

УДК 552.16

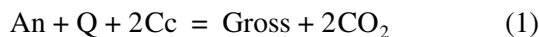
О БУФЕРИРОВАНИИ ПОТЕНЦИАЛА CO₂ МИНЕРАЛЬНЫМИ АССОЦИАЦИЯМИ

© 2009 г. О. В. Авченко

Представлено академиком В.В. Ревердатто 16.04.2008 г.

Поступило 04.05.2008 г.

Парциальное давление CO₂ во флюиде можно определить по кальцитсодержащим парагенезисам, развитым в известково-силикатных породах. Если, например, в известково-силикатных метаморфических породах наблюдается парагенезис граната, плагиоклаза, кварца и кальцита, то по термодинамическому уравнению для минального соотношения*



и известному составу граната и плагиоклаза возможно определить парциальное давление CO₂ во флюиде. Однако возникает вопрос, к какому флюиду относится полученная оценка давления CO₂: к внутреннему (локальному) флюиду, потенциал которого задается (буферируется) собственным химическим составом известково-силикатной породы (минальной реакцией типа 1), или к внешнему (региональному) флюиду, поступающему в процессе метаморфизма во вмещающие породы извне, который, наоборот, задает состав минеральной ассоциации. Согласно основам физико-химического анализа парагенезисов минералов [1] первый случай характеризует инертное поведение CO₂, тогда как второй – “вполне подвижное”. Обычно принимается, что CO₂ при метаморфизме вполне подвижен [2], а это означает, что активность CO₂, вычисляемую по реакции типа 1, следует всегда относить к внешнему флюиду. Однако с помощью метода выпуклого программирования [3] можно показать, что в природе случаи буферирования минеральными ассоциациями потенциала CO₂ отнюдь не столь редки, как это принято считать. Обратимся к кон-

кретному примеру кальцитсодержащих парагенезисов.

В пределах станового метаморфического комплекса, развитого на юге Алдано-Станового щита, известково-силикатные породы встречаются главным образом только в пределах площади развития удско-майской серии [4]. Здесь они составляют незначительную по объему, однако весьма характерную группу пород, представленную кальцифирами, в том числе гранатовыми, биотит-диопсидовыми, диопсид-гранатовыми и цоизитсодержащими разностями. Величина парци-

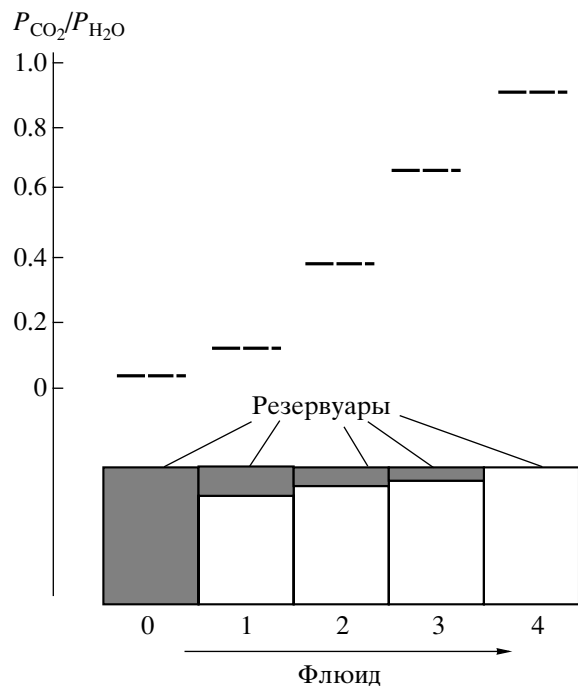


Рис. 1. Модель взаимодействия карбонатно-силикатной породы с водным флюидом. Заштрихованная часть в резервуарах 0–4 – доля флюида относительно

породы (мас. %). Видно увеличение отношения $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$

(штриховые отрезки прямых) по мере уменьшения доли флюида.

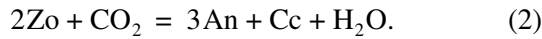
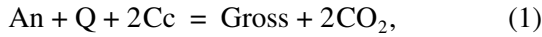
* Индексы минералов и миналов: Gr – гранат; Bi – биотит; Di – диопсид; Cc – кальцит; Pl – плагиоклаз; Zo – цоизит; Q – кварц; Sph – сфен; An – анортит; Gross – гроссуляр;

ального давления CO₂ определена в работе [4] в минеральных парагенезисах

Gr + Bi + Di + Cc + Pl + Zo + Q + Sph (обр. 2155-а),

Gr + Cc + Di + Pl + Q + Sph + Gf (обр. 719-а)

по термодинамическим уравнениям минальных реакций



Расчет был выполнен по уравнениям Дж. Ферри [5] и Е. Гента [6] с учетом активностей компонентов анортита и гроссуляра в твердых растворах плагиоклаза и граната. Согласно проведенным расчетам, при P_S = 9–10 кбар, T = 600–700°C давление CO₂ во флюиде было высоким – не менее 5–8 кбар. Если принять за основу флюид, состоящий главным образом из CO₂ и H₂O, то величина отношения $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ лежит в интервале 1–4. Для анализа этих данных на последней версии программного комплекса “Селектор-С” [7] нами была выполнена модель, состоящая из пяти резервуаров (рис. 1). В резервуар “0” помещался существенно водный флюид (1.6 г), насыщенный по отношению к графиту, отношение $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ в котором составляло всего 0.02. Из нулевого резервуара водный флюид поступал в резервуары 1–4, причем количество флюида в последовательности резервуаров 1–4 уменьшалось, что наглядно показано на рис. 1 и в табл. 1 (модель А). В резервуарах 1–4 находилось по 16 г одной и той же известково-силикатной породы:

Окислы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	CO ₂	Σ
Мас. %	65.51	10.14	6.09	1.57	2.38	12.15	1.43	0.74	100.01

Расчет модели проводили на основе внутренне согласованных термодинамических баз данных по миналам и газам [8, 9] и с учетом твердых растворов [10]. Видно, что по мере уменьшения отношения флюид/порода во флюиде закономерно возрастает отношение $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$, достигающее в последнем резервуаре, где флюид присутствует в исчезающе малых количествах, величины 0.9 (рис. 1 и табл. 1, модель А). При этом в резервуаре 4 при T = 630°C, P_S = 11500 бар образовалась минеральная ассоциация, полностью отвечающая по составу и набору минералов парагенезису обр. 719-а (табл. 2, 3, модель А).

Совершенно очевидно, что нельзя говорить о том, что величина парциального давления CO₂, вычисляемая по составу минералов обр. 719-а, относится к внешнему флюиду, который в модели имеет отношение $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.02$. Видно, что в резервуарах 1–3 состав флюида есть результат сложной комбинации внешнего и внутреннего флюида, а в резервуаре 4 потенциал CO₂ задан полностью минеральной ассоциацией без участия внешнего флюида или собственным химическим составом породы. С увеличением количества внешнего водосодержащего флюида (в направлении от резервуара 4 к 1) в минеральных парагенезисах уменьшается количество кальцита, вплоть до полного его исчезновения в резервуаре 1, и возрастает количество цоизита. Изменения количеств других минералов невелики. Таким образом, в резервуаре 1 образуется минеральный парагенезис, очень близкий к безкальцитовому парагенезису обр. 2157-г, описанному в работе [4] (табл. 2, 3). Поэтому вполне возможно, что и в природе этот парагенезис образовался вслед-

Таблица 1. Состав флюида в зависимости от отношения флюид/порода (W/R, мас. %), T = 630°C, P_S = 11 500 бар. В модели А в резервуаре “0” находится существенно водосодержащий флюид, тогда как в модели В – углекислотный

Параметр	0	1	2	3	4
Модель А					
$\frac{W}{R}$, мас. %	R = 0	10.5	7.6	2	0.00001
$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$	0.02	0.14	0.38	0.64	0.9
lg f _{O₂}	-18.9	-18.3	-18	-17.8	-17.8
P _{H₂}	17.6	8.5	4.7	3	2
P _{CH₄}	116	55	16.9	2.8	4
Модель В					
$\frac{W}{R}$, мас. %	R = 0	13.6	2.8	0.28	0.00005
$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$	7.8	5.7	1.9	0.8	0.7
lg f _{O₂}	-17.5	-17.5	-17.6	-17.7	-17.8
P _{H₂}	0.4	0.5	1.5	2.9	3.1
P _{CH₄}	0.1	0.3	1.6	0.3	7.3

Примечание. P_S = P_{fl} = P_{H₂O} + P_{CO₂} + P_{H₂} + ...; P_S – литостатическое давление, P_{fl} – давление флюида.

вычисляемая по составу минералов обр. 719-а, относится к внешнему флюиду, который в модели имеет отношение $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.02$. Видно, что в резер-

вуарах 1–3 состав флюида есть результат сложной комбинации внешнего и внутреннего флюида, а в резервуаре 4 потенциал CO₂ задан полностью минеральной ассоциацией без участия внешнего флюида или собственным химическим составом породы. С увеличением количества внешнего водосодержащего флюида (в направлении от резервуара 4 к 1) в минеральных парагенезисах уменьшается количество кальцита, вплоть до полного его исчезновения в резервуаре 1, и возрастает количество цоизита. Изменения количеств других минералов невелики. Таким образом, в резервуаре 1 образуется минеральный парагенезис, очень близкий к безкальцитовому парагенезису обр. 2157-г, описанному в работе [4] (табл. 2, 3). Поэтому вполне возможно, что и в природе этот парагенезис образовался вслед-

Таблица 2. Состав минералов в модельном парагенезисе в сопоставлении с реальными составами минералов по работе [4] (модель А (рис. 1), $T = 630^\circ\text{C}$, $P_S = 11\,500$ бар; состав флюида в табл. 1)

Параметр	1		2	3	4	
	Мо-дель А	Обр. 2157-г	Мо-дель А	Мо-дель А	Мо-дель А	Обр. 719-а
$x_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}$	0.91	0.92	0.906	0.84	0.81	0.81
$x_{\text{Ca}}^{\text{Gr}}$	0.56	0.53	0.56	0.45	0.41	0.43
$x_{\text{An}}^{\text{Pl}}$	0.18	0.23	0.20	0.24	0.27	0.26
$x_{\text{Fe}}^{\text{Cpx}}$	0.43	0.41	0.41	0.29	0.25	0.30

Примечание. Здесь и в табл. 3: $x_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}$ – железистость (Fe/Fe + Mg) граната; $x_{\text{Fe}}^{\text{Cpx}}$ – клинопироксена; $x_{\text{Ca}}^{\text{Gr}}$ – кальциевость (Ca/Ca + Fe + Mg) граната и $x_{\text{An}}^{\text{Pl}}$ – содержание анортита в плагиоклазе.

ствии инфильтрации существенно водного флюида в кальцитсодержащие ассоциации типа обр. 719-а.

Таким образом, мы получаем свидетельство в поддержку вывода, что внешний флюид при метаморфизме удско-майской серии был, вероятно, существенно водный, а высокое парциальное давление CO_2 , вычисляемое по минеральным ассоциациям методом минальных реакций, характеризует именно внутренний флюид или комбинацию внутреннего и внешнего флюида. Если в нулевой резервуар поместить существенно углекислотный

флюид, в котором отношение $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 7.8$ (табл. 1,

модель В), то инфильтрация такого флюида (с последовательным уменьшением его количества) приводит к образованию кальцит-доломитовых ассоциаций (помимо граната, плагиоклаза и кварца) в резервуарах 1–2 (табл. 3, модель В). Но в резервуаре 4, где внешнего углекислотного флюида практически нет, вновь образуется такой же парагенезис, как и в модели А (табл. 3, модель В).

Таким образом, результаты термодинамического моделирования равновесных минеральных ассоциаций с помощью программного комплекса “Селектор-С” показывают, что оценки состава флюида, полученные на основе термодинамического расчета реакций карбонатизации, дают информацию о составе главным образом внутреннего флюида или сложной комбинации внутреннего и внешнего флюида. Для корректной оценки состава внешнего флюида и его эволюции необходимо иметь данные по зональности минеральных ассоциаций, развивающихся в известково-си-

Таблица 3. Объемные количества (см^3) минералов в зависимости от отношения флюид/порода (W/R , мас. %) и состава начального флюида; $T = 630^\circ\text{C}$, $P_S = 11\,500$ бар. В модели А в резервуаре 0 находится существенно водосодержащий флюид, тогда как в модели В – углекислотный

Состав	1	2	3	4
Модель А				
W/R , мас. %	10.5	7.6	2	0.00001
Клинопироксен	1.2	1.2	0.8	0.7
Кальцит	–	0.02	0.3	0.37
Доломит	–	–	–	–
Гранат	1.0	1.08	1.17	1.25
Графит	0.004	0.002	0.0003	0.0002
Плагиоклаз	0.5	0.6	0.74	0.8
Кварц	2.2	2.2	2.3	2.38
Цоизит	0.3	0.2	0.1	0.00002
$x_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}$	0.91	0.91	0.84	0.81
$x_{\text{Ca}}^{\text{Gr}}$	0.56	0.56	0.45	0.44
$x_{\text{Ca}}^{\text{Pl}}$	0.18	0.20	0.24	0.27
$x_{\text{Fe}}^{\text{Cpx}}$	0.43	0.41	0.29	0.25
Модель В				
W/R , мас. %	13.6	2.8	0.28	0.00005
Клинопироксен	–	–	0.7	0.73
Кальцит	0.65	0.63	0.41	0.37
Доломит	0.45	0.42	–	–
Гранат	1.08	1.17	1.2	1.25
Графит	–	–	следы	0.0002
Плагиоклаз	1.1	1.02	0.8	0.8
Кварц	2.8	2.8	2.4	2.38
Цоизит	–	–	0.03	–
$x_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}$	0.84	0.81	0.80	0.81
$x_{\text{Ca}}^{\text{Gr}}$	0.27	0.31	0.41	0.44
$x_{\text{An}}^{\text{Pl}}$	0.31	0.26	0.26	0.27
$x_{\text{Fe}}^{\text{Cpx}}$	–	–	0.24	0.25

ликатных породах в связи с инфильтрацией метаморфогенного флюида.

Работа поддержана грантами ДВО 06–Ш–А–08–483 и РФФИ 08–05–00106-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 287 с.

2. *Маракушев А.А.* Петрология метаморфических горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1973. 321 с.
3. *Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 246 с.
4. *Козырева И.В., Авченко О.В., Мишкин М.А.* Глубинный метаморфизм позднеархейских вулкано-генных поясов. М.: Наука, 1985. 165 с.
5. *Ferry J.M.* // *Contribs Miner. and Petrol.* 1976. V. 57. № 2. P. 119–145.
6. *Ghent E.D., Robbins D.B., Stout M.Z.* // *Amer. Miner.* 1979. V. 64. P. 874–886.
7. *Чудненко К.В.* Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. докт. геол.-мин. наук. Иркутск. 2007. 54 стр.
8. *Holland T.J.V., Powell R.* // *J. Metamorph. Geol.* 1998. V. 16. № 3. P. 309–343.
9. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
10. *Авченко О.В., Александров И.А., Чудненко К.В.* // Электрон. журн. “Исследовано в России”. 2007. С. 707–719. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/068.pdf>