

УДК 551.72

## КИСЛОРОДНЫЙ РЕЖИМ ГРАНУЛИТОВОГО МЕТАМОРФИЗМА: МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ ЭНЕРГИИ ГИББСА

© 2011 г. В. О. Худоложкин, О. И. Шарова

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН  
просп. 100-летия Владивостока, 159-В, Владивосток, 690022, Россия;

e-mail: pachihesa@mail.ru, sharova\_o@mail.ru

Поступила в редакцию 14.03.2010 г.  
Получена после доработки 12.05.2010 г.

С помощью новой версии программного комплекса Селектор-С методом минимизации свободной энергии Гиббса проведено физико-химическое моделирование реальных минеральных парагенезисов из пород Охотского, Чогарского комплексов и Ларбинской глыбы, кристаллизующихся в условиях гранулитовой фации. Используя двухрезервуарную модель (система флюид—порода), методом минимизации потенциала Гиббса сформированы модельные ассоциации метапелитов и метабазитов, адекватные природным. Оценены  $P$ - $T$  параметры кристаллизации, кислородный потенциал и состав глубинного флюида, формирующего ассоциации. Показано, что в условиях гранулитового метаморфизма возможен двойственный характер поведения кислорода, инертный режим для пород, обогащенных магнетитом и(или) гемоильменитом, и вполне подвижный режим по Д.С. Коржинскому для пород, в которых эти минералы отсутствуют. Показано, что режим кислорода определяется степенью полного или частичного выравнивания потенциалов кислорода глубинного восстановленного флюида и породы согласно их кислородной емкости.

Флюидный режим играет ключевую роль в понимании петрогенеза метаморфических пород. Исследование включает в себя решение обратной задачи — по составу минералов установить давление, температуру и активность воды, углекислоты и кислорода как главных компонентов флюида, определяющих параметры парагенезиса. В теории метаморфизма кислородный режим имеет принципиальное значение из-за высокой, часто определяющей чувствительности фазового и минерального состава ассоциации от вариаций летучести кислорода ( $f_{O_2}$ ). Во флюидной модели большинством исследователей принимается, что потенциалы воды и углекислоты в метаморфических породах и формирующем их глубинном флюиде выравнены, и это связано с вполне подвижным режимом этих главных компонентов флюида. Относительно потенциала кислорода принято считать, что он буферизируется (задается) химическим составом породы, и это характеризует его инертное поведение.

Особую роль во флюидной модели играют представления Д.С. Коржинского об открытых “системах с дифференциальной подвижностью компонентов” (Коржинский, 1994). Согласно его гипотезе равновесие породы с внешней средой достигается с помощью обмена химическими потенциалами “вполне подвижных” компонентов при постоянстве потенциалов менее подвижных “инертных” компонентов. Относительно режима кислорода Д.С. Коржинский считает, что “парагенетический анализ ми-

нералов показывает значительную инертность кислорода при метаморфических, магматических и гидротермальных процессах... активность кислорода при метаморфических процессах в существенной степени зависит от исходного состава метаморфизируемой породы” и, далее, “не зависит от участия вадозных вод и вод, захороненных в протопородах” (Коржинский, 1945, 1994, стр. 6–28, 159–167). В его гипотезе зависимость активности кислорода от щелочности породы или внешней среды свидетельствует в пользу того, что “активность кислорода не является фактором внешней среды, а зависит от других факторов равновесия минеральной системы, ... в метасоматических системах эта гипотеза находит множество подтверждений, но не ясна для нормальных метаморфических процессов” (Коржинский, 1994, стр. 163–164).

Особое внимание режиму кислорода (“специфическому поведению кислорода”) уделено в работе В.И. Фонарева (Фонарев, 1987) при обсуждении эволюции окислительно-восстановительных условий при метаморфизме железистых формаций докембрия. Автором делается вывод о тесной связи первичной слоистости и текстуры породы и состава парагенезиса с инертным поведением кислорода. Утверждается, что “инертный режим кислорода (локально зависимый) является преобладающим для большинства регионально метаморфизованных пород железистых формаций докембрия до самых высоких стадий метаморфизма”. Инертный режим кислорода при формировании пород с участием

Таблица 1. Составы метаморфических пород, выбранные для моделирования<sup>1)</sup>

Номер образца	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.	Сумма
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
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
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
А-138	48.71	0.6	8.64	19.03	13.6	0.47	3.59	2.34	0.7	0.99	0.16	—	0.13	1.00	99.96

Примечание. <sup>1)</sup> Состав минеральных парагенезисов пород: 10в – *Grt + Opx + Pl + Bt + Qtz*; 143 – *Grt + Opx + Pl + Bt + Crd + Qtz + Rt*; 73в – *Grt + Opx + Kfs + Bt + Qtz*; 1159/2-а – *Grt + Pl + Bt + Sil + Kfs + Qtz + Ilm + Rt*; 127-г – *Grt + Pl + Bt + Sil + Qtz*; 136-е – *Grt + Opx + Cpx + Hbl + Pl + Qtz + Mag + Ilm*; СЧ-9/129 – *Grt + Opx + Cpx + Hbl + Pl + Mag + Ilm*; СЧ-5/58 – *Grt + Cpx + Hbl + Pl + Mag + Ilm*; 39-е – *Grt + Opx + Kfs + Pl + Qtz + Mag + Ilm*; А-138 – *Grt + Opx + Kfs + Bt + Hbl + Pl + Qtz + Ilm + Mag*.

магнетита и гематита показывается им как равновесие при преобладании массы породы над массой флюида (его “буферной емкости”). Вполне подвижный режим представляется автору как “непрерывное поступление значительной массы флюида в толщу пород, ... когда летучесть кислорода, определяемая его составом, уже не будет зависеть от состава породообразующих минералов и установится во всей толще” (Фонарев, 1987, стр. 265–266). Этот момент иллюстрируется в (Фонарев, 1987, табл. 52, рис. 101): повышение железистости ортопироксена и куммингтонита (при росте *P*, *T*) четко сопровождается понижением измеренной из парагенезисов  $f_{O_2}$  практически вплоть до буфера ССО. В этом случае, по нашему мнению, переход кислорода во вполне подвижное состояние происходит в безмагнетитовых, т.е. “немых” по  $f_{O_2}$ , породах кварц-силикат(клинопироксен-ортопироксен ± куммингтонит)-карбонатной субфации (район Ганьон-Маунт Рид, Канада), содержащих графит. Подобный анализ режима кислорода (внутреннего контроля потенциала кислорода) обсуждается в (Labotka et al., 1982; Frost, 1982).

В работах Л.Л. Перчука (Перчук, 1973, 1986) оцениваются величины потенциалов H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на различных стадиях развития земной коры. Используются реакции (всего около 200 парагенезисов) окисления–восстановления, гидратации–дегидратации и карбонатизации–декарбонатизации. Показано, что кислородный потенциал в координатах  $P_{общ} - f_{O_2}$  с ростом глубины уменьшается по гиперболе от –10 вблизи поверхности до –19 лог. ед. при 10–12 кбар. Для процессов регионального метаморфизма метапелитов автор делает вывод о вполне подвижном режиме кислорода (Perchuk, 1977).

При исследовании флюидного режима метаморфизма методом фазового соответствия (Перчук, Рябчиков, 1976) априори принимается, что активность кислорода из анализа минералов парагенетических ассоциаций соответствует активности кислорода в метаморфизирующем глубинном флюиде. Это положение требует уточнения, тем более что все рассуждения о флюидном режиме летучих из-за отсутствия информации о глубинном флюиде носят качественный характер. Настоящая работа посвящена исследованию режима кислорода (вполне подвижного или инертного) в процессах гранулитового метаморфизма методом минимизации потенциала Гиббса.

### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для моделирования были выбраны несколько метаморфических пород из Охотского, Чогарского комплексов и Ларбинской глыбы, метаморфизованных в условиях гранулитовой фации. Для них известны химические анализы, составы минералов, фазовые составы минеральных парагенезисов и *P-T* условия их образования (Авченко, 1977, 1990). Породы представлены малокальциевыми гранат-ортопироксеновыми, гранат-кордиеритовыми, гранат-биотит-силлиманитовыми гнейсами, гнейсо-кварцитами и гранулитами (метапелитами), а также богатыми кальцием гранат-амфибол-двупироксеновыми сланцами (метабазитами). Составы этих пород и минеральные парагенезисы представлены в табл. 1. Породы принадлежат одному этапу метаморфизма. В то же время в минералах наблюдается зональность. Это связано с большой чувствительностью, особенно метапелитовых ассоциаций, к ретроградным процессам, завершающим главную стадию метаморфизма. Зональность минералов рассмотрена в (Авченко, 1977, 1990). Химическая зональность гра-

натов исследована в (Авченко, 1982). Использовались лишь те ассоциации минералов, которые не разрушены на ретроградной стадии. Зональности минералов уделено особое внимание, и главной целью ее изучения являлся парагенетический анализ минералов и отбор данных для получения локальных параметров химического равновесия в условиях главной стадии метаморфизма.

### О ПРОГРАММНОМ КОМПЛЕКСЕ СЕЛЕКТОР-С

В настоящей работе для решения проблем, связанных с оценкой флюидного режима метаморфизма, применен метод минимизации термодинамических потенциалов (Карпов, 1981; Чудненко, 2007). Программный комплекс Селектор-С, реализующий подход выпуклого программирования к вычислению равновесия в гетерогенных системах минимизацией термодинамических потенциалов, содержит все необходимые структуры данных и алгоритмы, объединенные в интегрированную оболочку, работающую в среде *Microsoft Windows*. Возможности ПК Селектор-С включают расчеты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз. С помощью этого ПК удастся решить недоступные обычному классическому методу парагенетического анализа некоторые проблемы образования метаморфогенных минеральных ассоциаций. Среди таких проблем: моделирование многокомпонентных и многофазных неравновесных мегасистем, доказательство принципа локального равновесия, возможность оценки условий образования неравновесных ассоциаций. Программный комплекс эффективен для оценки уровня окислительного потенциала флюида даже в минеральных ассоциациях, в которых отсутствуют магнетит, ильменит или графит. Особо следует отметить принцип двойственности, реализованный в ПК. Принцип двойственности является математическим средством для выяснения термодинамического содержания множителей Лагранжа, используемых в теории выпуклого программирования. На основе этого принципа вычисляются величины химических потенциалов всех независимых компонентов, входящих в состав моделей минеральных ассоциаций (Чудненко, 2007). Ключевую роль в Селектор-С играют термодинамические параметры твердых растворов минералов, без введения которых невозможно создать модель реального парагенезиса и, следовательно, количественно описать флюидный режим породы (Авченко, Чудненко, 2005). Принципы, методы и результаты применения ПК Селектор-С для анализа пород гранулитовой и амфиболитовой фаций подробно изложены в книге О.В. Авченко с соавторами (Авченко и др., 2010). Кроме того, как по-

казано в настоящем исследовании, используемый метод минимизации позволяет установить характер поведения кислорода.

Модели включают около 70 главных наблюдаемых или возможных минералов (миналов) метаморфических пород — кварц, плагиоклаз, калинатровый полевоый шпат, биотит, ортопироксен, клинопироксен, гранат, кордиерит, оливин, роговая обманка, силлиманит, кианит, андалузит, ильменит, магнетит, корунд, сапфирин, графит, самородное железо, рутил. Для получения дополнительной однозначности модельного решения ассоциаций включались также минералы амфиболитовой фации — мусковит, эпидот, ставролит, цоизит, клиноцоизит, сфен. Термодинамические свойства миналов, членов рядов твердых растворов рассчитывались с использованием базы данных (Holland, Powell, 1990), термодинамические свойства газовых компонентов — из базы данных (Рид и др., 1982).

### МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Модель состоит из двух резервуаров. Первый резервуар (внешний флюид системы С—О—Н) содержит переменные количества  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  и углерода. Изменяя в первом резервуаре количество флюида и его состав, задается возможность влияния флюидных компонентов (в том числе и  $O_2$ ) на второй резервуар, содержащий породу. Состав флюида постепенно изменяется таким образом, чтобы во втором резервуаре сформировался модельный минеральный парагенезис, максимально приближенный к реальному (**модель решения**). Модель решения включает в себя состав минералов, их объемные количества, *P-T* условия и состав флюида. В этом случае, в отличие от парагенетического анализа, становится возможным получение информации о составе внешнего флюида и активности кислорода в нем. В большинстве (но не во всех) случаях можно получить одни и те же минеральные ассоциации, восстанавливая внешний водно-углекислый флюид не только углеродом или углекислым газом, но и водородом, метаном или их смесями (в очень малых количествах). Величина потенциала кислорода во внешнем флюиде в моделях с различными вариантами компонентного состава остается одной и той же, при том что контролем его создания служит близкое соответствие модельного состава минералов реальному. На достижение этого соответствия следует обратить особое внимание, так как модельный парагенезис (состав и количества минералов) достаточно жестко контролируется задаваемыми внешними факторами равновесия: давлением, температурой, потенциалами главных компонентов внешнего флюида  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $f_{O_2}$  и соотношением флюид/порода. Другими словами, модельный парагенезис для большинства реальных ассоциаций имеет практически однозначное решение относительно внешних параметров.

Образующийся при заданных  $P$ - $T$  параметрах восстановленный флюид из первого резервуара поступает во второй, где находится реальный состав метаморфической породы в виде мольных количеств независимых компонентов —  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (используется  $\Sigma\text{Fe}^{+2, +3}$ , данные для каждого образца представлены в табл. 1). Массовое соотношение флюид/порода в моделях изменялось в широких пределах от 0.25 до 0.005. Температура и давление определялись с помощью программы PET (Dachs, 1998), в которой использованы 25 уравнений геотермометров и 16 геобарометров. Параллельно, в процессе создания модели, давление и температура подбирались эмпирическим путем, их значения практически совпадают ( $\pm 10$ – $20^\circ\text{C}$ ,  $\pm 500$ – $1000$  бар) с полученными при использовании ПК PET. Полнота ассоциации минералов, объемные соотношения минералов, величина железистости силикатов, состав плагиоклаза и содержание железа и кальция в гранатах служат главными параметрами верификации адекватного модельного решения. Установлено, что в успехе моделирования величина окислительного потенциала внешнего флюида играет определяющую роль. В то же время большое влияние при создании модельного парагенезиса, адекватного наблюдаемому, оказывает соотношение флюид/порода ( $W/R$ ) и подбор количеств  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , влияющих на устойчивость гидроксилсодержащих силикатов и в целом парагенезиса.

При моделировании используются химические составы пород при условии инертности компонентов системы. Принято считать, что состав глубинных флюидов формируется системой  $\text{C-O-H}$ , учитывая доказанное ранее положение о высокой восстановленности флюидов гранулитовой фации метаморфизма (Avchenko et al., 1998, Авченко и др., 2009). Это позволяет при моделировании использовать в качестве внешнего флюида восстановленный сжатый газ. Вклад водной составляющей флюида в растворимость главных компонентов породы ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$  и др.) можно считать не значительным (Avchenko et al., 1998; Худоложкин, 2007). Причин для применения восстановленного сжатого газа, а не водного флюида несколько.

1. В ПК Селектор-С используется модифицированное уравнение Дебая–Хюккеля. Оно применимо к водному флюиду с ионной силой 0.1–1 и имеет ограничения по температуре и давлению (до  $\sim 500^\circ\text{C}$  и  $\sim 4$ – $5$  кбар), далее наблюдаются заметные отклонения расчетов от экспериментальных или природных данных (Худоложкин, 2007).

2. При участии во флюиде электролита сложного состава в условиях термодинамического равновесия в моделях решения (в паре флюид–парагенезис) потенциалы всех, включая кислород, компонентов выравнены. Естественно, в моделях решения равновесие по потенциалу кислорода сохраняется и при исключении электролита из модели, что при решении поставленной задачи позволяет использовать вос-

становленный сжатый газ и получать более точные результаты.

3. Из-за малого количества флюида (соотношение флюид/порода много меньше 1) эффект растворимости на состав парагенезиса очень ограничен, в основном он касается кварца, слабо  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ -полевых шпатов и незначительно  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$ -силикатов. По результатам моделирования в водно-углекислом флюиде  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$  практически отсутствуют, а составы минералов остаются не нарушенными (Авченко и др., 2010, стр. 173–175; Худоложкин, 2007).

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования исследуемых ассоциаций минералов в сравнении с реальными представлены в табл. 2. Эта таблица иллюстрирует степень близости модельного решения природному парагенезису. Расчетные значения потенциалов кислорода при заданных  $P$ - $T$  параметрах во внешнем и локальном флюиде в исследованных минеральных парагенезисах для нескольких модельных решений ( $f_{\text{O}_2}^{\text{I-III}}$  и  $f_{\text{O}_2}^{\text{IV}}$ ) представлены в табл. 3. Некоторые несоответствия расчетных и реальных парагенезисов происходят из-за недостаточного совершенства применяемых в ПК Селектор-С моделей твердых растворов, в основном из-за отсутствия в *Opx*, *Bt*, *Hbl* модельных  $\text{Ti}$ -минералов. Это приводит к тому, что в моделях это избыточное содержание титана формирует гематит вместо магнетита. Объемные количества минералов в каждом модельном парагенезисе, приведенные в табл. 3, близки к примерным визуально оцененным реальным (не приводятся из-за не высокой точности).

В табл. 3 представлены два результата, важные для понимания механизма формирования режима кислорода. Во-первых, после того как получено удовлетворительное решение модели, кислородный потенциал флюида (из первого резервуара), рождающего парагенезис, можно считать потенциалом *внешнего* флюида,  $f_{\text{O}_2}^{\text{II}}$ . Во-вторых, модель взаимодействия породы с исчезающе малым количеством внешнего флюида, поступающего из первого резервуара, дает возможность оценить *внутренний* окислительный потенциал (intrinsic  $f_{\text{O}_2}^{\text{III}}$ ), который имела бы сама порода, точнее парагенезис, сформированный без участия внешнего флюида при заданных  $P$ - $T$  параметрах. Расчетный состав минералов таких модельных ассоциаций с наблюдаемым, естественно, не совпадает. Принимается, что этот потенциал *формально* соответствует редокс-состоянию породы и локального внутреннего (порового) флюида. В этих моделях внутренний окислительный потенциал ( $f_{\text{O}_2}^{\text{III}}$ , табл. 3) заметно выше того, который определяется в модельных решениях. Это

**Таблица 2.** Сопоставление реального (1) и модельного (2) состава минералов исследуемых ассоциаций

Номер образца	$X_{Fe}^{Grt}$		$X_{Fe}^{Opx}$		$X_{Fe}^{Bt}$		$X_{An}^{Pl}$		$X_{Ca}^{Grt}$		$X_{Fe}^{Cpx}$		$X_{Fe}^{Hbl}$	
	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	—	—	—	—
127-г	0.73	0.70	—	—	0.35	0.37	0.30	0.28	0.06	0.04	—	—	—	—
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
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
39-е	0.81	0.82	0.65	0.60	—	—	0.35	0.35	0.16	0.19	—	—	—	—
А-138	0.80	0.79	0.16	0.12	0.43– 0.57	0.43	0.44– 0.49	0.47	0.16	0.12	—	—	0.46	0.50

Примечание. Fe/(Fe + Mg) в гранатах ( $X_{Fe}^{Grt}$ ), ортопироксенах ( $X_{Fe}^{Opx}$ ), биотитах ( $X_{Fe}^{Bt}$ ), клинопироксенах ( $X_{Fe}^{Cpx}$ ), роговой обманке ( $X_{Fe}^{Hbl}$ );  $X_{An}^{Pl}$  – содержание анортита в плагиоклазе,  $X_{Ca}^{Grt}$  – Ca/(Ca + Mg + Fe + Mn) в гранатах. Звездочка – нет анализа, прочерк означает отсутствие минерала в парагенезисе.

**Таблица 3.** Наблюдаемые (1), модельные (2) минеральные парагенезисы при заданных  $P$ - $T$  параметрах и расчетные значения потенциалов кислорода  $f_{O_2}^{I-IV}$ 

Номер образца	№ п/п	Минеральный парагенезис	$P$ , бар	$T$ , °C	$\lg f_{O_2}^I$	$\lg f_{O_2}^{II}$	$\lg f_{O_2}^{III}$	$\lg f_{O_2}^{IV}$
10В	1	$Grt + Opx + Pl + Bt + Qtz$	6200	740	-16.9	-17	-12.7	-17
	2	$Grt_{22} + Opx_{52} + Pl_{16} + Bt_{7.8} + Qtz_{1.1} + Ilm_{0.3}$						
143	1	$Grt + Opx + Pl + Bt + Crd + Qtz + Rt$	5200	740	-16.7	-17.2	-11.4	-17.2
	2	$Grt_{14} + Opx_4 + Pl_{3.4} + Bt_{9.3} + Crd_9 + Qtz_{59.9} + Rt_{0.2}$						
73В	1	$Grt + Opx + Kfs + Bt + Qtz$	5000	700	-17.8	-18	-14	-18
	2	$Grt_{21.9} + Opx_{22.9} + Kfs_{1.0} + Bt_{4.9} + Qtz_{49} + Ilm_{0.3}$						
1159/2-а	1	$Grt + Pl + Bt + Sil + Kfs + Qtz + Ilm + Rt$	7000	750	-16.4	-16.7	-11.6	-16.7
	2	$Grt_{7.7} + Pl_{31.4} + Sil_{4.8} + Kfs_{0.5} + Bt_{11.9} + Qtz_{43} + Rt_{0.4} + Grt$						
127-г	1	$Grt + Pl + Bt + Sil + Qtz$	6800	700	-17.5	-17.7	-11.1	-17.8
	2	$Grt_{7.5} + Pl_{24.7} + Bt_{14.5} + Sil_{10.5} + Qtz_{42.5} + Rt_{0.1}$						
СЧ-9/129	1	$Grt + Opx + Cpx + Hbl + Pl + Mag + Ilm$	7500	750	-14.9	-15.6	-11.8	-16.7
	2	$Grt_{19.8} + Opx_{10} + Cpx_{24.7} + Hbl_{13.5} + Pl_{28} + Ilm_{3.4}$						
СЧ-5/58	1	$Grt + Cpx + Hbl + Pl + Mag + Ilm$	12000	900	-9.9	-12.5	-7.7	-13.6
	2	$Grt_{40} + Cpx_{22.7} + Hbl_{16} + Pl_{18.6} + Ilm_{2.5}$						
39-е	1	$Grt + Opx + Kfs + Pl + Qtz + Mag + Ilm$	6500	710	-13.7	-16.7	-13	-16.7
	2	$Grt_{31.5} + Opx_{15.6} + Kfs_{17.6} + Pl_{0.03} + Qtz_{24.8} + Mag_{9.6} + Ilm_{0.8}$						
136-е	1	$Grt + Opx + Cpx + Hbl + Pl + Qtz + Mag + Ilm$	6000	750	-12.6	-16.1	-12.1	-16.8
	2	$Grt_{6.7} + Opx_{3.1} + Cpx_{1.3} + Hbl_{48.3} + Pl_{37.6} + Qtz_{1.4} + Mag_{0.2} + Ilm_{1.2}$						
А-138	1	$Grt + Opx + Kfs + Bt + Hbl + Pl + Qtz + Ilm + Mag$	6400	740	-13.2	-16.3	-12.5	-16.7
	2	$Grt_{5.1} + Opx_{2.7} + Kfs_{0.1} + Bt_{4.6} + Hbl_{11} + Pl_{31} + Qtz_{44} + Ilm_{3.5} + Mag_{1.2}$						

Примечание.  $\lg f_{O_2}^I$  – фугитивность кислорода модельной минеральной ассоциации адекватной реальной ассоциации в равновесии с внешним флюидом (решение модели, резервуар № 2);  $\lg f_{O_2}^{II}$  – величина фугитивности кислорода внешнего флюида без взаимодействия его с породой в варианте решения (резервуар № 1);  $\lg f_{O_2}^{III}$  – собственная (“intrinsic”) величина фугитивности кислорода породы, рассчитанная при исчезающе малом количестве флюида (резервуар № 2);  $\lg f_{O_2}^{IV}$  – величина фугитивности кислорода флюида в системе С–О–Н в условиях насыщения ее графитом (ССО) при заданных  $P$ - $T$  параметрах; цифры возле индексов минералов – количества минералов (об. %), полученные в модели решения.

происходит потому, что в модели (intrinsic) парагенезис находится в равновесии с пренебрежимо малым количеством флюида, проявляя собственную буферную кислородную емкость. Когда же порода вступает в равновесие с необходимым количеством восстановленного флюида, рождающим реальный парагенезис, последний приобретает более низкий потенциал  $f_{O_2}^I$ . С помощью этого методического приема можно оценить величины вкладов кислородных потенциалов (емкостей) породы и флюида, необходимых для формирования реального равновесия флюид–порода.

Сравнение величин  $f_{O_2}^I$  и  $f_{O_2}^{II}$  для исследуемых образцов позволяет разделить их по окислительно-восстановительной реакции породы на воздействие восстановленного внешнего флюида на две группы. Возникли два варианта модельных решений.

1. Потенциалы кислорода внешнего флюида первого резервуара,  $f_{O_2}^{II}$ , буферятся породой во втором резервуаре при потенциале  $f_{O_2}^I$ . Равновесные величины потенциалов кислорода во втором резервуаре выше, иногда на несколько порядков, величин в первом резервуаре. В этом случае решение модели характеризует режим *инертного* поведения кислорода (обр. СЧ-5/58, 39-е, 136-е, А-138, табл. 3). Такой режим кислорода осуществляется в исследованных метабазитах, в минеральные ассоциации которых входят магнетит и(или) гемойльменит. Появление оксидных минералов в этих породах и их количество (также состав твердых растворов) — это результат приближения к равновесию обоих резервуаров. Оксидные минералы являются признаком преобладания кислородной буферной емкости (buffer capacity) парагенезиса породы над емкостью восстановительного глубинного флюида. Можно предположить, что увеличение массы метаморфизирующего флюида (например, при большей проницаемости породы) может, естественно, изменять состав парагенезиса, перевести режим кислорода во вполне подвижное состояние. При моделировании формального признаком такого перехода можно считать рост железистости силикатов и достижение ее максимума для данного состава породы и также уменьшение количества оксидных минералов вплоть до полного исчезновения. В связи с этим следует упомянуть, что Д.С. Коржинский еще в 1937 г. (Коржинский, 1937) высказал мысль о том, что поведение кислорода при метаморфизме “может быть промежуточным между вполне подвижным и инертным”.

2. Потенциал кислорода внешнего флюида из первого резервуара диктует равный потенциал породе в резервуаре, содержащем породу. Такой режим кислорода оказался типичен для парагенезисов из метапелитов, парагенезисы которых не содержат магнетита и(или) гемойльменита (обр. 10в, 143, 73в, 1159/2-а, 127-г, СЧ-9/129, табл. 3). Эти модельные

решения соответствуют вполне подвижному режиму кислорода, когда восстановительная кислородная емкость флюида при заданных  $P$ - $T$  параметрах в процессе метаморфизма преобладает над емкостью природного парагенезиса. Вполне подвижное поведение кислорода возможно также, когда внутренний потенциал кислорода изначально близок или равен потенциалу внешнего флюида, например в присутствии в составе породы углерода (см. обр. 1159/2-а, табл. 3).

При моделировании “немых” (относительно  $f_{O_2}$ ) пород, не содержащих окисных минералов (обр. 10в, 143, 73в, 127-г, табл. 3), оказалось возможным методом минимизации получить пограничную величину кислородного потенциала (при любой модели внешнего флюида), когда из набора минеральных фаз исчезают (или, наоборот, возникают) магнетит и(или) гемойльменит. Так, например, полная ассоциация в обр. 127-г при  $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $P = 6.8$  кбар не может быть сформирована при  $\lg f_{O_2} = -16$  (содержит магнетит), но образуется при более низкой величине, например  $-18.5$ . В модели решения ассоциация, адекватная природной, возникает при  $-17.5$  (табл. 3). Таким образом, с помощью метода минимизации получаем важную информацию для пород, содержащих “немую” ассоциацию минералов.

Следует обратить внимание на то, что из модельных решений четкой взаимосвязи режима кислорода от  $P$ - $T$  условий, валового содержания в породе железа, соотношений  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и породе/флюид не наблюдается. Это связано с *одновременной* зависимостью буферной емкости парагенезиса как от давления, температуры, фазового состава и состава минералов парагенезиса, так и от количества компонентного состава и  $f_{O_2}$  глубинного флюида, формирующего ассоциацию.

Показательно, что величины потенциала кислорода в метаморфических породах, полученные из хроматографических и электрохимических исследований, близки буферу ССО (Авченко и др., 1998, 2009), и это согласуется с результатами моделирования в отношении оценок окисленности внешнего флюида. Не исключено, что и в региональном плане геохимический профиль внешнего метаморфогенного флюида охотского (и сутамского) комплекса характеризуется восстановительным режимом, согласно величине потенциала кислорода, который близок буферу ССО или более низкому.

## ВЫВОДЫ

1. Методом минимизации термодинамических потенциалов для исследованных пород метаморфических гранулитов (метапелиты метабазиты) установлен двойственный режим поведения кислорода, вполне подвижный или инертный, в зависимости от наличия или отсутствия в парагенезисе магнетита

и(или) гемоильменита. Сделан вывод, что режим кислорода природного парагенезиса определяется степенью полного или частичного выравнивания потенциала кислорода между глубинным восстановленным флюидом и породой согласно их кислородной емкости.

2. Полученные результаты означают, что определяемые с помощью фазового соответствия величины потенциалов кислорода в природных ассоциациях гранулитов, содержащих *Mag*, *Ilm*, т.е. кристаллизующихся в инертном режиме кислорода, могут соответствовать локальному флюиду, равновесному парагенезису, но не внешнему (региональному).

3. Методом минимизации для метаморфических пород, не содержащих в ассоциации оксидных минералов, возможна оценка верхней границы величины потенциала кислорода “немного” минерально-го парагенезиса.

*Благодарности.* Авторы выражают благодарность О.В. Авченко (ДВГИ РАН) за предоставленные материалы и О.Г. Сафонову (ИЭМ РАН) за ценные замечания и редакцию настоящей работы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН № 09-11-СУ-08-003 (№ 20) и РФФИ № 08-05-00106-а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авченко О.В.* Петрология охотского метаморфического комплекса. М.: Наука, 1977. 97 с.
- Авченко О.В.* Петрогенетическая информативность гранатов метаморфических пород. М.: Наука, 1982. 103 с.
- Авченко О.В.* Минеральные равновесия в метаморфических породах и проблемы геобаротермометрии. М.: Наука, 1990. 181 с.
- Авченко О.В., Чудненко К.В.* Физико-химическое моделирование минеральных ассоциаций в метаморфических породах // Докл. АН. 2005. Т. 401. № 3. С. 378–383.
- Авченко О.В., Александров И.А., Худоложкин В.О., Мишкин М.А.* Флюидный режим метаморфизма амфиболитовой фации Джугджуро-Становой зоны складчатой области (Дальний Восток) // Тихоокеанская геология. 2009. Т. 28. № 4. С. 3–15.
- Авченко О.В., Чудненко К.В., Александров И.А.* Основы физико-химического моделирования минеральных систем. М.: Наука, 2010. 229 с.
- Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 246 с.
- Коржинский Д.С.* Зависимость минералообразования от глубины // Записки ВМО. 1937. Ч. LXVI. № 2. С. 369–384.
- Коржинский Д.С.* Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири. М.: Изд. АН СССР (Труды ИГН АН СССР), 1945. Вып. 61. 112 с.
- Коржинский Д.С.* Кислотно-основное взаимодействие в минералообразующих системах. Избранные труды. М.: Наука, 1994. 221 с.
- Перчук Л.Л.* Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 317 с.
- Перчук Л.Л.* Эволюция метаморфизма // Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986. 151–174 с.
- Перчук Л.Л., Рябчиков И.Л.* Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Наука, 1976. 287 с.
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Ленинград: Химия, 1982. 591 с.
- Фонарев В.И.* Минеральные равновесия железистых формаций докембрия. М.: Наука, 1987. 285 с.
- Худоложкин В.О.* К проблеме количественной оценки состава флюида в условиях метаморфизма // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 26. № 3. С. 106–117.
- Чудненко К.В.* Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. Иркутск: Институт геохимии им. А.П. Виноградова, 2007. 54 с.
- Avchenko O.V., Khudolozhkin V.O., Konovalova N.P., Barinov N.N.* Carbon-rich reduced fluids of the Sutam metamorphic complex // *Geochem. Int.* 1998. V. 36. P. 742–751.
- Dachs E.* PET: Petrological elementary tools for mathematics // *Computers and Geosciences.* 1998. V. 24/3. P. 219–235.
- Frost B.R.* Contact metamorphic effects of the Stillwater Complex, Montana the concordant iron formation: a discussion of the role of buffering metamorphism of iron-formation // *Amer. Mineral.* 1982. V. 67. P. 142–148.
- Holland T.J.B., Powell R.* An enlarged and updated internally consistent thermodynamic data set with uncertainties and correlations: the system  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2-O_2$  // *J. Metamorphic Geology.* 1990. V. 8. P. 89–124.
- Labotka T.C., Vaniman D.T., Papike J.J.* Contact metamorphic effects of the Still-water Complex, Montana, the concordant iron formation: a reply to the role of buffering in metamorphism of iron-formation // *Amer. Mineral.* 1982. V. 67. P. 149–152.
- Perchuk L.L.* Gas-mineral equilibria and possible geochemical model of the earth's interior // *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* 1976. V. 13. № 3. P. 232–239.
- Perchuk L.L.* Thermodynamic control of metamorphic processes // *Energetics of geological processes.* New York–Heidelberg–Berlin: Springer-Verlag, 1977. P. 285–352.