

УДК 552.16

ОПЫТ МОДЕЛИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ ГРАНАТ $\leftrightarrow$ ОРТОПИРОКСЕН + ШПИНЕЛЬ + ПЛАГИОКЛАЗ МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

© 2007 г. О. В. Авченко, С. В. Высоцкий, К. В. Чудненко

Представлено академиком А.М. Ханчуком 05.07.2006 г.

Поступило 08.08.2006 г.

Физико-химическое моделирование минеральных ассоциаций на основе метода минимизации термодинамических потенциалов с учетом твердых растворов, как показано в работе [1], дает петрологам новые возможности, сравнительно с методом фазового соответствия. И хотя термодинамические базы конечных минералов и модели минеральных твердых растворов еще не совсем точны, высокая способность подхода с позиций минимизации в решении ряда петрологических проблем очевидна. Ниже показано применение этого метода в термодинамическом анализе реакционной структуры граната, для которой не удается получить оценку давления и фугитивности кислорода на основе известных термобарометров.

Во включениях щелочных базальтов Приморья из палеовулкана Конфетка [2] были обнаружены фрагменты трещиноватых кристаллов гранатов, которые по трещинам и периферии замещаются ортопироксен-шпинель-плагиоклазовым симплектитом (рис. 1). Местами в реакционной кайме обнаруживается яркооранжевый стильпно-мелан. Состав минералов в симплектите довольно специфичен (табл. 1). Ортопироксен обнаруживает значительные вариации глиноземистости, причем в контакте с гранатом ортопироксен менее глиноземист (2.9–3.4 мас.% Al_2O_3), чем в контакте со шпинелью и плагиоклазом (9.5–10.3 мас.% Al_2O_3). Плагиоклаз по своему составу также неоднороден. Его состав меняется от An_{84} до An_{60} . В то же время железистость ортопироксена и шпинели почти постоянна, но состав шпинели отличается пониженной степенью окисленности ($\text{Fe}^{+3}/\Sigma\text{Fe} = 8.1\text{--}11.8$ ат. %, табл. 1). Неоднородность состава

минералов подчеркивает неравновесность симплектитовой каймы, по крайней мере по потенциалу Al_2O_3 .

Возникает вопрос о PT -условиях замещения граната ортопироксен-шпинель-плагиоклазовым симплектитом, что могло бы пролить свет на генезис гранатовых включений. Температуру равновесия ортопироксен-шпинель можно приближенно оценить по уравнению Лерманна и Джанджули [3]:

$$T(K) = \frac{1373(\pm 165) + 12.1 P(\text{кбар}) + 2558(\pm 180) X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}}}{\ln K_D + 0.55(\pm 0.13)},$$

где $K_D = \frac{(\text{Fe}^{+2}/\text{Mg})^{\text{Sp}}}{(\text{Fe}^{+2}/\text{Mg})^{\text{Орх}}}$, $X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}}$ – хромистость шпинели.

Это уравнение приводится для систем, обогащенных хромом. Вероятно поэтому рассчитанная для нашего случая оценка температуры равновесия ортопироксена и низкохромистой шпинели в реакционной кайме, равная 1100–1150°C, может быть несколько завышена. Более или менее точную оценку давления, при котором происходил распад граната, получить невозможно из-за отсутствия для ассоциации Орх–Пл–Sp надежных геобарометров и химической неравновесности сосуществующих минералов по потенциалу глинозема.

Попытаемся подойти к условиям образования симплектитовой структуры на основе метода минимизации с помощью программного комплекса “Селектор-С”. Основы этого метода приводятся в работах [4, 5], подчеркнем только, что моделирование проводилось нами на основе внутреннесогласованной термодинамической базы [6] с учетом моделей твердых растворов для минералов граната, плагиоклаза, орто- и клинопироксена, кордиерита, амфибола, оливина, шпинели, ставролита и ильменита. Термодинамические свойства минеральных твердых растворов учитыва-

Чудненко Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской Академии наук, Владивосток
Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии наук, Иркутск

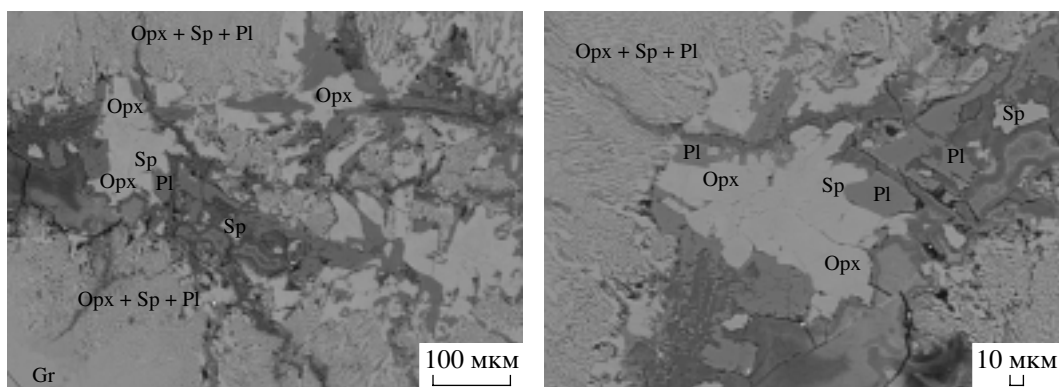


Рис. 1. Строение реакционных прожилков в гранате. Микроанализатор JXA -8100. Gr – гранат, Орх – ортопироксен, Sp – шпинель, Pl – плагиоклаз.

лись преимущественно по моделям Холланда и Пауэла [7, 8]. Система $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--FeO--MnO--MgO--CaO--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--H}_2\text{O--CO}_2$, рассчитываемая “Селектором-С”, состояла из 50 компо-

нентов, слагающих главные наблюдаемые или возможные минералы гранулитовой фации: кварц, плагиоклаз, орто- и клинопироксен, гранат, кордиерит, амфибол, оливин, магнетит, гема-

Таблица 1. Химические составы (мас. %) и кристаллохимические формулы граната и минералов реакционной структуры

Компонент	Gr		Sp			Pl			Orx			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO_2	39.19	39.24	–	–	–	47.69	50.23	51.38	50.02	47.09	45.78	46.36
Al_2O_3	21.60	21.31	58.91	59.73	59.18	33.01	32.33	31.36	2.93	9.75	10.34	10.32
Cr_2O_3	–	–	0.12	0.35	0.25	–	–	–	–	–	–	–
Fe_2O_3	–	–	3.90	3.29	3.55	–	–	–	–	–	–	–
FeO	22.62	22.54	26.13	26.41	26.97	0.94	1.25	0.77	28.29	28.16	27.06	26.84
MnO	0.92	0.88	0.52	0.45	0.49	–	–	–	1.14	1.14	1.10	0.97
MgO	9.65	9.37	9.17	9.39	8.89	–	–	–	16.35	14.54	15.04	15.04
CaO	5.96	5.79	–	–	–	16.22	14.92	12.26	0.87	0.69	0.62	0.76
Na_2O	–	–	–	–	–	1.43	1.44	4.07	–	–	–	–
K_2O	–	–	–	–	–	0.35	0.60	0.33	–	–	–	–
Сумма	99.94	99.13	98.75	99.62	99.33	99.63	100.77	100.77	99.59	101.36	99.93	100.28
Si	2.996	3.021	–	–	–	2.209	2.306	2.334	1.936	1.786	1.752	1.767
Al	1.945	1.993	1.918	1.932	1.926	1.801	1.749	1.678	0.134	0.436	0.466	0.463
Fe^{2+}	1.443	1.449	0.610	0.606	0.623	0.036	0.048	0.029	0.914	0.892	0.864	0.854
Fe^{3+}	–	–	0.082	0.068	0.074	–	–	–	–	–	–	–
Mn	0.059	0.057	0.012	0.01	0.011	–	–	–	0.037	0.036	0.036	0.031
Mg	1.099	1.075	0.378	0.384	0.366	–	–	–	0.943	0.822	0.857	0.854
Ca	0.488	0.478	–	–	–	0.805	0.733	0.596	0.036	0.028	0.025	0.031
Na	–	–	–	–	–	0.128	0.128	0.358	–	–	–	–
K	–	–	–	–	–	0.021	0.035	0.019	–	–	–	–
f, X_{An}	56.77	57.42	61.7	61.2	63	0.84	0.82	0.60	49.23	52.04	50.20	50.00

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 4: Обозначение минералов: Gr – гранат, Sp – шпинель, Pl – плагиоклаз, Орх – ортопироксен, Ol – оливин. $f = \text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ ат. %, X_{An} – содержание анортита в Pl. Fe_2O_3 в шпинелях рассчитано по стехиометрии. Прочерк – ниже предела обнаружения. Анализы минералов выполнены в ДВГИ на рентгеновском микроанализаторе JXA-8100, аналитик А.А. Карабцов.

Таблица 2. Химические составы (мас. %), объемные соотношения минералов и величина $\lg f_{\text{O}_2}$ в моделях 1, 2 при $P = 4$ кбар и $T = 1000^\circ\text{C}$

Компонент	Модель 1			Модель 2			
	Sp	Orx	Pl	Sp	Orx	Ol	Pl
SiO ₂	–	49.93	46.83	–	49.85	33.59	46.83
Al ₂ O ₃	53.89	4.36	34.19	58.80	3.98	–	34.19
Fe ₂ O ₃	10.73	–	–	4.18	–	–	–
FeO	25.93	27.81	–	29.05	29.17	48.61	–
MgO	9.45	17.89	–	7.97	17.00	17.80	–
CaO	–	–	17.28	–	–	–	17.28
Na ₂ O	–	–	1.68	–	–	–	1.68
Сумма	100	99.99	99.98	100	100	100	99.98
f, X_{An}	61	47	0.85	67	49	60.5	0.85
Объемн. %	15	43	42	12.7	36.4	8.7	42.1
$\lg f_{\text{O}_2}$		–9.14				–10.27	

тит, шпинель, самородное железо, графит, корунд, силлиманит, кианит, андалузит. Для ограничения решений включались также минералы амфиболитовой фации – эпидот, цоизит, ставролит. Флюид моделировался простой газовой системой, включающей шесть компонентов – H₂O, CO₂, CH₄, CO, H₂, O₂. При первом решении в задачу заводился “стандартный” флюид, состоящий из CO₂, C и H₂O в мольных количествах соответственно 0.001, 0.01, 0.004 на 100 породы. Это позволяло в модели получать массовое отношение флюид/порода примерно 1:30, что отвечало условиям буферирования флюида породой. В последующих решениях количества углерода и кислорода несколько изменялись, чтобы получить на выходе минеральную ассоциацию, максимально близкую к реально наблюдаемой.

Поскольку мы полагали, что реакционный парагенезис Орх–Pl–Sp появляется за счет распада главным образом граната, то в качестве исходного химического состава породы (вектора В) мы брали состав граната (№ 1, табл. 1), дополнив его небольшим количеством окиси натрия (0.59 мас. %), так как в реакционной кайме наблюдался плагиоклаз. Окись натрия в небольших количествах может входить в состав высокобарных гранатов, и, кроме того, первичный (дореакционный) парагенезис мог содержать небольшое количество клинопироксена, обогащенного жадеитом, и плагиоклаза.

Задача решалась на основе двух подходов (способов). В первом подходе температура образования реакционной каймы предполагалась известной, равной 1000°C, т.е. достаточно близкой к калибровке по ортопироксен-шпинелевому геотермометру [3]. При заданной температуре производился поиск давления, необходимого для образования параге-

незиса Орх–Pl–Sp за счет вектора В. Во втором подходе определялся двухэлементный вектор температуры и давления $\theta^T = (T, P)$ в определенном, заранее заданном поле T, P . При этом решалась обратная задача выпуклого программирования, т.е. находилось оптимальное значение вектора θ , который минимизировал особую критериальную функцию – сумму квадратов отклонений известных (заданных) и рассчитываемых при различных значениях температуры и давления мольных количеств фаз системы. Другими словами, ставилась задача найти одновременно такие величины температуры и давления, при которых было бы возможным образование за счет вектора В парагенезиса Орх–Pl–Sp по мольным количествам фаз, максимально близким к наблюдаемой ассоциации. Поле T, P задавалось достаточно широким: интервал по температуре составлял 800–1100°C, а по давлению – 3–8 кбар.

Составы минералов и флюида, полученные по первому способу моделирования, приводятся в табл. 2, 3. Из них видно, что ассоциация Орх–Pl–Sp образуется за счет граната при величине давления 4 кбар, причем при величине логарифма фугитивности кислорода равной –9.14, образуется только эта тройная ассоциация (модель 1, табл. 2), а при более высокой восстановленности флюида

Таблица 3. Химический состав и логарифм фугитивности кислорода модельного флюида при $P = 4$ кбар и $T = 1000^\circ\text{C}$ в моделях 1 и 2

Модель	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	$\lg f_{\text{O}_2}$
1	30.5	0.06	0.01	69.43	–9.14
2	32.38	0.23	0.03	67.36	–10.27

Таблица 4. Количественные соотношения минеральных фаз (об. %) и величина $\lg f_{O_2}$ при изменении давления от 4 до 14 кбар при температуре 1000°C в модели 2

P, кбар	Sp	Orx	Pl	Gr	Cpx	Ol	$\lg f_{O_2}$
4	12.7	36.4	42.1	—	—	8.7	−10.2
6	10.5	29.4	39.4	11.2	—	9.5	−10.1
8	3.3	—	16	73.2	—	7.5	−10.2
10	5	—	2	81	12	—	−10.3
12	3.9	—	0.1	85.2	10.8	—	−9.6
14	3.9	—	—	85.6	10.5	—	−9.7

($\lg f_{O_2} = -10.3$) к ассоциации Орх–Pl–Sp добавляется небольшое количество оливина (модель 2, табл. 2). Как видно из сравнения табл. 1 и 2, железистость шпинели, ортопироксена, основность плагиоклаза в моделях 1 и 2 практически совпадают с реально наблюдаемыми составами этих минералов. Однако в модели 1 шпинель получается значительно более окисленной, чем в реальности. В модели 2 шпинель по степени окисленности близка к реальной (табл. 2, 3), и, если пренебречь небольшим количеством оливина, то мы имеем полную аналогию вычисленного парагенезиса с реально наблюдаемым. Эволюцию смены гранатового парагенезиса ортопироксен-шпинель-плагиоклазовой ассоциацией с понижением давления вдоль изотермы 1000°C можно проследить в табл. 4.

При моделировании по второму способу парагенезис Орх–Pl–Sp с небольшим количеством оливина возникал при давлениях от 4 до 4.5 кбар и изменении температуры от 800 до 950°C. РТ-Вариации были связаны с разной степенью задаваемой окисленности системы. Наилучшее приближение к реальным составам достигалось при $T = 845^\circ\text{C}$ и $P = 4.5$ кбар при величине $\lg f_{O_2} = -12.4$. Появление небольшого количества оливина в рассчитанных моделях можно объяснять с разных точек зрения. Нельзя, к примеру, исключить того, что небольшое количество стилипноменелана в кайме образовалось на самом деле за счет замещения оливина. Другое объяснение состоит в том, что вполне воз-

можны некоторые неточности в термодинамической модели шпинелевого твердого раствора или в исходном составе вектора В. Кроме того, и сама структура несет отчетливые признаки неравновесности, так что полного совпадения вычисленной ассоциации с реально наблюдаемой и не должно было быть. Но, по-видимому, проведенное моделирование не оставляет сомнения в том, что действительно тройная ассоциация Орх–Pl–Sp образуется за счет граната, причем по составу, близкого к приведенному в табл. 1 (ан. 1) и при относительно низких давлениях <6 кбар. Но такие гранаты – с повышенной магнетиальностью и основностью, являются относительно высокобарными, а при величине давления более 10–12 кбар они могут входить в эклогитовый парагенезис (табл. 4). Поэтому следует полагать, что эти гранатовые ксенолиты попали в магму при повышенных давлениях, а затем претерпели относительно быструю транспортировку до промежуточного очага, образовавшегося на уровне 4–5 кбар. После кратковременного пребывания магмы на этом уровне произошло ее последующее излияние на дневную поверхность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ДВО РАН (гранты 06-III-A-08-483, 06-05-96057-р_восток_a)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авченко О.В., Чудненко К.В. // ДАН, 2005. Т. 401, № 3. С. 378–383.
2. Высоцкий С.В., Баркар А.В. Сапфиры Приморья. Владивосток: Дальнаука, 2006, 106 с.
3. Liermann H.P., Ganguly J. // Meteoritics and Planet. Sci. 2001. V. 36. P. 155–166.
4. Карнов И.К. Физико-химическое моделирование в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 246 с.
5. Карнов И.К., Чудненко К.В. // ДАН. 2002. Т. 385. № 3. С. 401–405.
6. Holland T.J.B., Powell R. // J. Metam. Geol. 1998. V. 16. P. 309–344.
7. Powell R., Holland T.J.B. // Amer. Miner. 1993. V. 78. P. 1174–1180.
8. Powell R., Holland T.J.B. // Amer. Miner. 1999. V. 84. P. 1–14.