

Реакции образования флогопита и К-рихтерита в природных и экспериментальных образцах

Лиманов Е. В.¹, Бутвина В. Г.¹, Сафонов О. Г.^{1, 3}, Воробей С. С.², Ван К. В.¹, Варламов Д. А.¹, Бучинский В. В.³

¹ Институт экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка, limanov.ev@iem.ac.ru

² Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва

Аннотация. В работе рассматриваются реакции образования флогопита и К-рихтерита в ходе модального мантийного метасоматоза. Приведены результаты экспериментального исследования системы гроссуляр-кноррингит-пироп-энстатит в присутствии флюида H_2O -KCl при 3 ГПа и 900 °С. Установлено, что высокая концентрация щелочных компонентов во флюиде приводит к разложению граната и ортопироксена с образованием флогопита. Смена минеральных ассоциаций сопровождается компонентным изменением участвующих в реакции минералов: в противовес кальциевости, снижается хромистость граната, уменьшается количество алюминия в ортопироксене, снижается содержание хрома во флогопите. С ростом активности щелочей во флюиде увеличивается также количество хлора во флогопите. Полученные закономерности сопоставляются с известными в литературе природными аналогами, а также с рассматриваемыми в работе природными пироксенитами. Полученные закономерные вариации состава граната и ортопироксена, сосуществующих с флогопитом, являются индикаторами различных стадий метасоматоза мантии, и могут быть использованы при оценке условий образования флогопита.

Ключевые слова: модальный мантийный метасоматоз, эксперимент, К-рихтерит, водно-солевой флюид, K/Na отношение, флогопит, ксенолит.

Reactions of phlogopite and K-richterite formation in natural and experimental samples

Limanov E.V.¹, Butvina V.G.¹, Safonov O.G.^{1, 3}, Vorobey S.S.², Van K.V.¹, Varlamov D.A.¹, Buchinsky V.V.³

¹ Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, limanov.ev@iem.ac.ru

² Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow

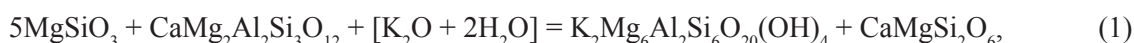
Abstract. The work examines the reactions of the formation of phlogopite and K-richterite during modal mantle metasomatism. The results of an experimental study of the grossular-knorringite-pyropo-enstatite system in the presence of H_2O -KCl fluid at 3 GPa and 900 °C are presented. It has been established that a high concentration of alkaline components in the fluid leads to the decomposition of garnet and orthopyroxene with the formation of phlogopite. The change in mineral associations is accompanied by a component change in the minerals involved in the reaction: in contrast to the calcium content, the chromium content of garnet decreases, the amount of aluminum in orthopyroxene decreases, and the chromium content in phlogopite decreases. As the activity of alkalis in the fluid increases, the amount of chlorine in phlogopite also increases. The obtained patterns are compared with natural analogues known in the literature, as well as with the natural pyroxenites considered in the work. The resulting regular variations in the composition of garnet and orthopyroxene, coexisting with phlogopite, are indicators of various stages of mantle metasomatism, and can be used in assessing the conditions of phlogopite formation.

Keywords: modal mantle metasomatism, experiment, K-richterite, water-salt fluid, K/Na ratio, phlogopite, xenolith.

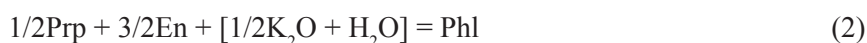
Введение

Модальный мантийный метасоматоз – это процесс взаимодействия глубинных мантийных пород с флюидами и расплавами различного состава и происхождения, в ходе которого происхо-

дит как образование новых минеральных ассоциаций, так и изменение составов первичных минералов. Активности H_2O и/или CO_2 рассматриваются как ведущие факторы данного процесса (O'Reilly, Griffin, 2013 и ссылки в этой работе), однако очевидна также определяющая роль активностей щелочных компонентов, таких как K и Na. Влияние метасоматоза устанавливается непосредственно по изучению ксенолитов гарцбургитов, гранатовых лерцолитов, верлитов, эклогитов, гроспидитов, пироксенитов. В зависимости от степени их изменения, можно говорить о различных стадиях метасоматического процесса, зачастую отражающих увеличение активностей K и/или Na. Некоторые исследователи отмечали существование групп мантийных ксенолитов, воспроизводящих процесс постепенной трансформации гранатовых лерцолитов и гарцбургитов (GP), через флогопит- и амфибол-содержащие аналоги (GPP) во флогопитовые перидотиты и верлиты (PP) (van Achterbergh et al., 2001). Как видно из данного примера, флогопит является важным и широко распространённым минеральным индикатором мантийного метасоматоза. Генерация флогопита происходит в результате реакции (Kushiro, Aoki, 1968; Safonov et al., 2019):



или $5En + Grt + [K_2O + 2H_2O] = Phl + Di$. Данная реакция представляет собой комбинацию таких краевых реакций, как:



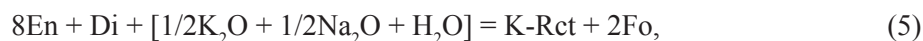
Наличие в гранате кноррингитового компонента, рассматриваемого в данной работе, позволяет ввести ещё одну реакцию:



где Cr-Phl является гипотетическим компонентом Cr-содержащего флогопита $KMg_2CrAl_2Si_2O_{10}(OH)_2$, в котором Cr расположен в октаэдрической позиции структуры.

В гранатовых перидотитах реакция (1) выражается в виде флогопит-содержащих реакционных структур вокруг зёрен граната, образование которых сопровождается разложением ортопироксена и генерацией клинопироксена, причем даже в гарцбургитах, изначально не содержавших данный минерал (Schulze, 1995; van Achterbergh et al., 2001). Разложение Cr-содержащего граната, а также ограниченное вхождение Cr и Ti в продукты реакции (1), приводит к генерации характерной для реакционных структур Cr-содержащей шпинели. Согласно термодинамическим оценкам (Сафонов, Бутвина, 2016; Сафонов и др., 2019; Safonov et al., 2019), реакция (1) протекает в широком интервале активности воды, от менее 0.1 до 1.0, что соответствует составам флюида от водных до концентрированных водно-солевых рассолов, а также содержащим различное количество воды карбонатным расплавам. Результаты термодинамического моделирования подтверждаются экспериментальными исследованиями реакций образования флогопита в перидотитах с участием как флюидов H_2O-KCl (Сафонов, Бутвина, 2013; Лиманов и др., 2020), так и водосодержащих карбонатных расплавов $H_2O-K_2CO_3$ (Edgar, Arima, 1984; Сокол и др., 2015). Осуществление реакции (1) обуславливается высоким сродством K к Al, которое активно проявляется уже на начальных этапах мантийного метасоматоза, когда модалные отношения гранат/пироксен в перидотитах еще высоки.

Дальнейшее развитие метасоматоза знаменуется образованием совместно с флогопитом других калиевых фаз. Одной из них является специфический низкоглиноземистый амфибол K-рихтерит $KNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. Данный минерал присутствует в лампроитах и в породах ксенолитов группы MARID. Он образуется в наиболее метасоматизированных разностях ксенолитов перидотитов в кимберлитах, уже не содержащих первичных богатых алюминием фаз. K-рихтерит может образовываться в ходе следующей реакции:



которая, по всей видимости, будет осуществляться в интервале давлений стабильности данного амфибола в перидотитовых ассоциациях (до ~15 ГПа; напр. Konzett, Fei, 2000). Столь продвинутые

стадии метасоматоза связывают с взаимодействием горных пород с ультращелочными флюидами и расплавами с низкой SiO_2 (напр. Konzett et al., 2013), реликты которых неоднократно описывались как включения в минералах кимберлитов и альпинотипных перидотитов. Генерация К-рихтерита требует особых соотношений активностей К, Na, H_2O во флюидах или расплавах. Это обуславливает его редкость в ассоциациях метасоматизированных перидотитов. Отношение К/Na в рихтерите является функцией как давления (Konzett et al., 1997; Konzett, Ulmer, 1999), так и отношения К/Na во флюиде (Zimmerman et al., 1997). Молярные значения $\text{K}/(\text{K}+\text{Na})$ для К-рихтерита обычно находятся в диапазоне от 0.5 до 1.0 (Aoki, 1975; Fitzpayne et al., 2018).

Реакции образования являются одним из ключевых объектов экспериментальных исследований. Большинство лабораторных данных посвящённых генерации флогопита и К-рихтерита при участии водно-солевых флюидов – немногочисленны и не позволяют выявить закономерности вариаций компонентного состава сосуществующих минералов в зависимости от концентрации (активности) щелочных компонентов флюида. Для решения данной задачи нами были ранее исследованы системы пироп-энстатит, гроссуляр-пироп-энстатит, кноррингит-пироп-энстатит в присутствии флюида H_2O -KCl (Лиманов и др., 2020), а также реакция образования К-рихтерита (5) в системе энстатит-диопсид-К-Na-флюид при параметрах верхней мантии (Limanov et al., 2024). Процесс флогопитизации в упомянутых системах сопровождался разложением граната и ортопироксена, а также изменением компонентного состава сосуществующих минералов. Среди прочего было установлено, что при небольших концентрациях KCl во флюиде кальциевость и хромистость граната возрастали. Высоко калиевые же флюиды, наоборот, приводили к снижению обеих компонент вплоть до полного разложения граната. Изначальное увеличение гроссуляровой и кноррингитовой составляющих граната при малых степенях метасоматоза может объясняться преобладанием реакции (2) над реакциями (3) и (4). Эти результаты побудили к исследованию многокомпонентной системы, включающей в себя как гроссуляровый, так и кноррингитовый компоненты граната. Было проведено экспериментальное исследование системы гроссуляр-кноррингит-пироп-энстатит в присутствии флюида H_2O -KCl при 3 ГПа и 900 °С с целью выявления закономерностей совместных вариаций содержаний Са и Сг в гранате в ходе реакции флогопитизации в зависимости от концентрации калиевого компонента во флюиде.

Методика

В качестве стартовых составов использовались высокореакционные гелевые смеси пироба, гроссуляра, кноррингита, в соотношении 70:10:20 соответственно, синтетического брусита и кварца в расчёте на $\text{MgSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. В них добавлялся KCl в соответствии с необходимым во флюиде X_{KCl} . Стартовые составы получались путём смешивания в определённых пропорциях исходных смесей в агатовой ступке под слоем этилового спирта, что исключало контакт вещества с воздухом, а их тщательное перетирание в течение часа обеспечивало высокую степень их гомогенности. Полученные составы сушились в печи при 100 °С, а затем закладывались в заранее подготовленные Pt–Rh ампулы чечевицеобразной формы. Герметически заваренные ампулы помещались в экспериментальные ячейки из литографского камня с графитовым нагревателем. Эксперимент проводился с помощью аппарата высокого давления «наковальня с лункой» НЛ-40 при 3 ГПа и 900 °С в течение 6 часов. Погрешности определения давления и температуры ± 0.05 ГПа и ± 20 °С, соответственно. Составы относительно гомогенных идиоморфных экспериментальных кристаллов принимались в качестве равновесных. Химический состав продуктов опытов устанавливался посредством рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА), оснащенного аналитической системой INCA Energy 450. Закалочные агрегаты снимались по площади 20×20 мкм, по 10–15 анализов на фазу. Вся работа была выполнена в институте экспериментальной минералогии РАН.

Результаты экспериментов

Фазовый состав продуктов экспериментов и химический состав минералов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Продукты опытов

Table 1. Products of experimen

X_{KCl}	Фазовый состав продуктов опыта
0	Grт + Opx + L
0.05	Grт + Opx + L
0.1	Grт + Opx + Phl + L
0.2	Phl + Opx + L
0.4	Phl + Opx + L

Таблица 2. Представительные анализы фаз при $X_{\text{KCl}} = 0.1$

Table 2. Representative phase analyses at $X_{\text{KCl}} = 0.1$

Фаза	SiO ₂ мас. %	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Сум.
Grт	43.00	20.62	4.24	19.26	12.53	–	99.65
Opx	55.13	7.70	2.69	33.62	0.60	–	99.74
Phl	44.29	16.03	4.03	22.72	0.37	9.42	96.86
L	58.11	8.18	2.87	28.00	1.93	0.90	100
Формульные единицы							
	Si	Al	Cr	Mg	Ca	K	Сум. кат.
Grт	3.05	1.72	0.24	2.04	0.95	–	8.00
Opx	1.88	0.31	0.07	1.71	0.02	–	4.00
Phl	3.15	1.34	0.23	2.41	0.03	0.84	8.00
L	–	–	–	–	–	–	–

При $X_{\text{KCl}} = 0$ в системе стабильна ассоциация граната и ортопироксена (рис. 1 а).

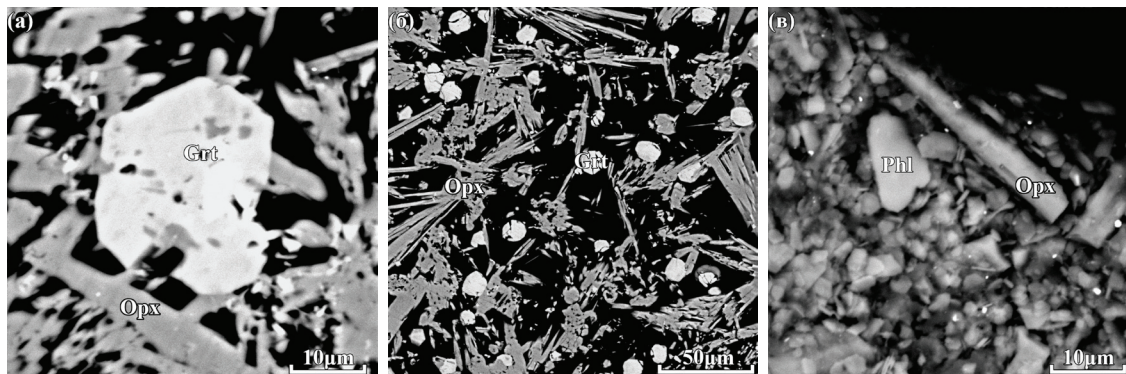


Рис. 1. Фотографии в отражённых электронах: а) $X_{\text{KCl}} = 0$, ассоциация граната, ортопироксена и расплава. Тёмные включения в гранате являются вкраплениями ортопироксена; б) $X_{\text{KCl}} = 0.05$; в) $X_{\text{KCl}} = 0.2$, вытянутые призматические кристаллы ортопироксена сосуществующие с флогопитом.

Fig. 1. Photographs in reflected electrons: а) $X_{\text{KCl}} = 0$, association of garnet, orthopyroxene and melt. The dark inclusions in the garnet are inclusions of orthopyroxene; б) $X_{\text{KCl}} = 0.05$; в) $X_{\text{KCl}} = 0.2$, elongated prismatic crystals of orthopyroxene coexisting with phlogopite.

При $X_{\text{KCl}} = 0.05$ флогопит ещё не образуется, а К накапливается в закалочных продуктах расплава, что присутствуют во всех экспериментальных образцах (рис. 1 б). Флогопит начинает формироваться с $X_{\text{KCl}} = 0.1$. С появлением флогопита (рис. 1 в), а также при дальнейшем увеличении концентрации КCl во флюиде, происходит разложение граната, согласно реакции (1). В интервале $X_{\text{KCl}} = 0-0.1$ кальциевость граната незначительно возрастает, подобно тому, как она возрастала в системе гроссуляр-пироп-энстатит (Лиманов и др., 2020). Состав граната смещается в сторону верлитовых аналогов (рис. 2 а).

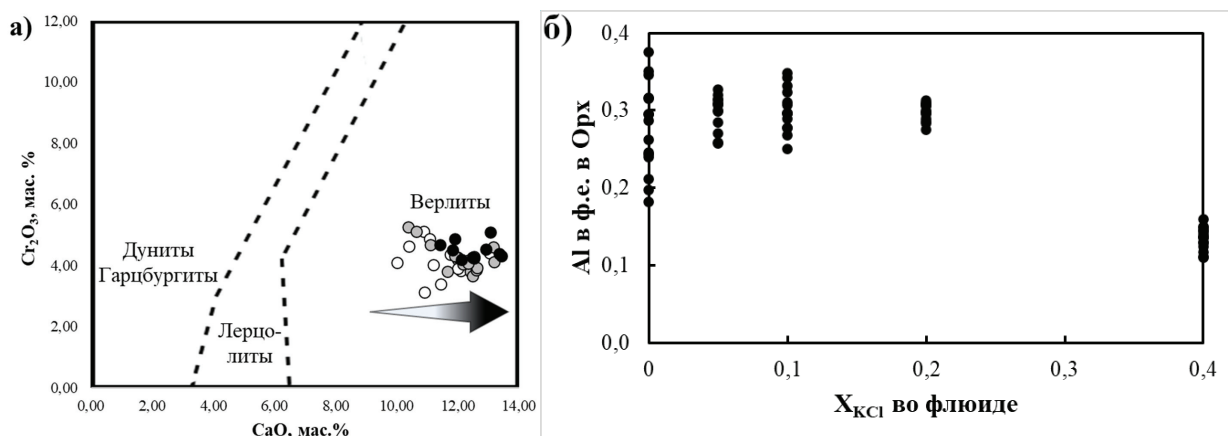
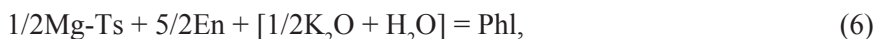


Рис. 2. а) Диаграмма $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, демонстрирующая составы гранатов в продуктах опытов. Белые точки – $X_{\text{KCl}} = 0$, серые – $X_{\text{KCl}} = 0.05$, чёрные – $X_{\text{KCl}} = 0.1$; б) график зависимости содержания алюминия в ортопироксене от X_{KCl} во флюиде.

Fig. 2. a) $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ diagram showing the composition of garnets in the experimental products. White dots – $X_{\text{KCl}} = 0$, gray – $X_{\text{KCl}} = 0.05$, black – $X_{\text{KCl}} = 0.1$; b) Graph of the dependence of aluminum content in orthopyroxene on X_{KCl} in the fluid.

Разложение ортопироксена сопровождается снижением в нём Al_2O_3 (рис. 2 б) согласно реакции:



где Mg-Ts – Mg-молекула Чермака $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$.

По всей видимости, ортопироксен становится основным концентратором Cr_2O_3 , содержание которого сохраняется на одной и той же отметке во всех образцах (~ 3 масс. %). В противовес ортопироксену, флогопит теряет Cr_2O_3 , но аккумулирует хлор с увеличением концентрации KCl во флюиде (рис. 3, а и б соответственно).

Из литературных данных известно, что в гранатах из ксенолитов в ряде гранатовый гарц-

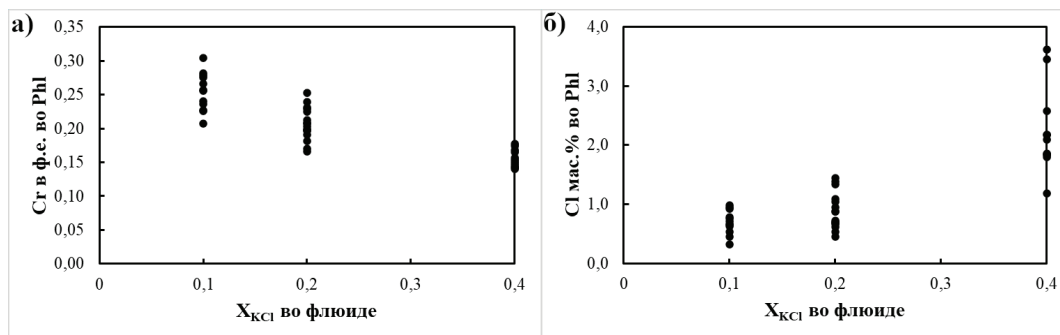


Рис. 3. Графики изменения содержания а) хрома, б) хлора во флогопите, в зависимости от активности щелочных компонентов в системе.

Fig. 3. Graphs of changes in the content of a) chromium, b) chlorine in phlogopite, depending on the activity of alkaline components in the system.

бургит – гранатовый гарцбургит с небольшим количеством флогопита – гранат-флогопитовый перидотит, имеется тенденция к росту CaO , но она сопровождается уменьшением количества Cr_2O_3 (van Achterbergh et al., 2001), а в ряде гранат-флогопитовый перидотит – флогопитовый перидотит – флогопит-К-рихтеритовый перидотит наблюдается уменьшение Al_2O_3 у целого ряда минералов, а не только у ортопироксена (Erlank et al., 1986), что соответствует полученным результатам.

С целью сопоставления полученных в экспериментах закономерностей с природными данными и поиск соответствующих реакций мантийного метасоматоза минеральных взаимоотношений и закономерностей, исследованы образцы метасоматизированных ксенолитов из тр. Весселтон,

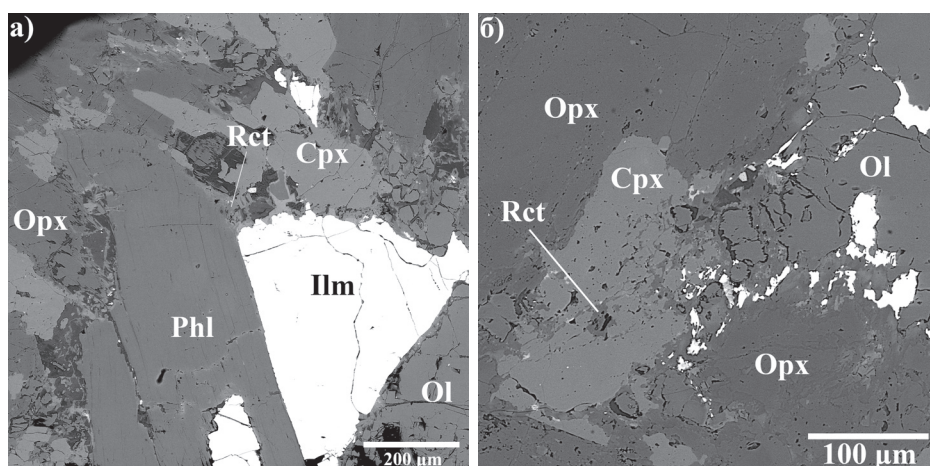


Рис. 4. Фотоизображение ильменитового пироксенита JJ61447 в отражённых электронах.

Fig. 4. Photo image of ilmenite pyroxenite JJ61447 in reflected electrons.

Южная Африка. Образцы представляют собой преимущественно метасоматизированные пироксениты, различающиеся по типу и количеству вторичных и акцессорных минералов. Отсутствие граната и шпинели в этих образцах может быть обусловлено их разложением в ходе взаимодействия с щелочными флюидами и расплавами, как в ходе мантийного метасоматоза, так и в ходе более позднего воздействия кимберлитовой магмы. Наиболее представительным образцом является ильменитовый пироксенит JJ61447, содержащий как флогопит, так и К-рихтерит (рис. 4, а и б).

Пироксенит обладает гипидиоморфнозернистой структурой, массивной текстурой, сложен преимущественно клинопироксеном (55–60 об. %), ортопироксеном (5–10 об. %) и ильменитом (10–15 об. %). Среди акцессорных минералов присутствуют оливин (2–5 %), флогопит (1–2 %), К-рихтерит (> 1 %), и различные сульфиды. Образование флогопита по реакции (1) требует наличия глинозёмистых фаз, таких как гранат или шпинель, которые могли присутствовать в изначальном мантийном перидотите. Дальнейшие изменения по реакции (5) могли привести к образованию К-рихтерита, чьё небольшое количество лишний раз подчёркивает специфичность условий его образования. К-рихтериты с подобным составом можно встретить как в лампроитах (для которых характерны более натровые вариации), так и в метасоматизированных перидотитах (таблица 3).

Таблица 3. Сравнение К-рихтерита образца JJ61447 с литературными аналогами из лампроита (Wagner, Velde, 1986) и перидотита (Erlank, 1973)

Table 3. Comparison of K-richterite sample JJ61447 with literary analogues from lamproite (Wagner and Velde, 1986) and peridotite (Erlank, 1973)

	Лампроит	Перидотит	JJ61447
SiO ₂	52.89	55.60	55.38
TiO ₂	5.14	0.88	2.43
Al ₂ O ₃	0.41	0.44	0.27
Cr ₂ O ₃	0.00	0.15	0.12
FeO	4.51	4.52	3.46
MnO	0.00	0.03	0.19
MgO	18.65	21.43	19.45
CaO	6.68	5.81	6.53
Na ₂ O	4.24	4.04	4.53
K ₂ O	3.64	4.88	4.00
Сумма	96.16	97.78	96.61

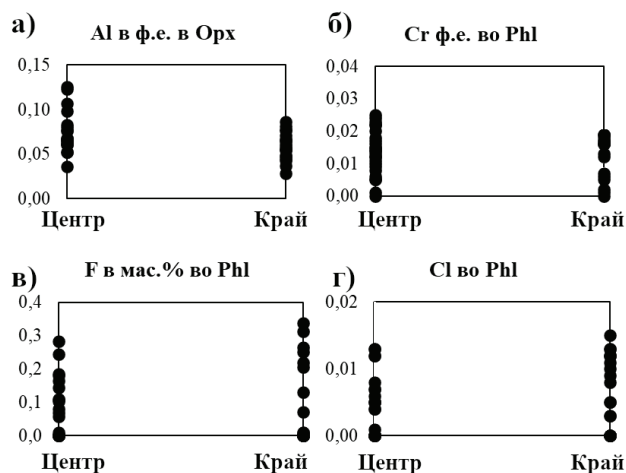


Рис. 5. Упрощённые графики изменения содержания а) Al в ф.е. в Оpx, б) Cr ф.е. во Phl, в) F в мас.%, г) Cl во Phl, от центра к краю зерна в метасоматизированном ильменитовом пироксените 77633.

Fig. 5. Simplified graphs of changes in the content of а) Al in f.e. in Opx, б) Cr f.e. in Phl, в) F in wt.%, г) Cl in Phl, from the center to the edge of the grain in metasomatized ilmenite pyroxenite 77633.

Соотношения калиевой или натровой составляющих в амфиболе напрямую зависит от отношения K/Na в равновесном флюиде.

В образце JJ61447, а также в пироксените 77633 наблюдается уменьшение количества алюминия в ортопироксене от центра к краю минерала, что соответствует установленному ранее эффекту в экспериментах, протекающего в ходе реакции (6). Краевые зоны флогопита обладают повышенным содержанием хлора и фтора, относительно центра, а также меньшим содержанием Cr_2O_3 (рис. 5, а–г).

Минеральные ассоциации и закономерности изменения состава минералов в исследованных ксенолитах полностью соответствуют модельным реакциям и полученным в эксперименте результатам.

Выводы

Реакции образования новых минералов, схематично демонстрируя протекающие в системе процессы, не дают информации о закономерностях изменения компонентного состава изначальных и конечных минералов. Данные закономерности были раскрыты нами в ходе эксперимента, а именно: 1) увеличение количества флогопита напрямую влияет на степень сохранения и состав изначальных граната и ортопироксена; 2) с увеличением активности щелочных компонентов происходит снижение количества алюминия в ортопироксене, состав граната смещается в сторону составов, характерных для верлитов; 3) флогопит становится главным аккумулятором Cl и F, концентрация которых возрастает в минерале с ростом активности щелочных компонентов. Накопление хлора во флогопите имеет особое место в мантийных процессах, так как наличие галогенов в гранатовых лерцолитах может быть связано с растворением флогопита в родоначальной магме (Smith et al., 1981). Установленные закономерности соответствуют полученным ранее результатам (Лиманов и др., 2020) и имеют подтверждение в природных данных. Полученные закономерные вариации состава граната и ортопироксена, сосуществующих с флогопитом, являются индикаторами различных этапов метасоматоза мантии, и могут быть использованы при оценке условий образования флогопита.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-27-00065, <https://rscf.ru/project/23-27-00065>.

Литература

1. Лиманов Е. В., Бутвина В. Г., Сафонов О. Г., Ван К. В., Аранович Л. Я. Образование флогопита в системе ортопироксен–гранат в присутствии флюида H_2O –KCl в приложении к процессам мантийного метасоматоза // ДАН. Т. 494. № 1. 2020. С. 60–65. <https://doi.org/10.31857/S268673972009011X>.

2. Сафонов О. Г., Бутвина В. Г. Взаимодействие модельного перидотита с флюидом $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$: эксперимент при давлении 1.9 ГПа и его приложение к процессам верхнемагматического метасоматоза // *Петрология*. 2013. Т. 21. № 6. С. 654–672. <https://doi.org/10.7868/S0869590313060071>.
3. Сафонов О. Г., Бутвина В. Г. Реакции – индикаторы активности К и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование // *Геохимия*. 2016. Т. 10. С. 893–908. <https://doi.org/10.7868/S0016752516100101>.
5. Сафонов О. Г., Бутвина В. Г., Лиманов Е. В., Косова С. А. Минеральные индикаторы реакций с участием солевых компонентов флюидов в глубокой литосфере // *Петрология*. 2019. Т. 27. №5. С. 525–556. <https://doi.org/10.31857/S0869-5903275525-556>.
6. Сокол А. Г., Крук А. Н., Чеботарев Д. А., Пальянов Ю. Н., Соболев Н. В. Условия образования флогопита при взаимодействии карбонатитовых расплавов с перидотитами субкратонной литосферы // *ДАН*. 2015. Т. 462. № 6. С. 696–700. <https://doi.org/10.7868/S0869565215180218>.
7. van Achterbergh E., Griffin W. L., Stiefenhofer J. Metasomatism in mantle xenoliths from the Letlhakane kimberlites: estimation of element fluxes // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2001. V. 141. P. 397–414. <https://doi.org/10.1007/s004100000236>.
8. Aoki K. Origin of phlogopite and potassic richterite bearing peridotite xenoliths from South Africa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1975. V. 53. No 3. P. 145–156. <https://doi.org/10.1007/bf00372601>.
9. Edgar A. D., Arima M. Experimental studies on K metasomatism of a model pyrolite mantle and their bearing on the genesis of uitrapotassic magmas // *Petrology: Igneous and Metamorphic Rocks: Proceedings of the 27th International Geological Congress*. 1984. V. 9. P. 509–541. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(92\)90007-L](https://doi.org/10.1016/0024-4937(92)90007-L).
11. Erlank A. J., Waters F. G., Haggerty S. E., & Hawkesworth C. J. Characterisation of metasomatic processes in peridotite nodules contained in kimberlite // *International Kimberlite Conference: Extended Abstracts*. 1986. V. 4. No 1. P. 232 – 234. <https://doi.org/10.29173/ikc1127>.
12. Erlank A. J., Waters F. G., Hawkesworth C. J., Haggerty S. E., Allsopp H. L., Rickard R. S., Menzies M. A. Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa. *Mantle metasomatism*, Academic Press. 1987. P. 221–311.
13. Fitzpayne A., Giuliani A., Hergt J., Phillips D., Janney P. New geochemical constraints on the origins of MARID and PIC rocks: Implications for mantle metasomatism and mantle-derived potassic magmatism // *Lithos*. 2018. V. 318–319. P. 478–493. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.08.036>.
14. Kushiro I., Aoki K. Origin of some eclogite inclusions in kimberlite // *American Mineralogist*. 1968. V. 53. P. 1347–1367.
15. Konzett J., Fei Y.W. Transport and storage of potassium in the Earth's upper mantle and transition zone: An experimental study to 23 GPa in simplified and natural bulk compositions // *Journal of Petrology*. 2000. V. 41. No 4. P. 583–603. <https://doi.org/10.1093/petrology/41.4.583>.
16. Konzett J., Sweeney R. J., Thompson A. B., Ulmer P. Potassium amphibole stability in the upper mantle: an experimental study in a peralkaline KNCMASH system to 8.5 GPa // *Journal of Petrology*. 1997. V. 38. No 5. P. 537–568. <https://doi.org/10.1093/petroj/38.5.537>.
17. Konzett J., Ulmer P. The stability of hydrous potassic phases in lherzolitic mantle – an experimental study to 9.5 GPa in simplified and natural bulk compositions // *Journal of Petrology*. 1999. V. 40. No 4. P. 629–652. <https://doi.org/10.1093/petroj/40.4.629>.
18. Konzett J., Wirth R., Hauzenberger Ch., Whitehouse M. Two episodes of fluid migration in the Kaapvaal Craton lithospheric mantle associated with Cretaceous kimberlite activity: Evidence from a harzburgite containing a unique assemblage of metasomatic zirconium-phases // *Lithos*. 2013. V. 182–183. P. 165–184. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.10.005>.
19. Limanov E. V., Butvina V. G., Safonov O. G., Spivak A. V., Van K. V., Vorobey S. S. Formation of richterite in the presence of $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ fluid: implications for the process of mantle metasomatism // *Geochemistry*. 2024. V. 62. No 4. P. 356–365. <https://doi.org/10.1134/S001670292370012>.
20. O'Reilly S. Y., Griffin W. L. *Metasomatism and the chemical transformation of rock*. Springer: Berlin-Heidelberg. 2013. P. 471–533. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-28394-9>.
21. Safonov O. G., Butvina V. G., Limanov E. V. Phlogopite-forming reactions as indicators of metasomatism in the lithospheric mantle // *Minerals*. 2019. V. 9. No 11. P. 685–703. <https://doi.org/10.3390/min9110685>.
22. Schulze D. J. Low-Ca garnet harzburgites from Kimberley, South Africa: Abundance and bearing on the structure and evolution of the lithosphere // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 1995. V. 100. No B 7. P. 12513–12526. <https://doi.org/10.1029/95JB00029>.
23. Smith J. V., Delaney J. S., Hervig, R. L., & Dawson J. B. Storage of F and Cl in the upper mantle: geochemical implications // *Lithos*. 1981. V. 14. No 2. P. 133 – 147. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(81\)90050-5](https://doi.org/10.1016/0024-4937(81)90050-5).
24. Wagner C., Velde D. The mineralogy of K-richterite bearing lamproites // *American Mineralogist*. 1986. V. 71. No 1–2. P. 17–37.
25. Zimmermann R., Gottschalk M., Heinrich W., Franz G. Experimental Na-K distribution between amphiboles and aqueous chloride solutions, and a mixing model along the richterite-K-richterite join // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1997. V. 126. No 3. P. 252–264. <https://doi.org/10.1007/s004100050248>.