

## ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И СОСТАВ МЕТАМОРФОГЕННОГО ФЛЮИДА КАК РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ВЫПУКЛОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ

© 2007 г. О. В. Авченко\*, К. В. Чудненко\*\*, В. О. Худоложкин\*, И. А. Александров\*

\*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; e-mail: chud@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 07.10.2005 г.

На основе программного комплекса “Селектор-С” проведено определение окислительного потенциала минеральных ассоциаций и состава метаморфогенного флюида в девяти образцах метаморфических пород гранулитовой фации через решение обратных задач выпуклого программирования. Получено хорошее соответствие между вычисленными и реальными минеральными парагенезисами по составу и набору минералов в минеральных ассоциациях, что однозначно свидетельствует в пользу достижения химического равновесия (минимума потенциала свободной энергии Гиббса) при данных *P-T* условиях.

На основе двойственного решения обратной задачи предложен новый подход к оценке окислительного потенциала флюида и минеральных ассоциаций, позволяющий оценить потенциал кислорода практически в любых минеральных ассоциациях, независимо от присутствия в них магнетита, ильменита или графита. Установлено, что безмагнетитовые минеральные ассоциации отличаются высокой восстановленностью, отвечающей по величине потенциала кислорода примерно буферу ССО. Вероятно, что “внешний” метаморфогенный флюид, при котором осуществлялся метаморфизм гранулитовой фации, формировался в поле устойчивости графита. Результаты расчета модели водный раствор электролита–минеральный парагенезис свидетельствуют о высокой растворимости SiO<sub>2</sub> в метаморфогенном флюиде. Поэтому процесс гранулитового метаморфизма может быть мощным геохимическим фактором перераспределения и переноса кремнезема из нижних горизонтов коры в верхние.

Обратные задачи физико-химического моделирования это задачи расчета каких-либо входных параметров физико-химической системы – температуры, давления, окислительно-восстановительного потенциала, условий кислотности-щелочности и состава флюида или термодинамических свойств компонентов и фаз мультифазной системы на основе известного фазового и компонентного состава минерального парагенезиса. Теоретическое обоснование решения обратных задач было выполнено И.К. Карповым [1]. Заметный вклад в постановку и решение различных обратных задач методом физико-химического моделирования в области геотермобарометрии минеральных равновесий внес С.А. Бакшеев [2]. Наконец, чрезвычайно важная работа в области постановки и решения трех обратных задач на основе принципа двойственности была выполнена И.К. Карповым с сотрудниками [3]. В этой работе показано, как на основе двойственных решений обратных задач можно вычислить эмпирические функции изобарно-изотермических потенциалов минералов, компонентов водного раствора и вероятный состав водного раствора или газовой фазы, если известен минеральный состав базовой подсистемы. Плодотворность

использования метода выпуклого программирования в решении проблем петрологии метаморфических пород была показана в работе [4]. Целью настоящей работы является определение окислительного потенциала минеральных ассоциаций и состава метаморфогенного флюида через решение обратной задачи выпуклого программирования на основе программного комплекса “Селектор-С”.

### НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

#### 1. Основное отличие метода минимизации от метода фазового соответствия при решении обратных задач

Обратные задачи – типичные задачи петрологии метаморфических и магматических пород, и они традиционно решаются на основе метода фазового соответствия и разработанных систем минералогических геотермобарометров и геофугометров [5, 6]. Но необходимо подчеркнуть принципиальное и важное отличие подхода программного комплекса “Селектор-С” от метода фазового соответствия. Если любое уравнение геотермобарометра или гео-

фугометра требует записи вполне определенной минальной или потенциалобразующей реакции или множества таких реакций, а затем их термодинамического расчета, то “Селектор-С” поступает иначе. Он не считает реакции, а находит глобальный минимум того или иного термодинамического потенциала (в геотермобарометрической постановке задачи – минимум функции свободной энергии Гиббса) на множестве ограничений, задаваемых системой уравнения баланса масс, неотрицательностью мольных количеств зависимых компонентов и с учетом дополнительных одно- и двухсторонних ограничений на их содержание, вычисляя (моделируя) на этой основе тот или другой минеральный парагенезис. В свою очередь это приводит к существенному расширению, по сравнению с методом фазового соответствия, возможностей оценок температуры, давления, состава флюидной фазы, степени равновесности природных минеральных систем с участием или без участия водного раствора электролита. Если при “реакционном” подходе для оценки, например, окислительного потенциала в метаморфических породах требуется конкретная потенциалобразующая реакция с участием магнетита, гематита или ильменита и, следовательно, обязательное присутствие этих минералов в изучаемой ассоциации, то методом минимизации можно найти окислительный потенциал минерального парагенезиса в котором магнетит, ильменит или гематит отсутствуют. Естественно, что входная информация при решении обратных задач методом фазового соответствия и методом выпуклого программирования существенно различна. Обязательным условием решения обратной задачи на основе “Селектора-С” является наличие качественных химических анализов пород и минералов, а также полных описаний состава минерального парагенезиса с примерным определением объемных количеств минералов, тогда как в решении обратной задачи методом фазового соответствия необходимо знать только состав минералов в минеральной ассоциации. Описание преимуществ использования метода минимизации в анализе минеральных равновесий над традиционным “реакционным” подходом дается в работе И.К. Карпова и др. [7].

## 2. Значение принципа двойственности

Для дальнейшего изложения необходимо напомнить понятийное содержание зависимого и независимого компонента. Зависимые компоненты – это компоненты определенного химического состава или миналы с определенной стехиометрией, на основе которых описываются состав и термодинамические свойства минералов и флюидов. Независимые компоненты – в данном контексте – просто химические элементы – Al, Fe, K, Mn, Na, Si, S, Ca, Mg, Ti, H, O, для которых на основе принципа двойственности рассчитываются химические потенциа-

лы. В водном растворе электролита независимым компонентом является также электрон –  $e$ .

Одной из особенностей программного комплекса “Селектор-С” является то, что в нем на основе так называемого принципа двойственности реализован способ расчета химических потенциалов независимых компонентов – Al, Fe, K, H, O и т.д. Принцип двойственности состоит в том, что целевая функция прямой задачи –  $\min G(x)$  принимает минимальное значение тогда и только тогда, когда целевая функция двойственной задачи –  $\max F(x, u)$  достигает максимума, при этом два экстремума совпадают [1]:

$$\min G(x) = \max F(x, u). \quad (1)$$

Функцию свободной энергии Гиббса –  $G(x)$  можно записать в виде:

$$G(x) = x'v, \quad (2)$$

где  $v = v_j$  ( $j \in L$ ) – вектор, элемент которого  $v_j$  является химическим потенциалом зависимого компонента  $j$ . Согласно принципа двойственности равенство (1) можно переписать с учетом (2) таким образом:

$$x'v = b'u. \quad (3)$$

Показано [1], что в выражении (3)  $u$  представляет собой вектор, элемент  $u_i$  которого представляет собой химический потенциал независимого компонента. Поэтому утверждение (3) можно переписать в обычной термодинамической нотации следующим образом:

$$\sum_j \mu_j N_j = \sum_i u_i N_i = G(x). \quad (4)$$

В выражении (4)  $\mu_j$  и  $u_i$  – химические потенциалы зависимых и независимых компонентов соответственно,  $N_j$  и  $N_i$  – их мольные количества. Таким образом, принцип двойственности позволяет перейти от расчета потенциалов зависимых компонентов к расчету потенциалов независимых компонентов. Один пример двойственного решения для газовой системы, состоящей из компонентов С, Н, О приводится в табл. 1 и 2, из которых видно, что действительно  $RT \sum_j \mu_j N_j = RT \sum_i u_i N_i = 50294$  кал.

Поскольку О и  $e$  (электрон) являются независимыми компонентами, то можно определить фугитивность кислорода или окислительно-восстановительный потенциал системы по двойственному решению. Переход от известных значений  $u_i$  к расчету  $\lg fO_2$  и Eh выглядит следующим образом.

Известно, что химический потенциал кислорода в газовой смеси при температуре  $T$  равен:

$$\mu_{O_2} = \mu^0(T) + RT \ln fO_2, \quad (5)$$

где  $\mu^0(T)$  – химический потенциал чистого кислорода при давлении 1 бар и температуре  $T$ ,  $fO_2$  – фугитивность кислорода,  $R$  – газовая постоянная.

**Таблица 1.** Характеристики независимых компонентов системы С, Н, О при  $T = 740^\circ\text{C}$  и  $P_s = 6200$  бар

Независимый компонент	Исходный состав ( $N_j$ ), моль	Невязка баланса масс	Приведенный химический потенциал ( $u_j$ )	Величина $RTN_j\mu_j$ , кал
	1			
С	0.110	-6.1446e-14	-1.093361	-242.118
Н	1.349	5.5559e-11	-3.832433	-10407.8
О	0.674	1.9516e-11	-29.217961	-39644.36
				$\Sigma = 50294.3$

**Таблица 2.** Характеристики зависимых компонентов системы С, Н, О при  $T = 740^\circ\text{C}$ ,  $P_s = 6200$  бар

Зависимый компонент	Состав ( $N_i$ ), моль	$\mu^0(T)$ , кал	$RT\ln f_i$	Величина $RTN_i\mu_i$ , кал
	1	2	3	
H <sub>2</sub>	0.006793	-25992	10558.8	-104.84
H <sub>2</sub> O	0.5618	-91346	17042.7	-41743
CO	0.00157	-70388	9360.6	-95.81
CO <sub>2</sub>	0.05507	-136254	16400	-6601
CH <sub>4</sub>	0.05290	-49769	16702	-1749
				$\Sigma = 50293.6$

Перепишем выражение (5) с помощью десятичных логарифмов в следующем виде:

$$(\mu_{\text{O}_2}/RT - \mu^0(T)/RT)0.4343 = \lg f_{\text{O}_2}. \quad (6)$$

Но величина  $\mu_{\text{O}_2}/RT = 2u_{\text{O}}$ , где  $u_{\text{O}}$  – приведенный химический потенциал кислорода, находимый “Селектором” в результате двойственного решения как потенциал независимого компонента и показанный в табл. 1 (колонка 3). Таким образом, для примера табл. 1:

$$\begin{aligned} \lg f_{\text{O}_2} &= (-58.436 + 38713/RT)0.4343 = \\ &= (-58.436 + 19.23)0.4343 = -17.03. \end{aligned}$$

Подобным же образом можно выразить окислительно-восстановительный потенциал системы. При этом Eh является простой функцией температуры, давления и приведенного химического потенциала независимого компонента – электрона как двойственного решения, относящегося к балансовому ограничению на заряд системы [8]:

$$\text{Eh} = RTu_e/F,$$

где Eh – окислительный потенциал системы;  $R = 1.9872$  кал  $\text{K}^{-1}$  моль<sup>-1</sup>;  $F$  – число Фарадея, равное 23062 кал  $\text{В}^{-1}$  моль<sup>-1</sup>,  $u_e$  – приведенный химический потенциал электрона. Таким образом:

$$\text{Eh} = 0.000086Tu_e \text{ (Вольт)}.$$

По аналогии с  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$  (где  $a_{\text{H}^+}$  – активность иона  $\text{H}^+$ ), окислительно-восстановительный потенциал может быть выражен также в единицах активности зависимого компонента  $e$  (электрона) в воде:

$$\text{pe} = \log a_e,$$

где  $a_e$  – активность электрона. Eh и pe связаны уравнением:

$$\text{pe} = \frac{F}{2.3025RT}\text{Eh} \text{ или } \text{pe} = 0.4343u_e.$$

Приведенные формулы дают возможность непосредственно вычислять окислительный потенциал системы, не прибегая к более сложным соотношениям, связывающим Eh и pe со значением pH и фугитивностью кислорода или водорода.

Принцип двойственности представляет собой новый подход к оценке окислительно-восстановительного потенциала сложных минеральных ассоциаций, флюида или раствора. Например, возможно найти фугитивность кислорода в безжелезистой системе и в минеральных равновесиях не содержащих графит, магнетит, гематит или ильменит. Можно также оценить окислительно-восстановительный потенциал системы в бескислородных и безводородных системах [8].

### 3. Необходимость адекватных моделей минеральных твердых растворов при физико-химическом моделировании

Точность вычисления окислительного потенциала и других физико-химических параметров термодинамической системы, находимых по двойственному решению, в конечном счете, определяется точностью решения обратной задачи. Под точностью решения обратной задачи мы понимаем соответствие моделируемого (вычисляемого) минерального парагенезиса (по набору минералов и их химическому составу) реально наблюдаемому минеральному парагенезису при данном химическом составе породы (векторе b). Как показывает опыт мо-

делирования, такого соответствия можно добиться только при условии, когда при решении обратной задачи учитываются более или менее адекватные модели твердых растворов минералов. Это связано с тем, что минералы в метаморфических породах представлены, как правило, сложными многокомпонентными многопозиционными твердыми растворами. При образовании таких растворов проявляются энергетические эффекты, что отражается на величине свободной энергии Гиббса всей термодинамической системы. Причем можно вполне определенно показать, что на основе простых идеальных однопозиционных моделей твердых растворов корректно решать обратные задачи невозможно. В данной работе решение обратных задач производилось с учетом моделей твердых растворов для граната, ортопироксена, биотита, клинопироксена, кордиерита, оливина, амфибола, ильменита, ставролита, эпидота, согласно [9]. Для плагиоклаза была применена модель [6], для калинатрового полевого шпата – [10], для мусковита – [11]. Вводились также небольшие поправки для расчета коэффициентов активности в пироксеновых, амфиболовых и ильменитовых твердых растворах. Рассмотрение этих моделей и поправок к ним предусматривается нами в отдельной работе. Встраивание моделей твердых растворов в программный комплекс, произведенное авторами статьи, является новым моментом в развитии программного комплекса “Селектор-С”. Как показано ниже, модели твердых растворов Холланда и Пауэлла [9, 10], в сочетании с базой термодинамических данных по конечным миналам этих же авторов [12], дают очень хорошее решения обратных задач в области гранулитовой фации для минеральных парагенезисов, не содержащих амфибол. Несколько хуже получаются решения в богатых кальцием породах, что обусловлено несовершенной пока моделью твердого раствора роговой обманки. Тем не менее, как показывает опыт моделирования, и в этих породах можно получить вполне приемлемые решения обратных задач. Вместе с тем, на основе моделирования было установлено, что модели твердых растворов для амфибола, мусковита, глиноземистого пироксена, кордиерита и ильменита требуют дальнейших уточнений.

#### ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ И СОСТАВ ФЛЮИДА В МОДЕЛИ МИНЕРАЛЬНЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС– СЖАТЫЙ ГАЗ

Для моделирования было выбрано 9 образцов метаморфических пород из Охотского, Чогарского комплексов и Ларбинской глыбы, метаморфизованных в условиях гранулитовой фации. Для этих образцов известны химические анализы пород, составы минералов, составы минеральных парагенезисов и *P-T* условия их образования [13, 14].

Образцы пород представлены малокальциевыми гранат-ортопироксеновыми, гранат-кордиеритовыми, гранат-биотит-силлиманитовыми гнейсами, гнейсо-кварцитами и гранулитами (метапелитами), а также богатыми кальцием гранат-амфибол-двупироксеновыми кристаллосланцами (метабазитами). Содержания компонентов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  в этих породах меняются в широких пределах (табл. 3).

Термодинамическая система, рассчитываемая “Селектором-С” в данной модели, состояла из 69 компонентов, слагающих собой главные наблюдаемые или возможные минералы метаморфических пород гранулитовой фации – кварц, плагиоклаз, калинатровый полевой шпат, биотит, ортопироксен, клинопироксен, гранат, кордиерит, оливин, амфибол, силлиманит, кианит, андалузит, ильменит, магнетит, корунд, сапфирин, графит, самородное железо, рутил. Для ограничения решения включались также минералы амфиболитовой фации – мусковит, эпидот, ставролит, цоизит, клиноцоизит, сфен. Флюид моделировался газовой системой, состоящей из шести компонентов –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Термодинамические свойства конечных миналов рассчитывались по базе данных Холланда и Пауэлла [12], термодинамические свойства газовых компонентов учитывались по базе данных Рида [15].

Модель представлена двумя резервуарами. В первом резервуаре находились определенные количества  $\text{H}_2\text{O}$  и углерода. Образующийся при данных *P-T* условиях в первом резервуаре флюид поступал во второй резервуар, с реальной метаморфической породой (вектор *b*), в виде мольных количеств компонентов –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . Вектор *b* рассчитывался для каждого образца по данным табл. 3. Весовое отношение порода/флюид менялось в модели в широких пределах – от 4 до 200. В ходе моделирования изменялись параметры *P-T* и состав флюида таким образом, чтобы на выходе во втором резервуаре получить минеральный парагенезис, набор минералов в котором и состав сосуществующих в нем минералов, отвечал бы практически в точности реально наблюдаемому минеральному парагенезису.

Величина окислительного потенциала флюида, поступающего из первого резервуара во второй, как оказалось, играет определяющую роль в успехе подобного моделирования. Если в первый резервуар поместить исчезающее малое количество углерода, при некотором количестве  $\text{H}_2\text{O}$ , то во всех модельных решениях присутствовали магнетит, ильменит или даже гематит, а состав железомagneзиальных минералов обладал пониженной железистостью, сравнительно с наблюдаемой в реальности. Поэтому приходилось постепенно повышать содержание углерода в первом резервуаре, что повышало степень восстановленности флюида и приводило к постепенному растворению магнетита и ильменита в

Таблица 3. Составы метаморфических пород, выбранные для моделирования

№ обр.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	П.п.п.	Σ
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
10в	45.60	0.25	9.81	3.45	24.84	0.80	8.66	2.16	0.81	0.67	0.06	–	0.22	–	97.33
143	72.88	0.25	9.73	4.71	2.80	0.05	5.94	0.34	0.25	1.00	0.12	–	–	1.53	99.60
73в	64.60	0.22	7.16	0.65	17.94	0.17	6.00	0.31	0.05	0.53	0.26	–	0.06	0.08	98.03
1159/2-а	68.95	0.56	15.56	0.86	3.90	0.08	3.36	1.90	2.45	1.34	0.07	–	0.06	0.64	99.73
39-е	47.62	0.57	9.28	15.20	15.84	0.56	3.37	2.54	0.74	1.07	0.10	–	0.24	1.64	98.77
127-г	65.78	0.55	18.13	3.16	2.46	0.22	2.95	1.46	1.88	1.55	0.11	1.42	0.14	–	99.81
136-е	47.96	1.26	14.84	5.54	9.65	0.27	5.61	10.25	2.58	0.46	0.15	–	–	1.24	99.81
СЧ-9/129	46.30	2.25	12.56	6.85	11.00	0.29	6.58	10.51	2.08	0.28	0.33	0.07	–	0.25	99.42
СЧ-5/58	44.35	1.47	15.17	5.62	10.81	0.16	8.16	11.09	1.55	0.43	0.19	0.01	–	0.88	99.93

Примечание. Вся информация по обр. 10в, 143, 73в, 39-е, 127-г, 136-е приведена в монографии [13], по обр. 1159/2-а, СЧ-9/129, СЧ-5/58 – в монографии [14].

железomagнезиальных силикатах и возрастанию их железистости. В итоге, магнетит, а иногда даже ильменит полностью растворились в железomagнезиальных силикатах, а набор минералов и параметры состава минералов оказались довольно близкими к наблюдаемым в реальности минеральным ассоциациям. Причем сходимость решения и реального состава минерального парагенезиса наблюдалась не только по набору минералов и величине железистости силикатов, но и по составу плагиоклаза и содержанию кальция в гранате (табл. 4, 5). Объемные соотношения минералов в каждом модельном парагенезисе, были также близки к реальным соотношениям, если судить по примерным визуальным оценкам.

Количество добавляемого углерода в систему зависело от начального количества H<sub>2</sub>O в первом резервуаре и оно обычно было не выше 0.1–0.3 вес. %. Пример одного решения для обр. 127-г показан на рис. 1, где видно постепенное возрастание железистости граната и сосуществующего биотита в связи с увеличением потенциала углерода в системе и уменьшением фугитивности кислорода (или увеличением степени восстановленности флюида). Железистость граната, равная 70% и сосуществующего биотита – 37% в гранат-биотит-силлиманитовом модельном парагенезисе, не содержащем магнетит и ильменит, практически совпадает по набору и составу минералов с реально наблюдаемым парагенезисом (табл. 4, 5), и это решение получено при величине логарифма фугитивности кислорода, равной –17.5 (рис. 1). Но для этого же состава породы, при более высокой окисленности флюида, можно получить тот же гранат-биотит-силлиманитовый парагенезис, но уже с магнетитом и ильменитом. С повышением окисленности системы железистость граната и биотита в этой ассоциации будет уменьшаться, причем диапазон изменения железистости

минералов при одном и том же составе породы оказывается очень широким (рис. 1). Таким образом, с помощью постепенного повышения степени восстановленности модельной системы, мы смогли почти точно приблизиться к реальному составу минералов в наблюдаемых парагенезисах и однозначно опреде-

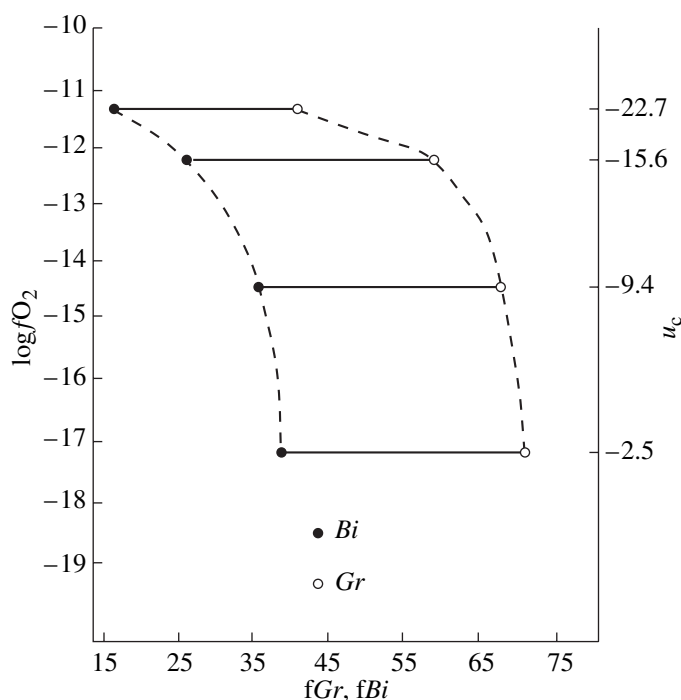


Рис. 1. Изменение (пунктирные линии) железистости граната (незакрашенные кружки) и биотита (закрашенные кружки) в зависимости от величин фугитивности кислорода ( $\log fO_2$ ) и приведенного потенциала углерода ( $u_c$ ). Сосуществующие составы граната и биотита соединены коннодами.

**Таблица 4.** Наблюдаемые (1) и получаемые в модели (2) минеральные парагенезисы при данных  $P$ - $T$  параметрах

№ обр.	№ п/п	Минеральный парагенезис	$P_s$ , бар	$T, ^\circ C$	$\lg fO_2^I$	$\lg fO_2^{II}$	$\lg fO_2^{III}$	$\lg fO_2^{IV}$
10В	1	$Gr + Opx + Pl + Bi + Q^*$	6200	740	-16.9	-17	-12.7	-17
	2	$Gr_{22} + Opx_{52} + Pl_{16} + Bi_{7.8} + Q_{1.1} + Ilm_{0.3}$						
143	1	$Gr + Opx + Pl + Bi + Cord + Q + Rt$	5200	740	-16.7	-17.2	-11.4	-17.2
	2	$Gr_{14} + Opx_4 + Pl_{3.4} + Bi_{9.3} + Cord_9 + Q_{59.9} + Rt_{0.2}$						
73В	1	$Gr + Opx + Kfs + Bi + Q + Mt^{**}$	5000	700	-17.8	-18	-14	-18
	2	$Gr_{21.9} + Opx_{22.9} + Bi_{4.9} + Kfs_{1.0} + Q_{49} + Ilm_{0.3}$						
1159/2-а	1	$Gr + Pl + Bi + Sill + Kfs + Ilm + Rt^{**} + Q$	7000	750	-16.4	-16.7	-11.6	-16.7
	2	$Gr_{7.7} + Pl_{31.4} + Sill_{4.8} + Kfs_{0.5} + Bi_{11.9} + Q_{43} + Rt_{0.4} + Gph^{**}$						
39-е	1	$Gr + Opx + Kfs + Pl + Q + Mt + Ilm$	6500	710	-13.7	-16.7	-13	-16.7
	2	$Gr_{31.5} + Opx_{15.6} + Kfs_{17.6} + Pl_{0.03} + Q_{24.8} + Mt_{9.6} + Ilm_{0.8}$						
127-г	1	$Gr + Pl + Bi + Sill + Q$	6800	700	-17.5	-17.7	-11.1	-17.8
	2	$Gr_{7.5} + Pl_{24.7} + Sill_{10.5} + Bi_{14.5} + Q_{42.5} + Rt_{0.1}$						
136-е	1	$Gr + Opx + Cpx + Hb + Pl + Q^{**} + Mt + Ilm$	6000	750	-12.6	-16.1	-12.1	-16.8
	2	$Gr_{6.7} + Opx_{3.1} + Cpx_{1.3} + Hb_{48.3} + Pl_{37.6} + Q_{1.4} + Mt_{0.2} + Ilm_{1.2}$						
СЧ-9/129	1	$Gr + Opx + Cpx + Hb + Pl + Mt + Ilm$	7500	750	-14.9	-15.6	-11.8	-16.7
	2	$Gr_{19.8} + Opx_{10} + Cpx_{24.7} + Hb_{13.5} + Pl_{28} + Ilm_{3.4}$						
СЧ-5/58	1	$Gr + Cpx + Hb + Pl + Mt + Ilm$	12000	900	-9.9	-12.5	-7.7	-13.6
	2	$Gr_{40} + Cpx_{22.7} + Hb_{16} + Pl_{18.6} + Ilm_{2.5}$						

Примечание.  $\lg fO_2^I$  – величина логарифма фугитивности кислорода модельной минеральной ассоциации в равновесии с флюидом;  $\lg fO_2^{II}$  – величина логарифма фугитивности кислорода флюида без взаимодействия его с породой;  $\lg fO_2^{III}$  – собственная величина логарифма фугитивности кислорода породы, рассчитанная при исчезающе малом количестве флюида;  $\lg fO_2^{IV}$  – величина логарифма фугитивности кислорода флюида на графитовом буфере в системе  $H_2O$ - $C$  при данных  $P$ - $T$  параметрах; цифры возле индексов минералов – полученные в модели количества минералов (объемн. %).

\* Обозначения минералов:  $Gr$  – гранат,  $Opx$  – ортопироксен,  $Cpx$  – клинопироксен,  $Hb$  – роговая обманка,  $Pl$  – плагиоклаз,  $Kfs$  – каликатровый полевой шпат,  $Bi$  – биотит,  $Cord$  – кордиерит,  $Sill$  – силлиманит,  $Q$  – кварц,  $Ilm$  – ильменит,  $Mt$  – магнетит,  $Rt$  – рутил,  $Gph$  – графит.

\*\* Следовые количества.

**Таблица 5.** Сопоставление наблюдаемых в реальности параметров состава минералов в данном парагенезисе (1) с получаемыми в модели (2)

№ обр.	$X_{Fe}^{Gr}$		$X_{Fe}^{Opx}$		$X_{Fe}^{Bi}$		$X_{An}^{Pl}$		$X_{Ca}^{Gr}$		$X_{Fe}^{Cpx}$		$X_{Fe}^{Hb}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10В	0.82	0.81	0.63	0.61	0.58	0.53	0.40	0.40	0.11	0.12	–	–	–	–
143	0.57	0.56	0.30	0.35	0.27	0.27	0.27	0.30	0.04	0.02	–	–	–	–
73В	0.78	0.76	0.60	0.56	0.50	0.47	–	–	0.013	0.028	–	–	–	–
1159/2-а	0.53–0.57	0.56	–	–	0.18–0.24	0.27	0.29	0.29	0.025–0.027	0.027	–	–	–	–
39-е	0.81	0.82	0.65	0.60	–	–	0.35	0.35	0.16	0.19	–	–	–	–
127-г	0.73	0.70	–	–	0.35	0.37	0.30	0.28	0.06	0.04	–	–	–	–
136-е	0.80	0.80	0.51	0.57	–	–	0.49	0.48	0.20	0.27	0.42	0.41	0.59	0.53
СЧ-9/129	0.80	0.80	0.53	0.56	–	–	0.35	0.35	0.18	0.18	0.44	0.40	–*	0.36
СЧ-5/58	0.57	0.59	–	–	–	–	0.35	0.35	0.18	0.21	0.31	0.23	–*	0.41

Примечание.  $X_{Fe}^{Gr}$  – железистость ( $Fe/(Fe + Mg)$ ) граната ( $X_{Fe}^{Opx}$  – ортопироксена,  $X_{Fe}^{Bi}$  – биотита,  $X_{Fe}^{Cpx}$  – клинопироксена,  $X_{Fe}^{Hb}$  – роговой обманки);  $X_{An}^{Pl}$  – содержание анортита в плагиоклазе,  $X_{Ca}^{Gr}$  – кальциевость ( $Ca/(Ca + Mg + Fe + Mn)$ ) граната.

\* Нет анализа.

лить величину окислительного потенциала в различных минеральных ассоциациях независимо от того, присутствует ли в них магнетит или ильменит (табл. 4).

При моделировании возможно получить также определенные решения и при исчезающе малом количестве флюида и углерода. Окислительный потенциал подобных ассоциаций (а они не совпадают по составу минералов с наблюдаемыми в реальности парагенезисами) можно назвать “внутренним окислительным потенциалом породы”. Оказывается, что для всех 9 модельных решений этот “внутренний окислительный потенциал породы” значительно выше того, который определяется в реальных ассоциациях (табл. 4). Таким образом, мы получаем доказательство того, что во всех представленных химических анализах горных пород (табл. 3) имеется дефицит восстановленных газов или свободного углерода.

Результаты моделирования показывают, что все парагенезисы метapelитовых пород, не содержащие магнетит, являются значительно восстановленными, а на диаграмме  $\log fO_2 - 10^4/T$  они находятся ниже буфера кварц-фаялит-магнетит, вблизи буфера ССО (рис. 2). Более окислены метабазальтовые ассоциации, содержащие роговую обманку (рис. 2). С моделированием метабазитовых ассоциаций связан еще один момент. Чтобы получить в модели реально наблюдаемые гранат-амфибол-пироксеновые ассоциации, необходимо было, помимо углерода, добавить в систему определенное количество  $CO_2$ , что приводит к понижению потенциала  $H_2O$ . Без такого добавления в решении появлялись только гранат-амфибол-плаггиоклаз-кварцевые ассоциации, не содержащие пироксенов. Более низкий потенциал  $H_2O$  (или повышенный потенциал  $CO_2$ ) относительно других минеральных ассоциаций, потребовался также для образования безбиотитового парагенезиса в обр. 39-е. Полученный модельный состав флюида для всех образцов показан в табл. 6. Из таблицы видно, что составы флюида всех метapelитовых ассоциаций (кроме обр. 39-е) довольно близки, но они заметно отличаются от составов флюида в метабазитовых ассоциациях.

#### СОСТАВ ФЛЮИДА В МОДЕЛИ МИНЕРАЛЬНЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС- ВОДНЫЙ РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Термодинамическая система этой модели представляет собой полный аналог предыдущей, но с добавлением 42 зависимых компонентов водного раствора электролита: нейтральных комплексов –  $SiO_2$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $NaAlO_2$ ,  $NaHSiO_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $NaAlO_2$ ,  $KAlO_2$ ,  $MgCO_3$ ,  $HFeO_2$ ,  $FeO$ ,  $CaCO_3$ , и ионов –  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$ ,  $CaOH^+$ ,  $CaHCO_3^+$ ,  $AlO^+$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,

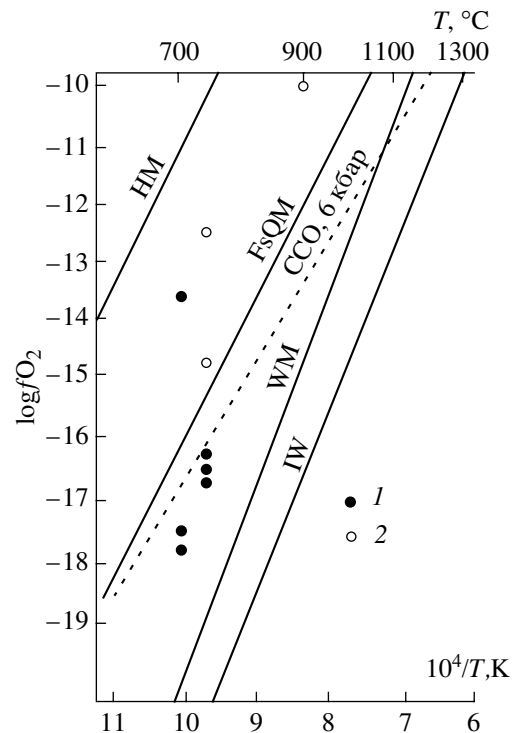


Рис. 2. Положение минеральных ассоциаций метapelитовых (1) и метабазитовых (2) пород на диаграмме  $\log fO_2 - 10^4/T$ , К. Положение буферных равновесий: гематит-магнетит (HM), ферросилит-кварц-магнетит (FsQM), графит-окись углерода при 6 кбар (ССО), вюстит-магнетит (WM), вюстит-железо (IW) показано на диаграмме соответствующими линиями. Залитый кружок на диаграмме выше буферной линии FsQM – обр. 39-е.

$MgHCO_3^+$ ,  $Mg(HCO_3)^+$ ,  $Al(OH)^{+2}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $AlO_2^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $CO_3^{+2}$ ,  $OH^-$ ,  $HFeO_2^-$ ,  $FeO_2^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $MnO_4^{+2}$ . Термодинамические свойства компонентов водного раствора электролита учитывались по базам данных, встроенных в “Селектор-С” (W\_Sprons.tdb, W\_Shock.tdb, W\_Spr 212.tdb, W\_Spr.98.tdb). Экстраполяция активности ионов и нейтральных комплексов в область высоких параметров  $P-T$  производилась по модифицированному уравнению Дебая-Хюккеля [17].

Данная модель, так же как и предыдущая, состояла из двух резервуаров, в первый резервуар помещались некоторые количества  $H_2O$  и  $C$ , а во второй – реальный состав метаморфической породы из табл. 3. Формирующийся водноуглекислый флюид из первого резервуара поступал во второй, где он приходил в равновесие с метаморфической породой. Условия  $P-T$  и степень восстановленности флюида были такими же, как и в первой задаче. Это позволило практически сразу получить модельные решения, совпадающие по набору и составу минералов с реальными минеральными парагенезисами. Из приведенных решений (для че-

**Таблица 6.** Состав модельного метаморфогенного флюида (вес. %) по компонентам H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> в равновесии с минеральным парагенезисом породы и состав “внешнего” флюида в минералах по данным газовой хроматографии [16]

№ образца	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	R/W*
	1	2	3	4	5	6
10в	74.2	19.7	0.34	5.6	0.09	9
143	52.9	45.0	0.5	1.4	0.05	50
73в	75.8	20.7	0.2	3.11	0.08	100
1159/2-а	65.2	31.4	0.40	2.9	0.06	200
127-г	91.9	7.3	0.05	0.65	0.05	9
39-е	9.94	90.0	0.01	–	–	20
136-е	17	83	0.01	–	–	20
СЧ-9/129	7.0	92.70	0.21	–	–	4
СЧ-5/58	7.0	93	0.05	–	–	4
<i>Hb</i> **	85.35	11.66	0.31	2.51	0.15	–
<i>Mt</i> **	77.56	19.4	0.46	2.42	0.12	–
<i>Pl</i> **	75.53	23.16	0.40	0.82	0.09	–

\* Весовое отношение порода/флюид, принятое при моделировании.

\*\* Состав “внешнего” флюида по данным газовой хроматографии в роговой обманке (*Hb*), магнетите (*Mt*) и плагиоклазе (*Pl*) из [16].

тырех образцов, табл. 7) видно, что в раствор из пород поступают только кремний, натрий, калий и алюминий, которые присутствуют во флюиде в виде нейтральных комплексов – SiO<sub>2</sub>, KOH, NaOH, NaAlO<sub>2</sub>, и ионов – HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Соединения кальция, магния и железа во флюиде практически отсутствуют. Кроме того, во флюиде содержатся значительные количества углекислоты, водорода и иногда метана. Интересно, что концентрация SiO<sub>2</sub> во флюиде во много раз выше концентрации комплексов, содержащих натрий, калий и алюминий (табл. 6). Кроме того, из результатов моделирования было видно, что в водноуглекислом флюиде при реакции его с данными минеральными ассоциациями, растворяются, главным образом, только кварц, альбитовая составляющая плагиоклаза и калинатровый полевой шпат.

## ОБСУЖДЕНИЕ МАТЕРИАЛА

При изучении минеральных ассоциаций охотского комплекса мы ранее обратили внимание на то обстоятельство, что магнетит в них, как минерал, входящий в парагенезис, появляется только в особых, редковстречающихся разностях пород с высокой железистостью [13]. В обычных широкопространенных метапелитовых гнейсах с магнезиальным гранатом, кордиеритом, силлиманитом или биотитом равновесный магнетит, как правило, отсутствовал или он наблюдался только в качестве позднего, гистерогенного минерала. Поэтому толщи пород, слагающие основную долю разреза охотского комплекса, были практически “немыми” в отношении величины потенциала кислорода. Но теперь становится ясным, что эти безмагнетитовые породы, на самом деле могут быть сильно восста-

**Таблица 7.** Содержания некоторых компонентов в водном электролите (миллимоль/кг) в модели водный электролит-минеральный парагенезис при данных *P-T* и различных весовых отношениях порода/флюид (R/W)

№ обр.	<i>P</i> , кбар	<i>T</i> , °C	Eh	pH	R/W	KOH <sup>0</sup>	NaOH <sup>0</sup>	CH <sub>4</sub> <sup>0</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	H <sub>2</sub> <sup>0</sup>	NaAlO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
10-в	6.2	740	-1.06	7.1	7.5	–	–	4382	6767	2653	–	–	1.25	0.37	0.93	4.1	538
10-в	6.2	740	-1.07	7.1	2.0	–	–	1016	2762	2720	–	–	0.66	0.48	0.76	5.2	541
39-е	6.5	710	-0.80	7.0	70	1.10	0.21	–	45006	10.4	1.6	3.8	6.1	0.16	1.5	9.8	386
39-е	6.5	710	-0.79	7.2	20	0.64	0.12	–	77148	4.1	1.4	3.0	6.5	–	1.4	8.9	338
127-г	6.8	700	-0.90	6.4	8	0.94	0.19	256	2040	1066	2.3	8.8	0.34	0.28	1.3	10	572
127-г	6.8	700	-0.90	6.4	0.8	0.92	0.18	2197	3083	1515	2.1	8.3	0.50	0.26	1.3	9.5	544
136-е	6.0	720	-0.80	7.2	15	–	0.12	–	78257	5.4	1.5	2.7	4.4	–	–	7.7	295
136-е*	6.0	720	-0.78	6.7	4	–	0.25	–	5889	28	1.7	5.1	0.7	0.2	–	7.8	522

\* Модельный минеральный парагенезис (*Gr + Hb + Pl + Q*) при данном R/W не совпадает с наблюдаемым (табл. 4).



новлены (рис. 2), чем и объясняется отсутствие в них магнетита. Контролем нахождения величины окислительного потенциала в изученных минеральных ассоциациях, как было показано, служит степень соответствия модельного состава минералов реально наблюдаемому минеральному парагенезису (табл. 4, 5). Но выбор состава флюида в первом резервуаре по сути дела произволен. Можно получить те же самые минеральные ассоциации, восстанавливая водный флюид не углеродом, а водородом или метаном. Однако, величина окислительного потенциала данных минеральных ассоциаций и равновесного флюида при любом составе флюида, при данных  $P$ - $T$  параметрах, останется одной и той же и поэтому решение обратной задачи в этом смысле вполне однозначно. В пользу выбора углеродной модели флюида свидетельствует близость модельного состава флюида в метапелитовых гнейсах данным газовой хроматографии по анализу высокотемпературных вытяжек из различных минералов (табл. 6).

Еще одной особенностью выполненной модели является четкая демонстрация характера поведения кислорода при реакции флюида с породой. Если во втором резервуаре, после того как мы получили удовлетворительное решение обратной задачи, исключить состав породы из решения, то можно получить окислительный потенциал как бы “внешнего” флюида без реакции его с породой. Из сравнения величин окислительного потенциала флюида в равновесии с породой и без реакции с ней, видно, что “инертное” (по Д.С. Коржинскому) поведение кислорода выполняется для всех магнетитсодержащих минеральных парагенезисов, так как эти породы вполне очевидно буферизируют флюид по величине потенциала кислорода (табл. 4, обр. 39-е, 136-е, СЧ-9/129, СЧ-5/58). Но для безмагнетитовых ассоциаций в данной модели осуществляется приближение к “вполне подвижному” поведению кислорода, так как равновесный с этими породами флюид значительно отличается по величине потенциала кислорода от “внешнего” флюида (табл. 4). И если мы не можем утверждать, что на самом деле в природе в данных примерах реализуется “вполне подвижное” поведение кислорода (поскольку это все-таки модель!), то можно вполне обоснованно полагать, что “внешний” метаморфогенный флюид был сильно восстановлен и отвечал, как минимум, величине окислительного потенциала графитового буфера (табл. 4). Видимо, и в региональном плане геохимический профиль “внешнего” флюида метаморфизма охотского комплекса характеризуется восстановительным режимом, близким по величине потенциала кислорода к буферу ССО (рис. 2).

Вторая модель (табл. 7) ясно показывает, что равновесный с метаморфическими породами водноуглекислый флюид должен содержать в условиях гранулитовой фации метаморфизма значительные количества кремнезема и, если это действительно

так, то высокотемпературный метаморфизм может быть мощным геохимическим фактором переноса значительных количеств  $\text{SiO}_2$  из нижних горизонтов земной коры в верхние. В петрологических работах, посвященных геохимии метаморфизма (но не гранитизации!), внимания этой проблеме уделяется немного – как правило, разговор идет о перераспределении щелочей, но не кремнезема. Тем не менее, существуют работы, где недвусмысленно указывается на метаморфизм как причину выноса значительных масс кремнезема [18]. Но насколько можно верить нашей модели? Ведь экстраполяция активности ионов и нейтральных комплексов в область высоких параметров  $P$ - $T$  по уравнению НКФ [17] вполне законна только до  $600^\circ\text{C}$  и 5 кбар. Очевидно, существует необходимость экспериментальной проверки наших расчетов, для чего обратимся к рассмотрению экспериментов по растворимости кварца, альбита и минеральной ассоциации, состоящей из кварца, андалузита, микроклина и альбита.

На рис. 3 показаны расчетные и экспериментальные изотермы растворимости кварца в чистой воде. На рис. 3 видно, что водный флюид, равновесный с кварцем, содержит высокие концентрации  $\text{SiO}_2$  (до сотен миллимолей на кг воды), при этом хорошая сопоставимость расчетов и эксперимента (в пределах  $\pm 10$ – $30$  миллимоль) наблюдается при температу-

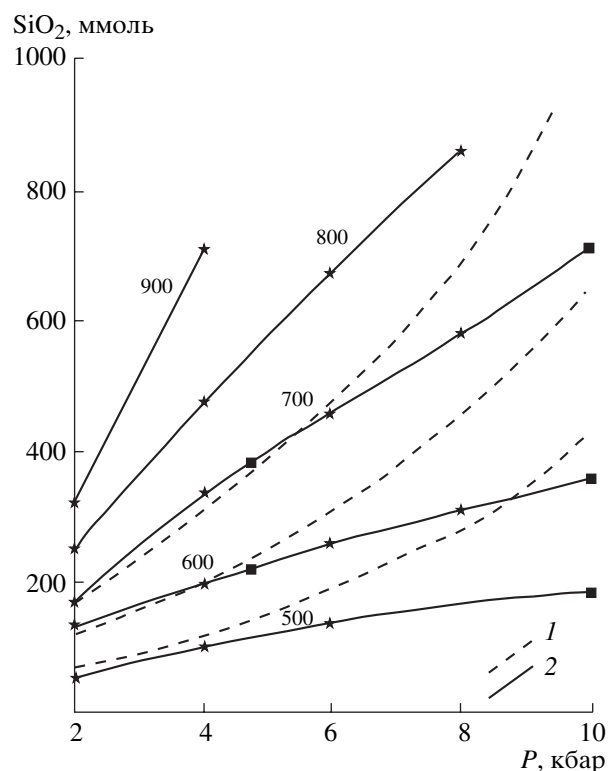
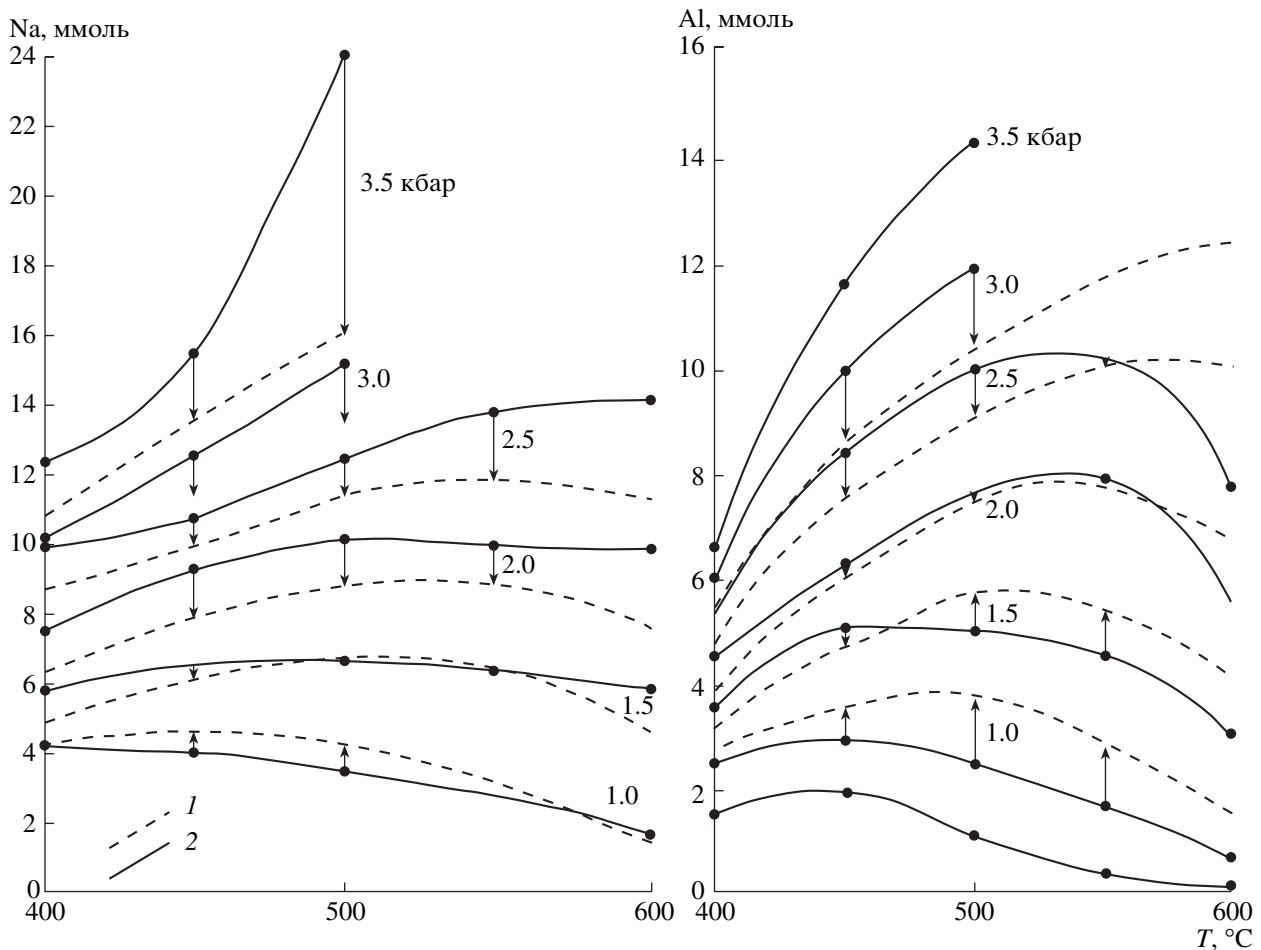


Рис. 3. Сопоставление растворимости  $\text{SiO}_2$  в водном флюиде по экспериментальным данным [19–21] – (1) с рассчитанной по “Селектору-С” – (2). Звездочки на сплошных линиях – конкретные эксперименты.



**Рис. 4.** Сопоставление растворимости альбита (для Na и Al) по экспериментальным данным [22] – (1) с рассчитанной по “Селектору-С” – (2). Стрелки показывают степень сходимости экспериментальных и расчетных изобар.

рах 500–900°C в интервале давлений 2–6 кбар. При давлениях свыше 6 кбар и температурах менее 700°C расчетные величины растворимости  $\text{SiO}_2$  становятся заниженными. Наша модель (табл. 7) дает растворимость  $\text{SiO}_2$  от 300 до 600 миллимолей на кг воды и, как видно из рис. 3 (см. изотерма 700°C при 6 кбар), близка экспериментальным данным. Растворимость алюминия и щелочей можно проконтролировать по экспериментам растворения альбита в чистой воде [22]. Наибольшие расхождения между расчетами и экспериментом появляются у алюминия и натрия уже в районе 3.5 кбар (рис. 4). Вероятно, в области 6 кбар (для которой построена наша модель) расхождения между расчетом и экспериментом еще выше. Тем не менее при интерпретации этих данных следует иметь в виду, что в нашей модели (табл. 7) растворяется только небольшая часть альбитовой составляющей плагиоклаза и поэтому маловероятно, что наша модель значительно завышает (занижает) концентрации натрия и алюминия в водноуглекислом метаморфогенном флюиде. Эту точку зрения подтверждают также дан-

ные по растворимости ассоциации альбит–микроклин–андалузит–кварц при 650°C, 2 кбар [23] в кислых (pH от 3.5 до 1.2) хлоридных ( $\text{KCl} + \text{NaCl} + \text{HCl}$ ) растворах, с содержанием Cl от 0.01 до 3, Na до 2.05, K до 0.74 моль/кг  $W/R = 2.5\text{--}5$ . Наше моделирование данного эксперимента показало буферирование состава раствора минеральной ассоциацией. Расчетные концентрации Si и Al (201 и 0.5 ммоль/кг соответственно) в растворе практически не изменяются во всем диапазоне хлоридности исходного раствора и совпадают с экспериментальными определениями в пределах точности химического анализа. Проведенное краткое сопоставление экспериментальных и расчетных данных отнюдь не претендует на детальное рассмотрение проблемы верификации расчетов растворимости минералов и пород по программному комплексу “Селектор-С”, но ясно показывает, что наша модель растворимости компонентов метаморфических пород не слишком далека от реальности, если принять водноуглекислую основу флюида. Естественно, природный метаморфогенный флюид может содержать значи-

тельные количества хлора, серы и фтора, а более кислый состав флюида должен привести к другим оценкам растворимости компонентов пород [24, 25]. Поэтому к нашим данным по составу водноуглекислого электролита в условиях гранулитовой фации (табл. 7) необходимо относиться как к нулевому приближению в оценках концентраций и набора водных компонентов.

## ВЫВОДЫ

1. Полученное при решении обратных задач методом выпуклого программирования соответствие между вычисленными и реальными минеральными парагенезисами по составу и набору минералов в минеральных ассоциациях однозначно свидетельствует в пользу достижения химического равновесия (минимума потенциала свободной энергии Гиббса) при данных  $P$ - $T$  условиях.

2. На основе двойственного решения обратной задачи предложен новый подход к оценке окислительного потенциала флюида и минеральных ассоциаций. Произведена оценка потенциала кислорода в различных минеральных ассоциациях гранулитовой фации метаморфизма независимо от того, присутствует ли в них магнетит, ильменит или графит и установлено, что безмагнетитовые минеральные ассоциации отличаются высокой восстановленностью, отвечающей по величине потенциала кислорода примерно буферу  $CCO$ . Вероятно, что “внешний” метаморфогенный флюид, при котором осуществлялся метаморфизм гранулитовой фации, формировался в поле устойчивости графита.

3. Результаты расчета модели водный раствор электролита–минеральный парагенезис свидетельствуют о высокой растворимости  $SiO_2$  в метаморфогенном флюиде. Поэтому процесс гранулитового метаморфизма может быть мощным геохимическим фактором перераспределения и переноса кремнезема из нижних горизонтов коры в верхние.

*Работа выполнена при поддержке интеграционного гранта ДВО РАН и СО РАН № 05-2-0-00-001.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование в геохимии. Новосибирск: Наука. 1981. 246 с.
2. Бакиев С.А. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геотермобарометрии. Новосибирск: Наука, 1991. 160 с.
3. Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Богатырев А.С. Решение трех обратных физико-химических задач в формулировке выпуклого программирования // *Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже III-го тысячелетия*. Материалы междунар. науч. конф. 3–7 сентября 2000 г. Томск: Изд-во НТЛ, 2000. С. 26–29.
4. Авченко О.В., Чудненко К.В. Физико-химическое моделирование минеральных ассоциаций в метаморфических породах // *ДАН*. 2005. Т. 401. № 3. С. 378–383.
5. Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976. 287 с.
6. Аранович Л.Я. Минеральные равновесия многокомпонентных твердых растворов. М.: Наука, 1991. 256 с.
7. Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А. и др. Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий // *Геология и геофизика*. 1995. Т. 36. № 4. С. 3–21.
8. Чудненко К.В., Артименко М.В., Бычинский В.А. и др. Вычисление окислительно-восстановительного потенциала по двойственным решениям задачи термодинамического моделирования как задачи выпуклого программирования // *Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже III-го тысячелетия*. Материалы междунар. науч. конф. 3–7 сентября 2000 г. Томск: Изд-во НТЛ, 2000. С. 448–452.
9. Powell R. & Holland T. Course Notes for “THERMOCALC Workshop 2001: Calculating metamorphic Phase Equilibria” (on CD-ROM). 2001. (доступно в Интернет – <http://www.earthsci.unimelb.edu.au/tpg/thermocalc/>).
10. Powell R. & Holland T. Activity–composition relations for phases in petrological calculations: an asymmetric multicomponent formulation // *Contrib. Mineral. and Petrol.* 2003. 145, 492–501.
11. Coggon R. & Holland T. J. B. Mixing properties of phengitic micas and revised garnet-phengite thermobarometers // *J. Metamorphic. Geol.* 2002. V. 20. № 7. P. 683–696.
12. Holland T.J.B. & Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // *J. Metamorphic. Geol.* 1998. V. 16. № 3. P. 309–343.
13. Авченко О.В. Петрология охотского метаморфического комплекса. М.: Наука, 1977. 97 с.
14. Авченко О.В. Минеральные равновесия в метаморфических породах и проблемы геобаротермометрии. М.: Наука, 1990. 184 с.
15. Reid R.C., Prausnitz J.M., and Sherwood T.K. The properties of gases and liquids // McGraw-Hill Book Company. 3d edition, 1977. New York. 592 p.
16. Avchenko, O.V., Khudolozhkin, V.O., Konvalova, N.P. & Barinov N.N. Carbon-rich reduced fluids of the Sutam metamorphic complex // *Geochem. Int.* 1998. 36: 742–751.
17. Helgeson H.C., Kirkham D.H., and Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures; IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb // *Amer. J. Science*. 1981. V. 281. P. 1249–1516.
18. Буряк В.А. Метаморфизм и рудообразование. М.: Наука, 1982. 256 с.
19. Мицук Б.М., Горогоцкая Л.И. Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма Киев: Наукова Думка, 1980. 233 с.

20. *Kennedy G.C.* A portion of the system silica-water // *Economic geology*. 1950. V. 45. № 7. P. 629–653.
21. *Manning C.E.* Coupled reaction and flow in subduction zones: Silica metasomatism in the mantle wedge // *Fluid flow and transport in rocks* (ed. Jamtveit B. And Yardley W.D.). 1997. P. 139–148.
22. *Curie K.I.* On the solubility of albite in supercritical water in the range 400–600°C and 750–3500 bars // *Amer. J. Sci.*, 1968. V. 266. P. 321–341.
23. *Pak T.M., Hauzenberger C.A., Baumgartner L.P.* Solubility of the assemblage albite+K-feldspar+andalusite+quartz in supercritical aqueous chloride solutions at 650°C and 2 kbar // *Chemical Geology*. 2003. V. 200. P. 377–393.
24. *Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р., Шваров Ю.В.* Физико-химические факторы формирования состава природных вод (верификация модели вода-порода) // *Геохимия*. 2003. № 6. С. 630–640
25. *Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Крайнов С.Р., Шваров Ю.В.* Флюиды земной коры; химические свойства (состав, рН, Eh) и определяющие их факторы. Доклад на международном симпозиуме “Физико-химические проблемы эндогенных геологических процессов”, посвященном 100-летию академика Д.С. Коржинского, Москва – Черноголовка, 13–15 сентября 1999 г.