

**СОСТАВ И ГЕНЕЗИС ФЛЮИДНОЙ ФАЗЫ ИЗ МИНЕРАЛОВ СТАНОВОГО
МЕТАМОРФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (АЛДАНО-СТАНОВОЙ ШИТ)**

О.В. Авченко, И.А. Александров, В.О. Худоложкин, Н.П. Коновалова

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

Изучен уровень восстановленности минералов и состав заключенной в них газовой фазы (флюида) методами термодегазации и электрохимии в породах станового метаморфического комплекса. В химическом составе газовой фазы отмечены повышенные содержания углерода, водорода и метана. Газовая фаза характеризуется неравновесным состоянием, что выражается в несовпадении величин $\lg fO_2$, определяемых по отношениям H_2O/H_2 и CO_2/CO , однако степень неравновесности флюида в более высокотемпературных фракциях меньше, чем в низкотемпературных. Окислительный потенциал флюида находится в поле буферных реакций ферросилит-кварц-магнетит и вюстит-железо, причем газовая фаза из плагиоклазов несколько более окисленная, чем из роговых обманок. Данные электрохимии не противоречат данным хроматографии в определении оценок степени восстановленности минералов. Незначительная изменчивость состава газовой фазы из минералов разных пород по величине $\lg fO_2$, вычисляемой по отношению CO_2/CO , служит возможным указанием на то, что этот состав формировался на графитовом буфере и независимо от валового состава метаморфизованных пород. По пересечению тренда зависимости $\lg fO_2$ -T в газовых фракциях с буфером C-CO оценивается верхний температурный предел захвата флюида минералами, равный примерно 550-500°C, что предполагает поступление флюида в минералы на заключительных этапах метаморфизма. Показано, что степень восстановленности флюида для сутамского и станового комплексов различается незначительно.

Ключевые слова: Алдано-Становой щит, становой метаморфический комплекс, восстановленные флюиды, метаморфизм, хроматография, электрохимия.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было показано [1], что уровень восстановленности, определяемый методом фазового соответствия, относится к "внутреннему флюиду", окисленность которого создается химическим составом самой породы. Методы электрохимии и термодегазации характеризуют "внешний флюид", поступающий из внешнего источника в горную породу. Было также установлено [1], что состав "внешнего" флюида сутамского метаморфического комплекса обогащен углеродом, а его окислительный потенциал находится в поле буферных реакций ферросилит-кварц-магнетит и иоцит-вюстит. Вместе с тем, природа этого "внешнего" флюида оставалась неясной. Целью настоящей работы является изучение состава "внешнего" флюида станового метаморфического комплекса, условия метаморфизма которого и, вероятно, возраст резко отличаются от таковых сутамского комплекса. Сопоставление результатов изучения составов "внешнего" флюида для двух разных комплексов даст возможность высказать определенные суждения о генезисе этого флюида и динамике взаимодействия его с горными породами.

**ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ИЗУЧЕННЫХ
ОБРАЗЦОВ**

Все образцы метаморфических пород, представленные в настоящей статье, отобраны в бассейне верхнего и среднего течения р. Гиллой, от устья р. Тында и до местечка Перевоз-Гиллой (рис. 1, табл. 1). Согласно существующим представлениям, в рассматриваемом районе распространена иликанская серия станового метаморфического комплекса [4-6, 13]. Эта серия слагает одноименный структурно-вещественный блок, ограниченный с востока Унахинским, с юга Джелтулакским, с севера - Становым разломами [5]. Основу серии составляют биотит-амфиболовые, амфиболовые гнейсы и сланцы, амфиболиты (иногда с гранатом), биотитовые и двуслюдяные гнейсы. Иликанская серия в рассматриваемом районе, судя по многочисленным обнажениям бассейна р. Гиллой, представлена, главным образом, амфиболовыми и амфибол-биотитовыми гнейсами и сланцами, а также амфиболитами. Глиноземистые породы и двуслюдяные гнейсы в ее составе здесь практически отсутствуют, а кварциты чрезвычайно редки. Возраст станового комплекса по одним авто-

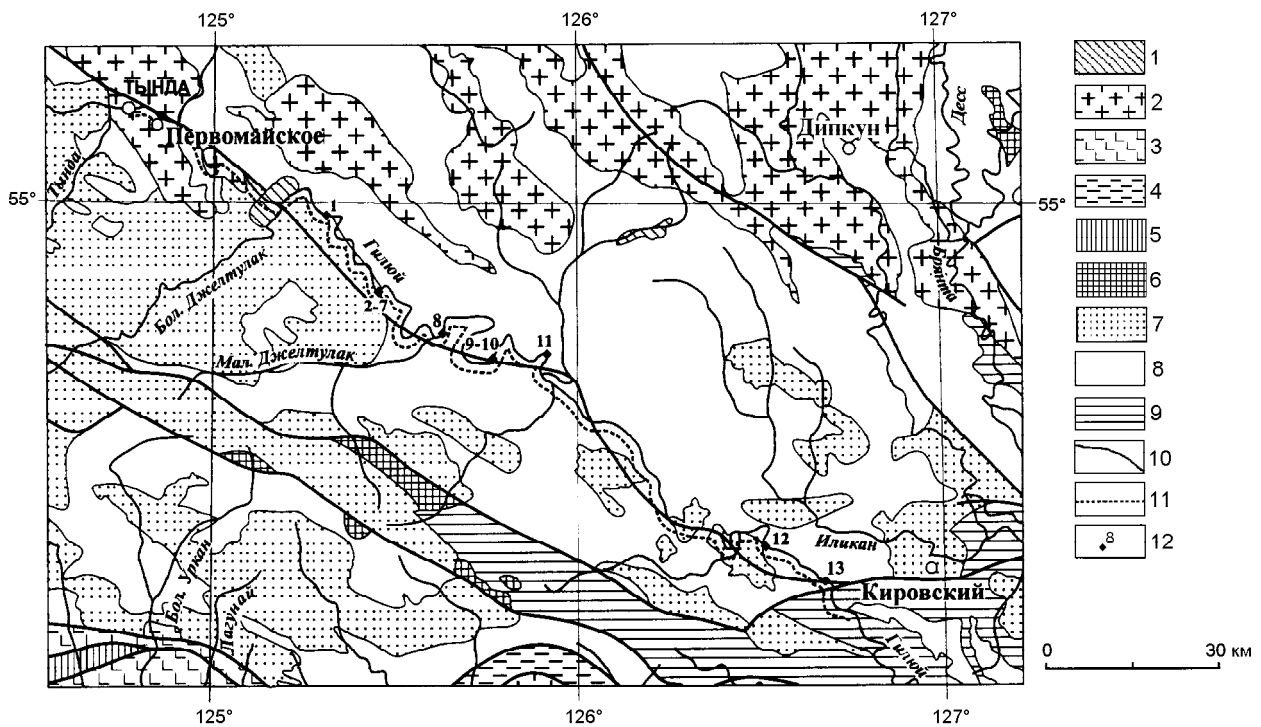


Рис. 1. Места отбора образцов на карте метаморфических формаций юга Дальнего Востока СССР [3].

1-9 - структурно-формационные и структурно-метаморфические комплексы (в скобках фации метаморфизма или описание пород): 1 - позднемезозойский, 2 - раннемезозойский (гранитоиды), 3 - позднепротерозойско-раннемезозойский (зеленосланцевая), 4 - позднепалеозойский, 5 - средне-позднепалеозойский (зеленосланцевая), 6 - раннепротерозойский (зеленосланцевая), 7 - позднеархейско-раннепротерозойский (амфиболитовая и эпидот-амфиболитовая), 8 - позднеархейский (амфиболитовая), 9 - раннеархейский (гранулитовая); 10 - разрывные нарушения, 11 - маршрут исследований, 12 - места отбора образцов (номера образцов см. в табл. 1).

Таблица 1. Минеральные ассоциации изученных пород.

№ п/п	Образец	Название породы	Hb	Gr	Bt	Pl	Q	Ep	Sf	Ap	Rd	Kfs
1	ОГ-5-1	амфиболит	+	-	-	+	+	-	+	+	-	-
2	ОГ-6	гранатовый амфиболит	+	+	-	+	+	-	-	-	+	-
3	ОГ-6-2	амфиболит	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-
4	ОГ-6-5	биотитовый гнейс	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-
5	ОГ-6-6	основной кристаллосланец	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
6	ОГ-6-7	амфиболит	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-
7	ОГ-6-9	гранатовый амфиболит	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-
8	ОГ-7	амфиболовый гнейс	+	-	-	+	+	-	+	+	-	-
9	ОГ-11	амфиболит	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-
10	ОГ-11-2	амфиболовый кристаллосланец	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-
11	ОГ-12	амфиболит	+	-	+	+	+	-	+	+	-	-
12	ОГ-18	амфиболит	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-
13	ОГ-19	амфибол-биотитовый кристаллосланец	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+

Примечание. Номера по порядку показаны на рис.1. Образцы отобраны в бассейне р.Гилой: 1 - выше устья р.Агалан 4 км; 2-7 - выше устья кл.Ангардак 3 км; 8 - ниже устья р.Кавли 3 км; 9-10 - ниже устья р.Тыгукит 3 км; 11 - вблизи устья р.Могоктак; 12 - выше устья р.Дубакит, вблизи переката Киселевский; 13 - напротив устья р.Дубакит. Hb - роговая обманка, Gr - гранат, Bt - биотит, Pl - плагиоклаз, Q - кварц, Ep - эпидот, Sf - сфен, Ap - апатит, Rd - рудный минерал, Kfs - калиевый полево шпат.

рам отвечает раннему архею [4], другие принимают возраст станового комплекса позднеархейским [6]. А.П. Нутман [18] при изучении тоналитовых гнейсов и секущих их амфиболитов в районе Перевоз-Гиллой показал, что в изученных породах имеется две группы цирконов. Первая, более древняя группа цирконов найдена в тоналитовых гнейсах, она имеет возраст 2750 млн лет. Согласно [18], этот возраст датирует широко проявленный магматический этап, и поэтому, на наш взгляд, он может быть возрастом протолита становых гнейсов. Вторая, более молодая группа цирконов имеет возраст в интервале 1916-1962 млн лет [18] и присутствует только в ассоциации зеленая роговая обманка - плагиоклаз - кварц, т.е. в типичном парагенезисе станового комплекса. Возможно, этот возраст надо связывать со временем станового метаморфизма, который отвечает, таким образом, границе нижнего и верхнего карелия. Вместе с тем очевидно, что проблема датировки станового метаморфизма еще далека от разрешения.

УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА И СОСТАВ ПОРОД ИЛИКАНСКОЙ СЕРИИ В РАССМАТРИВАЕМОМ РАЙОНЕ

Изученные метаморфические породы представлены амфиболитами (в том числе гранатовыми), амфиболовыми, амфибол-гранатовыми, амфибол-биотитовыми и биотитовыми гнейсами и кристаллосланцами. Главными минералами этих пород являются кальциевый амфибол, плагиоклаз, кварц, гранат, биотит и изредка калиевый полевой шпат. В качестве акцессорной примеси встречаются сфен, апатит и рудный минерал (табл.1). Однако в отдельных разновидностях пород сфен наблюдается в значительных количествах.

По содержанию петрогенных элементов (табл. 2) все породы (кроме обр. ОГ-19) относят-

ся к базальтам (габбро). Содержание SiO₂ в этих породах равно 50.14 - 52.45 мас.%, сумма окислов Na₂O + K₂O колеблется в пределах от 2.33 до 4.23 мас.% (табл. 2). Амфибол-биотитовый кристаллосланец (ОГ-19) по своему составу отвечает дацитам (гранодиоритам). Содержание SiO₂ в нем равно 67.64 мас.%, а сумма Na₂O + K₂O равна 6.55 мас.%. Различные реставрационные [10, 14, 23] и дискриминационные (рис. 2) диаграммы позволяют сделать вывод о первичной магматической природе этих пород. Это также согласуется с результатами других исследований амфиболсодержащих metabazитов станового комплекса [6, 10]. Образец ОГ-6-5, для которого нет химического анализа, представляет собой биотитовый гнейс (табл. 1), и, судя по тонкой первичной слоистости, согласной с плоскостями контактов этой

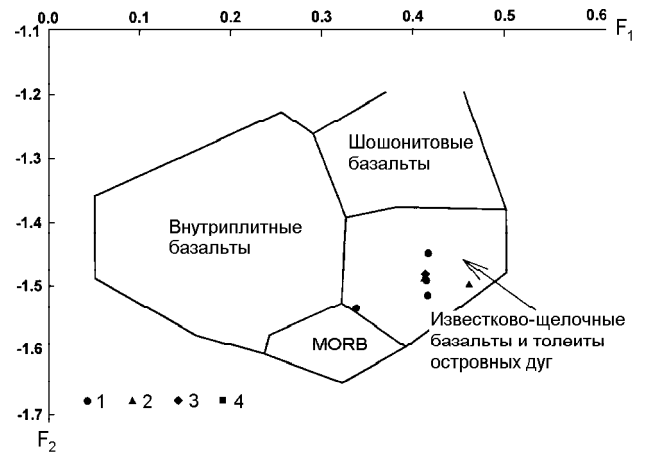


Рис. 2. Дискриминационная диаграмма Пирса [19] для пород базальтового состава.

Значения F₁ и F₂ приведены в табл. 2. 1 - амфиболиты; 2 - гранатовые амфиболиты; 3, 4 - амфиболовые и амфибол-биотитовые гнейсы и кристаллосланцы, соответственно.

Таблица 2. Химический состав исследованных пород.

Компоненты	ОГ-5-1	ОГ-6	ОГ-6-2	ОГ-6-7	ОГ-6-9	ОГ-7	ОГ-11-2	ОГ-19
SiO ₂	52.45	51.81	50.14	51.26	51.52	52.06	50.40	67.64
FeO	7.50	9.08	10.11	7.09	8.74	6.40	10.40	2.15
Fe ₂ O ₃	3.32	2.10	3.06	1.91	1.23	3.41	1.46	1.54
Al ₂ O ₃	11.24	15.00	13.98	15.21	14.52	14.37	15.69	15.64
TiO ₂	0.64	0.67	0.84	0.69	0.90	0.85	1.84	0.13
MnO	0.36	0.00	0.45	0.13	0.34	0.28	0.26	0.03
CaO	9.17	8.99	10.21	10.25	9.93	8.95	9.53	4.95
MgO	10.49	8.48	6.65	8.82	8.39	7.71	5.25	0.97
Na ₂ O	2.15	1.72	1.98	2.27	1.91	3.08	3.68	3.61
K ₂ O	1.24	0.61	0.99	0.80	0.81	1.13	0.55	2.94
H ₂ O ⁻	0.48	0.88	0.04	0.61	0.23	0.36	0.49	0.16
п.п.п.	0.60	0.35	1.00	0.61	0.80	0.64	0.00	0.07
P ₂ O ₅	0.26	0.19	0.19	0.15	0.31	0.36	0.27	0.16
Сумма	99.90	99.88	99.64	99.78	99.63	99.58	99.82	99.99
F ₁ *	0.413	0.459	0.415	0.414	0.410	0.412	0.336	0.638
F ₂ *	-1.496	-1.503	-1.452	-1.519	-1.494	-1.486	-1.538	-1.224

Примечание. * F₁ и F₂ дискриминационные функции по Пирсу [19].
 $F_1 = 0.0088SiO_2 - 0.0774TiO_2 + 0.0102Al_2O_3 + 0.0066FeO_{общ} - 0.0017MgO - 0.0143CaO - 0.0155Na_2O - 0.0007K_2O$
 $F_2 = -0.013SiO_2 - 0.0185TiO_2 - 0.0129Al_2O_3 - 0.0134FeO_{общ} - 0.03MgO - 0.0204CaO - 0.0481Na_2O + 0.0715K_2O$

породы с вмещающими биотит-амфиболовыми гнейсами, является, вероятно, метаосадочной породой. На AFM диаграмме Дженсена (рис. 3) точки пород базальтового состава ложатся в поле толеит-коматиитовой, а пород дацитового состава - в поле известково-щелочной серии вулканических пород.

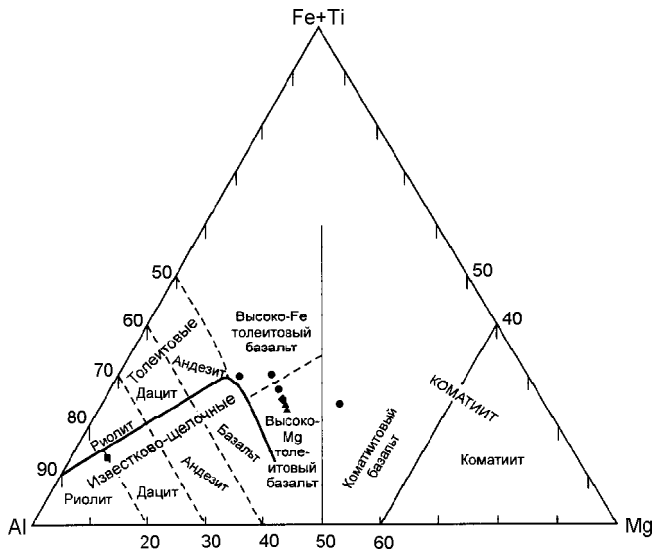


Рис. 3. AFM диаграмма Дженсена [21] для изученных пород. Условные обозначения см. на рис. 2.

Из результатов химических анализов минералов (табл. 3) видно, что для роговых обманок характерно довольно низкое содержание титана, причем к краям кристаллов концентрация титана возрастает. Такое поведение титана в кристалле роговой обманки может служить указанием на прогрессивный характер метаморфизма. Гранаты обладают слабо выраженной прогрессивной зональностью - с уменьшением концентрации марганца и повышением концентрации магния к краям кристаллов (табл. 3). Оценка P-T-условий метаморфизма при помощи различных геотермобарометров [9, 11, 15-17, 20], основанных на амфиболсодержащих парагенезисах, дала наиболее вероятные значения давления на твердую фазу в пределах 5.5-6.5 кбар при температуре метаморфизма в пределах 550-650°C.

Таким образом, первичные породы иликанской серии в рассматриваемом районе были равномерно и прогрессивно метаморфизованы в условиях амфиболитовой фации.

МЕТОДИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Хроматографический анализ проводился во фракциях газов, выделяющихся из плагиоклазов, роговых обманок и горных пород при температурах 400, 600 и 800°C. Анализы газов проводились на хроматографе ЛХМ-8д с использованием детектора по

Таблица 3. Химический состав (мас.%) и кристаллохимические формулы минералов.

Компоненты	ОГ-6						ОГ-6-7				ОГ-6-9				
	Hb-с	Hb-г	Pl-г	Pl-с	Gr-с	Gr-г	Vt-с	Hb-с	Hb-г	Pl-г	Pl-с	Hb-с	Hb-г	Pl-г	Pl-с
SiO ₂	42.92	44.03	57.76	54.97	38.44	38.55	37.94	44.18	46.69	57.36	54.37	44.05	44.21	55.78	55.86
TiO ₂	0.85	0.96	0.01	0.01	0.13	0.07	2.48	0.85	0.86	0.01	0.02	0.73	0.88	0.01	0.01
Al ₂ O ₃	15.97	14.99	27.90	29.01	22.10	22.01	16.90	14.07	11.94	28.97	28.88	14.75	15.07	28.52	27.84
Cr ₂ O ₃	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03	0.07	0.04	0.06	0.01	0.01	0.10	0.03	0.01	0.01
FeO	13.57	13.51	0.54	0.12	27.53	26.58	14.85	12.95	12.46	0.14	0.09	13.63	13.43	0.14	0.05
MnO	0.21	0.22	0.00	0.07	2.29	2.23	0.08	0.18	0.19	0.01	0.00	0.29	0.26	0.00	0.00
MgO	10.98	11.40	0.03	0.00	6.04	6.14	14.92	12.03	13.09	0.00	0.00	10.76	10.22	0.00	0.00
CaO	10.47	10.51	9.45	10.06	4.36	4.34	0.02	11.83	11.93	9.98	10.58	10.61	10.76	10.68	10.23
Na ₂ O	1.67	1.66	6.77	5.87	0.00	0.00	0.27	1.35	1.16	6.56	6.14	1.58	1.54	5.70	5.88
K ₂ O	0.38	0.28	0.04	0.04	0.00	0.01	9.38	0.57	0.47	0.05	0.05	0.35	0.35	0.05	0.05
Сумма	97.04	97.60	102.50	100.17	100.90	99.97	96.90	98.03	98.86	103.10	100.15	96.84	96.75	100.89	99.94
Si	6.181	6.297	2.544	2.471	2.980	3.002	2.772	6.359	6.633	2.507	2.455	6.386	6.435	2.493	2.515
Ti	0.092	0.103	0.000	0.000	0.008	0.004	0.136	0.092	0.092	0.000	0.001	0.080	0.096	0.000	0.000
Al	2.710	2.527	1.448	1.542	2.019	2.020	1.455	2.387	1.999	1.492	1.537	2.520	2.585	1.502	1.478
Cr	0.002	0.005	0.000	0.000	0.000	0.002	0.004	0.000	0.007	0.000	0.000	0.012	0.003	0.000	0.000
Fe	1.634	1.615	0.004	0.001	1.785	1.731	0.907	1.559	1.480	0.001	0.001	1.653	1.635	0.001	0.000
Mn	0.026	0.027	0.000	0.000	0.150	0.147	0.005	0.022	0.023	0.000	0.000	0.036	0.032	0.000	0.000
Mg	2.357	2.431	0.002	0.003	0.698	0.713	1.625	2.581	2.772	0.000	0.000	2.326	2.217	0.000	0.000
Ca	1.615	1.610	0.446	0.485	0.362	0.362	0.002	1.824	1.816	0.467	0.512	1.648	1.678	0.511	0.494
Na	0.466	0.460	0.578	0.512	0.000	0.000	0.038	0.377	0.320	0.556	0.538	0.444	0.435	0.494	0.513
K	0.070	0.051	0.002	0.002	0.000	0.001	0.874	0.105	0.085	0.003	0.003	0.065	0.065	0.003	0.003
Сумма	15.153	15.126	5.024	5.016	8.002	7.982	7.818	15.306	15.227	5.026	5.047	15.170	15.181	5.004	5.003

Примечание. Анализы минералов выполнены на микроанализаторе JHA-5A, аналитик И.А. Александров, с и г - центр и край минерала, соответственно.

теплопроводности с применением газа-носителя - гелия по методике, изложенной в [7, 8]. Порог чувствительности при таких условиях анализа составляет 1×10^{-3} . Все расчеты газовых смесей производились на основе программного комплекса "Селектор-С" (вариант 1997 г.), созданного в лаборатории физико-химического моделирования Института геохимии СО РАН (г. Иркутск) под руководством проф. И.К. Карпова. В расчетах газов применялась база данных [12].

Электрохимический метод измерения "внутренней" фугитивности кислорода (intrinsic oxygen fugacity) в твердых и газовых фазах (или метод ЭДС) получил широкое распространение в оценке окислительных условий образования различных магматических пород. Минералы метаморфических пород изучались методом ЭДС в [1]. Эксперимент выполнялся на установке, состоящей из двух твердоэлектродных (на основе ZrO_2) датчиков, по схеме Сато [22]. Один из них содержал исследуемый образец (аналитическая ячейка), другой применялся в качестве измерителя потенциала кислорода в газовой среде, создаваемой для выравнивания fO_2 снаружи и внутри аналитического объема образца. Точность измерения величины $lgfO_2$ в минералах этим методом оценивается в 0.3-0.6 лог.ед. При интерпретации результатов электрохимических измерений принималось, что величина давления, при котором могли образоваться минералы, мало сказывается на измеряемой величине $lgfO_2$ [24]. Измерялась зависимость $lgfO_2$ -T для главных породообразующих минералов: полевых шпатов, амфиболов, биотитов, граната и породы в целом, причем измерения $lgfO_2$ проводились, главным образом, в интервале температур 600-800°C.

ОБСУЖДЕНИЕ МАТЕРИАЛА

Из результатов хроматографических исследований видно, что помимо воды и углекислоты во всех фракциях присутствуют водород, метан и окись углерода, однако преобладающим компонентом флюида является H_2O (табл. 4). Количество флюида в минералах значительно меньше, чем в горных породах (рис. 4), что объясняется, видимо, присутствием вторичных водных минералов в микротрещинах. Поэтому данные хроматографического анализа по минералам являются более надежными, чем данные по породам.

Из расчетов хроматографических анализов по программе "Селектор-С" следует, что изученные смеси газов в разнотемпературных фракциях представлены неравновесным в термодинамическом смысле флюидом, так как потенциал кислорода, рассчитываемый по компонентам H_2O - H_2 и CO_2 - CO , различен, причем потенциал кислорода в смеси H_2O - H_2 всегда выше, чем в смеси CO_2 - CO (табл. 4 и рис. 5).

Неравновесность флюида может иметь различное объяснение. Возможно, неравновесный флюид формируется прямо при хроматографическом анализе за счет смешения почти чисто водной паровой фазы с углеродсодержащим флюидом. Во всяком случае, степень неравновесности флюида в более высокотемпературных фракциях заметно меньше, чем в низкотемпературных, так как разрыв в оценках потенциала кислорода по компонентам H_2O - H_2 и CO_2 - CO с ростом температуры сокращается (рис. 5). А это может свидетельствовать о протекании реакций как в газовой фазе, так и между газом и матрицей нагреваемого минерала. Нельзя также исключить потерю водорода из флюида, которая могла происходить на разных стадиях консервации горной породы или даже в процессе хроматографического анализа, что могло приводить к завышению потенциала кислорода, рассчитываемого по компонентам H_2O - H_2 . В таком случае потенциал кислорода, рассчитываемый по компонентам CO_2 - CO , должен точнее характеризовать окислительное состояние минерального флюида.

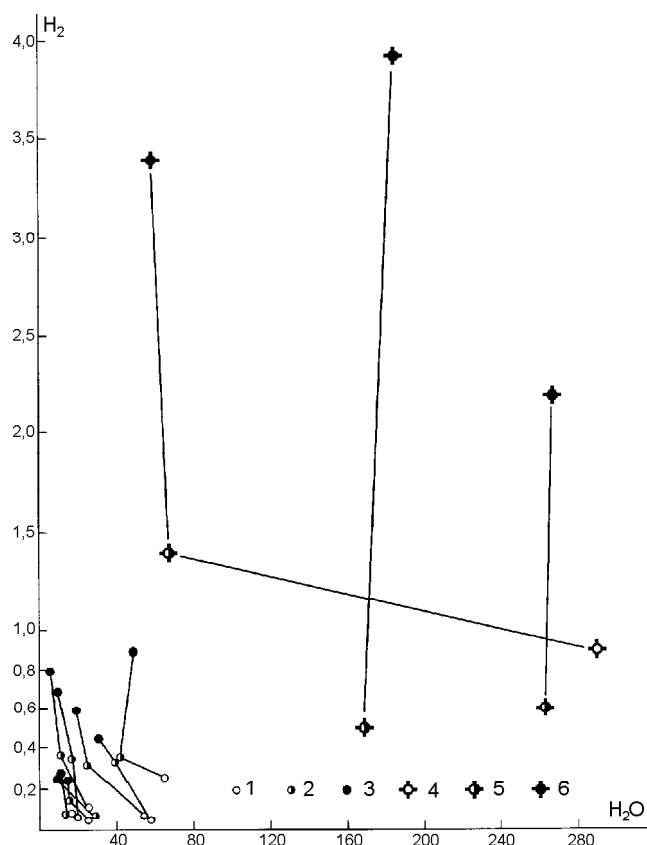


Рис. 4. Соотношение количеств H_2O - H_2 (ммоль/кг) в разнотемпературных фракциях плагиоклазов (1, 2, 3) и горных породах (4, 5, 6); 1, 2, 3 и 4, 5, 6 - фракции при температурах 400, 600, 800°C, соответственно.

ида. Следовательно, захваченный минералами флюид, скорее всего, имел потенциал кислорода, соответствующий потенциалу, рассчитываемому по компонентам $\text{CO}_2\text{-CO}$, что соответствует интервалу величин между буферами кварц-фаялит-магнетит и вюстит-железо (рис. 5, заштрихованное поле). Далее можно отметить удивительно небольшой интервал колебаний величины потенциала кислорода в смеси $\text{CO}_2\text{-CO}$ для каждой группы разнотемпературных фракций и почти линейный тренд зависимости lgfO_2 от температуры в смеси $\text{CO}_2\text{-CO}$ (рис. 5). Это объясняется тем, что потенциал кислорода в более высокотемпературных фракциях повышается практически только за счет роста температуры, но не за счет изменения соотношения $\text{CO}_2\text{-CO}$ в разнотемпературных фракциях. Это заключение базируется на результатах следующего анализа. Если вычислить средний

состав фракций при температуре 400°C по компонентам $\text{CO}_2\text{-CO}$ и затем этот модельный состав "нагреть" по "Селектору-С" до температуры 800°C , то мы получим точно такой же потенциал кислорода, как и средний потенциал кислорода, вычисленный по всем экспериментальным газохроматографическим фракциям, полученным при температуре 800°C (табл. 5). А линейный тренд изменения зависимости lgfO_2 от температуры в модельном флюиде лежит полностью в заштрихованном поле экспериментального тренда, показанного на рис. 5. Таким образом, приходим к выводу, что состав разнотемпературных фракций по соотношению $\text{CO}_2\text{-CO}$ был практически фиксирован и, очевидно, должен был существовать фактор, стабилизирующий состав этого соотношения. Таким фактором, как мы полагаем, являлся графит, который существовал в качестве самостоятель-

Таблица 4. Состав газовой фазы (ммоль/кг), извлеченной из плагиоклазов (Pl), роговых обманок (Hb) и горных пород (rock) при температурах 400°C (1), 600°C (2), 800°C (3) и величина lgfO_2 в смеси $\text{CO}_2\text{-CO}$ ($\text{lgfO}_2^{\text{CO}}$), $\text{H}_2\text{O-H}$ ($\text{lgfO}_2^{\text{HO}}$).

Газовая фаза	ОГ-5-1, Pl			ОГ-6, Pl			ОГ-6-5, Pl			ОГ-6-6, Pl			ОГ-6-2, Pl		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	2	3	
H_2	0.063	0.337	0.459	0.080	0.080	0.288	0.077	0.348	0.697	0.029	0.336	0.639	0.065	0.259	
CO	0.161	0.053	0.081	0.068	0.031	0.073	0.077	0.055	0.208	0.067	0.022	0.104	0.035	0.043	
CH_4	0.036	0.083	0.009	0.016	0.005	0.000	0.006	0.019	0.012	0.010	0.024	0.006	0.018	0.010	
CO_2	0.480	0.414	0.279	0.254	0.334	0.099	0.502	0.641	0.902	0.164	0.434	3.130	0.169	0.161	
H_2O	54.990	39.480	31.730	16.760	16.690	11.160	19.950	17.840	10.220	56.000	22.050	20.160	29.000	12.940	
$\text{lgfO}_2^{\text{CO}}$	-33.80	-22.80	-17.30	-33.50	-22.50	-18.10	-32.90	-22.30	-17.10	-34.10	-22.40	-15.40	-23.30	-17.30	
$\text{lgfO}_2^{\text{HO}}$	-26.10	-19.60	-15.20	-28.10	-19.20	-15.20	-27.70	-17.30	-16.10	-26.10	-20.30	-15.40	-18.60	-15.00	
Газовая фаза	ОГ-7, Pl			ОГ-19, Pl			ОГ-11-2, Pl			ОГ-6-7, Pl			ОГ-6, Hb		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	2	3	1	2	3	
H_2	0.263	0.351	0.905	0.047	0.136	0.237	0.127	0.382	0.806	0.021	0.062	0.125	1.582	1.054	
CO	0.295	0.057	0.788	0.063	0.042	0.060	0.111	0.055	0.181	0.010	0.032	0.134	0.052	0.160	
CH_4	0.042	0.058	0.025	0.007	0.013	0.000	0.010	0.031	0.010	0.004	0.000	0.013	0.054	0.035	
CO_2	1.502	1.086	1.599	0.030	0.190	0.132	0.561	0.351	0.491	0.147	0.052	0.520	0.199	0.138	
H_2O	64.740	39.280	50.810	27.020	15.660	12.530	19.140	14.510	11.480	6.538	10.170	7.811	20.290	15.620	
$\text{lgfO}_2^{\text{CO}}$	-33.40	-22.00	-17.80	-33.40	-23.40	-17.80	-33.40	-23.20	-17.60	-23.00	-16.70	-33.60	-23.70	-18.60	
$\text{lgfO}_2^{\text{HO}}$	-27.90	-19.80	-14.90	-27.10	-19.80	-15.00	-28.30	-20.70	-16.10	-18.60	-13.90	-29.00	-21.70	-16.10	
Газовая фаза	ОГ-6-9, Hb			ОГ-11-2, Hb			ОГ-7, Hb			ОГ-5-1, Hb			ОГ-11, rock		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	2	3	
H_2	0.097	1.732	1.203	0.089	1.994	1.852	0.094	1.700	1.134	0.060	0.941	1.950	0.513	3.860	
CO	0.220	0.039	0.050	0.289	0.082	0.194	0.097	0.075	1.611	0.084	0.047	0.055	0.056	3.490	
CH_4	0.003	0.059	0.015	0.013	0.073	0.052	0.017	0.085	0.022	0.006	0.044	0.012	0.037	0.054	
CO_2	0.235	0.151	0.042	1.289	0.393	0.137	0.890	0.808	6.137	0.603	0.426	0.139	9.514	22.160	
H_2O	10.290	19.210	24.960	55.600	50.040	49.940	26.490	39.870	34.760	52.060	50.110	43.730	173.30	187.50	
$\text{lgfO}_2^{\text{CO}}$	-34.70	-23.50	-18.60	-33.50	-23.20	-18.70	-32.80	-22.60	-17.30	-33.10	-22.60	-17.50	-20.20	-16.80	
$\text{lgfO}_2^{\text{HO}}$	-28.60	-21.80	-15.80	-27.10	21.10	-15.60	-27.80	-21.20	-15.40	-26.80	-20.50	-15.70	-18.90	-15.00	
Газовая фаза	ОГ-6-2, Hb			ОГ-19, Hb			ОГ-6-7, Hb			ОГ-12, rock			ОГ-18, rock		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	2	3	1	2	3	
H_2	0.045	1.814	2.176	0.153	2.073	1.996	0.036	1.321	0.036	0.614	2.231	0.900	1.419	3.441	
CO	0.066	0.059	0.055	0.140	0.091	0.207	0.072	0.030	0.072	0.067	4.860	0.126	0.259	1.693	
CH_4	0.004	0.080	0.015	0.023	0.107	0.065	0.009	0.031	0.009	0.031	0.026	12.620	0.171	0.185	
CO_2	0.483	0.233	0.033	1.588	0.699	0.255	0.182	0.061	0.182	4.621	36.940	15.660	2.935	2.817	
H_2O	67.690	41.000	11.040	72.770	57.390	117.20	37.600	29.680	37.600	263.40	267.80	290.10	72.730	62.410	
$\text{lgfO}_2^{\text{CO}}$	-33.10	-23.30	-19.00	-32.70	-22.90	-18.30	-33.80	-24.10	-19.20	-21.00	-16.70	-30.60	-22.60	-18.00	
$\text{lgfO}_2^{\text{HO}}$	-26.20	-21.20	-17.00	-27.30	-21.00	-14.90	-26.70	-21.20	-16.00	-18.60	-14.20	-27.60	-20.50	-15.90	

Таблица 5. Сопоставление средних величин $\lg fO_2$ в газовых фракциях из плагиоклазов и роговых обманок.

минерал фракции	плагиоклаз			роговая обманка		
	1	2	3	1	2	3
А $\lg fO_2^{CO}$	-33.5	-22.7	-17.2	-33.4	-23.2	-18.4
Б $\lg fO_2^{CO}$	-33.5	-23.5	-17.2	-33.3	-23.2	-17.0
А $\lg fO_2^{HO}$	-27.3	-19.3	-15.2	-27.4	-21.2	-15.8
Б $\lg fO_2^{HO}$	-27.5	-18.8	-13.3	-27.3	-18.6	-13.1

Примечание. А - средние величины $\lg fO_2$ во фракциях 400°C (1), 600°C (2), 800°C (3), Б - средние величины $\lg fO_2$ во фракции 400°C(1), экстраполированная на температуры 600°C (2) и 800°C (3) по программе "Селектор-С".

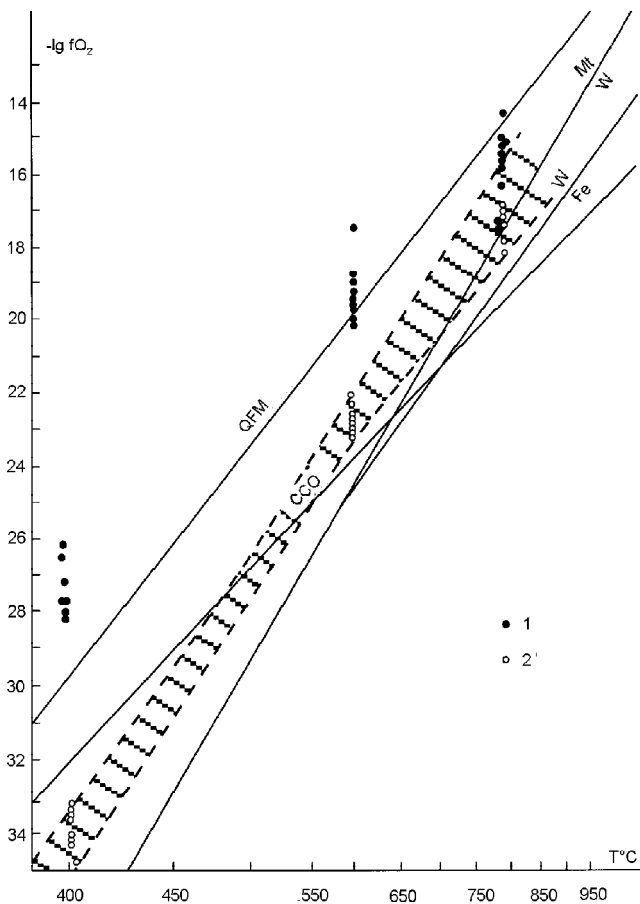


Рис. 5. Величина $\lg fO_2$ в газовых фракциях из плагиоклазов гиллойского комплекса.

1 - смесь H_2O-H_2 ; 2 - смесь CO_2-CO ; Заштрихованное поле - тренд зависимости $\lg fO_2$ от T в смеси CO_2-CO . Буферные равновесия: кварц-фаялит-магнетит (QFM), магнетит-вюстит (MtW), вюстит-железо (WFe), графит-окись углерода (CCO).

ной фазы в горных породах, что приводило к уменьшению вариантности флюидной системы при формировании ее состава. Другими словами, в минералы поступал флюид, насыщенный по отношению к углероду. Необходимо отметить, что практическое по-

стоянство состава флюида по соотношению CO_2-CO отмечается в разных по валовому составу породах и, следовательно, изученный флюид является "внешним", формирующимся независимо от минеральных буферных систем. Кроме того, тренд зависимости $\lg fO_2-T$ в смеси компонентов CO_2-CO пересекает буфер графит-окись углерода при температурах 500-550°C (рис. 5) и, таким образом, захват флюида минералами мог осуществиться только ниже этой температуры. Поскольку температура метаморфизма в становом комплексе несколько выше 500-550°C, то, видимо, насыщенный углеродом флюид захватывался минералами уже на заключительных стадиях метаморфизма. Дальнейшее охлаждение флюида при последующей консервации породы должно было приводить к выпадению из него субмикроскопических кристаллов графита в мельчайшие поры и трещины минералов. Подобный графит был ранее установлен нами при исследовании флюидов сутамского комплекса [1].

Все приведенные выше заключения были построены на анализах газовых фракций из плагиоклазов и не вполне корректны для фракций из роговых обманок. Газовые фракции, полученные из роговых обманок при 600 и 800°C, несколько более восстановлены, чем газовые фракции плагиоклазов. Причина более высокой восстановленности газовых фракций из роговых обманок до конца не ясна. Может быть, она связана с генерацией избыточного водорода в роговой обманке при ее нагревании, или с реакцией выделяющегося флюида с матрицей роговой обманки, содержащей субмикроскопический графит в более значительных количествах, чем матрица плагиоклаза. Можно в связи с этим отметить, что вообще соотношение H_2O-H_2 в более высокотемпературных фракциях изменяется в сторону увеличения содержания водорода (рис. 4, табл. 5). Поэтому мы полагаем, что более высокая степень восстановленности газовых фракций из роговых обманок по сравнению с фракциями из плагиоклазов не создается во время становления или консервации метаморфической породы, а возникает при хроматографическом исследовании.

Данные электрохимических исследований в первом приближении соответствуют результатам хроматографических исследований. Характерной особенностью зависимостей $\lg fO_2-T$ для роговых обманок является их низкоокислительное окислительно-восстановительное состояние - вплоть до уровня буфера кварц-фаялит-железо (QFFe) (рис. 6). Экспериментальные линии $\lg fO_2-T$ для полевых шпатов характеризуют их как минералы более окисленные, чем сосуществующие темноцветные - они располагаются вблизи поля вюstitа, параллельно буферной линии QFM и в среднем на две ед. $\lg fO_2$ ниже

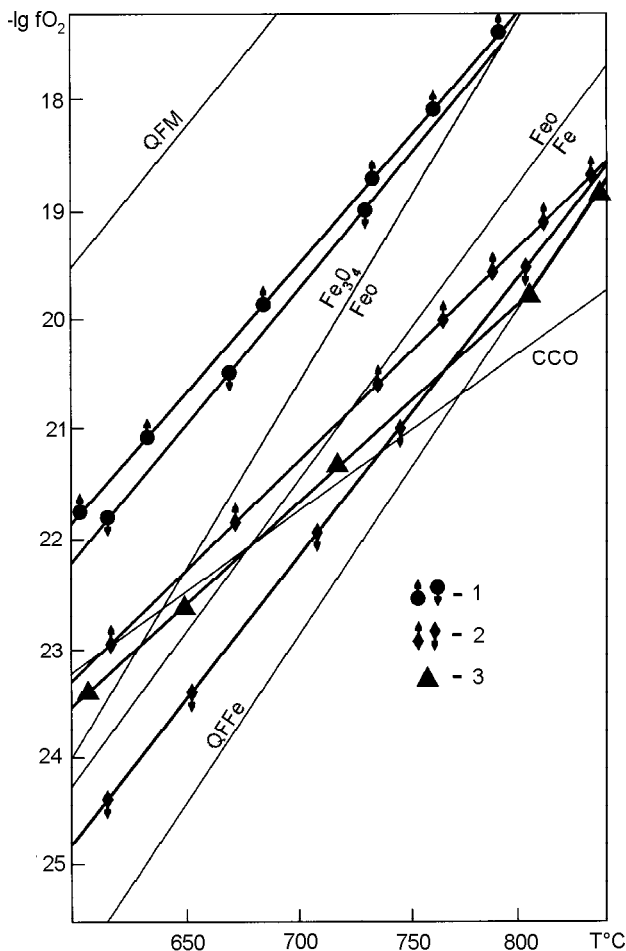


Рис. 6. Результаты измерений зависимостей $\lg fO_2$ -T методом высокотемпературной электрохимии.

Экспериментальные точки: 1 - для плагиоклазов (13 образцов); 2 - для амфиболов; 3 - для гранатов. Стрелки соответствуют нагреванию (вверх) и охлаждению (вниз). Усредненная ошибка $\pm 0,35$ ед. $\lg fO_2$. QFM, Fe_3O_4 -FeO, FeO-Fe, CCO, QFFe - линии буферных равновесий: кварц-фаялит-магнетит, магнетит-вюстит, вюстит-железо, графит-СО, кварц-фаялит-железо, соответственно.

её (рис. 6). Этот же результат получен нами ранее [1]. Надо заметить, что при нагревании электрохимической ячейки в области 600-700°C при изучении темноцветных минералов кривая $\lg fO_2$ -T пересекает поле вюстита и далее располагается вблизи буфера (QFFe) вплоть до $T=800-850^\circ C$. При снижении температуры экспериментальные линии $\lg fO_2$ -T практически всегда обнаруживают "гистерезис" - явление несовпадения её с линией нагревания, свидетельствующее о произошедших в образце реакциях и достижении им новой, более высокой степени восстановленности. Обычно при охлаждении образца линия $\lg fO_2$ -T находится в поле между буферами QFFe и FeW. Поскольку на уровень восстановленности темноцветных минералов оказывают влияние происхо-

дящие при эксперименте реакции, а это обстоятельство ощущалось и при хроматографических исследованиях, то, вероятно, степень восстановленности плагиоклазов должна точнее отражать ту степень восстановленности, которую приобрели минералы в период становления горной породы. Таким образом, уровень восстановленности флюидов, полученный расчетными методами на основе газохроматографических исследований, и степень восстановленности минералов, изученная электрохимическим способом, достаточно хорошо соответствуют друг другу. Все вышесказанное позволяет думать, что флюиды, законсервированные в минералах, были насыщены по отношению к углероду, захватывались минералами на заключительных стадиях станового метаморфизма и отвечают по уровню восстановленности интервалу величин между буферами кварц-фаялит-магнетит и вюстит-железо (рис. 5, заштрихованное поле).

Становой комплекс по условиям метаморфизма и, вероятно, по возрасту резко отличается от сутамского комплекса, метаморфизованного на высоких ступенях гранулитовой фации [2]. Однако исследования флюида, проведенные по аналогичной методике для сутамского комплекса [1], привели нас к точно такому же механизму взаимодействия внешнего флюида с породами, причем степень восстановленности изученного флюида из минералов этих двух резко различных комплексов оказалась очень близкой (табл. 6, где следует обратить внимание на

Таблица 6. Сопоставление средних величин $\lg fO_2$ в плагиоклазах (Pl) и роговых обманках (Hb) из пород становой и сутамского метаморфических комплексов для фракции 800°C.

комплекс минерал	становой		сутамский	
	Hb	Pl	Hb	Pl
$\lg fO_2^{HO}$	-15.8	-15.2	-17.2	-14.7
$\lg fO_2^{CO}$	-18.4	-17.2	-17.2	-16.2

данные по плагиоклазам). Если предполагать мантийную природу флюида, то настоящие данные свидетельствуют об отсутствии региональных и временных вариаций состава флюидов, поступающих из мантии в процессе метаморфизма. Однако формированию "внешнего" флюида на графитовом буфере в обоих случаях могло способствовать наличие графитосодержащих толщ в этих комплексах. Следовательно, наши данные не исключают коровый или корово-мантийный генезис флюида.

ВЫВОДЫ

1. Изучен уровень восстановленности минералов и состав заключенной в них газовой фазы (флюида) методами термодегазации и электрохимии в по-

родах станового (Становая область) метаморфического комплекса и показано, что флюиды формировались, по-видимому, на графитовом буфере. Все изученные газовые смеси являются неравновесными по потенциалу кислорода, поскольку величина $IgfO_2$, рассчитываемая по парам компонентов H_2O-H_2 и CO_2-CO , всегда различна при более высокой величине потенциала кислорода в паре компонентов H_2O-H_2 .

2. Уровень восстановленности флюидов, оцениваемый по паре CO_2-CO , находится в поле буферных реакций ферросилит-кварц-магнетит и вюстит-железо, причем газовая фаза из плагиоклазов несколько более окисленная, чем из роговых обманок. Данные по восстановленности газовых систем, полученные на основе газовой хроматографии, хорошо соответствуют данным по степени восстановленности минералов, полученным электрохимическим методом.

3. По пересечению тренда зависимости $IgfO_2-T$ в газовых фракциях с буфером $C-CO$ оценен верхний температурный предел захвата флюида минералами, равный примерно $550-500^\circ C$, что предполагает поступление флюида в минералы на заключительных этапах метаморфизма.

4. Показано, что степень восстановленности флюидов для двух резко отличающихся уровнем метаморфизма комплексов - станового и сутамского - различается незначительно, что может свидетельствовать или в пользу корового генезиса флюида, или в пользу отсутствия региональных и временных вариаций состава флюида, поступающего из мантии в процессе метаморфизма.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи благодарны Л.П.Карсакову за критические замечания.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 97-05-65818.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авченко О.В., Худоложкин В.О., Коновалова Н.П. и др. Восстановленные, богатые углеродом флюиды Сутамского метаморфического комплекса // *Геохимия*. 1998. № 8. С. 831-841.
2. Авченко О.В. Минеральные равновесия в метаморфических горных породах и проблемы геотермобарометрии. М.: Наука, 1990. 181 с.
3. Карсаков Л.П., Бирюков В.М. Карта метаморфических формаций юга Дальнего Востока СССР. 1:1500000. 1987.
4. Карсаков Л.П. Метаморфические комплексы Приамурья // *Метаморфизм докембрия в районе Байкало-Амурской магистрали*. Л.: Наука, 1983. С. 66-97.
5. Карсаков Л.П. Раннедокембрийские комплексы в структуре Восточной Азии: Дис. в виде науч. докл... д-ра

геол.-минер. наук. Хабаровск, 1995. 88 с.

6. Козырева И.В., Авченко О.В., Мишкин М.А. Глубинный метаморфизм позднерейских вулканогенных поясов. М.: Наука, 1985. 165 с.
7. Летников Ф.А., Гантимурова Т.П. К проблеме информативности флюидных компонентов, заключенных в горных породах и минералах // *Петрология флюидно-силикатных систем*. Новосибирск: Наука, 1987. С. 4-22.
8. Летников Ф.А., Шкарупа Т.А. Методическое руководство по хроматографическому анализу воды и газов в горных породах и минералах. Иркутск: ИЗК СО АН СССР, 1977. 24 с.
9. Мишкин М.А. О природе метаморфизма пород дна Берингова моря // *Докл. РАН*. 1994 Т. 338, № 4. С. 641-644.
10. Мишкин М.А. Метаморфизм в зоне перехода от Азиатского континента к Тихому океану. М.: Наука, 1981. 196 с.
11. Плюснина Л.П. Экспериментальное исследование равновесий метабазитов, геотермобарометрия // *Эксперимент в решении актуальных задач геологии*. М.: Наука, 1986. С. 174-183.
12. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
13. Dankevich I.V., Pavlov Y.A., Parfenov L.M. The deep-seated structure of the southern border of the Aldan Shield in the area of the Chul'man basin // *Geotectonics*. 1969. V. 4. P. 258-263.
14. Dennen W.H., Moore B.R. Chemical definition of mature detrital sedimentary rocks // *Nat. Phys. Sci.* 1971. V. 234. P. 127-128.
15. Graham C.M., Powell R. A garnet-hornblende geothermometer: calibration, testing and application to the Pelona Schist, Southern California // *J. Metamorph. Geol.* 1984. V. 2. P. 13-31.
16. Holland T.J.B., Blundy J.D. Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole plagioclase thermometry // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1994. V. 116. P. 433-447.
17. Kohn M.J., Spear F.S. Two new geobarometers for garnet amphibolites, with applications to southeastern Vermont // *Am. Mineral.* 1990. V. 75. P. 89-96.
18. Nutman A.P., Chernyshev I.V., Baadsgaard H. et al. The Aldan Shield of Siberia, USSR: the age of its Archaean components and evidence for widespread reworking in the mid-Proterozoic // *Precambrian Research*, 1992. V. 54. P. 195-210.
19. Pearce J.A. Statistical analysis of major element patterns in basalts // *J. Petrol.* 1976. V. 11. Part 1. P. 15-43.
20. Perchuk L.L., Aranovich L.Ya., Kitsul V.I. et al. Precambrian granulites of the Aldan shield, Eastern Siberia, USSR // *J. Metamorph Geol.* 1985. N 3. P. 265-310.
21. Rickwood P.C. Boundary lines within petrologic diagrams which use oxides of major and elements // *Lithos*. 1989. V. 22. P. 247-263.
22. Sato M. An electrochemical measurement and control of

- oxygen fugacity and other gaseous fugacities with solid electrolyte sensors // Research techniques for high pressure and high temperature. B.: Springer-Verlag, 1971. P. 43-101.
23. Shaw D.M. The origin of the Apsley gneiss, Ontario // Can. J. Sci. 1972. V. 9. P. 18-35.
24. Ulmer G.C., Rosenhauer M., Woermann E. et al. Applicability of electrochemical oxygen fugacity measurements to geothermometry // Amer. Miner. 1976. V. 61. P. 653-660.

Поступила в редакцию 15 марта 1999 г.

Рекомендована к печати Л.П. Карсаковым

O.V. Avchenko, I.A. Alexandrov, V.O. Khudolozhkin, N.P. Konovalova

Composition and genesis of fluid phase in minerals from Stanovoi complex

The degree of mineral reduction and the composition of a gas phase (fluid) enclosed in them have been studied in the rocks of the Stanovoi metamorphic complex by methods of thermodegassing and electrochemistry. High carbon, hydrogen, and methane contents characterize the chemical composition of the gas phase. The gas phase is in disequilibrium state that is demonstrated by lack coincidence of $\lg f_{O_2}$ values determined from H_2O-H_2 and CO_2-CO relation. In high-temperature fractions, fluid is less disequilibrium than in low-temperature ones. On the whole, fluid oxidation potential is within the field of buffer reactions: ferrosilite-quartz-magnetite and wustite-iron; incidentally, the gas phase in plagioclase is more oxidized than that in hornblende. As regards the estimation of the degree of mineral reduction, data of electrochemical analysis do not contradict those of chromatography. Insignificant variation of the gas phase composition in minerals from different rocks may indicate that it was formed at a graphite buffer independently of the bulk composition of metamorphosed rocks. The upper temperature limit when a fluid is trapped by minerals (about 550-500°C) is determined by the intersection of $\lg f_{O_2}$ -T dependence trend in gas fractions with the C-CO buffer. This suggests that the fluid enters the minerals in the final stage of metamorphism. It has been shown that the degree of fluid reduction for the Sutam and Stanovoi complexes differs insignificantly.