

К вопросу о возможных источниках CO₂ при высокотемпературном метаморфизме в континентальной коре. I. Экспериментальное исследование частичного плавления графитсодержащего гранат-двуслюдяного сланца при 500 МПа и 900 °С

Ходоревская Л. И.^{ORCID}, Сафонов О. Г.^{ORCID}, Спивак А. В.^{ORCID}, Косова С. А.

Институт экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка, khodorevskaya@mail.ru

Аннотация. Статья представляет результаты экспериментов по частичному плавлению безплагиоклазового гранат-двуслюдяного (с Qtz, Ap, Ilm) сланца, содержащего 4 мас. % H₂O, в присутствии 0–20 мас. % графита при давлении 500 МПа и температуре 900 °С. Продукты экспериментов включают как исходные минералы (кварц, гранат, апатит, ильменит), так и новообразованные продукты реакций перитектического плавления: расплав, калиевый полевой шпат, шпинель, жедрит и силлиманит. Уменьшение отношения Fe³⁺/(Fe³⁺ + Fe²⁺) в Fe-Mg минералах с увеличением содержания графита отражает усиление восстановительных условий. Кислород, выделяющийся вследствие реакций окисления-восстановления Fe, взаимодействует с графитом, что приводит к образованию CO₂. Он частично растворяется в расплаве в виде карбонатных комплексов Ca, Mg, K и сопровождает его в виде свободной флюидной фазы. Эксперименты демонстрируют, что графитсодержащие метапелиты могут служить эффективными внутренними источниками CO₂ при высокотемпературном метаморфизме.

Ключевые слова: метапелиты, графит, расплав, углекислый флюид, включения, эксперимент.

On a possible source of CO₂ during high-grade metamorphism in the continental crust: experimental study of partial melting of graphite-bearing garnet-two-mica schist at 500 MPa and 900 °C

Khodorevskaya L. I.^{ORCID}, Safonov O. G.^{ORCID}, Spivak A. V.^{ORCID}, Kosova S. A.

D. S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, khodorevskaya@mail.ru

Abstract. The paper presents the results of experiments on the partial melting of plagioclase-free garnet-muskovite-biotite (with Qtz, Ap, Ilm) schist containing 4 wt. % H₂O in the presence of 0–20 wt. % graphite at a pressure of 500 MPa and a temperature of 900 °C. The experimental products include both the starting minerals (quartz, garnet, apatite, ilmenite) and the newly formed products of peritectic melting reactions: melt, potassium feldspar, spinel, gedrite and sillimanite. A decrease in the Fe³⁺/(Fe³⁺ + Fe²⁺) ratio in Fe-Mg minerals with an increase in graphite content reflects a strengthening in reducing conditions. Oxygen released due to Fe redox reactions interacts with graphite leading to the formation of CO₂. It partially dissolves in the melt in the form of Ca, Mg, K carbonate complexes and accompanies it as a free fluid phase. Experiments demonstrate that graphite-metapelites metapelites can serve as effective internal sources of CO₂ during high-grade metamorphism.

Keywords: metapelites, carbon, melt, fluid, inclusions, experiment.

Введение

Баланс CO₂ в континентальной коре складывается как из внешних, так и внутренних источников. Внешние источники обычно связывают с дегазацией магм, генерирующихся в верхней мантии. Внутренние источники CO₂ связаны с изначальным присутствием углеродсодержащих минералов (прежде всего, карбонаты и графит) в протолите, подвергающемуся метаморфизму. Одним из важнейших внутренних механизмов генерации CO₂ является окисление графита в породах в ходе их метаморфизма и частичного плавления. Реакция: C + O₂ = CO₂ (1) требует наличия свободного кислорода, который, однако, в крайне малых количествах существует во флюидной фазе природных систем (Hollister, 1988; Cesare et al., 2005). Необходимый для окисления графита кислород может быть получен посредством восстановления Fe³⁺ до Fe²⁺ в Fe-Mg минералах. Наряду с эти меха-

низмом активно обсуждается способ генерации CO_2 *in situ* по реакции: $2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ (2) (Touret, 1971; Whitney, 1992). Среди породообразующих минералов метаморфических пород наиболее перспективным материалом, благодаря которому возможны сопряженные реакции (1) и (2), являются слюды (особенно биотит) – ведущие концентраторы как Fe^{3+} , так и H_2O . Выделение этих компонентов при разложении или частичном плавлении слюд в широком интервале Р-Т условий позволяет провоцировать образование CO_2 в графитсодержащих породах *in situ* без влияния внешних источников.

Целенаправленные экспериментальные исследования, моделирующие вышеозначенные внутренние механизмы образования CO_2 в ходе частичного плавления пород отсутствуют. Существуют лишь единичные экспериментальные свидетельства. Например, Д. Лондон и др. (London et al., 2012) в экспериментах по взаимодействию гранитного расплава с графитсодержащим мусковит-кварцевым сланцем при 750–800 °С и 200 МПа отмечали появление CO_2 в результате окисления графита.

В данной работе исследовались процессы, сопровождающие частичное плавление гранат-двуслюдяного (+ Qz, Ar, Plm) сланца в зависимости от содержания С-О-Н компонентов во флюиде, заданных добавками графита. В такой системе состав флюидной фазы контролируется оксидом углерода, образующимися при окислении графита, тогда как вода, выделяющаяся при разложении слюд, предпочтительно растворяется в расплаве.

Экспериментальные и аналитические методы

Опыты проводились на установках высокого газового (Ar) давления с внутренним нагревом при 900 °С и 500 МПа. В вертикально расположенную золотую ампулу диаметром 3 мм и высотой 10–12 мм помещалось 25–40 мг порошка сланца, тщательно перемешанного с графитом. Минеральный и химический состав использованного сланца из зеленокаменного комплекса Гиани, Южн. Африка, приведен в работе Митяева и др. (2022). В экспериментах использовался графит из рудника Маяк (Норильское рудное поле), любезно предоставленный Э. М. Спиридоновым (МГУ). В исходную смесь опыта 13D графит не добавлялся. В опытах 14D, 15D, 17D и 16D добавка графита составляла 4.2, 10, 14 и 18.6 мас. %, соответственно. Состав флюида в опытах контролировался его равновесием с графитом. Запаянные ампулы выдерживались в режиме опытов 7 суток. Летучесть кислорода в опытах специально не контролировалась. Предполагалось, что этот параметр буферировался фазовыми ассоциациями исходной породы. После опытов твердую составляющую продуктов приклеивали эпоксидной смолой на стеклянную пластинку и полировали до толщины 0.5–2 мм. Составы минеральных фаз изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением сканирующих электронных микроскопов CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) и Tescan VEGA-II XMU, оснащенных энерго-дисперсионными спектрометрами INCA Energy 450, при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка 150–400 пА, времени набора спектра 70 сек. Сохранившиеся газовые пузыри в стеклах выявлялись в проходящем свете под поверхностью пластинок на микроскопе Nikon ECLIPSE LV100N POL. Спектры КР пузырей измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, включающей спектрометр Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70 °С детектором CCD Pixis2K и микроскоп Olympus. Использовался непрерывный твердотельный одномодовый лазер с длиной волны излучения 532 нм и диодной накачкой. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50× в пятно диаметром ~5 μm . Линия излучения лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью оптического супернотч-фильтра с оптической плотностью OD=6 и шириной полосы ~160 cm^{-1} , а интенсивность возбуждения непосредственно перед камерой высокого давления составляла ~0.7 мВт. Время накопления спектра составляло 360 сек (120 сек × 3). КР-спектры обрабатывались с помощью программных комплексов Fityk 1.3.1 и Origin2021.

Результаты экспериментов

В ходе всех экспериментов происходило частичное плавление сланца, что проявлено в продуктах опытов в наличии стекла. Исходные минералы – биотит (Bt) и мусковит (Ms) отсутствуют в продуктах опытов, однако присутствуют зерна исходных кварца (Qtz), альмандинового граната

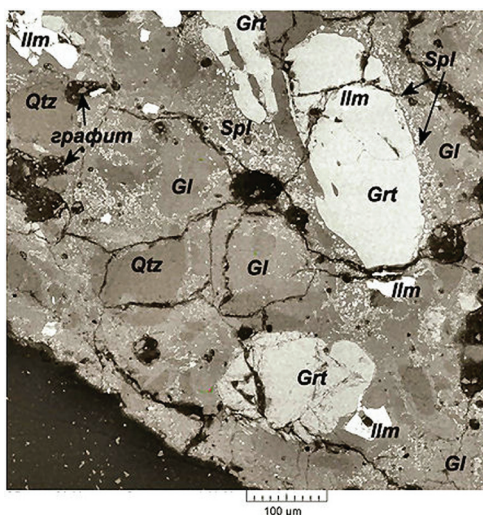


Рис. 1. BSE фотография продуктов опыта D14: цепочки новообразованной герцинит-магнетитовой шпинели вокруг граната и расплава, кварц, ильменит, скопления графита.

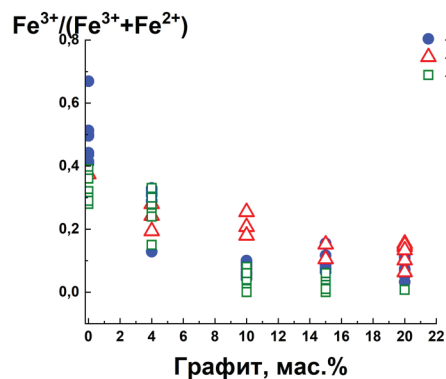
Fig. 1. BSE image of products of the run D14: chains of newly formed hercynite–magnetite spinel grains coexisting with the melt around garnet, quartz, ilmenite, graphite aggregates.

(Grt), апатита (Ap) и ильменита (Ilm) (рис. 1). В продуктах опытов с графитом хорошо видны бесформенные черные агрегаты этой фазы. В них местами присутствуют мелкие зерна новообразованных кристаллических фаз и округлые выделения стекла. Новообразованные кристаллические фазы представлены закаленным расплавом (Gl), шпинелью герцинит-магнетитового состава (Spl), силлиманитом (Sil), калиевым полевым шпатом (Kfs), ортоамфиболом (oHbl) (рис. 1).

Шпинель образует цепочки вокруг граната на его контакте с расплавом (рис. 1). Редкие мелкие удлиненные кристаллы амфибола, близкого по составу к жедриту $\text{Na}_x(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_{7-y}\text{Al}_y(\text{Si}_{8-x-y}\text{Al}_{x+y}\text{O}_{22})$ (OH, F, Cl)₂ практически отсутствуют в опытах без графита, но в продуктах опытов с 20 мас. % графита их количество значительно возрастает. Во всех Fe-Mg минералах уменьшается отношение $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$ при увеличении содержания графита в стартовых смесях (рис. 2).

Рис. 2. Вариации отношения $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$ в ильмените (1), ортоамфиболе (2) и шпинели (3) с увеличением содержания графита в исходной системе.

Fig. 2. Variations of the $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$ ratio in ilmenite (1), orthoamphibol (2) and spinel (3) with an increase in graphite content in the starting system.



Изменение отношения окисного и закисного Fe свидетельствует в пользу реакции:



Выделившийся в результате реакции O_2 окисляет графит.

Эксперименты показали, что при всех содержаниях графита расплавы в метапелите образуются за счет реакций перитектического плавления биотита, мусковита, частично кварца: $\text{Bt} + \text{Ms} + \text{Qz} \rightarrow \text{Kfs} + \text{Spl} + \text{oHbl} + \text{Sil} + \text{Gl}$. Количество расплава в продуктах опытов достигает 50–60 об. %. В стеклах присутствуют редкие пластинки Kfs и игольчатые кристаллы Sil размером до 20 мкм. Состав риолитовых расплавов варьирует в следующих пределах (мас. %): SiO_2 – 70–74, Al_2O_3 – 13–16, FeO – 0.1–1.5, MgO – 0–0.30, CaO – 0.5–1.0, Na_2O – 0.40–1.90, K_2O – 7–9 (в пересчете на 100 % без H_2O). Расплавы несут характеристики высокоглиноземистых щелочно-известковых S-гранитов и их состав в целом соответствует интервалу состава расплавов, появляющихся при плавлении двуслюдяных ассоциаций в широком интервале P-T условий (Gao et al., 2016).

С увеличением содержания графита в исходной навеске состав расплавов смещается в сторону меньших значений A/CNK и A/NK (Frost et al., 2001). При исходном содержании графита более 18 мас. % вместо щелочно-известковых расплавов появляются щелочные разности за счет стабилизации апатита, который не позволяет CaO перераспределяться в расплав, тем самым увеличивая индекс $MAL = CaO - Na_2O - K_2O$. Эти расплавы характеризуются несколько меньшим содержанием SiO_2 и показателями A/CNK и A/NK , отвечающими I-гранитам (Chappell, White, 2001; Chappell et al., 2012). Содержание воды в расплавах, оцененное как 100 – сумма оксидов, варьирует от 6 до 2–4 мас. %. Поскольку растворимость H_2O в расплавах кислого-среднего состава, образующихся при параметрах экспериментов, составляет 9–10 мас. % (McMillan, 1994), расплавы в продуктах опытов с графитом ненасыщены водой, а значит H_2O во флюидной фазе будет отсутствовать. Шпинель, жедрит, а также исходный ильменит, концентрируют в себе большую часть Fe и Mg , буферируя почти постоянное отношение $FeO/(FeO + MgO) = 0.8–0.9$ в расплавах.

КР-спектроскопия

Для выявления углеродсодержащих компонентов в стеклах, были получены их КР-спектры из продуктов опытов 14D, 15D и 17D. В диапазоне $120–4000\text{ см}^{-1}$ спектры содержат широкие полосы в областях $400–700$ и $800–1300\text{ см}^{-1}$ характерные для КР-спектров алюмосиликатных стекол (рис. 3 а). Интенсивные полосы в низкочастотной части спектра с максимума около 480 и 580 см^{-1} связаны с валентными и деформационными колебаниями связей $Si-O-Si(Al)$ (McKeown et al., 1984; McMillan et al., 1992). Широкие полосы ~ 920 и 1115 см^{-1} обусловлены колебаниями немостиковых связей в структурных группировках Q^2 и Q^3 , соответственно (McMillan, 1984; Zakaznova-Herzog et al., 2007). В КР-спектрах всех образцов присутствуют пики D (1444 см^{-1}) и G (1580 см^{-1}) неупорядоченного графита различной интенсивности (Reich, Thomsen, 2004), который мог быть захвачен из исходной навески (рис. 3 б). Кроме того, в КР-спектрах всех образцов присутствуют пики $O_2 \sim 1556\text{ см}^{-1}$, $N_2 \sim 2330\text{ см}^{-1}$, а также комбинация широких полос колебаний OH -групп $\sim 3450–3650\text{ см}^{-1}$ (Frezzotti et al., 2012).

В полученных КР-спектрах стекол из образцов 14D, 15D и 17D на фоне широких полос алюмосиликатного стекла, как правило, присутствует полоса кварца 464 см^{-1} (рис. 3 а), а так же поло-

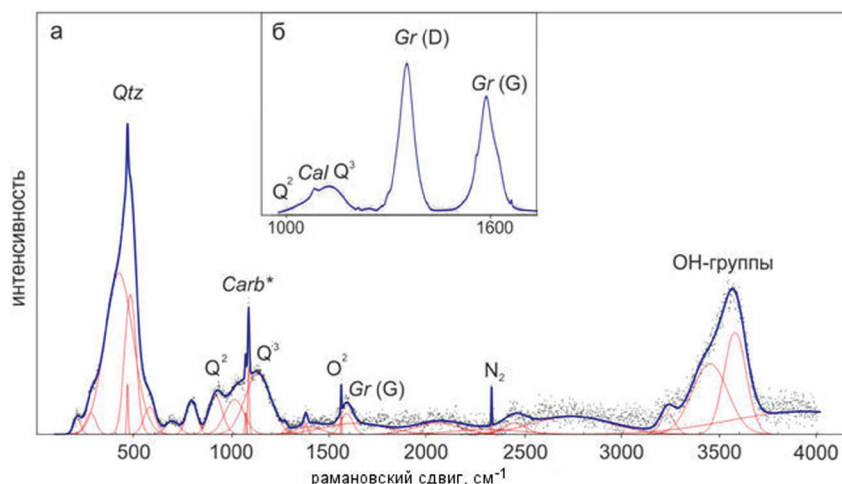


Рис. 3. (а) Представительный КР-спектр закаленного расплава из образца 14D; (б) Участок $1000–1650\text{ см}^{-1}$ – спектр закаленного расплава из образца 15D. Carb* – дуплет 1082 и 1066 см^{-1} двойного карбоната $K_2Ca(CO_3)_2$, Cal – кальцит, Gr – графит, Q^2 , Q^3 – группировки (SiO_4^{4-}) -тетраэдров различной степени полимеризации (McMillan, 1984), Gr(D), Gr(G) – полосы, характеризующие степень неупорядоченности структуры графита (Reich, Thomsen, 2004).

Fig. 3. (a) Representative Raman spectrum of quenched melt from the sample 14D; (b) Section at $1000–1650\text{ см}^{-1}$ of the Raman spectrum of quenched melt from the sample 15D. Carb* – doublet at 1082 and 1066 см^{-1} of carbonate $K_2Ca(CO_3)_2$. Cal – calcite, Gr – graphite, Q^2 , Q^3 – groups of variously polymerized (SiO_4^{4-}) -tetrahedra (McMillan, 1984), Gr(D), Gr(G) – bands characterizing the degree of disorder of the graphite structure (Reich, Thomsen, 2004).

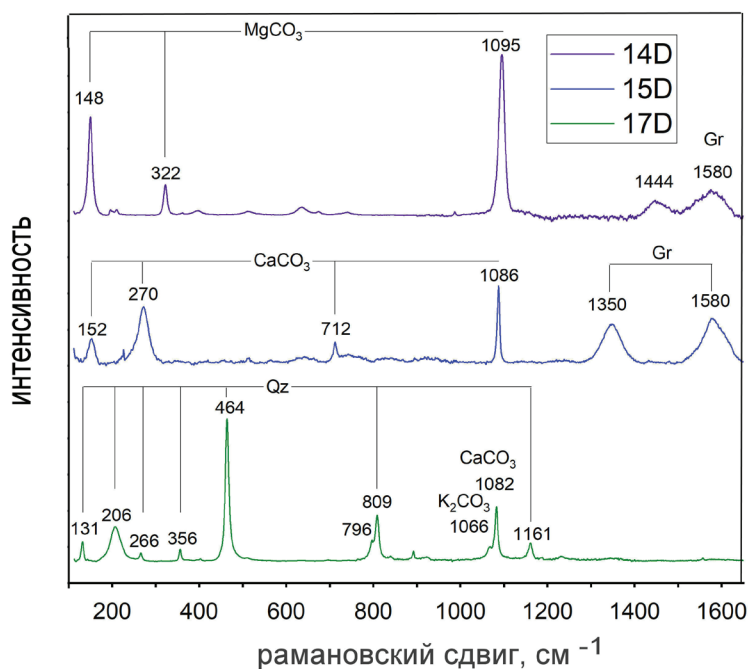


Рис. 4. КР-спектры карбонатов из образцов 14D, 15D и 17D.

Fig. 4. Raman spectra of carbonates from samples 14D, 15D and 17D.

сы 457–457 и 513–514 cm^{-1} , соответствующие полосам калиевого полевого шпата (Freeman et al., 2008). В спектрах всех образцов присутствуют полосы различной интенсивности симметричных валентных колебаний CO_3^{2-} (ν_1) (рис. 3 а, б). Кроме того, в стеклах, как правило в тесном контакте с остаточным графитом, выявлены самостоятельные карбонатные фазы (рис. 4 а, б): кальцит (основной пик $\sim 1085 \text{ cm}^{-1}$) во всех образцах, двойной карбонат $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (дуплет 1082 и 1066 cm^{-1} ; Arefiev et al., 2018) в образцах 14D и 17D, магнезит (пик $\sim 1095 \text{ cm}^{-1}$) в образце 14D. При этом признаки CO_2 в КР-спектрах стекол отсутствуют (рис. 3). Все эти данные свидетельствуют о растворении CO_2 в виде карбонатных комплексов с Ca, Mg, K.

Фотографии стекол демонстрируют как вскрытые, так и невскрытые изометричные газовые пузыри размером от 2–5 до 30 мкм (рис. 5 а, б). Очевидно, эти пузыри представляют собой флюид-

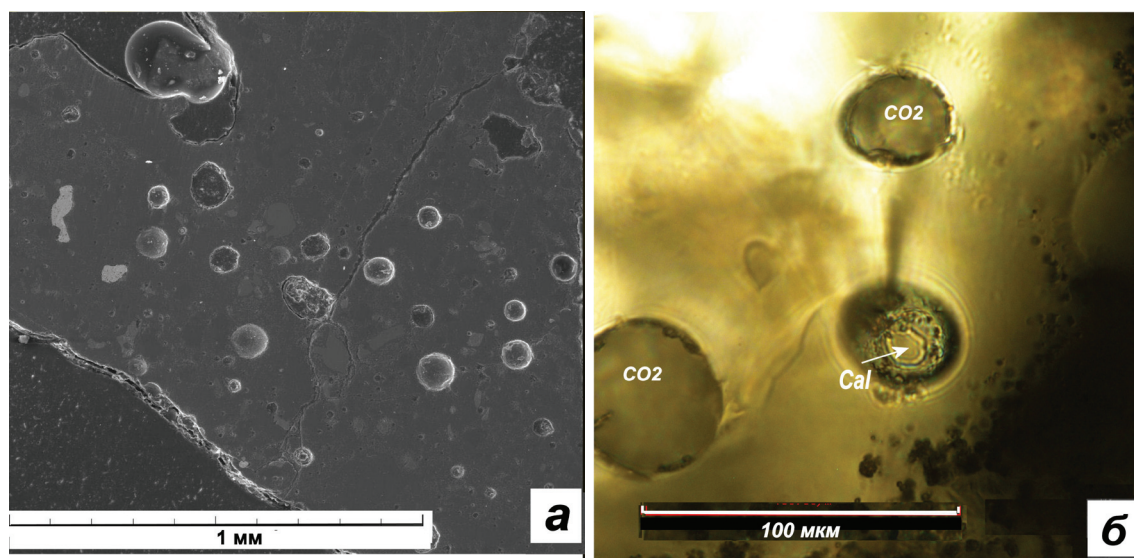


Рис. 5. Вскрытые (а) и невскрытые (б) газовые пузыри в стекле.

Fig. 5. Exposed (a) and unexposed (b) gas bubbles in the glass.

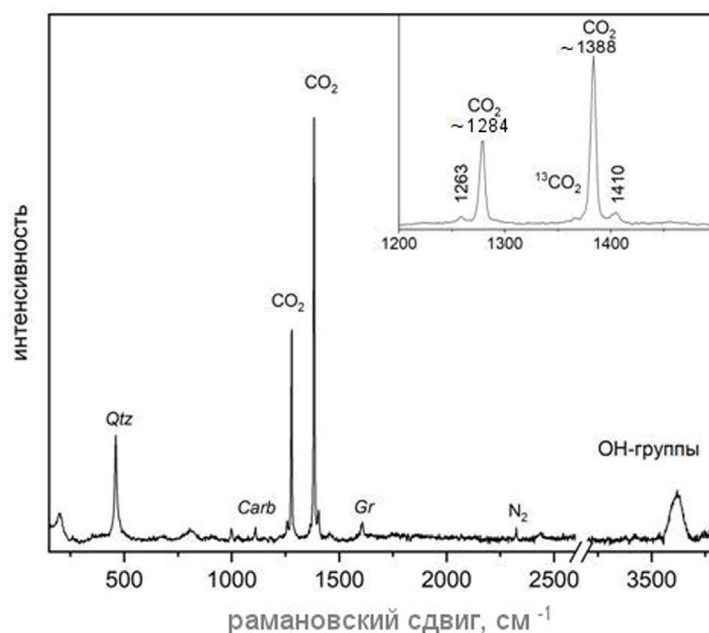


Рис. 6. КР-спектр газовых пузырей в стекле образца 14D с характеристическими пиками CO_2 – диадами Ферми.
 Fig. 6. Raman spectrum of gas bubbles in the glass of sample 14D with characteristic peaks of CO_2 – Fermi dyads.

ную фазу, сосуществующую с расплавом в ходе опытов. Невскрытые газовые пузыри в расплавах выявлены в проходящем свете лишь в опытах с небольшим содержанием (< 10 мас. % графита). Высокое содержание графита в исходных навесках приводило к сильному загрязнению стекла, которые становились непрозрачными. Невскрытые включения в таких опытах выявить не удалось.

В КР-спектре газовых пузырей в стекле из продуктов опыта 14D (рис. 6) наряду с характеристическими пиками карбонатов, N_2 , графита и групп-ОН присутствуют пики ~ 1285 и ~ 1389 см^{-1} – так называемые диады Ферми, и два симметричных слабых пика между 1263 см^{-1} и 1410 см^{-1} (так называемые горячие полосы, Dickinson et al., 1929).

Используя уравнение из работы (Wang et al., 2011) по расстоянию между пиками 1283.7 и 1388.4 см^{-1} была рассчитана плотность ρ_{CO_2} в пузырьках из образца 14D. Она составила 0.86 ± 0.03 г/см^3 , что неотличимо от плотности 0.87 г/см^3 свободного CO_2 при параметрах опытов (Шмулович, Шмонов, 1978). Этот факт свидетельствует о том, что лишь малое количество CO_2 уходило на образование карбонатных комплексов в расплавах, аккумулируясь, главным образом, в составе свободной флюидной фазы.

Обсуждение результатов

Проведенные эксперименты показали, что углеродсодержащие соединения, образующиеся в двухслюдяном сланце при добавках в него графита, содержатся как в образующемся гранитном расплаве, так и в виде флюидной фазы, захваченной расплавом в ходе опыта и частично отделенной при закалке. КР-спектры продуктов закалки расплава показали, что, вероятно, в расплавах углерод представлен главным образом карбонатными комплексами, образующимися при взаимодействии CO_2 с K, Ca, Mg в расплаве. Однако это не означает, что в условиях опытов CO_3^{2-} в расплавах был связан именно с этими катионами. Для решения вопроса о том, какие элементы и в какой пропорции образовывали комплексы с CO_2 в расплаве при параметрах опытов, необходимы специальные исследования, которые не входили в задачу данной работы. Отсутствие CO_2 в расплаве связано с низкой растворимостью этого газа в кислых расплавах (Fogel, Rutherford, 1990; Tamic et al., 2001; Ni, Keppler, 2013). С другой стороны, очевидно обилие вскрытых и нескрытых изометричных пузырей флюидной фазы, захваченной расплавом при его образовании в ходе опытов, а не растворенной в расплаве CO_2 и отделившейся при закалке. Аргументами в пользу интерпретации пузырей как флюидной фазы, сосуществовавшей с расплавом, являются их обилие, относительно большие размеры, а также плотность, аналогичная плотности свободного CO_2 при параметрах экспериментов.

На основе полученных в экспериментах расплавов и газовых пузырей можно провести интерпретацию расплавных и флюидных включений, наблюдаемых в минералах (напр. граната) гранулитов (Carvalho et al., 2019, 2020, 2023; Ferrero et al., 2021 и др.). Это свидетельствует о том, что C–O–H флюиды сохраняются во время анатексиса вплоть до условий высоких ступеней метаморфизма и анатексиса (900 °C), а не только на ранних стадиях (при 700–750 °C) частичного плавления, как представляется в некоторых исследованиях (Nicoli et al., 2022).

Заключение

Эксперименты показали, что при дегидратационном плавлении графитсодержащего метапелита при 900 °C и 500 МПа образуются ненасыщенные водой риолитовые расплавы, состав которых в зависимости от исходного содержания графита меняется от высокоглиноземистых щелочно-известковых S-гранитов до щелочных разностей с характеристиками, близкими к I-гранитам. Такая эволюция обусловлена усилением восстановительных условий с ростом содержания графита в системе, что отражается в уменьшении отношения $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$ в кристаллических продуктах перитектического плавления. Выделившийся в результате восстановления $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ кислород, взаимодействуя с графитом, образует CO_2 , который отмечается в составе газовых пузырей, а также в виде растворенных карбонатных комплексов Ca, Mg, K в расплавах. Таким образом, эксперименты показали, что в условиях гранулитовой фации метаморфизма графитсодержащие метапелиты могут служить внутренними, формирующимися *in situ*, источниками CO_2 .

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы гос. задания ИЭМ РАН № FMUF-2022-0004.

Литература

1. Митяев А. С., Сафонов О. Г., Варламов Д. А., ван Ринен Д. Д., Сердюк А. А., Аранович Л. Я. Частичное плавление бесплаггиоклазового гранат-двуслюдного метапелита как модель образования ультракалийевых кислых магм в условиях континентальной коры // ДАН. 2022. Т. 507. № 2. С. 95–103. [//doi.org/10.31857/S2686739722601703](https://doi.org/10.31857/S2686739722601703).
2. Шмулович К. И., Шмонов В. М. Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. М. Изд-во стандартов, 1978. № 3.
3. Arefiev A. V. et al. Melting and subsolidus phase relations in the system $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--MgCO}_3$ at 3 GPa // High Pressure Research. 2018. V. 38. No 4. P. 422–439. [//doi.org/10.1080/08957959.2018.1541988](https://doi.org/10.1080/08957959.2018.1541988).
4. Carvalho B. B. et al. Anatexis and fluid regime of the deep continental crust: New clues from melt and fluid inclusions in metapelitic migmatites from Ivrea Zone (NW Italy) // Journal of Metamorphic Geology. 2019. V. 37. No 7. P. 951–975. doi.org/10.1111/jmg.12463.
5. Carvalho B. B. et al. Primary CO_2 -bearing fluid inclusions in granulitic garnet usually do not survive // Earth and Planetary Science Letters. 2020. V. 536. P. 116170. doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116170.
6. Carvalho B. B., Bartoli O., Cesare B. C–O–H fluid-melt-rock interaction in graphitic granulites and problems of quantifying carbon budget in the lower continental crust // Chemical Geology. 2023. V. 631. P. 121503. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121503.
7. Chappell B. W., White A. J. R. Two contrasting granite types: 25 years later // Australian journal of earth sciences. 2001. V. 48. No 4. P. 489–499. doi.org/10.1046/j.1440-0952.2001.00882.x.
8. Chappell B. W., Bryant C. J., Wyborn D. Peraluminous I-type granites // Lithos. 2012. V. 153. P. 142–153. doi.org/10.1016/j.lithos.2012.07.008.
9. Dickinson R. G., Dillon R. T., Rasetti F. Raman spectra of polyatomic gases // Physical Review. 1929. V. 34. No 4. P. 582. doi.org/10.1103/PhysRev.34.582.
10. Ferrero S. et al. High-pressure, halogen-bearing melt preserved in ultrahigh-temperature felsic granulites of the Central Maine Terrane, Connecticut (USA) // American Mineralogist. 2021. V. 106. No 8. P. 1225–1236. doi.org/10.2138/am-2021-7690.
11. Fogel R. A., Rutherford M. J. The solubility of carbon dioxide in rhyolitic melts; a quantitative FTIR study // American Mineralogist. 1990. V. 75. No 11–12. P. 1311–1326.
12. Freeman J. J. et al. Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration // The Canadian Mineralogist. 2008. V. 46. No 6. P. 1477–1500. doi.org/10.3749/canmin.46.6.1477.
13. Frezzotti M. L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // Journal of Geochemical Exploration. 2012. V. 112. P. 1–20. doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.009.

14. Frost B. R., Barnes C.G., Collins W.J. et al. A geochemical classification for granitic rocks // *Journal of petrology*. 2001. V. 42. No 11. P. 2033–2048. doi.org/10.1093/petrology/42.11.2033.
15. Gao P., Zheng Y. F., Zhao Z. F. Experimental melts from crustal rocks: a lithochemical constraint on granite petrogenesis // *Lithos*. 2016. V. 266. P. 133–157. doi.org/10.1016/j.lithos.2016.10.005.
16. London D., VI G. B. M., Acosta-Vigil A. Experimental simulations of anatexis and assimilation involving metapelite and granitic melt // *Lithos*. 2012. V. 153. P. 292–307. doi.org/10.1016/j.lithos.2012.04.006.
17. McKeown D. A., Galeener F. L., Brown Jr G. E. Raman studies of Al coordination in silica-rich sodium aluminosilicate glasses and some related minerals // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1984. V. 68. No 2–3. P. 361–378. doi.org/10.1016/0022-3093(84)90017-6.
18. McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy // *American Mineralogist*. 1984. V. 69. No 7–8. P. 622–644.
19. McMillan P. F., Wolf G. H., Poe B. T. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses // *Chemical Geology*. 1992. V. 96. No 3–4. P. 351–366. doi.org/10.1016/0009-2541(92)90064-C.
20. McMillan P. F. Water solubility // *Rev. Mineral*. 1994. V. 30. P. 131–156. doi.org/10.1515/9781501509674-010.
21. Ni H., Keppler H. Carbon in silicate melts // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2013. V. 75. No 1. P. 251–287. doi.org/10.2138/rmg.2013.75.9.
22. Nicoli G., Borghini A., Ferrero S. The carbon budget of crustal reworking during continental collision: Clues from nanorocks and fluid inclusions // *Chemical Geology*. 2022. V. 608. P. 121025. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121025.
23. Reich S., Thomsen C. (2004). Raman spectroscopy of graphite // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London D*, VI G. B. M., Acosta-Vigil A. Experimental simulations of anatexis and assimilation involving metapelite and granitic melt // *Lithos*. 2012. V. 153. P. 292–307.
24. Tamic N., Behrens H., Holtz F. The solubility of H₂O and CO₂ in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO₂–H₂O fluid phase // *Chemical geology*. 2001. V. 174. No 1–3. P. 333–347. doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00324-7.
25. Touret J. Le facies granulite en Norvege Meridionale: II. Les inclusions fluides // *Lithos*. 1971. V. 4. No 4. P. 423–436. doi.org/10.1016/0024-4937(71)90125-3.
26. Wang X et al. Raman spectroscopic measurements of CO₂ density: Experimental calibration with high-pressure optical cell (HPOC) and fused silica capillary capsule (FSCC) with application to fluid inclusion observations // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. V. 75. No 14. P. 4080–4093. doi.org/10.1016/j.gca.2011.04.028.
27. Zakaznova-Herzog V. P., Malfait W. J., Herzog F., Halter W. E. Quantitative Raman spectroscopy: Principles and application to potassium silicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. V. 353. No 44–46. P. 4015–4028. doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.033.