

УДК 553.22/23:550.89:549.07

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИМЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ НА КОНТАКТЕ КАЛЬЦИТА И СЕРПЕНТИНА В УСЛОВИЯХ МЕТАМОРФИЗМА ПОРОД ПРИ $T = 500^{\circ}\text{C}$ И $P = 200$ МПа

© 2002 г. Г. Ю. Шведенков, Н. А. Брыксина, академик В. В. Ревердатто

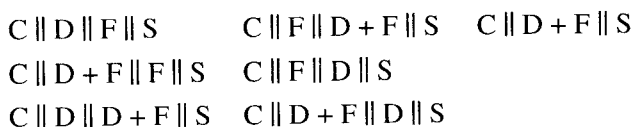
Поступило 01.07.2002 г.

Мы продолжили исследования по моделированию диффузионной метасоматической зональности в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ для условий, приближающихся к таковым в природе. Ранее нами была выполнена серия экспериментов для воспроизведения биметасоматической зональности на контакте кварца и доломита с целью определения реальных коэффициентов диффузии Ca и Mg в малопроницаемых горных породах [1]. В данном сообщении мы представляем результаты экспериментального и теоретического моделирования зональности в образце породы (офикальците) на контакте кальцита и серпентина.

Эксперименты выполнены с использованием специальной установки, описанной ранее [1]. Чтобы обеспечить только диффузионный массоперенос, цилиндры породы, выпиленные поперек контакта кальцита с серпентином, диаметром 5 мм и высотой 8 мм опрессовывались в заваренной золотой ампуле под давлением 400 атм; после этого ампула прокалывалась и заваривалась в платиновую – большего диаметра, в которую добавлялись оксалат серебра и вода, чтобы создать водно-углекислый флюид. Длительность экспериментов при $T = 500^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{общ}} = 200$ МПа составляла 124 суток. Летучесть кислорода контролировалась никель-бунзенитовым буфером. Условия эксперимента позволили сохранить текстуру и структуру консолидированных образцов с возникшей метасоматической зональностью. Исходные мольные доли диоксида углерода во флюиде, равные 0.2 и 0.4 в разных экспериментах, уменьшились соответственно до величин 10^{-3} и 0.02 из-за значительного количества воды, выделившейся при дегидратации

серпентина. При этом влияния X_{CO_2} на результаты эксперимента не обнаружено. Минеральная зональность исследовалась с помощью электронной сканирующей микроскопии, рентгеновского фазового анализа и микрозонда. Было установлено, что в ходе эксперимента между кальцитом (C) и серпентином (S) возникли две зоны: диопсидовая (D) и диопсид-форстеритовая (D + F). Ширина этих зон соответственно составила 600 и 800 ± 20 мкм.

Теоретический анализ зональности возможен на базе термодинамики необратимых процессов в рамках модели диффузионного метасоматоза Коржинского–Фишера–Джостена [2–5]. Существенное развитие этой модели сделано в работах [6–15]. Новообразованные фазы на контакте реагирующих сред должны образовывать одно- или двухслойные минеральные последовательности. Для трехкомпонентной системы $\text{CaO}(c)-\text{MgO}(m)-\text{SiO}_2(s)$, содержащей две новообразованные фазы и состоящей из одного или двух слоев, возможны следующие сочетания [6, 11]:



Выберем из них единственную последовательность, отвечающую экстремальному принципу [6, 11].

Химический состав минералов выражается через химический состав реагирующих веществ по формуле

$$A = N^T a,$$

где $A = \{C, D, F, S\}$, $a = \{c, m, s\}$,

$$N = \begin{pmatrix} \text{C} & \text{D} & \text{F} & \text{S} \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \\ 0 & 2 & 1 & 2 \end{pmatrix}.$$

Стехиометрические коэффициенты одной независимой реакции равны

$$M = \{-1, 1, 4, -3\},$$

т.е. $1C + 3S = 1D + 4F$.

Рассмотрим ассоциацию $C \parallel D \parallel F \parallel S$ и пронумеруем границы слева направо. Обозначим через V_{ki} – скорость образования i -го минерала на k -й границе. Согласно теории, изложенной в [6, 11], скорости образования минералов C, D, F и S будут равны:

$$V_{1C} = -1, \quad V_{1D} = \frac{\frac{1}{L_c}}{\frac{1}{L_c} + \frac{1}{L_m} + 4},$$

$$V_{2D} = \frac{\frac{1}{L_m} + 4}{\frac{1}{L_c} + \frac{1}{L_m} + 4},$$

$$V_{2F} = -\frac{2\left(\frac{1}{L_m} + 1\right)}{\frac{4}{L_m} + 1}, \quad V_{3F} = \frac{6\left(\frac{3}{L_m} + 1\right)}{\frac{4}{L_m} + 1}, \quad V_{3S} = -3.$$

где $L_c = \frac{L_{CaOCaO}}{L_{SiO_2SiO_2}}$, $L_m = \frac{L_{MgOMgO}}{L_{SiO_2SiO_2}}$, а L_{CaOCaO} , L_{MgOMgO} ,

$L_{SiO_2SiO_2}$ – коэффициенты Онсагера. Исходя из полученных скоростей, заключаем, что первый слой в рассматриваемой зональности растет на обеих границах, а второй слой растет только справа, а слева – утоняется (“тает”). Проверка условия существования первого и второго слоев [6, 11] дает, что данная ассоциация существует во всей области параметров L_c и L_m . По критерию термодинамической устойчивости [6], свободная энергия (G_{ik}) i -го минерала, присутствующего в k -м слое, должна быть меньше или равна свободной энергии этого минерала (G_{if}) в равновесном флюиде:

$$G_{ik} \leq G_{if} = N^T \bar{\mu}_k,$$

то есть

$$\frac{dG_{if}}{dx} \geq 0,$$

где x – координата поперек зональности. Другими словами, это означает, что функция $N^T \bar{\mu}_k$ не должна убывать по направлению от слоя, не содержащего i -й минерал, к слою, содержащему i -й минерал. Проведенные численные расчеты этой функции по всем минералам показали, что для такой зональности критерий устойчивости не выполняется.

Рассматривая ассоциацию $C \parallel D + F \parallel S$, получили следующие выражения для скоростей образования минералов на первой и второй границах:

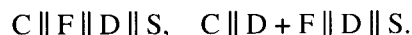
$$V_{1C} = -1, \quad V_{1D} = \frac{\frac{1}{L_c} \left(\frac{4}{L_m} + 1 \right)}{\frac{4}{L_c L_m} + \frac{1}{L_c} + \frac{9}{L_m}},$$

$$V_{1F} = -\frac{\frac{2}{L_c} \left(\frac{1}{L_m} + 1 \right)}{\frac{4}{L_c L_m} + \frac{1}{L_c} + \frac{9}{L_m}},$$

$$V_{2D} = \frac{\frac{9}{L_m}}{\frac{4}{L_c L_m} + \frac{1}{L_c} + \frac{9}{L_m}},$$

$$V_{2F} = \frac{6 \left(\frac{3}{L_c L_m} + \frac{1}{L_c} + \frac{6}{L_m} \right)}{\frac{4}{L_c L_m} + \frac{1}{L_c} + \frac{9}{L_m}}, \quad V_{1S} = -3.$$

При любых значениях коэффициентов Онсагера $V_{1D} > 0$, а $V_{1F} < 0$. Поскольку скорости образования двух минералов на одной границе не могут быть разных знаков, то данную ассоциацию надо исключить из рассмотрения. Аналогичной проверке были подвергнуты последовательности



Все они также были отвергнуты из-за нарушения необходимых условий существования зональности [6].

Исследуем последовательности слоев $C \parallel D \parallel D + F \parallel S$. Обозначая через $W_{ki}^{на}$ скорость образования i -го минерала на левой границе k -го слоя, а через $W_{ki}^{пп}$ – скорость образования i -го минерала

на правой границе k -го слоя, получаем для них выражения

$$W_{1D}^{лев} = \frac{1}{L_c} \left(\frac{1}{L_c} + \frac{1}{L_m} + 4 \right)$$

$$W_{1D}^{пр} =$$

$$= \frac{\frac{1}{L_c} \left(\frac{1}{L_m} + 1 \right) \left(\frac{12}{L_m^2 L_c} + \frac{19}{L_m L_c} + \frac{27}{L_m^2} + \frac{36}{L_m} + \frac{4}{L_c} \right)}{\left(\frac{4}{L_c L_m} + \frac{1}{L_c} + \frac{9}{L_m} \right) \left(\frac{1}{L_c} + \frac{1}{L_m} + 4 \right) \left(\frac{3}{L_c L_m} + \frac{1}{L_c} + \frac{6}{L_m} \right)}$$

$$W_{2D}^{лев} = - \frac{\frac{3}{L_c L_m} \left(\frac{1}{L_m} + 1 \right)}{\left(\frac{4}{L_c L_m} + \frac{1}{L_c} + \frac{9}{L_m} \right) \left(\frac{3}{L_c L_m} + \frac{1}{L_c} + \frac{6}{L_m} \right)}$$

$$W_{2F}^{лев} = - \frac{\frac{2}{L_c} \left(\frac{1}{L_m} + 1 \right)}{\left(\frac{4}{L_c L_m} + \frac{1}{L_c} + \frac{9}{L_m} \right)}$$

$$W_{2D}^{пр} = \frac{\frac{9}{L_m}}{\left(\frac{4}{L_c L_m} + \frac{1}{L_c} + \frac{9}{L_m} \right)}$$

$$W_{2F}^{пр} = \frac{6 \left(\frac{3}{L_m L_c} + \frac{6}{L_m} + \frac{1}{L_c} \right)}{\left(\frac{4}{L_c L_m} + \frac{1}{L_c} + \frac{9}{L_m} \right)}$$

Поскольку $W_{ki}^{лев, пр}$ – одного знака для любого k , и скорости образования первого и второго слоя не отрицательны, то все необходимые условия для существования этой последовательности выполнены при любых значениях параметров Онсагера. Кроме того, для этой последовательности выполнен также и критерий устойчивости [6, 11]. Из табл. 1, где приведены результаты расчетов функции G'_{if} для $L_c = 1$ и $L_m = 1$, видно, что функция $N^T \bar{\mu}_k$ не убывает по направлению от слоя, не содержащего i -й минерал, к слою, содержащему i -й минерал, т.е. последовательность C || D || D + F || S

Таблица 1. Значения dG_{if}/dx для последовательности слоев C||D||D + F||S при $L_s = L_m = L_c = 1$

C	D	F	S	k
-0.833	0	0.667	1.167	1
-0.643	0	0	0.214	2

Примечание. Здесь и в табл. 2: G_{if} – свободная энергия i -го минерала ($i = C, D, F, S$) во флюиде; x – координата вкrest зональности, k – номер слоя.

Таблица 2. Значения dG_{if}/dx для последовательности слоев C||D||F||S при $L_s = L_m = L_c = 1$

C	D	F	S	k
-0.833	0	0.667	1.167	1
0	1.8	0	0.6	2

термодинамически устойчива во всем интервале величин коэффициентов Онсагера. В табл. 2 для сравнения приведены аналогичные расчеты для последовательности C || D || F || S, которые свидетельствуют, что критерий устойчивости здесь нарушен.

Итак, из возможных последовательностей, существующих при любых значениях коэффициентов Онсагера, критерию стабильности, описанному в работах [6, 11], удовлетворяет только одна: C || D || D + F || S; именно она получена экспериментально.

Касаясь результатов экспериментов, отметим, что на границе кальцита и диопсида, т.е. на фронте реакции с выделением углекислого флюида, имеется явное разуплотнение вещества. Здесь возникают веретенovidные трещинки (по-видимому, как следствие концентрации дефектов и дислокаций в кристаллах), где растут более крупные зерна диопсида. Тем не менее использование рентгеновского дифрактометра фирмы “Bruker D8 GADDS” для сканирования поверхности образца (по площади диаметром ~1 мм) дало возможность установить, что граница зоны (при интегрировании рефлексов с шагом 0.02° по углу отражения 2θ) определяется резко, в интервале 20 мкм (рис. 1).

Общая ширина зональности и известная длительность эксперимента позволяют оценить характеристический коэффициент диффузии $D^* = x^2/t$, где x – суммарная мощность, м, а t – время, с. Оказалось, что для MgO $D^* \approx 1.8 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. Это

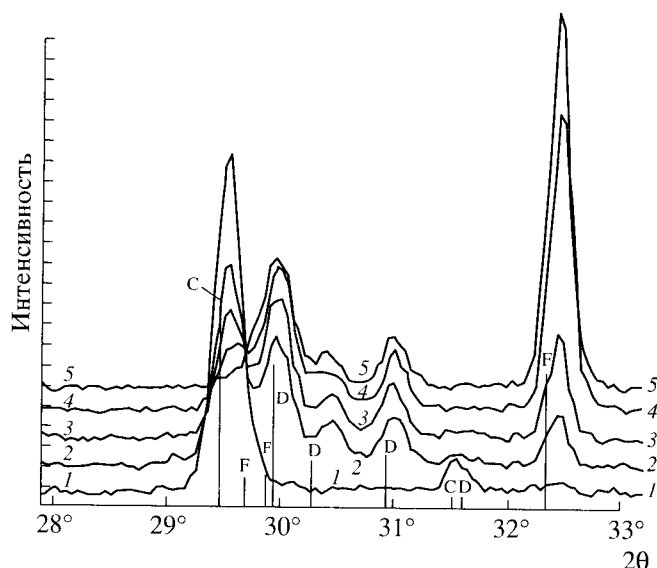


Рис. 1. Сводная рентгеновская дифрактограмма, снятая с поверхности образца после эксперимента. Местоположение центров областей съемки (фреймов): 1 – граница D || C, 2 – 10 мкм до границы D || C, 3 – 10 мкм после границы D + F || D, 4 – граница D + F || D, 5 – 10 мкм до оптической границы D + F || D. Интенсивности – в условных единицах. Вертикальными штрихами показано положение эталонных рефлексов диопсида (D), форстерита (F) и кальцита (C). Время экспозиции одного фрейма – 200 с. Использовался $\text{CuK}\alpha$ -антикатод. Аналитик Т.Н. Дребушак.

существенно выше, чем при воспроизведении би-метасоматической зональности на контакте кварца и доломита для MgO ($D^* = 2.6\text{--}3.8 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ [1]) с использованием той же методики и экспериментальной техники, и, по-видимому, может быть объяснено повышенной мольной долей воды во флюиде.

Единичный мольный объем (в пересчете на 24 атома кислорода) диопсида приблизительно равен $2.64 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Если допустить отсюда, что на внешней границе зональности концентрация MgO (Ψ) при диффузии приближалась к таковой в диопсиде, то она, по-видимому, не превышала $0.1 \cdot 10^4 \text{ моль}/\text{м}^3$. Принимая RT (где R – газовая постоянная) при 500°C равным $6.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и используя соотношение $D^* = L_{ii} \cdot RT/\Psi_i$ для компонента i [5, 11, 13], представляется возможным получить верхний предел коэффициента диффузии Онсагера $L_{\text{MgOMgO}} \leq 3 \cdot 10^{-11} \text{ моль}^2 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{кДж}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для условий умеренного метаморфизма. Рассуждая аналогичным образом и используя D^* для MgO при 600°C и $P_{\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2} = 200 \text{ МПа}$ из работы [1], получаем $L_{\text{MgOMgO}} \approx 10^{-14} \text{ моль}^2 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{кДж}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Эти

оценки D^* и коэффициента диффузии Онсагера существенно больше тех, что определены для MgO посредством теоретического моделирования при образовании коронитов в гранатовых гранулитах Сибири [13]: $D^* = 5 \cdot 10^{-20}\text{--}9 \cdot 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$ и $L_{ii} = 3 \cdot 10^{-17}\text{--}2 \cdot 10^{-19} \text{ моль}^2 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{кДж}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

З а к л ю ч е н и е. Экспериментальные и теоретические исследования показали, что при умеренных PT -параметрах на контакте кальцита с серпентином возникает единственная диффузионно-метасоматическая зональная минеральная последовательность, отвечающая экстремальному принципу и существующая при любых значениях коэффициентов Онсагера: $S \parallel F + D \parallel D \parallel C$. С использованием известных ширины зональности и длительности эксперимента вычислен характеристический коэффициент диффузии D^* для MgO, приблизительно равный $1.8 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, а также определен верхний предел коэффициента диффузии Онсагера $L_{\text{MgOMgO}} \leq 3 \cdot 10^{-11} \text{ моль}^2 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{кДж}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для метаморфизма. Сравнение полученных результатов с оценками D^* и L_{ii} для MgO в коронитах из гранатовых гранулитов позволяет сделать вывод, что массоперенос в карбонатных породах при метаморфизме осуществлялся значительно быстрее, чем в метапелитах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 00-05-65428, 00-05-65386 и 02-05-64042) и Новосибирского государственного университета (грант УР 09.01.037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шведенков Г.Ю., Колобов В.Ю., Ревердатто В.В., Шеплев В.С. // ДАН. 1996. Т. 348. № 2. С. 240–244.
2. Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. 105 с.
3. Fisher G.W. // Amer. J. Sci. 1973. V. 273. P. 897–924.
4. Joesten R. // Geochim. et cosmochim. acta. 1977. V. 41. P. 649–670.
5. Joesten R., Fisher G. // Geol. Soc. Amer. Bull. 1988. V. 100. P. 714–732.
6. Шеплев В.С., Колобов В.Ю., Кузнецова Р.П., Ревердатто В.В. // Геология и геофизика. 1991. № 12. С. 3–17.
7. Шеплев В.С., Кузнецова Р.П., Колобов В.Ю. // Геология и геофизика. 1992. № 2. С. 84–93.
8. Шеплев В.С., Кузнецова Р.П., Колобов В.Ю. // Геология и геофизика. 1992. № 6. С. 49–57.
9. Кузнецова Р.П., Шеплев В.С., Колобов В.Ю. // Геология и геофизика. 1992. № 9. С. 52–61.

10. Кузнецова Р.П., Колобов В.Ю., Шеплев В.С. // Геология и геофизика. 1994. № 10. С. 105–115.
11. Ashworth J.R., Sheplev V.S. // Geochim. et cosmochim. acta. 1997. V. 61. P. 3671–3689.
12. Sheplev V.S., Kolobov V.Yu., Kuznetsova R.P. In: Theophrastus' Contribution to Advanced Studies in Geology. Athens: Theophrastus Publ. and Proprietary, 1998. V. 2. P. 223–247.
13. Ashworth J.R., Sheplev V.S., Bryxina N.A. et al. // J. Metamorph. Geol. 1998. V. 16. P. 231–246.
14. Шеплев В.С., Реввердаммо В.В. // ДАН. 1998. Т. 361. № 3. С. 392–396.
15. Ashworth J.R., Sheplev V.S., Khlestov V.V., Ananyev V.A. // Eur. J. Miner. 2001. V.13. P. 1153–1161.