ПЛАВЛЕНИЕ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ ГЛОБАЛЬНОГО СУБДУКЦИОННОГО ОСАДКА, ОБОГАЩЕННОГО ВОДОЙ, В УСЛОВИЯХ ЗАКРЫТОЙ И ОТКРЫТОЙ СИСТЕМ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ А.Л. Перчук^{1,2}, А.А. Сердюк², Н.Г. Зиновьева¹, М.Ю. Шур¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, 119234, Москва, Ленинские горы, Россия

² Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, 142432, Черноголовка, Московской области, ул. Академика Осипьяна, 4, Россия

Фазовые отношения и плавление субдукционного осадка изучались в двух сериях высокобарных экспериментов при *P-T* параметрах 750—900 °С и 2.9 ГПа, а также с помощью термодинамического моделирования. В экспериментах использовалась химическая смесь, соответствующая по составу глобальному субдукционному осадку (GLOSS), но с повышенным содержанием воды ($H_2O = 15.52$ мас. % по сравнению с 7.29 мас. % в GLOSS). В первой серии экспериментов применялись ампулы без верхней крышки, во второй — выполненной по той же методике и при тех же *P*-*T*-*t* параметрах — закрытые (герметичные) ампулы. В продуктах опытов обеих серий отмечается хорошее согласование по Р-Т условиям плавления, присутствию в парагенезисах граната, карбоната, кианита, фазы SiO₂ и фенгита. Однако во всех опытах серии с открытыми ампулами широко развит омфацит, в том числе магматический, а в серии с закрытыми ампулами омфацит присутствует только в опыте с субсолидусными условиями (при 750 °C). Термодинамическое моделирование для состава экспериментальной смеси (H₂O-GLOSS), выполненное для условий закрытой системы, хорошо воспроизводит экспериментальные данные по водному солидусу и стабильности большинства минералов, показывая сокращение содержания омфацита при появлении расплава. Именно этот эффект, связанный с повышенным давлением водного флюида в закрытой системе, наблюдается в закрытых ампулах. Термодинамическое моделирование для состава H₂O-GLOSS также показывает возможность полного разложения карбонатов в слэбе при условиях «горячей» субдукции, но этот результат не подтверждается нашими экспериментальными данными. Поскольку в зонах субдукции процессы плавления и минерального роста контролируются мигрирующими флюидами и расплавами, представляется правильным опираться на экспериментальные результаты, полученные при использовании открытых ампул.

Субдукционный осадок, эксперимент, субдукция, плавление, термодинамическое моделирование, открытая и закрытая системы.

MELTING AND PARAGENESES OF GLOBAL SUBDUCTING WATER-ENRICHED SEDIMENT IN CLOSED AND OPEN SYSTEMS: EXPERIMENT AND THERMODYNAMIC MODELING

A.L. Perchuk, A.A. Serdyuk, N.G. Zinovieva, and M.Yu. Shur

The phase relations and melting of subducting sediment were studied in two series of high-pressure runs at 750-900 °C and 2.9 GPa and by thermodynamic modeling. In the runs we used a chemical mixture corresponding in composition to global subducting sediment (GLOSS) but enriched in water (H₂O = 15.52 wt.% as compared with 7.29 wt.% in GLOSS). The first series of runs was carried out in open capsules, and the second series was performed by the same procedure and at the same P-T-t parameters but in closed (welded) capsules. The products of the runs of both series showed agreement on the P-T conditions of melting and the presence of garnet, carbonate, kyanite, SiO₂ phase, and phengite in the parageneses. However, the products of all runs in open capsules contain omphacite, including magmatic one, whereas the products of the runs in welded capsules lack it, except for those obtained in the subsolidus run (at 750 °C). The results of thermodynamic modeling for the composition of the experimental mixture (H₂O-GLOSS) in the closed system are in agreement with the experimental data on the hydrous solidus and the stability of most minerals, showing a decrease in the content of omphacite as melt appears. This specific effect caused by the increased pressure of aqueous fluid in the closed system is observed in the welded capsules. Thermodynamic modeling for the H₂O-GLOSS composition also shows that a complete decomposition of slab carbonates under «hot» subduction conditions is possible, but this result is not confirmed by our experimental data. Since the melting and mineral growth processes in subduction zones are controlled by migrating fluids and melts, it seems correct to rely on the results of runs in open capsules.

Subducting sediment, experiment, subduction, melting, thermodynamic modeling, open and closed systems

© А.Л. Перчук[⊠], А.А. Сердюк, Н.Г. Зиновьева, М.Ю. Шур, 2020 [⊠]e-mail: alp@geol.msu.ru

введение

Магматизм, метаморфизм, метасоматоз и внутриплитные землетрясения в зонах субдукции в существенной степени контролируются водным флюидом, выделившимся при разложении водосодержащих минералов погружающихся океанических литосферных плит [Tatsumi, Eggins, 1995; Schmidt, Poli, 1998]. Значительные количества воды, а также кремния, алюминия, карбонатов, крупноионных литофильных элементов (LILE), легких редкоземельных элементов (LREE) и карбонатов, поступающих в зоны субдукции, заключены в верхнем слое океанической коры [Scambelluri, Philippot, 2001; Hermann et al., 2006; Bebout, 2007; Spandler, Pirard, 2013; Zheng, 2019]. Здесь, наряду с хемогенными и биогенными глубоководными осадками дна океана, находятся большие объемы терригенных осадков, сносимые с островных дуг или окраин континентов в желоба и аккреционные призмы. Мощности осадочных толщ и состав пород в них настолько разнообразны и меняются от одной зоны субдукции к другой [Plank, Langmuir, 1998], что нет возможности выбрать какой-либо природный осадок в качестве представительного для зон субдукции. В связи с этим, на основе статистической обработки составов, строения и мощностей толщ осадков в многочисленных зонах субдукции был получен состав среднестатистического субдукционного осадка, названный GLOSS (Global Subducting Sediment [Plank Langmuir, 1998]). Этот состав оказался очень востребован в многочисленных исследованиях, например, лля оценки легидратации и декарбонатизации в погружающихся плитах с помощью петролого-термомеханического моделирования [Gonzalez et al., 2016] и термодинамического моделирования фазовых равновесий в субдукционных осадках в закрытой и открытой системах [Kerrick, Connolly, 2001a,b; Gorman et al., 2006].

Модельный состав GLOSS применялся и в экспериментальных исследованиях (табл. 1). В частности, изучалось его плавление в присутствии графита и алмаза при 7.5—12 ГПа и 800—1600 °С [Brey et al., 2015], моделировалось его взаимодействие с мантийными субстратами при давлениях более 2.9 ГПа в широком диапазоне температур [Bulatov et al., 2014; Woodland et al., 2018; Перчук и др., 2019]. В экспериментальных исследованиях фазовых отношений и плавления использовались и более глиноземистые составы субдукционного осадка (см. табл. 1) [Hermann, Spandler, 2008; Grassi, Schmidt, 2011].

Изменения содержаний H₂O и CO₂ в субдуцирующих плитах (и осадках, в частности) — важнейшая составляющая бюджета этих летучих в зонах субдукции, они оцениваются на основе термальной структуры зон субдукции, а также экспериментальных и термодинамических данных по фазовым рав-

		Состав								
Компо-	GLOSS	SS*	H ₂ O-GLOSS **	EPSM	EPSM	DG2	AM	Na-GLOSS	K-GLOSS	K-GLOSS
нент	[Plank, Lang- muir, 1998]	[Данная и	а работа; Перчук др., 2019]	[Her Spandle	mann, er, 2008]	[Gra Schmidt	ssi, , 2011]	[Bulatov e Brey et a	et al., 2014; 1., 2015]	[Woodland et al., 2018]
SiO ₂	58.57	52.74	53.10	68.83	64.15	54.63	47.6	56.8	56.9	65.8
TiO ₂	0.62	0.57	0.57	0.67	0.63	0.63	_	0.6	0.6	0.74
Al_2O_3	11.91	10.76	10.83	14.7	13.7	20.23	22.8	11.6	11.6	11.2
Cr ₂ O ₃	< 0.01	< 0.01	< 0.01	_		_	_	_	_	0
FeO	5.21		5.03	4.67	4.35	4.86	9.2	_		_
Fe_2O_3	_	5.55	_	_		_	_	_	_	_
FeO _{общ.}	_		_	_	_	_	_	5.07	5.07	6.43
MnO	0.32	0.01	0.01	0.11	0.1	_	_	_	_	0
MgO	2.48	2.33	2.35	2.51	2.34	2.92	2	2.41	2.41	3.4
CaO	5.95	5.32	5.36	2.45	2.28	5.88	6.8	5.8	5.8	6.5
Na ₂ O	2.43	2.26	2.28	2.62	2.44	3.2	2.4	2.4	1	1.32
K ₂ O	2.04	1.71	1.72	2.94	2.74	2.21	3.6	2	3.4	4
P_2O_5	0.19	0.19	0.19	0.32	0.3	_	_	0.18	0.18	0.28
H_2O	7.29	_	15.52	_	6.8	_	1.1	6.9	6.9	6.9
CO ₂	3.01	_	3.01	_		4.5	4.8	6	5.9	5.9
Сумма	100.02	81.44	99.97	99.8	99.81	99.07	100.3	100	100	100

Таблица 1. Химические составы (мас. %) GLOSS и смесей, используемых в экспериментальных исследованиях

* РФА анализ исходной смеси, ИГЕМ РАН (аналитик А.И. Якушев). П.п.п. = 18.53 мас. %.

** Состав исходной смеси, используемый в термодинамических расчетах, полученных на основе РФА анализа (состав SS), с пересчетом на FeO и с учетом содержаний CO₂ и H₂O в навеске.

новесиям и стабильности минералов в разных литологических типах пород слэбов [Schmidt, Poli, 1998; van Keken et al., 2011].

В данной работе сравнивались экспериментальные и термодинамические данные, полученные для одного и того же состава глобального субдукционного осадка при *P-T* условиях субизобарического разогрева поверхности слэба в горячей зоне субдукции [Syracuse et al., 2010]. При моделировании учитывалось частичное плавление, оказывающее значительное влияние, как на минеральные парагенезисы, так и на содержание летучих компонентов в породе. Другой отличительной особенностью данной работы является использование разных экспериментальных методик, позволяющих сравнивать эффекты закрытых и открытых систем, минеральные парагенезисы и составы первичных расплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Субдукционный осадок. В экспериментах использовалась химическая смесь состава H₂O-GLOSS (см. табл. 1), полученная из порошков оксидов, гидроксидов и солей чистотой не менее 99 % (каталог Aldrich, sigmaaldrich.com). Исходные реагенты подбирались таким образом, чтобы, сочетая их в определенной пропорции, получить требуемый состав, соответствующий модельному GLOSS [Plank, Longmuir, 1998]. Последовательность действий при изготовлении GLOSS была следующей. Фосфор вводили в систему в виде дигидрофосфата калия KH_2PO_4 , магний — в виде сложного соединения $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$. Затем остававшееся необходимое количество CO_2 добавляли в систему в виде карбоната калия, K_2CO_3 . Недостающий до требуемого количества калий вносили в виде гидроксида калия, KOH. Вода вводилась до нужного количества сначала в виде гидроксида алюминия, $Al(OH)_3$. Остальной алюминий вводился в виде оксида Al_2O_3 . Прочие элементы добавляли в нужном количестве в виде соответствующих оксидов — SiO₂, TiO₂, FeO, MnO, CaO. Таким образом, состав используемой в экспериментах смеси по относительному содержанию всех компонентов, кроме H_2O , соответствовал модельному

GLOSS [Plank, Langmuir, 1998]. Повышенное содержание H_2O в исходной смеси (состав H_2O -GLOSS, рассчитанный на основе рентгенофлуоресцентного анализа, см. табл. 1), обусловленное сорбированием атмосферной воды (главные сорбенты NaOH и K_2CO_3), создавало благоприятные условия для протекания минеральных реакций и плавления. В некоторой степени это также соответствует природным условиям в слэбе благодаря существованию нескольких источников водного флюида, находящихся под слоем субдукционных осадков [Spandler, Pirard, 2013].

Методика эксперимента. Порошок модельного субдукционного осадка (H₂O-GLOSS, см. табл. 1) помещался в Ag₃₀Pd₇₀ ампулы длиной 3 мм и внешним диаметром 2 мм. Эксперименты проводили по двум методикам при одинаковых температурах и давлении — с герметично запаянными ампулами и с ампулами без верхних крышек. Ампулы без верхних крышек, используемые нами ранее [Perchuk et al., 2018], позволяют воспроизводить близкое к природным условиям однократное прохождение флюида (расплава) через исследуемое вещество. В противном случае флюид (расплав) остается долгое время в ампуле, поэтому возможно его как восходящее, так и нисходящее движение либо же нахождение без движения. Каждая ампула помещалась в безградиентную зону ячейки высокого давления. Строение соляной ячейки и положение в ней ампулы приводится на рис. 1. Ампула помещалась в область наименьшего температурного градиента. Во внутренней части ячейки ампула и термопара находились в спрессованном MgO.

Опыты проводили на установке типа цилиндр—поршень в ИЭМ РАН при температурах 750—900 °С и давлении 2.9 ГПа (табл. 2), что соответствует геотермам на границе кора—мантия, полученным с помощью термомеханического моделирования для горячих зон субдукции (модель D80) из работы [Syracuse et al., 2010]. Длительность опытов выбиралась в соответствии с предыдущими экспериментами, где источником флюидов (рас-



Рис. 1. Схема ячейки высокого давления.

Таблица 2.	Условия и продукты	опытов с субдукционным	осадком (H ₂ O-GLOS	S) при <i>P</i> = 2.9 ГПа
				/ 1

		Drawa waary	Фазовая ассоциация					
л≌ опыта	<i>I</i> , C	время, часы	Зона I	Зона II	Зона III			
Открытые ампулы								
ss19	750	216	Dol, Ky, SiO ₂ , Phn	Dol, SiO ₂	Grt, Omp			
ss5	800	132	Mgs, Omp, SiO ₂ , Phn	Igs, Omp, SiO ₂ , Phn Grt, Mgs, Omp, L, Ky, SiO ₂ (единая зона)				
ss17	850	144	Grt, Dol, Omp, L, Ky, SiO ₂ , Phn (единая зона)					
ss18	900	144	Grt, Dol, Omp, L (единая зона)					
			Закрытые ампулы					
ss6	750	216	Grt, Dol, Omp, Ky, SiO ₂ , Phn (единая зон	a)				
ss7	800	120	Grt, L, Dol, Ky, SiO ₂ , Phn	Grt, L (единая зона)				
ss2	850	144	Grt, Dol, L, Ky, SiO ₂ , Phn	Grt, L	L			
ss3	900	144	Grt, Dol, L, Ky, SiO ₂	Grt, L	L			

Примечание. Принятые сокращения (здесь и далее): Ank — анкерит, Arag — арагонит, Bi — биотит, Carb — карбонаты, Coe — коэсит, Cpx — клинопироксен, Dol — доломит, Grt — гранат, Kfs — калиевый полевой шпат, Ky — кианит, L — расплав (стекло), Law — лавсонит, Mgz — магнезит, Mica — белые слюды, Omp — омфацит, Opx — ортопироксен, Phn — фенгит, Q — кварц, SiO₂ — фаза SiO₂

плавов) служили сухие порошки амфиболита и глаукофанового сланца, а Grt-Cpx геотермометрия новообразованных фаз воспроизводила температуры опытов [Перчук и др., 2018; Perchuk et al., 2018]. Сведения о калибровке установки по давлению приводятся в работе [Перчук и др., 2013]. Фугитивность кислорода в опытах не контролировалась. Согласно [Patiño Douce, Harris, 1998], ячейки с графитовым нагревателем ограничивают f_{O_2} в образце между буфером FMQ и FMQ-2, что соответствует условиям, оцененным для перидотитов супрасубдукционной мантии [Foley, 2011]. Длительность опытов варьировалась от 120 до 216 ч; низкотемпературные опыты были более продолжительными, чем высокотемпературные из-за различий в кинетике минерального роста при разных температурах (см. табл. 2). Температура измерялась с помощью WRe5/20 термопары на верхнем конце ампулы.

Ампулы после опытов помещались в полистироловые шашки и полировались на алмазных кругах и пастах.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Электронно-микроскопические исследования и электронно-зондовый микроанализ минералов и стекол проводились в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ.

Химические анализы фаз были получены с помощью электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8230 с вольфрамовым термоэмиссионным катодом. Структурные взаимоотношения экспериментальных фаз изучались в режиме обратнорассеянных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Количественный микроанализ минералов с использованием пяти кристалл-дифракционных спектрометров проводился в режиме сфокусированного электронного зонда при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 20 нА. Для анализа стекол, слюд и карбонатов электронный зонд расфокусировали до 6—10 мкм. В качестве стандартов для измерения главных элементов применяли природные силикаты. Для главных элементов время накопления импульсов на пике составляло 30 с, на фоне 15 с. В этих условиях величина стандартного отклонения при измерении главных компонентов не превышала 0.9 отн. %.

Часть анализов была получена на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV с энергодисперсионным спектрометром Oxford X-MaxN с использованием тех же стандартов. Изображения в режиме обратнорассеянных электронов были сделаны при ускоряющем напряжении 20 кВ. Локальный количественный энергодисперсионный анализ фаз выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 0.7 нА. Стекла анализировались по площади, чтобы избежать потери щелочей.

Содержания главных компонентов в порошках исходных пород определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в ИГЕМ РАН на спектрометре PW-2400 производства компании Philips PW 2400.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Ввиду различий между продуктами опытов (рис. 2, см. табл. 2) фазовые отношения для каждой серии рассматриваются отдельно.





(ss6). Изображения в обратнорассеянных электронах. Для каждой ампулы показан номер опыта и температура. В открытых ампулах субдукционный осадок контактирует с периклазом (Per). Пояснения см. в тексте. Открытые ампулы: a - 900 °C (опыт ss18); $\delta - 850$ °C (ss17); e - 800 °C (ss5); z - 750 °C (ss19). Герметичные ампулы: $\partial - 900$ °C (опыт ss3); e - 850 °C (ss2); 3e - 800 °C (ss7); 3e - 750 °C

Продукты опытов в открытых ампулах. Ампулы после опытов были немного деформированы вследствие вертикального сжатия, но в целом сохранили исходную цилиндрическую форму (см. рис. 2, *a*-*г*).

Температура опытов оказала существенное влияние на пространственное распределение фаз (расплава и минералов) и минеральные парагенезисы (см. рис. 2; табл. 2). В частности, при снижении температуры равномерное распределение минералов (гранат, омфацит, карбонат) в расплаве при 900 °C сменяется вертикальной зональностью вплоть до возникновения трех зон с разными парагенезисами при 750 °C (рис. 3). При этом в продуктах всех опытов встречаются гранат, омфацит и карбонат. Рас-



Рис. 3. Фазовые ассоциации в разных зонах продуктов опытов при температурах 750–900 °С и давлении 2.9 ГПа:

a — открытые ампулы, в опытах при 850 и 900 °C зональность отсутствует (единая зона), в опыте при 800 °C наблюдается единая верхняя зона (II—III); *б* — закрытые ампулы, в опыте при 750 °C зональность отсутствует (единая зона), в опыте при 800 °C наблюдается единая верхняя зона (II—III); *б* — закрытые ампулы, в опыте при 750 °C зональность отсутствует (единая зона), в опыте при 800 °C наблюдается единая верхняя зона (II—III). В закрашенных секторах многогранников показаны минералы, находящиеся в породообразующих количествах. Сплошные линии — поля стабильности фаз (out — сторона, где минерал отсутствует) и водный солидус. Пунктирные линии — границы между зонами. Пояснения см. в тексте.

плав отсутствует лишь в самом низкотемпературном опыте; фенгит и фаза SiO_2 , наоборот, в самом высокотемпературном (900 °C). Диагностика фазы SiO_2 в этой серии экспериментов не проводилась, но ранее в продуктах опытов при тех же *P*-*T* параметрах с помощью рамановского спектрометра XPloRA (Horiba Scientific), совмещенного с конфокальным микроскопом, был установлен кварц [Perchuk et al., 2018], что соответствует экспериментальным данным [Bose, Ganguly, 1995].

Минералы в опытах при $T \ge 850$ °C растут из расплава и, как правило, имеют идиоморфные очертания (рис. 4). Стекла пористые, в узких зонах вокруг минералов поры отсутствуют (см. рис. 4). В опы-



Рис. 4. Фазовые отношения в продуктах опытов из открытых ампул при разных температурах и давлении 2.9 ГПа.

a — идиоморфные кристаллы граната и омфацита в стекле при 900 °C (опыт ss18); δ — идиоморфные кристаллы граната, омфацита и зонального карбоната в стекле при 850 °C (ss17); s — апофизы пристеночного расплава, окруженные агрегатами омфацита при 800 °C (ss5); c — агрегат идиоморфных зерен омфацита в пористом стекле при 800 °C (ss5); d — зональные кристаллы граната, омфацита и карбоната в пористом стекле при 800 °C (ss5); e — фрагмент зоны I из опыта при 750 °C (ss19). Изображения в обратнорассеянных электронах здесь и далее: минеральный состав зон показан в табл. 2 и на рис. 3.

те при 800 °C расплав находится только в верхней части ампулы, здесь он образует либо окаймленные агрегатом омфацитовых зерен узкие «заливы», начинающиеся возле стенок ампулы, либо находится в ассоциации с гранатом, омфацитом, кианитом, фенгитом, карбонатом и фазой SiO₂ (см. рис. 4).

Продукты опытов в закрытых ампулах. Закрытые ампулы оказались несколько более деформированными, чем открытые в опытах при аналогичной температуре (см. рис. 2, *д*–3). Лучше всего сохранила форму ампула в самом низкотемпературном опыте.

В продуктах опытов этой серии хорошо видна вертикальная зональность (см. рис. 2, $\partial - \infty$; 5), обусловленная, прежде всего, сегрегацией расплава в верхней части ампул. Доля расплава (стекла) при снижении температуры уменьшается вплоть до полного исчезновения при 750 °C (см. рис. 4), превышая на ~50 °C водный солидус субдукционных пелитов [Hermann, Spandler, 2008] и уступая на >50 °C карбонатизированным пелитам [Grassi, Schmidt, 2011]. В расплаве из средней зоны равномерно распределен магматический гранат. Его кристаллы, как правило, идиоморфные, часто пойкилитовые. На верхней границе этой зоны кристаллы становятся атолловыми или скелетными (рис. 6, *a*, *в*). Небольшие участки расплава сохраняются и в нижней зоне, здесь также находятся гранат, карбонат, кианит, фаза SiO₂ и фенгит (см. рис. 6, *б*, *д*, *е*). Фенгит встречается во всех опытах кроме самого высокотемпературного. В самом низкотемпературном опыте зональность в ампулах отсутствует, нет и расплава, но появляется омфацит, сосуществующий с гранатом, карбонатом, кианитом, фазой SiO₂ и фенгитом (см. рис. 4).

Таким образом, общими чертами продуктов опытов обеих серий является совпадение положений водного солидуса, поля стабильности фенгита, наличие в продуктах всех опытов карбонатов и граната. При этом мы допускаем, что часть карбонатов может являться закалочными кристаллами. Важнейшим отличием следует считать отсутствие в продуктах большинства опытов с закрытыми ампулами омфацита, широко распространенного во всех опытах с открытыми ампулами.

Составы фаз. Представительные анализы минералов приводятся в табл. 3—7. Пересчет электронно-зондовых микроанализов осуществлялся по кислородному методу с учетом трехвалентного железа (Fe³⁺) для граната и клинопироксена.

Клинопироксен встречается в продуктах всех опытов в открытых ампулах, а в закрытых ампулах только при 750 °C. Состав клинопироксена отвечает в основном омфациту ($X_{Mg} = 0.47-0.98$ и $X_{Jd} = 0.10-0.53$), но в зональных кристаллах клинопироксена (блоковая зональность) в опыте при 900 °C наблюдаются участки с параметрами состава ($X_{Mg} = 0.92-0.96$ и $X_{Jd} = 0.03-0.09$), отвечающими авгиту (рис. 7; см. табл. 3). Параметры состава омфацита в открытых ампулах имеют общую тенденцию в уве-



Рис. 5. Корреляция горизонтальной зональности в закрытых ампулах после опытов при разных температурах и давлении 2.9 ГПа:

а — 900 °С (опыт ss3), б — 850 °С (ss2), в — 800 °С (ss7). Изображения в обратнорассеянных электронах.

личении магнезиальности и снижении содержания жадеита с ростом температуры. Омфациты из закрытой ампулы при 750 °C, подобно омфацитам из аналогичного опыта с открытой ампулой при той же температуре, имеют пониженную магнезиальность $X_{Mg} = 0.40-0.47$ и повышенное содержание жадеитового минала $X_{Id} = 0.57-0.61$ (см. табл. 3; рис. 7).



Рис. 6. Фазовые отношения в продуктах опытов из закрытых ампул при разных температурах и давлении 2.9 ГПа.

a — участок зоны II с идиоморфными и атолловыми кристаллами граната в стекле на границе с зоной III при 900 °C (опыт ss3); δ — участок с гранатом, карбонатом и малопористым стеклом из зоны I на границе со стеклом из зоны II при 900 °C (ss3); e атолловые и пойкилитовые гранаты в пористом стекле из зоны II при 850 °C (ss2); e — зональные кристаллы идиоморфного карбоната и пойкилитового граната в малопористом стекле из зоны I при 850 °C (ss2); d — фазовая ассоциация без расплава в основании зоны I при 850 °C (ss2); e — фазовая ассоциация с расплавом в основании зоны I при 800 °C (ss7).

	№ опыта, <i>T</i> , °С							
Компонент	ss19, 750	ss5, 800	ss17,	850	ss18,	900	ss6, 750	
			Ампула отн	срытая			Ампула закрытая	
SiO ₂ , мас. %	55.36	53.97	54.48	54.01	54.10	53.64	53.65	
TiO ₂	0.21	0.57	0.40	0.18	0.15	0.39	0.29	
Al ₂ O ₃	13.79	15.35	11.75	8.08	3.48	8.08	14.79	
Cr ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	
FeO	5.64	7.43	2.89	3.60	4.50	3.75	8.82	
MnO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	
MgO	6.11	4.80	9.97	12.05	15.51	12.34	3.64	
CaO	10.62	9.75	15.25	17.78	20.53	18.01	7.80	
Na ₂ O	7.36	7.34	5.20	4.00	1.72	3.26	8.48	
K ₂ O	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	
Сумма	99.09	99.21	99.94	99.70	99.99	99.47	97.47	
	Кристаллохимическая формула							
О, ф. ед.	6	6	6	6	6	6	6	
Si	1.98	1.94	1.93	1.95	1.96	1.93	1.97	
Ti	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	
Al	0.58	0.65	0.49	0.34	0.15	0.34	0.64	
Cr	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.02	0.03	
Fe ²⁺	0.17	0.22	0.09	0.11	0.08	0.10	0.24	
Mn	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	
Mg	0.33	0.26	0.53	0.65	0.84	0.66	0.20	
Ca	0.41	0.38	0.58	0.69	0.80	0.70	0.31	
Na	0.51	0.51	0.36	0.28	0.12	0.23	0.60	
K	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	
X_{Mg}	0.66	0.54	0.86	0.86	0.92	0.87	0.45	
$X_{\rm Jd}$	0.51	0.51	0.36	0.24	0.06	0.21	0.57	

Таблица 3. Представительные электронно-зондовые микроанализы клинопироксена из продуктов опытов при давлении *P* = 2.9 ГПа

Примечание. Здесь и далее: н.п.о. — ниже предела обнаружения. $X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe^{2+})$ с учетом Fe³⁺. X_{Jd} — мольная доля жадеитового минала.

Гранат присутствует во всех опытах независимо от типа ампул. Его модальное содержание увеличивается с повышением температуры эксперимента. По составу гранат относится к альмандин-пиропгроссуляровому ряду твердого раствора с $X_{Mg} = 0.15 - 0.51$ и $X_{Ca} = 0.19 - 0.31$ (см. табл. 4; рис. 8) с небольшим содержанием TiO₂ (шорломитовый минал). С повышением температуры эксперимента магнезиальность граната возрастает. В зернах граната иногда наблюдается концентрическая ростовая зональность с повышением магнезиальности и снижением кальциевости от центра к краю (см. рис. 8, табл. 4).

Расплавы (стекла) присутствуют во всех опытах при температуре $T \ge 800$ °С и имеют риолитовый состав (табл. 5, рис. 9). Состав расплавов в пределах одной ампулы изменяется по SiO₂, Na₂O и K₂O в пределах 1—2 мас. % (см. рис. 9), но какой-либо зональности или закономерности в изменении состава выявить не удалось. Низкие суммы оксидов указывают на присутствие в стеклах флюида (преимущественно H₂O и, возможно, CO₂), а многочисленные пузыри (см. рис. 4, 6) — на его частичную дегазацию. В расплавах из открытых ампул наиболее низкая кремнекислотность наблюдается в опыте при 900 °С, а в опытах при 800 и 850 °С содержания SiO₂ перекрываются (см. рис. 9). Содержание SiO₂ имеет слабую выраженную отрицательную корреляцию с Na₂O и суммой оксидов щелочей (см. рис. 9, *a*, δ). В этом интервале температур составы стекол в закрытых ампулах изменяются аналогичным образом (см. рис. 9, *e*, *d*). В этих же опытах в закрытых ампулах прослеживается, отсутствующая в опытах с открытыми ампулами, небольшая положительная корреляция между SiO₂ и отношением K₂O/Na₂O (см. рис. 9, *e*). Сопоставление диаграмм показывает, что стекла в опытах с открытыми ампулами явля-



Рис. 7. Составы клинопироксенов из продуктов экспериментов обеих серий на классификационной диаграмме Jd-Quad-Aeg [Morimoto, 1988].

Пунктирные линии соединяют составы из зональных зерен; закр. — закрытые ампулы, откр. — открытые.

ются более натриевыми, чем в закрытых. В целом же экспериментальные стекла характеризуются повышенными для субдукционных магм содержаниями SiO₂ и типичными для некоторых адакитовых расплавов отношениями K₂O/Na₂O и суммы щелочей (см. рис. 9, *б*, *в*, *д*, *е*).

Карбонаты в большинстве опытов представлены железистым доломитом, магнезиальность которого при довольно выдержанной кальциевости $X_{Ca} = 0.50 - 0.58$ варьирует в диапазоне $X_{Mg} = 0.56 - 0.84$ для открытых ампул и $X_{Mg} = 0.53 - 0.75$ для закрытых (см. табл. 6). С понижением температуры магнезиальность уменьшается. Лишь в открытой ампуле из опыта при 800 °C образуется не доломит, а железистый магнезит с параметрами состава $X_{Mg} = 0.69 - 0.77$, $X_{Ca} = 0.05 - 0.11$.



Рис. 8. Составы гранатов из продуктов опытов на диаграмме Prp—Grs—(Alm + Sps):

а — открытые ампулы; *б* — закрытые ампулы. Стрелками показаны изменения состава от центра (ц) к краю (к) в одном зерне.

		№ опыта, <i>T</i> , °С											
10	ss19, 750	ss5,	800	ss17,	850	ss18, 900	ss6, 750	ss7,	800	ss2	, 850	ss3,	900
компонент	Ампула открытая						Ампула закрытая						
	III	II (ц*)	II (к*)	I**(ц)	I**(к)	I**	I**	Π	III	II	III	II	III
SiO ₂ , мас.%	37.83	37.31	37.95	38.36	38.61	38.10	36.49	37.81	37.25	37.31	38.78	37.74	38.56
TiO ₂	0.40	0.86	0.62	1.10	0.70	0.84	0.45	0.85	0.90	0.92	0.43	1.12	0.50
Al ₂ O ₃	20.98	20.90	21.04	21.24	21.76	20.53	20.22	21.41	20.95	20.71	21.83	20.76	22.08
Cr ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
FeO	25.39	25.99	24.62	22.17	19.53	24.45	27.17	27.08	27.09	25.71	25.43	25.07	22.42
MnO	0.06	0.06	0.05	0.04	н.п.о.	0.04	0.09	0.05	0.04	0.07	0.12	н.п.о.	н.п.о.
MgO	3.88	3.36	5.23	5.90	8.25	6.01	2.95	2.90	2.58	4.12	5.87	5.28	6.93
CaO	9.80	10.01	9.24	10.26	9.93	9.14	8.77	9.59	9.97	9.22	8.06	8.98	8.95
Na ₂ O	0.07	0.15	0.09	0.13	0.11	0.06	0.11	0.14	0.13	0.13	0.12	0.17	0.15
K ₂ O	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Сумма	98.42	98.64	98.84	99.20	98.93	99.18	96.25	99.82	98.90	98.18	100.64	99.15	99.64
				КI	ристалл	охимическ	ая форму	ла					
О, ф. ед.	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Si	3.00	2.97	2.98	2.98	2.96	2.98	2.99	2.98	2.98	2.98	2.99	2.96	2.97
Ti	0.02	1.96	1.95	0.06	0.04	0.05	0.03	0.05	0.05	0.06	0.02	0.07	0.03
Al	1.96	0.00	0.00	1.94	1.97	1.89	1.96	1.99	1.97	1.95	1.98	1.92	2.00
Cr	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Fe^{3+}	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.08	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.05	0.00
Fe ²⁺	1.67	1.72	1.59	1.43	1.23	1.51	1.84	1.79	1.81	1.69	1.64	1.60	1.44
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	н.п.о.	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	н.п.о.	н.п.о.
Mg	0.46	0.40	0.61	0.68	0.94	0.70	0.36	0.34	0.31	0.49	0.67	0.62	0.80
Ca	0.83	0.85	0.78	0.85	0.82	0.77	0.77	0.81	0.85	0.79	0.67	0.76	0.74
Na	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
Κ	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
$X_{\rm Mg}$	0.22	0.19	0.28	0.32	0.43	0.32	0.16	0.16	0.15	0.22	0.29	0.28	0.36
X _{Ca}	0.28	0.29	0.26	0.29	0.27	0.26	0.26	0.28	0.29	0.26	0.22	0.25	0.25
Alm	0.41	0.58	0.53	0.51	0.48	0.56	0.62	0.61	0.61	0.57	0.55	0.54	0.48
Prp	0.32	0.13	0.21	0.23	0.23	0.15	0.12	0.12	0.10	0.16	0.23	0.21	0.27
Grs	0.27	0.29	0.26	0.26	0.29	0.28	0.26	0.28	0.29	0.26	0.22	0.25	0.25

Таблица 4. Представительные электронно-зондовые микроанализы гранатов из продуктов опытов при давлении P = 2.9 ГПа

Примечание. $X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe^{2+}); X_{Ca} = Ca/(Ca + Mg + Fe^{2+})$ с учетом Fe^{3+} .

*ц — центр зерна, к — край.

**В ампуле нет зон.

Слюда встречается в опытах обеих серий в виде фенгита (Si = 3.17—3.40 ф.ед., с $X_{Mg} = 0.60$ —0.75 в открытых ампулах и $X_{Mg} = 0.57$ —0.71 в закрытых). Магнезиальность фенгита с повышением температуры увеличивается (см. табл. 7).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Метод моделирования фазовых равновесий широко используется для предсказания минеральных парагенезисов, содержаний в породах летучих и выноса их из слэбов при *P-T* условиях субдуцирующих плит [Kerrick, Connolly, 2001a; van Keken et al., 2011]. Экспериментальные данные по минеральным парагенезисам и плавлению субдукционного осадка, полученные в данной работе, позволяют использовать их для прямого сопоставления с результатами рассмотренного ниже термодинамического моделирования.

Моделирование фазовых равновесий проводилось с помощью программного комплекса PerpleX, версия 6.8.3 [Connolly, 2005] с использованием объединенной базы термодинамических данных (файл hp02ver.dat) [Holland, Powell, 1998; Kerrick, Connolly, 2001a; Ghiorso et al., 2002].

Моделирование с учетом плавления выполнялось для состава субдукционного осадка, который использовался в экспериментах (H₂O-GLOSS, см. табл. 1). Кроме того, было выполнено моделирование с учетом плавления и без него для состава GLOSS (см. табл. 1).





a—в — открытые ампулы; *г—е* — закрытые ампулы. Показаны поля составов адакитов и других островодужных магм [Moyen, 2009]. Поля островодужных магм, по [Moyen, 2009]: белые, оконтуренные черными линиями — «обычные» островодужные магмы, сиреневые — продукты фракционирования андезитов. Поля адакитов, по [Moyen, Martin, 2012; Perchuk et al., 2018] оконтурены штриховыми линиями. Пояснения см. в тексте.

Таблица 5.

Представительные электронно-зондовые микроанализы стекол из продуктов опытов при давлении *P* = 2.9 ГПа

	№ опыта, <i>T</i> , °С							
Компонент	ss5, 800	ss17, 850	ss18, 900	ss7, 800	ss2, 850	ss3, 900		
		Ампула открытая	A		Ампула закрыт	ая		
	Анализы приведены к 100 %							
SiO _{2,} мас.%	76.71	76.54	74.65	75.01	75.16	74.54		
TiO ₂	0.11	0.16	0.30	0.20	0.21	0.24		
Al ₂ O ₃	14.16	14.25	13.64	14.84	13.77	14.14		
Cr ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.		
FeO	0.71	0.62	0.98	0.64	0.97	0.96		
MnO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.		
MgO	0.45	0.53	0.89	0.34	0.32	0.5		
CaO	1.77	1.86	2.64	1.00	1.28	2.14		
Na ₂ O	2.89	2.13	3.12	4.49	4.08	3.79		
K ₂ O	3.19	3.89	3.77	3.50	4.22	3.65		
Сумма без учета $\mathrm{H_2O}$	86.58	89.03	87.721	83.9	84.46	83.45		
K ₂ O+Na ₂ O	6.08	6.02	6.88	7.98	8.3	7.44		
K ₂ O/Na ₂ O	1.10	1.82	1.21	0.78	1.03	0.97		

При моделировании вводились некоторые упрощения, которые, как мы допускаем, существенно не влияли на окончательный результат. В частности, предполагалось, что все железо находилось в закисной форме, а оксиды титана, хрома и марганца в расчетах не учитывались по причине малых содержаний и/или отсутствия надежных термодинамических данных для соответствующих твердых растворов в минералах. При моделировании использовались активности для следующих минералов: гранат ([White et al., 2014], обозначение в программе Gt(W)), омфацит ([Holland, Powell, 1996]; Omph(HP)), карбонаты ([Anovitz, Essene, 1987]; Cc(EA) и Do(AE)), фенгит ([White et al., 2014]; Mica(W)), полевые шпаты ([Fuhrman, Lindsley, 1988], feldspar). Для расплава применялась модель ([White et al., 2014], melt(W)), учитывающая растворение H_2O . Для флюидных компонентов (H_2O , CO₂) использовались компенсационное уравнение Редлиха—Квонга (CORK) [Holland, Powell, 1998] и модель смешения ([Connolly, Trommsdorff, 1991] (F)).

Таблица	6.	Представительные электронно-зондовые микроанализы карбонатов из продуктов опытов
		при давлении Р = 2.9 ГПа

		№ опыта, <i>T</i> , °С								
Компонент	ss19, 750	ss5, 800	ss17, 850	ss18, 900	ss6, 750	ss7, 800	ss2, 850	ss3, 900		
		Ампула о	ткрытая			Ампула	закрытая			
FeO, мас.%	11.48	16.36	8.03	7.26	13.95	12.82	9.88	6.73		
MnO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.20	н.п.о.		
MgO	12.22	30.07	16.79	15.92	10.33	11.06	12.61	7.91		
CaO	29.79	4.30	30.32	30.13	27.07	28.74	28.88	22.39		
Сумма	54.75	50.97	55.44	53.53	52.32	53.07	54.15	37.34		
			Кристаллохи	имическая ф	ормула					
О, ф. ед.	1	1	1	1	1	1	1	1		
Fe ²⁺	0.15	0.22	0.10	0.10	0.20	0.18	0.13	0.13		
Mn	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.00	н.п.о.		
Mg	0.29	0.71	0.39	0.38	0.27	0.28	0.30	0.28		
Са	0.51	0.07	0.50	0.52	0.50	0.52	0.49	0.57		
$X_{\rm Mg}$	0.65	0.77	0.79	0.80	0.57	0.61	0.69	0.68		
X _{Ca}	0.53	0.07	0.51	0.52	0.52	0.53	0.53	0.58		

Примечание. $X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe^{2+}); X_{Ca} = Ca/(Ca + Mg + Fe^{2+} + Mn).$

№ опыта, <i>T</i> , °С						
Компонент	ss19, 750	ss5, 800	ss17, 850	ss6, 750	ss7, 800	ss2, 850
		Ампула открытая			Ампула закрытая]
SiO ₂ , мас.%	51.79	51.12	48.30	50.53	51.99	51.64
TiO ₂	0.44	0.52	1.10	0.47	0.74	0.67
Al_2O_3	28.40	28.51	31.73	29.53	28.32	29.45
Cr ₂ O ₃	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о
FeO	2.65	3.12	1.82	3.40	2.08	2.48
MnO	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о
MgO	2.75	2.51	3.10	2.52	2.85	2.46
CaO	0.02	0.00	0.01	0.16	0.02	0.11
Na ₂ O	0.52	0.59	0.43	0.74	0.45	0.39
K ₂ O	10.37	10.91	10.43	9.81	10.19	10.88
Сумма	96.95	97.28	96.94	97.18	96.65	98.08
		Кристал	лохимическая ф	ормула		
О, ф. ед.	11	11	11	11	11	11
Si	3.39	3.36	3.17	3.31	3.40	3.35
Al	2.19	2.21	2.45	2.28	2.18	2.25
Cr	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о
Ti	0.02	0.03	0.05	0.02	0.04	0.03
Fe ²⁺	0.14	0.17	0.10	0.19	0.11	0.13
Mn	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о
Mg	0.27	0.25	0.30	0.25	0.28	0.24
Ca	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
Na	0.07	0.08	0.05	0.09	0.06	0.05
Κ	0.87	0.92	0.87	0.82	0.85	0.90
$X_{\rm Mg}$	0.65	0.59	0.75	0.57	0.71	0.64
Na/(Na + K)	0.07	0.08	0.06	0.10	0.06	0.05

Представительные электронно-зондовые микроанализы фенгита из продуктов опытов при давлении P = 2.9 ГПа

 Π римечание. $X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe^{2+}).$

Таблица 7.

Фазовая диаграмма для состава H₂O-GLOSS. Результаты моделирования для состава экспериментальной смеси представлены на фазовой диаграмме с широким диапазоном температуры и давления (рис. 10, *a*), там же на врезке приводится детализация диаграммы для экспериментального интервала *P-T* условий. Для этой же диаграммы были рассчитаны изолинии содержаний H₂O в минералах и расплаве, а для CO₂ только в минералах (см. рис. 10, δ). По распределению изолиний на *P-T* диаграмме хорошо видно, что содержание воды в фазах резко возрастает с началом плавления (см. рис. 10, δ) в связи с ее растворением в расплаве, а не вследствие вхождения в структуру минералов (например, фенгита). Содержание CO₂ в фазах с повышением температуры, наоборот, сокращается до полного исчезновения при поддуговых *P-T* условиях в погружающихся плитах горячих зон субдукции (см. рис. 10, δ). Отметим, что использованная модель расплава не учитывает растворимость CO₂ в кислых магмах при высоких давлениях [Duncan, Dasgupta, 2015], и, следовательно, изолинии CO₂ в надсолидусных условиях могут быть иными.

Моделирование позволяет оценить фазовый состав и объемные содержания равновесных фаз в каждой точке модельной области, в том числе при *P*-*T* условиях экспериментов (табл. 8). Обратим внимание, что указанные модальные содержания минералов и расплава в ампуле (породе) заметно увеличиваются после дегазации флюидной фазы. Например, содержание омфацита в модельном парагенезисе при 750 °C будет не 21, а ~30 об. % ввиду поправки 33 % объема, приходящегося на водный флюид. Моделирование выявило ряд закономерностей, связанных, прежде всего, с фазовыми отношениями при плавлении. В частности, установлено, что плавление, начинающееся в модельной системе при температуре ~820 °C (P = 2.9 ГПа, см. рис. 10, *a*), приводит к исчезновению при 850 °C доломита, при 870 °C фенгита, снижению объемных содержаний (22–38 %), омфацита, фазы SiO₂ и свободного H₂O-CO₂ флю-ида. На фоне этих сокращений увеличивается присутствие граната (см. табл. 8).



Рис. 10. Расчетные *P-T* диаграммы, полученные с помощью программного комплекса PerpleX, версия 6.8.3 [Connolly, 2005] для состава H₂O-GLOSS (см. табл. 1).

a — фазовая диаграмма с учетом плавления; 6 — весовые содержания H₂O и CO₂ в фазовых ассоциациях, представленных на puc. 10, *a*. Весовые содержания H₂O и CO₂ во флюиде можно получить вычитанием значений, приведенных на диаграмме, из исходных содержаний в исходной смеси H2O-GLOSS. На врезках показаны точками P-T условия экспериментов. Сплошные линии — водный солидус и границы полей стабильности минералов. Пояснение см. в тексте.

Таблица 8.	Фазовый состав субдукционного осадка H ₂ O-GLOSS при <i>P-T</i> условиях опытов
	по экспериментальным и термодинамическим данным,
	полученным с помощью программы PerpleX версия 6.8.3 [Connolly, 2005]

<i>T</i> , °C при	Результаты экс	сперимента*	Результаты моделирования**		
2.9 ГПа	Открытые ампулы	Закрытые ампулы	Состав H ₂ O-GLOSS		
750	Grt, Dol, Omp, Ky, SiO ₂ , Phn	Grt, Dol, Omp, Ky, SiO ₂ , Phn	Grt(6), Dol(4), Omp(21), Coe(23), Phn(13), H ₂ O— CO ₂ флюид (33)		
800	Grt, Mgs, Omp, Ky, SiO ₂ , Phn, L	Grt, Dol, Ky, SiO ₂ , Phn, L	Grt(6), Dol(2), Omp(23), Coe(22), Phn(13), H ₂ O— CO ₂ флюид (35)		
850	Grt, Dol, Omp, Ky, SiO ₂ , Phn, L	Grt, Dol, Ky, SiO ₂ , Phn, L	Grt(8), Omp(22), Q(19), Phn(5), L(13), H ₂ O—CO ₂ флюид (32)		
900	Grt, Dol, Omp, L	Grt, Dol, Ky, SiO ₂ , L	Grt(9), Omp(18), Q(14), L(33), H ₂ O—CO ₂ флюид (26)		

* Показаны все фазы, присутствующие в продуктах опытов.

** Для модельных фаз в скобках приводятся объемные проценты.

Таблица 9. Фазовый состав и содержания фаз для состава GLOSS [Plank, Langmuir, 1998] при давлении 2.9 ГПа по результатам моделирования с помощью программы PerpleX, версия 6.8.3 [Connolly, 2005] с учетом плавления и без плавления

<i>T</i> , ℃	GLOSS с плавлением	GLOSS без плавления
750	Grt(6), Dol(6), Omp(25), Coe(29), Phn(17), H ₂ O–CO ₂ флюид (16)	Grt(6), Dol(5), Omp(25), Coe(29), Phn(17), H ₂ O–CO ₂ флюид (16)
800	Grt(6), Dol(5), Omp(27), Coe(29), Phn(17), H ₂ O–CO ₂ флюид (17)	Grt(6), Dol(5), Omp(27), Coe(29), Phn(17), H ₂ O–CO ₂ флюид (17)
850	Grt(7), Dol(4), Omp(25), Q(27), Phn(10), L(12), H ₂ O–CO ₂ флюид (14)	Grt(5), Dol(3), Omp(28), Q(30), Phn(17), H ₂ O–CO ₂ флюид (18)
900	Grt(10), Dol(3), Omp(22), Q(22), Phn(<1), L(32), H ₂ O– CO ₂ флюид (11)	Grt(5), Dol(<1), Omp(30), Q(28), Phn(17), H ₂ O–CO ₂ флюид (20)

Примечание. Объемные содержания фаз показаны в скобках.

Фазовая диаграмма для состава GLOSS. Термодинамическое моделирование для состава GLOSS [Plank, Longmuir, 1998] проводилось как с учетом плавления, так и без него. Результаты моделирования для каждого из случаев представлены на *P-T* диаграммах — фазовой и с изолиниями содержаний летучих компонентов (рис. 11). Модельный фазовый состав и объемные содержания фаз при *P-T* условиях экспериментов вынесены в табл. 9.

Рассчитанные фазовые диаграммы для составов GLOSS и H₂O-GLOSS позволяют перейти к обсуждению влияния количества водного флюида и плавления на минеральные парагенезисы и флюидосодержание в субдукционных осадках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффект негерметичных ампул. Серии экспериментов с закрытыми и открытыми ампулами позволили сравнить результаты разных экспериментальных методик. Прежде всего, следует отметить близость условий появления расплава (см. рис. 4; табл. 8). Отмечая общее сходство минеральных парагенезисов, нельзя не сказать про отличия, связанные с омфацитом. Этот минерал широко распространен в продуктах всех опытов с открытыми ампулами, но в герметичных ампулах присутствует лишь в самом низкотемпературном опыте — единственном из этой серии в субсолидусной области. Мы полагаем, что высокое парциальное давление H₂O препятствовало образованию омфацита в присутствии расплава в закрытых ампулах, тогда как в открытых оно было намного ниже, что способствовало обильному росту этого минерала, в том числе из расплава.

Сравнение экспериментальных и термодинамических данных. Модельные минеральные парагенезисы хорошо воспроизводят присутствие в открытых ампулах таких минералов, как гранат, омфацит и фаза SiO₂ (до 850 °C) (см. табл. 8, рис. 10). Плавление в продуктах опытов этой серии фиксируется с температуры 800 °C, хорошо соответствуя расчетной линии водного солидуса, проходящей при 820 °C при 2.9. ГПа (см. рис. 10). Фенгит встречается в опытах до 850 °C включительно, что хорошо согласует-







жания H₂O и CO₂ в фазовых ассоциациях, представленных на рис. 11, е. Весовые содержания H₂O и CO₂ во флюиде можно получить вычиганием значений, приведенных на диаграмме, из а — фазовая диаграмма с учетом плавления, б — содержания Н₂О и СО₂ в фазовых ассоциациях, представленных на рис. 11, *а*; в — фазовая диаграмма без плавления, *г* — весовые содерисходных содержаний в GLOSS (см. табл. 1). Сплошные линии — водный солидус и границы полей стабильности минералов. На врезках показаны точками *P-T* условия экспериментов. Пояснения см. в тексте. ся с расчетным полем этого минерала, простираемым до 870 °С при 2.9. ГПа. При этом в экспериментах с несколько иным составом осадочной породы (см. табл. 1) [Hermann, Spandler, 2008] фенгит стабилен до более высокой температуры ~920 °С при 2.9 ГПа. Карбонаты, представленные доломитом, а при 800 °С магнезитом, находятся в продуктах всех опытов этой серии, а расчеты предсказывают присутствие доломита лишь в опытах до 800 °С включительно. При этом использованная модель расплава не учитывает растворимость CO_2 в кислых магмах при высоких давлениях [Duncan, Dasgupta, 2015], т. е. мы вправе полагать, что часть CO_2 должна находиться не во флюиде (как показывают расчеты), а в расплаве. В этом случае присутствие кристаллов доломита в продуктах опытов представляется вполне оправданным. Имеется еще один минерал, который наблюдается лишь в экспериментах, но отсутствует в расчетах, — это кианит. Однако кианит находится в продуктах опытов (при 750—850 °C) в количествах, приближенных к акцессорным, и потому его отсутствие в термодинамических расчетах вполне допустимо.

Выделенные выше сходства и различия между экспериментальными данными в открытых ампулах и модельными расчетами во многом характерны и для закрытых ампул. Для этой серии опытов возникает проблема с омфацитом — этот минерал находится во всех полях фазовой диаграммы (см. табл. 8; рис. 10, врезка), но отсутствует в продуктах надсолидусных опытов этой серии (см. табл. 2; рис. 3). При интерпретации этого несоответствия стоит обратить внимание на то, что объем омфацита в модельных парагенезисах сокращается в надсолидусной области: например, появление 33 об. % расплава при 900 °C и 2.9 ГПа снижает объем омфацита на 20 % (см. табл. 8). В связи с этим отсутствие омфацита в первом приближении в опытах с плавлением можно рассматривать как проявление тенденции сокращения количества омфацита при появлении расплава, установленной с помощью термодинамического моделирования (см. табл. 8). При этом в опытах с открытыми ампулами в надсолидусных условиях наблюдается противоположная тенденция — содержание омфацита с ростом температуры от 850 до 900 °C увеличивается с 19 до 28 об. % соответственно (расчеты проводились с помощью программы Corel Photo-Paint 2018 по количеству пикселей на изображениях в обратнорассеянных электронах, см. рис. 2, a, δ).

Таким образом, термодинамическое моделирование в значительной степени воспроизводит минеральные парагенезисы как в открытых ампулах, так и в закрытых. При этом тенденция к сокращению объема омфацита с температурой, выявленная в ходе моделирования, удовлетворительно согласуется с отсутствием этого минерала в надсолидусных опытах в закрытых ампулах и идет вразрез с нарастанием его присутствия в открытых ампулах. Отметим, что при моделировании задавалась термодинамически изолированная система, отвечающая по своей сути экспериментам с герметичными ампулами. В связи с этим возникает вопрос — в какой мере изолированная система соответствует природным условиям в зонах субдукции, где многие процессы в значительной степени контролируются мигрирующими флюидами и расплавами [Spandler, Pirard, 2013; Schmidt, Poli, 2014]?

Сравнение результатов моделирования составов H₂O-GLOSS и GLOSS. Состав модельного субдукционного осадка (GLOSS) отличается от смеси, использованной в наших экспериментах, лишь более низким содержанием воды (см. табл. 1). Благодаря этому можно проследить степень влияния водосодержания в осадке на минеральные парагенезисы и на процессы плавления.

Сопоставление фазовых диаграмм для двух составов субдукционного осадка (см. рис. 10, a; 11, a) показывает, что при снижении водосодержания в модельной системе в целом сохраняется общая композиция фазовой диаграммы, остается неизменным и положение водного солидуса. Но есть и некоторые изменения, касающиеся, например, расширения полей стабильности фенгита и доломита для состава GLOSS. Изменения границ минеральных парагенезисов наблюдаются в основном в высокотемпературной области, отражаясь на положении линий содержания CO_2 (см. рис. 10, δ ; 11, δ): при составе GLOSS температурный диапазон убывания CO₂ протягивается до более высоких температур, чем при H₂O-GLOSS. Изменения содержаний воды наблюдаются в близких диапазонах составов и P-T условий. Небольшое отличие возникает для изолиний $H_2O = 6$ и 7 мас. % при составе GLOSS, поворачивающих в низкобарную область при повышенных температурах. В более узком диапазоне Р-Т параметров, отвечающем условиям эксперимента, моделирование предсказывает небольшое изменение фазовых отношений, по сравнению с составом H₂O-GLOSS (см. табл. 8, 9), обусловленное увеличением полей стабильности фенгита и доломита. Примечательно, что объемные содержания большинства минералов (Grt, Dol, фаза SiO₂, Phn) и расплава для обоих составов отличаются не более чем на несколько об. % (с поправкой на объем флюида). При этом для состава H₂O-GLOSS отмечается более чем двукратное превышение объема флюида, чем для состава GLOSS во всем экспериментальном диапазоне.

Снижение водосодержания в субдукционном осадке (от H_2O -GLOSS к GLOSS, см. табл. 1) не приводит к масштабным изменениям в модельных минеральных парагенезисах, *P-T* условиях солидуса и степени плавления во всей модельной области. Вместе с тем наблюдаются довольно значимые изменения, касающиеся глубинности выноса CO_2 из слэба. Моделирование при составе H_2O -GLOSS показывает, что доломит сохраняется в слэбе при холодной субдукции, но полностью разлагается в горячей зоне субдукции при давлении ~2.7 ГПа (см. рис. 10, δ). Доломит при модельном составе GLOSS сохраняется в слэбе при разных типах зон субдукции, правда в горячей в меньшем количестве (см. рис. 11, δ , ϵ). К аналогичному выводу пришли ранее авторы работы [Kerick, Connolly, 2001а], показав на основе термодинамического моделирования состава GLOSS, что вынос CO₂ из субдукционного осадка в породы мантийного клина вследствие реакций декарбонатизации невозможен. Вынос карбонатов из слэба в этом случае может осуществляться за счет их растворения восходящими потоками водосодержащего флюида. Этот механизм выноса CO₂ из слэба продемонстрирован в экспериментах с участием карбонатсодержащих метабазитов [Перчук, Корепанова, 2011; Perchuk et al., 2018], а также в породах кикладского субдукционного комплекса в Греции [Ague, Nicolescu, 2014]. Позднее в экспериментах при взаимодействии субдукционного осадка состава H₂O-GLOSS с лерцолитом было показано [Перчук и др., 2019], что относительные объемы карбонатов, выносимых в этом процессе из осадочного слоя, на поддуговых глубинах плиты невелики.

Влияние плавления на минеральные парагенезисы и флюидосодержание в системе GLOSS. Фазовые отношения для состава GLOSS, приводимые в литературе, основываются либо на термодинамическом моделировании без учета плавления [Kerrick, Connolly, 2001а], либо на термодинамическом моделировании без плавления, но с коррекцией на этот процесс на основе экспериментальных данных [van Keken et al., 2014]. Рассчитанные нами фазовые диаграммы для GLOSS с плавлением и без него позволяют выявить влияние плавления на минеральные парагенезисы и флюидосодержание в осадке. В частности, на фазовой диаграмме с плавлением при более низких температурах исчезает фенгит и при более высоких — доломит (см. рис. 11, a), на диаграмме без плавления соотношения меняются на обратные (см. рис. 11, e). С началом плавления при повышении температуры снижаются объемные содержания омфацита, фенгита и свободного флюида, увеличивается количество граната (см. табл. 9). Если же плавление в моделировании не учитывается, содержания фаз меняются в противоположном направлении (см. табл. 9). При этом содержание связанной H₂O сокращается с ростом температуры (см. рис. 11, e), что резко отличается от водосодержания в модели с плавлением (см. рис. 11, d). А вот содержание связанного СО₂ мало зависит от плавления в системе, если в модели расплава не учитывается растворение этого компонента.

Таким образом, согласно термодинамическому моделированию, плавление оказывает существенное влияние на модальные содержания многих минералов и обеспечивает удержание H₂O в расплаве.

Применение результатов экспериментов к зонам субдукции. Магмогенерация в зонах субдукции в значительной степени контролируется частичным плавлением надсубдукционной мантии в присутствии водного флюида [Добрецов, 2010]. При этом доля магм, образованных при частичном плавлении пород погружающейся плиты — метаосадков и метабазальтов, невелика, так как для этого необходим значительный прогрев поверхности слэба, реализуемый лишь в «горячих» зонах субдукции. В случае образования таких расплавов серьезным препятствием к их подъему и излиянию на поверхность является повышенная вязкость (расплавы имеют высокую кремнекислотность), ограничивающая мобильность расплавов в мантийном клине и способствующая их реакционному взаимодействию с вмещающими перидотитами. Последний аспект наиболее важен в отношении наших экспериментов, где показывается состав расплавов, которые активно участвуют как в метасоматозе мантийного клина, так и в образовании гибридных расплавов в нем [Spandler, Pirard, 2013; Pirard, Hermann, 2015].

Раздельные статистические данные по кислым магмам, выплавленным из разных гранатсодержащих протолитов слэба — метабазитов и метаосадков, пока отсутствуют. Поэтому мы полагаем, что природными аналогами полученных в ходе экспериментов магм могут служить некоторые наиболее высококремнистые адакиты (см. рис. 9, поле «другие адакиты»), а также менее кремнекислые адакиты, в разной степени ассимилировавшие перидотиты мантийного клина.

Вкрапленники граната и клинопироксена (омфацита), установленные в экспериментах с открытыми ампулами, не характерны для островодужных магм. Тем не менее кислые магмы с вкрапленниками граната известны: они описаны, например, в вулканическом поясе Сетоичи (Setouchi) ЮЗ Японии [Kawabata, Takafuji, 2005]. Совершенно уникальной остается находка многочисленных вкрапленников граната и омфацита в кислых лавах юрского возраста в Северной Осетии, Кавказ, Россия [Tsvetkov, Borisovskiy, 1980]. По мнению авторов, вкрапленники могут являться ксенокристами — кристаллами минералов эклогита, захваченными магмой. При этом не отвергается гипотеза о магматическом генезисе вкрапленников высокобарных минералов; наши эксперименты и составы минералов подтверждают ее правомочность.

Единственным водным минералом в наших опытах является фенгит. Но в кислых вулканитах зон субдукции он неизвестен, здесь преобладают другие водные минералы — биотит и амфибол. Связано это с тем, что биотит и амфибол начинают кристаллизоваться в кислых расплавах, выплавленных из метаосадков, при давлениях ниже ~2.5 ГПа, а магматический фенгит появляется при более высоких давлениях [Hermann, Spandler, 2008]. Отсутствие вкрапленников фенгита в кислых островодужных магмах может свидетельствовать о том, что 1) магмогенерация происходила при давлении менее 2.5 ГПа, 2) вкрапленники фенгита растворялись в поднимающейся магме при его выходе из поля термодинамической стабильности, 3) фенгит растворялся в поднимающейся магме вследствие изменения ее состава при взаимодействии с перидотитами или с другими расплавами. Последние два пункта могут объяснить отсутствие в островодужных лавах вкрапленников карбонатов, широко распространенных в продуктах представленных опытов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное исследование продемонстрировало, что минеральные парагенезисы в субдукционном осадке в условиях открытой и закрытой систем (ампул) в отношении жидкостей (флюид, расплав) отличаются. Повышенное парциальное давление водного флюида, создаваемое в закрытых ампулах, по всей видимости, препятствует образованию омфацита и формированию эклогитового парагенезиса. В открытых ампулах, наоборот, омфацит является широко распространенным минералом эклогитового парагенезиса, где он сосуществует с гранатом, кианитом, фенгитом и фазой SiO₂. Присутствие или отсутствие омфацита в опытах разных серий отразилось на составе расплавов: в открытых ампулах они менее натриевые, чем в закрытых. Выбирая между результатами экспериментальных серий, важно ориентироваться на тектоническую обстановку рассматриваемых процессов. Обильные потоки флюидов из разных слоев субдуцирующих плит (в том числе находящихся под осадочным), предсказываемые на основе термальных и петрологических структур в зонах субдукции [Schmidt, Poli, 1998; Gorman et al., 2006; van Keken et al., 2011], позволяют предположить, что для этой тектонической обстановки более корректно использовать результаты экспериментов, выполненных в открытых ампулах. А поскольку термодинамическое моделирование фазовых равновесий коррелирует с процессами в закрытых ампулах, возможны некоторые корректировки в его применении для открытых систем.

Авторы благодарны В.О. Япаскурту за участие в исследованиях на микрозонде, Дж. Коноли за консультации по термодинамическому моделированию, С.Т. Подгорновой за помощь в оформлении статьи, Н.Л. Добрецову и Л.Я. Арановичу за полезные замечания, способствовавшие улучшению качества статьи. В исследованиях использовалось оборудование, приобретенное по программе развития Московского университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-05-00495).

ЛИТЕРАТУРА

Добрецов Н.Л. Петрологические, геохимические и геодинамические особенности субдукционного магматизма // Петрология, 2010, т. 18, с. 88—110.

Перчук А.Л., Корепанова О.С. К проблеме рециклинга СО₂ в зонах субдукции // Вестн. МГУ. Серия Геология, 2011, № 4, с. 30—38.

Перчук А.Л., Шур М.Ю., Япаскурт В.О., Подгорнова С.Т. Экспериментальное моделирование мантийного метасоматоза сопряженного с эклогитизацией корового вещества в зоне субдукции // Петрология, 2013, т. 21, с. 632—653.

Перчук А.Л., Япаскурт В.О., Зиновьева Н.Г., Шур М.Ю. Экспериментальные свидетельства разнонаправленной миграции натрия, калия и СО₂ при взаимодействии глаукофанового сланца с гарцбургитом и вебстеритом в зонах субдукции // Петрология, 2018, т. 6, с. 612—632.

Перчук А.Л., Сердюк А.А., Зиновьева Н.Г. Взаимодействие субдукционного осадка с лерцолитом при 2.9 ГПа: эффекты метасоматоза и частичного плавления // Петрология, 2019, т. 27, с. 503—524.

Ague J.J., Nicolescu S. Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions // Nat. Geosci., 2014, v. 7, p. 355—360.

Anovitz L.M., Essene E.J. Phase equilibria in the system CaCO₃—MgCO₃—FeCO₃ // J. Petrol., 1987, v. 28, p. 389—415.

Bebout G.E. Metamorphic chemical geodynamics of subduction zones // Earth Planet. Sci. Lett., 2007, v. 260, p. 373—393.

Bose K., Ganguly J. Quartz-coesite transition revisited: reversed experimental determination at 500—1200 °C and retrieved thermochemical properties // Am. Mineral., 1995, v. 80, p. 231–238.

Brey G.P., Girnis A.V., Bulatov V.K., Gerdes A., Hoefer H.E., Woodland A. Reduced sediment melting at 7.5—12 GPa: phase relations, geochemical signals and diamond nucleation // Contrib. Mineral. Petrol., 2015, v. 170, p. 18, doi: 10.1007/s00410-015-1166-z.

Bulatov V.K., Brey G.P., Girnis A.V., Gerdes A., Höfer H.E. Carbonated sediment—peridotite interaction and melting at 7.5—12 GPa // Lithos, 2014, v. 200—201, p. 368—385.

Connolly J.A.D. Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation // Earth Planet. Sci. Lett., 2005, v. 236, p. 524—541. **Connolly J.A.D., Trommsdorff V.** Petrogenetic grids for metacarbonate rocks: pressure-temperature phase-diagram projection for mixed-volatile systems // Contrib. Mineral. Petrol., 1991, v. 108, p. 93—105.

Duncan M.S., Dasgupta R. Pressure and temperature dependence of CO_2 solubility in hydrous rhyolitic melt — Implications for carbon transfer to mantle source of volcanic arcs via partial melt of subducting crustal lithologies // Contrib. Mineral. Petrol., 2015, v. 169, p. 54, DOI: 10.1007/s00410-015-1144-5.

Foley S.F. A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time // J. Petrol., 2011, v. 52, p. 1363—1391.

Fuhrman M.L., Lindsley D.H. Ternary-feldspar modeling and thermometry // Am. Mineral., 1988, v. 73, p. 201–215.

Ghiorso M.S., Hirschmann M.M., Reiners P.W., Kress V.C. The pMELTS: A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa // Geochem. Geophys. Geosyst., 2002, v. 3, N_{2} 5, p. 1—35, doi:10.1029/2001GC000217.

Gonzalez C.M., Gorczyk W., Gerya T.V. Decarbonation of subducting slabs: Insight from petrological-thermomechanical modeling // Gondwana Res., 2016, v. 36, p. 314—332.

Gorman P.J., Kerrick D.M., Connolly J.A.D. Modeling open system metamorphic decarbonation of subducting slabs // Geochem. Geophys. Geosyst., 2006, v. 7, Q04007.

Grassi D., Schmidt M.W. The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth // J. Petrol., 2011, v. 52, p. 765—789.

Hermann J., Spandler C.J. Sediment melts at sub-arc depths: an experimental study // J. Petrol., 2008, v. 49, p. 717—740.

Hermann J., Spandler C, Hack A., Korsakov A.V. Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: implications for element transfer in subduction zones // Lithos, 2006, v. 92, p. 399—417.

Holland T.J.B., Powell R. Thermodynamics of order-disorder in minerals: 1. Symmetric formalism applied to minerals of fixed composition // Am. Mineral., 1996, v. 81, p. 1413—1424.

Holland T.J.B., Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // J. Metamorph. Geol., 1998, v. 16, p. 309—343.

Kawabata H., Takafuji N. Origin of garnet crystals in calc-alkaline volcanic rocks from the Setouchi volcanic belt, Japan // Mineral. Mag., 2005, v. 69, p. 159—179.

Kerrick D.M., Connolly J.A.D. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle // Nature, 2001a, v. 411, p. 293—296.

Kerrick D.M., Connolly J.A.D. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic basalts: Implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling // Earth Planet. Sci. Lett., 2001b, v. 189, p. 19–29.

Morimoto N. Nomenclature of pyroxenes // Mineral. Mag., 1988, v. 52, p. 535-550.

Moyen J.F. High Sr/Y and La/Yb ratios: The meaning of the «adakitic signature» // Lithos, 2009, v. 112, p. 556—574.

Moyen J.-F., Martin H. Forty years of TTG research // Lithos, 2012, v. 148, p. 312-336.

Patiño Douce A.E., Harris N. Experimental constraints on Himalayan anatexis // J. Petrol., 1998, v. 39, p. 689-710.

Perchuk A.L., Yapaskurt V.O., Griffin W.G., Shur M.Yu. Gain S.E.M. Three types of element fluxes from metabasite into peridotite in analogue experiments: insights into subduction-zone processes // Lithos, 2018, v. 302—303, p. 203—223.

Pirard C., Hermann J. Focused fluid transfer through the mantle above subduction zones // Geology, 2015, v. 43, p. 915–918.

Plank T., Langmuir C.H. The geochemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // Chem. Geol., 1998, v. 145, p. 325—394.

Scambelluri M., Philippot P. Deep fluids in subduction zones // Lithos, 2001, v. 55, p. 213-227.

Schmidt M.W., Poli S. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation // Earth Planet. Sci. Lett., 1998, v. 163, p. 361—379.

Schmidt M.W., Poli S. Devolatilization during subduction // Treatise on geochemistry / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. Elsevier, 2014, v. 4, p. 669–701.

Spandler C., Pirard C. Element recycling from subducting slabs to arc crust: A review // Lithos, 2013, v. 170–171, p. 208–223.

Syracuse E.M., van Keken P.E., Abers G.A. The global range of subduction zone thermal models // Phys. Earth Planet. Int., 2010, v. 183, № 1, p. 73–90.

Tatsumi Y., Eggins S.M. Subduction zone magmatism. Oxford, Blackwell Science, 1995, 211 p.

Tsvetkov A.A., Borisovskiy S.V. High-pressure minerals in Jurassic andesite-dacite lavas from Northern Osetia // Int. Geol. Rev., 1980, v. 22, p. 297—306.

van Keken P.E., Hacker B.R., Syracuse E.M., Abers G.A. Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H₂O from subducting slabs worldwide // J. Geophys. Res., 2011, v. 116, B01401.

White R.W., Powell R., Jonhson T.E. The effect of Mn on mineral stability in metapelites revisited: New *a-x* relations for manganese-bearing minerals // J. Metamorph. Geol., 2014, v. 32, N_{0} 8, p. 261—286.

Woodland A.B., Bulatov V.K., Brey G.P., Girnis A.V., Höfer H.E., Gerdes A. Subduction factory in an ampoule: Experiments on sediment–peridotite interaction under temperature gradient conditions // Geochim. Cosmochim. Acta, 2018, v. 223, p. 319—349.

Zheng Y.F. Subduction zone geochemistry // Geosci. Front., 2019, https://doi.org/10.1016/j.gsf.2019. 02.003.

Поступила в редакцию 30 апреля 2019 г.