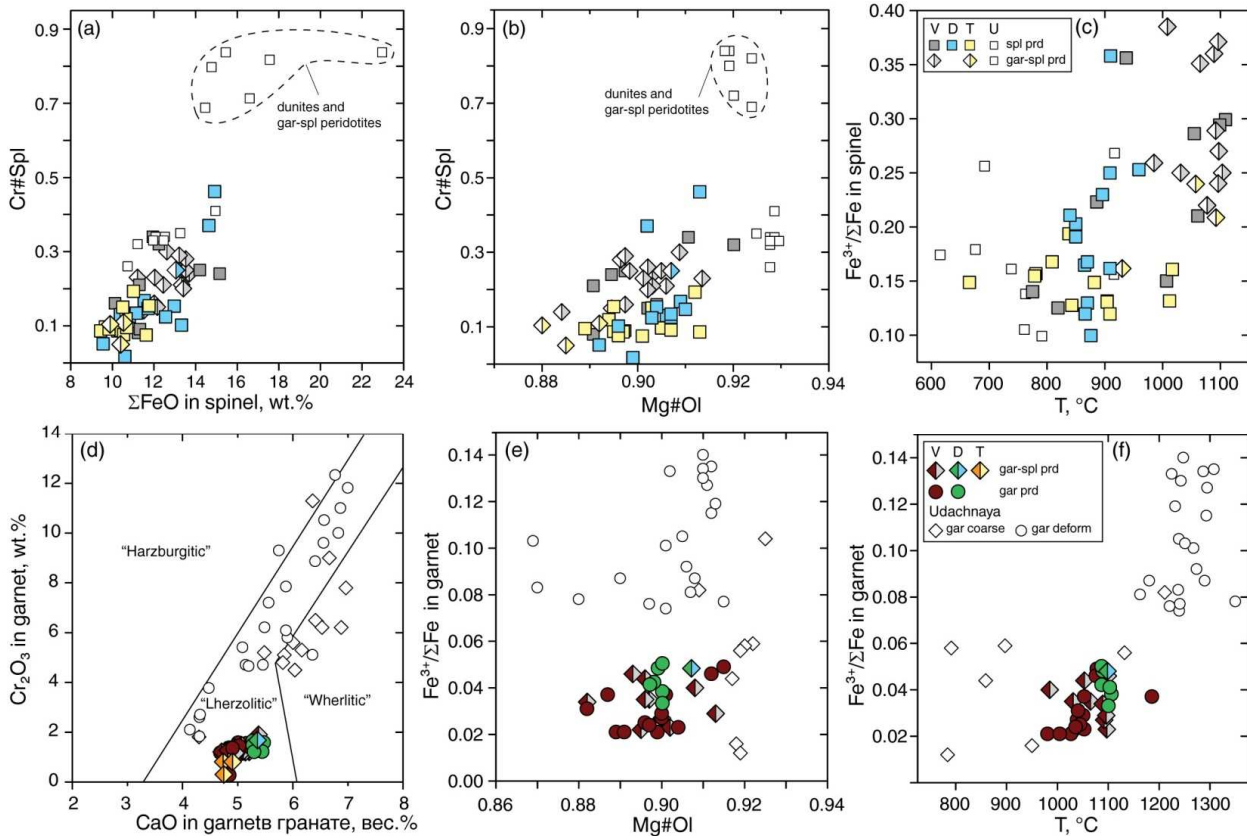


Figure 6.3 Co-variation diagrams for spinel (a-c) and garnet (d-f) in Vitim (V), Dariganga (D) and Tariat (T) xenoliths from this study (filled symbols); also shown (empty symbols) are data for peridotites from the central Siberian craton, Udachnaya (U) (this study). Fields of “harzburgitic”, “lherzolititic” and “wehrlitic” garnets are after Sobolev et al. (Sobolev, Lavrent'ev et al, 1973).

полученные ранее для шпинелей из ксенолитов тр. Удачная. Гранаты альмандин-пиропового состава содержат 6.3–8.3 вес.% ΣFeO , 4.7–5.4 вес.% CaO и 0.3–1.9 вес.% Cr_2O_3 ; низкие содержания хрома в сочетании с относительно низким содержанием кальция отличают изученные гранаты от гранатов из кратонических перidotитов (рис. 6.3г). Во многих изученных образцах, особенно в шпинелевых породах, пироксены характеризуются зональностью химического состава, содержание Al и Cr понижаются от центра к краю зерна в шпинелевых перidotитах SP-1 и повышаются от центра к краю в SP-2 и гранат-шпинелевых перidotитах (табл. 6.3). Зональность такого рода, скорее всего, указывает на отсутствие полного равновесия между минералами, связанного с неполным диффузионным обменом при изменении термального состояния (Brey, Köhler, 1990; Ionov, 2004).

6.2 Equilibration pressure and temperature estimates for mineral associations in peridotites from Baikal-Mongolia region

Равновесные температуры и давления (табл. 6.1, 6.2) были определены, исходя из усреднённых химических составов центральных частей зёрен, с помощью комбинации ортопироксен-гранатового барометра Никеля и Грина (Nickel, Green, 1985) (P_{NG85}) и дупироксенового термометра Тэйлора (Taylor, 1998) (T_{T98}). Температуры, дополнительно, оценивались несколькими геотермометрами, с целью выявления неравновесных ассоциаций и внутренних ошибок инструментов: термометр Са-в-орх Брея и Кёлера (Brey, Köhler, 1990) (T_{BK90}), гранат-ортопироксеновый термометр Нимиса и Грюттера (Nimis, Grütter, 2010) (T_{NG10}), оливин-клинопироксеновый термометр (Köhler, Brey, 1990) (T_{KB90}) и оливин-шпинелевый (O'Neill, Wall, 1987) (T_{OW87}). Таблица с полным набором определений температур и давлений минеральных ассоциаций изученных мантийных ксенолитов из щелочных базальтов Байкало-Монгольского региона, полученных различными методами приведена в Приложении 7.

В целом, наблюдается хорошая согласованность, в пределах собственных ошибок, между оценками, полученными термометрами, основанными на составах пироксенов, оливина и клинопироксена, а так же граната и ортопироксена (рис. 6.4 б, в, г), что указывает на хорошее равновесие между этими минералами. При этом, сравнение оценок температур, рассчитанных с помощью дупироксенового термометра Тэйлора (Taylor, 1998), с значениями температуры, полученными исходя из равновесия между оливином и шпинелью (O'Neill, Wall, 1987), показало сильное расхождение в значениях для большинства грант-шпинелевых перидотитов и шпинелевых перидотитов SP-2 (рис. 6.4а). T_{OW87} для этих пород на 100–300°C ниже значений T_{T98} , вероятно из-за отсутствия равновесия между шпинелью и силикатами.

P-T диапазоны для гранатовых и гранат-шпинелевых перидотитов из щелочных базальтов Витимского плато и плато Дариганга составляют 980–1186°C и 1.5–2.6 ГПа. На рисунке 6.5, указанные типы пород, образуют компактное поле фигуративных точек между модельными континентальными геотермами с

МОЩНОСТЬЮ

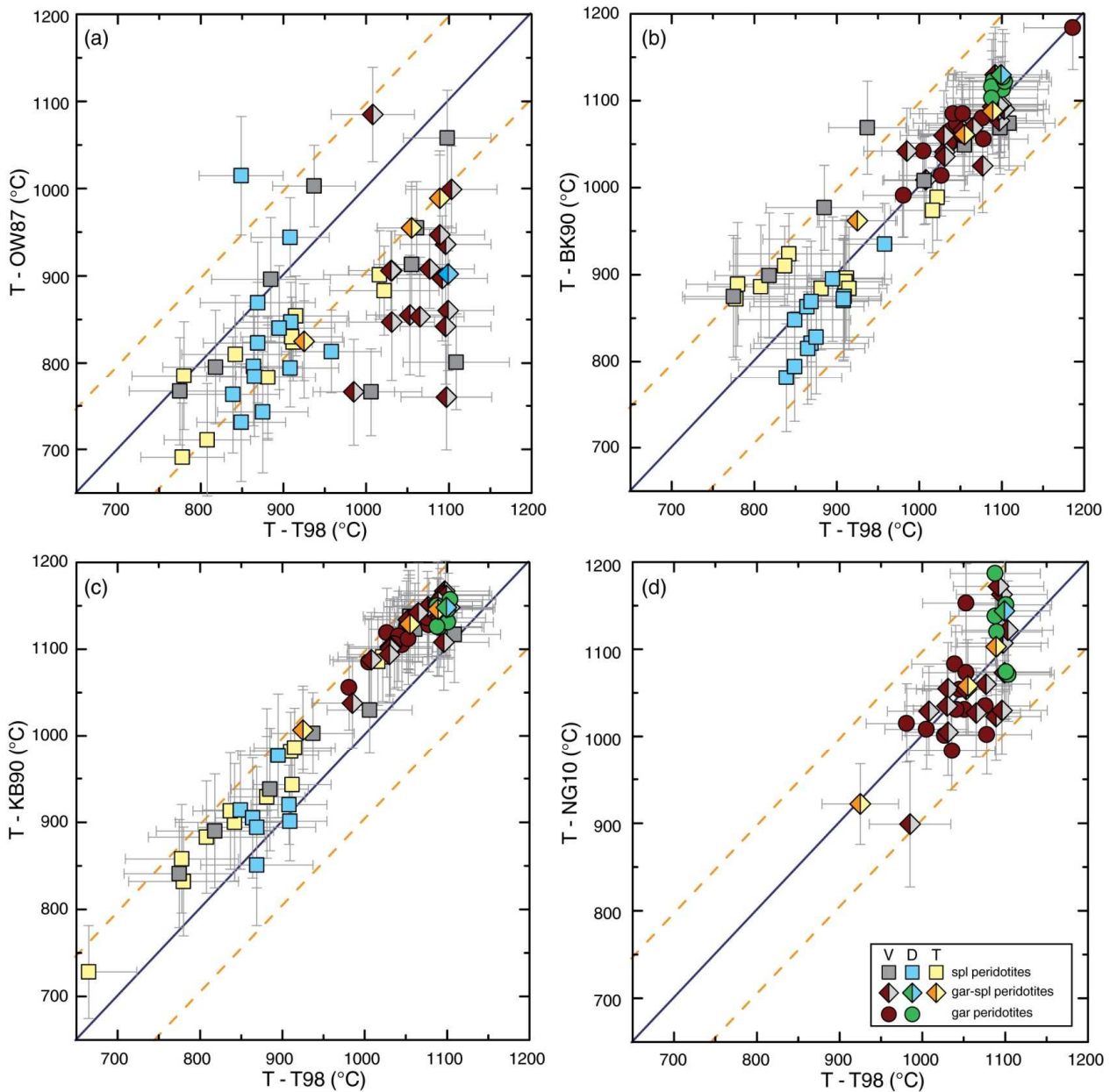


Figure 6.4 Equilibration temperatures and pressures calculated for spl, gar-spl and gar peridotites from Vitim (V), Tariat (T) and Dariganga (D). Temperatures for gar-bearing sample are estimated in combination with gar-opx barometer (Nickel, Green, 1985), and for spinel peridotites by projecting T values to geotherm 65 (Vitim, Dariganga) and 70 (Tariat) mW/m^2 .

поверхностного теплового потока 60 и 70 мВт/м^2 (Pollack, Charman, 1977), что согласуется с полученными ранее оценками термальных режимов КЛМ, подстилающей эти регионы. Например, предыдущие работы показали, что мантийные ксенолиты из вулканитов плейстоценового возраста (<5 млн. лет)

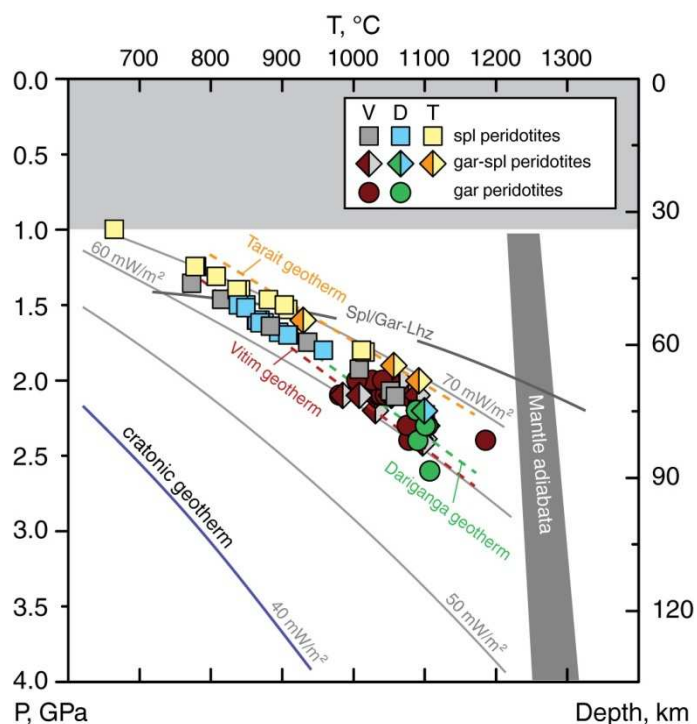


Рисунок 6.5 A plot of pressure vs. temperature estimates for Vitim, Dariganga and Tariat peridotites from this study. Also shown are model conductive geotherms after (Pollack, Chapman, 1977), mantle adiabats for $T_p=1250^\circ\text{C}$ and 1300°C , and spl/gar lherzolite transition in the CMAS system (Walter, Katsura et al, 2002). Pressure for spl-peridotites is estimated by projecting their T values to the 65 mW/m^2 geotherms for the Vitim and Dariganga peridotites and to the 70 mW/m^2 for Tariat.

1091 $^\circ\text{C}$ при 1.4-2.0 ГПа) показывают, что в КЛМ, подстилающей данный регион, температура изменяется с глубиной вдоль геотермы 70 мВт/м^2 (рис. 6.5), что, во-первых, соотносится с наблюдением более высокого градиента, получаемого для ксенолитов из самых молодых вулканитов Витима, а во-вторых, согласуется с детальными исследованиями термальных режимов литосферной мантии этих регионов (Глебовицкий, Никитина et al, 2007b; Никитина, Гончаров et al, 2010; Ionov, O'Reilly et al, 1998; Kopylova, O'Reilly et al, 1995).

Давление для шпинелевых перидотитов невозможно корректно оценить по составу минералов, формирующих эти породы. В настоящей работе значения давлений для шпинелевых перидотитов были оценены проекцией, полученных температур на модельные кондуктивные геотермы. Для ксенолитов из базальтов

Витимского плато характеризуются более "горячим" геотермическим градиентом, чем такие же породы из миоценовых туфов (Глебовицкий, Никитина et al, 2007b; Ashchepkov, André et al, 2011; Ashchepkov, Dobretsov et al, 1989; Ionov, Ashchepkov et al, 2005), что указывает на существенный прогрев литосферы, в результате магматической активизации региона. Среди изученных ксенолитов из базальтов Тариата образцы, содержащие гранат, представлены четырьмя гранат-шпинелевыми лерцолитами. P-T оценки равновесия их минеральных ассоциаций (884-

Витимского плато и плато Дариганга была использована геотерма с мощностью поверхностного теплового потока 65 мВт/м^2 , описывающая положение фигуративных точек гранатсодержащих перидотитов из этих регионов на P-T диаграмме (рис. 6.5). SP-1 перидотиты Витима характеризуются значениями температур ниже, чем оценки для SP-2: $775\text{--}937^\circ\text{C}$ и $1006\text{--}1109^\circ\text{C}$ при $1.4\text{--}1.7$ и $1.9\text{--}2.2$ ГПа, соответственно (рис. 6.5, таблица 6.1). P-T диапазон для SP-2 перекрывает таковой, полученный для гранатсодержащих пород, поэтому предполагается, что они сосуществуют на одной глубине (Ionov, 2004; Ionov, Ashchepkov et al, 1993). Такое наблюдение не противоречит положению линии перехода шпинелевого лерцолита в гранатовый в P-T координатах, так как этот переход, по-видимому, осуществляется на различной глубине в зависимости от концентраций Al, Cr, Ca, Fe и других главных элементов (например, Klemme, 2004). Однако стоит отметить, что полученные пространственные соотношения фаций перидотитов могут являться прямым следствием выбранного подхода к определению давления для пород, не содержащих гранат. Альтернативным объяснением высоких температур для изученных SP-2 шпинелевых перидотитов Витима, может являться предположение о том, что эти породы находились ближе к центрам магмопроводящих каналов, образовавшихся в результате внедрения базальтовых расплавов, с их выносом в последующие этапы тектономагматической активизации. Как это отмечалось выше, для шпинелевых перидотитов из базальтов плато Дариганага, оснований для подобного разделения этих пород на подтипы выявлено не было. Шпинелевые перидотиты плато Дариганга характеризуются температурами от 839 до 958°C при давлении от 1.5 до 1.8 ГПа, что соответствует диапазону T и P для SP-1 перидотитов Витима. Давления для шпинелевых перидотитов Тариата, в свою очередь, были оценены проекцией на геотерму 70 мВт/м^2 , близко к которой располагаются точки гранат-шпинелевых лерцолитов из вулканитов этого региона, достоверность выбранной геотермы, так же, подтверждается оценками Д.А. Ионова с соавторами (1998), полученными исходя из большого числа T и P определений для коровых и мантийных ксенолитов. Изученные шпинелевые перидотиты Тариата отвечают диапазону температур от 670 до 1016°C при давлениях от 1.0 до 1.8 ГПа (табл. 6.2, рис. 6.5). Только два образца, с температурами около 1010°C , могут быть отнесены

к подтипу SP-2, выделенному для Витимских образцов, характеризующихся повышенными температурам.

Полученные оценки глубины выноса ксенолитов на поверхность, и характер распределения температур в вертикальном профиле, показывают, что термальное состояние КЛМ, подстилающей изучаемые вулканические области Байкало-Монгольского региона, в некоторой степени неоднородно. Наблюдаемое положение усреднённых региональных геотерм на рисунке 6.5 показывает, что разница в температурах на одной и той же глубине в мантии под различными регионами может достигать 100-150°C, что с одной стороны не намного превышает внутреннюю ошибку термобарометрических инструментов, а с другой, подобная систематическая разница, безусловно, указывает на различное термальное состояние, которое может быть связано, как с различной мощностью литосферы, так и с эволюцией термальных режимов во времени. Оценки термальных режимов КЛМ обсуждаемых регионов подробно обсуждались в предыдущих исследованиях (Глебовицкий, Никитина et al, 2007b; Никитина, Гончаров et al, 2010; Салтыкова, 2008; Ionov, O'Reilly et al, 1998; Kopylova, O'Reilly et al, 1995). Несмотря на разницу в абсолютных значениях температур и давлений с оценками, приводимыми в настоящем исследовании, наличие неоднородности термального состояния КЛМ Байкало-Монгольского региона было установлено с достаточной очевидностью. Изученные породы представляют собой полную и представительную выборку всех типов мантийных перидотитов, формирующих основную часть разреза КЛМ, подстилающей обсуждаемые вулканические области, на момент выноса ксенолитов на поверхность в позднем кайнозое, что позволяет достаточно подробно исследовать редокс состояние выбранного участка литосферной мантии.

6.3 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ in minerals and oxygen fugacity estimates for peridotites from Baikal-Mongolia region

Для оценки содержания трёхвалентного железа в структуре пороодообразующих минералов мантийных ксенолитов Байкало-Монгольского региона были получены мёссбауэровские спектры оливинов, орто- и клинопироксенов, гранатов и шпинелей. Спектры гранатов были полученные для

30 образцов, шпинелей для 25 образцов, а так же спектры оливинов, орто- и клинопироксенов для нескольких представительных образцов. Наибольший интерес представляют спектры гранатов и шпинелей, так как содержание Fe^{3+} в этих минералах является основным параметром при расчётах фугитивности кислорода. Помимо авторских определений $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ Мёссбауэровским методом, в настоящей работе, так же используются оценки $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в шпинелях из всех изучаемых регионов, представленные в работе Д. Ионова и Б. Вуда (1992). В таблицах 6.1 и 6.2 отмечены использованные источники данных о $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в минералах. Всего заимствованных определений использовано 11 для шпинелей из мантийных перидотитов Витима, 9 для шпинелей из Тариата, и 8 шпинелей для образцов из плато Дариганга, что составляет примерно половину всех изученных шпинелей БМР, представленных в данной работе.

Параметры сверхтонкого взаимодействия: квадрупольное расщепление, изомерный сдвиг и полуширины линий для всех изученных спектров представлены в Приложении 8. Относительные количества Fe^{2+} и Fe^{3+} в минералах гранатов и шпинелей, которые в виде $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, приведённые в таблицах 6.1 и 6.2, оценивались исходя из соотношения интегральных интенсивностей их дублетов квадрупольного расщепления.

Модели МС спектров оливинов, орто- и клинопироксенов подробно описаны в разделе 4.1.2. Спектры оливинов показывают почти полное отсутствие трёхвалентного железа, в редких случаях его содержание достигает 1%. В структуре ортопироксенов доля Fe^{3+} так же незначительна, не более 2-3%. Наиболее широкие диапазоны значений $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, помимо гранатов и шпинелей, установлены для клинопироксенов, $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.04 - 0.12$. При расчётах fO_2 , помимо составов гранатов и шпинелей, используются данные только о химическом составе оливинов и ортопироксенов, содержание Fe^{3+} в которых незначительно, следовательно, не учёт содержания Fe^{3+} в этих минералах не может существенно повлиять на достоверность оценок fO_2 .

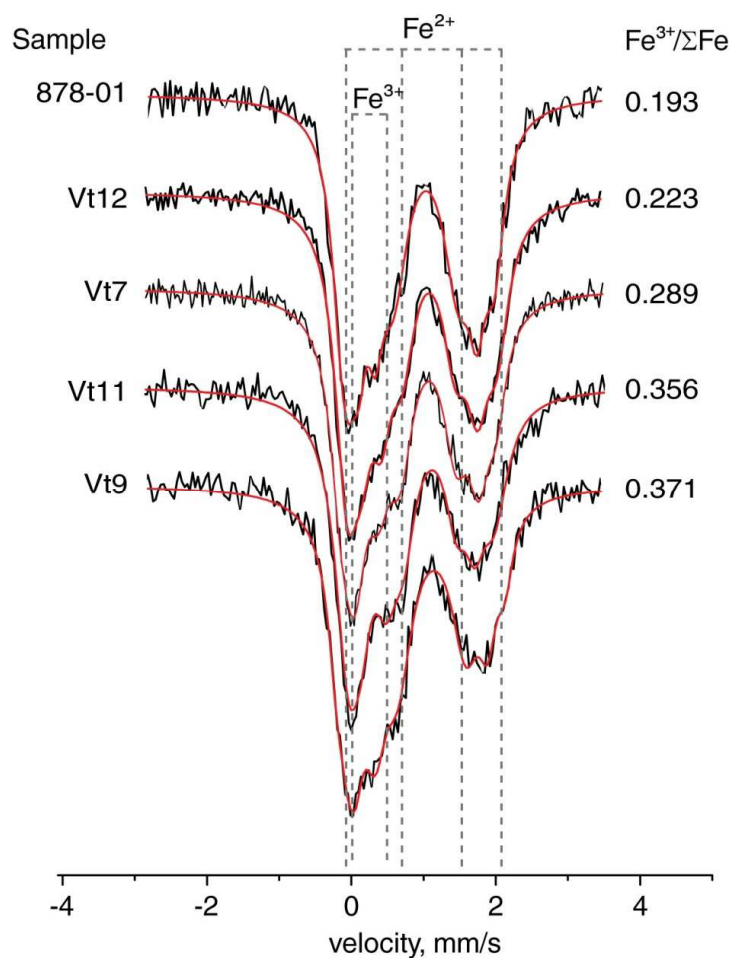


Figure 6.6 Representative Mössbauer spectra of garnet from BMR peridotites. Sample number and $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ values also shown on each side of spectrum.

В спектрах шпинелей выделялись два дублета QS для двухвалентного железа с величинами QS 1.90–2.06 и 0.81–1.12 мм/с, которые соотносятся с тетраэдрической позицией, и один дублет трёхвалентного железа, с QS между 0.24 и 0.39 мм/с (октаэдрическая позиция). Характер распределения ионов железа по позициям позволяет заключить, что все изученные шпинели имеют “нормальную” структуру, т.е. все трёхвалентные катионы находятся в октаэдрах. Наличие второго, а, вероятно, и третьего (Мацюк, Платонов et al, 1989; Никитина, Гончаров et al, 2010), дублета QS, выделяемого для Fe^{2+} , вероятно связано с влиянием на локальную симметрию тетраэдрических позиций и, соответственно, на величину QS и IS дублетов, состава ближайшей катионной координационной сферы, образуемой катионами Al, Cr и Fe^{3+} в 12 окружающих октаэдрах; использование двух или трёх дублетов Fe^{2+} не влияет на оценки $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (Никитина, Гончаров et al, 2010; Wood, Virgo, 1989). Значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в шпинелях из изученных ксенолитов варьируют в широких пределах (рис. 6.6). Для шпинелей Витимского плато $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ меняется от 0.22 до 0.36, для шпинелей из перидотитов Дариганги от 0.10 до 0.36, а для изученных образцов Тариата от 0.12 до 0.24; степень окисления железа в шпинелях практически не коррелирует с общим содержанием FeO в этом минерале и Mg#_{ol}, но при этом слабо зависит от Cr#_{spl} и оценок температуры (рис. 6.3в). Важно отметить, что для шпинелей Витима, усреднённые значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ возрастают от SP-1 (0.21) к SP-2 (0.25) и до 0.30 в

В спектрах шпинелей выделялись два дублета QS для двухвалентного железа с величинами QS 1.90–2.06 и 0.81–1.12 мм/с, которые соотносятся с тетраэдрической позицией, и один дублет трёхвалентного железа, с QS между 0.24 и 0.39 мм/с (октаэдрическая позиция). Характер распределения ионов железа по позициям позволяет заключить, что все изученные шпинели имеют “нормальную” структуру, т.е. все трёхвалентные катионы находятся в октаэдрах. Наличие второго, а, вероятно, и третьего (Мацюк, Платонов

случае гранат-шпинелевых перидотитов, что указывает на зависимость количества Fe^{3+} в структурах изученных шпинелей от температуры (рис. 6.3 в).

В спектрах гранатов, использовалась та же спектральная модель, что и для гранатов из ксенолитов трубки Удачная (см. раздел 5.3). В МС спектрах выделялся один асимметричный дублет двухвалентного железа и один дублет для трёхвалентного. Квадрупольное расщепление асимметричного дублета Fe^{2+} варьирует от 3.52 до 3.56 мм/с, а изомерный сдвиг от 1.28 до 1.29 мм/с, что позволяет соотнести закисное железо в структурах гранатов к додекаэдрической позиции (искажённый куб). Дублет Fe^{3+} характеризуется $0.15 < QS < 0.42$ мм/с и $0.03 < IS < 0.35$ мм/с и соотносится с октаэдрической позицией. Значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ гранатов из ксенолитов Витимского плато варьируют от 0.027 до 0.064, а из гранатов Даригангских перидотитов от 0.042 до 0.063. Исходя из подробных мёссбауэровских исследований А. Вудланда и Ч. Росса (1994), в оценку степени окисления железа изученных гранатов была внесена поправка, учитывающая различную вероятность эффекта Мёссбауэра для железа заселяющего октаэдрические и додекаэдрические позиции в структуре природных гранатов; такая корректировка понижает исходные величины $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ примерно на 25-27% (Приложение 8). Скорректированные значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в изученных гранатах варьируют от 0.021 до 0.049 для Витимских образцов и от 0.030 до 0.050 для образцов Дариганги (табл. 6.1, 6.2). Полученные значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ существенно ниже таковых полученных для гранатов из перидотитовых включений из трубки Удачная (до 0.15). Такие низкие содержания Fe^{3+} (2-5%) ближе всего к оценкам $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ гранатов из перидотитов с зернистой структурой из Удачной (средняя доля Fe^{3+} около 5%), т.е. из близких по типу пород, минеральное равновесие которых установилось при более высоких температурах (рис. 6.3 е). Гранаты Витима и Дариганги, несмотря на указанную в литературе зависимость для образцов кратонической мантии (e.g., Lazarov, Woodland et al, 2009; Woodland, Koch, 2003), не характеризуются положительной корреляцией $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ с $Mg\#ol$ (рис. 6.3 д), однако формируют общий, совместно с гранатами из деформированных перидотитов Удачной, тренд зависимости от температуры (6.3 е).

Расчёты фугитивности кислорода были произведены на основании данных о $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ гранатов (30 обр.) и шпинелей (25 обр.), полученных в настоящей работе, с привлечением дополнительных оценок для шпинелей мантийных ксенолитов, представленных в работе (Ionov, Wood, 1992), а так же для гранатов из четырёх образцов Витима, опубликованных в работе (Luth, Virgo et al, 1990) (табл. 6.1, 6.2). Расчёты fO_2 были произведены с помощью экспериментально калиброванных твёрдофазовых оксидометров, основанных на химических реакциях с участием кислорода, с привлечением данных о составах оливина, ортопироксена, граната и шпинели, а так же оценок температур T98 и давлений NG85. Величины fO_2 приведены в логарифмических единицах относительно фаялит-магнетит-

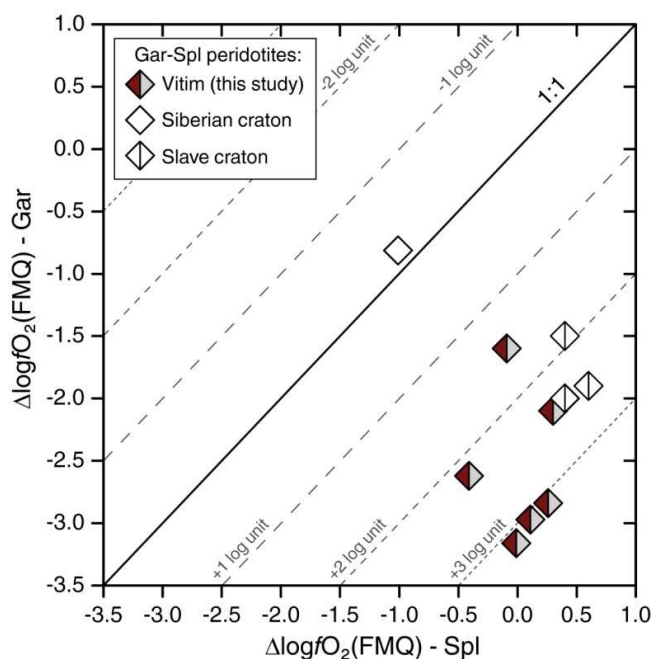


Figure 6.7 Difference in $\Delta \log fO_2$ (FMQ) values calculated from the spl-based and gar-based oxybarometers for gar-spl xenoliths from Vitim (filled symbols) and from the Siberian (this study) and Slave (McCammon, Kopylova, 2004) cratons.

гранатовых перидотитов, был использован gar-ol-орх редокс реакция, калиброванная в работе (Gudmundsson, Wood, 1995), с поправками указанными в работе (Woodland, Peltonen, 1999). Экспериментальная калибровка оксидометра произведена при $1300^\circ C$ и 2.5-3.5 ГПа, ошибка определения не превышает ± 0.6 лог. единиц.

кварцевого кислородного буфера (FMQ), т.е. в виде $\Delta \log fO_2$ (FMQ). Калибровка spl-ol-орх оксидометра (Wood, 1991) была использована для шпинелевых перидотитов, с учётом активностей компонентов форстерита (Fo) и ферросилита (Fs) в оливине и ортопироксене, соответственно, а также активностью магнетитового компонента в шпинели.

Рассматриваемый fO_2 сенсор был калиброван при $1200^\circ C$ и давлении в 1 бар, с величиной ошибки не превышающей ± 0.5 лог.ед., при корректных оценках P и T. Для

Значения fO_2 рассчитанные для шпинелевых, гранат-шпинелевых и гранатовых перидотитов Байкало-Монгольского региона приведены в таблицах 6.1 и 6.2. Оценки fO_2 для образцов из базальтов Витима, основанные на шпинелевом оксибарометре, варьируют от +0.7 до -1.0 $\Delta \log fO_2(\text{FMQ})$ (среднее -0.14) для шпинелевых перидотитов и от +0.6 до -0.4 $\Delta \log fO_2(\text{FMQ})$ (среднее +0.1) для гранат-шпинелевых перидотитов; для шпинелевых перидотитов плато Дариганга $\Delta \log fO_2(\text{FMQ})$ изменяется от +0.5 до -1.1 (среднее -0.20); в случае образцов из Тариатской впадины от +0.12 до -1.20 (среднее -0.56) и от -0.6 до -1.6 (среднее -1.0) для шпинелевых и гранат-шпинелевых перидотитов, соответственно. Значения fO_2 ,

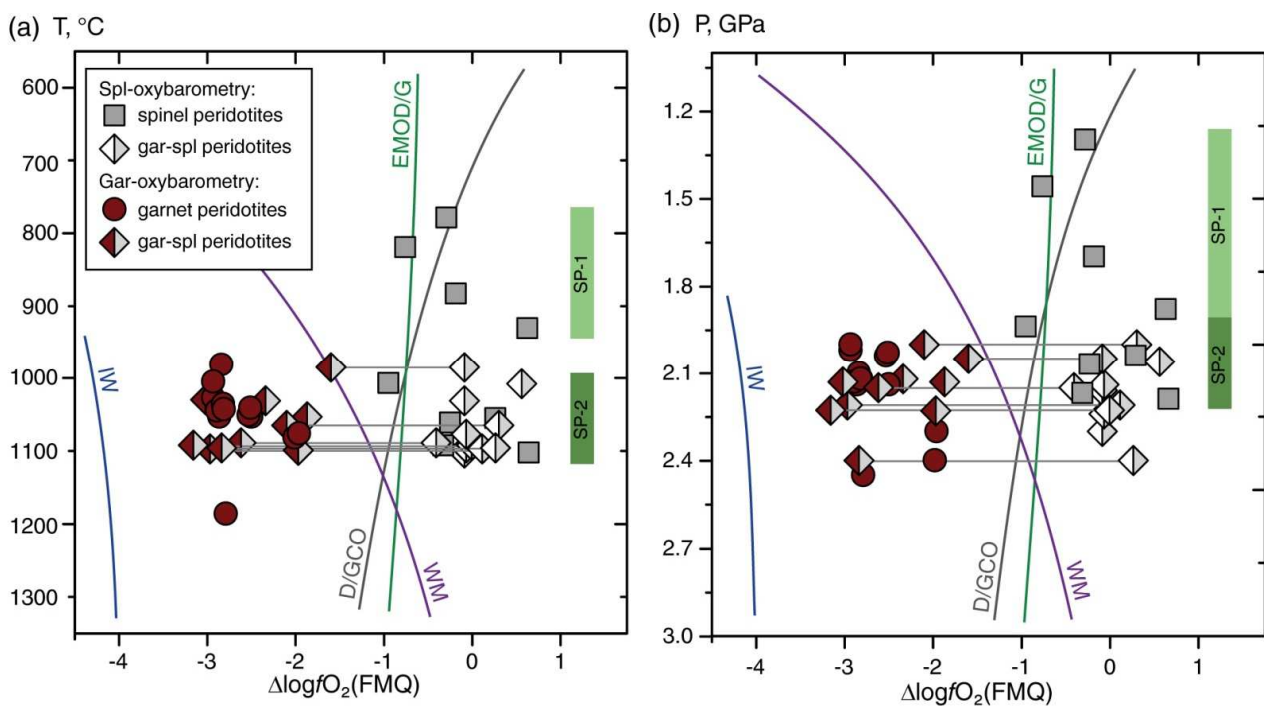


Figure 6.8 Plots of $\Delta \log fO_2$ (FMQ) vs. temperature (a) and pressure (b) for Vitim peridotites. Thin horizontal lines connect spl-based and gar-based fO_2 estimates for the same samples. The EMOD/G (Eggler, Baker, 1982), D/GCO (Frost, Wood, 1997), WM (Ballhaus, Berry et al, 1991) and IW (O'Neill, Pownceby, 1993) oxygen buffers (P-T values relative to the 65mW/m² geotherm, Fig.6.5) are shown for reference.

полученные с использованием оксиметра с участием граната, для Витимских образцов имеют диапазоны от -1.6 до -3.0 $\Delta \log fO_2(\text{FMQ})$ для гранат-шпинелевых перидотитов (среднее -2.45) и от -2.0 до -3.0 $\Delta \log fO_2(\text{FMQ})$ (среднее -2.6) для гранатовых перидотитов; для гранатовых перидотитов плато Дариганга $\Delta \log fO_2(\text{FMQ})$ варьирует от -1.9 до -2.7 (среднее -2.3), а для единственного гранат-шпинелевого лерцолита из этого региона $\Delta \log fO_2(\text{FMQ})$ равняется -1.9 лог. ед. Отличительной особенностью полученных данных для образцов Витимского плато

является то, что для шести гранат-шпинелевых лерцолитов оценки fO_2 были произведены одновременно с помощью гранатового и шпинелевого оксидометров. Оценки, полученные гранатовым сенсором, оказались ниже на 1.5-3.2 $\Delta \log fO_2(\text{FMQ})$ для одних и тех же образцов (табл. 6.1, рис. 6.7), то есть, наблюдаемая разница, намного превышает собственные ошибки методов, на рисунке 6.8 приведены значения fO_2 , рассчитанные обоими методами. Несогласующиеся оценки fO_2 для гранат-шпинелевых перидотитов, полученные различными методами, которые должны совпадать в химически уравновешенных породах, требуют отдельного анализа и объяснения. Ключом к пониманию этого парадокса, скорее всего, является особенность термальных режимов КЛМ, подставляющей Витимское плато, а так же эволюция соотношения фаций, гранатовой и шпинелевой, перидотитов.

Литосферная мантия, подстилающая Витимское плато, была сформирована из астеносферной мантии либо путём простого охлаждения, либо с участием процессов частичного плавления (Глебовицкий, Никитина et al, 2009; Глебовицкий, Никитина et al, 2007b; Ionov, Ashchepkov et al, 2005). В любом случае, формирование литосферы сопровождалось остыванием с адиабатических температур (1200–1300°C; рис. 6.5) до более низких температур, характерных для механической литосферы, с кондуктивным теплопереносом. Эта стадия охлаждения отражена, в частности, в “нормальной” химической зональности шпинелевых перидотитов SP-1, представляющих верхние горизонты литосферной мантии, с более низким содержанием Al и Cr в краевых частях зёрен пироксенов (табл. 6.3); Al и Cr выделенные из твёрдой кристаллической фазы высокотемпературных пироксенов инициируют образование шпинели. Вследствие постепенного охлаждения на больших глубинах, по всей видимости, происходил фазовый переход от шпинелевых перидотитов к гранат-шпинелевым, а затем к гранатовым перидотитам с составом, близким к примитивной мантии (Klemme, 2004; Walter, Katsura et al, 2002; Webb, Wood, 1986). Миоценовый вулканизм, который вынес часть изученных ксенолитов на поверхность, сопровождался образованием системы магматических жил и каналов, а, следовательно, и существенным разогревом, в каркасе перидотитовой мантии. (Ashchepkov, André et

al, 2011). Подобный разогрев, предположительно, “обращает” химическую зональность в зёрнах пироксенов SP-2 и гранатовых перидотитов, т.е. повышаются концентрации Al и Cr в краевых частях зёрен ортопироксенов, и соответственно, увеличиваются оценки P и T, основанные на составе краевых частей (Ionov, 2004). Другим следствием такого прогрева литосферы является распад граната с образованием келифита (рис. 6.1 б,в). Таким образом, прогрев литосферной мантии нарушает фазовые и химические равновесия в гранат-шпинелевых перидотитах, что приводит к нестабильности граната в одних породах и уменьшению его модального содержания в других, с сопутствующими изменениями в модальных количествах шпинели и составах сосуществующих минералов. Фазовые и химические преобразования, которые осуществляются за счёт диффузии катионов, происходят гораздо медленнее, чем сам процесс прогрева КЛИМ, в частности, для катионов с высокой валентностью, таких как Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} . Отсюда следует, что по крайней мере, гранат-шпинелевые перидотиты и, вероятно, SP-2, находятся в неравновесном фазовом и химическом состоянии и оценки fO_2 , для этих пород могут быть ошибочными. Следует отметить, однако, что полученные P-T оценки основаны на центральных частях зёрен, и что материал формирующий ядра зёрен составляет явно преобладающую часть в общем объёме мономинеральной фракции, используемой для измерения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$; то есть эти данные отвечают условиями сложившимися до, или во время, последнего прогрева литосферной мантии, когда гранат был стабилен и уравновешен. Исходя из этого данные, полученные “гранатовым” методом являются более предпочтительными, с той оговоркой, что они не связаны со следствиями

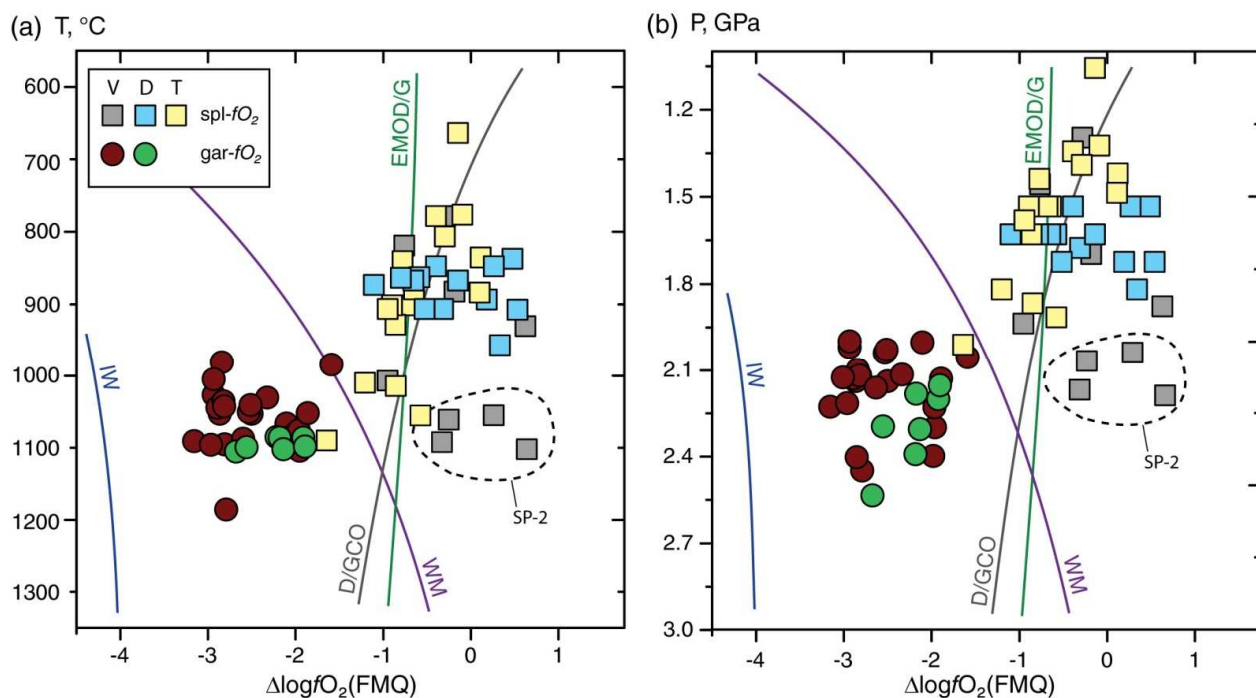


Figure 6.9 Plots of $\Delta\log fO_2$ (FMQ) vs. temperature (a) and pressure (b) for Vitim (V), Dariganga (D) and Tariat (T) peridotites. The EMOD/G (Eggler, Baker, 1982), D/GCO (Frost, Wood, 1997), WM (Ballhaus, Berry et al, 1991) and IW (O'Neill, Pownceby, 1993) oxygen buffers (P-T values relative to the 65mW/m² geotherm, Fig.6.5) are shown for reference.

последних термальных пертурбаций. К тому же, оценки fO_2 , полученные с помощью шпинелевого оксидометра, для SP-2 и гранат-шпинелевых перidotитов, сомнительны, по ещё одной причине, значения температур по spl-ol термометру (O'Neill, Wall, 1987) сильно отличаются от всех остальных, рассчитанных различными способами (рис. 6.4 а). Таким образом, в дальнейшем, “шпинелевые” значения fO_2 для этих пород использоваться не будут.

Значения фугитивности кислорода существенно разнятся для оценок, полученными двумя различными оксидометрами; в среднем для шпинелевых перidotитов всех областей БМР fO_2 , рассчитанная шпинелевым оксидометром равна -0.3 лог. ед., относительно буфера FMQ, а для гранат-шпинелевых -0.2 лог. ед., а $\Delta\log fO_2$ (FMQ) оценённая при помощи гранатового оксидометра равна -2.4 и -2.5 лог. ед. для гранат-шпинелевых и гранатовых перidotитов соответственно, то есть фугитивность кислорода для гранатовой фации перidotитов на два порядка ниже (рис. 6.9). Линия кислородного вюстит-магнетитового буфера разделяет шпинелевую и гранатовую фации перidotитов в координатах P-T- fO_2 (рис. 6.9 а, б). Общая совокупность фигуративных точек, равно, как и для отдельных областей,

образует тренд понижения фугитивности кислорода с глубиной в литосферной мантии, подстилающей Байкало-Монгольский регион. Так же можно отметить, что пространственная неоднородность редокс режимов в КЛМ, подстилающей БМР, выражена слабее, нежели неоднородность термального состояния (рис. 6.5). Процесс прогрева литосферы, выраженный в частности в особенностях химического состава минералов и их модального соотношения в породах SP-2 и гранат-шпинелевых перидотитах, сопровождался, по всей видимости, окислением (поле SP-2 на рис. 6.9).

Второе защищаемое положение. *Редокс состояние литосферной мантии, подстилающей территорию Байкало-Монгольского региона, характеризуется региональной и латеральной неоднородностью редокс состояния и общим резким понижением фугитивности кислорода при переходе от шпинелевых перидотитов к гранатовым с глубиной: от +0.0 до -3.0 $\Delta \log fO_2$ (FMQ), соответственно, в диапазоне глубин ~ 50-90 километров.*

6.4 Variation in thermal and redox state in the lithospheric mantle beneath Baikal-Mongolia region

Несмотря на неопределённость в оценках fO_2 для гранат-шпинелевых перидотитов, значения фугитивности кислорода для Витимских образцов не характеризуются видимой корреляцией с величинами температур и давлений. С одной стороны, шпинелевые перидотиты имеют схожие величины fO_2 в P-T диапазоне от 1.2-2.2 ГПа и 780-1100°C (рис. 6.9). С другой стороны, если учитывать оценки fO_2 , полученные только gas-ol-oxh оксидометром для всех гранат-шпинелевых перидотитов, то гранатовая и шпинелевая фации перидотитов, представляющая КЛМ под Витимским плато, отвечают различным редокс обстановкам с разницей в $\geq 1-2 \Delta \log fO_2$ (FMQ), а их поля на P-T- fO_2 диаграмме разделены кислородными буферами EMOD/G и WM (рис. 6.9). Оценки редокс состояния, полученные для КЛМ, подстилающей юго-восточную Монголию в районе плато Дариганга, характеризуются близким, в отношении диапазонов P, T, и fO_2 для гранатовой и шпинелевой фации, понижением фугитивности кислорода с повышением температуры, давления, а, следовательно, и глубины (рис. 6.9); наиболее чётко эта корреляция выражена в координатах P- fO_2 (рис. 6.9б). Оценки

редокс режима литосферной мантии, подстилающей район Тариатской впадины, в настоящей работе представлены только определениями fO_2 , полученными с помощью *spl-орх-ol* оксидометра. На диаграмме $T-fO_2$ шпинелевые и гранат-шпинелевые перидотиты образуют тренд понижения фугитивности кислорода с повышением температуры (рис. 6.9а), подобная закономерность наблюдается и в координатах $P-fO_2$ (рис. 6.9 б) ($\Delta \log fO_2(\text{FMQ})$ варьирует от -0.5 до -1.9 в диапазоне P от 1.0 до 2.0 ГПа).

Если полученные оценки верны, то углерод будет присутствовать в форме графита с гранатовыми перидотитами и в форме CO_2 и/или карбонатов с шпинелевыми перидотитами. Такое распределение форм нахождения углерода, может вызвать некоторые сомнения, в предположении, что равновесные температуры для SP-2, которые соотнесены с глубиной выноса, соответствуют значениям температур для гранат-шпинелевых и гранатовых перидотитов, то есть в предположении, что они сосуществовали на одной глубине, в диапазоне давлений от 1.8 до 2.2 ГПа (рис. 6.8). Например, в опубликованных научных статьях есть описания, так называемых, сложных ксенолитов, то есть образцов, в которых в сантиметровом масштабе наблюдается переход от SP-2 к *gar-spl* и к *gar* перидотиту (Ionov, 2004). То есть подобные наблюдения подразумевают крайне широкие вариации редокс состояния (1-2 порядок величин активности кислорода) в санти- и миллиметровом масштабах. Это может быть возможным, если нижняя часть литосферы будет претерпевать деформации, которые вызовут просачивание расплавов и флюидов, характеризующихся отличной, от вмещающих пород, фугитивностью кислорода. О существовании подобных феноменов, связанных с взаимодействием расплавов и флюидов с породами мантии, неоднократно сообщалось для КЛМ Байкало-Монгольского региона (Салтыкова, 2008; Ashchepkov, André et al, 2011; Ionov, O'Reilly et al, 1997; Litasov, Foley et al, 2000).

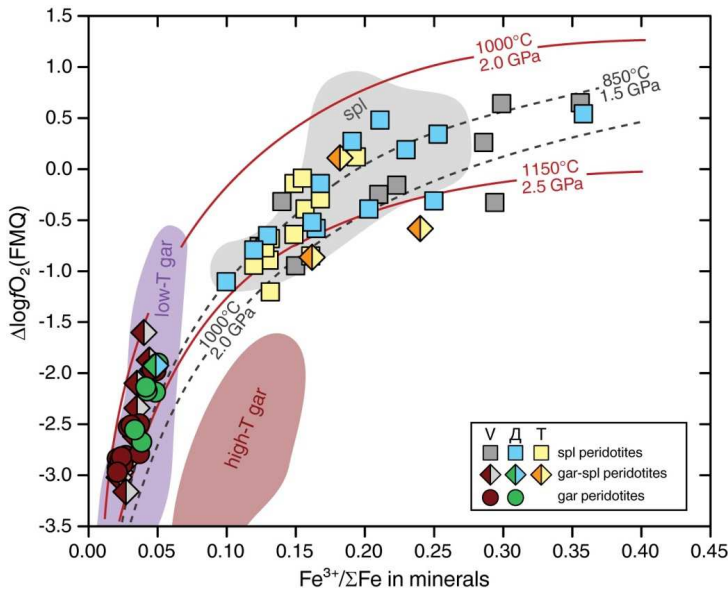


Figure 6.10 A plot of $\Delta \log fO_2$ (FMQ) vs. $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ in spinel and garnet from this study. Shaded fields outline data for garnet (low-T and high-T) and spinel in peridotites from the central Siberian craton (this study). Solid lines show variation of $\Delta \log fO_2$ as a function of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ for garnet, and dashed lines for spinel, from a model fertile mantle peridotite at selected P-T conditions (see text for details).

Из уравнений оксибарометров следует (Приложение 1), что рассчитанные величины $\Delta \log fO_2$ (FMQ) зависят не только от значений $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в гранатах и шпинелях, но и от величин равновесных температур и давлений. На рисунке 6.10 сплошными и пунктирными линиями показаны значения fO_2 , рассчитанные для гипотетических составов гранатов и шпинелей с вариациями $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ от 0.00 до 0.40, соотносённых с двумя точками на геотерме 65 мВт/м^2 для каждого минерала (1.5 ГПа, 850°C ; 2.0 ГПа, 1000°C для шпинели и 2.0 ГПа, 1000°C ; 2.5 ГПа, 1150°C для граната), представительных составов оливинов и ортопироксенов из образцов ксенолитов, характеризующихся T и P близкими к выбранным точкам на геотерме. То есть, этими линиями обозначены вариации fO_2 от $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ для различных уровней литосферы, представленной шпинелевыми (SP-1), гранат-шпинелевыми и гранатовыми перидотитами. Подобное моделирование показывает, что рассчитанные значения fO_2 для случая гранатового оксибарометра, с теми же величинами $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, но различным P и T условиями, могут различаться на 1-2 порядков величин $\Delta \log fO_2$ (FMQ), в то время как оценки fO_2 , полученные шпинелевым сенсором разнятся меньше при тех же разностях в температуре и давлении.

В современной научной литературе практически все оценки редокс состояния литосферной мантии, представленной гранатовой фацией перидотитов, получены для ксенолитов кратонической мантии. Подобные оценки показывают

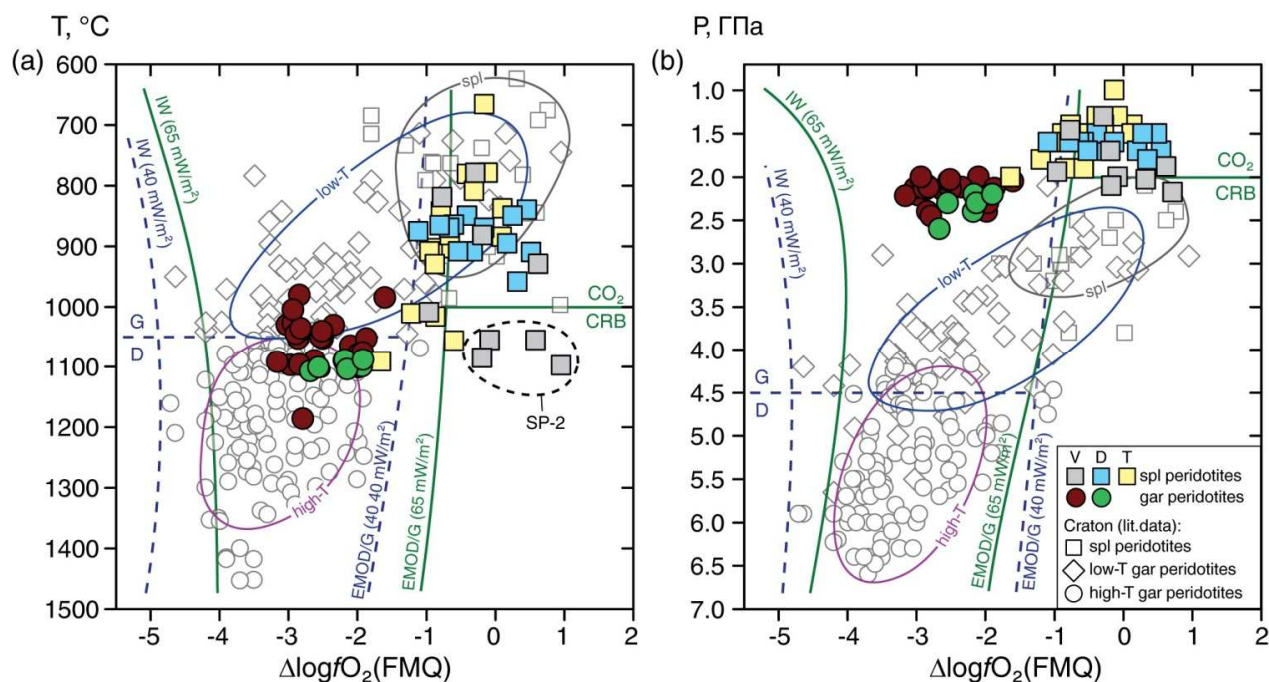


Figure 6.11 Plots of $\Delta\log f_{\text{O}_2}$ (FMQ) vs. temperature (a) and pressure (b) for BMR peridotites from this study and cratonic peridotites from literature (see text for references). The EMOD/G (Eggler, Baker, 1982) and IW (O'Neill, Pownceby, 1993) oxygen buffers are shown at P-T values relative to the 40mW/m^2 (solid lines) and 65mW/m^2 (dotted lines) geotherms. Stability fields of diamond (D), graphite (G) and carbonates (CRB) are also delineated by graphite/diamond transition (Holland, Powell, 1998) and transition between CO_2 -rich fluids and carbonates at 1050°C and 2 GPa (Dalton, Wood, 1993b). Thick straight lines show presumed lithospheric mantle trends based on samples from this study.

общий тренд понижения f_{O_2} с глубиной (рис. 6.11) в основном из-за эффекта давления на равновесие между разновалентными формами железа в гранатах (Frost, McCammon, 2008; Lazarov, Woodland et al, 2009; Woodland, Koch, 2003; Goncharov, Ionov et al, 2012b). При сравнении редокс обстановок литосферной мантии под древними кратонами (Слэйв (McCammon, Kopylova, 2004), Каапвааль (Creighton, Stachel et al, 2010; Lazarov, Woodland et al, 2009; Woodland, Koch, 2003), Сибирский кратон – настоящая работа) и под обрамляющими их складчатыми поясами, необходимо учитывать существенную разницу в P-T градиентах, которые обычно близки к геотерме 40 мВт/м^2 для кратонической мантии (например, кратоны Каапвааль, Слэйв и Сибирский кратон) и к геотерме 65 мВт/м^2 для КЛМ Байкало-Монгольского региона, части Центрально-Азиатского складчатого пояса, обрамляющего Сибирский кратон, то есть существует разница в 500°C (700 против 1200°C при 2.5 ГПа) на глубине примерно 90 км между тепловым режимом литосферной мантии под кратоном и его окружением.

Значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в гранатах Витима и Дариганги сходны с оценками для гранатов из перидотитов с зернистой структурой, представляющих литосферную мантию центральной части Сибирского кратона; $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в шпинелях из двух различных типов КЛМ, так же, характеризуются близкими диапазонами значений (рис. 6.10). Практически все ксенолиты вулканических областей БМР располагаются близко с образцами, представляющими кратоническую мантию, на диаграмме $T-fO_2$, по-видимому, вследствие того, что температурные диапазоны перидотитов БМР и зернистых гранатовых и гранат-шпинелевых перидотитов кратонической мантии перекрываются 780–1100°C, а разница в давлениях не может повлиять на оценки fO_2 сильнее, чем разница в температурах. Единственным исключением являются SP-2 породы, которые являются более окисленными, чем кратонические образцы при температурах 1000–1100°C (рис. 6.11а). Напротив, изученные перидотиты БМР находятся вне общего тренда для образцов представляющих кратоны на диаграмме $P-fO_2$, вследствие более низкого давления при равных fO_2 (рис. 6.11б). Самые глубинные гранатовые перидотиты БМР характеризуются восстановительными условиями, по сравнению с зернистыми гранатсодержащими перидотитами, формирующими верхние горизонты кратонической литосферы, разница в значениях $\Delta \log fO_2$ (FMQ) может достигать 2 - 2.5 лог. ед. при равном давлении. Такая разница может быть объяснена сочетанием высоких температур на той же глубине и более примитивного состава гранатовых перидотитов БМР в сравнении с подобными породами, отвечающими “холодной”, тугоплавкой верхней части кратонической мантии.

CHAPTER 7. Redox heterogeneity of the continental lithospheric mantle and speciation of coexisting C-O-H fluid

Изменение фугитивности кислорода пород литосферной мантии может быть осуществлено за счёт характера равновесия между разновалентными формами железа, а также за счёт взаимодействия этих пород с различными C-H компонентами. Железо является одним из основных элементов входящих в состав минералов образующих породы КЛМ, и может быть представлено в трёхвалентном состоянии в значимых количествах в гранатах, шпинелях и пироксенах (Canil, O'Neill, 1996; Woodland, Kornprobst et al, 2006), в то время, как углерод и водород являются примесными элементами и обычно представлены очень малыми концентрациями. Таким образом, можно заключить, что редокс состояние, как правило, определяется соотношением Fe^{2+}/Fe^{3+} , которое в свою очередь, определяет специфику C-O-H флюида, сосуществующего с породами мантии. И хотя количество углерода необходимого для того чтобы уравновесить Fe^{3+} сложно оценить, но, видимо, необходимое содержанием углерода для богатых оливином пород должно быть существенно меньше, нежели для пород перидотитов близких к примитивному составу (Blundy, Brodholt et al, 1991).

Расчёт сосуществующего с породами литосферы многокомпонентного флюида производится исходя из теоритически разработанных уравнений состояний, так как получить достоверную информацию для широких диапазонов T и P, особенно одновременно, крайне трудно (Belonoshko, Saxena, 1992; Connolly, 1995). Экспериментальных определений термодинамических свойств флюида в условиях верхней мантии, практически не представлено (Frost, McCammon, 2008), однако, существует целый ряд косвенных признаков, позволяющих проверить, подобные теоритические экстраполяции, к ним можно отнести методы газовой хроматографии газожидких включений в мантийных минералах, а также методы FTIR спектроскопии, позволяющие оценить наличие и количество C-O-H соединений входящих в структуры стехиометрически безводных минералов.

7.1 Redox state and speciation of C-O-H fluids in the vertical profile of central Siberian craton

Состав гипотетической флюидной C-O-H фазы (т.е. мольных долей компонентов флюида), равновесной с породами литосферной мантии, подстилающей Сибирский кратон в районе трубки Удачная определялся двумя способами: (1) для каждого отдельного ксенолита с использованием его индивидуальных T , P и fO_2 параметров (символы на рисунке 7.1) и (2) вдоль модельной кондуктивной геотермы отвечающей мощности поверхностного теплового потока в 40 мВт/м^2 (линии для H_2O , CO_2 , CH_4 и H_2 на рисунке 7.1a). Состав мантийного флюида в системе C-O-H выражается суммой компонентов H_2O , CO_2 , CO , CH_4 и H_2 . Расчёты были произведены с использованием SPECIES и COHSRK компонентов программы PerpleX (Connolly, 1995) и специальной программы, симулирующей свойства идеальной флюидной смеси в мантийных условиях, основанной на уравнениях состояния предложенных в работе (Belonoshko, Saxena, 1992). Подробно будут рассмотрены только результаты, полученные с помощью последнего метода, который специально адаптирован для высоких температур и давлений, характерных для изученных образцов. Оценки изменения состава мантийного флюида вдоль модельной геотермы производился исходя из характера общего тренда на P - fO_2 (глава 5, рис. 5.11б) для образцов ксенолитов. Важно отметить, что расчёты производились в предположении равновесия свободного углерода, представленного в мантии в виде графита и алмаза, с флюидной фазой. При высокой фугитивности кислорода, обычно выше FMQ (т.е. при $\Delta \log fO_2 \text{ (FMQ)} > +0.5$), возможно присутствие карбонатов, в таком случае, расчёт состава флюида нельзя рассматривать как достоверный. Представительных экспериментальных данных при высоких температурах и давлениях о свойствах летучих C-H компонентов, с помощью которых можно было бы оценить подобные расчёты, не существует (Belonoshko, Saxena, 1992; Frost, McCammon, 2008).

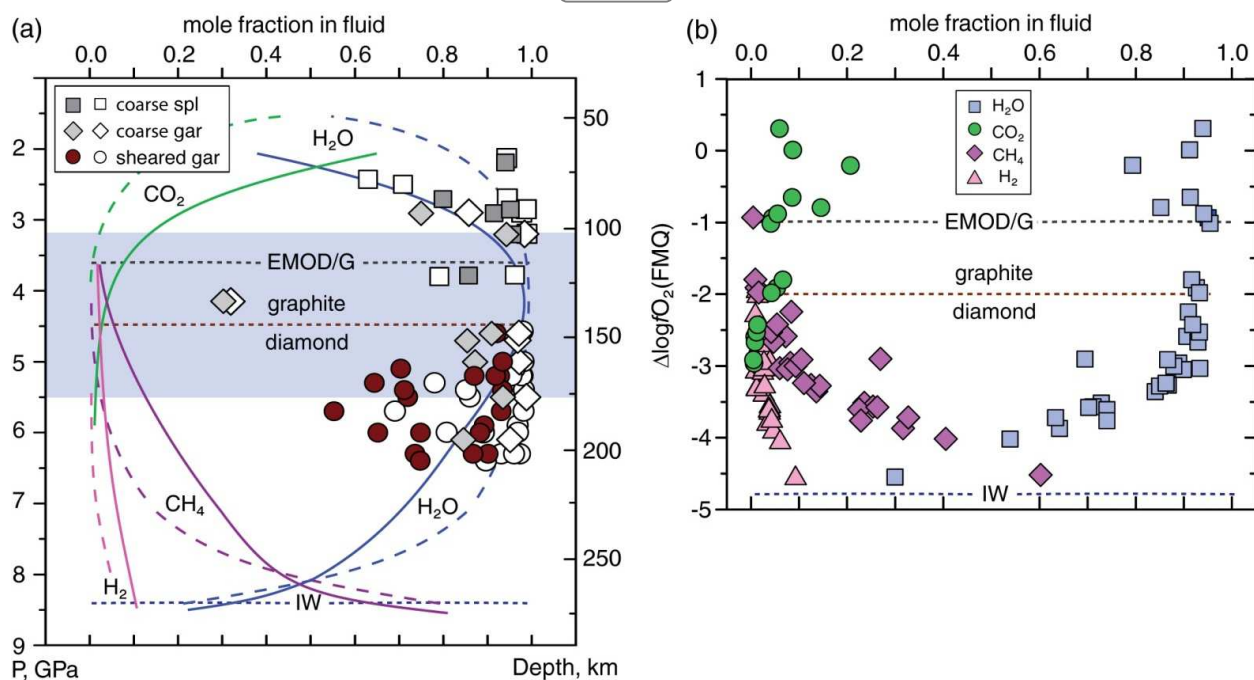


Figure 7.1 C-O-H fluid speciation (mole fractions of components in fluid) as a function of depth (a) and fO_2 (b) in Udachnaya peridotites. (a) Symbols show water fractions in the fluid calculated from P-T- fO_2 values for individual Udachnaya xenoliths using the equation of state of Belonoshko and Saxena (1992) (filled symbols, valid for $<0.5 \Delta \log fO_2$ (FMQ)) and the PERPLEX software (Connolly, 1995) (open symbols). Lines show fluid speciation along the 40 mW/m^2 geotherm, fO_2 values are from Line 1 in Fig. 5.11a; continuous lines are calculated after Belonoshko and Saxena (1992), dashed lines are from the PERPLEX software (Connolly, 1995). Dotted lines are P estimates for the intersection of Line 1 in Fig. 5.11a with the EMOD/G and IW buffers and the graphite/diamond transition. Shaded area shows the depth range where water is the predominant fluid species (>90%). (b) Fractions of different fluid components calculated from P-T- fO_2 values for individual Udachnaya xenoliths (Belonoshko, Saxena, 1992).

Результаты расчётов спецификации флюида для каждого образца перidotитов из кимберлитов трубки Удачная приведены в Приложении 9. Полученные данные свидетельствуют о том, что преобладающим компонентом флюида, в литосферной мантии под центральной частью Сибирского кратона, является вода (>50%), с наблюдаемым максимумом доли воды (>90%) в диапазоне глубин от 100 до 175 км (рис. 7.1а). Доля воды во флюиде уменьшается с глубиной, ниже фазового перехода графита в алмаз, с одновременным увеличением порции метана. Для сравнения, доля CO₂ (или карбонатов) составляет больше 10%, при фугитивностях кислорода выше буфера EMOG/D (≤ 100 км), то есть для пород шпинелевых перidotитов формирующих верхние уровни разреза КЛИМ, характерен водно-углекислый флюид (рис. 7.1 а).

Оценки состава флюида для отдельно взятых образцов перидотитов трубки Удачная (с использованием P - T - fO_2 параметров из таблицы 5.1) в целом соответствуют тренду полученному при модельных расчётах вдоль геотермы 40 мВт/м^2 , но характеризуются существенным разбросом в значениях, особенно в случае деформированных перидотитов. Эти породы формируют самую нижнюю часть литосферной мантии (160-210 км), обычно содержат больше клинопироксена и граната и имеют более высокие концентрации РЗЭ в этих минералах, чем гранатовые перидотиты с зернистой структурой, указывая на то, что сдвиговые деформации сопровождались метасоматозом. Полученные данные показывают, что некоторые деформированные перидотиты, уравновешены с С-О-Н флюидом содержащим 20-45% метана, то есть подразумевают взаимодействие с аномально восстановленным флюидом или расплавом, образовавшимся на глубинах ≥ 220 -260 км (рис. 7.1а). Последующее окисление таких флюидов в литосферной мантии, в соответствии с реакцией $CH_4 + O_2 = 2H_2O + C$ увеличивает долю воды во флюиде и способствует образованию алмазов (Foley, 2011; Taylor, Green, 1988). Достаточно высокая контрастность редокс потенциалов, в свою очередь, может вызвать, так называемое, редокс плавление, которое если и не является главным инициатором процессов генезиса расплавов, то по крайней мере может вносить существенный вклад в их интенсивность.

При частичном плавлении перидотитов трёхвалентное железо является менее совместимым элементом, чем его двухвалентная форма. Как результат, отношение $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в рестите будет ниже в случае высоких степеней плавления (например, Woodland, Kornprobst et al, 2006). Экстракция расплавов так же повышает $Cr/\Sigma Cr$, что вызывает повышение $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в этом минерале, так как Fe^{3+} предпочтительнее заменяется хромом, нежели алюминием, то есть осуществляет обратнаправленный процесс изменению степени окисления железа в валовом составе породы. При таких условиях происходит “затушёвывание” связей между процессами парциального плавления и величинами фугитивности кислорода (Frost, McCammon, 2008).

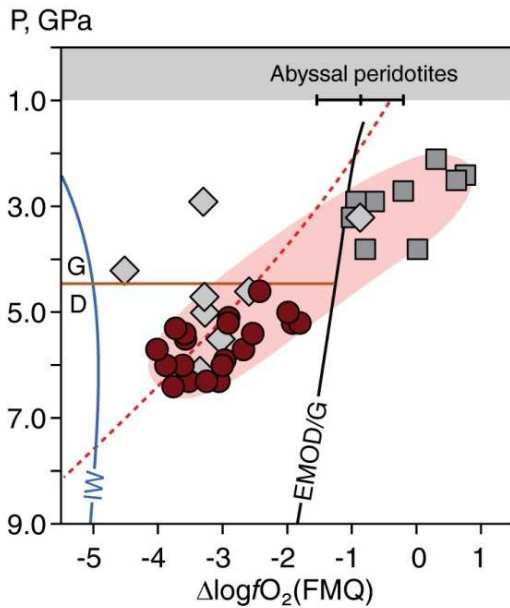


Figure 7.2 Plots of fO_2 (log units relative to FMQ) vs. pressure (GPa) for Siberian craton (this study). Dashed line is a model of fO_2 variation with depth in primitive, unmetasomatized mantle peridotites (Frost, McCammon, 2008). Shaded area outlines the field for equilibrated Udachnaya peridotites from this study.

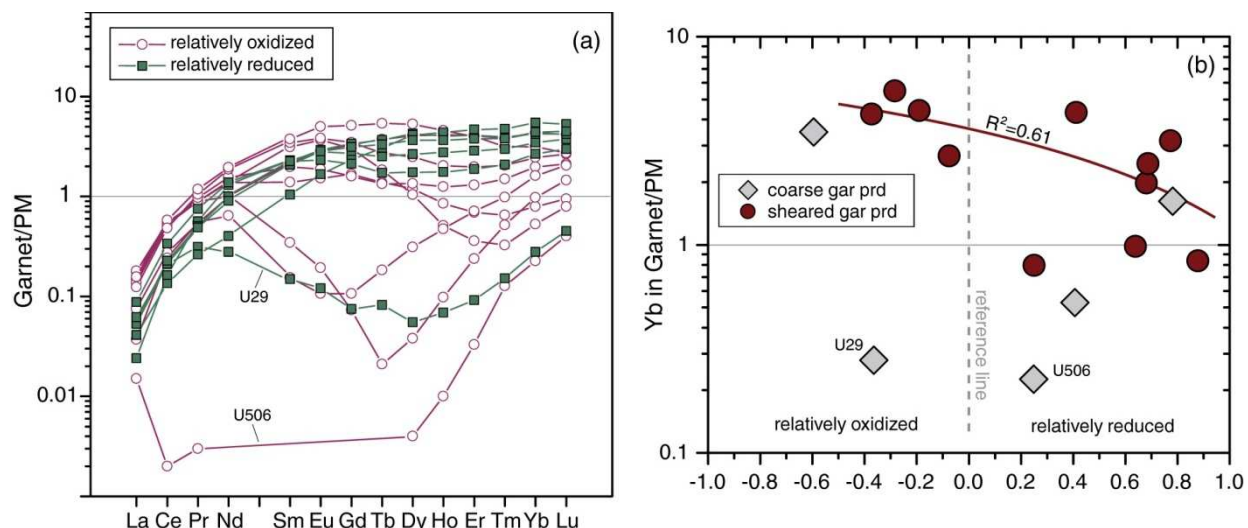
Так как выделение расплава понижает содержания Fe^{3+} в вале породы и модальные содержания минералов богатых Fe^{3+} (гранат, шпинель и пироксены), то фугитивность кислорода для перidotитов претерпевших плавление становится очень чувствительной к последующим изменениям, с участием окисленных или восстановленных флюидов (Ballhaus, Berry et al, 1990; Wood, Bryndzya et al, 1990; Woodland, Kornprobst et al, 2006).

Таким образом, вариации фугитивности кислорода для пород кратонической мантии, в основном сложенной гарцбургитами и сильно

обеднёнными клинопироксеном лерцолитами, гораздо более вероятно контролируются процессами, следующими за процессом плавления, и в меньшей степени его сопровождающими. Аналогичная ситуация характерна и для несовместимых элементов-примесей, чьи концентрации настолько низки в реститах плавления, что даже слабые метасоматические преобразования осуществляют значимое обогащение высоко и умеренно несовместимыми элементами (например, Pearson, Canil et al, 2003). Совместно с оценками fO_2 для изученных ксенолитов на рисунке 7.2 (часть рис. 5.13) приведено “предметасоматическое” распределение фугитивности кислорода с глубиной, оценённое для состава примитивной мантии (Frost, McCammon, 2008). Реститы частичного плавления должны отвечать более восстановленным условиям, нежели примитивная мантия, как это проявлено для основной части абиссальных перidotитов ($-0.9 \pm 0.7 \Delta \log fO_2(FMQ)$ при 1 ГПа по данным (Bryndzia, Wood, 1990)). Напротив, точки шпинелевых перidotитов Удачной ($\Delta \log fO_2(FMQ)$ от +0.8 до -1.0) располагаются в области более высоких fO_2 , относительно значений для РМ, и

следовательно отвечают окисленным обстановкам. Их fO_2 диапазон очень близок к значениям, полученным для шпинелевых перидотитов вне кратонических областей (настоящая работа; Никитина, Гончаров et al, 2010; Ionov, Wood, 1992; Wood, Bryndzya et al, 1990). Окисление континентальной части литосферной мантии часто связывают с метасоматическими флюидами образующимися при субдукции океанической литосферы (Wood, Bryndzya et al, 1990; Brandon, Draper, 1996). За счёт метасоматоза, связанного субдукцией, так же объясняется обогащение ортопироксеном (кремнезёмом) в гарцбургитах кратонической мантии (Pearson, Canil et al, 2003) в том числе и из мантии Сибирского кратона (Boyd, Pokhilenko et al, 1997; Ionov, Doucet et al, 2010). Величины fO_2 для шпинелевых перидотитов положительно коррелируют с модальными количествами ортопироксена; среднее значение fO_2 для четырёх бедных ортопироксеном ксенолитов (орх <14%) ниже на одну лог. ед., чем fO_2 для перидотитов богатых этим минералом (орх 24-34%), то есть -0.85 против $+0.2 \Delta \log fO_2$ (FMQ). Это представляет дополнительные основания полагать, что процессы субдукции способствовали формированию верхних горизонтов литосферной мантии под кратонами.

Гранатовые перидотиты из трубки Удачная совпадают по значениям fO_2 с модельной кривой для РМ (рис. 7.2), всего несколько образцов находятся в более окисленной области. Похожее распределение fO_2 с глубиной наблюдается для кратона Слэйв (рис 5.13в), в то время, как определения для гранатовых перидотитов кратона Каапвааль располагаются на “восстановленной” стороне от модельной кривой РМ (рис. 5.13б). Таким образом, можно отметить, что понижение fO_2 с глубиной не монотонно, а характеризуется латеральными “сдвигами”, как локальными, так и региональными, которые могут быть соотнесены, либо с более или менее фертильным составом, либо с редокс реакциями вызванными просачиванием флюидов и/или расплавов (Ballhaus, 1993; Creighton, Stachel et al, 2010; Lazarov, Woodland et al, 2009; McCammon, Griffin et al, 2001; Woodland, Koch, 2003).



P

исунок 7.3 (a) Primitive mantle-normalized (McDonough, Sun, 1995) rare earth element (REE) patterns of Udachnaya garnets in this study (data from Ionov et al. (2010)). Filled squares are relatively oxidized samples, open circles are less oxidized samples (see (b)). (b) A plot of relative fO_2 (log units relative to a model of fO_2 variation with depth in primitive mantle (Frost, McCammon, 2008) in Fig. 7.2a) vs. Yb abundances (ppm) in Udachnaya garnets shown in (a). Yb abundances in garnet are the lowest in unmetasomatized melt extraction residues (REE patterns with continuous depletion from heavy to light REE) and the highest in strongly metasomatized rocks equilibrated with a “megacryst-type” metasomatic liquid (patterns depleted in light REE with a gentle upward slope for medium-to-heavy REE). The relatively oxidized samples have a broad range of REE patterns (and possibly degrees of metasomatism), but generally contain less Yb than relatively reduced, melt-equilibrated samples (negative Yb- fO_2 correlation in (b)), thus indicating a change from reduced to oxidized conditions with decreasing degrees of metasomatism.

Некоторые, хотя это и не доказано окончательно, “фертильные” гранатовые перидотиты кратонической мантии могут рассматриваться как реликты примитивной мантии или реститы низких степеней плавления. Практически для всех изученных образцов из трубки Удачная, в частности, для деформированных гранатовых перидотитов, обнаруживаются химические признаки метасоматоза, например, повышенные модальные количества клинопироксена и граната, относительно состава реститов из экспериментов (Ionov, Doucet et al, 2010), сильное обогащение железом при низких Mg#₀₁, LREE-MREE обогащение и характерная форма кривых распределения РЗЭ в гранатах (рис. 7.3). Содержания Yb ниже в метасоматизированных реститах и выше в породах затронутых метасоматозом в меньшей степени (спектры РЗЭ с обеднением лёгкими элементами и плавным повышением в части средних и тяжёлых РЗЭ). Относительно окисленные образцы характеризуются широким спектром

распределения РЗЭ, что, возможно, отвечает различным степеням метасоматических преобразований, но при этом содержат меньше иттербия, чем относительно восстановленные образцы, уравновешенные с расплавом (отрицательный тренд $Yb-fO_2$ на рис. 7.3б), что указывает на переход от восстановленных условий к окисленным с увеличением степени метасоматических преобразований. В работе Крейтона с соавторами (Creighton, Stachel et al, 2010) сообщалось о схожем характере распределения РЗЭ в гранатах, и связях с величинами фугитивности кислорода для перидотитов КЛМ кратона Слэйв. Они связывали “нормальные” спектры распределения (плоский спектр в области от средних до тяжёлых РЗЭ) с влиянием восстановительных обстановок, характерных для низов литосферной мантии, а спектры распределения РЗЭ с синусоидальной формой с взаимодействием с окисленным флюидом во всём диапазоне глубин. Однако стоит отметить, что подобная интерпретация не уникальна. Образцы перидотитов из трубки Удачная не содержат слюды и амфибола, образование которых могло быть спровоцировано окисленным, насыщенным водой флюидом. В работе (Burgess, Harte, 2004) утверждается, что всё разнообразие спектров РЗЭ может быть получено вследствие фракционной кристаллизации просачивающегося расплава, похожего по составу на источник образования гранатовых мегакристов в кимберлитах. В таком случае происходит внедрение насыщенных метаном астеносферных расплавов с последующим восстановлением нижних горизонтов литосферной мантии; а при просачивании выше, они становятся более обогащёнными лёгкими редкоземельными элементами и окисляются за счёт собственной фильтрации сквозь перидотитовый каркас литосферной мантии (Ionov, Bodinier et al, 2002; Navon, Stolper, 1987). Значит, в целом, можно заключить что метасоматизм может сопровождаться как окислением, так и восстановлением респитов плавления, формирующих КЛМ.

7.2 Redox state and speciation of C-O-H fluids in lithospheric mantle beneath Baikal-Mongolia region

Состав гипотетической флюидной C-O-H фазы (т.е. мольных долей компонентов флюида), равновесной с породами литосферной мантии, подстилающей изученные вулканические области Байкало-Монгольского региона,

так же как и в случае образцов, представляющих КЛМ по Сибирским кратонам в районе трубки Удачная, определялся двумя способами: (1) для каждого отдельного ксенолита с использованием его индивидуальных T , P и fO_2 параметров (символы на рисунке 7.4) и (2) вдоль модельной кондуктивной геотермы отвечающей мощности поверхностного теплового потока в 65 мВт/м^2 (линии для H_2O , CO_2 , CH_4 и H_2 на рисунке 7.4). Состав мантийного флюида в системе C-O-H выражается суммой компонентов H_2O , CO_2 , CO , CH_4 и H_2 . Расчёты были произведены с использованием специальной программы, симулирующей свойства идеальной флюидной смеси в мантийных условиях, основанной на уравнениях состояния

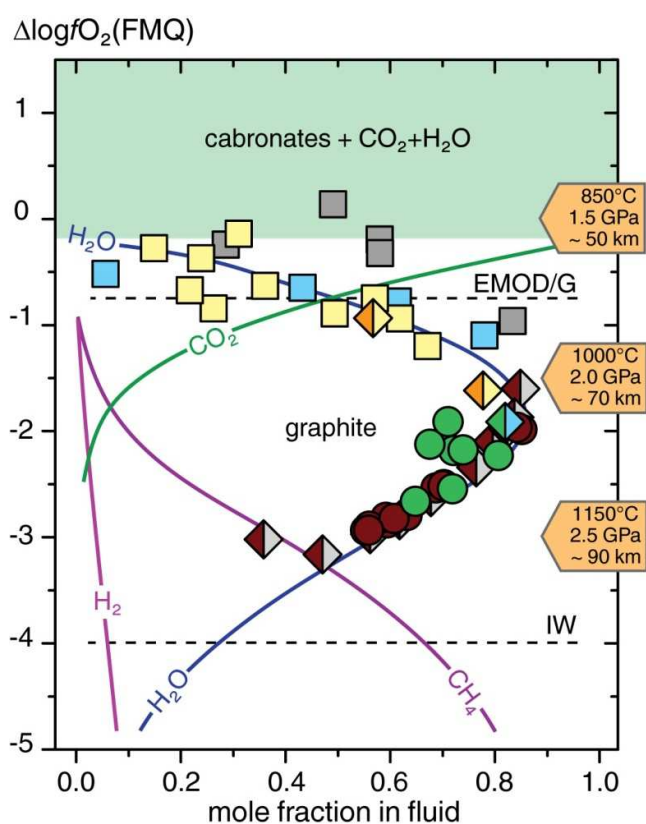


Figure 7.4 C-O-H fluid speciation (mole fraction of components in fluid) as a function of $\Delta \log fO_2$ (FMQ) in BMR peridotites. Symbols (same as in Fig. 6.10) show water fractions in fluids calculated from P - T - fO_2 values for individual Vitim xenoliths; solid lines show fluid speciation calculated along the 65 мВт/м^2 geotherm using the equation of state of Belonoshko and Saxena (1992). Also shown are the EMOD/G (Eggler, Baker, 1982) and IW (O'Neill, Pownceby, 1993) oxygen buffers calculated relative to 65 мВт/м^2 geotherm. Labels on the right show T , P and depth values for fO_2 from the "presumed trend" for Vitim samples in Fig. 6.9.

предложенных в работе (Belonoshko, Saxena, 1992). Важно отметить, что расчёты с использованием оценок fO_2 , полученных с помощью шпинелевого оксидометра, для всех гранат-шпинелевых и некоторых SP-2 перидотитов дают нереальные результаты, что свидетельствует, либо об отсутствии равновесия между шпинелью из этих образцов и флюидной фазой, либо ошибочных значениях fO_2 при полученных оценках температур и давлений. Такое наблюдение, в очередной раз, поддерживает сделанный ранее выбор в пользу оценок fO_2 , полученных gas-ox-ol оксидометром, а так же выводы о минерально-химической неравновесности гранат-шпинелевых пород.

Шпинелевые перидотиты Витима (в основном SP-1), Дариганги и Тариата сосуществуют с насыщенным CO₂ флюидом (Приложение 10), с постепенным увеличением доли воды, сопровождающейся понижением активности кислорода, в области соответствующей стабильности углерода в виде графита ниже буфера EMOD/G. При этом гранатовые перидотиты, формирующие нижнюю часть литосферной мантии, сосуществуют с водно-метановым флюидом (рис. 7.4). Так как однозначного тренда понижения фугитивности кислорода с глубиной для изученных образцов БМР установлено не было, детальный расчёт изменения fO_2 вниз по разрезу КЛМ не представляется возможным. Однако, существует возможность оценить вариации состава С-О-Н флюида с глубиной, выбрав реперные точки в изучаемом разрезе, которые отвечают основным уровням литосферной мантии (рис. 7.4). Самая верхняя, выбранная, точка соответствует верхним горизонтам литосферной мантии, формируемыми шпинелевой фацией перидотитов (SP-1), находящихся, в среднем, при давлениях 1.5 ГПа, что соотносится с глубиной порядка 50 км (средняя плотность лерцолита равна 3.4 г/см³) и температуре 850°C и фугитивности кислорода около нуля лог. ед. $\Delta \log fO_2$ (FMQ). Для этого горизонта КЛМ, как это уже отмечалось выше, характерен водно-углекислый состав. Средняя точка соответствует уровню литосферы с давлением в 2.0 ГПа (~70 км), температурой 1000°C и фугитивностью кислорода в -1.5 $\Delta \log fO_2$ (FMQ), и ей отвечает преимущественно водный флюид (80-85%) с подчинёнными количествами CO₂ и CH₄. Вследствие того, что геотермический градиент в обсуждаемом участке КЛМ очень высок, флюид с “водным максимумом” отвечает существенно более узкому диапазону глубин (60-85 км), нежели это проявлено в мантии под кратонами, где преимущественно водный флюид соответствует глубинам 100-170 км (данные настоящей работы для Сибирского кратона). Область литосферной мантии, отвечающей самым нижним горизонтам, т.е. в непосредственной близости с астеносферой, характеризуется давлением в 2.5 ГПа (глубина около 90 км) и температурой в 1150°C, при понижении фугитивности кислорода до -3.0 лог. ед., относительно буфера FMQ. Такое соотношение T-P и fO_2 соотносится с водно-метановым флюидом, с небольшой долей H₂. Если предположить, что фугитивность кислорода продолжает понижаться с глубиной с той же интенсивностью, металлическое железо (стабильность которого определяет

IW буфер) может быть стабильно при $-4 \Delta \log fO_2$ (FMQ), ≤ 3 ГПа и 1250°C , то есть уже на глубине порядка 100 километров, при том, что в случае КЛМ под Сибирским кратоном, можно ожидать появления железа с нулевой валентностью только на глубинах $> 250\text{-}270$ км.

Третье защищаемое положение. Состав С-О-Н флюида, сосуществующего с породами КЛМ Сибирского кратона и Центрально-Азиатского складчатого пояса, меняется с глубиной от водно-углекислого в верхних горизонтах литосферной мантии до преимущественно метанового на границе между литосферой и астеносферой, вне зависимости от мощности литосферы.

7.3 “Redox” melting and thickness of the “redox” lithosphere beneath craton and off-craton structures

Во второй главе настоящей работы обсуждались вопросы связанные с “редокс” плавлением, то есть плавлением вызванным понижением температуры солидуса породы, которое, в свою очередь, определяется, в том числе, составом флюидной фазы. Возможно предположить два принципиальных типа редокс плавления в литосферной мантии Земли. В первую очередь, это водное редокс плавление (HRM – hydrous redox melting), которое осуществляется при относительно восстановительных условиях, близких к IW буферу. Плавление может быть косвенно вызвано окислением метана, с выделением воды и твёрдого углерода: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}$. Повышение активности воды вызывает понижение температуры солидуса перидотита на несколько сотен градусов (Green, 1973), что собственно и является основным механизмом HRM. Второй механизм редокс плавления в КЛМ, т.е. частичного плавления вызванного только путём изменения fO_2 без аномального изменения теплового состояния, является углекислое редокс плавление (CRM – carbonation redox melting), сведения о котором получены из экспериментов по плавлению перидотитов в присутствии одновременно CO_2 и H_2O (например, Foley, Yaxley et al, 2009).

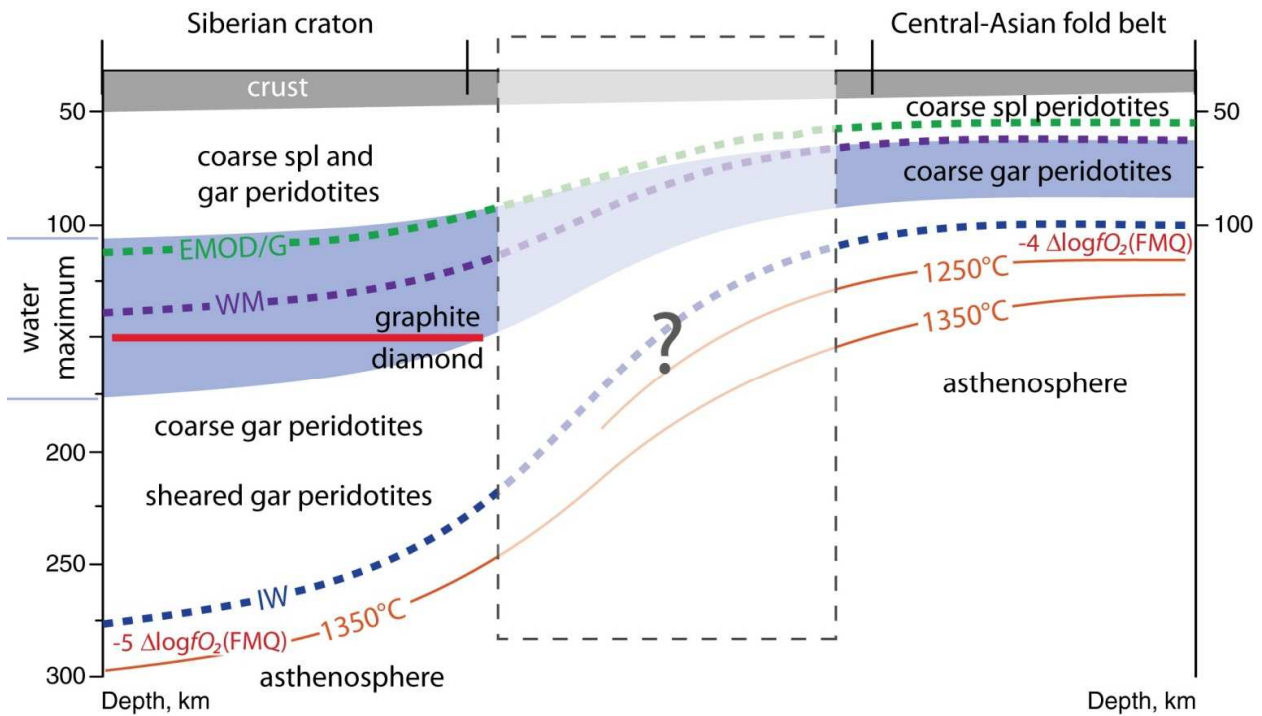


Рисунок 7.5 Schematic section of the lithospheric mantle underlying studied regions. “Redox” boundary between the asthenosphere corresponds to the IW oxygen buffer (O'Neill, Pownceby, 1993), below this boundary variation of oxygen fugacity with depth is very different from that in CLM (Frost, McCammon, 2008), due iron is stable in metallic form. WM (Ballhaus, Berry et al, 1991), EMOD/G (Eggler, Baker, 1982) oxygen buffers and transition graphite to diamond (Holland, Powell, 1998) are also shown. Water maximum corresponds to the depth range with predominant fraction of water in fluid (>85%).

Повышение fO_2 относительно водного максимума, согласно расчётам приводит к резкому увеличению доли CO_2 во флюиде. Такое окисление может быть вызвано просачиванием более окисленных расплавов/флюидов по трещинам в литосфере, или по границам зёрен из конвектирующей мантии, а так же за счёт разницы в редокс потенциале между отдельными блоками литосферы, перемещающихся относительно друг друга вследствие геодинамических движений. Но при этом, насыщение системы CO_2 невозможно без достаточного количества свободного углерода. Однако недостаток углерода не будет наблюдаться, если в КЛМ до этого действовал HRM механизм, в результате действия которого образуется достаточное количество углерода, после окисления метана. CRM осуществляется в более окисленных, чем HRM, условиях, около -1.5 до -0.5 лог.ед относительно FMQ. Таким образом, оба механизма могут вызывать плавление пород мантии на различных глубинах, и в различных геодинамических обстановках (Foley, 2011).

Полученные в настоящей работе данные позволяют предположить принципиальную возможность редокс плавления, обоих типов, то есть как в следствие окисления метана так и воды, пород формирующих литосферную мантию. При чём, наиболее резкий редокс градиент, а так же термальный градиент, наблюдаются в КЛМ, подстилающей складчатые пояса, например, Центрально-Азиатский складчатый пояс, в состав которого входят изученные вулканические поля Байкало-Монгольского региона.

При давлениях около 8 и 3 ГПа для кратонической мантии и её складчатого обрамления, соответственно, характер изменения фугитивности кислорода с глубиной претерпевает резкую смену, это связано с тем, что тренд понижения fO_2 пересечёт положение линий, отмечающих стабильность Ni и Fe в металлической форме (Ballhaus, Frost, 1994; Frost, McCammon, 2008; Rohrbach, Ballhaus et al, 2007). То есть, кривых отражающих фугитивность (при определённых T и P), при которой NiO и FeO будут переходить в металлическую форму в равновесии с силикатной мантией: $Ni_2SiO_4 = 2Ni + SiO_2 + O_2$ и $Fe_2SiO_4 = 2Fe + SiO_2 + O_2$. Далее с глубиной фугитивность кислорода очень медленно понижается, вплоть до низов мантии Земли, что следует из экспериментов (ссылки в работе Frost, McCammon, 2008). Таким образом, индикатором границы литосфера-астеносфера может, в том числе, служить редокс состояние мантии, которое отражено во флюидном режиме литосферы. Если продлить тренды P- fO_2 , полученные для перидотитов Удачной и БМР, до пересечения с железо-вюститовым буфером, то мощность такой “редокс” литосферы будет совпадать с мощностью термальной литосферы. На рисунке 7.5 приведён схематический разрез КЛМ, подстилающей изученные регионы, который основан на полученных в настоящей работе данных. Кислородная буферная реакция IW маркирует границу LAB на глубине около 270 км, под центральной частью Сибирского кратона, и на глубине около 100 км под складчатым поясом, в состав которого входят изученные области Байкало-Монгольского региона, при этом фугитивность кислорода будет на пять и четыре порядков ниже фугитивности буфера FMQ, соответственно. Мантия под молодым и тектонически активным складчатым поясом, по всей видимости, не имеет литосферного “киля”, который наблюдается для КЛМ под кратоном. Этот участок литосферы сложен преимущественно деформированными гранатовыми перидотитами и является

источником алмазов, которые стабильны только на глубинах больше 150 км. Состав сосуществующего с породами мантии флюидом, принимает восстановленную форму, то есть содержит значимые количества CH_4 и H_2 , глубже диапазона отвечающего водному максимуму, то есть порядка 80 км для мантии вне кратона около 190 км под ним (рис. 7.5), что оставляет принципиальную возможность для осуществления обоих типов, HRM и CRM, редокс плавления, которое если и не является основной причиной образования расплавов в мантии, то, по крайней мере, влияет на интенсивность этого процесса.

CONCLUSIONS

В результате изучения структурно-текстурных особенностей, химического и модального минералогического составов мантийных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная (Сибирский кратон) и щелочных базальтов Байкало-Монгольского региона (Центрально-Азиатский складчатый пояс), химического состав их минералов с уточнением соотношения разновалентных форм железа методом Мёссбауэровской спектроскопии и последующего расчёта температур, давлений и фугитивности кислорода равновесия минеральных ассоциаций, а так же составов С-О-Н флюидов, в дополнение к сформулированным защищаемым положениям, можно сделаны следующие выводы.

Метод Мёссбауэровской спектроскопии является точным и достоверным способом определения степени окисления железа в минералах мантийных ксенолитах, и, не смотря на свою рутинность, позволяет производить систематические изучения, направленные на решения различных геологических задач.

Анализ зависимости рассчитанных с помощью твёрдофазовых оксибарометров величин фугитивности кислорода от степени окисления железа в минералах, и значений равновесных температур и давлений, показывает, что в основном результаты расчёта определяются значениями $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в гранатах и шпинелях. Однако это не позволяет напрямую, основываясь только на $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ минералов, оценивать величину фугитивности, так как вклад температуры и давления в расчёт очень высок.

Наблюдается неоднородное термальное состояние КЛМ Сибирского кратона в районе трубки Удачная, на момент выноса ксенолитов 360 млн лет назад. Изученные образцы перидотитовых ксенолитов характеризуются температурами и давлениями варьирующими в широких пределах: от 35 до 45 мВт/м² кондуктивной геотермы. Такие вариации вероятно объясняются серией термальных пертурбаций предшествующих выносу ксенолитов на поверхность.

Оценки фугитивности кислорода для перидотитов Удачной коррелируют с характером распределения РЗЭ в гранатах. Полученные зависимости позволяют заключить, что мантийный метасоматоз может вызвать как окисление, так и восстановление пород КЛМ, в зависимости от источника расплава/флюида и характера их взаимодействия с вмещающими породами.

Породы КЛМ, подстилающей изученные области проявления щелочного вулканизма в пределах Центрально-Азиатского складчатого пояса, находятся в неоднородном термальном состоянии, отражающем с одной стороны эволюцию тепловых режимов в целом, а с другой, связанном с взаимодействием на породы перидотитов более горячих расплавов при просачивании.

Состав сосуществующего с породами мантии флюидом, принимает восстановленную форму, то есть содержит значимые количества CH_4 и H_2 , на глубине порядка 80 км для мантии вне кратона около 190 км под ним, что оставляет принципиальную возможность для осуществления обоих типов, HRM и CRM, редокс плавления.

Кислородная буферная реакция IW маркирует границу между литосферной и астеносферной мантией на глубине около 270 км, под центральной частью Сибирского кратона, и на глубине около 100 км под Центрально-Азиатским складчатым поясом, в состав которого входят изученные области Байкало-Монгольского региона, при этом фугитивность кислорода, соответственно, на пять и четыре порядков ниже фугитивности кислорода буфера FMQ,

REFERENCES

1. Ащепков И.В. Глубинные ксенолиты Байкальского рифта. - Наука: Новосибирск, 1991.
2. Геншафт Ю.С., Салтыковский, А.Я. Кайнозойский вулканизм Монголии// Российский журнал наук о Земле (электронный). 2000. Т. 2. № 3/4. - С. <http://eos.wdcb.ru/rjes/>.
3. Геншафт Ю.С., Салтыковский, А.Я. Каталог включений глубинных пород и минералов в базальтах Монголии. Т. 46а - Москва: Наука, 1990.
4. Глебовицкий В.А., Никитина Л.П., Вревский А.Б., Пушкарев Ю.Д., Бабушкина М.С., Гончаров А.Г. Природа химической неоднородности континентальной литосферной мантии// Геохимия. 2009. № 9. - С. 910-936.
5. Глебовицкий В.А., Никитина Л.П., Овчинников Н.О., Пушкарев Ю.Д., Пестриков А.А., Бабушкина М.С. Верхняя мантия под архейскими кратонами: термальное состояние, химический состав, степень плавления (данные по глубинным ксенолитам) // Проблемы источников глубинного магматизма и плюмы - Иркутск: Наука, 2005. - С. 80-97.
6. Глебовицкий В.А., Никитина Л.П., Овчинников Н.О., Салтыкова А.К., Егоров К.Н., Ащепков И.В. Геохимия мантийных ксенолитов из кимберлитов и щелочных базальтов как отражение вещественной неоднородности континентальной литосферной мантии // Глубинный магматизм, его источники и их связь с плюмовыми процессами - Иркутск: Наука, 2004. - С. 125-145.
7. Глебовицкий В.А., Никитина Л.П., Салтыкова А.К., Овчинников Н.О., Бабушкина М.С., Егоров Н.К., Ащепков И.В. Вещественная неоднородность континентальной литосферной мантии под раннедокембрийскими и фанерозойскими структурами (по данным глубинных ксенолитов из кимберлитов и щелочных базальтов)// Геохимия. 2007а. № 9. - С. 1-26.
8. Глебовицкий В.А., Никитина Л.П., Салтыкова А.К., Пушкарев Ю.Д., Овчинников Н.О., Бабушкина М.С., Ащепков И.В. Термальная и химическая неоднородность верхней мантии Байкало-Монгольского региона// Петрология. 2007б. Т. 15. № 1. - С. 61-92.
9. Глебовицкий В.А., Никитина Л.П., Хильтова В.Я. Термальное состояние мантии, подстилающей докембрийские и фанерозойские структуры (по данным гранат-ортопироксеновой термобарометрии ксенолитов гранатовых перидотитов в кимберлитах и щелочных базальтах)// Физика Земли. 2001. № 3. - С. 3-25.
10. Гордиенко И.В. Геодинамическая эволюция поздних байкалид и палеозоид складчатого обрамления юга Сибирской платформы// Геология и геофизика. 2006. Т. 43. № 1. - С. 53-70.
11. Девяткин Е.В., Смелов С.Б. Положение базальтов в разрезе осадочного Кайнозоя Монголии// Изв. АН СССР. Сер. геол. 1979. № 1. - С. 16-28.
12. Екимов С.П., Крижанский Л.М., Христофоров К.К. Характер мессбауэровских спектров и структурные особенности природных моноклинных пироксенов// Геохимия. 1973. № 5. - С. 761-767.
13. Зинчук Н.Н., Специус З.В., Зуренко В.В., Зуев В.М. Кимберлитовая трубка Удачная. - Новосибирск: Новосибирский Университет, 1993. - 146.
14. Ионов Д.А., Ащепков И.В., Штош, Х.Г., Зек, Х.А., Витт-Айкшен, Г. Ксенолиты грантовых перидотитов Витимского вулканического поля Забайкалья: петрология и

- геохимия гранат-шпинелевых перидотитов переходной зоны субконтинентальной мантии // Магматизм рифтов и складчатых поясов Богатиков О.А. - Москва: Наука, 1993. - С. 169-211.
15. Кадик А.А. Режим летучести кислорода в верхней мантии как отражение химической дифференциации планетарного вещества// Геохимия. 2006. № 1. - С. 63-79.
 16. Кадик А.А., Жаркова Е.В., Коваленко, В.И., Ионов, Д.А. Окислительно-восстановительные условия в верхней мантии: экспериментальное определение летучести кислорода минералов перидотитовых ксенолитов вулкана Шаварын-Царам (Монголия)// Геохимия. 1988. № 6. - С. 783-793.
 17. Кадик А.А., Жаркова, Е.В., Киселев, А.И. Окислительно-восстановительное состояние шпинелевых и гранатовых лерцолитов// Докл. РАН. 1994. Т. 337. № 3. - С. 100-103.
 18. Кадик А.А., Соболев Н.В., Жаркова Е.В., Похиленко Л.Н. Окислительно-восстановительные условия формирования алмазаносных перидотитовых ксенолитов из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия)// Геохимия. 1989. № 8. - С. 1120-1135.
 19. Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Ионов Д.А., Ягутц Э., Люгмайр Г., Штош Х.Г. Эволюция мантии Центральной Азии и развитие тектонических структур земной коры// Геотектоника. 1990. № 4. - С. 3-16.
 20. Кононова В.А., Келлер Й., Первов В.А. Континентальный базальтовый вулканизм и геодинамическая эволюция Байкало-Монгольского региона// Петрология. 1993. Т. 1. № 2. - С. 152-170.
 21. Копылова М.Г., Геншафт, Ю.С., Петрология гранат-шпинелевых перидотитов в кайнозойских базальтах// Изв. РАН. Серия Геол. 1991. № 5. - С. 36-56.
 22. Корешкова М.Ю., Никитина Л.П., Владыкин Н.В., Матуков Д.И. Датирование циркона из нижнекоровых ксенолитов U-Pb методом (трубка Удачная, Якутия)// Доклады Академии наук. 2006. Т. 411. № 3. - С. 370-374.
 23. Крижанский Л.М., Никитина Л.П., Христофоров К.К., др. и. Распределение Fe²⁺ и геометрия катион-кислородных полиэдров в структурах ромбических пироксенов при различных температурах (по данным мессбауэровской спектроскопии) // Геохимия. 1974. № 1. - С. 69-79.
 24. Кусков О.Л., Кронрод В.А. Об определении температуры континентальной верхней мантии Земли по геохимическим и сейсмическим данным// Геохимия. 2006. № 3. - С. 267-283.
 25. Кусков О.Л., Кронрод В.А., Прокофьев А.А. Термическая структура и мощность литосферной мантии Сибирского кратона по данным сверхдлинных сейсмических профилей Кимберлит и Кратон// Физика земли. 2011. № 3. - С. 3-23.
 26. Литасов К.Д. Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии С-О-Н флюида по экспериментальным данным// Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 5. - С. 613-635.
 27. Литасов К.Д., Литасов Ю.Д., Мехоношин А.С., Мальковец В.Г. Минералогия мантийных ксенолитов из плиоценовых базанитов р. Джилинда (Витимское вулканическое поле)// Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 11. - С. 1534-1556.
 28. Мацюк С.С., Платонов А.Н., Польшин Э.В., и др. Шпинелиды мантийных пород - Киев: Наукова думка, 1989.
 29. Никитина Л.П. Межфазовые геотермометры, геобарометры и геооксометры. - Санкт-Петербург: СПбГУ, 2005.
 30. Никитина Л.П. Реконструкция термальных режимов в мантии по ксенолитам в кимберлитах и оценка алмазоносности кимберлитов// Доклады Академии Наук. 1994. № 336. - С. 241-244.

31. Никитина Л.П., Гончаров А.Г. Метод мёссбауэровской спектроскопии и его применение в минералогии и петрологии. - Санкт-Петербург: СПбГУ, 2009.
32. Никитина Л.П., Гончаров А.Г., Салтыкова А.К., Бабушкина М.С. Окислительно-восстановительное состояние континентальной литосферной мантии Байкало-Монгольской области// Геохимия. 2010. № 1. - С. 9-28.
33. Никитина Л.П., Екимов С.П., др. К.Л.М.и. Упорядоченность катионов в структурах высокоглиноземистых ромбических пироксенов// Минералогический сборник. 1976. Т. 30. № 1. - С. 18-22.
34. Никитина Л.П., Екимов С.П., Маслеников А.В., др. и. Распределение катионов и термодинамика железомagneзиальных твердых растворов. - Ленинград: Наука, 1978.
35. Овчинников Н.О., Никитина Л.П., Салтыкова А.К., Владыкин Н.В. Валентное состояние железа и распределение Fe²⁺ и Fe³⁺ в структуре минералов мантийных ксенолитов из щелочных базальтов Монголии (по данным Мёссбауэровской спектроскопии)// ЗВМО. 2005. № 2. - С. 21-37.
36. Перчук Л.Л. Флюиды в нижней коре и верхней мантии Земли// Вестн. МГУ. 2000. № 4. - С. 25-29.
37. Петрографический кодекс. Магматические и метаморфические образования. - Санкт-Петербург: ВСЕГЕИ, 1995.
38. Похиленко Л.Н. Особенности флюидного режима литосферной мантии Сибирской платформы. - Новосибирск: Институт геологии и минералогии СО РАН, 2006.
39. Розен О.М., Манаков, А.В., Зинчук, Н.Н. Сибирский кратон: формирование, алмазоносность. - Москва: Научный мир, 2006.
40. Рябчиков И.Д. Флюидный режим мантии Земли. Проблемы глобальной геодинамики. - Москва: ГЕОС, 2000.
41. Рябчиков И.Д. Флюиды в мантии Земли// Природа. 1988. № 12. - С. 12-17.
42. Салтыкова А.К. Вещественный состав, термальное и окислительно-восстановительное состояние верхней мантии Байкало-Монгольского региона (данные мантийных ксенолитов из кайнозойских щелочных базальтов). - Санкт-Петербург: Диссертация на соиск. степени кандидата геол.-мин. наук, 2008.
43. Салтыковский А.Я., Геншафт Ю.С. Геодинамика кайнозойского вулканизма юго-восточной Монголии. - Москва: Наука, 1985.
44. Салтыковский А.Я., Геншафт Ю.С. Мантия и вулканизм Юго-востока Монголии (плато Дариганга). - Москва: ИФЗ АН СССР, 1984.
45. Симаков С.К. Физико-химические условия образования алмазоносных парагенезисов эклогитов в породах верхней мантии и земной коры. - Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 2003.
46. Соболев В.С. Физико-химические условия минералообразования в земной коре и мантии// Геология и геофизика. 1964. № 1.
47. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. - Новосибирск: Наука, 1974.
48. Соловьева Л.В. Состав и эволюция верхней мантии под Сибирской платформой и проблема алмазообразования. - Иркутск: Диссертация на соискание ученой степени доктора г.-м. наук, 1998.
49. Соловьева Л.В., Лаврентьев, Ю.Г., Егоров, К.Н., Костровицкий, С.И., Королюк, В.Н., Суворова, Л.Ф. Генетическая связь деформированных перидотитов и мегакристов граната из кимберлитов с астеносферными расплавами// Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 4. - С. 281-301.
50. Соловьева Л.В.В., Б.М., Днепровская Л.В., Масловская, М.Н., Брандт, С.Б. Кимберлиты и кимберлитоподобные породы. Вещество верхней мантии под древними платформами. - Новосибирск: Наука, 1994.

51. Уханов А.В., Рябчиков, И.Д., Харьков А.Д. Литосферная мантия Якутской кимберлитовой провинции. - Москва: Наука, 1988.
52. Харьков А.Д., Зинчук Н.Н., Зуев В.М. История Алмаза. - Москва: Недра, 1997. - 601.
53. Хильтова В.Я., Никитина, Л.П. Докембрийские тектонические структуры и термальное состояние подстилавшей их мантии// Доклады Академии Наук. 1997. № 357. - С. 384-386.
54. Ярмолюк В.В., Иванов В.Г., Коваленко В.И., Покровский Б.Г. Вулканические области (горячей точки мантии) по результатам геохронологических, геохимических и изотопных (Sr, Nd, O) исследований// Петрология. 2003. Т. 11. № 1. - С. 3-34.
55. Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Иванов В.Г. Внутриплитная позднемезозойская-кайнозойская вулканическая провинция Центральной - Восточной Азии - проекция горячего поля мантии// Геотектоника. 1995. № 5. - С. 41-67.
56. Anderson D.L. Speculations on the nature and cause of mantle heterogeneity// Tectonophysics. 2006. Т. 416. № 1-4. - С. 7-22.
57. Anderson D.L. Theory of the Earth. - Boston: Blackwell Scientific Publications, 1989.
58. Artemieva I.M. The continental lithosphere: Reconciling thermal, seismic, and petrologic data// Lithos. 2009. Т. 109. № 1-2. - С. 23.
59. Ashchepkov I.V., André L., Downes H., Belyatsky B.A. Pyroxenites and megacrysts from Vitim picrite-basalts (Russia): Polybaric fractionation of rising melts in the mantle?// Journal of Asian Earth Sciences. 2011. Т. 42. № 1-2. - С. 14-37.
60. Ashchepkov I.V., Dobretsov N.L., Kalmanovich M.A. Garnet peridotite xenoliths from alkalic picritoid and basanitoid of the Vitim Plateau// Trans. (Doklady) USSR Acad. Sci., Earth Sci. Sect. 1989. Т. 302. № 5. - С. 156-159.
61. Ashchepkov I.V., Pokhilenko N.P., Vladikin N.V., Logvinova A.M., Afanasiev V.P., Pokhilenko L.N., Kuligin S.S., Malygina E.V., Alymova N.A., Kostrovitsky S.I., Rotman A.Y., Mityukhin S.I., Karpenko M.A., Stegnitsky Y.B., Khmelnikova O.S. Structure and evolution of the lithospheric mantle beneath Siberian craton, thermobarometric study// Tectonophysics. 2010. Т. 485. № 1-4. - С. 17-41.
62. Bajt S., Sutton, S.R., and Delaney, J.S. X-ray microprobe analysis of iron redox states in silicates and oxides using X-ray absorption near edge structure (XANES)// Geochimica Cosmochimica Acta. 1994. Т. 58. - С. 5209-5214.
63. Ballhaus C. Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle// Contributions to Mineralogy and Petrology. 1993. Т. 114. № 3. - С. 331-348.
64. Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle// Contributions to Mineralogy and Petrology. 1991. Т. 107. № 1. - С. 27-40.
65. Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. Oxygen fugacity controls in the Earth's upper mantle// Nature. 1990. Т. 348. - С. 437-440.
66. Ballhaus C., Frost B.R. The generation of oxidized CO₂-bearing basaltic melts from reduced CH₄-bearing upper-mantle sources// Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. Т. 58. - С. 4931-4940.
67. Barry T.L., Saunders A.D., Kempton P.D., Windley B.F., Pringle M.S., Dorjnamjaa D., Saandar S. Petrogenesis of Cenozoic basalts from Mongolia: evidence for the role of asthenospheric versus metasomatized lithospheric mantle sources// J. Petrology. 2003. Т. 44. № 1. - С. 55-91.
68. Belonoshko A.B., Saxena S.K. A unified equation of state for fluids of C-H-O-N-S-Ar composition and their mixtures up to very high temperatures and pressures// Geochimica et Cosmochimica Acta. 1992. Т. 56. - С. 3611-3626.
69. Berry A.J., O'Neill, H.S.C., Jayasuriya, K.D., Campbell, S.J., and Foran, G.J. XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass// American Mineralogist. 2003. Т. 88. - С. 967-977.

70. Bezos A., Humler E. The Fe³⁺/[Sigma]Fe ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting// *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. T. 69. № 3. - C. 711-725.
71. Boyd F.R. Compositional distinction between oceanic and cratonic lithosphere// *Earth Planet. Sci. Lett.* 1989. T. 96. - C. 15-26.
72. Boyd F.R. A pyroxene geotherm// *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1973. T. 3. № 12. - C. 2533-2546.
73. Boyd F.R. Siberian geotherm based on lherzolite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, USSR// *Geology*. 1984. T. 12. - C. 528-530.
74. Boyd F.R., Mertzman S.A. Composition and structure of the Kaapvaal lithosphere, Southern Africa // *Magmatic Processes: Physicochemical Principles T. 1*. Mysen B.O.: Geochemical Society Special Publications 1, 1987. - C. 3-12.
75. Boyd F.R., Nixon P.H. Origins of the ultramafic nodules from some kimberlites of Northern Lesotho and the Monastery Mine, South Africa// *Physics and Chemistry of the Earth*. 1975. T. 9.
76. Boyd F.R., Pearson D.G., Hoal K.O., Hoal B.G., Nixon P.H., Kingston M.J., Mertzman S.A. Garnet lherzolites from Louwrensia, Namibia: bulk composition and P/T relations// *Lithos*. 2004. T. 77. № 1-4. - C. 573-592.
77. Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Pearson D.G., Mertzman S.A., Sobolev N.V., Finger L.W. Composition of the Siberian cratonic mantle: evidence from Udachnaya peridotite xenoliths// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1997. T. 128. - C. 228-246.
78. Brey G.P., Köhler T. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers// *Journal of Petrology*. 1990. T. 31. - C. 1353-1378.
79. Brey G.P., Köhler T., Nickel K.G. Geothermobarometry in four-phase lherzolites I. Experimental results from 10 to 60 kb// *J. Petrol.* 1990. T. 31. - C. 1313-1352.
80. Bryndzia T.L., Wood B.J., Dick H.J.B. The oxidation state of the earth's sub-oceanic mantle from oxygen thermobarometry of abyssal spinel peridotites// *Nature*. 1989. T. 341. - C. 526-527.
81. Bundy F.P., Bassett, W.A., Weathers, M.S., Hemley, R.J., Mao, H.K., Goncharov, A.F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon// *Carbon*. 1996. T. 34. - C. 141-153.
82. Canil D., O'Neill H.S.C. Distribution of ferric iron in some upper-mantle assemblages// *Journal of Petrology*. 1996. T. 37. № 3. - C. 609-635.
83. Carlson R.W., Pearson D.G., James D.E. Physical, chemical, and chronological characteristics of continental mantle// *Rev. Geophys.* 2005. T. 43. № RG1001. - C. doi:10.1029/2004RG000156.
84. Chen G., Spetzler H.A., Getting I.C., Yoneda A. Selected elastic moduli and their temperature derivatives for olivine and garnet with different Mg/(Mg+Fe) contents: Results from GHz ultrasonic interferometry// *Geophys. Res. Lett.* 1996. T. 23. № 1. - C. 5-8.
85. Condie K.C. Plate tectonics and crustal evolution. 4th edition - Oxford and Boston: Butterworth Heinemann, 1997. - 282.
86. Connolly J.A.D. Phase diagram methods for graphitic rocks and application to the system C-O-H-FeO-TiO₂-SiO₂// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1995. T. 119. - C. 94-116.
87. Cooper C.M., Lenardic A., Moresi L. The thermal structure of stable continental lithosphere within a dynamic mantle// *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. T. 222. № 3-4. - C. 807-817.
88. Creighton S., Stachel T., Eichenberg D., Luth R. Oxidation state of the lithospheric mantle beneath Diavik diamond mine, central Slave craton, NWT, Canada// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2010. T. 159. № 5. - C. 645-657.

89. Creighton S., Stachel T., Matveev S., Höfer H., McCammon C., Luth R. Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2009. T. 157. № 4. - C. 491-504.
90. Dasgupta R., Hirschmann M.M. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide// *Nature*. 2006. T. 440. № 7084. - C. 659-662.
91. Davis G.L. Zircons from the mantle// *Carnegie Inst. Washington Yearbook*. 1978. T. 77. - C. 895-897.
92. Dawson J.B. Kimberlites and their xenoliths. - New York: Springer, 1980. - 252.
93. de Groot F.M.F. High-Resolution X-ray Emission and X-ray Absorption Spectroscopy// *Chemical Reviews*. 2001. T. 101. - C. 1779-1808.
94. Dyar M.D., Lowe E.W., Guidotti C.V., Delaney J.S. Fe³⁺ and Fe²⁺ partitioning among silicates in metapelites: A synchrotron micro-XANES study. // *American Mineralogist*. 2002. T. 87. - C. 514-522.
95. Eggler D.H. The effect of CO₂ upon partial melting of peridotite in the system Na₂O-CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-CO₂ to 35 kb, with an analysis of melting in a peridotite-H₂O-CO₂ system// *Am.J.Sci.* 1978. T. 278. - C. 305-343.
96. Eggler D.H., Baker D.R. Reduced volatiles in the system C-O-H; implications to the mantle melting, fluid formation, and diamond genesis // *High Pressure Research in Geophysics* Akimoto S., Manghnani M.H. - Tokyo: Center for Academic Publications, 1982. - C. 237-250.
97. Finnerty A.A., Boyd F.R. Thermobarometry for garnet peridotites: basis for determination of thermal and compositional structure of the upper mantle // *Mantle Xenoliths* Nixon P.H. - New York: John Wiley, 1987. - C. 381-402.
98. Foley S. Vein-plus-wall-rock melting mechanisms in the lithosphere and the origin of potassic alkaline magmas// *Lithos*. 1992. T. 28. - C. 435-453.
99. Foley S.F. A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time// *Journal of Petrology*. 2011. T. 52. № 7-8. - C. 1363-1391.
100. Foley S.F., Yaxley G.M., Rosenthal A., Buhre S., Kiseeva E.S., Rapp R.P., Jacob D.E. The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO₂ and H₂O between 40 and 60 kbar// *Lithos*. 2009. T. 112. № Supplement 1. - C. 274-283.
101. Foulger G.R. Plates vs. Plumes. *Geological Controversy*. - Oxford: John Wiley & Sons, 2010.
102. Frost B. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. // *Rev. Mineral.* T. 25. Lindsley D. - Washington, DC: Mineral. Soc. Am., 1991. - C. 508.
103. Frost D.J., McCammon C.A. The redox state of Earth's mantle// *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2008. T. 36. № doi:10.1146/annurev.earth.36.031207.124322. - C. 389-420.
104. Glaser S.M., Foley S.F., Günther D. Trace element compositions of minerals in garnet and spinel peridotite xenoliths from the Vitim volcanic field, Transbaikalia, eastern Siberia// *Lithos*. 1999. T. 48. № 1-4. - C. 263-285.
105. Glatzel P., Bergmann U. High Resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes - electronic and structural information. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2005. T. 249. - C. 65-95.
106. Glebovitsky V.A., Nikitina L.P., Khiltova V.Y., Ovchinnikov N.O. The thermal regimes of the upper mantle beneath Precambrian and Phanerozoic structures up to the thermobarometry data of mantle xenoliths// *Lithos*. 2004. T. 74. № 1-2. - C. 1-20.
107. Goncharov A.G., Ionov D.A., Doucet L.S. Thermal state, oxygen fugacity and C-O-H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: new data on peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia// *Earth and Planetary Science Letters*. 2012a. T. (submitted).

108. Goncharov A.G., Saltykova, A.K. . Iron valence in minerals of xenoliths and redox state of the upper mantle (by Mössbauer spectroscopy data)// *Hyperfine Interaction*. 2008. T. 186. - C. 187-192.
109. Green D.H. Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions// *Earth Planet. Sci. Lett.* 1973. T. 19. - C. 37-53.
110. Green D.H., Hibberson W.O., Kovacs I., Rosenthal A. Water and its influence on the lithosphere-asthenosphere boundary// *Nature*. 2010. T. 467. № 7314. - C. 448-451.
111. Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Ryan C.G. The composition and origin of sub-continental lithospheric mantle // *Mantle Petrology: Field Observations and High-Pressure Experimentation*. Spec. Publ. Geochem. Soc. No. 6 Fei Y., Bertka C.M., Mysen B.O. - Houston: Geochemical Society, 1999. - C. 13-45.
112. Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Ryan C.G., Gaul O., Ionov D.A. Secular variation in the composition of subcontinental lithospheric mantle: Geophysical and geodynamic implications // *Structure and evolution of the Australian continent* T. 26. Braun J., Dooley J.C., Goleby B.R., Van Der Hilst R.D., Klootwijk C.T. - Washington D.C.: Amer. Geophys. Union, Geodynamics Series Vol. 26, 1998. - C. 1-26.
113. Gudmundsson G., Wood B.J. Experimental tests of garnet peridotite oxygen barometry// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1995. T. 119. - C. 56-67.
114. Harte B. Rock nomenclature with particular relation to deformation and recrystallisation textures in olivine-bearing xenoliths// *J. Geology*. 1977. T. 85. - C. 279-288.
115. Hawkesworth C.J., Kempton P.D., Rogers N.W., Ellam R.M., van Calsteren P.W. Continental mantle lithosphere, and shallow level enrichment processes in the Earth's mantle// *Earth Planet. Sci. Lett.* 1990. T. 96. - C. 256-268.
116. Herzberg C. Geodynamic information in peridotite petrology// *Journal of Petrology*. 2004. T. 45. № 12. - C. 2507-2530.
117. Höfer H.E., Brey G.P. The iron oxidation state of garnet by electron microprobe: Its determination with the flank method combined with major-element analysis// *American Mineralogist*. 2007. T. 92. - C. 873-885.
118. Holland T.J.B., Powell R. An internally-consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest// *Journal of Metamorphic Geology*. 1998. T. 16. - C. 309-344.
119. Holloway J. Graphite-melt equilibria during partial melting: constraints on CO₂ in MORB magmas and the carbon content of the mantle.// *Chem. Geol.* 1998. T. 147. - C. 89-97.
120. Ionov D. Mantle structure and rifting processes in the Baikal-Mongolia region: geophysical data and evidence from xenoliths in volcanic rocks// *Tectonophysics*. 2002. T. 351. № 1-2. - C. 41-60.
121. Ionov D.A. Chemical variations in peridotite xenoliths from Vitim, Siberia: inferences for REE and Hf behaviour in the garnet facies upper mantle// *J. Petrol.* 2004. T. 45. № 2. - C. 343-367.
122. Ionov D.A. Spinel peridotite xenoliths from the Shavaryn-Tsaram volcano, northern Mongolia: Petrography, major element chemistry and mineralogy// *Geologica Carpathica*. 1986. T. 37. № 6. - C. 681-692.
123. Ionov D.A., Ashchepkov I., Jagoutz E. The provenance of fertile off-craton lithospheric mantle: Sr-Nd isotope and chemical composition of garnet and spinel peridotite xenoliths from Vitim, Siberia// *Chem. Geol.* 2005. T. 217. № 1-2. - C. 41-75.
124. Ionov D.A., Ashchepkov I.V., Stosch H.G., Witt-Eickschen G., Seck H.A. Garnet peridotite xenoliths from the Vitim volcanic field, Baikal region: the nature of the garnet-spinel peridotite transition zone in the continental mantle// *Journal of Petrology*. 1993. T. 34. № pt. 6. - C. 1141-1175.
125. Ionov D.A., Bodinier J.-L., Mukasa S.B., Zanetti A. Mechanisms and sources of mantle metasomatism: major and trace element compositions of peridotite xenoliths from

- Spitsbergen in the context of numerical modeling// *Journal of Petrology*. 2002. T. 43. № 12. - C. 2219-2259.
126. Ionov D.A., Doucet L.S., Ashchepkov I.V. Composition of the lithospheric mantle in the Siberian craton: New constraints from fresh peridotites in the Udachnaya-East kimberlite// *Journal of Petrology*. 2010. T. 51. № 11. - C. 2177-2210.
 127. Ionov D.A., O'Reilly S.Y., Griffin W.L. A geotherm and lithospheric cross-section for central Mongolia // *Mantle Dynamics and Plate Interactions in East Asia* T. 27. Flower M.J.F., Chung S.-L., Lo C.-H., Lee T.Y. - Washington, DC: Amer. Geophys. Union, *Geodynamics Ser.* 27, 1998. - C. 127-153.
 128. Ionov D.A., O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Off-cratonic garnet and spinel peridotite xenoliths from Dsun-Bussular, SE Mongolia // *Proc. 7th Internatl. Kimberlite Conf. v 2 (Vol I: The Dawson Volume)* том 1. T. 1. Gurney J.J., Gurney J.L., Pascoe M.D., Richardson S.H. - Cape Town: RedRoof Design, 1999. - C. 383-390.
 129. Ionov D.A., Wood B.J. The oxidation state of subcontinental mantle: oxygen thermobarometry of mantle xenoliths from central Asia// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1992. T. 111. - C. 179-193.
 130. Jacob D.E. Nature and origin of eclogite xenoliths from kimberlites// *Lithos*. 2004. T. 77. № 1-4. - C. 295-316.
 131. Jaques A.L., H. S. C. O'Neill, C. B. Smith, J. Moon, and B. W., Chappell. Diamondiferous peridotite xenoliths from the Argyle (AK1) lamproite pipe, Western Australia// *Contrib. Mineral. Petrol.* 1990. T. 104. - C. 255-276.
 132. Kadik A. Evolution of Earth's redox state during upwelling of carbon-bearing mantle// *Phys. Earth Planet. Int.* 1997. T. 100. - C. 157-166.
 133. Kinny P.D., Griffin B.J., Heaman L.M., Brakhfogel F.F., Spetsius Z.V. SHRIMP U-Pb ages of perovskite from Yakutian kimberlites// *Geologiya i Geofizika*. 1997. T. 38. № 1. - C. 91-99 (in Russian).
 134. Köhler T.P., Brey G.P. Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 kb with applications// *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1990. T. 54. - C. 2375-2388.
 135. Kohlstedt D.L.H., Benjamin K. Shearing melt out of the Earth: An experimentalist's perspective on the influence of deformation on melt extraction// *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2009. T. 37. № 1. - C. 561-593.
 136. Kopylova M.G., Caro G. Mantle xenoliths from the southeastern Slave craton: Evidence for chemical zonation in a thick, cold Lithosphere// *J. Petrol.* 2004. T. 45. № 5. - C. 1045-1067.
 137. Kopylova M.G., Genshaft Y.S. Petrology of garnet-spinel xenoliths in Cenozoic basalts from Mongolia// *Izvestia AN SSSR, Ser. Geol.* 1991. T. N°5. - C. 36-58 (in Russian).
 138. Kopylova M.G., O'Reilly S.Y., Genshaft Y.S. Thermal state of the lithosphere beneath Central Mongolia: evidence from deep-seated xenoliths from the Shavaryn-Saram volcanic centre in the Tariat depression, Hangai, Mongolia// *Lithos*. 1995. T. 36. - C. 243-255.
 139. Kopylova M.G., Russell J.K. Chemical stratification of cratonic lithosphere: constraints from the Northern Slave craton, Canada// *Earth Planet. Sci. Lett.* 2000. T. 181. № 1-2. - C. 71-87.
 140. Kopylova M.G., Russell J.K., Cookenboo H. Petrology of peridotite and pyroxenite xenoliths from the Jerico kimberlite: Implications for the thermal state of the mantle beneath the Slave craton, Northern Canada// *J. Petrol.* 1999. T. 40. № 1. - C. 79-104.
 141. Koreshkova M.Y., Downes H., Nikitina L.P., Vladykin N.V., Larionov A.N., Sergeev S.A. Trace element and age characteristics of zircons in granulite xenoliths from the Udachnaya kimberlite pipe, Siberia// *Precambrian Research*. 2009. T. 168. № 3-4. - C. 197-212.

142. Lazarov M., Woodland A.B., Brey G.P. Thermal state and redox conditions of the Kaapvaal mantle: A study of xenoliths from the Finsch mine, South Africa// *Lithos*. 2009. T. 112. № Supplement 2. - C. 913-923.
143. Le Maitre R.W. A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms. - London: Blackwell, 1982.
144. Lee C.-T., Rudnick R.L. Compositionally stratified cratonic lithosphere: petrology and geochemistry of peridotite xenoliths the Labait volcano, Tanzania // *Proc. 7th Internatl. Kimberlite Conf. в 2 томах. Т. Vol I: The Dawson Volume*. Gurney J.J., Gurney J.L., Pascoe M.D., Richardson S.H. - Cape Town: RedRoof Design, 1999. - C. 503-521.
145. Luth R.W., Virgo D., Boyd F.R., Wood B.J. Ferric iron in mantle-derived garnets: implications for thermobarometry and for oxidation state of the mantle// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1990. T. 104. - C. 56-72.
146. McCammon C., Kopylova M.G. A redox profile of the Slave mantle and oxygen fugacity control in the cratonic mantle// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2004. T. 148. № 1. - C. 55-68.
147. McCammon C.A., Chaskar V., Richards G.G. A technique for spatially resolved Mössbauer spectroscopy applied to quenched metallurgical slags// *Measurement Science and Technology*. 1991. № 2. - C. 657-662.
148. McCammon C.A., Griffin W.L., Shee S.R., O'Neill H.S.C. Oxidation during metasomatism in ultramafic xenoliths from the Wesselton kimberlite, South Africa: implications for the survival of diamond// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2001. T. 141. № 3. - C. 287-296.
149. McInnes B.I.A., Cameron E.M. Carbonated, alkaline hybridizing melts from a sub-arc environment: Mantle wedge samples from the Tabar-Lihir-Tanga-Feni arc, Papua New Guinea// *Earth Planet. Sci. Lett.* 1994. T. 122. - C. 125-141.
150. McKenzie D. Some remarks of the movement of small melt fractions in the mantle// *Earth & Planet. Sci. Lett.* 1989. T. 95. - C. 53-72.
151. McKenzie D., Bickle M.J. The volume and composition of melt generated by extension of the lithosphere// *J. Petrol.* 1988. T. 29. № pt. 3. - C. 625-679.
152. Mercier J.-C.C., Nicolas A. Textures and fabrics of upper mantle peridotites as illustrated by xenoliths from basalts// *J. Petrol.* 1975. T. 16. - C. 454-487.
153. Mercier J. Single-pyroxene thermobarometry// *Tectonophysics*. 1980. T. 70. - C. 1-37.
154. Nasir S., Al-Sayigh A., Alharthy A., Al-Lazki A. Geochemistry and petrology of Tertiary volcanic rocks and related ultramafic xenoliths from the central and eastern Oman Mountains// *Lithos*. 2006. T. 90. № 3-4. - C. 249-270.
155. Nickel K.G., Green D.H. Empirical geothermobarometry for garnet peridotites and implications for the nature of the lithosphere, kimberlites and diamonds// *Earth and Planetary Science Letters*. 1985. T. 73. - C. 158-170.
156. Nimis P., Grütter H. Internally consistent geothermometers for garnet peridotites and pyroxenites// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2010. T. 159. № 3. - C. 411-427.
157. Nimis P., Taylor W.R. Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. Part I. Calibration and testing of a Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx thermometer// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2000. T. 139. № 5. - C. 541-554.
158. Nixon P.H. *Mantle Xenoliths*. - Chichester: John Wiley, 1987. - 837.
159. Nyblade A.A. Heat flow and the structure of Precambrian lithosphere// *Lithos*. 1999. T. 48. № 1-4. - C. 81-91.
160. O'Neill H.S.C., Wall V.J. The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle// *Journal of Petrology*. 1987. T. 28. - C. 1169-1191.

161. O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Imaging global chemical and thermal heterogeneity in the subcontinental lithospheric mantle with garnets and xenoliths: Geophysical implications// *Tectonophysics*. 2006. T. 416. № 1-4. - C. 289-309.
162. O'Neill H.S.C., Berry, A.J., McCammon, C.A., Jayasuriya, K.D., Campbell, S.J., and Foran, G.J. An experimental determination of the effect of pressure on the Fe³⁺/ΣFe ratio of anhydrous silicate melt to 3.0 GPa// *American Mineralogist*. 2006. - C. 404-412.
163. Ovchinnikov N.O. Mössbauer studies of silicates and germanates of olivine structure// *Applications of the Mössbauer effect*. 1985. T. 5. - C. 1751-1755.
164. Pearson D.G., Canil D., Shirey S.B. Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds // *Treatise on Geochemistry*. Vol. 2. The Mantle and Core в 10 томах. Carlson R.W.: Elsevier, 2003. - C. 171-276.
165. Pearson D.G., Shirey S.B., Carlson R.W., Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Shimizu N. Re-Os, Sm-Nd, and Rb-Sr isotope evidence for thick Archaean lithospheric mantle beneath the Siberian craton modified by multistage metasomatism// *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. T. 59. № 5. - C. 959-977.
166. Pertermann M., Hirschmann M.M. Anhydrous Partial Melting Experiments on MORB-like Eclogite: Phase Relations, Phase Compositions and Mineral-Melt Partitioning of Major Elements at 2-3 GPa// *J. Petrology*. 2003. T. 44. № 12. - C. 2173-2201.
167. Petit C., Déverchère J. Structure and evolution of the Baikal rift: A synthesis// *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2006. T. 7. - C. Q11016, doi:11010.11029/12006GC001265.
168. Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Kuligin S.S., Shimizu N. Peculiarities of distribution of pyroxenite paragenesis garnets in Yakutian kimberlites and some aspects of the evolution of the Siberian craton lithospheric mantle // *Proc. 7th Internatl. Kimberlite Conf. в 2 (Vol 2: The Nixon Volume) томах*. T. 2. Gurney J.J., Gurney J.L., Pascoe M.D., Richardson S.H. - Cape Town: RedRoof Design, 1999. - C. 689-698.
169. Pollack H.N., Chapman D.S. On the regional variation of heat flow, geotherms and lithospheric thickness// *Tectonophysics*. 1977. T. 38. - C. 279-296.
170. Pollack H.N., Hurter S.J., J.R. J. Heat flow from the Earth's interior: Analysis of the global data set// *Rev. Geophys.* 1993. T. 31. № 3. - C. 267-280.
171. Poupinet G., Arndt N., Vacher P. Seismic tomography beneath stable tectonic regions and the origin and composition of the continental lithospheric mantle// *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. T. 212. № 1-2. - C. 89-101.
172. Presnall D.C., Gudfinnsson G.H. Fracture-Induced Oceanic volcanism from the low-velocity zone – without mantle plumes// *J. Petrol.* 2011. T. P. J. Wyllie Volume (advanced access).
173. Press S., Witt G., Seck H.A., Eonov D., Kovalenko V.I. Spinel peridotite xenoliths from the Tariat Depression, Mongolia. I: Major element chemistry and mineralogy of a primitive mantle xenolith suite// *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986. T. 50. № 12. - C. 2587-2599.
174. Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S., Kuzmin D.V. Metal saturation in the upper mantle// *Nature*. 2007. T. 449. № 7161. - C. 456.
175. Rudnick R.L. Thermal structure, thickness and composition of continental lithosphere// *Chem. Geol.* 1998. T. 145. № 3-4. - C. 395-411.
176. Rudnick R.L., Nyblade A.A. The thickness and heat production of Archean lithosphere: constraints from xenolith thermobarometry and surface heat flow // *Mantle Petrology: Field Observations and High-Pressure Experimentation*. Spec. Publ. Geochem. Soc. No. 6 Fei Y., Bertka C.M., Mysen B.O. - Houston: Geochemical Society, 1999. - C. 3-12.
177. Ryerson F.J., Durham W.B., Cherniak D.J., Lanford W.A. Oxygen diffusion in olivine—effect of oxygen fugacity and implications for creep// *J. Geophys. Res.* 1989. T. 94. - C. 5-18.

178. Sachtleben T., Seck H.A. Chemical control of Al-solubility in orthopyroxene and its implications on pyroxene geothermometry// *Contrib. Mineral. Petrol.* 1981. T. 78. - C. 157-165.
179. Saxena S.K. Oxidation state of the mantle// *Geochim. Et Cosmochim. Acta.* 1989. T. 53. - C. 89-95.
180. Schubert G., Turcotte, D. L., & Olson, P. *Mantle convection in the Earth and planets.* - Cambridge: Cambridge Univ. Press., 2001.
181. Shapiro N.M., Ritzwoller, M.H. . Thermodynamic constraints on seismic inversions// *Geophys. J. Int.* . 2004. T. 157. - C. 1175-1188.
182. Shatsky V.S., L.V. Buzlukova, Jagoutz E., Koz'menko O.A., Mityukhin S.I. Structure and evolution of the lower crust of the Daldyn-Alakit district in the Yakutian Diamond Province (from data on xenoliths)// *Russian Geology and Geophysics.* 2005. T. 46. № 12. - C. 1252-1270.
183. Simakov S.K. Redox state of eclogites and peridotites from sub-cratonic upper mantle and a connection with diamond genesis// *Contrib Mineral Petrol.* 2006. T. 151. - C. 282-296.
184. Smith D. Temperatures and pressures of mineral equilibration in peridotite xenoliths: Review, discussion, and implications // *Mantle Petrology: Field Observations and High-Pressure Experimentation.* Spec. Publ. Geochem. Soc. No. 6 Fei Y., Bertka C.M., Mysen B.O. - Houston: Geochemical Society, 1999. - C. 171-188.
185. Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S.-L., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutsкая N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Teklay M. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts// *Science.* 2007. T. 316. № 5823. - C. 412-417.
186. Sobolev A.V., Hofmann A.W., Sobolev S.V., Nikogosian I.K. An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts// *Nature.* 2005. T. 434. № 7033. - C. 590-597.
187. Sobolev N.V. *Deep-Seated Inclusions in Kimberlites and the Problem of the Composition of the Upper Mantle.* - Washington, D.C.: American Geophysical Union, 1977. - 279.
188. Sobolev V.N., McCammon, C.A., Taylor, L.A., Snyder, G.A., Sobolev, N.V. Precise Mossbauer milliprobe determination of ferric iron in rock-forming minerals and limitations of electron microprobe analysis// *Am Mineral.* 1999. T. 84. - C. 78-85.
189. Stagno V., McCammon, C, Frost, D. High-Pressure Calibration of the Oxygen Fugacity Recorded by Garnet Bearing Peridotites// *Goldschmidt Abstracts. Mineralogical Magazine.* 2011. T. 75. № 3. - C. 1928.
190. Sung J. Graphite → diamond transition under high pressure: A kinetics approach// *Journal of Materials Science.* 2000. T. 35. № 23. - C. 6041-6054.
191. Taylor W.R. An experimental test of some geothermometer and geobarometer formulations for upper mantle peridotites with application to the thermobarometry of fertile Iherzolite and garnet websterite// *Neues Jahrbuch für Mineralogische Abhandlungen.* 1998. T. 172. № 2-3. - C. 381-408.
192. Taylor W.R. *The role of C-O-H fluids in upper mantle processes: a theoretical, experimental and spectroscopic study.* - University of Tasmania, Hobart: PhD thesis, 1985.
193. Taylor W.R., Green D.H. Measurement of reduced peridotite-C-O-H solidus and implications for redox melting of the mantle// *Nature.* 1988. T. 332. - C. 349-352.
194. Thybo H. The heterogeneous upper mantle low velocity zone// *Tectonophysics.* 2006. T. 416. № 1-4. - C. 53-79.
195. Thybo H., Nielsen C.A. Magma-compensated crustal thinning in continental rift zones// *Nature.* 2009. T. 457. № 7231. - C. 873-876.
196. Walter M.J. Melt extraction and compositional variability in mantle lithosphere // *Treatise on Geochemistry. Vol. 2. The Mantle and Core в 10 томах.* Carlson R.W. - Amsterdam: Elsevier, 2003. - C. 363-394.

197. Watts A.B. *Isostasy and Flexure of the Lithosphere*. - Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2001.
198. White R., McKenzie D. Magmatism at rift zones: The generation of volcanic continental margins and flood basalts// *J. Geophys. Res.* 1989. T. 94. № B6. - C. 7685-7729.
199. Wiechert U., Ionov D.A., Wedepohl K.H. Spinel peridotite xenoliths from the Atsagin-Dush volcano, Dariganga lava plateau, Mongolia: A record of partial melting and cryptic metasomatism in the upper mantle// *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. T. 126. - C. 345-364.
200. Wood B.J. An experimental test of the spinel peridotite oxygen barometer// *J. Geophys. Res.* 1990. T. 97. - C. 15845-15851.
201. Wood B.J. Oxygen barometry of spinel peridotites// *Reviews in Mineralogy*. 1991. T. 25. - C. 417-431.
202. Wood B.J., Bryndzia L.T., Johnson K.E. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation// *Science*. 1990. T. 248. - C. 337-344.
203. Woodland A., Ross C. A crystallographic and mössbauer spectroscopy study of Fe// *Physics and Chemistry of Minerals*. 1994. T. 21. № 3. - C. 117-132.
204. Woodland A.B., Koch M. Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa// *Earth and Planetary Science Letters*. 2003. T. 214. № 1-2. - C. 295-310.
205. Woodland A.B., Kornprobst J., McPherson E., J.-L. B., Menzies M.A. Metasomatic interactions in the lithospheric mantle: petrologic evidence from the Lherz massif, French Pyrenees// *Chem. Geol.* 1996. T. 134. - C. 83-112.
206. Woodland A.B., Kornprobst J., Tabit A. Ferric iron in orogenic lherzolite massifs and controls of oxygen fugacity in the upper mantle// *Lithos*. 2006. T. 89. № 1-2. - C. 222-241.
207. Woodland A.B., Peltonen P. Ferric iron contents of garnet and clinopyroxene and estimated oxygen fugacities of peridotite xenoliths from the Eastern Finland Kimberlite Province // *Proc. 7th Internatl. Kimberlite Conf. в 2 томах*. T. 2. Gurney J.J., Gurney J.L., Pascoe M.D., Richardson S.H. - Cape Town: RedRoof Design, 1999. - C. 904-911.
208. Wyllie P. The origin of kimberlite// *Journal of Geophysical Research*. 1980. T. 85. - C. 6902-6910.
209. Wyllie P.J. Mantle fluid compositions buffered in peridotite-CO₂-H₂O by carbonates, amphibole, and phlogopite// *J. Geology*. 1978. T. 86. - C. 687-713.
210. Yu J.-H., O'Reilly S.Y., Griffin W.L., Xu X., Zhang M., Zhou X. The thermal state and composition of the lithospheric mantle beneath the Leizhou Peninsula, South China// *J. Volcanol. Geothermal Res.* 2003. T. 122. № 3-4. - C. 165-189.
211. Zhang F., Oganov, A.R. Valence state and spin transitions of iron in Earth's mantle silicates// *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006. T. 249. № 4. - C. 36-43.
212. Zorin Y.A., Novoselova M.R., Turutanov E.K., Kozhevnikov V.M. Structure of the lithosphere of the Mongolian-Siberian mountainous province// *J. Geodynamics*. 1990. T. 11. - C. 327-342.
213. Blundy J.D., Brodholt J.P., Wood B.J. Carbon-fluid equilibria and the oxidation state of the upper mantle// *Nature*. 1991. T. 349. - C. 321-324.
214. Brandon A.D., Draper D.S. Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: An example from Simcoe, Washington, USA// *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. T. 60. № 10. - C. 1739-1749.
215. Bryndzia L.T., Wood B.J. Oxygen thermobarometry of abyssal spinel peridotites: The redox state and C-O-H volatile composition of the earth's sub-oceanic upper mantle// *American Journal of Science*. 1990. T. 290. - C. 1093-1116.
216. Burgess S.R., Harte B. Tracing lithosphere evolution through the analysis of heterogeneous G9-G10 garnets in peridotite xenoliths, II: REE chemistry// *Journal of Petrology*. 2004. T. 45. № 3. - C. 609-633.

217. Dalton J.A., Wood B.J. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle// *Earth and Planetary Science Letters*. 1993a. T. 119. - C. 511-525.
218. Dalton J.A., Wood B.J. The partitioning of Fe and Mg between olivine and carbonate and the stability of carbonate under mantle conditions// *Contrib. Mineral. Petrol.* 1993b. T. 114. - C. 501-509.
219. Frost D.J., Wood B.J. Experimental measurements of the fugacity of CO₂ and graphite/diamond stability from 35 to 77 kbar at 925 to 1650°C// *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. T. 61. № 8. - C. 1565-1574.
220. Glebovitsky V.A., Nikitina L.P., Saltykova A.K., Ovchinnikov N.O., Babushkina M.S., Egorov K.N., Ashchepkov I.V. Compositional heterogeneity of the continental lithospheric mantle beneath the Early Precambrian and Phanerozoic structures: Evidence from mantle xenoliths in kimberlites and alkaline basalts// *Geochemistry International*. 2007. T. 45. № 11. - C. 1077-1102.
221. Goncharov A.G., Ionov D.A., Doucet L.S. Thermal state, oxygen fugacity and C-O-H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: new data on peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia// *Earth and Planetary Science Letters*. 2012b. - C. (submitted).
222. Grütter H.S., Gurney J.J., Menzies A.H., Winter F. An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers// *Lithos*. 2004. T. 77. - C. 841-857.
223. Ionov D.A., Blichert-Toft J., Weis D. Hf isotope compositions and HREE variations in off-craton garnet and spinel peridotite xenoliths from central Asia// *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. T. 69. № 9. - C. 2399-2418.
224. Ionov D.A., Harmon R.S., France-Lanord C., Greenwood P.B., Ashchepkov I.V. Oxygen isotope composition of garnet and spinel peridotites in the continental mantle: Evidence from the Vitim xenolith suite, southern Siberia// *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. T. 58. № 5. - C. 1463-1470.
225. Ionov D.A., Hoefs J., Wedepohl K.H., Wiechert U. Content and isotopic composition of sulphur in ultramafic xenoliths from central Asia// *Earth Planet. Sci. Lett.* 1992. T. 111. - C. 269-286.
226. Ionov D.A., Hofmann A.W. Depth of formation of sub-continental off-craton peridotites// *Earth Planet. Sci. Lett.* 2007. T. 261. № 3-4. - C. 620-634.
227. Ionov D.A., O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Volatile-bearing minerals and lithophile trace elements in the upper mantle// *Chem. Geol.* 1997. T. 141. - C. 153-184.
228. Jeffcoate A.B., Elliott T., Kasemann S.A., Ionov D., Cooper K., Brooker R. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts// *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. T. 71. № 1. - C. 202-218.
229. Klemme S. The influence of Cr on the garnet-spinel transition in the Earth's mantle: experiments in the system MgO-Cr₂O₃-SiO₂ and thermodynamic modelling// *Lithos*. 2004. T. 77. № 1-4. - C. 639-646.
230. Koreshkova M.Y., Downes H., Levsky L.K., Vladykin N.V. Petrology and Geochemistry of Granulite Xenoliths from Udachnaya and Komsomolskaya Kimberlite Pipes, Siberia// *Journal of Petrology*. 2011. T. 52. № 10. - C. 1857-1885.
231. Litasov K.D., Foley S.F., Litasov Y.D. Magmatic modification and metasomatism of the subcontinental mantle beneath the Vitim volcanic field (East Siberia): evidence from trace element data on pyroxenite and peridotite xenoliths from Miocene microbasalt// *Lithos*. 2000. T. 54. - C. 83-114.
232. McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth// *Chemical Geology*. 1995. T. 120. - C. 223-253.
233. Navon O., Stolper E. Geochemical consequences of melt percolation: the upper mantle as a chromatographic column// *Journal of Geology*. 1987. T. 95. - C. 285-307.

234. Nikitina L., Goncharov A., Saltykova A., Babushkina M. The redox state of the continental lithospheric mantle of the Baikal-Mongolia region// *Geochemistry International*. 2010. T. 48. № 1. - C. 15-40.
235. O'Neill H.S.C., Pownceby M.I. Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe-“FeO”, Co-CoO, Ni-NiO and Cu-Cu₂O oxygen buffers, and new data for the W-WO₂ buffer// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1993. T. 114. № 3. - C. 296-314.
236. O'Neill H.S.C., Wood B.J. An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1979. T. 70. № 1. - C. 59-70.
237. Pearson D.G., Irvine G.J., Ionov D.A., Boyd F.R., Dreibus G.E. Re-Os isotope systematics and platinum group element fractionation during mantle melt extraction: a study of massif and xenolith peridotite suites// *Chem. Geol.* 2004. T. 208. № 1-4, Highly Siderophile Element Behavior in High Temperature Processes. - C. 29-59.
238. Pogge von Strandmann P.A.E., Elliott T., Marschall H.R., Coath C., Lai Y.-J., Jeffcoate A., Ionov D.A. Variations of Li and Mg isotope ratios in bulk chondrites and mantle xenoliths// *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. T. (in press).
239. Rosen O.M., Condie K.C., Natapov L.M., Nozhkin A.D. Archean and Early Proterozoic evolution of the Siberian craton: a preliminary assessment // *Archean Crustal Evolution* Condie K.C. - Amsterdam: Elsevier, 1994. - C. 411-459.
240. Sobolev N.V., Lavrent'ev Y.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V. Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses// *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1973. T. 40. № 1. - C. 39-52.
241. Walter M., Katsura T., Kubo A., Shinmei T., Nishikawa O., Ito E., Leshner C., Funakoshi K. Spinel-garnet Iherzolite transition in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ revisited: an in situ X-ray study// *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2002. T. 66. № 12. - C. 2109-2121.
242. Webb S.A.C., Wood B.J. Spinel-pyroxene-garnet relationships and their dependence on Cr/Al ratio// *Contrib. Mineral. Petrol.* 1986. T. 92. - C. 471-480.
243. Wood B.J., Virgo D. Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of Iherzolite spinels by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities// *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. T. 53. № 6. - C. 1277-1291.

ANNEXES

Annex 1. Used equations of solidphase oxybarometers

Sensor	Reaction	Equation	Notes	Reference
ol-opx-spl	$6\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\Delta \log f\text{O}_2(\text{FMQ}) = 220/T + 0.35 - 0.0369P/T - 6\log a_{\text{Fa}}^{\text{ol}} + 3\log a_{\text{Fs}}^{\text{opx}} + 2\log a_{\text{Mag}}^{\text{spl}}, \text{ where } a_{\text{Fa}}^{\text{ol}} = (\text{X}_{\text{Fe}})^2 \cdot \exp((1006(1 - \text{X}_{\text{Fe}})^2)/T); a_{\text{Fs}}^{\text{opx}} = \text{X}_{\text{Fe}}^{\text{M1}} \cdot \text{X}_{\text{Fe}}^{\text{M2}},$ $\text{where } \text{X}_{\text{Fe}}^{\text{M1}} = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}) \cdot (1 - 0.5 \cdot (\text{Al} + \text{Cr}) - \text{Ti});$ $\text{X}_{\text{Fe}}^{\text{M2}} = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}) \cdot (1 - \text{Ca} - \text{Na} - \text{Mn}); \log a_{\text{Mag}}^{\text{spl}} = \log[(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})^2/4] + 1/T[406(\text{Al})^2 + 653(\text{Mg})(\text{Al}) + 299(\text{Cr})^2 + 199(\text{Cr})(\text{Al}) + 346(\text{Mg})(\text{Cr})]$	<p>Calibrated at 1200°C and 1 atm, uncertainty is not greater than ±0.5 log units if reliable P-T parameters used</p>	Wood, 1990
gar-ol-opx	$2\text{Fe}_2\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = 8\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2 + 2\text{FeSiO}_3 + \text{O}_2$	$\Delta \log f\text{O}_2(\text{FMQ}) = 9.79 - (20400/T) - 0.045P/T + 2\log a_{\text{Ski}}^{\text{gar}} - 8\log a_{\text{Fa}}^{\text{ol}} - 2\log a_{\text{Fs}}^{\text{opx}}, \text{ where } a_{\text{Ski}}^{\text{gar}} = \text{X}_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \exp((\text{X}_{\text{Mg}}(1 - \text{X}_{\text{Fe}^{3+}}) \cdot \Delta G_6 - (\text{X}_{\text{Mg}} + \text{X}_{\text{Ca}})(1 - \text{X}_{\text{Fe}^{3+}}) \cdot \Delta G_7 - \text{X}_{\text{Mg}}\text{X}_{\text{Cr}} \cdot \Delta G_8 - (1 - \text{X}_{\text{Fe}^{2+}})\text{X}_{\text{Cr}} \Delta G_9)/RT), \text{ where } \Delta G_6, \Delta G_7 = 40200 - 0.07P \text{ и } \Delta G_8,$ $\Delta G_9 = 50000; a_{\text{Fs}}^{\text{opx}} = \text{X}_{\text{Fe}}^{\text{M1}}, \text{ where } \text{X}_{\text{Fe}}^{\text{M1}} = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}) \cdot (1 - 0.5 \cdot (\text{Al} + \text{Cr}) - \text{Ti}); a_{\text{Fa}}^{\text{ol}} = (\text{X}_{\text{Fe}})^2 \cdot \exp((1006(1 - \text{X}_{\text{Fe}})^2)/RT);$	<p>Calibrated at 1300°C and 25-35 kbar, uncertainty is not greater than ±0.6 log units if reliable P-T parameters used</p>	Gudmundsson, Wood, 1995

Fa, fayalite; Fs, ferrosilite; Mag, magnetite; Ski, skiaquite. Temperature in K, pressure in bars. Fe³⁺/ΣFe – Mössbauer determination

Annex 1 (continued). Used equation of oxygen buffer reactions

Buffer	Reaction	$\log fO_2$	T and P	Reference
FMQ (Fa-Mag-Qtz)	$3Fe_2SiO_4 + O_2 = 2Fe_3O_4 + 3SiO_2$	$82.75 + 0.00484T - 30681/T - 24.45 \lg T + 0.094(P/T) - 2 \cdot 10^{-6}P$	$T, K;$ P, bar	(O'Neill, 1987)
WM (Wüs-Mag)	$3FeO + 0.5O_2 = Fe_3O_4$	$13.12 - 32730/T + 0.083((P - 1)/T)$	$T, K;$ P, bar	(Ballhus et al., 1991)
IW (Iron-Wüs)	$2xFe + O_2 = 2Fe_xO$	$14.07 - 28784/T - 2.04 \log T + 530P/T + 0.03P$	$T, K;$ P, GPa	(O'Neill, Pownceby, 1993)
EMOD/G	En-Mgs-Ol- Graph/Diam	$15.28 - 25775/T - 2.0877 \log T + 0.0026P + 62(P/T)$	$T, K;$ P, kbar	(Eggler, Baker, 1982)
D/GCO	Graph/Diam-CO ₂	$4.3927 - (21234 - 117.9P + 0.891P^2)/T + (7.679 \cdot 10^{-3})P + (3.627 \cdot 10^{-4})P^2$	$T, K;$ P, kbar	(Frost, Wood, 1997)

Fa, fayalite; Mag, magnetite; Qtz, quartz; Wüs, wustite; En, enstatite; Mgs, magnesite; graph, graphite; diam, daimond.

Annex 2. Major oxide composition and LOI for whole-rock Udachnaya peridotites (wt. %)

Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	P ₂ O ₅	LOI
Coarse spinel peridotites													
87/50	40.00	0.20	0.24	-	7.66	0.09	48.60	0.38	0.05	0.12	-	-	-
87/55	43.70	0.15	1.17	-	6.44	0.09	45.70	0.70	0.05	0.22	-	-	-
87/72	40.50	0.06	1.14	-	7.00	0.09	46.80	0.75	0.05	0.18	-	-	-
Coarse spinel-garnet and garnet peridotites													
87/100	44.90	0.01	1.58	-	6.83	0.10	43.40	1.05	0.05	0.29	-	-	-
87/59	41.20	0.05	0.78	-	7.58	0.09	44.30	1.20	0.05	0.22	-	-	-
Y-17	43.39	0.05	1.36	0.33	7.60	0.12	44.75	1.57	0.12	0.11	0.30	0.03	-0.16
Y-25	44.15	0.05	1.26	0.39	7.48	0.12	44.14	1.55	0.10	0.13	0.30	0.01	-0.10
Sheared garnet peridotites													
87/192	42.50	0.04	0.54	-	6.52	0.09	47.10	0.42	0.05	0.12	-	-	-
IA-388	44.20	0.12	0.26	-	6.58	0.12	46.50	1.41	0.05	0.15	-	-	-
Y-1	43.26	0.16	0.65	0.31	7.98	0.12	44.23	1.47	0.25	0.11	0.31	0.03	-0.88
Y-4	44.98	0.13	1.47	0.56	8.00	0.13	39.37	4.38	0.37	0.17	0.28	0.02	-0.10
Y-16	42.74	0.28	3.86	0.34	10.16	0.15	37.40	3.92	0.40	0.18	0.20	0.02	-0.20
Y-22	42.37	0.13	0.70	0.33	8.08	0.12	43.98	2.54	0.51	0.18	0.30	0.02	-0.93
Y-3	41.51	0.16	1.66	0.26	10.32	0.14	36.84	2.35	0.18	0.11	0.25	0.02	-5.85
Y-10	43.64	0.16	1.59	0.42	8.02	0.12	42.96	1.70	0.23	0.11	0.32	0.02	-0.12
Y-19	43.35	0.09	1.50	0.37	8.22	0.12	43.83	3.36	0.16	0.09	0.30	0.02	-0.49

* all iron as FeO; “-” not detected; LOI – lost on ignition

Annex 3. Major element composition of minerals of Udachnaya peridotite xenoliths (wt. %)

Sample	Mineral	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	NiO	Total
Coarse spinel peridotites												
87/192	ol	40.91				7.40		50.80			0.40	99.51
87/192	opx	56.60		1.50	0.56	4.74		35.22	0.51		0.08	99.21
87/192	spl	0.24		16.59	55.94	14.53		11.45		0.18	0.11	99.04
87/50	ol	40.94				7.93		50.68			0.40	99.95
87/50	opx	58.01		0.73	0.41	4.75		35.78	0.38	0.12	0.12	100.30
87/50	spl	0.22	0.22	8.09	66.37	15.45		10.09		0.12		100.56
87/55	ol	42.38				7.18	0.10	50.00			0.40	100.06
87/55	opx	57.63		2.85	0.70	4.82	0.18	33.60	0.66			100.44
87/55	cpx	53.54		2.48	1.02	1.97		18.44	21.50	1.73		100.68
87/55	spl		0.22	38.19	31.21	13.42	0.15	16.56	0.11		0.16	100.02
87/72	ol	40.68				7.41		50.45			0.44	98.98
87/72	opx	57.44		0.71	0.35	4.56		35.63	0.26	0.11	0.13	99.19
87/72	cpx	54.77	0.17	3.85	4.25	1.62		13.73	18.26	3.27	0.08	100.00
87/72	spl	0.23	0.55	9.30	62.85	17.41		10.05		0.17	0.14	100.70
Coarse spinel and garnet-spinel peridotites												
87/100	ol	40.67				7.98		50.43			0.44	99.52
87/100	opx	57.67		0.84	0.37	5.02		35.83	0.35	0.09	0.11	100.28
87/100	cpx	52.23		4.27	2.32	2.64		17.41	20.93	0.65	0.07	100.52
87/100	grt	40.35		19.55	6.21	7.92	0.21	17.80	6.88	0.16		99.08
87/100	spl	0.54		10.43	62.32	14.82		10.47	0.11	0.38	0.08	99.15
87/59	ol	41.89				7.83	0.14	48.96			0.52	99.34
87/59	opx	59.71		0.23	0.24	5.04	0.13	34.76	0.37			100.48
87/59	cpx	52.97	1.24	0.90	0.74	3.56	0.13	16.67	22.30	1.49		100.00
87/59	grt	41.12		19.21	6.21	7.71	0.63	17.65	6.53			99.06

Annex 3 (continued)

Sample	Mineral	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	NiO	Total
87/59	spl	0.07	2.28	7.35	56.05	22.43	0.86	11.53	0.14		0.07	100.78
Y-17	ol	40.84				8.02		50.57			0.45	99.88
Y-17	opx	57.55		1.15	0.53	4.93		35.40	0.51		0.07	100.14
Y-17	cpx	54.82		2.52	2.14	1.57		16.09	22.22	1.39		100.75
Y-17	grt	40.60		20.48	4.80	8.17	0.18	19.06	5.82			99.11
Y-25	ol	39.87				12.51	0.11	46.63			0.42	99.54
Y-25	opx	56.64	0.19	0.94	0.13	7.48	0.10	32.96	1.08	0.24	0.14	99.90
Y-25	cpx	54.81	0.35	2.13	0.79	4.97		18.27	17.08	1.53		99.93
Y-25	grt	41.72	0.76	21.25	1.81	9.93	0.17	20.68	4.30	0.11		100.73
Sheared garnet peridotites												
87/114	ol	40.98				8.80	0.11	49.89			0.45	100.23
87/114	opx	57.39	0.17	0.83	0.43	5.27		34.32	1.00	0.25	0.16	99.82
87/114	cpx	54.60	0.32	1.80	1.91	3.38		18.36	17.33	1.60	0.09	99.39
87/114	grt	40.23	1.14	16.47	7.85	7.50		19.84	5.88	0.11		99.02
87/70	ol	40.81				8.59	0.10	50.26			0.41	100.17
87/70	opx	57.46		0.67	0.33	5.21	0.11	35.09	0.95	0.08	0.19	100.09
87/70	cpx	54.74		0.98	0.90	2.85		19.27	20.09	0.64	0.09	99.56
87/70	grt	40.83		17.11	8.86	7.17		19.77	6.41			100.15
87/97	ol	40.74				11.68	0.11	48.02			0.41	100.96
87/97	opx	56.92	0.17	0.86	0.22	6.81		33.25	0.99	0.21	0.13	99.56
87/97	cpx	52.84	0.31	5.01	1.60	5.05		18.79	15.73	1.23	0.10	100.66
87/97	grt	41.53	0.28	20.06	4.65	8.30	0.12	20.45	5.20			100.59
IA-388	ol	41.28				7.86		51.22			0.46	100.82
IA-388	opx	57.88	0.12	0.71	0.55	4.70	0.10	35.22	1.02	0.21	0.14	100.65
IA-388	cpx	55.63	0.22	1.40	2.26	2.90		18.94	17.94	1.42	0.09	100.80
IA-388	grt	39.99	1.12	14.58	10.52	6.68		19.50	6.57	0.10		99.06
Y-1	ol	40.65				8.75		49.61			0.45	99.46

Annex 3 (continued)

Sample	Mineral	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	NiO	Total
Y-1	opx	56.89	0.20	0.80	0.52	5.25		34.23	0.99	0.26	0.17	99.31
Y-1	cpx	54.40	0.30	1.78	2.54	3.40		18.15	17.12	1.75		99.44
Y-1	grt	39.77	1.02	13.52	12.33	7.51		18.80	6.77	0.15		99.87
Y-10	ol	40.65				9.10	0.10	49.87			0.51	100.23
Y-10	opx	56.98	0.15	0.75	0.28	5.44		34.67	0.75	0.15	0.13	99.30
Y-10	cpx	54.48	0.33	1.42	1.38	3.08		17.89	19.43	1.23		99.24
Y-10	grt	41.01	0.18	19.21	6.21	7.78	0.12	20.23	5.49			100.23
Y-16	ol	39.99				12.58		46.75			0.39	99.71
Y-16	opx	57.30	0.20	0.91	0.15	7.58	0.12	33.21	1.06	0.25	0.14	100.92
Y-16	cpx	54.98	0.30	2.18	0.76	4.97		18.40	17.13	1.59	0.07	100.38
Y-16	grt	40.96	0.76	20.91	1.83	9.85	0.18	20.26	4.31	0.10		99.16
Y-19	ol	40.74				8.95	0.10	49.65			0.46	99.90
Y-19	opx	57.08		0.85	0.30	5.39		34.35	0.95	0.19	0.14	99.25
Y-19	cpx	54.57	0.16	1.63	1.31	3.21		18.36	18.86	1.32		99.42
Y-19	grt	40.81	0.29	19.42	5.41	7.44	0.12	20.69	5.09			99.27
Y-22	ol	40.89				8.73		49.69			0.42	99.73
Y-22	opx	57.70	0.20	0.78	0.55	5.24		34.62	0.96	0.21	0.17	100.43
Y-22	cpx	54.75	0.37	1.76	2.44	3.28		18.47	17.21	1.75		100.03
Y-22	grt	39.93	1.45	13.33	11.81	7.42		18.80	7.00	0.11		99.85
Y-3	ol	40.20				12.50	0.13	47.08			0.38	100.29
Y-3	opx	57.45	0.19	0.82	0.19	7.37	0.10	33.41	0.97	0.21	0.14	100.85
Y-3	cpx	54.32	0.32	1.89	1.15	4.61		17.94	17.51	1.47	0.1	99.31
Y-3	grt	41.61	0.30	20.78	3.77	8.98	0.14	20.71	4.48			100.77
Y-4	ol	40.76				9.57		49.48			0.43	100.24
Y-4	opx	57.08	0.12	0.81	0.32	5.67	0.10	34.44	1.02	0.22	0.1	99.88
Y-4	cpx	54.86	0.20	1.43	1.25	3.46		18.84	19.00	1.08	0.08	100.20
Y-4	grt	41.19	0.89	18.20	6.09	8.17	0.11	20.37	5.88	0.06		100.96

Annex 4. Calculated temperatures (°C) and pressures (GPa) for coarse spinel peridotites from Udachnaya.

Sample	U15	U24	U52	U97	U151	U504	U1123	87/192	87/50	87/55	87/72
Paragenesis	ol, opx, cpx, spl	ol, opx, cpx, spl	ol, opx, cpx, spl	ol, opx, cpx, spl	ol, opx, cpx, spl	ol, opx, cpx, spl	ol, opx, cpx, spl	ol, opx, spl	ol, opx, spl	ol, opx, cpx, spl	ol, opx, cpx, spl
Rock type	Spl Hz	Spl Hz	Spl Hz	Spl Hz	Spl Lh	Spl Hz	Spl Hz	Spl Hz	Dunite	Spl Hz	Dunite
T (BK90)	942	959	978	972	961	1046	862	1026	951	1006	859
P (40mW/m ²)	3.9	4.1	4.2	4.1	4.1	4.7	3.4	4.5	4.0	4.3	3.4
T (T98)	917	763	738	676	692	761	615			811	814
P (40mW/m ²)	3.8	2.9	2.7	2.4	2.5	2.9	2.1			3.2	3.2
T (KB90)	917	750	741	697	702	779	613			830	914
P (40mW/m ²)	3.8	2.8	2.7	2.6	2.6	3.0	2.2			3.3	4.0
T (OW87)	944	649	650	576	642	642	633	818	916	744	811
P (40mW/m ²)	3.9	2.3	2.3	2.0	2.3	2.4	2.3	3.2	3.8	2.3	3.1

BK90 - Ca-in-opx thermometer (Brey and Kohler, 1990), T98 - opx-cpx thermometer (Taylor, 1998), KB90 - ol-cpx thermometer (Kohler and Brey, 1990), OW87 - opx-spl thermometer (O'Neill and Wall, 1987). 40mW/m² – projecting T values to the 40mW/m² model geotherm.

Annex 5. Hyperfine parameters (mm/s) and Fe²⁺, Fe³⁺ percentage of garnets from Udachnaya. Determined for ⁵⁷Fe Mossbauers spectras at room temperature (298 K)

Sample	Fe ²⁺					Fe ³⁺				Fe ³⁺ /ΣFe	Fe ³⁺ /ΣFe
	QS	IS	HW1	HW2	%	QS	IS	HW	%		corr.
Coarse garnet-spinel and garnet peridotites											
Y-17	3.557	1.287	0.37	0.28	98.33	0.318	0.186	0.31	1.67	0.017	0.012
87/59	3.537	1.282	0.36	0.31	97.78	0.261	0.165	0.30	2.22	0.022	0.016
U501	3.553	1.288	0.35	0.28	94.19	0.309	0.169	0.55	5.81	0.058	0.044
87/100	3.557	1.284	0.33	0.28	92.33	0.295	0.146	0.51	7.67	0.077	0.056
U283	3.563	1.279	0.35	0.27	92.03	0.488	0.170	0.24	7.97	0.080	0.058
U29	3.558	1.283	0.36	0.30	91.91	0.423	0.160	0.59	8.09	0.081	0.059
U64	3.554	1.284	0.37	0.29	88.79	0.285	0.342	0.34	11.21	0.112	0.082
U506	3.556	1.283	0.31	0.29	85.88	0.320	0.142	0.58	14.12	0.141	0.104
Sheared garnet peridotites											
U85	3.548	1.287	0.35	0.30	89.89	0.289	0.335	0.41	10.11	0.101	0.074
U267	3.549	1.287	0.36	0.30	89.64	0.274	0.343	0.35	10.36	0.104	0.076
U183	3.55	1.288	0.37	0.29	89.53	0.334	0.341	0.30	10.47	0.105	0.077
87/97	3.559	1.288	0.38	0.30	89.48	0.317	0.376	0.31	10.52	0.105	0.078
Y-10	3.553	1.285	0.36	0.29	89.25	0.278	0.351	0.37	10.75	0.108	0.081
Y-3	3.553	1.283	0.35	0.29	88.83	0.284	0.307	0.37	11.17	0.112	0.083
Y-19	3.549	1.289	0.37	0.30	88.34	0.252	0.327	0.34	11.66	0.117	0.087
U507	3.553	1.287	0.35	0.30	88.07	0.330	0.352	0.39	11.93	0.119	0.087
U148	3.552	1.284	0.36	0.30	87.61	0.314	0.357	0.34	12.39	0.124	0.092
U70	3.554	1.282	0.36	0.30	86.44	0.294	0.332	0.35	13.56	0.136	0.101
Y-16	3.538	1.291	0.35	0.30	86.06	0.249	0.336	0.56	13.94	0.139	0.103
U9	3.543	1.291	0.36	0.30	85.78	0.395	0.298	0.32	14.22	0.142	0.105
U71	3.546	1.284	0.36	0.29	84.32	0.314	0.335	0.33	15.68	0.157	0.115
87/70	3.551	1.284	0.37	0.32	83.98	0.302	0.367	0.42	16.02	0.160	0.119
U10	3.545	1.281	0.36	0.29	82.95	0.304	0.321	0.40	17.05	0.171	0.127
Y-1	3.559	1.294	0.32	0.27	82.35	0.383	0.347	0.37	17.65	0.177	0.130
Y-4	3.560	1.295	0.33	0.28	81.99	0.353	0.310	0.41	18.01	0.180	0.133
U50	3.547	1.289	0.35	0.24	81.96	0.301	0.252	0.47	18.04	0.180	0.134
U4	3.567	1.277	0.31	0.28	81.72	0.428	0.135	0.58	18.28	0.183	0.135
87/114	3.536	1.285	0.34	0.27	81.16	0.312	0.256	0.39	18.84	0.188	0.140

QS – quadrupole splitting, IS – isomer shift, HW, HW1 HW2 – half-width of the lines of symmetric and asymmetric doublet. Fe³⁺/ΣFe corr. – corrected values (see ch.4 for explanations)

Annex 5. Hyperfine parameters (mm/s) and Fe²⁺, Fe³⁺ percentage of spinels from Udachnaya. Determined for ⁵⁷Fe Mossbauers spectras at room temperature (298 K)

Sample	Fe ²⁺ I				Fe ²⁺ II				Fe ³⁺				Fe ³⁺ /ΣFe
	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	
U283	1.579	0.902	0.585	62.35	0.659	0.998	0.383	27.77	0.162	0.399	0.241	9.88	0.099
U504	1.855	0.890	0.500	54.15	0.861	0.989	0.440	35.37	0.194	0.214	0.267	10.48	0.105
U24	2.037	0.884	0.370	32.10	0.983	0.976	0.528	54.09	0.167	0.136	0.264	13.81	0.138
87/50	1.843	0.889	0.521	35.99	0.780	0.959	0.449	48.38	0.224	0.301	0.376	15.63	0.156
U52	1.713	0.936	0.485	51.42	0.801	1.008	0.448	32.49	0.407	0.145	0.351	16.09	0.161
U1123	1.917	0.874	0.382	40.20	0.880	1.041	0.433	42.36	0.189	0.186	0.262	17.44	0.174
U97	1.814	0.867	0.477	52.27	0.772	0.996	0.425	29.80	0.255	0.256	0.325	17.93	0.179
U151	2.024	0.871	0.429	34.32	0.885	1.050	0.428	40.09	0.250	0.175	0.349	25.59	0.256
U15	1.953	0.946	0.360	24.05	0.992	1.057	0.472	49.20	0.266	0.143	0.399	26.75	0.268

QS – quadrupole splitting, IS – isomer shift, HW – half-width of line.

Annex 6. Major element composition of minerals of Vitim peridotite xenoliths (wt. %)

Sample	Mineral	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	NiO	Total
Spinel peridotites												
Vt11	cpx	51.96	0.53	6.47	1.09	3.17	0.14	15.69	18.88	2.64		100.57
Vt11	ol	42.18				9.98	0.17	48.03	0.06		0.46	100.88
Vt11	opx	55.62	0.11	4.16	0.64	6.29	0.11	31.55	0.93			99.41
Vt11	spl		0.48	44.01	21.83	14.29	0.09	18.95			0.34	99.99
Vt12	cpx	52.67	0.5	6.01	1.13	2.7	0.13	15.32	20.12	2.17		100.75
Vt12	ol	41.41	0.07			9.16	0.09	47.82			0.5	99.05
Vt12	opx	55.96	0.09	4.29	0.59	5.66		31.77	0.67			99.03
Vt12	spl		0.15	53.96	14.96	10.51	0.08	20.66			0.42	100.74
Vt13	cpx	52.42		3.63	1.23	2.72		18	21.97			99.97
Vt13	ol	40.8				7.83		50.87			0.17	99.67
Vt13	opx	55.52		3.39	0.71	5.5		34.54	0.97			100.63
Vt13	spl			40.94	28.45	12.47		18.48				100.34
Vt14	cpx	51.65	0.41	6.21	1.04	3.55		16.46	19.27	1.51		100.10
Vt14	ol	39.11				10.82		48.83	0.1		0.28	99.14
Vt14	opx	53.9	0.27	4.74	0.7	7.06		33.31	0.95			100.93
Vt14	spl	0.16	0.38	48.26	18.62	11.6	0.14	19.81			0.3	99.27
Garnet-spinel peridotites												
Vt15	cpx	51.28	0.47	5.78	0.95	2.78		16.76	20.14	1.71		99.87
Vt15	gar	41.7	0.19	22.83	1.9	7.38	0.25	20.84	5.38			100.47
Vt15	ol	40.35				8.93	0.09	49.61				98.98
Vt15	opx	55.09	0.08	3.8	0.69	5.72	0.05	33.96	0.86			100.25
Vt15	spl	0.43	0.41	41.85	26.27	12.82		17.9	0.05		0.29	100.02
Vt37	cpx	51.74	0.64	6.2	1.52	3.27		15.45	18.78	1.79	0.06	99.45
Vt37	gar	41.99	0.21	23.33	1.16	7.59	0.21	21.19	4.96	0.08		100.72
Vt37	ol	40.36		0.28		10.07	0.11	48.66	0.09		0.38	99.95
Vt37	opx	54.28	0.21	4.35	0.61	6.34	0.1	32.44	0.92	0.21	0.11	99.57

Annex 6 (continued)

Sample	Mineral	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	NiO	Total
Vt37	spl	0.65	0.32	51.56	14.67	12.25		19.96		0.11	0.43	99.95
Vt4	cpx	51.86	0.7	6.76	1.53	3.54		15.51	18.56	1.96	0.08	100.5
Vt4	gar	41.44	0.21	23.01	1.48	7.6	0.23	20.93	5.07	0.05		100.02
Vt4	ol	41.78				9.85	0.12	48.17	0.08	0.38		100.38
Vt4	opx	54.81	0.22	4.8	0.71	6.44	0.1	32.57	0.95	0.24	0.12	100.96
Vt4	spl	0.53	0.55	43.89	21.75	13.66		18.38		0.1	0.32	99.18
Vt44	cpx	51.93	0.46	5.7	1.42	3		15.62	19.32	1.66	0.08	99.19
Vt44	gar	41.99	0.18	23.21	1.45	7.57	0.24	20.96	5.19	0.05		100.84
Vt44	ol	40.23		0.28	0.06	10.03	0.09	48.57	0.11		0.43	99.8
Vt44	opx	54.33	0.12	3.98	0.59	6.18	0.09	32.64	0.81	0.21	0.13	99.08
Vt44	spl	0.55	0.37	42.02	25.25	13.37		17.9		0.09	0.41	99.96
Vt52	cpx	51.67	0.61	6.21	1.54	3.65		16.06	18.72	1.68	0.07	100.21
Vt52	gar	41.07	0.22	22.84	1.34	7.59	0.22	20.79	4.99	0.1		99.16
Vt52	ol	40.04		0.39		10.33	0.1	48.5	0.11	0.13	0.43	100.03
Vt52	opx	54.32	0.18	4.42	0.63	6.53	0.08	32.33	1	0.26	0.12	99.87
Vt52	spl	0.66	0.28	52.18	13.78	12.39		20.03		0.07	0.52	99.91
Vt6	cpx	51.5	0.58	5.89	1.48	3.18		15.46	19.16	1.72	0.08	99.05
Vt6	gar	41.97	0.2	23.28	1.22	7.71	0.22	21.15	5.09			100.84
Vt6	ol	39.95		0.26	0.07	10.08	0.07	48.22	0.08		0.4	99.13
Vt6	opx	54.71	0.17	4.23	0.66	6.37	0.08	32.58	0.9	0.19	0.14	100.03
Vt6	spl	0.53	0.47	41.82	23.91	13.66		18.08		0.1	0.44	99.01
Vt7	cpx	51.47	0.51	5.96	1.02	3.29		16.38	19.55	1.23		99.41
Vt7	gar	42.08	0.21	22.8	1.2	6.6		21.44	5.14			99.47
Vt7	ol	41.43				9.78		49.48			0.26	100.95
Vt7	opx	54.8		4.51	0.58	6.38		33.05	1.16			100.48
Vt7	spl		0.14	47.36	20.92	12.28		19.31			0.28	100.29
Vt8	cpx	51.19	0.6	6.33	1.54	3.5		15.7	18.58	1.67	0.06	99.17
Vt8	gar	41.22	0.21	23	1.24	7.58	0.21	20.51	5.1	0.09		99.16
Vt8	ol	39.41		0.43	0.86	11.11	0.08	46.84	0.16	0.15	0.44	99.48

Annex 6 (continued)

Sample	Mineral	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	NiO	Total
Vt8	opx	54.91	0.2	4.6	0.53	6.51	0.11	32.56	1.03	0.27	0.13	100.85
Vt8	spl	0.69	0.3	53.02	13.11	11.79		20.05		0.13	0.43	99.52
Vt9	cpx	51.21	0.7	4	1.05	3.8		17.37	20.8	0.67		99.6
Vt9	gar	42.18	0.2	23.83	1.21	6.33	0.26	21.32	4.71		0.3	100.34
Vt9	ol	40.91				8.58	0.07	50.61			0.22	100.39
Vt9	opx	54.64	0.29	4.56	0.63	5.3	0.07	33.49	0.99			99.97
Vt9	spl	0.32	0.48	46.66	20.95	11.51	0.22	19.84			0.2	100.18
Garnet peridotites												
Vt16	cpx	52.01	0.57	6.33	1.56	3.2		15.44	18.72	1.89	0.08	99.8
Vt16	gar	41.54	0.21	22.86	1.57	7.23	0.2	20.74	5.01	0.14		99.5
Vt16	ol	42.34		0.76	0.1	9.4	0.1	47.42	0.19	0.16	0.37	100.84
Vt16	opx	55.12	0.18	4.4	0.65	6.14	0.09	32.53	0.92	0.3	0.15	100.48
Vt19	cpx	52.37	0.55	5.68	1.3	2.69		16.84	18.72	1.97		100.12
Vt19	gar	42.11	0.16	23.78	1.17	6.35	0.19	21.43	4.69			99.88
Vt19	ol	41.38				8.32	0.15	50.01	0.16			100.02
Vt19	opx	55.92	0.14	4.12	0.53	5.29		34.08	0.86			100.94
Vt20	cpx	52.17	0.36	6.11	1.33	2.76		16.92	18.95	1.97		100.57
Vt20	gar	41.87	0.17	23.85	1.36	6.51	0.34	20.94	4.91			99.95
Vt20	ol	40.52				8.6	0.09	50.08	0.07		0.37	99.73
Vt20	opx	54.81	0.07	4.22	0.59	5.58	0.09	33.86	0.95			100.17
Vt39	cpx	52	0.36	5.8	1.55	3.1		15.6	19.31	1.63	0.08	99.43
Vt39	gar	41.86	0.15	23.01	1.55	7.45	0.22	20.94	5.16	0.08		100.42
Vt39	ol	40.15		0.26		10.01	0.09	48.39	0.1		0.43	99.43
Vt39	opx	54.39	0.11	4.15	0.66	6.24	0.1	32.39	0.94	0.2	0.13	99.31
Vt40	cpx	51.97	0.67	6.1	0.64	3.71		15.47	18.98	1.71	0.08	99.33
Vt40	gar	41.51	0.23	23.83	0.27	8.32	0.27	20.5	4.85	0.05		99.83
Vt40	ol	39.87		0.29		11.28	0.12	47.28	0.1		0.41	99.35
Vt40	opx	55.1	0.2	4.26	0.26	7.12	0.1	32.43	1.01	0.2	0.12	100.8
Vt43	cpx	51.2	0.52	6.74	1.57	3.68		16.41	17.69	1.48	0.1	99.39

Annex 6 (continued)

Sample	Mineral	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	NiO	Total
Vt43	gar	42.16	0.22	23.34	1.44	6.71	0.17	21.52	5.03			100.59
Vt43	ol	40.59		0.28		9.66	0.11	49.23	0.13		0.39	100.39
Vt43	opx	53.87	0.19	5.38	0.82	6.15	0.07	31.75	1.33	0.21	0.11	99.88
Vt46	cpx	52.24	0.4	6.01	1.48	3.06		15.6	19.36	1.7	0.09	99.94
Vt46	gar	41.75	0.16	23.19	1.39	7.53	0.22	20.97	5.17	0.05		100.43
Vt46	ol	40.02		0.32		9.92	0.09	48.44	0.09		0.43	99.31
Vt46	opx	54.77	0.11	4.07	0.62	6.12	0.08	32.83	0.87	0.21	0.12	99.8
Vt47	cpx	51.93	0.72	6.24	1.55	3.29		15.27	19.28	1.86	0.06	100.2
Vt47	gar	41.27	0.22	23.02	1.25	7.95	0.25	20.53	5.02	0.05		99.56
Vt47	ol	40.35		0.33		10.52	0.08	48.42	0.09	0.09	0.4	100.28
Vt47	opx	55.28	0.18	4.08	0.61	6.68	0.09	32.78	0.86	0.24	0.15	100.95
Vt5	cpx	51.43	0.64	6.12	1.4	3.42		15.52	19.15	1.6	0.09	99.37
Vt5	gar	42.93	0.23	23.07	1.24	7.5	0.21	20.45	5.24	0.09		100.96
Vt5	ol	39.32		0.38	0.57	10.73	0.1	47.24	0.11	0.1	0.47	99.02
Vt5	opx	54.89	0.19	4.42	0.66	6.49	0.09	32.35	0.99	0.23	0.12	100.43

Annex 7. Calculated temperatures (°C) and pressures (GPa) for spinel peridotites from Vitim and Dariganga.

Образец	T	P	T	P	T	P	T	P
	T98	65mW/m ²	BK90	65mW/m ²	KB90	65mW/m ²	ONW87	65mW/m ²
<i>Vitim SP-1</i>								
314-56	818	1.5	899	1.6	890	1.6	795	1.4
314-58	775	1.4	875	1.6	841	1.5	767	1.3
Vt11	937	1.7	1069	2.1	1003	1.9	1003	1.9
Vt12	885	1.6	977	1.8	938	1.7	896	1.6
<i>Vitim SP-2</i>								
314-5	1055	2.1	1049	2.0	1138	2.3	913	1.7
314-6	1006	1.9	1008	1.9	1030	2.0	766	1.3
314-59	1061	2.1	1072	2.1	1123	2.3	955	1.8
Vt13	1109	2.2	1074	2.1	1117	2.2	801	1.4
Vt14	1098	2.2	1069	2.1	1147	2.3	1058	2.1
<i>Dariganga</i>								
8517-1	909	1.7	875	1.6	901	1.7	847	1.5
8520/11	908	1.7	870	1.6	920	1.7	944	1.8
8520/35	849	1.5	848	1.5	914	1.7	1015	2.0
8520/40	864	1.6	863	1.6	905	1.7	736	1.3
8520/9	869	1.6	821	1.5	851	1.5	869	1.6
8505-1	895	1.7	895	1.6	977	1.8	840	1.5
8505-2	869	1.6	869	1.6	894	1.6	823	1.5
8505-6	865	1.6	815	1.4			724	1.2
8506-2	875	1.6	828	1.5			683	1.2
8506-3	958	1.8	935	1.7			753	1.3
8515-3	908	1.7	872	1.6			734	1.3
8529-3	839	1.5	781	1.4			703	1.2
8529-6	849	1.5	794	1.4			671	1.1

Annex 7 (continued). Calculated temperatures (°C) and pressures (GPa) for coarse spinel peridotites from Tariat

Sample	T T98	P 70mW/m ²	T BK90	P 70mW/m ²	T KB90	P 70mW/m ²	T OW87	P 70mW/m ²
<i>Tariat</i>								
Mo103	912	1.5	896	1.5	943	1.6	764	1.2
MHP79/1	1022	1.8	989	1.7	1091	2.0	823	1.3
MHP79/2	1016	1.8	974	1.7	1086	2.0	841	1.4
MHP79/4	910	1.5	892	1.5	982	1.7	770	1.2
Mo-Z/1	915	1.5	884	1.5	986	1.7	794	1.3
8530/15	780	1.3	889	1.5	832	1.4	785	1.3
8530/47	881	1.5	884	1.5	929	1.6	723	1.1
4334/28	842	1.4	924	1.6	900	1.5	810	1.3
Chu1993	665	1.0	951	1.6	728	1.2	979	1.7
878-01	837	1.4	910	1.5	913	1.5		
SHZ-1	778	1.3	872	1.5	858	1.4	631	1.0
210-y/76	808	1.3	886	1.5	883	1.5	651	1.0

T98 - opx-cpx thermometer (Taylor, 1998), BK90 - Ca-in-opx thermometer (Brey and Kohler, 1990), KB90 - ol-cpx thermometer (Kohler and Brey, 1990), OW87 - opx-spl thermometer (O'Neill and Wall, 1987). 65mW/m² and 70mW/m² – projecting T values to the 65 and 70 mW/m² model geotherm.

Annex 7 (continued). Calculated temperatures (°C) and pressures (GPa) for coarse garnet-spinel peridotites from Baikal-Mongolia region

Sample	T T98	P NG85	T BK90	P NG85	T BK90	P BK90	T NG10	P NG85	T KB90	P NG85	T OW87	P NG85
<i>Vitim</i>												
313-110	1008	2.1	1009	2.1	1000	1.9	1029	2.2	1088	2.4	1085	2.4
313-37	1031	2.2	1041	2.2	1027	1.9	1055	2.3	1103	2.5	906	1.7
313-5	1097	2.2	1077	2.2	1059	1.8	1107	2.2	1167	2.5	760	1.0
314-230	1077	2.1	1025	2.1	1004	1.6	1060	2.0	1149	2.4	908	1.5
314-580	1096	2.2	1089	2.2	1080	1.9	1163	2.5	1163	2.5	936	1.6
314-74	1103	2.3	1090	2.3	1074	2.0	1122	2.4	1148	2.5	999	1.9
Vt15	985	2.1	1042	2.1	1036	1.9	899	1.8	1038	2.3	766	1.3
Vt37	1053	2.1	1066	2.1	1054	1.8	1054	2.1	1134	2.4	855	1.4
Vt4	1065	2.0	1069	2.0	1050	1.6	1027	1.9	1142	2.3	853	1.3
Vt44	1031	2.1	1036	2.1	1018	1.7	1005	2.0	1101	2.4	847	1.4
Vt52	1099	2.2	1096	2.2	1074	1.8	1073	2.1	1162	2.5	860	1.4
Vt6	1030	2.1	1060	2.1	1047	1.8	1035	2.1	1094	2.3	906	1.6
Vt7	1092	2.2	1130	2.2	1123	2.1	1172	2.3	1136	2.4	897	1.5
Vt8	1089	2.1	1093	2.1	1079	1.8	1023	1.9	1155	2.4	947	1.6
Vt9	1096	2.4	1095	2.4	1086	2.2	1030	2.1	1108	2.4	842	1.4
<i>Darganga</i>												
BY-18	1099	2.2	1130	2.4	1100	2.3	1144	2.4	1148	2.4	902	1.5
<i>Tariat</i>												
4334-11	1055	1.9	1061	1.9	1032	1.7	1058	1.9	1129	2.1	955	1.7
4334-13	1089	1.9	1088	1.9	1070	1.8	1103	2.0	1146	2.1	989	1.7
4334-14	925	1.5	962	1.6	911	1.6	922	1.5	1007	1.8	825	1.3

T98 - opx-cpx thermometer (Taylor, 1998), BK90 - Ca-in-opx thermometer (Brey and Kohler, 1990), NG10 - gar-opx thermometer (Nimis and Grutter, 2010), KB90 - ol-cpx thermometer (Kohler and Brey, 1990), OW87 - opx-spl thermometer (O'Neill and Wall, 1987). NG85 - gar-opx barometer (Nickel and Green, 1985).

Annex 7 (continued). Calculated temperatures (°C) and pressures (GPa) for garnet peridotites from Baikal-Mongolia region

Sample	T T98	P NG85	T BK90	P NG85	T BK90	P BK90	T NG10	P NG85	T KB90	P NG85
<i>Vitim</i>										
313-3	981	2.1	991	2.1	979	1.9	1015	2.2	1056	2.4
313-4	1027	2.0	1014	2.0	1003	1.8	1001	2.0	1119	2.4
313-6	1053	2.1	1060	2.1	1049	1.9	1153	2.5	1129	2.4
313-8	1039	2.1	1066	2.1	1056	1.9	1083	2.3	1108	2.4
Vt16	1051	2.0	1062	2.0	1048	1.7	1031	2.0	1126	2.3
Vt19	1078	2.4	1056	2.4	1040	2.1	1002	2.1	1128	2.6
Vt20	1076	2.3	1080	2.3	1070	2.1	1035	2.2	1136	2.6
Vt39	1045	2.1	1074	2.1	1060	1.8	1054	2.1	1105	2.3
Vt40	1041	2.0	1085	2.0	1083	2.0	1031	2.0	1115	2.3
Vt43	1186	2.4	1184	2.4	1168	2.1	1252	2.4	1232	2.5
Vt46	1036	2.1	1051	2.1	1036	1.8	983	1.9	1106	2.4
Vt47	1005	2.0	1042	2.0	1032	1.8	1008	2.0	1085	2.3
Vt5	1053	2.1	1085	2.1	1082	2.0	1073	2.2	1112	2.3
<i>Dariganga</i>										
8508-6	1090	2.4	1123	2.5	1111	2.4	1120	2.5	1125	2.5
8508-9	1101	2.3	1113	2.3	1115	2.3	1151	2.5	1131	2.4
BY-19	1088	2.2	1116	2.3	1080	2.3	1187	2.6	1150	2.5
BY-27	1104	2.2	1122	2.3	1135	2.2	1071	2.1	1157	2.4
BY-33	1088	2.2	1103	2.3	1105	2.1	1138	2.4	1126	2.4
BY-39	1101	2.2	1127	2.3	1157	2.3	1074	2.1	1146	2.4

T98 - opx-cpx thermometer (Taylor, 1998), BK90 - Ca-in-opx thermometer (Brey and Kohler, 1990), NG10 - gar-opx thermometer (Nimis and Grutter, 2010), KB90 - ol-cpx thermometer (Kohler and Brey, 1990), OW87 - opx-spl thermometer (O'Neill and Wall, 1987). NG85 - gar-opx barometer (Nickel and Green, 1985).

Annex 8. Hyperfine parameters (mm/s) and Fe²⁺, Fe³⁺ percentage of garnets from Baikal-Mongolia region. Determined for ⁵⁷Fe Mossbauers spectras at room temperature (298 K)

Sample	Fe ²⁺					Fe ³⁺					Fe ³⁺ /ΣFe	Fe ³⁺ /ΣFe corr.
	QS	IS	HW1	HW2	%	QS	IS	HW	%			
Garnet-spinel peridotites												
<i>Vitim</i>												
Vt4	3.554	1.282	0.352	0.299	95.5	0.205	0.141	0.276	4.6	0.046	0.035	
Vt6	3.545	1.286	0.329	0.275	97.1	0.179	0.297	0.217	2.9	0.029	0.022	
Vt7	3.539	1.277	0.368	0.308	96.5	0.297	0.316	0.229	3.5	0.035	0.027	
Vt8	3.543	1.282	0.343	0.280	95.5	0.241	0.177	0.244	4.5	0.045	0.034	
Vt9	3.553	1.284	0.335	0.268	96.1	0.255	0.273	0.245	3.9	0.039	0.029	
Vt15	3.546	1.285	0.351	0.309	94.8	0.31	0.213	0.457	5.2	0.052	0.040	
Vt37	3.547	1.281	0.336	0.280	94.2	0.215	0.09	0.330	5.9	0.059	0.044	
Vt44	3.547	1.281	0.318	0.277	95.4	0.193	0.028	0.192	4.6	0.046	0.035	
Vt52	3.548	1.285	0.364	0.320	93.9	0.262	0.198	0.391	6.1	0.061	0.046	
<i>Dariganga</i>												
BY-18	3.551	1.285	0.385	0.306	94.1	0.273	0.196	0.362	5.9	0.059	0.048	
Garnet peridotites												
<i>Vitim</i>												
Vt16	3.558	1.283	0.329	0.297	96.2	0.417	0.206	0.309	3.8	0.038	0.029	
Vt19	3.563	1.283	0.353	0.296	93.6	0.383	0.052	0.473	6.4	0.064	0.049	
Vt20	3.558	1.28	0.328	0.270	93.9	0.259	0.125	0.385	6.1	0.061	0.046	
Vt39	3.516	1.287	0.368	0.325	96.7	0.299	0.039	0.243	3.3	0.033	0.025	
Vt40	3.549	1.281	0.355	0.292	95.9	0.208	0.218	0.300	4.1	0.041	0.031	
Vt43	3.545	1.289	0.343	0.280	95.1	0.274	0.052	0.356	4.9	0.049	0.037	
Vt46	3.555	1.289	0.343	0.291	96.9	0.151	0.031	0.236	3.1	0.031	0.024	
Vt47	3.545	1.285	0.362	0.312	97.3	0.26	0.355	0.207	2.7	0.027	0.021	
Vt5	3.542	1.287	0.352	0.292	95.2	0.219	0.059	0.296	4.8	0.048	0.037	
<i>Dariganga</i>												
8508-6	3.555	1.287	0.362	0.313	93.8	0.277	0.133	0.301	6.2	0.062	0.048	
8508-9	3.549	1.288	0.359	0.289	95.2	0.269	0.099	0.290	4.9	0.049	0.038	
BY-19	3.547	1.287	0.367	0.293	94.9	0.307	0.120	0.305	5.1	0.051	0.042	
BY-27	3.547	1.279	0.364	0.300	94.9	0.296	0.334	0.270	5.1	0.051	0.041	
BY-33	3.546	1.285	0.375	0.310	93.9	0.363	0.247	0.548	6.1	0.061	0.050	
BY-39	3.533	1.294	0.324	0.304	95.7	0.288	0.170	0.280	4.3	0.043	0.033	

QS – quadrupole splitting, IS – isomer shift, HW, HW,1 HW2 – half-width of the lines of symmetric and asymmetric doublet. Fe³⁺/ΣFe corr. – corrected values.

Annex 8 (continued). Hyperfine parameters (mm/s) and Fe²⁺, Fe³⁺ percentage of spinels from Baikal-Mongolia region. Determined for ⁵⁷Fe Mossbauers spectras at room temperature (298 K)

Sample	Fe ²⁺ I				Fe ²⁺ II				Fe ³⁺				Fe ³⁺ /ΣFe
	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	QS	IS	HW	%	
Spinel peridotites													
<i>Vitim</i>													
Vt12	2.019	0.868	0.299	32.2	1.006	1.076	0.386	45.5	0.29	0.188	0.238	22.3	0.223
Vt 15	2.156	0.914	0.339	37.5	0.899	1.065	0.499	36.6	0.342	0.196	0.374	25.9	0.259
Vt 7	2.184	0.915	0.336	40.5	0.964	1.022	0.406	30.6	0.309	0.122	0.389	28.9	0.289
Vt14	1.957	0.918	0.447	36.3	0.871	1.086	0.474	34.3	0.358	0.119	0.439	29.4	0.294
Vt13	1.904	0.914	0.463	41.3	0.832	1.074	0.413	28.8	0.387	0.157	0.451	29.9	0.299
Vt11	1.924	0.864	0.336	38.0	1.055	1.083	0.291	26.5	0.276	0.177	0.341	35.6	0.356
Vt 8	2.071	0.885	0.333	33.0	0.968	1.001	0.399	31.0	0.283	0.162	0.439	36.0	0.360
Vt 9	1.911	0.925	0.474	31.9	0.977	1.035	0.452	31.0	0.342	0.154	0.474	37.1	0.371
<i>Dariganga</i>													
8520/40	2.056	0.999	0.348	40.9	0.992	0.991	0.604	42.7	0.337	0.187	0.604	16.4	0.164
8520/9	2.071	0.93	0.291	31.3	0.991	0.95	0.421	52.0	0.491	0.153	0.261	16.7	0.167
8520/35	1.987	0.949	0.511	44.2	1.032	0.997	0.506	35.6	0.399	0.12	0.376	20.2	0.202
8520/11	1.946	0.991	0.456	32.2	0.939	0.995	0.385	42.9	0.338	0.186	0.523	24.9	0.249
8517-1	2.001	0.994	0.335	34.9	0.988	1.005	0.452	29.4	0.355	0.154	0.564	35.7	0.357
<i>Tarait</i>													
8530/15	1.778	0.998	0.558	36.7	0.931	0.98	0.534	47.7	0.389	0.162	0.347	15.6	0.156
8530/47	2.007	0.974	0.497	43.5	0.927	0.995	0.602	41.7	0.426	0.130	0.404	14.8	0.148
4334/28	1.977	0.965	0.402	50.1	0.954	0.993	0.564	37.2	0.375	0.223	0.333	12.7	0.127
Chu1993	1.865	0.989	0.474	42.3	0.947	0.991	0.563	42.9	0.363	0.175	0.39	14.8	0.148
878-01	2.105	0.941	0.325	32.1	1.115	0.94	0.464	48.6	0.423	0.221	0.333	19.3	0.193
SHZ-1	2.102	0.932	0.313	34.9	0.982	0.91	0.442	49.7	0.431	0.161	0.268	15.4	0.154
210-y/76	2.071	0.931	0.272	45.9	1.000	0.931	0.472	37.4	0.402	0.129	0.271	16.7	0.167
Garnet-spinel peridotites (Vitim only)													
Vt15	2.064	0.894	0.428	34.2	0.904	1.075	0.516	39.9	0.236	0.138	0.349	25.9	0.259
Vt7	1.938	0.892	0.48	42.0	0.813	1.071	0.446	29.1	0.323	0.177	0.446	28.9	0.289
Vt4	1.996	0.887	0.404	34.7	0.904	1.086	0.437	30.2	0.299	0.194	0.373	35.1	0.351
Vt8	1.906	0.836	0.447	45.9	0.847	1.092	0.364	18.1	0.334	0.283	0.403	36.0	0.360
Vt9	2.051	0.945	0.368	25.9	0.951	1.115	0.471	37.0	0.311	0.185	0.427	37.1	0.371

QS – quadrupole splitting, IS – isomer shift, HW – half-width of line.

Annex 9. T-P- fO_2 parameters for Udachanaya peridotites and molar composition of hypothetical coexisting C-O-H fluid calculated with EoS after (Belonoshko & Saxena, 1992)

Sample	T, °C	P, GPa	$\log fO_2$	$\Delta \log fO_2^{FMQ}$	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂
Coarse spinel peridotites									
U15	917	3.8	-9.53	0.02	0.09	0.91			
U24	763	2.9	-13.65	-0.65	0.91	0.08			
U52	738	2.7	-13.92	-0.20	0.79	0.21			
U97	676	2.4	-14.66	0.76	0.01	0.99			
U151	692	2.5	-14.34	0.62	0.03	0.97			
U504	761	2.9	-14.02	-0.93	0.95	0.04		0.01	
U1123	615	2.1	-17.07	0.31	0.94	0.06			
87/50	916	3.8	-10.36	-0.79	0.85	0.14			
U283	791	3.2	-13.19	-1.01	0.95	0.04			
Coarse garnet and garnet-spinel peridotites									
U29	897	5.0	-12.18	-3.27	0.87		0.12		0.01
U64	1211	6.1	-7.90	-3.36	0.84		0.14		0.02
U283	791	3.2	-13.06	-0.88	0.94	0.06			
U501	859	4.7	-13.01	-3.28	0.85		0.14		0.01
U506	941	5.5	-10.94	-3.03	0.93		0.06		0.01
87/100	1132	4.6	-8.85	-2.43	0.91	0.01	0.07		0.01
87/59	950	4.2	-12.98	-4.64	0.40		0.58		0.02
Y-17	784	2.9	-14.82	-3.49	0.91		0.08		
Sheared garnet peridotites									
U4	1308	5.9	-6.79	-2.96	0.89	0.01	0.08		0.02
U9	1239	5.7	-7.20	-2.67	0.93	0.01	0.05		0.01
U10	1295	6.3	-6.75	-3.05	0.90		0.08		0.02
U50	1287	6.0	-6.94	-3.00	0.88		0.09		0.02
U70	1268	6.3	-7.44	-3.52	0.73		0.24		0.04
U71	1293	6.3	-6.96	-3.24	0.86		0.11		0.02
U85	1240	5.5	-8.21	-3.57	0.71		0.25		0.03
U148	1274	6.0	-7.66	-3.61	0.74		0.22		0.03
U183	1241	6.4	-7.86	-3.76	0.74		0.23		0.03
U267	1221	5.4	-8.45	-3.58	0.70		0.26		0.03
U507	1290	6.0	-7.79	-3.87	0.64		0.32		0.04
87/114	1248	5.2	-6.66	-1.91	0.93	0.05	0.01		0.01
87/70	1232	5.4	-7.30	-2.53	0.93	0.01	0.04		0.01
87/97	1350	5.7	-7.62	-4.02	0.54		0.40		0.06
Y-1	1243	5.2	-6.60	-1.80	0.92	0.07	0.01		0.01
Y-3	1238	5.3	-8.50	-3.72	0.63		0.33		0.04
Y-4	1225	5.0	-7.06	-1.98	0.93	0.04	0.02		0.01
Y-10	1163	5.1	-8.52	-2.90	0.69		0.27		0.03
Y-16	1251	5.2	-7.64	-2.91	0.87	0.01	0.11		0.02
Y-19	1181	4.6	-8.18	-2.42	0.92	0.01	0.05		0.01

T-P- fO_2 according to table 5.1, $\log fO_2$ absolute values of oxygen fugacity

Annex 10. T-P- fO_2 parameters for Baikal-Mongolia peridotites and molar composition of hypothetical coexisting C-O-H fluid calculated with EoS after (Belonoshko & Saxena, 1992)

Sample	T, °C	P, GPa	$\log fO_2$	$\Delta \log fO_2^{FMQ}$	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂
<i>Vitim</i>									
Spinel peridotites									
314-5	1053	2.0	-8.61	0.28	0.01	0.99			
314-6	1009	1.9	-11.43	-0.96	0.83	0.06	0.08		0.02
314-56	819	1.5	-12.82	-0.77	0.01	0.99			
314-58	779	1.3	-12.95	-0.29	0.01	0.99			
314-59	1058	2.1	-9.72	-0.24	0.29	0.69		0.02	
Vt11	929	1.9	-11.02	0.62	0.01	0.99			
Vt12	882	1.7	-12.52	-0.19	0.58	0.41			
Vt13	1101	2.2	-9.32	0.65	0.49	0.48		0.02	
Vt14	1092	2.2	-9.52	-0.32	0.58	0.39	0.01	0.02	0.01
Garnet-spinel peridotites									
313-5	1097	2.2	-11.2	-2.97	0.56	0.01	0.39		0.04
Vt4	1065	2.0	-10.9	-2.10	0.79	0.05	0.13	0.01	0.02
Vt6	1030	2.1	-12.2	-3.02	0.36		0.59		0.05
Vt7	1092	2.2	-11.5	-3.16	0.47		0.48		0.05
Vt8	1089	2.1	-11.0	-2.62	0.68	0.01	0.27		0.03
Vt9	1096	2.4	-11.0	-2.84	0.62	0.01	0.34		0.04
Vt15	985	2.1	-11.4	-1.60	0.85	0.10	0.04		0.01
Vt37	1053	2.1	-10.7	-1.87	0.84	0.07	0.07	0.01	0.02
Vt44	1031	2.1	-11.5	-2.34	0.76	0.02	0.19		0.02
Vt52	1099	2.2	-10.2	-1.97	0.82	0.06	0.09	0.01	0.02
Garnet peridotites									
313-3	981	2.1	-12.7	-2.84	0.60		0.37		0.03
313-4	1027	2.0	-12.2	-2.93	0.55	0.01	0.41		0.04
313-6	1053	2.1	-11.7	-2.86	0.59	0.01	0.36		0.04
313-8	1039	2.1	-11.9	-2.81	0.59	0.01	0.37		0.03
Vt5	1053	2.1	-11.4	-2.5	0.70	0.01	0.25		0.03
Vt16	1051	2.0	-11.5	-2.53	0.69	0.01	0.27		0.03
Vt19	1078	2.4	-10.3	-1.98	0.85	0.05	0.08		0.02
Vt20	1076	2.3	-10.4	-1.96	0.84	0.06	0.08		0.02
Vt39	1045	2.1	-11.9	-2.89	0.56	0.01	0.40		0.04
Vt40	1041	2.0	-11.6	-2.51	0.70	0.02	0.25		0.03
Vt43	1186	2.5	-9.9	-2.79	0.63	0.01	0.31		0.05
Vt46	1036	2.1	-11.9	-2.82	0.61	0.01	0.35		0.03
Vt47	1005	2.0	-12.5	-2.93	0.56	0.01	0.40		0.03

T-P- fO_2 according to table 6.1, $\log fO_2$ absolute values of oxygen fugacity

Annex 10 (continued). T-P- fO_2 parameters for Baikal-Mongolia peridotites and molar composition of hypothetical coexisting C-O-H fluid calculated with EoS after (Belonoshko & Saxena, 1992)

Sample	T	P	$\log fO_2$	$\Delta \log fO_2^{FMQ}$	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂
<i>Tariat</i>									
Spinel peridotites									
Mo103	903	1.5	-12.2	-0.68	0.22	0.77		0.01	
MHP79/1	1016	1.9	-10.4	-0.85	0.27	0.71		0.02	
MHP79/2	1011	1.8	-10.9	-1.20	0.67	0.29	0.02	0.01	0.01
MHP79/4	903	1.5	-12.4	-0.89	0.50	0.49		0.01	
Mo-Z/1	908	1.6	-12.4	-0.94	0.62	0.36	0.01	0.01	
8530/15	780	1.3	-14.4	-0.39	0.24	0.75			
8530/47	881	1.5	-12.6	-0.64	0.36	0.63		0.01	
4334/28	842	1.4	-13.5	-0.77	0.58	0.41	0.01	0.01	
Chu1993	665	1.0	-17.2	-0.14	0.31	0.68			
878-01	837	1.4	-12.7	0.12	0.01	0.99			
SHZ-1	778	1.3	-14.2	-0.09	0.01	0.99			
210-y/76	808	1.4	-13.8	-0.29	0.15	0.85		0.01	
Garnet-spinel peridotites									
4334-11	1056	1.9	-9.5	-0.58	0.01	0.99			
4334-13	1091	2.0	-10.1	-1.64	0.78	0.16	0.04	0.01	0.01
4334-14	929	1.6	-12.0	-0.86	0.57	0.41	0.01	0.01	
<i>Dariganga</i>									
Spinel peridotites									
8517-1	909	1.7	-9.3	0.54	0.01	0.99			
8520/11	908	1.7	-10.2	-0.31	0.01	0.99			
8520/35	849	1.5	-10.4	-0.39	0.01	0.99			
8520/40	864	1.6	-10.5	-0.58	0.01	0.99			
8520/9	869	1.6	-10.1	-0.14	0.01	0.99			
8505-1	895	1.7	-11.4	0.19	0.01	0.99			
8505-2	869	1.6	-12.7	-0.65	0.44	0.56		0.01	
8505-6	865	1.6	-13.0	-0.79	0.62	0.37	0.01		
8506-2	875	1.6	-13.1	-1.10	0.78	0.19	0.02		
8506-3	958	1.8	-10.1	0.34	0.01	0.99			
8515-3	908	1.7	-11.8	-0.52	0.06	0.93		0.01	
8529-3	839	1.5	-12.2	0.48	0.01	0.99			
8529-6	849	1.5	-12.2	0.27	0.01	0.99			
Garnet-spinel peridotites									
BY-18	1099	2.2	-10.1	-1.92	0.82	0.08	0.07	0.01	0.02
Garnet peridotites									
8508-6	1090	1.7	-10.4	-2.18	0.72	0.19	0.05	0.02	0.02
8508-9	1107	1.3	-10.6	-2.67	0.65	0.22	0.08	0.03	0.03
BY-19	1088	1.4	-10.5	-2.17	0.64	0.28	0.04	0.03	0.02
BY-27	1104	1.4	-10.3	-2.13	0.57	0.35	0.03	0.04	0.02
BY-33	1088	1.5	-10.3	-1.90	0.60	0.33	0.03	0.03	0.01
BY-39	1101	1.5	-10.7	-2.55	0.72	0.11	0.13	0.02	0.03

T-P- fO_2 according to table 6.2, $\log fO_2$ absolute values of oxygen fugacity