

АДАПТАЦИЯ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА “СЕЛЕКТОР-С” К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ ПЕТРОГЕНЕЗИСА МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

© 2010 г. О. В. Авченко*, К. В. Чудненко**, И. А. Александров*, В. О. Худоложкин*

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159;
e-mail: sirenevka@mail.ru

**Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А
Поступила в редакцию 09.06.2009 г.

Описаны термодинамические модели минеральных твердых растворов, с использованием которых производится физико-химическое моделирование на программном комплексе (ПК) “Селектор-С” и решаются проблемы метаморфогенного минералообразования. Показано, что в модельных образцах расчетное распределение FeO и MgO между минералами гранат-биотит, гранат-ортопироксен, ортопироксен-биотит, ортопироксен-оливин, гранат-кордиерит, гранат-клинопироксен, клинопироксен-ортопироксен в первом приближении соответствует экспериментальным и эмпирическим данным. На примерах моделирования реальных минеральных ассоциаций продемонстрированы возможности новой версии ПК “Селектор-С” в изучении эволюции минеральных парагенезисов при изменении P - T условий и флюидного режима; установлено “вполне подвижное” и “инертное” поведение компонентов флюида при образовании минеральных ассоциаций; с помощью метода “псевдосекций” в широкой области P - T показано изменение составов минеральных ассоциаций в метабазах и метапелитах гранулитовой фации; оценен верхний предел устойчивости плагиоклаза в этих породах по давлению величиной в 11–12 кбар. Установлена резко различная реакция обогащенных и обедненных трехвалентным железом пород на инфильтрацию в них метаморфогенного восстановленного флюида. Это выражается в том, что первые породы поддерживают свой “внутренний” окислительный потенциал на определенном уровне с помощью буферных реакций, тогда как вторые быстро теряют буферную способность и приобретают окислительный потенциал втекающего “внешнего” флюида. Это позволяет оценить величину $\lg f_{O_2}$ метаморфогенного флюида – не выше -17 (при $T = 700^\circ\text{C}$, $P = 6.8$ кбар). Моделирование на конкретных образцах горных пород дает основание полагать, что реальные минеральные ассоциации могут быть образованы при небольшом весовом отношении флюид/порода – не более 0.01–0.06.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большинство петрологических исследований метаморфических пород невозможно представить без использования моделирования на основе известных программных комплексов (THERMOCALC [1], THERIAK-DOMINO [2, 3] и PerpleX [4, 5]). Модели строятся, как правило, с использованием термодинамической базы данных [6] и с учетом неидеальности твердых растворов, что позволяет добиваться во многих случаях хорошего соответствия расчетных решений с наблюдаемыми минеральными ассоциациями. Важным достоинством вышеназванных программ является использование метода “псевдосекций”, на основе которых расчетные данные выносятся на P - T диаграмму, что позволяет наглядно продемонстрировать поля стабильности того или иного парагенезиса, изоплеты ключевых компонентов в минералах. По сути, дан-

ный вид графики пришел на смену классическим фазовым диаграммам.

Перечисленные программы изначально создавались и развивались, как вычислительные инструменты, ориентированные на проведение петрологических исследований, поэтому основной упор в них делался именно на точности и полноте расчета равновесных минеральных ассоциаций. В связи с чем, показателен предлагаемый подход – использовать в решении серии задач линейного программирования, в которых используются переменные фазы-растворы с набором дискретных составов [7]. Возможно, в случае детального изучения конкретной минеральной ассоциации, такое упрощение и позволит добиться точных и обоснованных расчетов, однако, в общем случае, когда речь идет о включении в модель многокомпонентного флюида сложного состава, это ограничение будет явно непродуктивно.

Метод физико-химического моделирования на основе подхода выпуклого программирования, на протяжении многих лет развивался в ИГХ СО РАН (г. Иркутск) И.К. Карповым и реализован в универсальном программном комплексе (ПК) “Селектор-С” [8]. В части применения ПК “Селектор-С” в петрологических исследованиях вектор развития имел несколько иное направление: от универсального программного средства, в котором большое внимание уделялось реализации методов расчета гетерогенных флюидов в различных PT -условиях, в сторону развития теории и практического применения моделей твердых растворов. В связи с этим, в настоящее время ПК “Селектор-С” обладает рядом возможностей, которые затруднительно реализовать с помощью вышеуказанных программ, связанных в первую очередь с решением различных проблем взаимодействия того или иного флюида (газа или раствора электролита) с конкретной метаморфической породой. Например, проблема буферирования флюида породой или наоборот в “Селектор-С” решается исключительно просто и наглядно с помощью построения многорезервуарных моделей и оценки состава флюида до взаимодействия с породой и после взаимодействия. Этот момент имеет большое значение в моделировании не только метаморфических, но и метасоматических процессов.

Особенностью “Селектор-С” является также оценка величин потенциалов всех компонентов породы и флюида способом двойственного решения [8], что открывает совершенно новые перспективы, например, в области оценки окислительного потенциала минеральных парагенезисов, даже таких, которые не содержат магнетит, графит или ильменит [9].

Однако чрезвычайно важную роль для правильного решения подобных задач методом минимизации играют взаимосогласованные модели твердых растворов минералов. Без надежной термодинамики минеральных твердых растворов невозможно смоделировать законы перераспределения компонентов минералов в рамках термодинамической системы, правильно оценить величину ее суммарной свободной энергии Гиббса и, в конечном счете, создать корректную физико-химическую модель. Адаптация ПК “Селектор-С” к решению проблем петрогенезиса метаморфических пород как раз и сводится к выбору термодинамических моделей минеральных твердых растворов, созданию расчетного блока и проверке работы этого блока на основе имеющихся природных и экспериментальных данных.

ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, ПРИНЯТЫХ В ПРОГРАММНОМ КОМПЛЕКСЕ “СЕЛЕКТОР-С”

В процессе моделирования “Селектор-С” из всего множества парагенезисов, возможных при данном химическом составе породы и составе флюида, выбирает ассоциацию минералов, обладающую минимальной свободной энергией Гиббса. Каждый минерал переменного состава создается (моделируется) в “Селекторе-С” из конкретных минералов, для которых известны термодинамические свойства. Мольная энергия Гиббса минерала (G_k), состоящего из n минералов, выражается таким образом:

$$G_k = \sum X_i (G_0 + RT \ln a_{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_i), \quad (1)$$

где G_k – мольная энергия Гиббса минерала, состоящего из n минералов, X_i – мольная доля минерала в минерале, G_0 – энергия Гиббса чистого минерала, a_{ideal} – активность минерала i в минерале при идеальном смешении. Значение G_0 рассчитывается по базам термодинамических данных. Величина $RT \ln \gamma_i$ – избыточная парциальная свободная энергия Гиббса, отражает степень отклонения данного компонента в идеальном растворе от реального. Для расчета этой функции существуют разные подходы и методы. К сожалению, нет единой теоретической модели, по которой можно было бы вычислить коэффициент активности и функцию $RT \ln \gamma_i$ в широкой области концентраций для всех порообразующих минералов. В программном комплексе “Селектор-С” нами для этой цели применяются три модели: субрегулярная модель (1), модель квадратичного формализма Даркена (2) и модель неупорядоченного твердого раствора (3). Анализ этих моделей подробно проводился в работах Л.Я. Арановича и В.А. Курепина [10, 11], поэтому мы рассмотрим только основные уравнения этих моделей.

Субрегулярная модель принята нами для вычисления избыточных функций в бинарных твердых растворах щелочного полевого шпата и мусковита. Интегральная избыточная энергия (Z^E) для бинарного твердого раствора в субрегулярном приближении в общем виде записывается в виде:

$$Z^E = X_1 X_2 (W_{21} X_1 + W_{12} X_2). \quad (2)$$

Из этого уравнения выводятся уравнения для парциальных избыточных энергий:

$$RT \ln \gamma_1 = (X_2)^2 [2X_1 W_{21} + (1 - 2X_1) W_{12}]; \quad (3)$$

$$RT \ln \gamma_2 = (X_1)^2 [2X_2 W_{12} + (1 - 2X_2) W_{21}]. \quad (4)$$

Параметры W_{12} , W_{21} зависят от температуры и давления и находятся из экспериментальных данных. При моделировании раствора щелочного полевого шпата мы ограничились двумя сериями

твердых растворов, для которых имеются термодинамические данные. Первая модель — для разупорядоченных полевых шпатов (высокий альбит — санидин), и относительно высокотемпературных условий, а вторая — для упорядоченных полевых шпатов (низкий альбит — микроклин) и сравнительно низкотемпературных условий. Для обеих моделей параметры W_{12} , W_{21} были выбраны из работы Л.Л. Перчука с соавторами [12]. Для описания модели твердого раствора мусковита в обычных мало- и среднеглубинных метаморфических комплексах принята бинарная модель, состоящая из мусковита и парагонита. Парциальные избыточные энергии в двухкомпонентном мусковит-парагонитовом растворе рассчитывались по формулам Эгстера с соавторами [13].

Если в формуле (2) параметры W_{12} , W_{21} равны друг другу, или $W_{12} = W_{21} = W$, то из (2) выводится формула, описывающая избыточную энергию *регулярного* бинарного раствора:

$$Z^E = X_1 X_2 W. \quad (5)$$

Уравнения парциальных избыточных энергий бинарного регулярного раствора выглядят следующим образом:

$$RT \ln \gamma_1 = (X_2)^2 W; \quad (6)$$

$$RT \ln \gamma_2 = (X_1)^2 W. \quad (7)$$

Модель Даркена. Л. Даркен [14] обнаружил, что для некоторых бинарных растворов и в области составов, где один компонент можно принять за растворитель, логарифм коэффициента активности компонента растворителя линейно связан с квадратом концентрации другого компонента:

$$\ln \gamma_1 = (X_2)^2 W. \quad (8)$$

Как видно из сопоставления (8) и (7) для растворителя выполняется приближение регулярного раствора. Но для растворенного вещества в этой модели в уравнении типа (8) появляется свободный член:

$$\ln \gamma_2 = (X_1)^2 W + I. \quad (9)$$

Эта модель принята для расчета коэффициентов активности в плагиоклазах. Но плагиоклаз не является непрерывным твердым раствором, а состоит из двух зон различной структуры (*C1* и *I1*), которые могут демонстрировать разные типы упорядочения катионов в тетраэдрических позициях. В работе [15] приводятся три варианта упорядочения этих катионов:

1. Упорядоченный: энтропия смешения определяется только смешением катионов натрия и кальция;
2. Разупорядоченный: смешение Al и Si происходит во всех четырех тетраэдрических позициях;
3. Разупорядоченный, с неэквивалентными тетраэдрическими позициями: смешение Al и Si про-

исходит только в двух тетраэдрических позициях (две другие заняты кремнием).

Исходя из этих вариантов упорядочения двух зон плагиоклаза, в [15] предлагается пять моделей для расчета активностей анортита и альбита. Для расчетов в ПК “Селектор-С” нами используется первая модель упорядоченного в обеих зонах плагиоклаза, поскольку она дает вполне приемлемые результаты, согласующиеся с имеющимся эмпирическим материалом.

Формулы расчета коэффициентов активности анортита и альбита:

$$RT \ln \gamma_{an} = W_1 ab^2, \quad (10)$$

$$RT \ln \gamma_{ab} = W_1 an^2 + I_{ab}, \quad (11)$$

если $an > X_b$; и

$$RT \ln \gamma_{an} = W_C ab^2 + I_{an}, \quad (12)$$

$$RT \ln \gamma_{ab} = W_C an^2, \quad (13)$$

если $an < X_b$. Причем

$$I_{an} = -(W_C - W_1)(1 - X_b)^2, \quad (14)$$

$$I_{ab} = (W_C - W_1)(X_b)^2, \quad (15)$$

где $X_b = 0.12 + 0.00038T$ — состав анортита, отвечающий границе между зонами твердого раствора плагиоклаза, а параметры парных взаимодействий для зон *C1* и *I1* равны: $W_1 = 9.79$; $W_C = 1.07$.

Модель неупорядоченного твердого раствора. Как правило, в курсах термодинамики и во многих петрологических работах принимается, что активность компонента в идеальном растворе равна его мольной доле: $a_i = x_i$. Однако, как показано В.А. Курепиным [11] такой подход справедлив только для однопозиционных твердых растворов, причем таких, где сумма чисел изоморфных атомов в этой одной позиции равна единице. Значительная часть природных минералов имеет сложный состав и структуру и относится к многопозиционным твердым растворам. При этом если смешение атомов в минерале происходит в структурных позициях более чем одного типа, то конфигурационная энтропия (связанная с перестановками атомов в каждом типе структурных позиций) не может быть верно оценена в рамках однопозиционной модели при любом выборе формульных единиц. Таким образом, если многопозиционный раствор будет даже идеальным раствором, мы, в рамках однопозиционной модели, будем вынуждены все равно вводить коэффициент активности, чтобы приблизиться к реальному раствору. Активность (a_i) компонента в наиболее общей модели многопозиционного неупорядоченного твердого раствора выражается формулой:

$$a_i = \gamma_k \prod_{\lambda} \prod_z \left(\frac{z}{Z} \right)^{z_i}, \quad (16)$$

Таблица 1. Модель идеального неупорядоченного твердого раствора граната

Минал	Обозначение	Формула	Распределение катионов		a^{ideal}
			M	T	
пироп	py	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	3Mg	2Al	$(X_{\text{Mg}})^3(X_{\text{Al}})^2$
альмандин	alm	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	3Fe	2Al	$(X_{\text{Fe}})^3(X_{\text{Al}})^2$
гроссуляр	gr	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	3Ca	2Al	$(X_{\text{Ca}})^3(X_{\text{Al}})^2$
спессартин	spss	$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	3Mn	2Al	$(X_{\text{Mn}})^3(X_{\text{Al}})^2$
андрадит	andr	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	3Ca	2Fe^{+3}	$(X_{\text{Ca}})^3(X_{\text{Fe}^{3+}})^2$

* $X_{\text{Al}} = (\text{py} + \text{gr} + \text{alm} + \text{spss})$; $X_{\text{Mg}} = \text{py}$; $X_{\text{Fe}} = \text{alm}$; $X_{\text{Ca}} = \text{gr} + \text{andr}$; $X_{\text{Mn}} = \text{spss}$; $X_{\text{Fe}^{3+}} = \text{andr}$.

где Z и Z_i числа атомов Z , занимающих позиции λ в формульной единице раствора и компонента i соответственно, γ_k — вклад в активность неконфигурационных факторов.

Для учета неконфигурационных факторов в модели многопозиционного неупорядоченного твердого раствора или, другими словами, для расчета коэффициента активности γ_k , Тим Холланд и Роджер Пауэлл [1, 16] развили так называемую модель симметричного формализма. Общая формула этой модели выглядит следующим образом:

$$RT \ln \gamma_k = - \sum_i \sum_j y_i y_j W_{ij}. \quad (17)$$

В формуле (17) $y_i = (1 - X_i)$, если $i = k$ и $y_i = -X_i$, если $i \neq k$, X_i — мольные доли миналов, W_{ij} — параметры парных взаимодействий между миналами i, j . Эти параметры находятся из экспериментальных, эмпирических или теоретических данных и точность их определения напрямую связана с точностью нахождения коэффициентов активностей. Применение формул 16 и 17 покажем на примере гранатового твердого раствора, состоящего из пироба, гроссуляра, альмандина, спессартина и андрадита.

Изоморфизм катионов в структуре граната происходит в двух позициях: с восьмерной (M) и шестерной (T) координацией. В позиции M размещаются двухвалентные катионы — Mg, Fe^{+2} , Ca, Mn, а в позиции T — трехвалентные катионы — Al, Fe^{+3} , Cr. Вывод формул идеальной активности миналов, согласно формуле (16), представлен в табл. 1.

Согласно модели симметричного формализма (формула 17), избыточные парциальные энергии для пироба и гроссуляра будут рассчитываться по уравнениям:

$$RT \ln \gamma_{\text{py}} = \text{gr}(1 - \text{py})W_{\text{py.gr}} + \text{alm}(1 - \text{py})W_{\text{py.alm}} + \text{spss}(1 - \text{py})W_{\text{py.spss}} + \text{andr}(1 - \text{py})W_{\text{py.andr}} - \text{gr alm } W_{\text{gr.alm}} - \text{gr spss}W_{\text{gr.spss}} - \text{gr andr}W_{\text{gr.andr}} - \text{spss andr}W_{\text{spss.andr}} - \text{alm spss}W_{\text{alm.spss}} - \text{alm andr}W_{\text{andr.alm}}; \quad (18)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{gr}} = \text{py}(1 - \text{gr})W_{\text{py.gr}} + \text{alm}(1 - \text{gr})W_{\text{gr.alm}} + \text{spss}(1 - \text{gr})W_{\text{gr.spss}} + \text{andr}(1 - \text{gr})W_{\text{gr.andr}} - \text{py alm } W_{\text{py.alm}} + \text{py spss}W_{\text{py.spss}} - \text{py andr}W_{\text{py.andr}} - \text{spss andr}W_{\text{spss.andr}} - \text{alm spss}W_{\text{alm.spss}} - \text{alm andr}W_{\text{andr.alm}}.$$

Подобным же образом записываются формулы для расчета избыточных парциальных энергий компонентов альмандина, андрадита и спессартина в гранатовом растворе.

Многопозиционная модель неупорядоченного твердого раствора послужила нам в качестве базовой для расчета идеальной активностей компонентов в следующих минералах: ставролит, биотит, орто-клино-пироксен, амфибол, эпидот, шпинель, титаномагнетит, ильменит, гранат, мусковит (с включением фенгитовых миналов), тальк, кордиерит, оливин, хлоритоид, хлорит и карбонаты. Параметры парных взаимодействий между миналами — W_{ij} для минералов — граната, оливина, амфибола, кордиерита, орто-клино-пироксена, доломита, кальцита, хлоритоида, шпинели, эпидота и мусковита (с фенгитовыми железомagneзиальными миналами) были выбраны из работ [1, 17, 18].

Принятые модели минеральных твердых растворов с формулировками идеальной активности миналов и параметрами парных взаимодействий W_{ij} опубликованы в электронном журнале [19] и встроены в ПК “Селектор-С”. Совпадение наблюдаемой в природе минеральной ассоциации и вычисленной — внутренний контроль найденного решения. Та-

кую сходимость мы наблюдали во многих минеральных парагенезисах гранулитовой фации [9]. Внешним контролем решений является сопоставление полученных по “Селектору-С” результатов с экспериментальными данными, к рассмотрению которых и перейдем.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ С РАСЧЕТАМИ ПО ПК “СЕЛЕКТОР-С”

Рассмотрим некоторые минеральные термобарометры и минеральные равновесия, распространенные в метаморфических породах, для которых имеются надежные экспериментальные или эмпирические данные. Мы легко можем создать необходимые модельные образцы по “Селектору-С” при определенных значениях P и T из имеющихся в распоряжении химических анализов пород [20, 21] и затем сравнить наши P - T оценки и распределение FeO и MgO между сосуществующими минералами (или величину $\ln K_D$) с экспериментальными термобарометрами. Как видно из рис. 1–7 в равновесиях гранат-биотит (рис. 1), оливин-ортопироксен (рис. 2), биотит-ортопироксен (рис. 3), гранат-кордиерит (рис. 4), гранат-ортопироксен (рис. 5), гранат-клинопироксен (рис. 6), гранат-хлорит (рис. 7) наблюдается хорошее соответствие между экспериментом и моделью. Распределение железа и магния в системе клинопироксен–ортопироксен проверено на эмпирических данных (рис. 8). Также приемлемое соответствие между экспериментом и

моделью наблюдается в геобарометрах $Grt + Opx + Pl + Qtz$ (рис. 9), $Grt + Crd + Sil + Qtz$ (рис. 10) и в расчете распределения глинозема между ортопироксеном и гранатом, при условии, если содержание глинозема в Opx не выше 7 вес. % (рис. 11). Однако в системе Grt – Amp коэффициент распределения железа и магния при расчете модели по “Селектору-С” сильно зависит от состава амфибола, чего в принципе не должно быть. Это обстоятельство, скорее всего, связано с несовершенством принятой модели твердого раствора амфибола. Тем не менее, в средней и железистой области составов роговой обманки характер зависимости коэффициента распределения FeO и MgO между гранатом и амфиболом от температуры грубо соответствует эмпирическим данным Л.Л. Перчука [35] (рис. 12).

Представленные данные по закономерностям распределения FeO и MgO между минералами и сравнение оценок P - T , получаемых по “Селектору-С” и по экспериментальным геотермобарометрам, приводит к выводу о приемлемой точности приня-

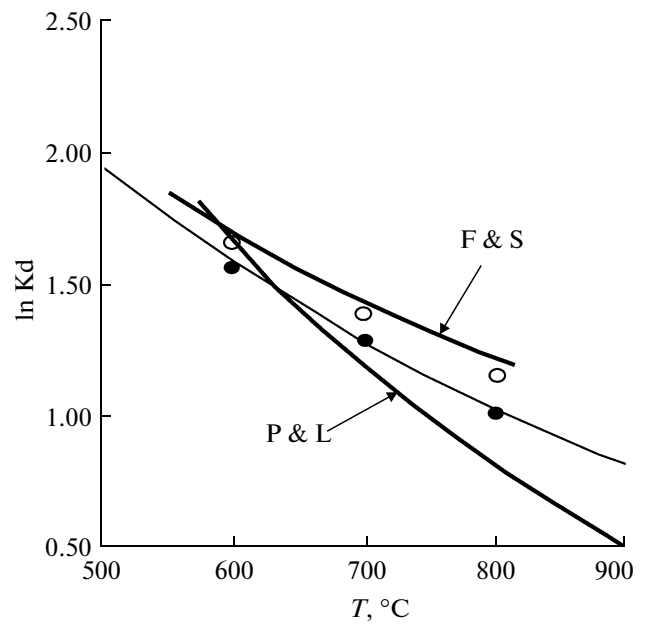


Рис. 1. Зависимость $\ln K_D$ железа и магния между гранатом и биотитом по экспериментальным и расчетным данным при давлении 6 кбар.

Кружки – расчет по “Селектору-С” (залитые при $\leq 1\%$, а полые при 9–10% гроссуляра в гранате); тонкая линия – расчет по программе THERMOCALC [1]; утолщенные линии экспериментальные данные (P&L – [22], F&S – [23]).

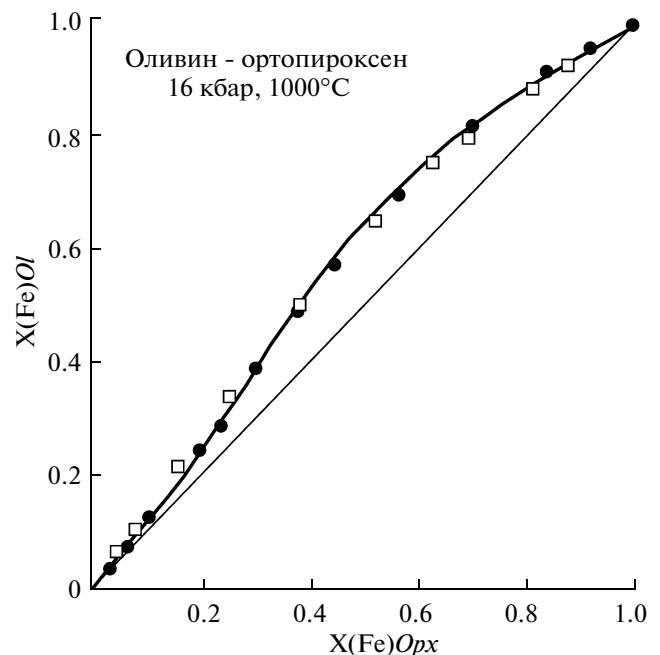


Рис. 2. Распределение железа и магния между оливином и ортопироксеном.

Кружки – вычислено на “Селектору-С”; квадраты – экспериментальные данные [24]; кривая – расчет по программе THERMOCALC.

¹ Здесь и далее обозначения минералов: *Amp* – амфибол, *Ap* – апатит, *Bt* – биотит, *Crd* – кордиерит, *Cpx* – клинопироксен, *Gr* – графит, *Grt* – гранат, *Ilm* – ильменит, *Kfs* – КПШ, *Ky* – кианит, *Mgt* – магнетит, *Ms* – мусковит, *Ol* – оливин, *Opx* – ортопироксен, *Pl* – плагиоклаз, *Qtz* – кварц, *Rt* – рутил, *Sil* – силлиманит, *Ttn* – сфен, *Usp* – ульвошпидель (титаномагнетит).

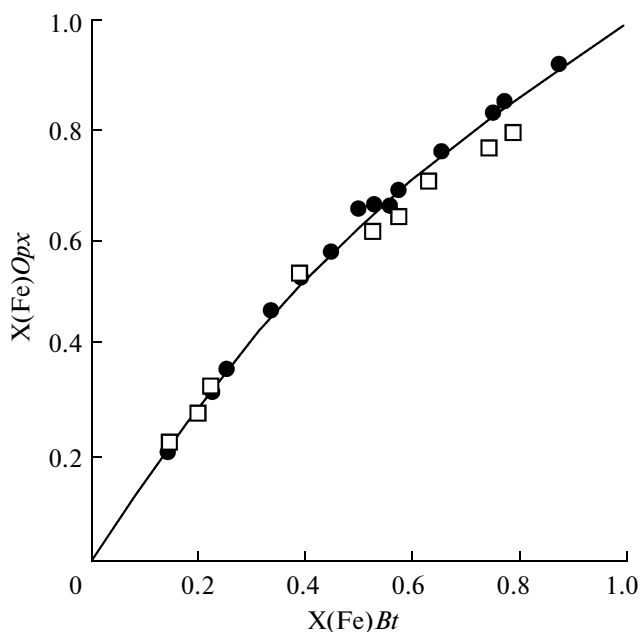


Рис. 3. Распределение железа и магния между биотитом и ортопироксеном при 700°C и 5 кбар.

Кружки – вычислено на “Селектор-С”; квадраты – экспериментальные данные [25]; кривая – расчет по программе THERMOCALC.

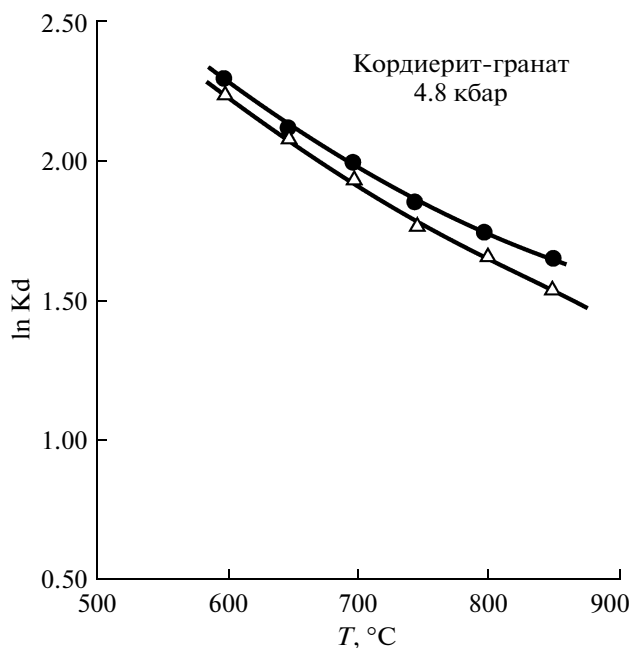


Рис. 4. Зависимость $\ln K_D$ железа и магния между гранатом и кордиеритом по экспериментальным и расчетным данным.

Кружки – вычислено на “Селектор-С”; треугольники – расчет по уравнению К.К. Подлесского [26].

тых баз термодинамических данных и моделей минеральных твердых растворов. Поэтому те или другие петрологические выводы, получаемые на основе моделирования, должны в принципе отвечать природным закономерностям.

ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ В БЕДНЫХ И БОГАТЫХ КАЛЬЦИЕМ ПОРОДАХ В СВЯЗИ С ИЗМЕНЕНИЕМ P - T УСЛОВИЙ И СОСТАВА ФЛЮИДА

Как указывалось выше, при помощи ПК “Селектор-С” были получены решения некоторых задач, принципиально не решаемые другими методами. Рассмотрим еще одну подобную задачу, касающуюся изменения минеральных ассоциаций в связи с изменением внешних условий.

На основе имеющихся данных по составу пород и составу минеральных парагенезисов мы провели моделирование образцов А-33 (метабазит) и 127-г (метапелит) из охотского гранулитового метаморфического комплекса, детальная петрологическая и геологическая характеристика которого дается в работах [20, 21]. Эти образцы не затронуты регрессивными процессами, что доказывается отсутствием в них вторичных низкотемпературных минералов – КПШ, альбита, биотита и мусковита. Породы метаморфизованы несомненно в один этап гранулитового метаморфизма, а некоторое различие минеральных ассоциаций по P - T условиям образования объясняется их положением в разных тектонических блоках охотского комплекса. Химические составы пород приведены в табл. 2.

Вся термодинамическая система состояла из 61 компонента, слагающих главные наблюдаемые или

Таблица 2. Химические составы метаморфических пород в обр. А-33 и 127-г из охотского метаморфического комплекса

№ обр.	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	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	п.п.п.	Сумма
А-33	48.55	1.46	13.62	8.46	7.63	0.25	5.68	9.84	2.20	0.62	0.14	0.05	–	1.01	99.51
127-г	65.78	0.55	18.13	2.46	3.16	0.22	2.95	1.46	1.88	1.55	0.11	1.42	0.14	–	99.81

Примечание. Анализы пород выполнены в ДВГИ ДВО РАН, химики-аналитики – Л.В. Константиненко, С.Г. Баталова, Т.А. Шпак, Л.И. Алексеева.

возможные минералы в метаморфических породах в условиях гранулитовой и амфиболитовой фаций – кварц, плагиоклаз, каликатровый полевой шпат, орто- и клинопироксен, гранат, кордиерит, биотит, оливин, амфибол, мусковит, ильменит, магнетит, гематит, самородное железо, корунд, графит, силлиманит, кианит, андалузит, эпидот, цоизит, клиноцоизит, рутил, шпинель, сфен, ставролит, кальцит, доломит. Моделирование проводилось на основе внутренне-согласованной термодинамической базы [6] и с учетом вышеописанных моделей минеральных твердых растворов. Флюид задавался простой газовой системой, состоящей из шести компонентов – H_2O , CO_2 , CH_4 , CO , H_2 , O_2 .

Модель состояла из двух резервуаров. В первый резервуар помещались определенные количества H_2O , CO_2 , CO и избыток углерода, что приводило к формированию флюида в равновесии с графитом. Поэтому образующийся флюид в первом резервуаре, кроме H_2O и CO_2 , содержал еще метан, водород и монооксид углерода. Флюид в первом резервуаре в нашей модели представляет собой как бы “внешний” или региональный метаморфогенный флюид, поступающий в породы при их метаморфизме. Данный восстановленный, существенно водный флюид поступал во второй резервуар, где находился реальный состав метаморфической породы (вектор b) в виде мольных количеств компонентов – SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , рассчитанный из данных таблицы 2. Весовое отношение флюид/порода (величина W/R) менялось в модели в широких пределах. В ходе моделирования изменялись параметры P - T , состав и количество флюида таким образом, чтобы на выходе во втором резервуаре получить минеральный парагенезис, набор минералов и состав сосуществующих в нем минералов в котором, отвечал бы практически в точности реально наблюдаемому минеральному парагенезису.

Эволюция метабазита. Образец А-33 – метабазит, состоящий из граната, двух пироксенов, амфибола, плагиоклаза, ильменита и магнетита. Состав минералов и их кристаллохимические формулы даны в табл. 3. Состав принятого при моделировании флюида до реакции его с породой (вес. %) приводится в табл. 4 под № 0. Отношение P_{CO_2}/P_{H_2O} в этом флюиде равно 0.14, а $lgfO_2$ равен -17.1 . Совпадение реальной минеральной ассоциации с вычисленной по составу минералов и составу минерального парагенезиса происходит при $P = 5200$ бар, $T = 740^\circ C$. Оценка P - T условий, рассчитанная по гранат-клинопироксеновому геотермометру [28] и гранат-ортопироксен-плагиоклазовому геобарометру [32] составляет 5600 бар и $720^\circ C$. Видно, что данные геобаротермометрии хорошо соответствуют данным моделирования. Отношение флюид/порода (W/R)

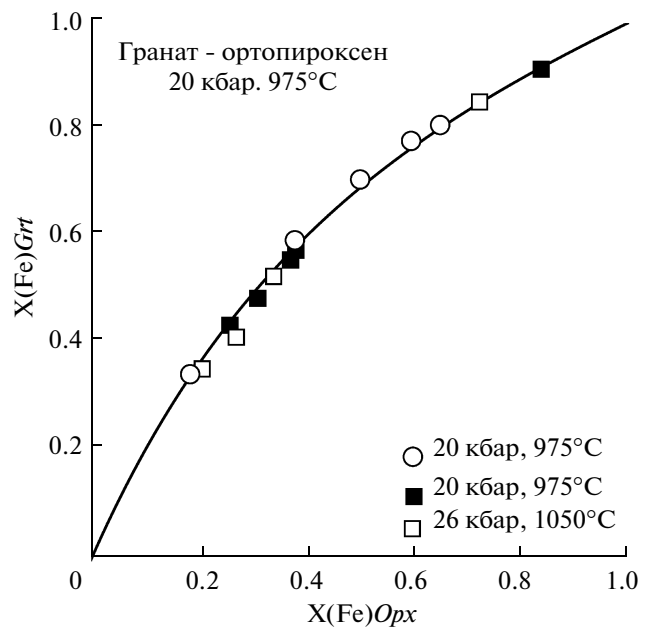


Рис. 5. Распределение железа и магния между гранатом и ортопироксеном.

Кружки – вычислено на “Селектор-С”, квадраты – экспериментальные данные [27]; кривая – расчет по программе THERMOCALC.

при этом в модели составило 0.01 по весовому соотношению. Но во флюиде второго резервуара, сравнительно с первым, значительно возросло количество CO_2 , количества CO , CH_4 , H_2 и H_2O уменьшились, $lgfO_2$ увеличился до величины –

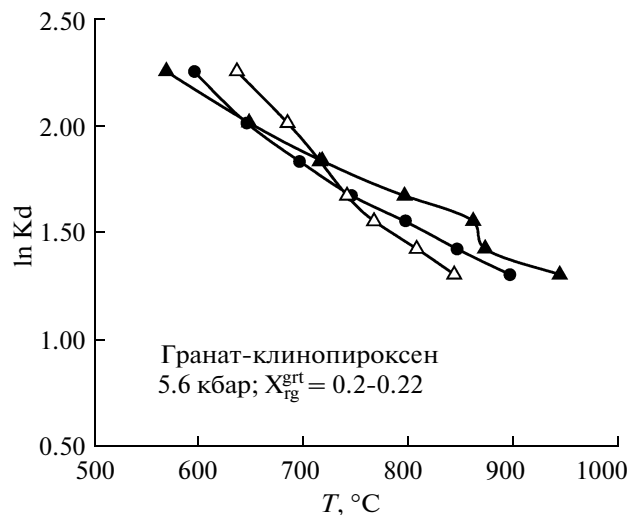


Рис. 6. Зависимость lnK_D железа и магния между гранатом и клинопироксеном по экспериментальным и расчетным данным.

Кружки – расчет по “Селектор-С”, полые треугольники – уравнение [28], залитые треугольники – уравнение [29].

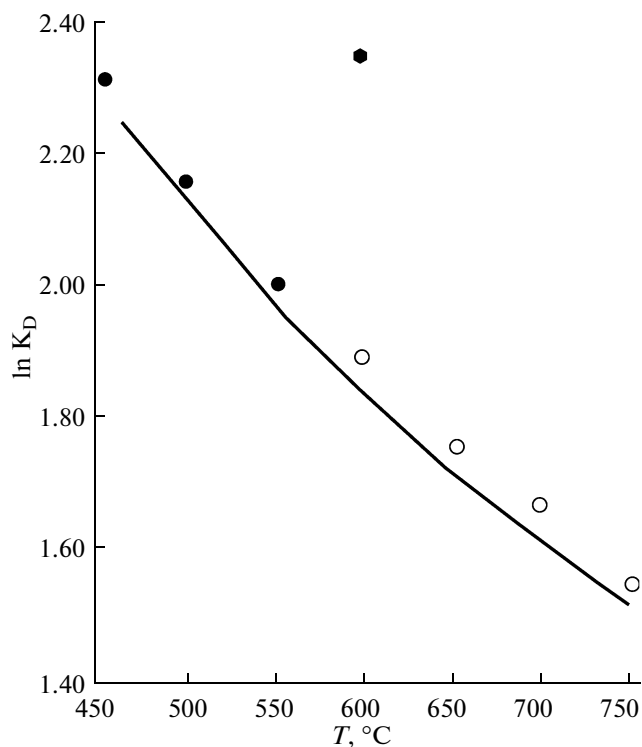


Рис. 7. Распределение железа и магния между гранатом и хлоритом.

Кривая на графике — экспериментальные данные [30]. Кружки — моделирование на “Селектор-С” при низком содержании гроссуляра (1–2 вес. %): залитые кружки — расчет для природных образцов, полые кружки — расчет метастабильного равновесия гранат–хлорит. Шестиугольник — моделирование на “Селектор-С” при высоком содержании гроссуляра в гранате (12 вес. %).

13.9 (табл. 4, № 1), а отношение $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ равно 2.7. Т.е. существенно водный, восстановленный “внешний” флюид из-за реакций с породой стал существенно углекислотным и окисленным. Другими словами, модель позволяет видеть, что восстановленный флюид, поступающий из первого резервуара во второй в данном количестве, окисляется и буферизуется породой.

Здесь наша модель формулирует первый ясный вывод: величина $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$, которую нам дает обр. А-33, и величина его окислительного потенциала, относятся к “внутреннему” локальному флюиду данного минерального парагенезиса и не характеризуют состав и $\lg f_{\text{O}_2}$ “внешнего” регионального метаморфогенного флюида. Но буферизирующая емкость породы обр. А-33 по отношению к флюиду первого резервуара не слишком велика и при увеличении отношения W/R до 0.1 по весу, потенциал кислорода и состав флюида породы уже практически полностью отвечает флюиду первого резервуара (табл. 4, срав-

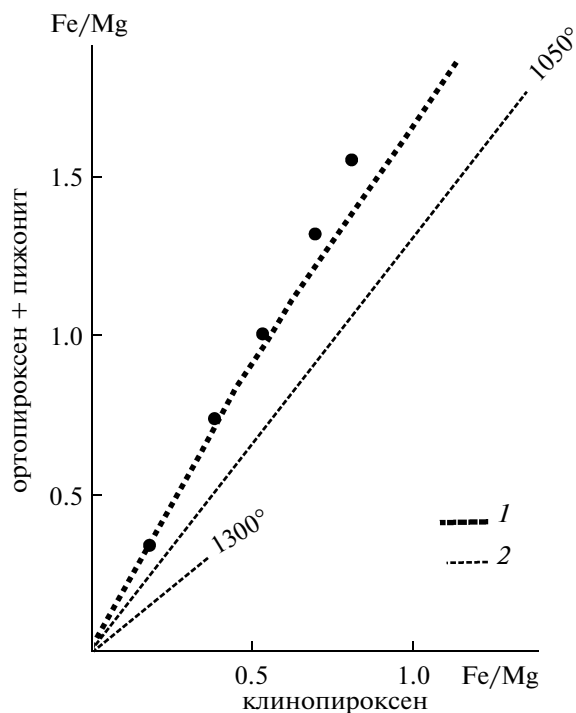


Рис. 8. Распределение железа и магния между ортопироксеном и клинопироксеном.

1–2 — по [31]: в гранулитах (1) и эффузивных породах (2); кружки — положение точек составов сосуществующих орто- и клинопироксенов на изотерме 780°C, рассчитанных по “Селектору-С”.

нить № 0 и № 2). Но поскольку при таком отношении W/R из решения исчезают магнетит и клинопироксен (табл. 5, № 2), а железистость железомagneзиальных минералов становится немного выше, чем в реальной ассоциации, то следует полагать, что величина W/R при метаморфизме обр. А-33 была меньше, чем 0.1. Это решение свидетельствует об ограниченной фильтрации восстановленного флюида в процессе метаморфизма, буферирования его породой А-33 и неравновесности “внешнего” регионального флюида с “внутренним” локальным флюидом породы. В терминологии Д.С. Коржинского [36] компоненты флюида CO_2 , H_2O , O_2 в обр. А-33 характеризуются термодинамически “инертным” поведением в решении № 1 (табл. 4–6) и “вполне подвижным” — в решении № 2 (табл. 4–6). Реальный минеральный парагенезис в обр. А-33 и составы его минералов очень близки к решению № 1 (можно сопоставить данные табл. 3 и № 1 в табл. 5 и 6), поэтому, видимо, и в природе компоненты флюида CO_2 , H_2O , O_2 были термодинамически инертны при образовании минерального парагенезиса в обр. А-33. С увеличением отношения W/R от 0.01 до 0.07 за счет увеличения количества H_2O во флюиде, гранат-двопироксеновая порода превращается в гранатовый амфиболит без пироксенов и магнетита (табл. 5 и 6,

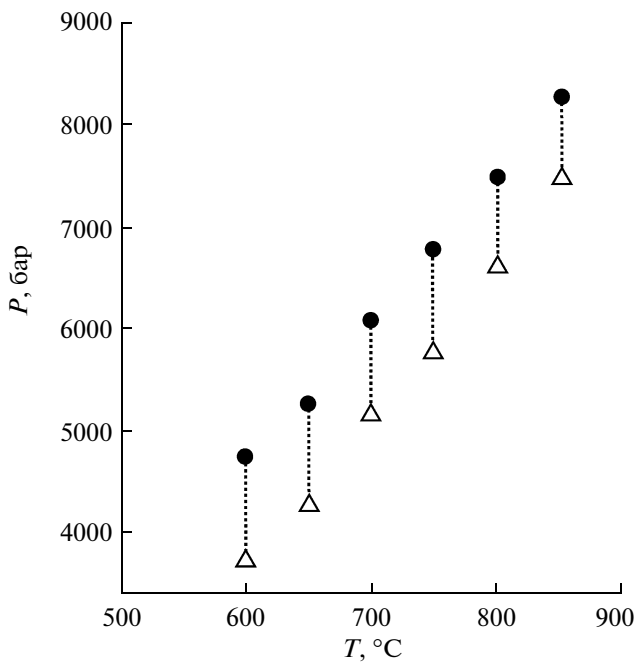


Рис. 9. Сопоставление оценок давления, рассчитанных в модельных образцах при заданной температуре по “Селектору-С” (кружки) и по геобарометру А.А. Графчикова [32] (треугольники).

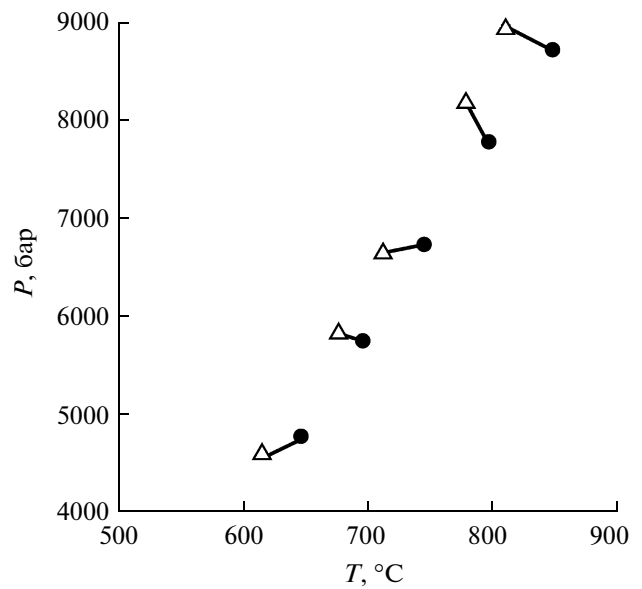


Рис. 10. Сопоставление оценок давления и температуры, рассчитанных в модельных образцах по гранат-кордиеритовому термобарометру К.К. Подлесского [26] (треугольники) и по “Селектору-С” (кружки).

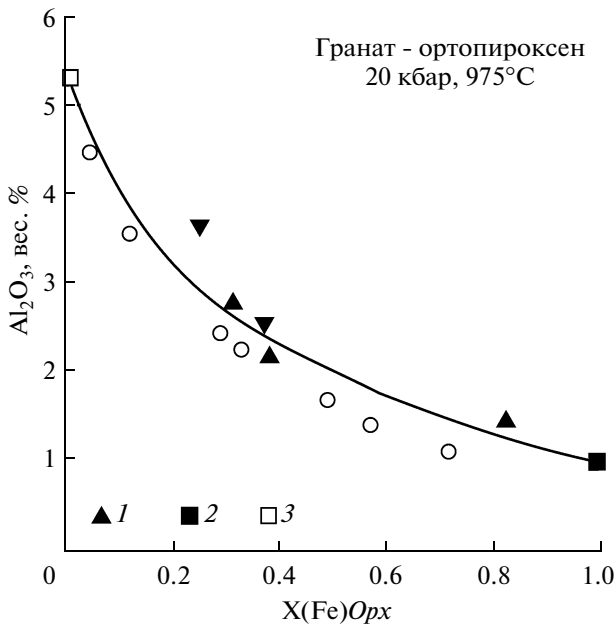


Рис. 11. Сопоставление содержания глинозема в ортопироксене по экспериментальным данным (1 – [27], 2 – [33], 3 – [34]) с вычисленными по программе THERMOCALC (кривая) и по “Селектору-С” (кружки).

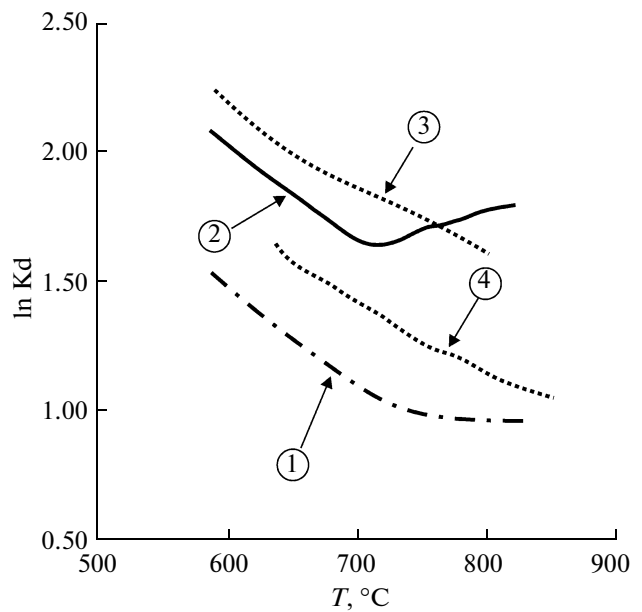


Рис. 12. Зависимость $\ln K_D$ железа и магния между гранатом и амфиболом. 1 – по уравнению Л.Л. Перчука [35]; 2–4 – расчет на “Селектор-С”: 2 – модель амфибола из шести миналов; 3–4 – модель амфибола из трех миналов (тремолит–актинолит–чермакит) с разной железистостью минерала: (3 – менее 45%, 4 – более 45%).

Таблица 3. Состав минералов и их кристаллохимические формулы в образце А-33

Компо- нент	<i>Ilm</i>	<i>Pl</i>	<i>Pl</i>	<i>Cpx</i>	<i>Cpx</i>	<i>Mgt</i>	<i>Grt</i>	<i>Opx</i>	<i>Opx</i>	<i>Amp</i>
SiO ₂	—	53.75	53.1	49.86	49.3	—	36.86	49.67	49.01	40.36
Al ₂ O ₃	—	28.9	28.58	2.18	2.93	—	21.02	0.91	0.84	11.35
TiO ₂	50.07	—	—	—	—	1.14	—	—	—	2.35
MgO	—	—	—	10.35	10.05	—	3.89	14.79	14.56	7.58
FeO	46.83	—	—	13.24	13.79	89.35	29.16	31.92	32.35	20.42
MnO	2.15	—	—	—	—	—	1.73	0.68	0.76	—
CaO	—	11.33	11.12	21.47	21.24	—	6.68	0.58	0.57	11.08
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.31
Na ₂ O	—	4.92	4.88	0.47	0.6	—	—	—	—	1.77
Σ	99.05	98.9	97.68	97.57	97.91	90.49	99.34	98.55	98.09	96.22
Si	—	2.45	2.45	1.939	1.911	—	2.936	1.973	1.96	6.258
Al	—	1.553	1.554	0.1	0.134	—	1.973	0.043	0.04	2.074
Ti	0.958	—	—	—	—	0.034	—	—	—	0.274
Mg	—	—	—	0.6	0.581	—	0.462	0.876	0.868	1.752
Fe ²⁺	0.911	—	—	0.374	0.358	1.034	1.787	1.05	1.042	2.273
Fe ³⁺	0.085	—	—	0.057	0.089	1.916	0.155	0.011	0.04	0.375
Mn	0.046	—	—	—	—	—	0.117	0.023	0.026	—
Ca	—	0.553	0.55	0.895	0.882	—	0.57	0.025	0.024	1.841
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.259
Na	—	0.435	0.437	0.035	0.045	—	—	—	—	0.532
X _{Fe}	—	—	—	0.38	0.38	—	0.794	0.54	0.54	0.56
X _{Ca}	—	—	—	—	—	—	0.194	—	—	—
X _{An}	—	0.559	0.557	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. X_{Fe} – железистость минералов (Fe/[Fe+Mg]), X_{Ca} – кальциевость граната (Ca/[Ca+Fe+Mg+Mn]), X_{An} – основность плагиоклаза (Ca/[Ca+Na]). Анализы выполнены Шаровой О.И. и Бадрединым З.Г. в ДВГИ ДВО РАН на микронзонде JEOL 8100.

Таблица 4. Состав флюида в первом (0) и во втором (1–5) резервуарах (мас. %), lgfO₂, отношение флюид/порода (W/R, мас. %) при разных условиях моделирования для обр. А-33

Номер опыта	T°C	P, кбар	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	H ₂ O	lgfO ₂	W/R
0	740°C	5.2	23.5	0.5	7.50	0.11	68.4	-17.1	∞
1	740°C	5.2	87	0.04	—	—	13	-13.9	0.01
2	740°C	5.2	28	0.5	5.7	0.1	65.3	-17.1	0.1
3	740°C	5.2	1.04	—	—	—	98.96	-13.4	0.07
4	740°C	5.2	72.8	0.01	—	—	27.2	-13.1	0.01
5	800°C	9	64	0.01	—	—	35.73	-11	0.01
6	900°C	11	27.4	—	—	—	72.6	-8.9	0.01

№ 3), а с увеличением окислительного потенциала (lgfO₂ = -13.1) и при отношении P_{CO₂}/P_{H₂O} = 2 из решения исчезает амфибол (табл. 4–6, № 4). Таким образом, небольшие вариации отношения флюид/порода и состава флюида при постоянстве P-T

могут привести к кардинальному изменению минералогического состава рассматриваемых метабазитов.

Изменение минералогического состава метабазита А-33 с изменением P-T показано на рис. 13. Эта

Таблица 5. Количества флюида и минеральных фаз (см³), отношение W/R (мас. %) в обр. А-33 при различных условиях моделирования

№ опыта	T°C	P, кбар	Флюид	Grt	Amp	Cpx	Opx	Pl	Kfs	Qtz	Mgt	Ilm	Rt	lgfO ₂	W/R
1	740	5.2	0.6	0.7	13	1	2.8	13	—	0.7	0.2	0.7	—	-13.9	0.01
2	740	5.2	1.3	0.1	1.7	—	0.15	1	—	0.1	—	0.06	—	-17.1	0.1
3	740	5.2	1	0.5	15	—	—	13	—	2.2	1.5	0.4	—	-13.4	0.07
4	740	5.2	0.7	0.6	—	6	5.2	14.8	2	1.1	1.4	0.4	—	-13.1	0.01
5	800	9	0.5	5.0	11.5	1.1	—	10.1	2.5	0.2	—	0.9	—	-11	0.01
6	900	11	1.2	12.4	—	7.3	—	—	7.3	1.5	—	—	0.35	-8.9	0.01

Таблица 6. Составы минеральных парагенезисов в обр. А-33 при различных условиях моделирования

№ опыта	T°C	P, кбар	Минеральный парагенезис
1	740	5.2	$Grt_{80}^{22} + Pl_{53} + Cpx_{44} + Opx_{59} + Amp_{54} + Mgt + Ilm + Ap$
2	740	5.2	$Grt_{81}^{11} + Pl_{53} + Opx_{61} + Amp_{56} + Qtz + Ilm + Ap$
3	740	5.2	$Grt_{80}^{20} + Pl_{54} + Amp_{43} + Qtz + Mgt + Ilm + Ap$
4	740	5.2	$Grt_{73}^{21} + Pl_{58} + Cpx_{32} + Opx_{49} + Kfs + Mgt + Ilm + Ap$
5	800	9	$Grt_{69}^{23} + Pl_{49} + Cpx_{26} + Amp_{52} + Kfs + Qtz + Ilm + Ap$
6	900	11	$Grt_{66}^{26} + Cpx_{30} + Qtz + Kfs + Rt + Ilm + Ap$

Примечание. Нижними индексами для железо-магниевого минерала показана величина железистости ($Fe^{+2}/[Fe^{+2}+Mg]$), а для плагиоклаза — содержание анортита (%); верхними индексами показана кальциевость граната ($Ca/[Ca+Fe+Mg]$).

Таблица 7. Состав флюида в первом (0) и во втором (1–6) резервуарах (мас. %), lgfO₂, отношение флюид/порода (W/R, мас. %), при разных условиях моделирования для обр. 127-г

Номер опыта	T°C	P, кбар	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	H ₂ O	lgfO ₂	W/R
0	700	6.8	33.6	0.25	1.9	0.04	64.1	-17.4	∞
1	650	4.8	42	0.2	1.4	0.03	57	-18.8	0.06
2	700	6.8s	38.8	0.22	0.75	0.03	60.2	-17.2	0.06
3	800	8	38.2	0.56	1.2	0.05	60	-15.1	0.06
4	850	10	35.7	0.6	0.8	0.05	63	-13.9	0.07
5	830	12	34	0.2	0.06	0.02	65.7	-13.5	0.07

диаграмма представляет собой частное сечение многомерной фигуры P-T-флюид (“псевдосекцию”), поскольку при построении ее состав флюида и его количество до реакции его с породой принималось постоянным и таким же, как в решении № 0 (табл. 4). На диаграмме рис. 13 можно видеть три минеральных фации рассматриваемого метабазита, занимающих на рисунке три поля, располагающихся в области температур 700–850°C по возрастанию дав-

ления. В первом поле (5–8 кбар) везде устойчив парагенезис граната с плагиоклазом и двумя пироксенами, во втором поле (8–10 кбар) устойчива безортопироксеновая гранат-клинопироксен-плагиоклазовая минеральная ассоциация, и, наконец, третье поле (10.5–11.5) характеризуется безплагиоклазовым гранат-клинопироксеновым парагенезисом (рис. 13). Примеры составов минеральных ассоциаций каждого поля и составы сосуществующего флюида показана

Таблица 9. Составы минеральных парагенезисов в обр. 127-г при различных условиях моделирования

№ опыта	T°С	P, кбар	Минеральный парагенезис
1	650	4.8	$Grt_{78}^{3.3} + Pl_{29} + Bt_{47} + Crd_{29} + Sil + Qtz + Rt + Ilm$
2	700	6.8	$Grt_{64}^{2.8} + Pl_{28} + Bt_{36} + Sil + Qtz + Rt + Ilm$
3	800	8	$Grt_{69}^{3.7} + Bt_{31} + Pl_{49} + Crd_{21} + Kfs + Sil + Qtz + Rt$
4	850	10	$Grt_{48}^{15} + Pl_{52} + Sil + Kfs + Qtz + Rt$
5	830	12	$Grt + Ky + Kfs + Qtz + Rt$

Примечание. Нижними индексами для железо-магниевого минерала показана величина железистости ($Fe^{+2}/[Fe^{+2} + Mg]$), а для плагиоклаза – содержание анортита (%); верхними индексами показана кальциевость граната ($Ca/[Ca + Fe + Mg]$).

значительно меньшим содержанием в этой породе трехвалентного железа (табл. 2). При уменьшении величины отношения W/R до 0.03 минеральный парагенезис обр. 127-г начинает буферировать флюид, поступающий из первого резервуара с повышением

своей “внутренней” величины $lgfO_2$ и смещением составов граната и биотита в магниевую область. Получающиеся при этом составы граната и биотита в модельном образце уже не совпадают с наблюдаемыми составами. Следовательно, моделиро-

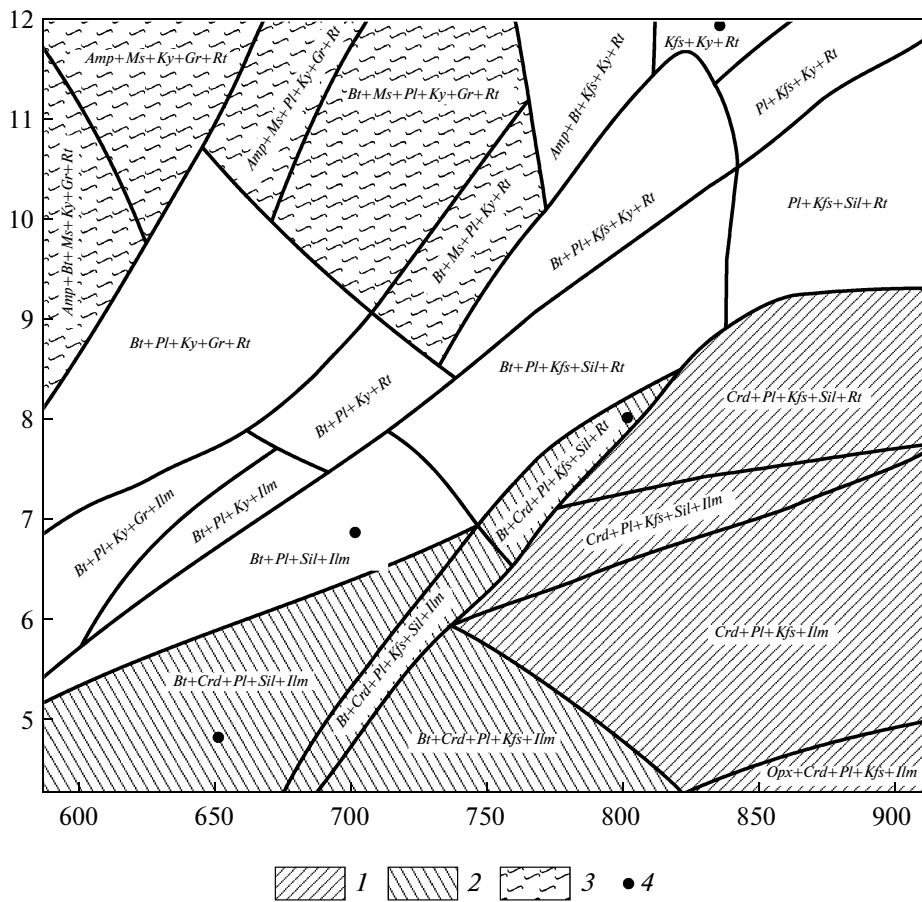


Рис. 14. Поля минеральных парагенезисов для обр. 127-г на P-T диаграмме.

В каждом поле, помимо указанной на диаграмме минеральной ассоциации, присутствуют $Grt + Qtz$. Состав флюида (до реакции его с породой), принятый при построении диаграммы, приводится в таблице 7 под № 0. Заштрихованные поля – парагенезисы: 1 – с Crd и Bt ; 2 – с Crd без Bt ; 3 – с Ms . 4 – точки опытов 1, 2, 3, 5 из таблицы 9.

вание обр. 127-г позволяет получить интересный вывод о том, что величина логарифма фугитивности кислорода регионального метаморфогенного флюида при метаморфизме обр. 127-г была не выше -17 ($T = 700^\circ\text{C}$, $P = 6.8$ кбар). Можно заметить, что водный флюид, насыщенный графитом, при этих P - T параметрах имеет величину $\lg f\text{O}_2$ равную -17.8 .

Изменение минералогического состава метапелита обр. 127-г с изменением P - T показано на рис. 14. Эта диаграмма, также как и в случае обр. А-33, представляет собой частное сечение многомерной фигуры P - T -флюид (“псевдосекцию”), поскольку при построении ее состав флюида и его количество до реакции его с породой принималось постоянным и таким же, как в решении № 0 (табл. 7). На диаграмме рис. 14 с ростом P - T можно видеть смену кордиеритсодержащей безкалишпатовой ассоциации $Grt + Bt + Crd + Pl + Sil + Qtz + Ilm$ – гранат-биотит-силлиманитовым парагенезисом, на смену которому приходит вновь кордиеритсодержащая ассоциация, но уже с КПШ, сменяемая в свою очередь парагенезисом $Grt + Pl + Sil + Kfs + Qtz + Rt$ (без кордиерита и биотита) и, наконец, безплагиоклазовой ассоциацией – $Grt + Ky + Kfs + Qtz + Rt$. Соответствующие решения № 1–5 (табл. 8–9) показаны на диаграмме рис. 14 точками. В последовательности решений № 1–5 резко возрастают магнезиальность, кальциевость граната и основность плагиоклаза, причем количества плагиоклаза уменьшаются, а граната увеличиваются. Безплагиоклазовые гранат-кианитовые гнейсы с магнезиальным и кальциевым гранатом (гроспидиты) в гранулитовых комплексах Алдано-Станового щита и Дальнего Востока не наблюдались. Отсюда также, как и из рис. 13, видно, что максимальная величина давления метаморфизма рассматриваемых гранулитовых комплексов не могла превышать величины 11–12 кбар.

Интересной особенностью диаграммы рис. 14 является обширное поле мусковитсодержащих минеральных ассоциаций в области повышенных давлений 10–12 кбар, при температурах амфиболитовой фации метаморфизма – 650 – 700°C . Причем мусковит появляется здесь в парагенезисах даже с амфиболом (рис. 14). Нами [39] отмечалось широкое распространение мусковитсодержащих парагенезисов в гнейсах и амфиболитах удско-майской серии (Зейский комплекс), условия метаморфизма которой определяются давлениями 9–13 кбар при температурах 600 – 700°C [40]. Таким образом, по величине давления условия метаморфизма амфиболитовой фации Станового комплекса, по крайней мере, в пределах распространения удско-майской зоны, вполне сопоставимы (если не превышают!) условия метаморфизма наиболее глубоких гранулитовых комплексов Алдано-Станового щита.

Обсуждение полученных моделей. В моделях получены минеральные ассоциации, близкие по составу минералов и самого парагенезиса к реально наблю-

даемым минеральным ассоциациям. Вполне естественен вопрос о возможности получения тех же самых минеральных ассоциаций на основе выбора другого состава “внешнего” флюида в первом резервуаре, например, более окисленного или с другими отношениями $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$, чем принималось в наших моделях. Действительно, минеральную ассоциацию в обр. А-33 можно получить и при условии поступления окисленного флюида из первого резервуара, $\lg f\text{O}_2$ которого может быть значительно больше, чем принятая величина -17.1 , например -5 . В этом случае порода обр. А-33 буферизует уже окисленный флюид, восстанавливая его до величины -13.9 и поэтому общий состав флюида, равновесный с породой А-33, и состав минерального парагенезиса меняется незначительно. Но минеральную ассоциацию метапелита обр. 127-г при условии выбора окисленного флюида в первом резервуаре получить невозможно. В этом случае порода обр. 127-г, также как и порода обр. А-33, буферизует окисленный флюид, но поскольку при этом в парагенезисе появляются магнетит или ильменит, содержащий в твердом растворе гематитовую составляющую, то железистость образующихся граната и биотита резко уменьшается и не совпадает с реально наблюдаемой минеральной ассоциацией. Поскольку “внешний” региональный флюид, поступающий в породы, должен быть, по видимому, примерно одной степени окисленности, то мы логически приходим к выбору восстановленного флюида в первом резервуаре. Если в первом резервуаре выбрать более высокое отношение $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$, например, равное 4, то вполне возможно получить минеральную ассоциацию в обр. А-33, но возможный диапазон изменения этого отношения при моделировании обр. 127-г значительно уже и колеблется в пределах около 0.1–0.5.

Таким образом, моделирование метабазита (обр. А-33) и метапелита (обр. 127-г) дает полную, ясную и объемную картину изменения минерального парагенезиса за счет изменения P - T условий и состава флюида, которую невозможно проследить другими методами. Интересным моментом проведенного моделирования является четкая демонстрация “инертного” (обр. А-33) и “вполне подвижного” (обр. 127-г) поведения компонентов флюида в понимании Д.С. Коржинского [36].

ВЫВОДЫ

1. Описан программный блок моделей минеральных твердых растворов, с помощью которых производится физико-химическое моделирование на ПК “Селектор-С” и решаются проблемы метаморфогенного минералообразования; показано, что распределение FeO и MgO между минералами в рассчитанных моделях в первом приближении соответствует экспериментальным и эмпирическим

данным; учет переменного состава минералов в физико-химических моделях позволяет создавать метаморфогенные ассоциации, близкие к образующимся в природе, что выводит анализ минеральных парагенезисов на новый уровень.

2. На примерах моделирования реальных минеральных ассоциаций показаны возможности новой версии “Селектора-С” в отношении рассмотрения эволюции минеральных парагенезисов в зависимости от изменения P - T условий и флюидного режима; продемонстрировано “вполне подвижное” и “инертное поведение” компонентов флюида при метаморфизме. Установлена величина $\lg f_{O_2}$ метаморфогенного флюида – не выше -17 ($T = 700^\circ\text{C}$, $P = 6.8$ кбар).

3. Показано, что обогащенные трехвалентным железом породы могут буферировать восстановленный флюид, поступающий в породы, с помощью внутренних реакций, поддерживающий окислительный потенциал этих пород на определенном уровне. Окислительный потенциал втекающего восстановленного флюида при этом повышается, с изменением общего состава флюида по всем главным компонентам – CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2 , CO , O_2 . Моделирование подобных пород позволяет видеть, что реальные минеральные ассоциации могут быть образованы при небольшом весовом отношении флюид/порода – не более 0.01–0.04, что предполагает ограниченную инфильтрацию восстановленного флюида в метаморфические породы.

4. Максимальная величина давления метаморфизма гранулитовых комплексов Алдано–Станового щита и Дальнего Востока определяется пределом в 11–12 кбар.

Работа выполнена при поддержке грантов ДВО РАН № 09-П-СУ-08-003 (№ 20) и РФФИ № 08-05-00106-а. Авторы благодарны анонимному рецензенту за подробное рассмотрение работы и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Powell R., Holland T. Course Notes for “THERMOCALC Workshop 2001: Calculating metamorphic Phase Equilibria” (on CD-ROM). 2001. (доступно в Интернет – <http://www.metamorph.geo.uni-mainz.de/thermocalc/>).
2. de Capitani C., Brown T.H. The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51. P. 2639–2652.
3. de Capitani C. Gleichgewichts-Phasendiagramme: Theorie und Software // *Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, 1994. V. 72. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, 6, 48.
4. Connolly J.A.D. Multivariable phase diagrams: an algorithm based on generalized thermodynamics // *American Journal of Science*. 1990. V. 290. P. 666–718.
5. Connolly J.A.D., Petrin K. An automated strategy for calculation of phase diagram sections and retrieval of rock properties as a function of physical conditions // *Journal Metamorphic Geology*. 2002. V. 20. P. 697–708.
6. Holland T.J.B., Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // *Journal of Metamorphic Geology*. 1998. V. 16. N.3. P. 309–343.
7. Connolly J.A.D. Computation of phase equilibria by linear programming: a tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation // *EPSL*. 2005. V. 236. P. 524–541.
8. Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass-transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // *American Journal of Science*. 1997. V. 297. P. 767–806.
9. Авченко О.В., Чудненко К.В., Худоложкин, В.О., Александров И.А. Окислительный потенциал и состав метаморфогенного флюида как решение обратной задачи выпуклого программирования // *Геохимия*. 2007. № 5. С. 547–558.
10. Аранович Л.Я. Минеральные равновесия многокомпонентных твердых растворов. М.: Наука, 1991. 256 с.
11. Курепин В.А. Термодинамика минералов переменного состава и геологическая термобарометрия. // Киев: Наукова Думка, 1981, 160 с.
12. Перчук Л.Л., Подлесский К.К., Аранович Л.Я. Термодинамика некоторых каркасных силикатов и их равновесий для термобарометрии. В кн.: “Физико-химический анализ процессов минералообразования”. М.: Наука, 1989. С. 45–96.
13. Eugster H.P., Albee A.L., Bence A.E., Thompson J.B., Waldbaum D.R. The two-phase region and excess mixing properties of paragonite-muscovite crystalline solutions // *J. Petrology*, 1972. V. 13. № 1. P. 147–179.
14. Darken L.S. Thermodynamics of binary metallic solutions. // *Trans. M. Metal. Soc. AIME*. 1967. V. 239. № 1. P. 90–96.
15. Holland T.J.B., Powell R. Plagioclase feldspars: activity-composition relations based upon Darken’s Quadratic Formalism and Landau theory // *American Mineralogist*. 1992. V. 77. P. 53–61.
16. Powell R., Holland T. On the formulation of simple mixing models for complex phases // *American Mineralogist*. 1993. V. 78. P. 1174–1180.
17. Powell R., Holland T. Relating formulations of the thermodynamics of mineral solid solutions: Activity modeling of pyroxenes, amphiboles, and micas // *American Mineralogist*. 1999. V. 84. P. 1–14.
18. Dale J., Holland T., Powell R. Hornblende-garnet-plagioclase thermobarometry: a natural assemblage calibration of the thermodynamics of hornblende // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2000. V. 140. P. 353–362.
19. Авченко О.В., Александров И.А., Чудненко К.В. Термодинамические модели минеральных твердых растворов в программном комплексе “Селектор-С” // *Электронный журнал – “Исследовано в России”*. 2007. С. 707–719. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/068.pdf>

20. Авченко О.В. Минеральные равновесия в метаморфических породах и проблемы геобаротермометрии. М.: Наука, 1990. 182 с.
21. Авченко О.В. Петрология охотского метаморфического комплекса. М.: Наука, 1977. 97 с.
22. Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л. Фазовое соответствие в системе биотит-гранат: экспериментальные данные // ДАН СССР. 1981. Т. 260. № 3. С. 731–734.
23. Ferry J.M., Spear F.S. Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet // Contrib. to Mineral. and Petrol. 1978. V. 66. P. 113–117.
24. von Seckendorff V., O'Neil H.St.C. An experimental study of Fe-Mg partitioning between olivine and orthopyroxene at 1173, 1273 and 1423 K and 1.6 GPa // Contrib. to Mineral. and Petrol. 1993. V. 113. P. 196–207.
25. Fonarev V.I., Konilov A.N. An experimental study of Fe-Mg distribution between biotite and orthopyroxene // Contrib. to Mineral. and Petrol. 1986. V. 93. P. 227–235.
26. Подлесский К.К. Фазовое соответствие в системе кордиерит-гранат-силлиманит-кварц (кордиерит-гранатовый барометр). Автореферат дисс. канд. геол. мин. наук. Черногловка. 1981. 20 с.
27. Lee H.Y., Ganguly J. Equilibrium composition of coexisting garnet and orthopyroxene: experimental determinations in the system FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂, and application // Journ. Petrology. 1988. V. 29. P. 93–113.
28. Ellis D.J., Green D.H. An experimental study the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria // Contrib. to Mineral. and Petrol. 1979. 71. P. 13–22.
29. Krogh Ravna E. The garnet-clinopyroxene Fe²⁺–Mg geothermometer: an updated calibration // Journal of Metamorphic Geology. 2000. V.18. P. 211–219.
30. Dickenson M.P., Hewitt D.A. A garnet-chlorite geothermometer // Boulder, Colorado. Abstracts with programs – Geological Society of America. 1986. V.18. № 6. P. 584.
31. Маракушев А.А. Влияние температуры на равновесия ортопироксен-клинопироксен и ортопироксен-оливин. В кн. Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1968. С. 31–53.
32. Графчиков А.А., Фонарев В.И. Гранат-ортопироксен-плаггиоклаз-кварцевый барометр (экспериментальная калибровка) // Очерки физико-химической петрологии. Вып. XVI. М.: Наука, 1991. С. 199–225.
33. Aranovich L.Y., Berman R.G. A new garnet-orthopyroxene thermometer based on reversed Al₂O₃ solubility in FeO–Al₂O₃–SiO₂ orthopyroxene // American Mineralogist. 1997. V. 82. P. 345–353.
34. Perkins D., III., Holland T.J.B., Newton R.C. The Al₂O₃ contents of enstatite in equilibrium with garnet in the system MgO–Al₂O₃–SiO₂ at 15–40 kbar and 900–1600°C // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1981. V. 78. P. 99–109.
35. Перчук Л.Л. Магматизм, метаморфизм и геодинамика. М.: “Наука”, 1993. 190 с.
36. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 287 с.
37. Карсаков Л.П. Глубинные гранулиты (на примере Чогарского комплекса Становой складчатой системы Восточной Сибири). М.: Наука, 1978, 151 с.
38. Перчук Л.Л., Кицул В.И., Аранович Л.Я. Петрология гранулитов Алданского щита. Якутск: ЯФ СО АН СССР. 1987. 82 с.
39. Козырева И.В., Авченко О.В., Мишкин М.А. Глубинный метаморфизм позднеархейских вулканогенных поясов. М.: Наука, 1985. 165 с.
40. Александров И.А. Высокобарический метаморфизм амфиболитовой фации Джугджуро–Станового блока (Восточная Сибирь) // Тихоокеанская геология. 2005. Т. 24. № 6. С. 88–100.