

УДК 552.13:552.16:550.4.02

А.Л. Перчук¹, О.С. Корепанова²К ПРОБЛЕМЕ РЕЦИКЛИНГА CO₂ В ЗОНАХ СУБДУКЦИИ³

В связи с дисбалансом между диоксидом углерода, поглощаемым в зонах субдукции в составе карбонатных минералов и выделяющимся при островодужном вулканизме, возникает проблема области перераспределения из плиты в мантию оставшейся части CO₂. Экспериментальное моделирование взаимодействия модельных аналогов океанической коры и мантийного клина проводилось для двух систем — глаукофановый сланец—оливин и глаукофановый сланец—силикатный мрамор—оливин — в условиях высокого давления и неоднородной температуры, отвечающих области перехода океаническая кора—мантия в зоне субдукции под Каскадными горами, оно показывает возможность масштабного выноса CO₂ из плиты в преддуговой области, контролируемого растворением карбонатов в водном флюиде. В результате этого процесса карбонаты могут переотлагаться по восходящему термальному градиенту в форме магнезита в вышележащие мантийные породы. Предполагается, что часть связанного таким образом в мантийных породах диоксида углерода может переноситься вязким течением из преддуговой области в более глубокие горизонты мантии в пределах термодинамической стабильности магнезита. Экспериментальное моделирование показывает также, что на границе мрамора и оливина возникает ультравысокобарная метасоматическая колонка, состоящая из четырех зон: Fe—Mg—Ca-карбонат | доломит | диопсид | магнезит.

Ключевые слова: субдукция, диоксид углерода, дегидратация, метаморфизм, эксперимент, карбонаты.

The disbalance between the amount of CO₂ subducted and emitted from arc volcanism and that the subducted and emitted CO₂ in subduction zones arise a problem of the release and evolution of the rest of the CO₂. Experimental modeling of the oceanic crust-mantle interaction was carried out for two systems — blueschist—olivine and blueschist—silicate marble—olivine at the conditions of high pressure and heterogeneous temperature representative to the oceanic crust-mantle wedge transition in the Cascadia subduction zone. The experiments demonstrate possibility of the intensive CO₂ degassing in the forearc area which is controlled by solution of calcite in hydrous fluid followed by magnesite deposition in the overriding mantle rocks. It is suggested that magnesite-forming process is able to retain carbon dioxide in the mantle and transport it by viscous mantle flow from the forearc mantle to the greater depth till the thermodynamic stability field of magnesite. Experimental modeling also reveals development of the ultrahigh pressure metasomatic column consisting of 4 zones: Fe—Mg—Ca-carbonate | dolomite | diopside | magnesite.

Key words: subduction, carbon dioxide, dehydration, metamorphism, experiment, carbonates

Введение. В современных зонах субдукции, имеющих протяженность более 44 тыс. км [Jarrard, 2003], ежегодно поглощается до 189 млн т диоксида углерода (табл. 1). Часть CO₂ выделяется в островодужных системах (табл. 1), эволюция остального CO₂ остается невыясненной и порождает оживленные дискуссии, в том числе в связи с проблемами карбонатитового и кимберлитового магматизма и мантийного метасоматоза [Dasgupta et al., 2004; Poli et al., 2009].

Согласно широко распространенной точке зрения карбонаты, являющиеся основными контейнерами CO₂, благодаря своей тугоплавкости могут сохра-

няться в задуговых областях погружающихся плит до глубины 200–450 км [Dasgupta et al., 2004; Yaxley, Brey, 2004; Hammouda, 2003]. Экспериментальные исследования *P–T*-условий плавления карбонатов (Carb)⁴ дают различные по форме и абсолютным значениям давления и температуры — кривые солидуса карбонатизированного эклогита, обусловленные разным составом исходных веществ и условиями экспериментов [Yaxley, Green, 1994; Hammouda, 2003; Dasgupta et al., 2004; Yaxley, Brey, 2004]. Карбонаты, отделившиеся от плиты в условиях столь высоких значений давления, рассматриваются в качестве

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, заведующий кафедрой петрологии, доктор геол.-минер. н., e-mail: alp@geol.msu.ru

² Институт экспериментальной минералогии РАН, мл. науч. с., e-mail: alexeeva@iem.ac.ru

³ Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 09-05-01217 и 09-05-00991.

⁴ Условные обозначения и символы минералов, принятые в работе: Am — амфибол, Arg — арагонит, Bar — барруазит, Carb — карбонат, Cc — кальцит, Chl — хлорит, Crx — клинопироксен, Gl — глаукофан, Grt — гранат, GS — глаукофановый сланец, Di — диопсид, Dol — доломит, En — энстатит, Fo — форстерит, Jd — жадеит, L — расплав/стекло, MgCc — магнезиальный кальцит, Mgs — магнезит, Ol — оливин, Omph — омфациит, Orp — ортопироксен, Pl — плагиоклаз, Q — кварц, Win — винцит, P — давление, T — температура.

Таблица 1

Годовой бюджет CO₂ в зонах субдукции*

Процессы/породы	Тонн/год (·10 ⁶)	По данным
Субдукция CO₂		
Осадочные породы	39	
Океанические базальты	150	[Plank, Langmuir, 1998]
Сумма	189	[Alt, Teagle, 1999]
Дегазация CO₂		
Островодужный магматизм	110	[Marty, Tolstikhin, 1998]
Дисбаланс CO₂**	79	

* По [Kerrick, Connolly, 2001], с изменениями; ** разность между субдукцией и дегазацией.

важнейшего источника вещества для карбонатитов, кимберлитов и мантийного метасоматоза.

По данным других исследователей [Kerrick, Connolly, 2001a,б; Gorman et al., 2006; Poli et al., 2009], существенная часть CO₂ может выделяться из плиты в преддуговой области. Предполагается, что в этом процессе важную роль играет растворение карбонатов в водном флюиде, выделяющемся при разложении водосодержащих минералов. Подчеркнуто, что уровень отделения карбонатов от плиты во многом определяется термальной структурой зоны субдукции: в так называемых горячих зонах субдукции, образующихся при низких значениях скорости конвергенции плит, процесс может протекать на существенно более низкой глубине, чем в холодных зонах субдукции, возникающих при высокой скорости конвергенции [Kerrick, Connolly, 2001a,б; Connolly, 2005]. В указанных работах основное внимание уделено вопросам устойчивости карбонатов в погружающейся плите. При этом эволюция диоксида углерода, выделяющегося из плиты и попадающего в вышележащую мантию, как правило, не рассматривается.

Важнейшую роль в познании комплексных процессов, протекающих в зонах субдукции, играют экспериментальные исследования [Schmidt, Poli, 1998; Herrmann, 2004]. Однако выполненные в изотермо-изобарических условиях эти эксперименты не могут раскрыть петролого-геохимические особенности отделения карбонатов от океанической коры и их переотложение в мантию в условиях термального градиента. Эту особенность термальной структуры зоны субдукции можно воспроизвести на установке «цилиндр—поршень» на

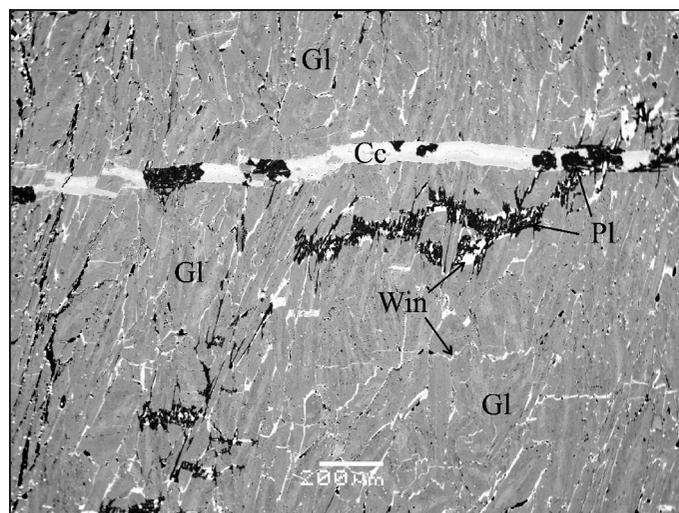


Рис. 2. Фрагмент исходного глаукофанового сланца. Вокруг глаукофана развиты тонкие каемки вторичного амфибола (винчита). Видны тонкие прожилки вторичных кальцита и альбита. Изображение в обратнорассеянных электронах

основе предложенного нами нового экспериментального подхода [Перчук и др., 2011].

В статье приводятся результаты экспериментального моделирования взаимодействия карбонатсодержащих аналогов коры с мантийным оливином, оно показывает характер метаморфических и метасоматических преобразований в исходных веществах и их влияние на дегазацию CO₂ в островодужной обстановке. *P–T*-условия экспериментов и состав исходных веществ моделируют процессы, отвечающие области перехода кора—мантия в зоне субдукции под Каскадными горами (рис. 1).

Эксперимент. Исходные вещества. В экспериментах использованы порошки (размер частиц 30–100 мкм) глаукофанового сланца (аналог базальтового слоя океанической коры), омфацит-эпидотового мрамора (аналог осадочного слоя океанической коры) и оливина (аналог мантии). Состав основных породообразующих минералов этих пород представлен в табл. 2. Основным веществом, генерирующим

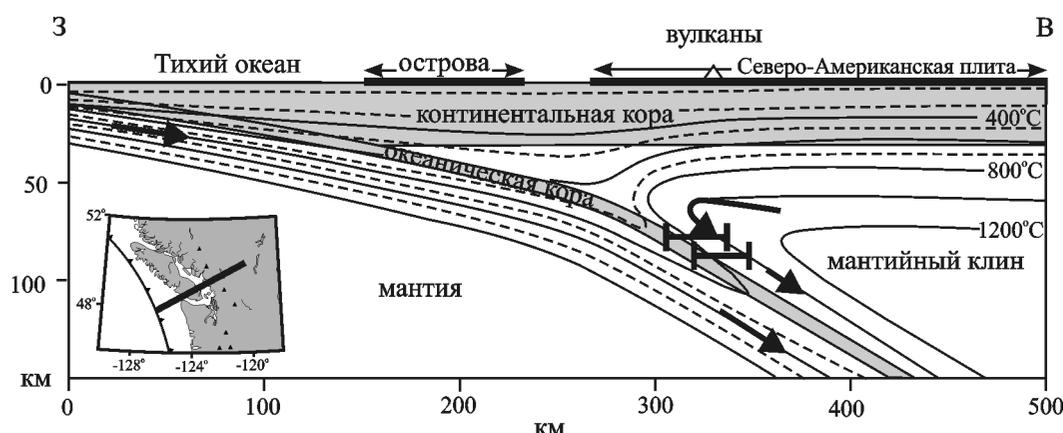


Рис. 1. Расчетная термальная структура зоны субдукции под Каскадными горами, США, по [Nacker et al., 2003] и проекции диапазонов *P–T*-условий экспериментов (отрезки). Стрелки показывают направления движения субдуцирующей плиты и вязкого течения в мантийном клине

Таблица 2

Микрозондовые анализы и кристаллохимические формулы исходных минералов и продуктов опытов

Оксид	Am	Am	Am	Am	Am	Am	Am	Срх	Срх	Срх	Срх	Срх	Срх	Срх	Срх
	исх.1	исх.1	исх.1	sub10	sub10	sub18	sub18	исх.2	sub10	sub10	sub18	sub18	sub18	sub18	sub18
	Gl	Gl	Win			зона I	зона II				зона I	зона II	зона III	зона III	зона IV
SiO ₂	58,18	56,88	53,23	53,82	52,88	55,85	55,40	54,08	56,50	57,51	59,47	54,87	56,06	54,53	55,10
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,08	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	11,55	11,27	2,87	5,26	4,11	1,11	1,00	3,73	16,96	21,29	22,05	10,70	3,93	2,93	1,43
Cr ₂ O ₃	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	9,30	11,14	16,01	14,60	13,45	14,39	13,88	6,27	5,41	3,71	1,95	7,34	6,14	5,83	2,33
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,36	0,14	0,00	0,00	0,00	0,26	0,30	0,00
MgO	11,48	10,46	13,60	15,02	14,84	15,19	15,23	12,07	4,54	2,68	1,68	8,14	12,55	13,51	18,32
CaO	1,14	0,84	8,43	8,13	8,34	9,16	9,39	19,95	6,47	4,18	3,91	15,57	19,00	21,21	22,91
Na ₂ O	6,74	7,11	2,79	2,88	2,84	2,40	2,46	2,94	9,80	10,83	12,44	5,31	3,46	2,45	0,56
K ₂ O	0,00	0,06	0,17	0,21	0,15	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Всего	98,39	98,06	97,09	99,90	96,75	98,11	97,35	99,55	100,02	100,30	101,50	101,96	101,41	100,75	100,65
Кристаллохимическая формула															
O	23	23	23	23	23	23	23	6	6	6	6	6	6	6	6
Si	7,82	7,77	7,67	7,40	7,54	7,91	7,92	1,98	1,98	1,97	2,00	1,95	2,00	1,98	1,98
Al	1,83	1,81	0,49	0,85	0,69	0,19	0,17	0,16	0,70	0,86	0,87	0,45	0,17	0,13	0,06
Cr	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺	0,44	0,45	0,77	1,16	0,87	0,57	0,42	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,07	0,00
Fe ²⁺	0,61	0,83	1,16	0,52	0,73	1,14	1,24	0,13	0,16	0,11	0,05	0,22	0,11	0,11	0,07
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Mg	2,30	2,13	2,92	3,08	3,15	3,21	3,25	0,66	0,24	0,14	0,08	0,43	0,67	0,73	0,98
Ca	0,16	0,12	1,30	1,20	1,27	1,39	1,44	0,78	0,24	0,15	0,14	0,59	0,73	0,82	0,88
Na	1,76	1,88	0,78	0,77	0,78	0,66	0,68	0,21	0,67	0,72	0,81	0,37	0,24	0,17	0,04
K	0,00	0,01	0,03	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X _{Mg}	0,79	0,72	0,72	0,86	0,81	0,74	0,72	0,84	0,60	0,56	0,61	0,66	0,86	0,87	0,93
X _{Jd}								0,14	0,67	0,72	0,81	0,37	0,17	0,10	0,04
Всего	14,92	15,01	15,11	15,00	15,09	15,05	15,12	4,00	4,00	3,95	3,97	4,01	4,00	4,01	4,01

Оксид	Орх	Орх	ОI	ОI	Сс	Mgs	Dol	Mg-cc	Pl	Grt	Grt	Стекло	Стекло	Chl
	sub10	sub10	исх.3	sub10	исх.2	sub18	sub18	sub18	исх.1	sub18	sub18	sub10	sub10	sub18
						зона IV	зона IV	зона IV		зона III	зона III			
SiO ₂	58,70	57,83	41,35	41,13	0,03	1,36	0,00	0,00	69,27	39,27	38,27	43,13	45,48	31,30
TiO ₂	0,00	0,00	0,11	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	1,80	0,01	0,03	0,00
Al ₂ O ₃	1,04	1,09	0,16	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	19,52	22,05	19,91	12,01	13,16	15,09
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,04	0,15	0,00
FeO	8,10	7,51	6,26	7,44	0,07	4,47	2,05	0,72	0,00	9,58	10,32	6,62	6,72	2,70
MnO	0,00	0,00	0,13	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	1,19	0,71	0,00	0,00	0,00
MgO	34,49	34,93	51,19	51,04	0,14	39,26	20,58	6,80	0,00	5,26	1,22	22,62	25,09	32,18
CaO	0,00	0,00	0,05	0,00	58,53	1,61	32,09	44,78	0,15	21,76	27,01	0,29	0,46	0,00
Na ₂ O	0,15	0,00	0,13	0,00	0,04	0,15	0,00	0,00	11,81	0,00	0,01	0,90	0,89	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	5,91	5,59	0,00
Всего	102,48	101,36	99,39	99,62	58,99	46,85	54,71	52,30	100,76	99,68	99,26	91,53	97,57	81,27

Кристаллохимическая формула													
O	6	6	4	4	3	3	3	3	8	12	12		14
Si	1,98	1,97	1,00	1,00	0,00	0,04	0,00	0,00	3,00	2,97	2,96		3,14
Al	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,96	1,81		1,79
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,10		0,00
Fe ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,12		
Fe ²⁺	0,23	0,21	0,13	0,15	0,00	0,11	0,05	0,02	0,00	0,57	0,54		0,23
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,05		0,00
Mg	1,74	1,78	1,85	1,85	0,01	1,75	0,92	0,35	0,00	0,59	0,14		4,81
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	1,98	0,05	1,03	1,63	0,01	1,76	2,24		0,00
Na	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,99	0,00	0,00		0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
X _{Mg}	0,88	0,89	0,94	0,92	0,78	0,94	0,95	0,94		0,51	0,20		0,96
X _{Ca}					1,00	0,03	0,51	0,82	0,01	0,59	0,75		
Всего	4,00	4,01	2,99	3,00	1,99	1,95	2,00	2,00	5,00	8,00	7,97		9,97

метаморфогенный флюид, служил глаукофановый сланец (исх.1) из района Атбаш (Киргизия). Сланец сложен глаукофаном (до 95 об.%), фенгитом, эпидотом, хлоритом, барруазитом, кальцитом и альбитом. Структурные соотношения между минералами представлены на изображении в отраженных электронах (рис. 2). В частности, можно наблюдать, что первичный глаукофан неоднороден по химическому составу; вокруг него развиваются тонкие каймы регрессивного амфибола существенно винчитового состава (классификация по [Leak et al., 1997]). К числу регрессивных образований можно также отнести тонкие плагиоклаз-кальцитовые прожилки. Химический состав сланца приводится в работе [Перчук и др., 2011]. Полосчатый омфацит-эпидот-хлоритовый мрамор (исх.2) из высокобарного комплекса о. Сирос (Греция) рассматривали как модельный аналог осадочного слоя коры. Для эксперимента использован существенно карбонатный прослой (с минимальным количеством силикатных минералов), в котором присутствовали редкие кристаллы эпидота, омфацита и хлорита. В качестве модельного аналога мантии использовали оливин (исх.3) ювелирного качества из карьера Ахайм (Норвегия).

Методика и условия эксперимента. Эксперименты проводили на установке «цилиндр—поршень» (ЦП) с использованием ячейки высокого давления с графитовым нагревателем. Термальную структуру

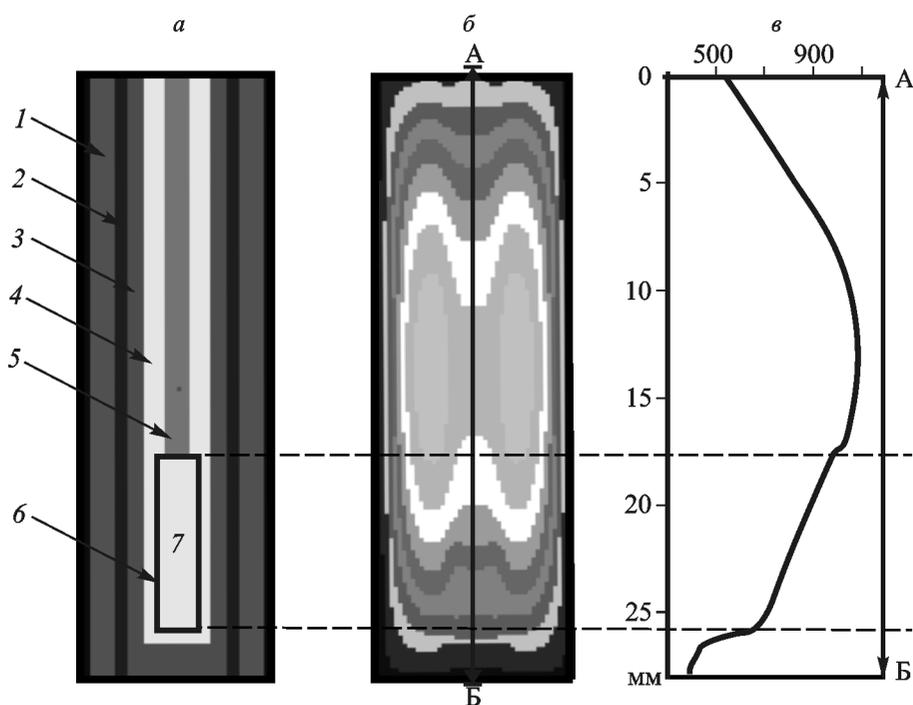


Рис. 3. Результаты численного моделирования термальной структуры в ячейке высокого давления диаметром 12,5 и длиной 28 мм (после опыта) по модели [Schilling, Wuender, 2004]: а — вещественный состав ячейки, б — термальная структура ячейки, в — термальный профиль через центр ячейки (по линии А—В на рис. 3, б). Цифры на рис. 3, а: 1 — соль; 2 — стекло (пирекс), 3 — графитовый нагреватель, 4 — мягкая керамика, 5 — термопара с «соломкой», 6 — ампула (Pt), 7 — исходное вещество

«соляной» ячейки диаметром 12,5 мм и длиной 28 мм (после опыта) моделировали с помощью специальной программы [Schilling, Wuender, 2004], учитывающей состав и размеры слагающих материалов.

Ампулу с исходными веществами помещали вертикально в области максимального термального градиента. Порошки исходных веществ помещали в Pt-ампулы в виде «сэндвичей». В одном опыте (SUB10) использован двухслойный образец, состояв-

Таблица 3

Физические свойства материалов, использованных при моделировании термальной структуры ячейки

Материал	Плотность, кг/м ³	Теплоемкость, Дж/(кг·К)	Теплопроводность, [Вт/м·К]; T , К; P , ГПа
NaCl*	2160	870	$(0,343+2055/(T-50)) \times (1+0,0094P)$
Графит*	2200	1000	$11+4800/(T-100)$
Термопара*	4500	500	15
Пирофиллит*	2700	800	$1,04+431/(T-50)$
Пирекс	2230	840	$(0,1+20/(T-50))+0,005T^{**}$
Сталь	7960	673	$43,6(1+0,0000028P)-0,0176T$
Платина**	21090	130	$54,4-0,021T$
Альмандин	4090	1438,71	$2,286(1+0,28P)$

* По [Schilling, Wunder, 2004]; ** по [Clausner, Huenges, 1995].

ший из глаукофанового сланца и оливина, в другом (SUB18) — трехслойный из глаукофанового сланца, карбоната и оливина.

Моделирование термальной структуры позволило установить позиционирование ампулы в ячейке и положение между модельными аналогами коры и мантии в соответствии с P — T -условиями, реализуемыми в зонах субдукции. В данном случае за основу взяты P — T -условия в зоне субдукции под Каскадными горами (рис. 1). Результаты моделирования термальной структуры ячейки высокого давления для опыта с трехслойным образцом при давлении $P=2,7$ ГПа и измеряемой температуре на верхнем

краю 8-миллиметровой ампулы, равной $T_{\text{верх}}=1000$ °С, показывают, что расчетная температура на нижнем конце ампулы составляла $T_{\text{низ}}=660$ °С (рис. 3). Продолжительность опыта составляла 198 ч. Аналогичное моделирование, выполненное для опыта с двухслойным «сэндвичем» в 6-миллиметровой ампуле при $P=2,3$ ГПа и $T_{\text{верх}}=1050$ °С, показало, что $T_{\text{низ}}=700$ °С. Длительность опыта составляла 120 ч.

Корректность расчетных значений температуры устанавливали с помощью калибровочных экспериментов с двумя термопарами, помещенными на разных (фиксированных) уровнях ячейки. Результаты калибровки показывают хорошую сходимость с расчетными кривыми, полученными при использовании характеристик материалов, приведенных в табл. 3.

Продукты опытов изучали в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова на растровом электронном микроскопе «Jeol» (JSM-6480LV) в режиме наблюдения высококонтрастного изображения в отраженных электронах. Локальный количественный анализ химического состава минералов и стекол проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ и постоянном токе электронного пучка 15 нА с помощью приставки для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа «Inca Energy-350». Время накопления спектра составляло 100 с. Формулы минералов рассчитывали с учетом координатных позиций кати-

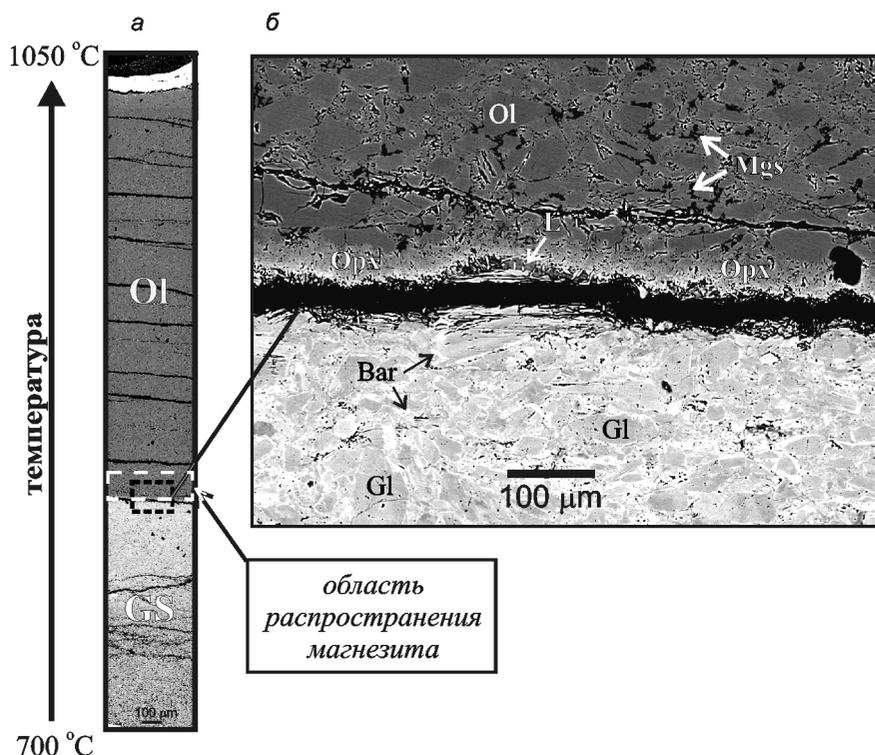


Рис. 4. Продукты опыта SUB10 (параметры 700—1050 °С/2,3 ГПа/120 ч): *a* — панорамный снимок ампулы от основания до вершины, *b* — детализация приграничных областей между сланцем и оливином. Изображение в отраженных электронах

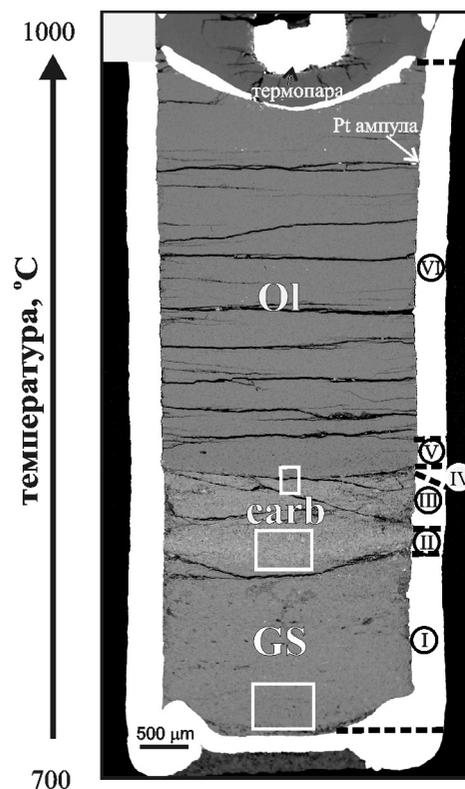
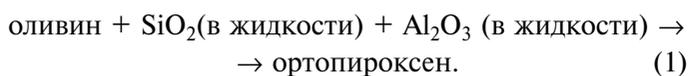


Рис. 5. Вид ампулы после опыта SUB18 (параметры 660—1000 °С/2,7 ГПа/198 ч). Цифры — номера структурных зон. В рамках — участки, детализированные на рис. 6. Изображение в отраженных электронах

онов в формуле минерала, амфиболы пересчитывались по методу, приведенному в [Leake et al., 1997].

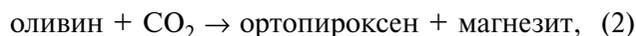
Продукты опыта. Система глаукофановый сланец—оливин. Степень уплотнения образцов в ходе экспериментов составляет ~20%. В ампуле наблюдается замещение исходного глаукофана омфацитом, кварцем и амфиболом барруазитового состава. В отклик на рост температуры при приближении к границе с оливином исчезает дезинтегрированность исходных частиц, присутствующая в основании ампулы, барруазит становится основным продуктом замещения глаукофана (рис. 4). На границе оливина с глаукофановым сланцем образуется ортопироксеновый слой мощностью около 50 мкм (рис. 4), что свидетельствует о взаимодействии оливина с Si, Al-содержащей жидкостью (расплавом/флюидом), генерируемой при частичном разложении глаукофанового сланца. О миграции жидкости в самом сланце можно судить лишь по косвенным признакам — многочисленным порам, трассирующим как границы зерен, так и сами кристаллы. Присутствующий в ортопироксене алюминий ($Al_2O_3 > 1$ мас.%, табл. 2) показывает, что он наряду с SiO_2 участвовал в замещении оливина по реакции



Магнезиальность новообразованного ортопироксена существенно ниже, чем оливина (табл. 2). Несмотря на обилие микроструктурных свидетельств миграции жидкости, которые проявились в форме цепочек пор, сопряженных с ростом новообразованных фаз, продукты плавления в самом глаукофановом сланце не обнаружены. На изображении в отраженных электронах хорошо видно (рис. 4, б), что жидкость аккумулируется под ортопироксеновым слоем, создающим своеобразный барьер для ее проникновения в оливиновую область. Можно также наблюдать рост микрокристаллов ортопироксена непосредственно из жидкости. Жидкость отвечает составу щелочного габброида (табл. 2). Высокое содержание K_2O (до 6,7 мас.%) в ней, вероятно, обусловлено частичным растворением фенгита, но структурные признаки этого процесса в продуктах опыта не выявлены.

Следы дальнейшей миграции жидкости установлены по ряду признаков. Прежде всего это многочисленные цепочки пор по границам зерен оливина, наблюдаемые во всей оливиновой области. В некоторых порах встречается стекло, однако малые размеры его выделений (< 2 мкм) не позволяют выполнить прецизионный микрозондовый анализ. Тем не менее пики отсутствующих в оливине калия и алюминия (наряду с кремнием и магнием) являются убедительным свидетельством привноса этих компонентов через оливиновую матрицу. Оливин на участках с повышенной пористостью отличается от исходного пониженной магнезиальностью (табл. 2). Над ортопироксеновым слоем можно также на-

блюдать многочисленные червеобразные выделения магнетита, приуроченные к границам зерен оливина (рис. 4, б). Рост отсутствующего в исходных веществах магнетита может быть связан с повышенной активностью CO_2 , контролирующей ее взаимодействие с оливином по реакции



продуктом которой наряду с магнетитом является ортопироксен. Таким образом, ортопироксеновый слой может служить продуктом синхронного протекания реакций (1) и (2).

Система глаукофановый сланец—карбонат—форстерит. Продукты опыта можно условно разделить на 6 зон (рис. 5). В зоне I (нумерация от основания ампулы) наблюдается разложение глаукофана с образованием омфацита, кварца и барруазита. Для этого опыта характерно хорошо выраженное развитие омфацита (рис. 6, а). Кроме того, здесь не наблюдается увеличения количества барруазитового амфибола с повышением температуры. Следующая зона (II) находится на границе глаукофанового сланца и карбонатного слоя; здесь интенсивно развивается амфибол винчитового состава, ассоциирующий с редкими кристаллами омфацита (X_{Jd} до 0,4) (рис. 6, б). В следующей зоне (зона III) амфибол исчезает. Здесь доминирующими минералами становятся арагонит, клинопироксен (X_{Jd} до 0,2), эпидот и гранат. Гранат — единственный новообразованный минерал в этой зоне; в нижней части зоны наблюдается зарождение пойкилитовых зерен граната (рис. 6, б), а выше — более мелких (до 20 мкм) изолированных скелетных кристаллов (рис. 6, в).

В непосредственном контакте карбонатной породы с оливином (зона IV) возникает своеобразная метасоматическая колонка (рис. 6, в):



Последняя, смежная с оливином магнезитовая зона колонки может выклиниваться, в этом случае клинопироксен находится в непосредственном контакте с оливином.

В этом опыте не наблюдается развитие ортопироксенового слоя, по всей видимости, это связано с реакцией



При отсутствии ортопироксенового слоя, способного экранировать миграцию силикатной жидкости в оливиновую зону, общий объем жидкости, проникшей в оливин в этом опыте (несмотря на более низкую температуру и менее мощный слой глаукофанового сланца), существенно больше, чем в предыдущем опыте. Крайне малые размеры этих выделений не позволяют выполнить прецизионный химический анализ на микрозонде. Наряду с силикатным расплавом в нижней части оливинового слоя (зона V) отлагаются хлорит и в меньшей степени

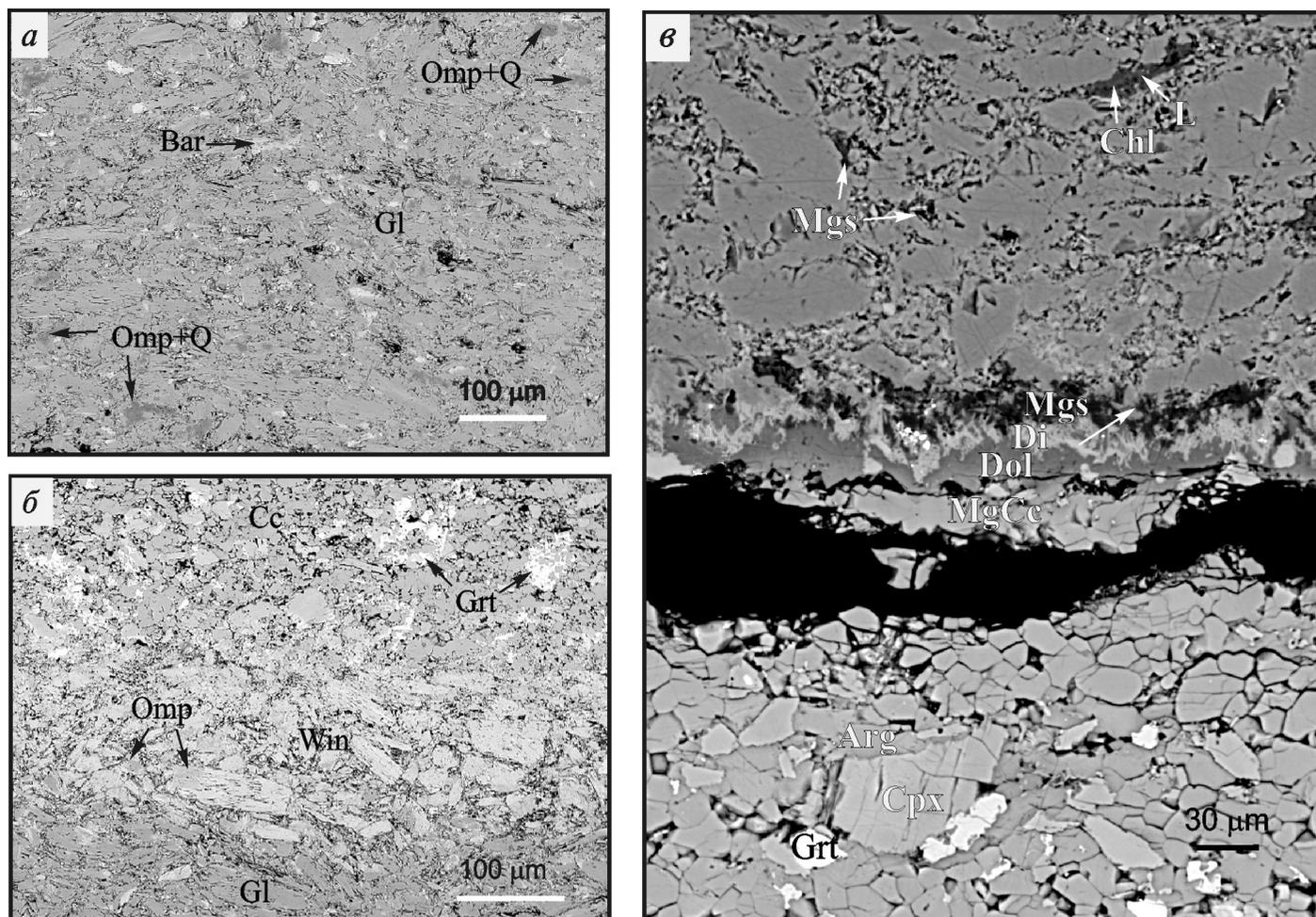


Рис. 6. Детализация основных зон в продуктах опыта SUB18 (см. рис. 5): *а* — зона I с участками замещения глаукофана омфацитом; *б* — омфацит-винчитовая реакционная зона II и основание зоны III с пойкилитовыми кристаллами граната; *в* — метасоматическая зональность (зона IV) и область развития магнезита в оливине (зона V)

магнезит (рис. 6, *в*). Здесь можно говорить о равновесной кристаллизации хлорита (клинохлора), так как поле его термодинамической стабильности в магнезильной системе достигает 880 °C при давлении $P = 2,7$ ГПа [Pawley, 2003].

Обсуждение результатов. Са—Mg-карбонаты отличаются высокой растворимостью в водных растворах при высоких P — T -параметрах, например см. работу [Caciagli, Manning, 2003]. Следовательно, сохранение этих минералов в составе погружающейся плиты определяется не только полем их термодинамической стабильности в сухих условиях, но и присутствием/отсутствием водного флюида в плите. Поэтому в работе [Gorman et al., 2006] при оценке дегазации CO_2 из плиты принимали во внимание также реакции дегидратации, обеспечивающие генерацию водного флюида, а моделирование выполнялось для зон субдукции с разными термальными структурами — «холодной», возникающей при быстром погружении плиты, и «теплой» — при медленном погружении. Результаты моделирования показывают (рис. 7), что в условиях «холодной» субдукции, реализуемой, например, под о. Хонсю в Японии, наблюдается выброс CO_2 из плиты в преддуговой (forearc) области на глубине,

соответствующей давлению 2,1–2,2 ГПа. Именно в этом диапазоне давления наблюдаются пики выноса CO_2 из осадочных пород и базальтов (рис. 7, *а*). Выделение CO_2 в поддуговой (subarc) области плиты на порядок ниже, чем в преддуговой области, и поддерживается исключительно за счет дегазации метабазитов. В целом моделирование показывает, что более 90% CO_2 в «холодных» зонах субдукции выносятся в задуговую область.

Аналогичное моделирование [Gorman et al., 2006], выполненное для «теплой» субдукции (например, зона субдукции под Каскадными горами, США), выявило ряд сходств и отличий с дегазацией CO_2 в условиях «холодной» субдукции (ср. рис. 7, *а* и *б*). В частности, здесь отмечается весьма существенный отток CO_2 из плиты уже в преддуговой области на трех уровнях глубинности (~70, 80 и 85 км) (рис. 7, *б*). Примечательно, что осадки в преддуговой области теряют более 90% CO_2 , в то время как базальты — всего 3%. Модель предсказывает также, что при дальнейшем погружении до глубины ~180 км (предельная задаваемая глубинность) двуокись углерода должна сохраняться в плите. Однако этот вывод находится в очевидном противоречии с природными

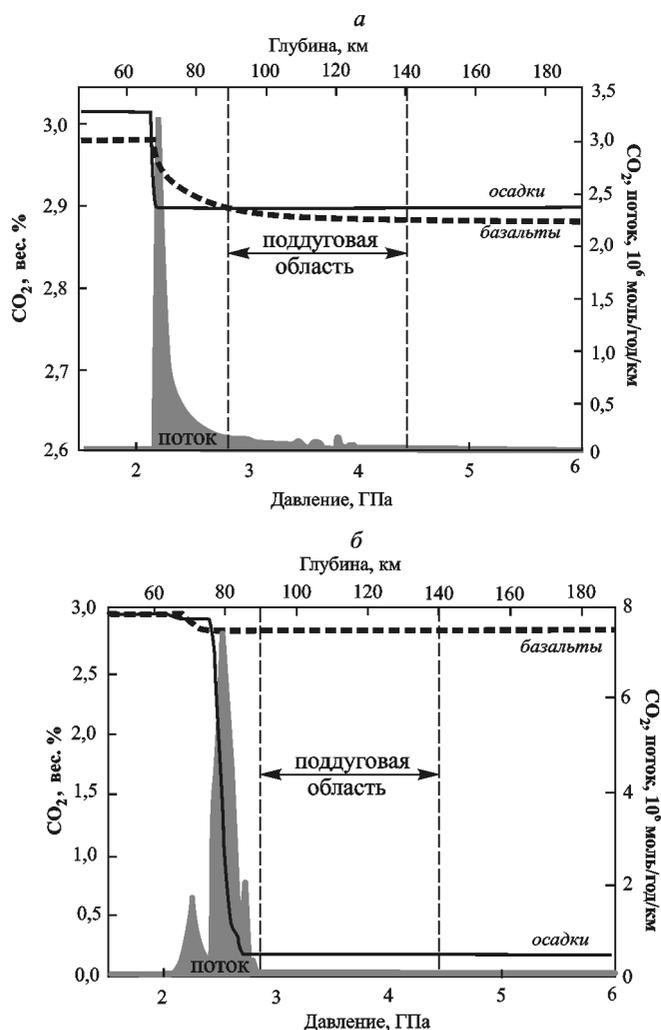


Рис. 7. Результаты моделирования декарбонизации погружающейся плиты (на основе данных [Gogman et al., 2006]): *а* — тренды декарбонизации метаосадка и измененного базальта, а также отток CO_2 с поверхности погружающейся плиты при «холодной» субдукции (серое); *б* — тренды декарбонизации метаосадка и измененного базальта, а также отток CO_2 с поверхности погружающейся плиты при «теплой» субдукции

наблюдениями. Так, в Каскадных горах, находящихся над одноименной зоной субдукции, по оценкам Е. Джеймс с соавторами [James et al., 1999], наблюдается поток двуокси углерода около $7,7 \cdot 10^6$ моль/год/км с ежегодным выбросом около $3,4 \cdot 10^5$ т. Такой объем выброса CO_2 сопоставим с модельным максимумом оттока от плиты, который наблюдается в преддуговой области (рис. 7, б).

Результаты представленных выше экспериментов указывают на очевидные недостатки модели [Grodman et al., 2006; Kerrick, Connolly, 2001a, b] и позволяют снять некоторые противоречия с природными данными. Например, целесообразно обратить внимание на поля стабильности водосодержащих минералов в модельных аналогах коры. Ведь именно водный флюид определяет стабильность карбонатов в толще и впоследствии поведение карбонатов в породах мантийного клина. Эксперименты показывают, что модель неоправданно расширяет поле стабильности

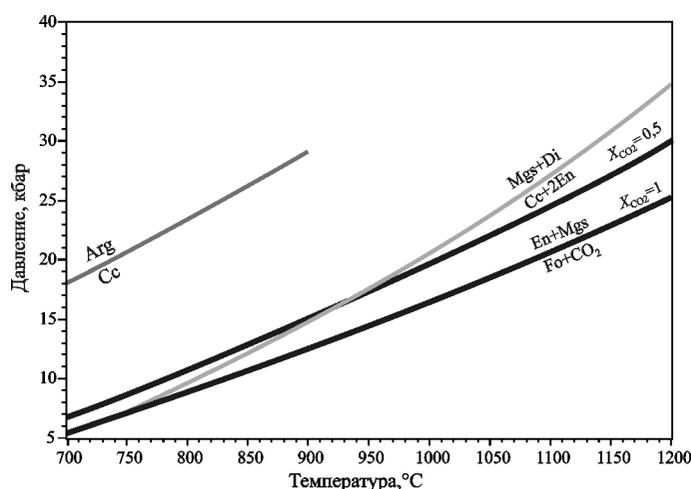


Рис. 8. Фазовые равновесия в системе форстерит—магнетит—энстатит— CO_2 на P — T -диаграмме, рассчитанные с помощью программы TWQ [Berman, 1991] при $X_{\text{CO}_2}=1$ и $X_{\text{CO}_2}=0,5$. Линия перехода арагонит—кальцит по данным [Hacker et al., 2005]

глаукофана [Kerrick, Connolly, 2001b, fig. 1]. В противном случае в опытах не происходило бы разложение глаукофана. Отметим также, что, в отличие от результатов этого моделирования, мы показываем, что разложение глаукофана — не последний шаг в обезвоживании соответствующего слоя плиты, так как в продуктах соответствующей реакции наряду с омфацитом и кварцем образуется баррузитовый амфибол, «перехватывающий» определенное количество флюида от разлагающегося глаукофана.

При рассмотрении баланса диоксида углерода в зонах субдукции, как правило, не рассматривается взаимодействие выделившегося из плиты CO_2 с породами вышележащей мантии. Между тем именно здесь, как нам представляется, кроется столь заметное различие между модельными и реальными оценками выброса CO_2 , наиболее ярко проявившееся на примере зоны субдукции под Каскадными горами. Результаты эксперимента показывают, что часть CO_2 переотлагается в породах мантийного клина в форме магнезита (рис. 4, б и 6, в). Отметим, что соответствующий объем CO_2 не следует исключать из общего бюджета по статье «дегазация» (табл. 1). Связано это с тем, что погружение субдуцирующей плиты инициирует нисходящее вязкое течение вещества в висячем крыле мантии [Gerya et al., 2002], благодаря чему магнезит, попадая в область более высоких значений температуры и давления, будет реагировать с оливином с образованием ортопироксена и CO_2 (рис. 8). Этот процесс способен обеспечить транспортировку CO_2 на большую глубину, но уже в составе мантийного клина. Таким образом, обильные выбросы CO_2 в поддуговой области могут быть результатом дегазации, происходящей в преддуговой области.

Заключение. В статье показано, что объединение результатов термодинамического моделирования фазовых равновесий в субдуцирующей литосферной плите и термотектонического моделирования термальной структуры зоны субдукции дает лишь

самое общее представление о смене минеральных ассоциаций и объеме дегазации CO₂ (H₂O, SO₂, Cl и др.) в зонах субдукции. Для получения более правдоподобной информации об этих процессах, в дополнение к данным термодинамической стабильности минеральных парагенезисов, необходимы сведения о взаимодействии флюидов (жидкостей) с вмещающими породами как в погружающейся плите, так и в вышележащей мантии. Приведенные здесь

экспериментальные результаты — еще один шаг в этом направлении.

Авторы благодарят В.О. Япаскурта и А.Н. Некрасова за содействие в микрозондовых исследованиях, В.И. Корепенова и В.М. Полукеева за участие в проведении экспериментов, С.Т. Подгорнову за помощь в оформлении рукописи, В.Ю. Герасимова, К.А. Докукину и А.Н. Конилова за предоставление образцов глаукофанового сланца и высокобарного мрамора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Перчук А.Л., Корепанова О.С., Япаскурт В.О.* Флюидно-магматическое взаимодействие глаукофанового сланца с оливином: экспериментальное моделирование в условиях термального градиента // Докл. РАН. 2011. Т. 437, № 2. С. 235–237.
- Alt J.C., Teagl D.A.H.* The uptake of CO₂ during alteration of the ocean crust // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. Vol. 63. P. 1527–1535.
- Berman R.G.* Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications // *Can. Mineral.* 1991. Vol. 29. P. 833–855.
- Caciagli N.C., Manning C.E.* The solubility of calcite in water at 6–16 Kbar and 500–800 °C // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. Vol. 146. P. 275–285.
- Clausner C., Huenges E.* Thermal Conductivity of Rocks and Minerals. // *Physics and Phase Relations. A Handbook of Physical Constants.* AGU Reference Shelf 3AGU. 1995.
- Connolly J.A.D.* Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2005. Vol. 236. P. 524–541.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M., Withers A.C.* Deep Global Cycling of Carbon Constrained by the Solidus of Anhydrous, Carbonated Eclogite under Upper Mantle Conditions // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2004. Vol. 227. P. 73–85.
- Gerya T.V., Stockhert B., Perchuk A.L.* Exhumation of high-pressure metamorphic rocks in subduction channel: a numerical simulation // *Tectonics.* 2002. Vol. 21, N 6. Art. N 1056.
- Gorman P.J., Kerrick D.M., Connolly J.A.D.* Modeling open system metamorphic decarbonation of subducting slabs // *Geochem., Geophys., Geosyst.* 2006. Vol. 7 (Q04007 (doi:10.1029/2005GC001125)).
- Hacker B.R., Abers G.A., Peacock S.M.* Subduction factory 2. Are intermediate-depth earthquakes in subducting slabs linked to metamorphic dehydration reactions? // *J. Geophys. Res.* 2003. Vol. 108, N B1. P. 1–26.
- Hacker B.R., Rubie D.C., Kirby S.H., Bohlen S.R.* The calcite — aragonite transformation in low-Mg marble: Equilibrium relations, transformation mechanisms, and rates // *J. Geophys. Res.* 2005. Vol. 110 (B03205 (doi:10.1029/2004JB003302)).
- Hammouda T.* High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2003. Vol. 214. P. 357–368.
- Hermann J.* Experimental constraints on phase relations in subducted continental crust // *Contrib. Mineral. and Petrol.* 2004. Vol. 143. P. 219–235.
- James E.R., Manga M., Rose T.P.* CO₂ degassing in the Oregon Cascades // *Geology.* 1999. Vol. 27. P. 823–826.
- Jarrard R.D.* Subduction fluxes of water, carbon dioxide, chlorine, and potassium // *Geochem., Geophys., Geosyst.* 2003. Vol. 4, N 5 (P. 8905 (doi:10.1029/2002GC000392)).
- 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. Vol. 411. P. 293–296.
- Kerrick D.M., Connolly J.A.D.* Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2001b. Vol. 189. P. 19–29.
- Leake B.E., Arps C.E.S., Birch W.D. et al.* Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names // *Canad. Mineral.* 1997. Vol. 35. P. 219–246.
- Marty B., Tolstikhin I.N.* CO₂ fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes // *Chem. Geol.* 1998. Vol. 145. P. 233–248.
- Pawley A.* Chlorite stability in mantle peridotite: the reaction clinocllore+enstatite=forsterite+pyrope+H₂O // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. Vol. 144. P. 449–456.
- Plank T., Langmuir C.H.* The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // *Chem. Geol.* 1998. Vol. 145. P. 325–394.
- Poli S., Franzolin E., Fumagalli P., Crottini A.* The transport of carbon and hydrogen in subducted oceanic crust: an experimental study to 5 GPa // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2009. Vol. 278. P. 350–360.
- Schilling F., Wuender B.* Temperature distribution in piston-cylinder assemblies: Numerical simulations and laboratory experiments // *Eur. J. Mineral.* 2004. Vol. 16. P. 7–14.
- Schmidt M.W.* Lawsonite: upper pressure stability and formation of higher density hydrous phases // *Amer. Mineral.* 1996. Vol. 80. P. 1286–1292.
- Yaxley G.M., Brey G.P.* Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites // *Contribs. Mineral. Petrol.* 2004. Vol. 146. P. 606–619.
- Yaxley G.M., Green D.H.* Experimental demonstration of refractory carbonate-bearing eclogite and siliceous melt in the subduction regime // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1994. Vol. 128. P. 313–325.