

УДК 550.41

ОБРАЗОВАНИЕ К-КИМРИТА В ЗОНАХ СУБДУКЦИИ И ЕГО ПОТЕНЦИАЛ В ТРАНСПОРТЕ КАЛИЯ, ВОДЫ И АЗОТА В МАНТИЮ

© 2024 г. А. Г. Сокол^{a,*}, А. В. Корсаков^{a,**}, А. Н. Крук^{a,***}

^aИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, пр-т академ. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: sokola@igm.nsc.ru

**e-mail: korsakov@igm.nsc.ru

***e-mail: krukan@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 24.05.2024 г.

После доработки 01.08.2024 г.

Принята к публикации 08.08.2024 г.

Условия образования К-кимрита в богатом летучими пелите и частично дефлюидизированном кварц–мусковит–хлоритовом сланце экспериментально исследованы при давлении 5.5, 6.3 и 7.8 ГПа и температуре от 900 до 1090 °С, отвечающих геотерме горячей субдукции. В образцах при *P-T* параметрах экспериментов образуется ассоциация *Grt+Coe+Phe+Cpx+Ky*, с аксессуарными *Po+Ru+Zrn±Mnz*, и обогащенный водой сверхкритический флюид-расплав. Анализ полученных данных свидетельствует, что стабильность фенгита и потенциальная возможность его замены на К-кимрит ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) зависит от *P-T* параметров, количества летучих в метаосадке и режима его дефлюидизации. В образцах богатого летучими пелита и сланца при 5.5 и 900 °С, а также при 6.3 ГПа и 1000 °С фенгит остается стабильным в равновесии с 3–13 мас.% флюида-расплава. С ростом давления до 7.8 ГПа и температуры до 1090 °С доля сверхкритического флюида-расплава в пелите достигает 20 мас.%, а фенгит исчезает. В сланце при 7.8 ГПа и 1070 °С появляется лишь 5 мас.% сверхкритического флюида-расплава и сохраняется большая часть фенгита. Впервые с помощью КР-картирования в образцах пелита и сланца, полученных экспериментально при 7.8 ГПа и 1070 °С, установлена фазовая ассоциация с фенгитом и К-кимритом ($\pm$ кокчетавитом). При пошаговой дефлюидизации пелита (с удалением на каждом шаге порции флюида-расплава, образующегося в равновесии со стабильными при конкретных *P-T* параметрах минералами концентраторами летучих) фенгит в образце сохраняется до 7.8 ГПа и 1090 °С, однако в отсутствие флюида-расплава К-кимрит не образуется. Сделан вывод, что наиболее эффективный транспорт летучих (прежде всего воды) в метаосадке на глубины более 240 км может осуществляться при его частичной дефлюидизации до момента образования сверхкритического флюида-расплава. В этом случае, практически весь фенгит в ходе субдупирования метаосадка может достигнуть глубин 240 км и затем трансформироваться в водный, а при наличии азота в метаосадке, и азотсодержащий К-кимрит, обеспечивая дальнейший транспорт LILE, воды и азота. При образовании значительной доли сверхкритического флюида-расплава, в нем с ростом *P-T* параметров полностью растворяется фенгит и дальнейший транспорт LILE, воды и азота становится невозможен. При глубокой многоэтапной дефлюидизации метаосадка, фенгит остается стабильным до глубин 240 км, однако при дальнейшем субдупировании он, вероятно, превращается в безводный К-холландит (KAlSi_3O_8).

Ключевые слова: субдукция, глубинные циклы летучих, метаосадки, флюид, эксперимент при высоких давлениях и температурах, фенгит, К-кимрит

DOI: 10.31857/S0016752524120023, **EDN:** IDSRPI

ВВЕДЕНИЕ

Субдукция метаосадков является ведущим процессом в транспорте крупноионных литофильных элементов (LILE), воды и азота в мантию (Plank, Manning, 2019). Главным минералом-хозяином

для летучих в метаосадках при давлении более 2.5–3.0 ГПа и характерных для слэбов термальных режимах является фенгит (Irifune et al., 1994; Domanik, Holloway, 1996; Ono, 1998; Hermann, Green, 2001; Bebout et al., 2013; Schmidt, Poli, 2014; Перчук и др., 2020). Однако при погружении ме-

таосадков в мантию фенгит, возможно, является последним в цепочке сменяющих друг друга минералов-концентраторов LILE, воды и азота (Schmidt, Poli, 2014; Sokol et al., 2023a,b). Если это так, то после его исчезновения при 5.5–8.0 ГПа транспортируемые метаосадками летучие будут покидать слэб в составе сверхкритического флюида-расплава (Schmidt et al., 2004; Hermann et al., 2013; Sokol et al., 2023b). При замещении *фенгита* другим стабильным минералом-концентратором LILE, воды и азота, становится возможен их транспорт в мантию на глубины более 240 км.

Потенциально важным звеном в транспортной цепочке летучих в метаосадках может быть К-кимрит. Согласно экспериментальным данным для системы $KAlSi_3O_8-H_2O$ и расчетным оценкам для водосодержащих систем, моделирующих состав субдуцируемых метаосадков, К-кимрит стабилен в широком диапазоне давлений от 2.5 до 11 ГПа (рис. 1) (Harlow, Davies, 2004; Massonne, 2011; Charman et al., 2019). Согласно расчетным данным Charman et al. (2019) в водосодержащих метакристаллах К-кимрит при характерных термальных режимах субдукции стабилен в диапазоне

давлений 8–11 ГПа. При больших давлениях он замещается безводным К-холландитом (Charman et al., 2019). По оценкам Massonne (2011) в известково-силикатных мраморах (siliceous calcite-dolomite marble and dolomite marble) К-кимрит может образовываться при $P > 4.2$ ГПа в широком интервале температур, характерных для метаморфических комплексов сверхвысоких давлений (УНРМ). Важно отметить, что пока известна лишь единичная находка К-кимрита в полифазном включении с кокчетавитом, фенгитом, кальцитом и кристобалитом в клинопироксене из метакристалла (известково-силикатного мрамора) Кокчетавского УНРМ комплекса (Mikhno et al., 2013). На сегодняшний день находки К-кимрита в метapelитах, претерпевших метаморфизм высоких или сверхвысоких давлений, не известны.

Также следует отметить, что экспериментально в H_2O и CO_2 -содержащих пелитовых системах, с содержанием азота менее 0.2 мас.%, водный К-кимрит получен не был (Hermann, Green, 2001; Schmidt et al., 2004; Schmidt, Poli, 2014; Kuprianov et al., 2023; Sokol et al., 2023a,b). При $P > 8$ ГПа в диапазоне температур, характерных для теплой

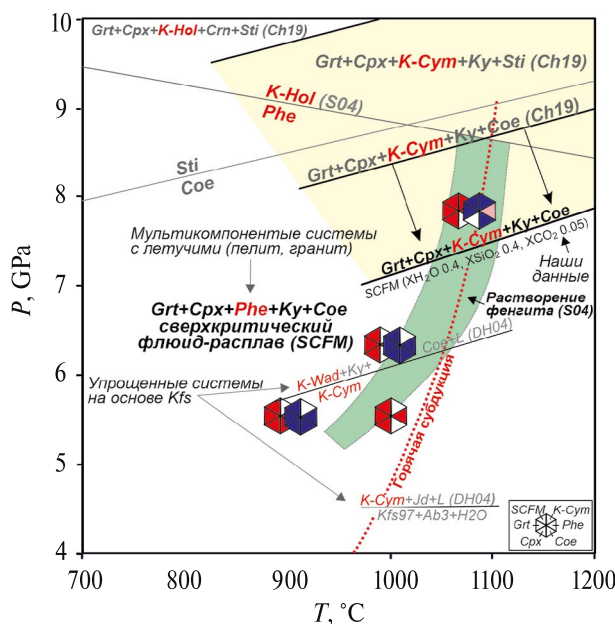


Рис. 1. P - T условия экспериментов, фазовый состав полученных образцов и имеющиеся данные об условиях образования калийсодержащих фаз высокого давления — потенциальных минералов концентраторов LILE, воды и азота в упрощенных водосодержащих системах на основе калиевого полевого шпата, а также мультикомпонентных пелитовых и гранитных системах. Шестиугольники с красными секторами показывают фазовый состав образцов со сланцем, шестиугольники с синими секторами — с пелитом (закрашенный и не закрашенный цвет сектора означают присутствие и отсутствие фазы, соответственно). В шестиугольнике с синими секторами, окрашенный розовым сектор означает присутствие лишь единичных зерен фенгита. DH04 — Harlow and Davies, (2004); S04 — Schmidt et al. (2004); Ch19 — Charman et al. (2019). Граница стабильности К-кимрита (К-Сум) в пелитовой системе приведена по нашим данным. Обозначения основных фаз приведены в табл. 2. *K-Wad* — калиевый вадит, *K-Hol* — калиевый холландит, *Sti* — стишовит, *Crm* — корунд. Состав сверхкритического флюида-расплава (SCFM), в присутствии которого образуется К-кимрит в пелитовой системе, оценен на основании данных работы (Sokol et al., 2023b).

и горячей субдукции, наблюдалась лишь смена фенгита на безводный К-холландит (Irifune et al., 1994; Domanik, Holloway, 1996), который помимо LILE может быть минералом-концентратором азота. Важно отметить, что фенгит в составе метаосадков может и не достигать уровней стабилизации К-кимрита или К-холландита. В богатых летучими пелитах он уже при $P > 5.0$ ГПа может испытывать частичное либо полное растворение в сверхкритическом флюиде-расплаве (Schmidt et al., 2004; Schmidt, Poli, 2014; Sokol et al., 2023a). В этой работе под сверхкритическим флюидом-расплавом мы понимаем фазу промежуточного между флюидом и расплавом состава, стабильную выше второй критической точки для богатых летучими пелитов (метапелитов). Экспериментально показано, что лишь при введении в пелит очень высоких концентраций азота (3.2–3.7 мас.% N) в нем при 6.3–7.8 ГПа и 1000–1070 °C стабилизируется азотсодержащий К-кимрит с составом $(K, (NH_4^+)) [AlSi_3O_8] \cdot (N_2, NH_3, H_2O)$ (Sokol et al., 2023a).

Таким образом, до сих пор экспериментально не установлено, каков порядок замещения фенгита при субдугировании метаосадков на глубины более ~150 км ($P > 5$ ГПа): (1) трансформируется ли он в К-кимрит; (2) переходит ли в безводный К-холландит; (3) растворяется в сверхкритическом флюиде-расплаве. Остается также неясным, как порядок замещения фенгита может зависеть от режима дефлюидизации метаосадков. Реализация вариантов 2 и 3 с образованием и выносом в мантию сверхкритического флюида-расплава может приводить к потере метаосадками части или всего транспортируемого количества воды, азота и LILE. Если же в метаосадках образуется К-кимрит то, обладая клатратной структурой (Sokol et al., 2020), он может выступать эффективным транспортером на глубины более 240 км не только воды, но также LILE и азота (Harlow, Davies, 2004; Sokol et al., 2020, 2023a). Работами последних лет показано, что индикатором присутствия К-кимрита в метаосадочных породах может являться гексагональный кокчетавит $(KAlSi_3O_8)$ (Romanenko et al., 2021, 2024; Korsakov et al., 2023). Кокчетавит обнаружен в метаосадочных гранат-пироксеновых породах UHPM Кокчетавского комплекса (Hwang et al., 2004; Mikhno et al., 2013), а также во включении в алмазе из Венесуэлы (Корсаков и др., 2024). При этом экспериментально продемонстрировано, что H_2O - и N-содержащий К-кимрит при нагреве легко трансформируется именно в кокчетавит (Romanenko et al., 2021, 2024; Korsakov et al., 2023).

В этой работе экспериментально при давлении 5.5, 6.3 и 7.8 ГПа и температуре 900–1090 °C изучены фазовые отношения в модельных системах, воспроизводящих состав субдугируемых

метаосадков: (1) богатый летучими либо частично дефлюидизированный пелит, и (2) природный кварц–мусковит–хлоритовый сланец. Основной целью работы было установление последовательности превращения при тепловом режиме горячей субдукции потенциальных фаз-концентраторов калия, воды и азота в ходе метаморфических реакций в метаосадках, субдугированных на глубины 150–240 км. Полученные данные использованы для реконструкции глубинных циклов летучих, связанных с их транспортом в мантию.

МЕТОДИКА

Стартовые составы

Для экспериментов использовали глубоководный морской осадок (пелит) Майкопской свиты (Таманский полуостров, Россия) (Sokol et al., 2018), а также природный кварц–мусковит–хлоритовый сланец (далее — сланец) Северный Урал, Россия (Карпенко и др., 2001). Пелит состоит из смешаннослойных образований типа иллит-сметит и сопоставимых с ними количеств каолинита; мусковит, кальцит и сидерит (карбонатов суммарно 4 мас.%) присутствуют в резко подчиненном количестве. Пелит содержит акцессорные аланит, монацит, пирит, рутил и циркон. Сланец состоит из хлорита, мусковита и кварца, содержит незначительное количество альбита, и акцессорные ильменит, рутил, арсенопирит и пирит. Сланец образовался в ходе метаморфизма при давлении 0.2 ГПа и температуре 570–580 °C (Карпенко и др., 2001). Составы исходных веществ приведены в таблице 1.

Методика экспериментов

Тонко измельченный порошок пелита или сланца размещали в Au ампулы диаметром 2 мм либо Pt ампулы диаметром 6 мм. Толщина стенок ампул составляла 0.2 мм. Вес образцов варьировал от 10 до 97 мг. Большая часть экспериментов проведена по стандартной методике (Sokol et al., 2023a). В эксперименте 2176_2_1 с пошаговой дефлюидизацией для отделения флюида-расплава от пелитового образца нами использован метод алмазной ловушки (Рябчиков и др., 1989; Johnson, Plank, 1999). Для этого в ампулу с образцом добавляли слой (около 30% от массы образца) из микрокристаллов синтетического алмаза, размерностью 14–20 мкм. Приготовленные к экспериментам ампулы герметично заваривали высокочастотной дуговой сваркой с использованием прибора Lampert PUK 4U. Количество газообразных и жидких продуктов дегидратации и декарбонатизации в образцах пелита после экспериментов определяли путем взвешивания ампул до и после прокола (с дополнительной сушкой в течение 24 часов при 100 °C) по методике (Sokol et al., 2023b).

Таблица 1. Состав пелита (глинистый сланец Майкопской свиты, п-ов Тамань) и сланца (кварц-хлорит-мусковитовый сланец, Полярный Урал), а также усредненного глобального субдуцируемого осадка GLOSS-II (Plank, 2014)

Исх. состав	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O	Сумма
Пелит	54.4	0.9	16.8	4.3	2.5	0.1	3.5	2.5	1.4	2.9	0.1	2	8.6	100.0
Сланец	49.6	1.4	22.9	10.6	n.a.	0.2	4.5	0.6	3.2	3.4	0.3	0.9	2.3	99.9
GLOSS-II	56.6	0.6	12.5	5.7	n.a.	0.4	2.8	6.2	2.5	2.2	0.2	3.1	7.1	99.9

Примечания. Содержания компонентов приведены с мас.%. n.a. = не анализировалось.

Эксперимент 2176_2_1 состоял из трех последовательных шагов, в ходе которых была выполнена пошаговая дефлюидизация образца при 3.0 ГПа, 900°C, 40 часов → 5.5 ГПа, 1030°C, 40 часов → 7.8 ГПа, 1090°C, 40 часов. При проведении второго и третьего шага, использовали образец из предыдущего шага дефлюидизации (высушенного и без вещества, захваченного ловушкой). Использование ловушек позволяло отделять практически весь, возникающий при частичной дегидратации и декарбонатизации флюид-расплав от образцов. Детали методики приведены в работе (Sokol et al., 2024).

Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате типа “БАРС” (Palyanov et al., 2017). Точность контроля давления и температуры составляла ± 0.1 ГПа и ± 20°C. Редокс реакции, а также реакции дегидратации и декарбонатизации пелита и сланца при *P-T* параметрах экспериментов обеспечили образование в образцах флюида-расплава, содержащего до 40 мас.% H₂O и до 8 мас.% CO₂. Согласно оценкам, выполненным в работах (Sokol et al., 2023a; Kurprianov et al., 2023) фугитивность кислорода (*f*O₂) в образцах пелита и сланца была близка к буферу Ni-NiO.

Аналитические методы

Составы полученных фаз исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMU, снабженным INCA EDS 450 системой микроанализа с детектором EDS X-Max-80 Silicon Drift Detector. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток пучка 1 нА, диаметр пучка 3–10 мкм; время набора спектра 20 с. (Oxford Instruments). Микрозондовые анализы (EMPA) были выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 20 нА на автоматизированном рентгеновском микроанализаторе Jeol JXA-8100. Диаметр пучка 1–2 мкм использовали для силикатных и карбонатных фаз. Время набора спектра для каждого элемента составляло 10 с. В качестве стандартов использовали: пироп (O-145) на Si, Al и Fe; Cr-гранат (Ud-92); Mn-гранат (Mn-IGEM); диопсид на Mg и Ca; альбит на Na; ортоклаз на K; ильменит на Ti; шпинель на Ni. Ошибка измерений была в пределах 2 отн. %.

КР-картирование результатов эксперимента выполнено на автоматизированной системе Аргуон (ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН в ИГМ СО РАН). Данная система оснащена лазером 488 нм, мощность которого на поверхности образца составляла 10 мВт. Объектив 100× (Zeiss NA 0.9) был использован при КР-картировании. Область картирования составляла 25×25 и 15×10 микрон для образцов 2077_2_1 и 2077_2_3 соответственно. Шаг картирования в обоих случаях составлял 250 нм. Время накопления в каждой точке — 1 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведенные эксперименты позволили промоделировать особенности фазовых превращений в ходе метаморфических реакций в метapelитах в присутствии разного количества летучих. В экспериментах с исходным пелитом при прокале ампул выделялось 8.8–9.3 мас.% H₂O+CO₂, а сланцем — 3.9–4.1 мас.% H₂O+CO₂. При пошаговой дефлюидизации пелита на первом шаге, при 3.0 ГПа и 900°C, выделилось 6.4 мас.%, на втором, при 5.5 ГПа и 1000°C — 3.0 мас.%, а на третьем, при 7.8 ГПа и 1090°C, лишь 0.3 мас.%. Судя по количеству выделившихся H₂O+CO₂, полученный на втором шаге дефлюидизации пелита рестит и сланец в экспериментах при 5.5 ГПа и 1000°C были сопоставимы по количеству летучих. На третьем шаге дефлюидизации пелита при 7.8 ГПа и 1090°C флюид-расплав в рестите практически отсутствовал.

Полученные ранее (Сокол и др., 2023a,б; Sokol et al., 2023; Kurprianov et al., 2023) и новые данные свидетельствуют о том, что богатый летучими пелит при давлении в диапазоне от 5.5 до 7.8 ГПа и температуре от 900 до 1090°C превращается в ассоциацию граната, клинопироксена, ±фенгита, коэсита и кианита. Он содержит акцессорные пирротин, рутил, циркон (рис. 2а) и до 20 мас.% сверхкритического флюида-расплава. Продукты закалки последнего во всех случаях фиксируются в межзерновом пространстве образцов в виде пустот, содержащих игольчатые и дендритные

кристаллы коэсита и кианита (рис. 2а). Для характеристики фазовых отношений в образцах пелита и сланца нами выполнены расчеты баланса масс. В них использованы данные о составах минералов в ассоциациях, полученных в этой работе (рис. 3), а также информация о составе сверхкритического флюида-расплава в пелитовых системах (Hermann et al., 2013; Sokol et al., 2023b).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с ростом P - T параметров вдоль горячей субдукционной геотермы в образцах богатого летучими пелита концентрация сверхкритического флюида-расплава, коэсита и кианита растет. Содержание граната меняется слабо, а фенгита и клинопироксена снижается практически до нуля (рис. 4а). Причем, если при 7.8 ГПа и 1070 °С единичные зерна фенгита еще присутствуют в образце, то при увеличении температуры до 1090 °С он полностью исчезает (табл. 2). В образцах с пелитом альмандин-пироповые гранаты содержат от 38 до 43 мол.% пиропового минала и от 5 до 13 мол.%grossулярового минала (рис. 3а). При 7.8 ГПа и 1070–1090 °С содержания в гранате TiO_2 достигают 0.2–0.7 мас.%, P_2O_5 — 0.3–0.7 мас.%; Na_2O до 0.3 мас.%. Клинопироксен по составу соответствует омфакиту. Содержание Na в нем превышает 0.8 формульных единиц (ф.е.) (рис. 3б), а концентрация жадеитового минала достигает 82 мол.%. В то же время, в фенгите (в пересчете на 11 атомов O) с 3.9 до 4.2 ф.е. увеличивается содержание Si + Mg и с 1.9 до 1.6 ф.е. снижается концентрация Al (рис. 3в).

Фазовый состав образца, полученного в эксперименте 2176_2_1 при 7.8 ГПа и 1090 °С, с пошагово дефлюидизированным пелитом, в целом близок к тому, что был фиксирован в серии с богатым летучими пелитом (табл. 2). Текстура финального образца, полученного при 7.8 ГПа и 1090 °С более плотная, чем образцов с исходным пелитом (рис. 2б). В нем отсутствуют пустоты и продукты закалки флюида-расплава. Впервые показано, что при P - T параметрах, характерных для горячей субдукционной геотермы, пошаговая дефлюидизация пелита обеспечивает стабилизацию в нем фенгита. Ранее нами было показано, что пошаговая дефлюидизация при P - T параметрах, характерных для средней субдукционной геотермы, обеспечивает стабилизацию в рестите фенгита, карбоната и монацита (Сокол и др., 2023а; Sokol et al., 2023b).

В экспериментах со сланцем при давлении от 5.5 до 7.8 ГПа и температурах от 900 до 1090 °С получена та же ассоциация минералов (рис. 1, 2в, 4б). В отличие от экспериментов с богатым летучими пелитом, в образцах со сланцем отсутствуют продукты закалки сверхкритического флюида-расплава. Зерна граната и слюды достигают размера 150–200 мкм и содержат большое количество включений кианита и граната, соответственно (рис. 2в). Согласно расчету баланса масс в сланце с ростом давления вдоль горячей субдукционной геотермы количество сверхкритического флюида-расплава практически не растет и, как следствие, количество слюды и клинопироксена не снижается (рис. 4б). Полученные в образцах сланца гранаты содержат несколько меньше пиропового (до 39 мол.%) и grossулярового минала (до 2.5 мол.%), чем в пели-

Таблица 2. Условия экспериментов и фазовый состав полученных образцов

Эксп.	P (ГПа)	T (°C)	τ (ч)	Сланец (mg)	Пелит (mg)	Фазовый состав
2108_2_4	5.5	900	250	—	10.3	<i>Grt, Coe, Phe, Cpx, Ky, SCFM</i>
2108_2_3	5.5	900	250	10.5	—	<i>Grt, Coe, Phe, Cpx, Ky, SCFM</i>
1762_1_7	5.5	1000	150	14.9	—	<i>Grt, Phe, Cpx, Ky, SCFM</i>
2086_2_3	6.3	1000	150	—	10.5	<i>Grt, Coe, Phe, Cpx, Ky, SCFM</i>
2086_2_6	6.3	1000	150	17.9	—	<i>Grt, Phe, Cpx, Ky, SCFM</i>
2077_2_3	7.8	1070	150	16.1	—	<i>Grt, Phe, K-сум, Cpx, Ky, SCFM</i>
2077_2_1	7.8	1070	150	—	13.0	<i>Grt, Coe, Phe*, K-сум, Cpx, Ky, SCFM</i>
1103_4_7	7.8	1090	40	—	94.7	<i>Grt, Coe, Cpx*, Ky, SCFM</i>
2176_2_1	7.8	1090	40	—	96.7**	<i>Grt, Coe, Phe, Cpx, Ky, SCFM</i>

Примечания. *Grt* = гранат, *Phe* = фенгит, *Coe* = коэсит, *Cpx* = клинопироксен (омфакит), *Ky* = кианит, *Ru* = рутил, *Zrn* = циркон, *Mnz* = монацит, *Po* = пирротин; *Pn* = пентландит; SCFM = сверхкритический флюид-расплав. В образцах присутствуют акцессорные минералы: *Po*, *Ru*, *Zrn*, $\pm$ *Mnz*. * — Единичные зерна; ** - пошагово дефлюидизированный пелит. Эксперименты 1103_4_7 и 2176_2_1 проведены с использованием Pt ампул.

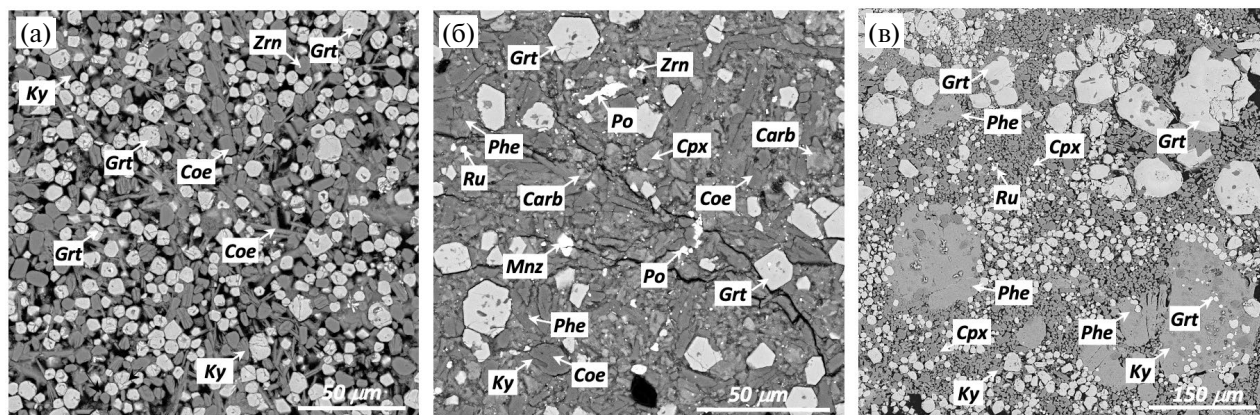


Рис. 2. BSE изображения образцов пелита (а, б) и сланца (в) после экспериментов. а — обр. 1103_4_7 (7,8 ГПа, 1090 °С); б — обр. 2176_2_1 (7,8 ГПа, 1090 °С); в — обр. 2077_2_3 (7,8 ГПа, 1070 °С). Обозначения фаз приведены в табл. 2.

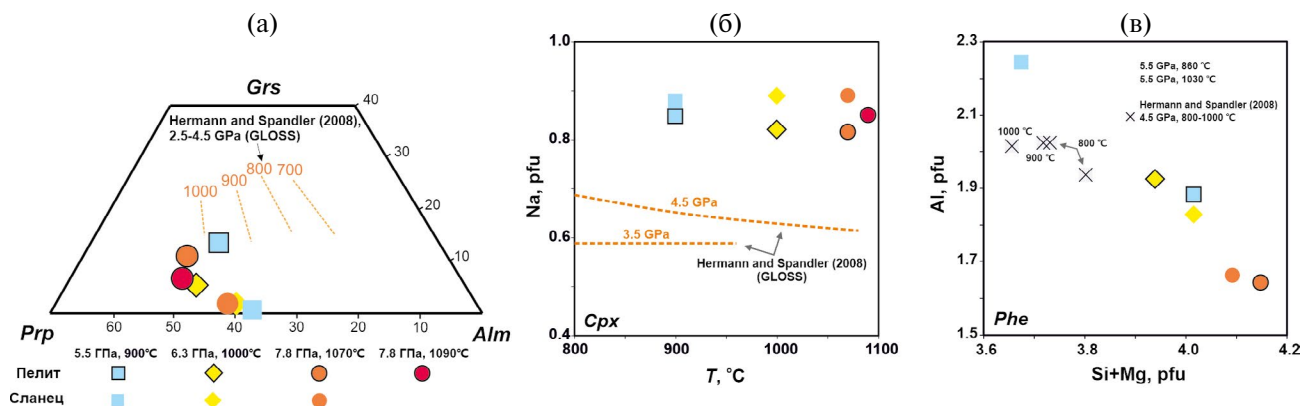


Рис. 3. Представительные составы граната (а), клинопироксена (б) и фенгита (в) из образцов с пелитом и сланцем после экспериментов. На рисунках оранжевым пунктиром показана специфика изменения состава граната с ростом температуры (а) и клинопироксена с ростом давления (б) в системе GLOSS по данным (Hermann, Spandler, 2008).

те (рис. 3а). При этом в них фиксируются сопоставимые с гранатами из пелита концентрации TiO_2 , P_2O_5 и Na_2O . Клинопироксены содержат больше Na, чем клинопироксены из богатого летучими пелита (рис. 3б) и фактически становятся жадеитами. С ростом P - T параметров в фенгите с 3.6 до 4.1 ф.е. увеличивается содержание Si + Mg и с 2.2 до 1.7 ф.е. снижается концентрация Al (рис. 3в). Ранее было показано, что мусковит (C2/c) сланца при росте давления до 5.5–6.3 ГПа при температуре горячей субдукции преобразуется в фенгит (P_3I_2), а при 6.3–7.8 ГПа в слюду, промежуточную по структуре между ди- и триоктаэдрическими слюдами (C2/m) (Kurpryanov et al., 2023).

В образцах богатого летучими пелита и сланца после экспериментов при 7.8 ГПа и 1070 °С, в зонах непосредственно прилегающих к фенгиту при изучении с помощью ЭДС-СЭМ были обнаружены зерна до 10 мкм, состав которых соответствовал калиевому полевоому шпату. Эти находки позволили нам приступить к более детальному изучению таких

зон использованием КР-картирования. В образце 2077_2_3 в интерстициях, выполненных точно-зернистым агрегатом, методами КР-картирования впервые была выявлена минеральная ассоциация фенгит+К-кимрит+коэсит (рис. 5). Размер кристаллов фенгита и К-кимрита не превосходит 2 микрон в поперечнике, при этом следов замещения фенгита К-кимритом или К-кимрита фенгитом не выявлено. В образце 2077_2_1 в межзерновом пространстве диагностированы К-кимрит и кокчетавит (рис. 6). Следует отметить, что в КР-спектрах этих фаз отмечается пик 2337 см^{-1} , характерный азотным колебаниям. Признаков замещения одной из фаз другой не диагностировано. КР-картирование закалочных агрегатов продемонстрировало отсутствие среди них К-кимрита и кокчетавита.

ДИСКУССИЯ

Ранее считалось общепринятым, что лишь незначительная часть субдуцированного в составе

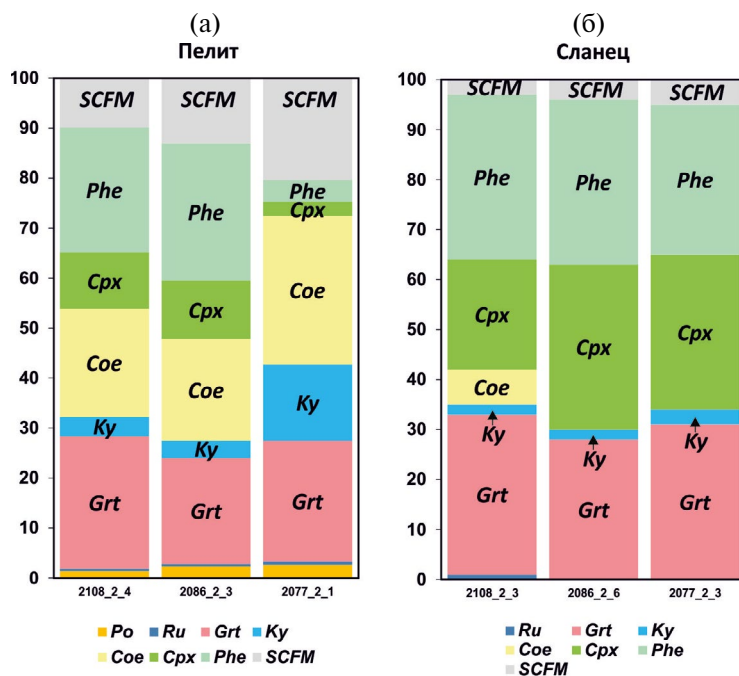


Рис. 4. Изменения фазового состава образцов пелита (а) и сланца (б) с ростом P - T параметров вдоль горячей субдукционной геотермы.

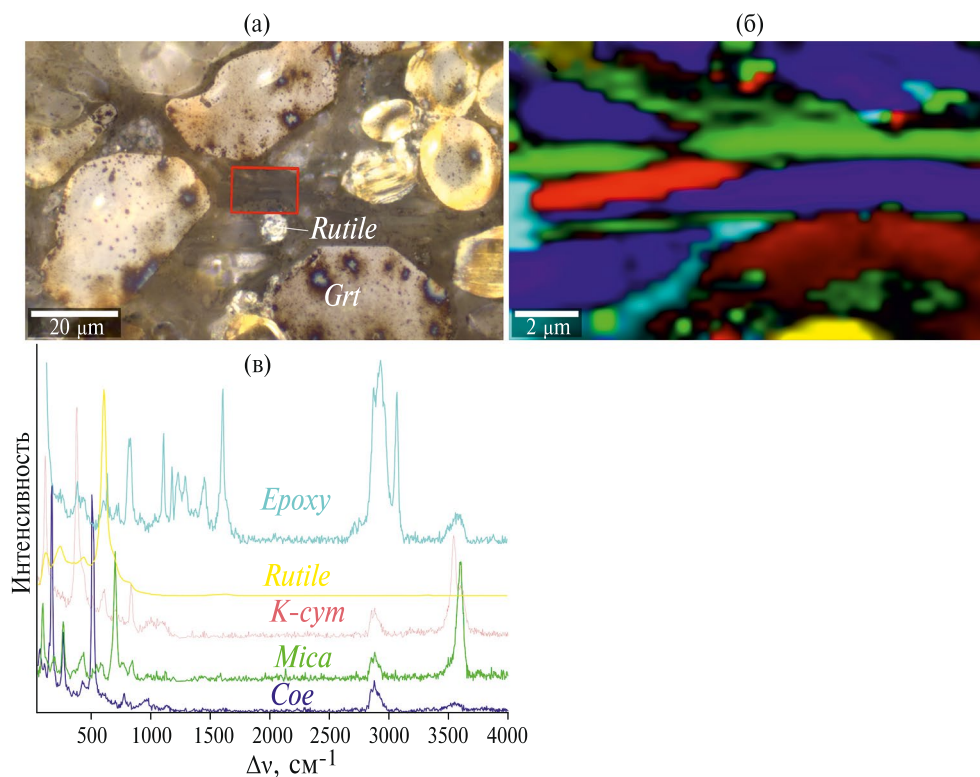


Рис. 5. Фотография фаз, синтезированных в опыте 2077_2_3 (а), КР-карта (б) и индивидуальные КР-спектры (в), диагностированных минералов. Цвета на КР-карте и цвета индивидуальных спектрах идентичны. *Epoxy* = эпоксидная смола, *Rutile* = рутил, *K-cym* = К-кимрит, *Mica* = слюда, *Coe* = коэсит.

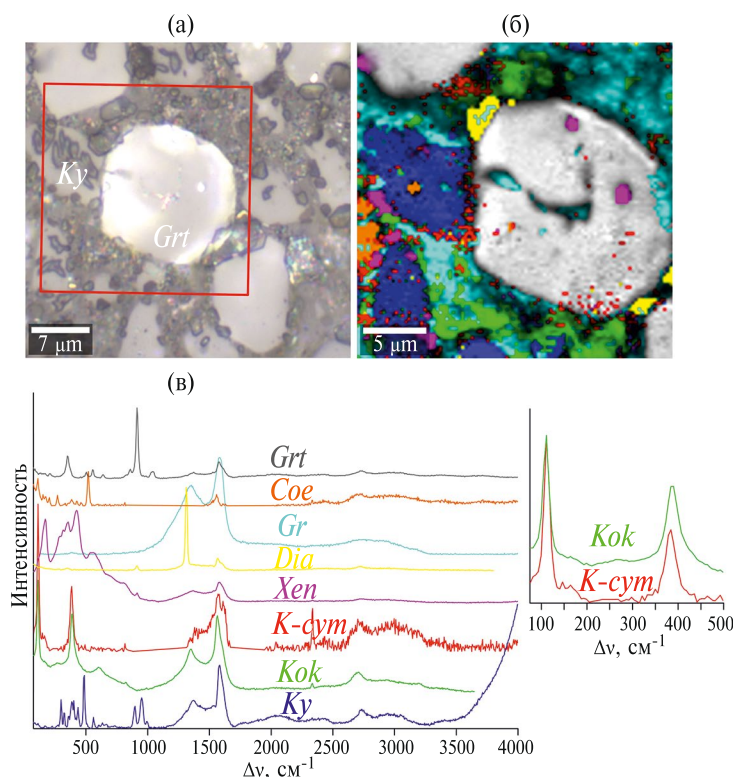


Рис. 6. Фотография фаз, синтезированных в опыте 2077_2_1 (а), КР-карта (б) и индивидуальные КР-спектры (в), диагностированных минералов. Цвета на КР-карте и цвета индивидуальных спектрах идентичны. *Grt* = гранат, *Gr* = графит, *Coe* = коэсит, *K-cym* = К-кимрит, *Kok* = кокчетавит, *Dia* = алмаз (следы алмазной пасты), *Xen* = ксенотим, *Ky* = кианит.

метапелитов калия и летучих достигнет больших глубин. Их преобладающая часть выносится флюидами из зон субдукции в вышележащий мантийный клин, где в богатых MgO и бедных SiO_2 перидотитах образуется флогопит или К-рихтерит (Konzett, Ulmer, 1999; Sudo, Tatsumi, 1990; Trønnes, 2002; Schmidt, Poli, 2014). Калий, остающийся в метаосадках после дегидратации и частичного растворения в сверхкритическом флюиде-расплаве, накапливается в безводном К-холландите (KAlSi_3O_8), который может быть стабилен до ~ 25 ГПа (Grassi, Schmidt, 2011).

Нами в продуктах экспериментов с пелитом и сланцем при 7.8 ГПа и 1070°C в ассоциации с $\text{Grt} \pm \text{Coe} + \text{Phe} + \text{Cpx} + \text{Ky}$ и сверхкритическим флюидом-расплавом обнаружен К-кимрит, а в случае пелита, также и кокчетавит. Равновесность полученных ассоциаций гарантируется присутствием летучих в образцах и длительностью большей части экспериментов от 150 до 250 часов. Для пелитовых систем с летучими такая длительность экспериментов при 2.5–7.5 ГПа и $900\text{--}1050^\circ\text{C}$ считается достаточной для получения равновесных ассоциаций (Schmidt et al., 2004; Hermann, Spandler, 2008). Полученные нами образцы после экспериментов состоят из новообразованных кристаллических

фаз без заметной зональности, часть из них имеет огранку (рис. 2). Изменение составов граната, клинопироксена и фенгита с ростом P - T параметров наших экспериментов, с учетом некоторого отличия состава исходных образцов, соответствует ранее установленным трендам для системы GLOSS, моделирующей глобальный субдуцируемый осадок (Hermann, Spandler, 2008). Несмотря на микронный размер зерен К-кимрита и кокчетавита мы полагаем, что они были стабильны при P - T параметрах экспериментов, а не образовались при закалке образцов. В пользу этого свидетельствует следующее. Ранее в системе мусковит- NH_3 - N_2 - H_2O при 6.3 ГПа и 1000°C мы наблюдали аналогичное замещение внешних зон фенгита мелкозернистым агрегатом кристаллов азотсодержащего К-кимрита граната и кианита (Sokol et al., 2020). ЭДС-СЭМ анализ и КР-картирование образцов пелита и слюды, в том числе образца, полученного при 7.8 ГПа и 1090°C , показали, что среди закалочных кристаллов отсутствуют К-кимрит и/или кокчетавит. Важно отметить, что при закалке сверхкритического флюида-расплава, содержащего около 40 мас.% H_2O (Sokol et al., 2023b), между закалочными фазами образуется значительный объем заполненный преимущественно водой. Поэтому после сушки образцов агрегаты закалочных кристаллов всегда

окружены пустотами (рис. 2а). В изученных нами тонкозернистых агрегатах с К-кимритом пустоты отсутствуют (рис. 5а,б).

Анализ полученных данных о фазовых отношениях в пелите, а также в сланце при 5.5–7.8 ГПа и 900–1090 °С (табл. 2, рис. 3, 5), свидетельствует о том, что стабильность фенгита и возможность его замещения на К-холландит либо К-кимрит определяется составом, температурой и режимом выноса летучих из метаосадков. Для условий близких к горячей субдукции, воспроизведенных в нашей работе, можно выделить три потенциальных сценария. В рамках первого, при сохранении в транспортируемом метапелите запаса летучих, прежде всего $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, на уровне ~10 мас.% (как в использованном нами пелите), на глубинах 200–240 км образуется количество сверхкритического флюида-расплава, достаточное для полного растворения фенгита (табл. 2, рис. 4а). Растворенные в флюиде-расплаве калий, вода и азот будут вынесены в окружающую мантию. К таким же последствиям может привести и поступление в ранее дефлюидизированный метапелит значительного количества дегидратационного флюида из серпентинизированных перидотитов. По данным (Ulmer, Trommsdorff, 1995) антигорит в слэбе стабилен до глубин ~200 км (~6.3 ГПа) и несколько больших, при быстрой и крутой субдукции. В случае поступления дегидратационного флюида, его взаимодействие с метапелитом при мольном отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 1$ обеспечит полное растворение фенгита (Schmidt, Poli, 2014). Как показали наши эксперименты при 7.8 ГПа и 1070 °С, при пониженных относительно горячей субдукционной геотермы температурах, при неполном растворении фенгита, возможно его замещение на К-кимрит (рис. 6), с сохранением в нем калия и части летучих, в том числе и азота.

Второй сценарий включает в себя частичную дефлюидизацию метапелита при давлении много меньше 5 ГПа, смоделированную нами в экспериментах со сланцем. Ранняя потеря части летучих обеспечит сохранение до глубин 240 км практически всего фенгита (рис. 4б). Образование незначительного количества сверхкритического флюида-расплава очевидно является необходимым условием для появления при 7.8 ГПа в метапелите стабильного водного К-кимрита (рис. 5). По-видимому, такой же эффект можно ожидать при поступлении небольшого количества внешнего флюида (при мольном отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} < 1$). Такой сценарий субдуцирования до глубин ~240 км частично лишённого летучих метаосадка, вероятно, имел место при образовании Кокчетавского УНРМ комплекса. В результате, на пике метаморфизма при сохранении части летучих в этих

породах мог образовываться водный К-кимрит, который затем в ходе эксгумации был дегидратирован и превратился в кокчетавит (Hwang et al., 2004, Mikhno et al., 2013). По нашим данным, такой режим дегидратации метаосадков обеспечивает наиболее полное сохранение летучих при переходе от фенгита к К-кимриту.

При реализации третьего сценария, воспроизведенного нами в ходе пошаговой дефлюидизации, в метапелите до глубин 240 км остается стабилен фенгит (рис. 2б). Однако, при давлении 7.8 ГПа фенгит не превращается в водный К-кимрит, очевидно, из-за отсутствия в рестите необходимого количества воды и/или азота. В этом случае, при дальнейшем росте P - T параметров фенгит в метапелите, вероятно, замещается на безводный К-холландит (рис. 1), как это было показано ранее (Irifune et al., 1994; Domanik, Holloway, 1996; Schmidt et al., 2004). Это может приводить к полной потере субдуцируемым метаосадком воды. При этом, К-холландит может быть минералом-конcentратором LILE и азота, обеспечивая их транспорт далее в мантию. Наши экспериментальные данные свидетельствуют о том, что до глубин ~240 км К-вадеит в метаосадках не образуется.

Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что для дальнейшей детальной реконструкции глубинных циклов летучих и LILE в зонах субдукции чрезвычайно актуальны экспериментальные работы по установлению верхней по давлению границы стабильности К-кимрита и кокчетавита в метаосадках. Первые оценки (Romanenko et al., 2024) свидетельствуют о, возможно, значительном диапазоне (до 15 ГПа) стабильности К-кимрита в условиях зон субдукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально продемонстрировано, что при P - T параметрах горячей субдукции эффективность транспорта летучих и LILE в субдуцируемых метаосадках на глубины 150–240 км зависит от режима их дефлюидизации и реализации последовательной смены стабильных минералов концентраторов с ростом P - T параметров. Возможность смены фенгита на другой минерал-концентратор при давлении более 3.5–5.5 ГПа оказывается ограниченной из-за резкого роста растворимости силикатов в сверхкритическом флюиде-расплаве. При сохранении всех летучих в транспортируемом метапелите, в нем образуется количество сверхкритического флюида-расплава, достаточное для полного растворения фенгита. В результате этого LILE, вода и азот будут вынесены из метаосадка флюидом-расплавом в окружающую мантию. При сохранении фенгита, возможно его замещение

на К-кимрит, с захватом части LILE, воды и азота. В случае частичной дефлюидизации метаосадка до момента образования сверхкритического флюида-расплава, практически весь фенгит может достигнуть глубин 240 км и затем трансформироваться в водный и азотсодержащий К-кимрит. По-видимому, такой режим дефлюидизации метаосадков обеспечивает наиболее эффективный транспорт LILE, воды и азота на глубины ~240 км. При более глубокой многоэтапной дефлюидизации метапелита, фенгит также остается стабильным. Однако из-за практически полного отсутствия в нем необходимого количества воды и/или азота фенгит не превращается в К-кимрит, а, как это было предложено ранее, вероятно, замещается на безводный К-холландит. Это может приводить к полной потере субдуцируемым метаосадком воды, но сохранении в нем LILE и азота. В субдуцированных до глубин ~240 км метаосадках К-вадеит не образуется. Находки К-кимрита (водного и азотсодержащего) являются индикатором частичной дефлюидизации субдуцируемых осадков.

Авторы выражают искреннюю благодарность научному редактору статьи О.А. Луканину, а также рецензентам О.Г. Сафонову и А.Л. Перчуку за полезные замечания, которые позволили заметно улучшить представление материала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 22–17–00005). КР-картирование образцов и анализ полученных данных выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект 24–17–00164). Аналитические исследования выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Карпенко Ю.В., Паутов Л.А., Агаханов А.А., Хворов П.В. (2001). О содержании азота в сланцах хребта Мань-Хамбо (С. Урал). Уральский минералогический сборник. Миасс: ИМин УрО РАН, с. 80–87.
- Корсаков А.В., Михайленко Д.С., Серебрянников А.О., Логвинова А.М., Гладкочуб Д.П. (2024). Включение кокчетавита в кристалле алмаза из Венесуэлы – свидетельство субдукции материала континентальной коры. *ДАН*. **515**(7), 133–141.
- Перчук А.Л., Сердюк А.А., Зиновьева Н.Г., Шур М.Ю. (2020). Плавление и минеральные парагенезисы глобального субдукционного осадка, обогащенного водой, в условиях закрытой и открытой системы: эксперимент и термодинамическое моделирование. *Геология и геофизика*. **61**(5), 701–724.
- Рябчиков И.Д., Орлова Г.П., Каленчук Г.Ю., Ганеев И.И., Удовкина Н.Г., Носик Л.П. (1989). Взаимодействие шипнелевого лерцолита с водно-углекислым флюидом при 20 кбар и 900 °С. *Геохимия*. (3), 56–62.
- Сокол А.Г., Крук А.Н., Козьменко О.А. Пальянов Ю.Н. (2023а). Стабильность карбонатов при субдукции: влияние режима дефлюидизации хлорсодержащего метапелита. *ДАН*. **509**(3), 50–55.
- Сокол А.Г., Козьменко О.А., Крук А.Н., Нечепуренко С.Ф. (2023б). Состав флюида в карбонат- и хлорсодержащем пелите вблизи второй критической точки: результаты экспериментов с применением методики алмазной ловушки. *Геология и геофизика*. (8), 1106–1120.
- Bebout G.E., Fogel M.L., Cartigny, P. (2013). Nitrogen: Highly volatile yet surprisingly compatible. *Elements*, **9**(5), 333–338.
- Chapman, T., Clarke, G.L., Daczko, N.R. (2019). The role of buoyancy in the fate of ultra-high-pressure eclogite. *Sci. Reports*. **9**(1), 1–9.
- Domanik K.J., Holloway J.R. (1996). The stability and composition of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11 GPa: implications for deeply subducted sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **60** (21), 4133–4150.
- Grassi D., Schmidt M.W. (2011). The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth. *J. Petrol.* **52** (4), 765–789.
- Harlow G.E., Davies R. (2004). Status report on stability of K-rich phases at mantle conditions. *Lithos*. **77** (1–4), 647–653.
- Hermann J., Green D.H. (2001). Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **188** (1–2), 149–168.
- Hermann J., Spandler C.J. (2008). Sediment melts at sub-arc depths: an experimental study. *J. Petrol.* **49** (4), 717–740.
- Hermann J., Zheng Y.F., Rubatto D. (2013). Deep fluids in subducted continental crust. *Elements*. **9** (4), 281–287.
- Hwang S.L., Shen P., Chu H.T., Yui T.F., Liou J.G., Sobolev N.V., Zhang R.-Y., Shatsky V.S., Zayachkovsky A.A. (2004). Kokchetavite: a new potassium-feldspar polymorph from the Kokchetav ultrahigh-pressure terrane. *Contrib. Mineral. Petrol.* **148**, 380–389.
- Irifune T., Ringwood A.E., Hibberson W.O. (1994). Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments — An experimental study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **126**, 351–368.
- Johnson M.C., Plank T. (1999). Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. **1** (12).
- Konzett J., Ulmer P. (1999). The stability of hydrous potassic phases in Iherzolite mantle — An experimental study to 9.5 GPa in simplified and natural bulk compositions. *J. Petrology*. **40**, 629–652.
- Korsakov A.V., Romanenko A.V., Sokol A.G., Musiyachenko K.A. (2023). Raman spectroscopic study of the transformation of nitrogen-bearing K-cymrite during heating experiments: Origin of kokchetavite in high-pressure metamorphic rocks. *Journal of Raman Spectroscopy*, **54**(11), 1183–1190.
- Kupriyanov I.N., Sokol A.G., Seryotkin Y.V., Kruk A.N., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A. (2023). Nitrogen fractionation in mica metapelite under hot subduction conditions: Implications for nitrogen ingassing to the mantle. *Chemical Geology*, **628**, 121476.
- Massonne, H.J. (2011). Phase relations of siliceous marbles at ultrahigh pressure based on thermodynamic calculations: examples from the Kokchetav Massif, Kazakhstan and the Sulu terrane. *China. Geol. J.* **46** (2–3), 114–125.
- Mikhno A.O., Schmidt U., Korsakov A.V. (2013). Origin of K-cymrite and kokchetavite in the polyphase mineral inclusions from Kokchetav UHP calc-silicate rocks: evidence from confocal Raman imaging. *Eur. J. Mineral.* **25** (5), 807–816.

- Ono S. (1998). Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: Implications for water transport in subduction zones. *J. Geophys. Res.* **103**: 18253–18267.
- Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M. (2017). High-pressure crystallization and properties of diamond from magnesium-based catalysts. *CrystEngComm*. **19**, 4459–4475.
- Plank T. (2014). The chemical composition of subducting sediments. in: Holland HD, Turekian KK (Eds) *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 607–629.
- Plank T., Manning C.E. (2019). Subducting carbon. *Nature*. **574** (7778), 343–352.
- Romanenko A.V., Rashchenko S.V., Sokol A.G., Korsakov A.V., Seryotkin Y.V., Glazyrin K.V., Musiyachenko K. (2021). Crystal structures of K-cymrite and kokchetavite from single-crystal X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **106** (3), 404–409.
- Romanenko A.V., Rashchenko S.V., Glazyrin K.V., Korsakov A.V., Sokol A.G., Kokh K.A. (2024). Compressibility and pressure-induced structural evolution of kokchetavite, hexagonal polymorph of KAlSi_3O_8 , by single-crystal X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **109** (7), 1284–1291.
- Schmidt M.W., Vielzeuf D., Auzanneau E. (2004). Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: the key role of white mica. *Earth Planet. Sci. Lett.* **228** (1–2), 65–84.
- Schmidt M., Poli S. (2014). Devolatilization during subduction. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, p. 669–701.
- Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Seryotkin Y.V., Sokol E.V., Kruk A.N., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Palyanov Y.N. (2020). Cymrite as mineral clathrate: An overlooked redox insensitive transporter of nitrogen in the mantle. *Gondwana Res.* **79**, p. 70–86.
- Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Kotsuba D.A., Korsakov A.V., Sokol E.V., Kruk A.N. (2023a). Nitrogen storage capacity of phengitic muscovite and K-cymrite under the conditions of hot subduction and ultra high pressure metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **355**, 89–109.
- Sokol A.G., Kozmenko O.A., Kruk A.N. (2023b). Composition of supercritical fluid in carbonate- and chlorine-bearing pelite at conditions of subduction zones. *Contrib. Mineral. Petrol.* **178**(12), 90.
- Sokol A.G., Kozmenko O.A., Kruk A.N., Skuzovatov S.Y., Kiseleva, D.V. (2024). Trace-element mobility in pelite-derived supercritical fluid-melt at subduction-zone conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **179**(5), 1–18.
- Sokol E., Kokh S., Kozmenko O., Novikova S., Khvorov P., Nigmatulina E., Belogub E., Kirillov M. (2018). Mineralogy and geochemistry of mud volcanic ejecta: a new look at old issues. *Minerals*. **8** (8), 344.
- Sudo A., Tatsumi Y. (1990). Phlogopite and K-amphibole in the upper mantle: Implication for magma genesis in subduction zones. *Geophys. Res. Lett.* **17**, 29–32.
- Trønnes R.G. (2002). Stability range and decomposition of potassic richterite and phlogopite end members at 5–15 GPa. *Mineral. Petrol.* **74**, 129–148.
- Ulmer P., Trommsdorff V. (1995). Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*. **268**(5212), 858–861.

THE FORMATION OF K-CYMRITE IN SUBDUCTION ZONES AND ITS POTENTIAL IN THE TRANSPORT OF POTASSIUM, WATER AND NITROGEN INTO THE MANTLE

A. G. Sokol^{a,*}, A. V. Korsakov^{a,**}, A. N. Kruk^{a,***}

*^aV.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ave. Koptyuga, 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: sokola@igm.nsc.ru*

***e-mail: korsakov@igm.nsc.ru*

****e-mail: krukana@igm.nsc.ru*

Received May 24, 2024

Revised August 01, 2024

Accepted August 08, 2024

The conditions for the formation of K-cymrite in volatile-rich pelite and partially devolatilized quartz–muscovite–chlorite schist were experimentally investigated at pressures of 5.5, 6.3, and 7.8 GPa and temperatures ranging from 900 to 1090 °C. The experimental samples at these P–T conditions formed an eclogite-like assemblage of solid phases (Grt+Coe+Phe+Cpx+Ky, with accessory Po+Ru+Zrn±Mnz) and water-enriched supercritical fluid-melt. Analysis of the obtained data indicates that the stability of phengite and its potential replacement by K-cymrite in the eclogite-like residue depends on the P–T conditions and the amount of volatiles in the metasediment. In samples of volatile-rich pelite and schist at 5.5 GPa and 900 °C, as well as at 6.3 GPa and 1000 °C, phengite remains stable in equilibrium with the fluid-melt (3–13 wt%). For the first time, phase assemblage with phengite and K-cymrite (±kokchetavite) was identified using Raman mapping in samples of pelite and schist obtained at 7.8 GPa and 1070 °C. It was concluded that the most effective transport of volatiles (primarily water) in the metasediment to depths exceeding 240 km may occur during its partial and early (before the formation of supercritical fluid-melt) devolatilization. In this case, almost all phengite may reach depths of 240 km during subduction of the metasediment and then transform into water-bearing K-cymrite. Furthermore, in the presence of nitrogen in the metasediment, nitrogen-bearing K-cymrite can facilitate the further transport of LILE (large-ion lithophile elements), water, and nitrogen. However, the formation of a significant portion of supercritical fluid-melt leads to the complete dissolution of phengite with increasing P–T parameters, making further transport of LILE, water, and nitrogen impossible. During deep multi-stage devolatilization, phengite remains stable up to depths of 240 km; however, during further subduction, it likely transforms into an anhydrous mineral such as K-hollandite.

Keywords: subduction, deep cycles of volatiles, metasediment, fluid, experiment at high pressures and temperatures, phengite, K-cymrite