

К вопросу о возможных источниках CO_2 при высокотемпературном метаморфизме в континентальной коре: II. Экспериментальное исследование частичного плавления гранат-двуслюдяного сланца с флюидами CO_2 и $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 500 МПа и 900 °С

Ходоревская Л. И. , Сафонов О. Г. , Спивак А. В. , Косова С. А., Захарченко Е. С.

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. % H_2O , в присутствии флюидов CO_2 и $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при давлении 500 МПа и температуре 900 °С, которые моделируют частичное плавление в условиях высокотемпературного метаморфизма при наличии внешнего источника CO_2 . 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. Изучены спектры КР закаленных расплавов (стекол) и газовых пузырей в них. Проведено сопоставление состава флюида в пузырях как в условиях системы с внутренним источником CO_2 – графитом в составе протолита, так и поступлением CO_2 из внешнего источника.

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

On a possible source of CO_2 during high-grade metamorphism in the continental crust: II experimental study of partial melting of graphite-bearing garnet-two-mica schist with CO_2 , $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ fluid at 500 MPa and 900 °C

Khodorevskaya L. I. , Safonov O. G. , Spivak A. V. , Kosova S. A., Zakharchenko E. S.

D. S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, 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. % H_2O in the presence of CO_2 , $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ fluid at 500 MPa and 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. The Raman spectra of melts and preserved gas inclusions in melts have been studied. The composition of the fluid in gas inclusions is compared both in a closed system (internal sources, the formation of CO_2 is associated with the presence of graphite in the protolith) and the implementation of CO_2 from external sources.

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

Взаимосвязь между активностью углекислых флюидов и гранитообразованием в областях высокотемпературного метаморфизма и анатексиса в континентальной коре подтверждается исследованиями, определяющими присутствие первичных включений, содержащих CO_2 , и сосуществование таких включений с включениями силикатных расплавов в гранатах мигматитов и гранитоидов различных комплексов (Carvalho et al., 2019, 2020, 2023; Nicoli, 2022; Ferrero et al., 2021; Gianola et al., 2021). Например, (Carvalho et al., 2019; 2020, 2023) на основе изучения включений в гранатах из трех гранулитовых комплексов (зона Ивреа (северо-запад Италии), комплекс Груф (Центральные Альпы) и гранулитовый террейн Атабаска (Канада) установили, что флюидные включения, сосуществующие в перитектическом гранате наряду с наногранитоидами, содержат как флюидную, так и твердую фазы. Во флюидной фазе наиболее распространенным компонентом является CO_2 , могут присутствовать CH_4 и N_2 в небольших количествах, H_2O не обнаружена. В ряде случаев CO_2 отмечается только во включениях наногранитоидов при отсутствии флюидной фазы. Например, в исследованиях (Borghini et al., 2020; Ferrero et al., 2021) было показано, что включения в гра-

натах из метапелитов Центрального Террейна штата Мэн (Коннектикут, США) характеризуются от полностью расплавных до кристаллических, состоящих из альбита, флогопита/биотита, осумилита, карбоната (возможно, кальцита), кварца, пироксена и редкой белой слюды.

Источниками CO_2 могут быть как мантийные магмы в основании коры (внешние источники), так графит и карбонаты в протолите (внутренние источники). В исследованиях (Ходоревская и др., статья в настоящем сборнике) было проведено экспериментальное исследование частичного плавления безплагиоклазового гранат-двуслюдяного (с Qtz, Ar, Ilm) сланца, содержащего 4 мас. % H_2O , в присутствии 0–20 мас. % графита. Было установлено, 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 разновидностей 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 .

В данной работе представлены результаты экспериментов по взаимодействию гранат-двуслюдяного сланца с флюидами CO_2 и $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 900°C и 5 кбар. Эти эксперименты моделируют взаимодействие породы с флюидом, поступающим из внешнего источника.

Техника и методика экспериментов

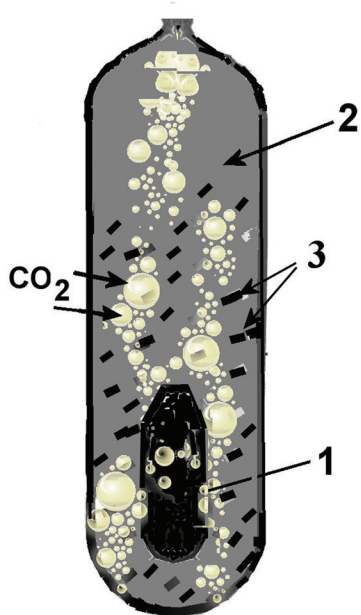


Рис. 1. Схема опыта.

1 – внутренняя ампула с навеской сланца, 2 – внешняя ампула с навеской 3 – источником CO_2 .

Fig. 1. The scheme of the experiment.

1 – internal ampoule with a schist powder, 2 – is an external ampoule with Qtz+Wol+Cal mixture or oxalic acid – 3, which are the fluid source.

Эксперименты проводились по двухампульной методике (рис. 1) на установках высокого газового давления при 900°C и 500 МПа. Во внутреннюю, вертикально расположенную ампулу диаметром 3 мм и высотой 5–10 мм помещалось 25–40 мг сланца. Минеральный состав сланца (Митяев и др., 2022): мусковит (43 %), кварц (30 %), биотит (13 %), гранат (10 %), ~1.5 % апатит и ~1.5 % ильменит. Верхняя часть ампулы сдавливалась, но не заваривалась. Во внешнюю ампулу, диаметром 5 мм и высотой 40–50 мм помещалась смесь кварца (Qtz), кальцита (Cal), волластонита (Wol) в соотношениях масс минералов, близких к стехиометрическим, либо смесь кальцита и кварца. Эта смесь минералов служила источником флюида с $X_{\text{CO}_2} = 1.0$ согласно реакции: $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$, (1), (Ogasawara et al., 1983). Кроме того, были проведены опыты по взаимодействию сланца с флюидом $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ ($X_{\text{CO}_2} = 0.5$), который задавался щавелевой кислотой по реакции $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$. Образующийся флюид (CO_2 , $\text{H}_2\text{O-CO}_2$) из внешней ампулы проникал во внутреннюю и реагировал со сланцем. Таким образом, мы принимали, что поступление флюидной фазы происходило из внешнего источника. Методики проведения экспериментов и аналитические методы исследования представлены в (Ходоревская и др., статья в настоящем сборнике).

Результаты экспериментов

В целом фазовый состав продуктов экспериментов по частичному плавлению метапелита в присутствии CO_2 и $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ (MCO_2) близок к таковому в продуктах экспериментов в системе метапелит-графит (MC), (рис. 2.) В обеих системах кварц (Qtz),

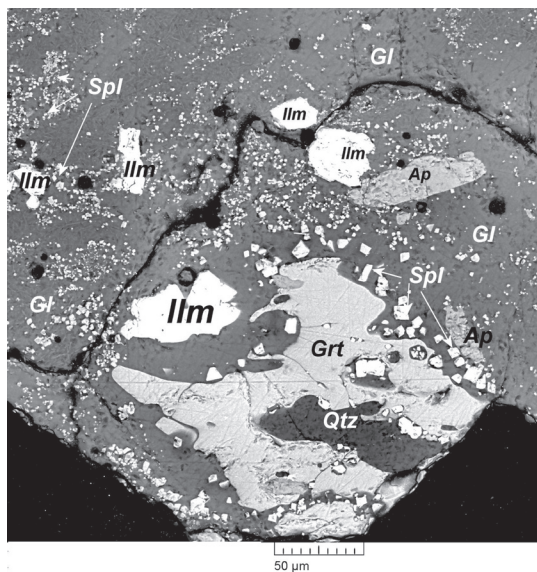


Рис. 2. Продукты опыта D18 в обратно-рассеянных электро-нах (BSE): мелкие кристаллы герцинит-магнетитовой шпинели, расплав, гранат, ильменит, кварц, апатит.

Fig. 2. BSE image of the products of the D18 experiment: small crystals of hercynite-magnetite spinel, melt, garnet, ilmenite, quartz, apatite.

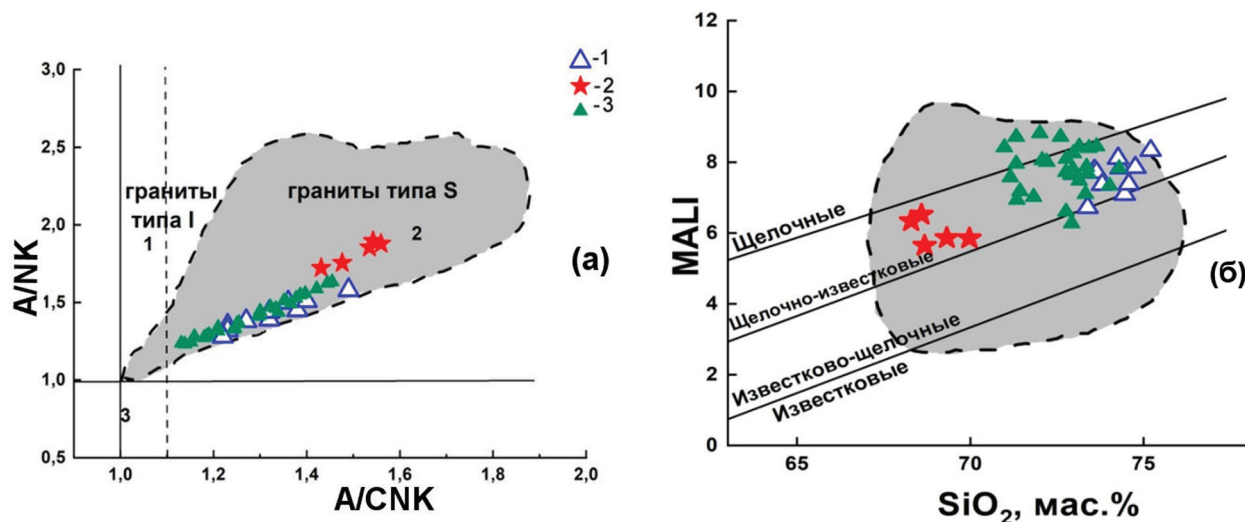


Рис. 3 а, б. Характеристики расплавов в продуктах опытов. (а) Диаграмма в координатах A/CNK и A/NK ; вертикальная сплошная линия на $A/CNK = 1.0$ разделяет поля низкоглиноземистых (1) и высокоглиноземистых (плюмазитовых) (2) гранитов (Frost et al., 2001; Clemens et al., 2011; Chappell et al., 2012); вертикальная пунктирная линия на $A/CNK = 1.1$ разделяет поля гранитов типа I и гранитов типа S (Chappell, White, 2001; Chappell et al., 2012); горизонтальная сплошная линия на $A/NK = 1.0$ разделяет поля низкоглиноземистых (1) и апатитовых (3) гранитов (Frost et al., 2001); (б) Диаграмма в координатах SiO_2 – MALI; сплошные линии, разделяющие известковые, известково-щелочные, щелочно-известковые и щелочные гранитоиды, построены в соответствии с работой Р. Фроста и др. (Frost et al., 2001). Серое поле на рисунке 3 (а, б), ооконтуренное штриховой линией, соответствует полю расплавов, полученных при плавлении различных метапелитов в интервале давлений 500–1500 МПа с участием и без участия водного флюида (Patino Douce, Johnston, 1991; Patino Douce, Harris, 1998; Pickering, Johnston, 1998; Koester et al., 2002). Условные обозначения для рисунка 3 (а, б): 1 – опыты без флюида, 2 – опыты со щавелевой кислотой, $X_{CO_2} = 0.5$, 3 – опыты с $X_{CO_2} = 1.0$.

Fig. 3 a, b. Melt characteristics in the run products. (a) The A/CNK – A/NK diagram; a vertical solid line at $A/CNK = 1.0$ separates the fields of low-alumina (1) and high-alumina (2) granites (Frost et al., 2001; Clemens et al., 2011; Chappell et al., 2012); a vertical dotted line at $A/CNK = 1.1$ separates the fields of I-type and S-type granites (Chappell, White, 2001; Chappell et al., 2012); a horizontal solid line at $A/NK = 1.0$ separates the fields of low-alumina (1) and apatite (3) granites (Frost et al., 2001); (b) A diagram in SiO_2 – MALI coordinates; solid lines separating calcareous, calcareous-alkaline, alkaline-calcareous and alkaline granitoids are constructed in accordance with the work. (Frost et al., 2001). The gray field in Fig. 3 a, b, outlined with a dashed line, corresponds to the field of melts produced in melting various metapelites in the pressure range of 500–1500 MPa with and without an aqueous fluid (Patino Douce, Johnston, 1991; Patino Douce, Harris, 1998; Pickering, Johnston, 1998; Koester et al., 2002). Symbols for Fig. 3 a, b: 1 – experiments without fluid, 2 – experiments with oxalic acid, $X_{CO_2} = 0.5$, 3 – experiments with $X_{CO_2} = 1.0$.

гранат (Grt), апатит (Ap), ильменит (Ilm) из исходного метапелита сохраняются после опытов, тогда как биотит и мусковит отсутствуют. Новообразованными фазами являются герцинит-магнетитовая шпинель (Spl), закаленный расплав (Gl), силлиманит (Sil), калиевый полевой шпат (Kfs) (рис. 1).

Количество образовавшегося в экспериментах закаленного расплава составляет 50–60 об. %. В расплаве наблюдаются редкие пластинки калиевого полевого шпата и игольчатые кристаллы силлиманита размером до 20 мкм. Гранат после опытов приобретает неровные, изъеденные края в контактах с расплавом (рис. 2). В отличие от продуктов экспериментов в системе (MC), где шпинель образует цепочки зерен вокруг реликтов граната, в системе (MCO₂) шпинель распределена более равномерно по всему объему образца. Средний состав шпинели в как опытах с X_{CO₂} = 1, так и в опытах при X_{CO₂} = 0.5 следующий: (Fe²⁺_{0.87}Mg_{0.13})(Fe³⁺_{0.70-0.90}Al_{1.3-1.1})O₄. Отношение Fe³⁺/(Fe³⁺+Fe²⁺) близкое и составляет 0.45–0.50. В ильмените отношение Fe³⁺/(Fe³⁺+Fe²⁺) составляет 0.5–0.7. Полученные в данных опытах шпинели и ильменит характеризуются более высоким отношением Fe³⁺/(Fe³⁺+Fe²⁺) по сравнению с тем же отношением в опытах без CO₂ (Ходоревская и др., статья в настоящем сборнике), что свидетельствует о более окислительных условиях в данных экспериментах.

Образующиеся расплавы являются кварц-нормативными, соотношение SiO₂–(Na₂O + K₂O) в них соответствует риолитам. Железистость расплавов FeO/(FeO + MgO) = 0.8–0.9, а отношение Na₂O/(Na₂O+K₂O) = 0.05, близкое во всех опытах. Согласно соотношениям A/CNK – A/NK и SiO₂ – MAlI (Frost et al., 2001; Clemens et al., 2011; Chappell et al., 2012) это высокоглиноземистые, щелочно-известковые и щелочные S-гранитные расплавы (рис. 3 а-б).

Как в опытах без CO₂, так и при X_{CO₂} ≈ 1, расплавы содержат 73–75 мас. % SiO₂ и 13–16 мас. % Al₂O₃ (в пересчете на безводный остаток). Однако в опытах при X_{CO₂} = 0.5 содержание SiO₂ расплаве составляет 68–70 мас. %, что определяется несколько большей степенью плавления породы в присутствии H₂O (рис. 3 б). Соответственно, в этих опытах несколько возрастает содержание Al₂O₃: от 13–15 мас. % в опытах без флюида и с флюидом X_{CO₂} = 1 до 16 ± 1 мас. % в опытах при X_{CO₂} = 0.5.

КР-спектроскопия

Закаленные расплавы

С целью выявления углеродсодержащих компонентов в расплавах были исследованы КР-спектры продуктов их закалки из опытов D19–D21 (рис. 4). Спектры в диапазоне 120–4000 см⁻¹

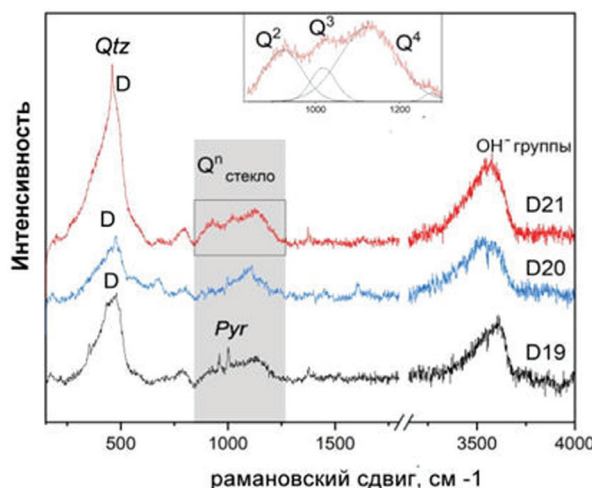


Рис. 4. Представительные КР-спектры закаленных расплавов из образцов D19, D20 и D21. Q², Q³ Q⁴ – группировки (SiO₄⁴⁻)-тетраэдров различной степени полимеризации (McMillan, 1984), D – характерные полосы силикатных стекол, Qtz – кварц, Pyr – пироксен.

Fig. 4. Representative Raman spectra of quenched melts from samples D19, D20 and D21. Q², Q³ – groups of variously polymerized (SiO₄⁴⁻)-tetrahedra (McMillan, 1984), D – characteristic bands of silicate glasses, Qtz – quartz, Pyr – pyroxene.

содержат широкие полосы в областях 400–700 и 800–1300 см^{-1} , характерные для КР-спектров алюмосиликатных стекол (рис. 4). Интенсивные полосы в низкочастотной части спектра с максимумом 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 нестиковых связей в структурных единицах Q^2 и Q^3 (McMillan, 1984, Zakaznova-Herzog et al., 2007). Кроме того, в КР-спектрах всех образцов присутствует комбинация широких полос колебаний OH^- групп $\sim 3450\text{--}3650$ см^{-1} (Frezzotti et al., 2012).

Газовые пузыри (флюидные включения) в продуктах закалки расплавов

В расплавах отмечены редкие изометричные, либо вытянутые газовые пузыри. Очевидно, эти пузыри представляют собой флюидную фазу, захваченную расплавом в ходе опытов. В КР-спектрах газовых пузырей в стекле наряду с характеристическими пиками N_2 , кварца и групп OH^- присутствуют пики $\text{CO}_2 \sim 1284.4$ и ~ 1388.8 см^{-1} – диады Ферми (рис. 5).

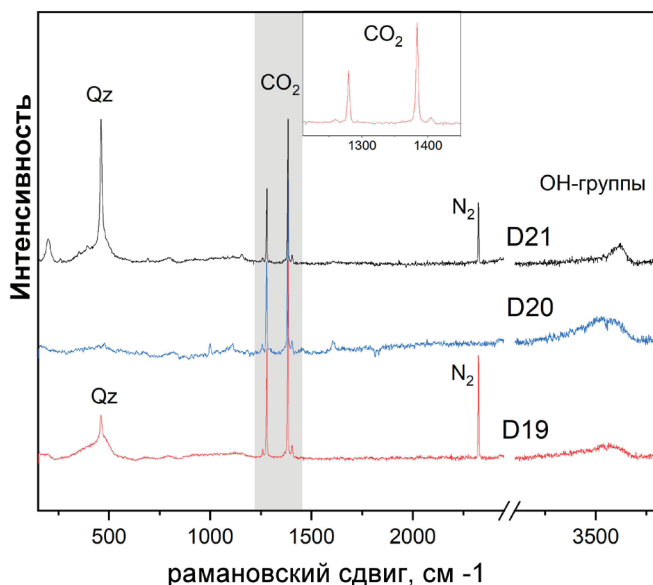


Рис. 5. КР-спектры газовых включений в закаленных стеклах образцов D19 – D21 с характеристическими пиками CO_2 — диадами Ферми.

Fig. 5. Raman spectra of gas inclusions in quenched melts of samples D19 – D21 with characteristic peaks of CO_2 — Fermi dyads.

Используя уравнение из работы (Wang et al., 2011) из расстояния между пиками была рассчитана плотность ρ_{CO_2} в газовых пузырях. Она оказалась практически одинаковой во всех образцах с исходным флюидом, представленным CO_2 , и составляла 0.68 ± 0.02 г/см³. В опытах с исходным флюидом, представленным $\text{H}_2\text{O-CO}_2$, плотность CO_2 была выше и составляла $(0.85\text{--}1.00) \pm 0.05$ г/см³.

Сравнение результатов экспериментов по частичному плавлению метапелита в условиях внутреннего и внешнего источников CO_2

Проведенные эксперименты моделируют два типа систем, которые можно условно называть «закрытой» и «открытой». Частичное плавление метапелита с графитом, входящим в состав протолита, представляет собой модель «закрытой» системы, где образование CO_2 происходит за счет внутреннего источника. Частичное плавление метапелита в присутствии флюидов $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ или CO_2 моделирует «открытую» систему с поступлением CO_2 из внешнего источника. В том и другом случаях происходит образование высокоглиноземистых ($A/\text{CNK1} > 1.1$) расплавов, состав которых соответствует известково-щелочным гранитоидам типа S. Сопутствующие перитектические фазы представлены шпинелью, калиевым полевым шпатом, силлиманитом. Различия двух систем заключаются, главным образом, в наличии углеродсодержащих компонентов в расплавах. В системе метапелит – графит (внутренние источники CO_2) углеродсодержащие соединения содержатся как в образующемся гранитном расплаве, так и в газовых пузырях, захваченных расплавом в ходе опыта и частично отделенных при закалке. В продуктах закалки расплавов присутствуют группы CO_3^{2-} и закалочные карбонатные фазы (кальцит, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, магнезит). В системе метапелит – CO_2 или метапелит – $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (внешние источники CO_2) карбонатсодержащих соединений в закаленных расплавах практически не отмечено.

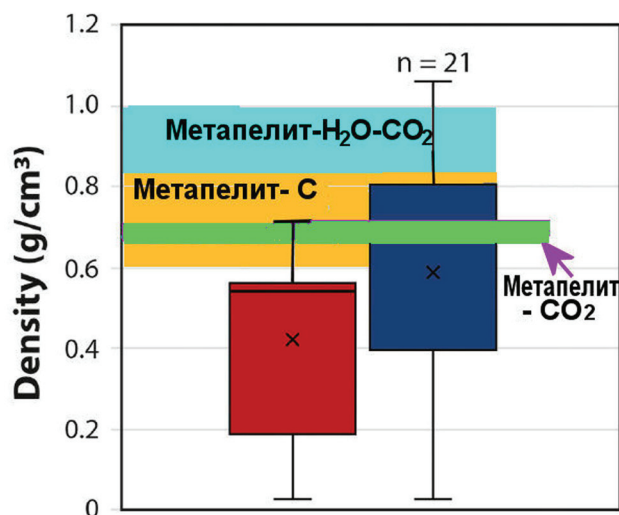


Рис. 6. Плотность флюидных включений по данным (Carvalho et al., 2023) и данным наших экспериментов для открытой и закрытой систем (желтое, голубое и зеленое поля, см. в тексте).

Fig. 6. Density of fluid inclusions according to the data by (Carvalho et al., 2023) and from our experiments for open and closed systems (yellow, blue and green fields, see text).

В КР-спектрах газовых включений в той и другой системах отмечены N_2 , группы OH^- и CO_2 . Рисунок 6 представляет собой компиляцию (Carvalho et al., 2023, рис. 6 б). По данным авторов красным цветом на рисунке показан интервал значений плотности CO_2 для природных флюидных включений, темно-синим – плотность CO_2 во включениях после их высокотемпературной гомогенизации. Желтым, бирюзовым и зеленым цветом на рисунке 6 показан интервал плотности, полученной в наших экспериментах. Во флюидных включениях в системе метапелит-графит (внутренний источник CO_2) плотность ρ_{CO_2} варьирует от 0.86 до 0.60 г/см³ (Ходоревская и др., статья в настоящем сборнике). Изменение плотности отражает тот факт, что формирование газовых пузырей происходило как при параметрах опытов, так и в закалочную стадию. Как было показано выше, близкая плотность CO_2 (0.68 ± 0.02 г/см³) установлена для газовых включений в системе метапелит – CO_2 (внешний источник CO_2). Иными словами, плотность углекислоты в составе флюидных включений не зависит от типа системы (открытой или закрытой). По данным экспериментов в открытой системе метапелит – H_2O - CO_2 плотность углекислоты в составе флюидных включений отличается более высокими значениями (рис. 6).

Выводы

Результаты экспериментов показали, что при 900 °С и 500 МПа происходит частичное плавление безплагиоклазового гранат-двуслюдяного (с Qtz, Ap, Plm) сланца как при наличии графита в составе сланца (внутренние источники CO_2 , закрытая система), так и при наличии CO_2 или CO_2 - H_2O флюида (внешние источники CO_2 , открытая система). Составы расплавов отвечают риолитам. Карбонатсодержащие расплавы были отмечены только в закрытой системе. В той и другой системах в составе газовых пузырей в расплавах отмечаются CO_2 , N_2 , группа OH^- . Полученные в экспериментах карбонатсодержащие расплавы и газовые включения свидетельствуют о том, что C–O–H флюиды сохраняются при анатексисе. Иными словами, риолитовые расплавы могут быть эффективными транспортерами CO_2 вплоть до условий высоких и ультравысоких (> 900 °С) температур, а не только на ранних стадиях (при 700–750 °С) частичного плавления, как представляется в некоторых исследованиях (Nicolì et al., 2022).

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы НИР 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 безплагиоклазового гранат-двуслюдяного метапелита как модель образования ультракалийевых кислых магм в условиях континентальной коры // ДАН. 2022. Т. 507. № 2. С. 95–103. 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. Bartoli O., Cesare B. Nanorocks: a 10-year-old story // *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*. 2020. V. 31. No 2. P. 249–257.
4. Borghini A. et al. Cryptic metasomatic agent measured in situ in Variscan mantle rocks: Melt inclusions in garnet of eclogite, Granulitgebirge, Germany // *Journal of Metamorphic Geology*. 2020. V. 38. No 3. P. 207–234. doi: 10.1111/jmg.12519.
5. 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: 10.1111/jmg.12463.
6. Carvalho B. B. et al. Primary CO₂-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.
7. 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.
8. Cesare B. et al. Immiscibility between carbonic fluids and granitic melts during crustal anatexis: a fluid and melt inclusion study in the enclaves of the Neogene Volcanic Province of SE Spain // *Chemical Geology*. 2007. V. 237. No 3–4. P. 433–449. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.07.013Get rights and content.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Gianola O. et al. Anatectic melt inclusions in ultrahigh temperature granulites // *Journal of Metamorphic Geology*. 2021. V. 39. No 3. P. 321–342. doi: 10.1111/jmg.12567.
15. Koester E. et al. Experimental melting of cordierite gneiss and the petrogenesis of syntranscurrent peraluminous granites in southern Brazil // *Journal of Petrology*. 2002. V. 43. No 8. P. 1595–1616. doi.org/10.1093/petrology/43.8.1595.
16. McKeown D. A., Galeener F. I., Brown G. E. Raman studies of Al coordination in silicic sodium aluminosilicate glasses and some related minerals. - *J. Non-Crystalline Solids*, 1984. V. 68. P. 361–378. doi.org/10.1016/0022-3093(84)90017-6.
17. 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.
18. McMillan P., Wolf G. H., Poe B. T. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. – *Chemical Geology*, 1992. V. 96. P. 351–366. doi.org/10.1016/0009-2541(92)90064-C.
19. 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.
20. Ogasawara Y. et al. Thermochemical recalculation of equilibrium for the reaction calcite plus quartz equals wollastonite plus CO₂ // *Waseda Daigaku Rikogaku Kenkyusho Hokoku/Bulletin of Science and Engineering Research Laboratory*. 1983. No 104. P. 1–8.
21. Patiño Douce A. E., Johnston A. D. Phase equilibria and melt productivity in the pelitic system: implications for the origin of peraluminous granitoids and aluminous granulites // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1991. V. 107. No 2. P. 202–218.
22. Patiño Douce A. E., Harris N. Experimental constraints on Himalayan anatexis // *Journal of petrology*. 1998. V. 39. No 4. P. 689–710.
23. Pickering J. M., Johnston D. A. Fluid-absent melting behavior of a two-mica metapelite: experimental constraints on the origin of Black Hills granite // *Journal of Petrology*. 1998. V. 39. No 10. P. 1787–1804. doi.org/10.1093/ptro/39.10.1787.
24. 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.
25. 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.