

Решение проблем петрологии метаморфических пород с использованием программного комплекса “Селектор”

О. В. Авченко,¹ К. В. Чудненко,² И. А. Александров,¹ В. О. Худоложкин,¹ и О. И. Шарова¹

Получено 30 сентября 2010; опубликовано 15 ноября 2010.

В статье рассматриваются итоги применения метода выпуклого программирования на программном комплексе “Селектор” к решению проблем петрологии метаморфических пород. Указывается, что этот метод способен решать задачи петрологии, недоступные методу стехиометрического формализма. Уникальность данного подхода в особенности проявляется в решении разнообразных задач, лежащих в области моделирования взаимодействия флюида (газа, электролита) с горной породой. Рассматривается решение трех проблем петрологии метаморфических пород – оценка окислительного потенциала безмагнетитовых минеральных ассоциаций, анализ флюидного режима метаморфизма в отношении “инертности”, “вполне подвижности” флюидных компонентов и проблема эволюции данного минерального парагенезиса в зависимости от PT -условий и флюидного режима. Установлена повышенная восстановленность безмагнетитовых минеральных ассоциаций (буфер ССО и ниже). Показано, что принятое в петрологических работах положение о “вполне подвижном” поведении углекислоты может не выдерживаться для известково-силикатных пород, в которых намечается “инертное” поведение углекислоты. На примере моделирования реальной минеральной ассоциации рассмотрена эволюция минерального парагенезиса метабазитовой породы в зависимости от изменения PT -условий и флюидного режима и оценен предел устойчивости плагиоклаза для этих пород величиной в 11–12 кбар по давлению, при температуре 800–900°C. Эта оценка давления, отвечает, вероятно, максимально возможной величине давления в гранулитовых комплексах Алданского щита. **КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** Петрологии метаморфических пород; метод выпуклого программирования; программный комплекс “Селектор”; моделирование; минеральная ассоциация.

Ссылка: Авченко, О. В., К. В. Чудненко, И. А. Александров, В. О. Худоложкин, и О. И. Шарова (2010), Решение проблем петрологии метаморфических пород с использованием программного комплекса “Селектор”, *Вестник ОНЗ РАН*, 2, NZ11002, doi:10.2205/2010NZ000065.

Введение

В последние годы ряд петрологических исследований метаморфических пород осуществляется на основе моделирования с помощью известных программных комплексов [*de Capitani and Brown*, 1987; *Connolly*, 1990; *Powell and Holland*, 2001]. Модели строятся, как правило, с использованием различных согласованных термодинамических баз данных и с учетом неидеальности твердых растворов, что позволяет добиваться во многих случаях хо-

рошего соответствия расчетных решений с наблюдаемыми минеральными ассоциациями. Важным достоинством вышеперечисленных программных комплексов (ПК) является использование метода “псевдосекций”, на основе которых расчетные данные выносятся на $P - T$ диаграмму, что позволяет наглядно продемонстрировать поля стабильности того или иного парагенезиса, изоплеты ключевых компонентов в минералах. По сути, данный вид графики пришел на смену классическим фазовым диаграммам. При этом перечисленные выше программы изначально создавались и развивались как вычислительные инструменты, ориентированные на проведение петрологических исследований, поэтому основной упор в них делался именно на точности и полноте расчета равновесных минеральных ассоциаций.

В случае применения ПК “Селектор” [*Карпов*, 1981; *Чудненко*, 2010; *Карпов et al.*, 1997] в петрологических исследованиях вектор развития имел несколько иное на-

¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия

кислоты, графит и некоторые количества CO , H_2 и CH_4 . Восстановленный флюид поступает затем во второй резервуар, где находится наша порода в виде мольных количеств компонентов – SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O . В ходе моделирования параметры $P-T$, состав и количество поступающего флюида изменяются таким образом, чтобы на выходе во втором резервуаре получить минеральный парагенезис, набор минералов в котором и состав сосуществующих в нем минералов, отвечал бы практически в точности реально наблюдаемому минеральному парагенезису.

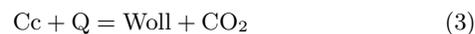
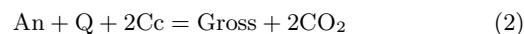
Если в ходе моделирования в первый резервуар поместить небольшое количество флюида, то минеральный парагенезис, образующийся во втором резервуаре, буферит состав флюида, а во всех модельных решениях присутствует магнетит, окисленный ильменит или даже гематит, причем состав железомagneзиальных силикатов обладает пониженной железистостью, сравнительно с наблюдаемой в реальности. Постепенное повышение количества восстановленного флюида, поступающего из первого резервуара во второй, приводит к уменьшению количества магнетита (растворению его в силикатах), восстановлению ильменита и повышению железистости минералов. Далее в модели фиксируется момент полного исчезновения из решения магнетита. Это и есть величина окислительного потенциала безмагнетитового минерального парагенезиса. Верификацией полученного решения является совпадение расчетного минерального парагенезиса с реально наблюдаемым. Кроме того, должны совпадать рассчитанные и наблюдаемые параметры состава минералов (железистость, кальциевость и т.д.). Для получения такого решения приходится иногда менять не только количество восстановленного флюида, но и соотношение в нем воды и углекислоты, что приводит к изменению количественных соотношений между минералами и также влияет на их состав.

Таким образом, с помощью изменения состава и количества флюида, поступающего во второй резервуар, и постепенного повышения степени восстановленности модельной системы, мы смогли приблизиться к реальному составу минералов в наблюдаемых парагенезисах и однозначно определить величину окислительного потенциала в различных безмагнетитовых и магнетитосодержащих минеральных ассоциациях. Установлено [Авченко и др., 2007], что безмагнетитовые минеральные ассоциации в гранулитовых комплексах в большинстве своем характеризуются высокой восстановленностью, (буфер SSO и даже ниже), что, вероятно, доказывает инфильтрацию в них восстановленного флюида.

Об инертном поведении углекислоты при метаморфизме

Парциальное давление CO_2 во флюиде можно определить по кальцитсодержащим парагенезисам, развитым в известково-силикатных породах. Если, например, в известково-силикатных метаморфических породах на-

блюдается парагенезис граната, плагиоклаза, кварца и кальцита или кальцита, кварца и волластонита, то по термодинамическим уравнениям для минеральных соотношений:



и известным составам минералов возможно определить парциальное давление CO_2 во флюиде. Однако, возникает вопрос – к какому флюиду относится полученная оценка давления CO_2 : к “внутреннему” (локальному) флюиду, потенциал которого задается (буферится) собственным химическим составом известково-силикатной породы (минеральными реакциями типа 1, 2), или к “внешнему” (региональному) флюиду, поступающему в процессе метаморфизма во вмещающие породы извне, и который, наоборот, задает состав минеральной ассоциации? Согласно основам физико-химического анализа парагенезисов минералов [Коржинский, 1973] первый случай характеризует “инертное” поведение CO_2 , тогда как второй – “вполне подвижное”. Обычно принимается, что CO_2 при метаморфизме “вполне подвижен” [Маражушев, 1973], а это означает, что активность CO_2 , вычисляемую по реакциям типа 1, 2, следует всегда относить к “внешнему” флюиду. Однако, с помощью моделирования на ПК “Селектор”, при условии построения многорезервуарных (в самом простейшем случае двухрезервуарных) моделей, можно разобраться в сложных вопросах “вполне подвижного” или “инертного” поведения компонентов флюида и увидеть, что в природе случаи буферирования минеральными ассоциациями потенциала CO_2 отнюдь не столь редки, как это принято считать.

Обратимся вначале к конкретному примеру модели с парагенезисом кальцит-волластонит-кварц. На ПК “Селектор” нами была выполнена модель из двух резервуаров. В первый резервуар помещалось определенное количество флюида определенного состава, который затем поступал во второй резервуар, где находилась минеральная ассоциация кальцит-волластонит-кварц. Во втором резервуаре проходила реакция поступившего флюида с минеральной ассоциацией, что приводило к изменениям состава этого флюида и первоначальных количеств минералов в ассоциации. Флюид первого резервуара представлял собой как бы “внешний флюид”, который в процессе инфильтрации поступал в известково-силикатные горные породы. В одном варианте решения в первом резервуаре задавался преимущественно углекислотный флюид, а в другом варианте – водный. Из результатов расчетов видна резкая инверсия состава флюида первого резервуара при поступлении его во второй резервуар (Табл. 1). Существенно углекислый флюид первого резервуара значительно обогащается H_2O во втором резервуаре в первом варианте решения и, наоборот, водный флюид первого резервуара обогащается компонентом CO_2 во втором варианте решения. В то же время парциальное давление углекислоты во втором резервуаре в обоих вариантах решения остается фиксированным и резко отличным

Табл. 1. Буферирование углекислого и водного флюида (резервуар I) минеральной ассоциацией кальцит + волластонит + кварц (резервуар II)

P_n , бар	T , °C	Углекислый флюид				Водный флюид			
		I резервуар		II резервуар		I резервуар		II резервуар	
		P_{CO_2}	P_{H_2O}	P_{CO_2}	P_{H_2O}	P_{CO_2}	P_{H_2O}	P_{CO_2}	P_{H_2O}
2000	550	1830	167	360	1620	61	1905	360	1612
3000	600	2740	250	646	2320	91	2850	646	2312
4000	650	3640	330	1074	2860	122	3805	1074	2870
5000	700	4540	417	1850	3045	153	4751	1850	3080

Соотношение флюид/порода до реакции флюида с породой составляло 1 : 7 по весу.

от парциального давления углекислоты первого резервуара (Табл. 1). Это и свидетельствует о том, что потенциал CO_2 флюида в данных примерах во втором резервуаре определялся внутренней реакцией, проходящей между флюидом и минеральной ассоциацией и не задавался “внешним” флюидом. Вполне очевидно, что поведение компонента CO_2 при формировании парагенезиса $Cs + Q + Woll$ в данном примере “инертно”. В петрологических работах, однако, принимается всегда “вполне подвижное” поведение углекислоты. Рассмотрим три примера, взятых из опубликованных петрологических работ, когда поведение углекислоты считалось “вполне подвижным”, тогда как на самом деле оно, видимо, было “инертным”.

Первый пример мы взяли из работы [Граменицкий и др. 2000]. Эти авторы детально изучили парагенезис $Cs-Woll-Q-Gf$ в метаморфических породах Ханкайского массива, и методом хроматографического анализа флюидных включений из кварца получили следующие значения мольных компонентов флюида: CO_2 : 0,215, CO : 0,00, CH_4 : 0,001; H_2 : 0,000, H_2O : 0,741. Условия P и T составили 3,5 кбар и 620°C. При расчете на ПК “Селектор” для этих PT -условий газ, равновесный с парагенезисом $Cs-Woll-Q-Gf$, в случае “инертного” поведения углекислоты имеет следующий состав (в мольных долях): CO_2 : 0,226, CO : 0,002, CH_4 : 0,03; H_2 : 0,004, H_2O : 0,734. Совпадение состава газа газовой-жидких включений, с рассчитанным по “Селектору”, вполне очевидно, откуда и следует “инертное” поведение CO_2 . Следовательно, состав газа газовой-жидких включений из кварца в парагенезисе $Cs-Woll-Q-Gf$ отнюдь не характеризует состав регионального метаморфогенного флюида, а относится только к составу данного конкретного слоя, где наблюдался этот парагенезис. Состав же “внешнего” регионального метаморфогенного флюида в отношении величины P_{CO_2} остался, по сути дела, неизвестным.

Второй пример касается одной работы Л. Л. Перчука [Perchuk, 1976], где по реакциям типа 1–2 рассчитывалось давление углекислоты и постулировалось, что эти оценки характеризуют состав регионального метаморфоген-

ного флюида. Вопрос о возможном “инертном” поведении CO_2 не обсуждался. На графике (Рис. 1) показаны данные Л. Л. Перчука [Perchuk, 1976], из которых видно закономерное возрастание парциального давления углекислоты с возрастанием давления (глубинности) метаморфизма. Мы построили модель с буферированием состава флюида минеральной ассоциацией $Cs-Woll-Q-Gf$ и

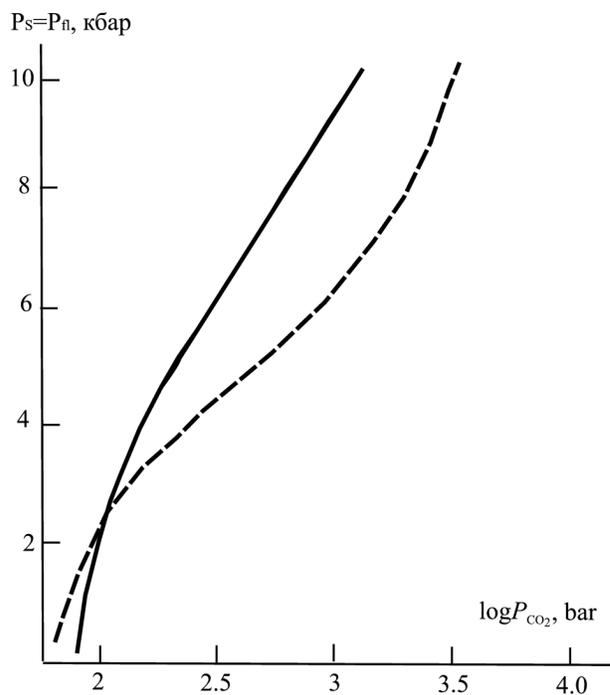


Рис. 1. Режим CO_2 при метаморфизме по данным [Перчук, 1976] (сплошная линия) и величина P_{CO_2} в равновесии кальцит-волластонит-кварц, (пунктирная кривая), рассчитанная при условии инертного поведения CO_2 во флюиде (или при условии буферирования равновесием кальцит-волластонит-кварц состава флюида).

рассчитали парциальное давление углекислоты во флюиде вдоль P - T -тренда, который Л. Л. Перчук в своей работе [Perchuk, 1976]. Как видно, из сопоставления наших данных и данных Л. Л. Перчука (Рис. 1) можно вполне полагать, что поведение CO_2 в метаморфогенном флюиде было на самом деле “инертным”, поскольку ход нашей зависимости P_{CO_2} от давления в целом полностью подобен зависимости Л. Л. Перчука. Таким образом, вопрос о региональных зависимостях состава “внешнего” метаморфогенного флюида от давления остается, видимо, на самом деле открытым.

Наконец, подробный и тщательный анализ одной нашей работы [Козырева и др., 1985], проведенный в работе [Авченко, 2009], показал, что “вполне подвижное” поведение CO_2 , постулированное в этой работе [Козырева и др., 1985], является на самом деле “инертным”. С помощью построения многорезервуарной модели [Авченко, 2009] нам удалось показать, что повышенное давление CO_2 , установленное в работе [Козырева и др., 1985], относится только к локальному слою известково-силикатной породы с наблюдаемым минеральным парагенезисом, по которому проводилась оценка P_{CO_2} , но не к составу регионального метаморфогенного флюида. В работе [Козырева и др., 1985] изучался становой метаморфический комплекс, развитый на юге Алдано-Станового щита и считалось, что высокое P_{CO_2} является характерной петрологической особенностью состава флюида этого комплекса. Дальнейшее изучение, проведенное разными методами, показало, однако, что состав флюида этого комплекса мог быть в региональном плане скорее водным, чем объясняется широчайшее развитие амфибол-биотитовых и амфиболовых парагенезисов в этом комплексе и высокотемпературное положение равновесия – $\text{Mus} + \text{Q} = \text{Sill} + \text{Kfs} + \text{H}_2\text{O}$ [Авченко и др., 2009a]. Надо подчеркнуть, что “инертное” поведение CO_2 во флюиде, как показывают наши исследования, устанавливается в известково-силикатных и карбонатных породах, что, в принципе не удивительно, поскольку в этих породах содержатся огромные количества захороненной CO_2 в карбонатах. Но парадокс термодинамического расчета величины P_{CO_2} в настоящее время состоит в том, что строю выполнить этот расчет можно в кальцит(доломит)-содержащих равновесиях, т.е. в известково-силикатных породах. А принципиальная сторона этого вопроса состоит в том, что при “инертном поведении” CO_2 вычисленная величина парциального давления углекислоты относится только к конкретному локальному слою известково-силикатной породы, где наблюдается данный кальцит(доломит)-содержащий парагенезис, но не к величине парциального давления углекислоты регионального метаморфогенного флюида. Чтобы выйти на состав регионального метаморфогенного флюида, необходимо проводить расчеты величины CO_2 , например, по кордиеритсодержащим равновесиям или другим некарбонатным минералам, в состав которых входят заметные количества CO_2 . Большую помощь в решении этого вопроса могут оказать также наблюдения за минералогической зональностью, развивающейся в известково-силикатных породах в связи с инфильтрацией в них регионального метаморфогенного флюида.

Анализ эволюции минеральных ассоциаций с изменением $P - T$ и флюидного режима метаморфизма

При помощи ПК “Селектор” можно выполнить анализ эволюции состава минеральной ассоциации в связи с изменением $P - T$ и флюидного режима метаморфизма. Рассмотрим, к примеру, эволюцию состава одного метабазита (обр. А-33) из охотского гранулитового метаморфического комплекса, детальная петрологическая и геологическая характеристика которого приводится в работах [Авченко, 1977, 1990]. Эта задача показательна в том отношении, что решение ее дает пределы условий метаморфизма метаморфических комплексов юга Алданского щита по величине давления.

Модельная термодинамическая система состояла из 61 компонентов, слагающих возможные минералы решения – кварц, плагиоклаз, КППШ, орто- и клинопироксен, гранат, кордиерит, биотит, оливин, амфибол, мусковит, ильменит, магнетит, гематит, самородное железо, корунд, графит, силлиманит, кианит, андалузит, эпидот, цоизит, клиноцоизит, рутил, шпинель, сфен, ставролит, кальцит, доломит. Моделирование проводилось на основе внутреннесогласованной термодинамической базы [Holland and Powell, 1998] с учетом моделей минеральных твердых растворов. Флюид задавался простой газовой системой, состоящей из шести компонентов – H_2O , CO_2 , CH_4 , CO , H_2 , O_2 .

Модель состояла из двух резервуаров. В первый резервуар помещались определенные количества H_2O , CO_2 , CO и избыток углерода, что приводило к формированию флюида в равновесии с графитом. Поэтому образующийся флюид в первом резервуаре, кроме H_2O и CO_2 , содержал еще метан, водород и моноокись углерода. Флюид в первом резервуаре в нашей модели представляет собой как бы “внешний” или региональный метаморфогенный флюид, поступающий в породы при их метаморфизме. Данный восстановленный существенно водный флюид поступал во второй резервуар, где находился реальный состав метаморфической породы в виде молярных количеств компонентов – SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O . Весовое отношение флюид/порода (величина W/R) менялось в модели в широких пределах. В ходе моделирования изменялись параметры $P - T$, состав и количество флюида таким образом, чтобы на выходе во втором резервуаре получить минеральный парагенезис, набор минералов и состав сосуществующих в нем минералов в котором, отвечал бы практически в точности реально наблюдаемому минеральному парагенезису.

Образец А-33 – метабазит, состоящий из граната, двух пироксенов, амфибола, плагиоклаза, ильменита и магнетита (Табл. 2). Образец не затронут регрессивными процессами, что доказывается отсутствием в нем вторичных низкотемпературных минералов – калишпата, альбита, биотита и мусковита, и метаморфизован несомненно в один этап гранулитового метаморфизма. Состав принятого при моделировании флюида до реакции его с породой (резервуар 1) приводится в Табл. 3. Отношение

Табл. 2. Модальный состав, параметры состава минералов в обр. А-33 и в моделях

	Grt	Hb	Срх	Орх	Pl	Kfs	Q	Mgt	Ilm	Rt
А-33	10/79/19	40/56	5/38	10/54	30/44	–	*	1	1	–
модель 1	2/80/22	40/54	3/44	9/59	40/53	–	2	1	2	–
модель 2	3/81/11	55/56	–	5/61	32/53	–	3	–	2	–
модель 3	2/80/20	46/43	–	–	40/54	–	7	5	1	–
модель 4	2/73/21	–	19/32	17/49	47/58	6	3	4	1	–
модель 5	16/69/23	37/52	4/26	–	32/49	8	1	–	3	–
модель 6	43/66/26	–	25/30	–	–	25	5	–	–	1

Для Grt через косую черту приведены: количество минерала (об.%), железистость ($\text{Fe} + 2/[\text{Fe} + 2 + \text{Mg}]$) и кальциевость ($\text{Ca}/[\text{Ca} + \text{Fe} + \text{Mg}]$); для Hb, Срх и Орх – количество минерала и железистость; для Pl – количество минерала и номер плагиоклаза; для остальных минералов даны только их количества.

* Кварц в обр. А-33 присутствует в малом количестве только в виде включений в гранат.

$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ в этом флюиде равно 0,14, а $\lg f\text{O}_2$ равно $-17,1$. Совпадение реальной минеральной ассоциации с вычисленной по составу минералов и составу минерального парагенезиса происходит при $P = 5200$ бар, $T = 740^\circ\text{C}$. Оценка PT -условий, произведенная по гранат-клинопироксеновому геотермометру [Krogh Rava, 2000] и гранат-ортопироксен-плагиоклазовому геобарометру [Графчиков и Фонарев, 1991], составляет 5600 бар и 720°C . Видно, что данные геобаротермометрии хорошо соответствуют данным моделирования. Отношение флюид/порода (W/R) при этом в модели составило 0,01 по весовому соотношению. Но во флюиде второго резервуара, сравнительно с первым, значительно возросло количество CO_2 , количества CO , CH_4 , H_2 и H_2O уменьшились, $\lg f\text{O}_2$ увеличился до величины $-13,9$ (Табл. 3, модель 1), а отношение $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ равно 2,7. Т.е. существенно водный восстановленный “внешний” флюид из-за реакций с породой стал существенно углекислотным и окисленным. Другими словами, модель позволяет видеть, что восстановленный флюид, поступающий из первого резервуара во второй в данном количестве, окисляется и буферизируется породой. Здесь наша модель формулирует первый ясный вывод: величина $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$, которую нам дает обр. А-33 и величина его окислительного потенциала относятся к “внутреннему” локальному флюиду данного минерального парагенезиса и не характеризуют состав и $\lg f\text{O}_2$ “внешнего” регионального мета-

морфогенного флюида. Но буферизирующие свойства породы обр. А-33 по отношению к флюиду первого резервуара не слишком велики, и при увеличении отношения W/R до 0,1 по весу потенциал кислорода и состав флюида породы уже практически полностью отвечает флюиду первого резервуара (Табл. 3, сравнить резервуар 1 и модель 2). Но поскольку при таком отношении W/R из решения исчезают магнетит и клинопироксен (Табл. 2, модель 2), а железистость железомagneзиальных минералов становится немного выше, чем в реальной ассоциации, то следует полагать, что величина W/R при метаморфизме обр. А-33 была меньше, чем 0,1. Это решение свидетельствует об ограниченной фильтрации восстановленного флюида в процессе метаморфизма, буферирования его породой А-33 и неравновесности “внешнего” регионального флюида с “внутренним” локальным флюидом породы. В терминологии Д. С. Коржинского [Коржинский, 1973] компоненты флюида CO_2 , H_2O , O_2 в обр. А-33 характеризуются термодинамически “инертным” поведением в модели 1 (Табл. 2–Табл. 3) и “вполне подвижным” – в модели 2 (Табл. 2–Табл. 3). Реальный минеральный парагенезис в обр. А-33 и составы его минералов близки к модели 1 (Табл. 2), поэтому видно, что и в природе компоненты флюида CO_2 , H_2O , O_2 были термодинамически инертны при образовании минерального парагенезиса в обр. А-33. С увеличением отношения W/R от 0,01 до 0,07 за счет увеличения количества H_2O во флюиде,

Табл. 3. Состав флюида (вес.%), фугитивность кислорода (лог. ед.) и соотношение вода/порода (W/R, вес.%) в первом резервуаре и во втором резервуаре в моделях 1–6.

	$T, ^\circ\text{C}$	P , кбар	CO_2	CO	CH_4	H_2	H_2O	$\lg f\text{O}_2$	W/R
резервуар 1	740	5,2	23,5	0,5	7,50	0,11	68,4	$-17,1$	∞
модель 1	740	5,2	87	0,04	–	–	13	$-13,9$	0,01
модель 2	740	5,2	28	0,5	5,7	0,1	65,3	$-17,1$	0,1
модель 3	740	5,2	1,04	–	–	–	98,96	$-13,4$	0,07
модель 4	740	5,2	72,8	0,01	–	–	27,2	$-13,1$	0,01
модель 5	800	9	64	0,01	–	–	35,73	-11	0,01
модель 6	900	11	27,4	–	–	–	72,6	$-8,9$	0,01

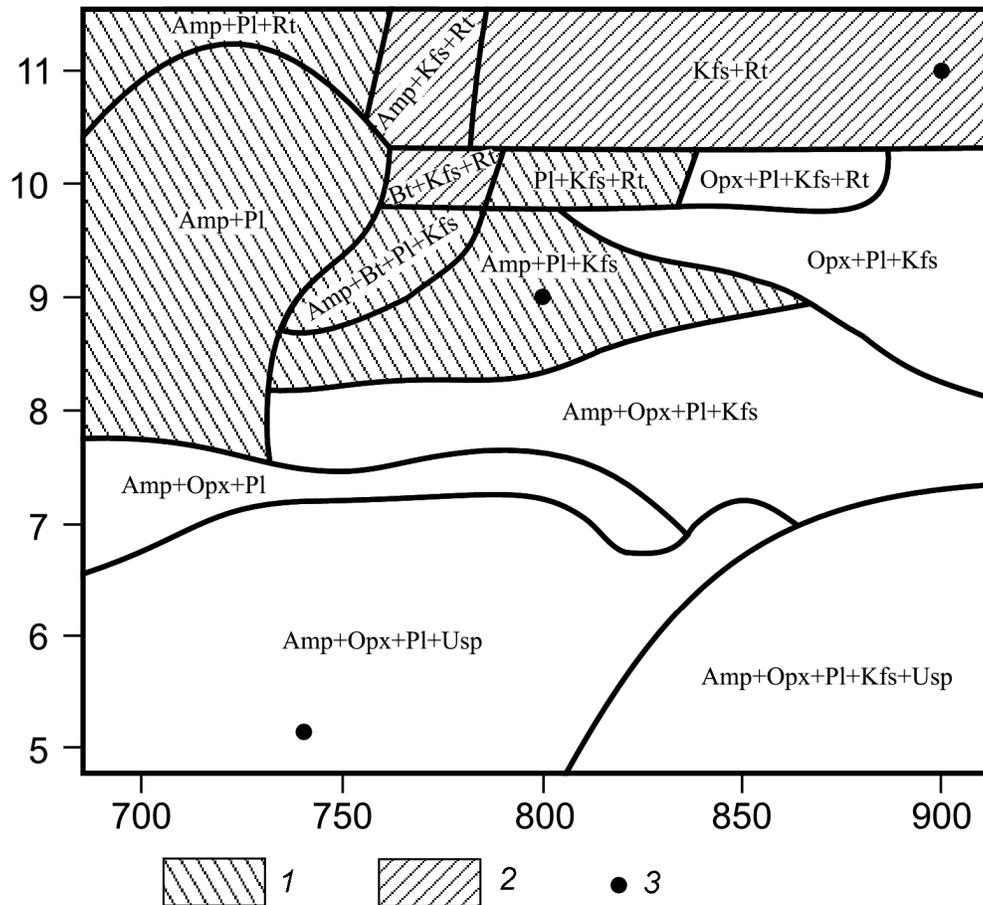


Рис. 2. Поля минеральных парагенезисов для обр. А-33 на $P-T$ -диаграмме. 1 – поле составов без ортопироксена; 2 – поле составов без плагиоклаза и ортопироксена. 3 – точки моделей 1, 5, 6 из Табл. 2. В каждом поле, помимо указанной на диаграмме минеральной ассоциации, присутствует $Grt + Crx + Qtz + Plm + Ar$. Состав флюида (до реакции его с породой), принятый при построении диаграммы, приводится в Табл. 3 (резервуар 1).

гранат-двупироксеновая порода превращается в гранатовый амфиболит без пироксенов и магнетита, (Табл. 2, модель 3), а с увеличением окислительного потенциала ($\lg fO_2 = -13,1$) и при отношении $P_{CO_2}/P_{H_2O} = 2$ из решения исчезает амфибол (Табл. 2, модель 4). Таким образом, небольшие вариации отношения флюид/порода и состава флюида при постоянстве $P-T$ могут привести к кардинальному изменению минералогического состава рассматриваемых метабазитов. Изменение минералогического состава метабазита А-33 с изменением $P-T$ показано на Рис. 2. Эта диаграмма представляет собой частное сечение многомерной фигуры $P-T$ -флюид (“псевдосекцию”), поскольку при построении ее состав флюида и его количество до реакции его с породой принималось постоянным (резервуар 1 в Табл. 3). На диаграмме Рис. 2 можно видеть три минеральных фации рассматриваемого метабазита, занимающих на рисунке три поля, располагающихся в области температур 700–850°C по возрастанию давления. В первом поле (5–8 кбар) везде устойчив парагенезис граната с плагиоклазом и двумя пироксенами, во втором поле (8–10 кбар) устойчива безорто-

пироксеновая гранат-клинопироксен-плагиоклазовая минеральная ассоциация, и, наконец, третье поле (10,5–11,5 кбар) характеризуется безплагиоклазовым гранат-клинопироксеновым парагенезисом (Рис. 2). Примеры составов минеральных ассоциаций каждого поля и составы сосуществующего флюида показаны в Табл. 2 (модели 1, 5, 6). Из Табл. 2 хорошо видно, что в последовательности решений 1, 5, 6 возрастают магнезиальность и кальциевоность граната, а плагиоклаз немного кислеет. С возрастанием PT -условий в моделях от 1 к 5 и 6 также значительно увеличиваются количества граната и клинопироксена с последовательным уменьшением (вплоть до исчезновения) ортопироксена и плагиоклаза. Иллюстрацией отмеченных закономерностей могут служить минеральные парагенезисы основных кристаллосланцев наиболее глубоких комплексов юга Алданского щита. Так, нами отмечались повышенные давления метаморфизма для гранат-клинопироксен-плагиоклазовых, безортопироксеновых метагаббро бассейна горы Икондя и кл. Верхний Моксин (чогарский комплекс), сравнительно с гранат-двупироксеновыми кристаллосланцами охот-

ского и сутамского комплексов [Авченко, 1990]. Вместе с тем, с точки зрения представленных данных (Рис. 2) максимальная величина давления метаморфических гранулитовых комплексов юга Алданского щита определяется интервалом 11–12 кбар, поскольку безплагиоклазовые разности гранат-клинопироксеновых метабазитов в этих комплексах нами [Авченко, 1990] и другими авторами [Карсаков, 1978; Перчук и др., 1987] не наблюдались. Подчеркнем при этом, что речь идет только о нормальных метабазитах, близких по составу к обр. А-33, поскольку гранат-клинопироксеновый безплагиоклазовый парагенезис с железистым гранатом вполне возможен, например, в кварцитах, гондитах, эвлизитах при средних или даже низких давлениях.

Таким образом, моделирование метабазита дает полную, ясную и объемную картину изменения минерального парагенезиса за счет изменения PT -условий и состава флюида, которую невозможно проследить другими методами. Интересным моментом проведенного моделирования является четкая демонстрация “инертного” поведения компонентов флюида в понимании Д. С. Коржинского.

Метод минимизации термодинамических потенциалов как средство решения других физико-химических проблем

Построение термодинамических моделей наиболее распространенных природных процессов, включая гипергенные, гидротермальные, метаморфические и магматические, как правило, предполагает выбор в качестве независимых факторов состояния температуру T и давление P , что позволяет использовать достаточно детально разработанный аппарат моделирования на основе минимизации энергии Гиббса [Карпов, 1981; Шваров, 1999]. В то же время этот достаточно универсальный подход не всегда может оказаться успешным в применении описания некоторых природных процессов, когда T и P не являются величинами постоянными и их значения зависят от особенностей физико-химических условий, существующих в реальных геологических объектах, или участвуют определенные, не всегда до конца детально изученные, внешние факторы, влияющие на энергетические характеристики системы.

В современной версии ПК “Селектор” [Чудненко, 2010] имеется возможность создавать модели и проводить расчеты равновесий с использованием других, в отличие от ставшим стандартным в методах минимизации – свободной энергии Гиббса $G(T, P)$, канонических термодинамических потенциалов:

- $A(T, V)$ – энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал);
- $-S(H, P)$ – отрицательная энтропия в изобарных условиях и при заданной энтальпии;
- $-S(U, V)$ – отрицательная энтропия в изохорных условиях и при заданной внутренней энергии;

- $U(S, V)$ – внутренняя энергия в изохорных условиях (изохорно-изоэнтропический потенциал);
- $H(S, P)$ – энтальпия (изобарно-изоэнтропический потенциал).

Присутствие в списке отрицательной энтропии связано с применением унифицированного подхода методов минимизации на наборе заданных балансовых ограничений. Поэтому максимизация энтропии заменяется эквивалентной минимизацией отрицательной энтропии, достигнутой инверсией знака. Независимые параметры состояния: T – температура, P – давление, V – объем, S – энтропия, H – энтальпия, U – внутренняя энергия. Кроме того, вектор химического состава системы, составленный из количества молей независимых компонентов, рассматривается как независимый фактор состояния для каждого потенциала.

Возможные области применения альтернативных термодинамических потенциалов в геохимических приложениях достаточно разнообразны. Физико-химическое моделирование процессов изохорного метасоматизма [Коржинский, 1973], таких как нагревание или охлаждение газа, водного раствора, углеводородной жидкости или магматического расплава в закрытом объеме стенок горной породы, может быть выполнено на основе минимизации энергии Гельмгольца, когда вместо давления фактором состояния является объем системы V .

Для магматических расплавов давление может также определяться внешними условиями, хотя температура зависит от энтропии или энтальпии магмы и путей ее кристаллизации. Поэтому, согласно [Коржинский, 1973], магматические системы, в зависимости от условий их существования, могут контролироваться объемом и энтропией S или давлением и энтальпией H , как факторами состояния. Возможные тенденции температурного изменения в горной породе, вызванные ее изоэнтальпийным или изоэнтропическим поднятием из глубинной области до поверхности, такие как тепловые эффекты ударной компрессии и декомпрессии, качественно рассмотрены [Waldbaum, 1971].

Показателен пример моделирования изменения давления в изохорном процессе кристаллизации толеитового оливина при регулярном изменении температуры и состава системы на пути изоэнтальпийной ассимиляции пелитовой горной породы базальтовой магмой [Ghiorsso and Carmichael, 1987].

Одним из возможных применений изобарно-изоэнтропического и изохорно-изоэнтропического потенциалов может быть моделирование изменений в компонентном составе, температуре и давлении газовых плюмов, покидающих вулканический очаг [Ритман, 1964]. Это типично для естественного изоэнтропического процесса, подобного изоэнтропическому расширению газа в технических системах [Zeleznik and Gordon, 1968] или процессов в восходящих или нисходящих воздушных потоках в горах, в частности формирование сухих теплых ветров в долинах (“фен”).

Оценить температуру, давление и компонентный состав взрывчатого вещества можно на основе минимизации отрицательной энтропии с заданными объемом

и внутренней энергией системы. Взрывчатые процессы нередки в технологических системах, а также не относятся к экзотическим природным явлениям. Они свойственны вулканическим извержениям, формированию кимберлитовых трубок, падению метеоритов и болидов. В частности, мгновенное перемещение метастабильного плюма в стабильное состояние может привести к взрыву или детонации.

Другим важнейшим подходом, реализованном в ПК “Селектор”, является программный модуль построения моделей открытых систем в рамках концепции Д. С. Коржинского и сформулированного им принципа дифференциальной подвижности компонентов [Коржинский, 1973, 1982]. В термодинамических потенциалах Д. С. Коржинского независимыми факторами состояния наравне с мольными количествами инертных компонентов являются химические потенциалы вполне подвижных компонентов [Маракушев, 1988]. С помощью ПК “Селектор” можно проводить построение моделей геохимических процессов на основе минимизации изобарно-изотермического и изохорно-изотермического потенциалов Коржинского с возможностью задания неравных давлений на флюидную и минеральные фазы системы. Таким образом, возможен учет влияния внешних силовых полей, отвечающих за перераспределение вещества в открытой системе, в условиях ее сосуществования со средой и другими минеральными системами.

Компьютерное моделирование на основе потенциалов Коржинского позволяет на строгой количественной основе подойти к проблеме образования минеральных ассоциаций в метаморфических и метасоматических породах в условиях вполне подвижного поведения некоторых компонентов. Описание особенностей методики и практические рекомендации по ее использованию рассмотрены на примере построения метасоматических колонок в моделях кислотного метасоматоза в приконтактной области интрузивных тел гранитоидного состава [Чудненко и Авченко, 2008]. Направление является весьма перспективным в исследованиях, связанных с проблемами метаморфизма и метасоматоза, в изучении моделей минералообразования и пегматитообразования, локальной метаморфической дифференциации, включая процессы мигматизации.

Заключение

В настоящее время на ПК “Селектор” решен чрезвычайно обширный круг задач в различных областях применения химической термодинамики в геохимии, петрологии, технологических приложениях. Большая мощность данного программного средства и метода выпуклого программирования вполне очевидна. Среди основных полученных уже результатов надо назвать модели изменения атмосферы в докембрии [Дроздовская, 1990], гипергенных процессов [Кашик и Карпов, 1978; Копейкин, 1988], минералообразования в высокотемпературных флюидных системах [Павлов, 1992; Третьяков, 1990], образования железомарганцевых конкреций

на дне морей и океанов [Грамм-Осипов, 1991], образования эпitherмальных золоторудных месторождений северо-востока России [Карпов и др., 2001], образования минеральных ассоциаций в метаморфических породах [Авченко и др., 2009b], обоснования термодинамической устойчивости углеводородов в земной коре и верхней мантии [Зубков, 2005], осадкообразования в Балтийском море [Кулик, 2000] и другие. Все эти задачи относятся к классу задач взаимодействия вода (флюид)–порода и потребовали большого объема разнообразной входной термодинамической информации. Однако следует отметить, что, несмотря на то, что в ПК “Селектор” введены многочисленные термодинамические базы данных и различные уравнения для расчета коэффициентов активностей зависимых компонентов в неидеальных системах, все равно чувствуется большая нехватка разнообразных термодинамических данных по расплавам, рудным системам и многим минералам. В этом состоит сейчас главное ограничение рассматриваемого метода. Безусловно, банк термодинамических данных постоянно пополняется, однако, как правило, решение почти каждой проблемы требует активной самостоятельной работы исследователя по привлечению новых термодинамических данных. Нехватка даже, казалось бы, незначительной термодинамической информации всегда может привести к такому искажению модели относительно реальной ситуации, что может полностью дискредитировать сам метод моделирования. Поэтому при решении модельных задач на ПК “Селектор” большую роль играет основательная петрологическая и геохимическая подготовка исследователя в области минералогии, метаморфизма, магматизма, метасоматоза, помимо обязательных термодинамических знаний. В этом отношении ПК “Селектор” сильно отличается от других петрологических программ, не требующих активной творческой работы пользователя.

Литература

- Авченко, О. В. (1977), *Петрология охотского метаморфического комплекса*, Москва, Наука, 97 стр.
- Авченко, О. В. (1990), *Минеральные равновесия в метаморфических породах и проблемы геобаротермометрии*, Москва, Наука, 182 стр.
- Авченко, О. В. (2009), О буферировании потенциала CO₂ минеральными ассоциациями, *ДАН*, 424, №1, 80–83.
- Авченко, О. В., К. В. Чудненко, В. О. Худоложкин, И. А. Александров (2007), Окислительный потенциал и состав метаморфогенного флюида как решение обратной задачи выпуклого программирования, *Геохимия*, №5, 547–558.
- Авченко, О. В., И. А. Александров, В. О. Худоложкин, М. А. Мишкин (2009a), Флюидный режим метаморфических пород амфиболитовой фации Джугджуро-Становой складчатой области (ДССО), *Тихоокеанская геология*, 28, №4, 3–15.
- Авченко, О. В., К. В. Чудненко, И. А. Александров (2009b), *Основы физико-химического моделирования минеральных систем*, Москва, Наука, 229 стр.
- Борисов, М. В., Ю. В. Шваров (1992), *Термодинамика геохимических процессов*, Москва, Изд-во МГУ, 256 стр.
- Граменицкий, Е. Н., А. Р. Котельников, А. М. Батанова, Т. И. Щекина, П. Ю. Плечов (2000), *Экспериментальная и*

- техническая петрология, Москва, Научный Мир, 413 стр.
- Грамм-Осипов, Л. М. (1991), *Физико-химические условия формирования океанских железомарганцевых конкреций и кораллов*, Дисс. д-ра геол.-мин. наук, Иркутск, 300 стр.
- Графчиков, А. А., В. И. Фонарев (1991), Гранат-ортопироксен-плаггиоклаз-кварцевый барометр (экспериментальная калибровка), *Очерки физико-химической петрологии*, Вып. XVI, Москва, Наука, 199–225.
- Дроздовская, А. А. (1990), *Химическая эволюция океана и атмосферы в геологической истории Земли*, Киев, Наук. Думка, 208 стр.
- Зубков, В. С. (2005), *Термодинамическое моделирование системы C-H-N-O-S в P-T-условиях верхней мантии*, Иркутск, Изд-во Иркутского ун-та, 180 стр.
- Карпов, И. К. (1981), *Физико-химическое моделирование в геохимии*, Новосибирск, Наука, 246 стр.
- Карпов, И. К., К. В. Чудненко, Р. Г. Кравцова, В. А. Бычинский (2001), Имитационное моделирование физико-химических процессов растворения, переноса и отложения золота в эпитермальных золотосеребряных месторождениях северо-востока России, *Геология и геофизика*, 42, №3, 393–408.
- Карсаков, Л. П. (1978), *Глубинные гранулиты (на примере Чогарского комплекса Становой складчатой системы Восточной Сибири)*, Москва, Наука, 151 стр.
- Кашик, С. А., И. К. Карпов (1978), *Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания*, Новосибирск, Наука, 152 стр.
- Козырева, И. В., О. В. Авченко, М. А. Мишкин (1985), *Глубинный метаморфизм позднеархейских вулканогенных поясов*, Москва, Наука, 165 стр.
- Копейкин, В. А. (1988), Физико-химическая модель латеритного процесса, *Физико-химические модели в геохимии*, Новосибирск, Наука, 61–80.
- Коржинский, Д. С. (1973), *Теоретические основы анализа парагенезисов минералов*, Москва, Наука, 287 стр.
- Коржинский, Д. С. (1982), *Теория метасоматической зональности*, Москва, Наука, 104 стр.
- Маракушев, А. А. (1973), *Петрология метаморфических горных пород*, Москва, Изд-во МГУ, 321 стр.
- Маракушев, А. А. (1988), *Петрогенезис*, Москва, Недра, 293 стр.
- Павлов, А. Л. (1992), *Физико-химическое моделирование магматогенных флюидных рудообразующих систем*, Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 116 стр.
- Перчук, Л. Л., и др. (1987), *Петрология гранулитов Алданского щита*, Якутск, ЯФ СО АН СССР, 82 стр.
- Ритман, А. (1964), *Вулканы и их деятельность*, Москва, Мир, 438 стр.
- Третьяков, Г. А. (1990), Физико-химическое моделирование минералообразования в высокотемпературных флюидных системах, *Геология и геофизика*, №12, 70–77.
- Чудненко, К. В. (2010), *Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения*, Новосибирск, Академическое издательство “Гео”, 287 стр.
- Чудненко, К. В., О. В. Авченко (2008), Моделирование процессов метасоматоза на основе метода минимизации термодинамических потенциалов Коржинского, *Тихоокеанский рудный пояс: материалы новых исследований (к 100-летию Е. А. Радкевич)*, Владивосток, Дальнаука, 451–459.
- Шваров, Ю. В. (1999), Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов, *Геохимия*, №6, 646–652.
- de Capitani, C., T. H. Brown (1987), The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2639–2652.
- Connolly, J. A. D. (1990), Multivariable phase diagrams: an algorithm based on generalized thermodynamics, *Am. J. Sci.*, 290, 666–718.
- Ghiorso, M. S., I. S. E. Carmichael (1987), Modeling magmatic system: Petrological applications, *Reviews in Mineralogy*, 17, 467–499.
- Harvie, C. E., J. P. Greenberg, J. H. Weare (1987), A chemical equilibrium algorithm for highly non-ideal multiphase systems: free energy minimization, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, №5, 1045–1057.
- Holland, T. J. B., R. Powell (1998), An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest, *Journal of Metamorphic Geology*, 16, №3, 309–343.
- Karpov, I. K., K. V. Chudnenko, D. A. Kulik (1997), Modeling chemical mass-transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms, *Amer. J. Sci.*, 297, 767–806.
- Kharaka, Y. K., et al. (1988), SOLMINEQ.88: Computer program for geochemical modeling of Water-Rock Interactions, *U.S. Geol. Surv. Water Resour. Investig. Rep. 88-4227* 420 pp.
- Krogh Ravna, E. (2000), The garnet-clinopyroxene Fe^{2+} -Mg geothermometer: an updated calibration, *Journal of Metamorphic Geology*, 18, 211–219.
- Kulik, D. A., M. Kersten, U. Heiser, T. Neumann (2000), Application of Gibbs energy minimization to model early-diagenetic solid-solution equilibria involving authigenic rhodochrosites in anoxic Baltic Sea sediments, *Aquatic Geochem*, 6, 147–199.
- Perchuk, L. L. (1976), Gas-mineral equilibria and a possible geochemical model of the Earth's interior, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 13, 232–239.
- Powell, R. T. Holland (2001), *Course Notes for “THERMOCALC Workshop 2001: Calculating metamorphic Phase Equilibria”* (on CD-ROM), доступно в Интернет: [<http://www.metamorph.geo.uni-mainz.de/thermocalc/>].
- Takeno, N. (2001), FLASK-SG: A program to compute chemical equilibria in metamorphic petrology, *Computers and Geosciences*, 27, 1179–1188.
- Waldbaum, D. R. (1971), Temperature changes associated with adiabatic decompression in geological processes, *Nature*, 232, 545–547.
- Zeleznik, F. J., S. Gordon (1968), Calculation of complex chemical equilibria, *Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 27–57.

О. В. Авченко, И. А. Александров, В. О. Худоложкин и О. И. Шарова, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Просп. 100-летия, 159, 690022 Владивосток, Россия.

К. В. Чудненко, Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского 1А, 664033 Иркутск, Россия.