

УДК 552.16

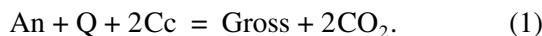
## О БУФЕРИРОВАНИИ ПОТЕНЦИАЛА СО<sub>2</sub> МИНЕРАЛЬНЫМИ АССОЦИАЦИЯМИ

© 2009 г. О. В. Авченко

Представлено академиком В.В. Ревердатто 16.04.2008 г.

Поступило 04.05.2008 г.

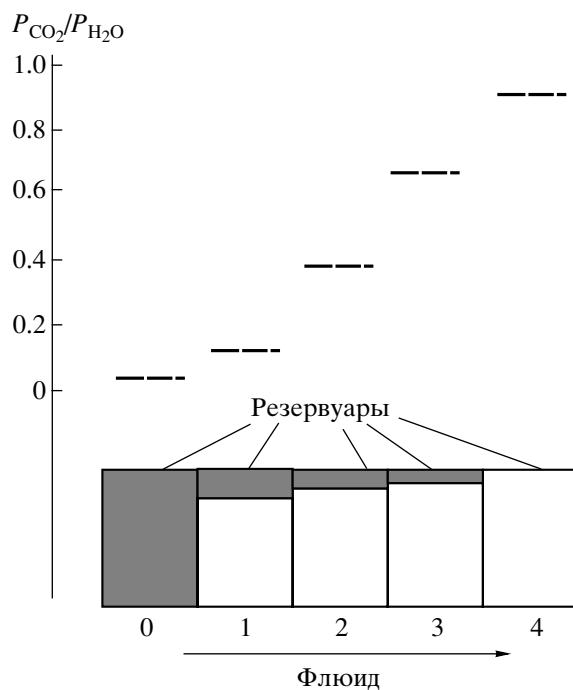
Парциальное давление CO<sub>2</sub> во флюиде можно определить по кальцитсодержащим парагенезисам, развитым в известково-силикатных породах. Если, например, в известково-силикатных метаморфических породах наблюдается парагенезис граната, плагиоклаза, кварца и кальцита, то по термодинамическому уравнению для минального соотношения\*



и известному составу граната и плагиоклаза возможно определить парциальное давление CO<sub>2</sub> во флюиде. Однако возникает вопрос, к какому флюиду относится полученная оценка давления CO<sub>2</sub>: к внутреннему (локальному) флюиду, потенциал которого задается (буферируется) собственным химическим составом известково-силикатной породы (минальной реакции типа 1), или к внешнему (региональному) флюиду, поступающему в процессе метафорфизма во вмещающие породы извне, который, наоборот, задает состав минеральной ассоциации. Согласно основам физико-химического анализа парагенезисов минералов [1] первый случай характеризует инертное поведение CO<sub>2</sub>, тогда как второй – “вполне подвижное”. Обычно принимается, что CO<sub>2</sub> при метаморфизме вполне подвижен [2], а это означает, что активность CO<sub>2</sub>, вычисляемую по реакции типа 1, следует всегда относить к внешнему флюиду. Однако с помощью метода выпуклого программирования [3] можно показать, что в природе случаи буферирования минеральными ассоциациями потенциала CO<sub>2</sub> отнюдь не столь редки, как это принято считать. Обратимся к кон-

кретному примеру кальцитсодержащих парагенезисов.

В пределах станового метаморфического комплекса, развитого на юге Алдано-Станового щита, известково-силикатные породы встречаются главным образом только в пределах площади развития удско-майской серии [4]. Здесь они составляют незначительную по объему, однако весьма характерную группу пород, представленную кальцифирами, в том числе гранатовыми, биотит-диопсидовыми, диопсид-гранатовыми и цоизитсодержащими разностями. Величина парци-



**Рис. 1.** Модель взаимодействия карбонатно-силикатной породы с водным флюидом. Заштрихованная часть в резервуарах 0–4 – доля флюида относительно породы (мас. %). Видно увеличение отношения  $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  (штриховые отрезки прямых) по мере уменьшения доли флюида.

Дальневосточный геологический институт  
Дальневосточного отделения  
Российской Академии наук, Владивосток

**Таблица 1.** Состав флюида в зависимости от отношения флюид/порода ( $W/R$ , мас. %),  $T = 630^\circ\text{C}$ ,  $P_S = 11500$  бар. В модели А в резервуаре “0” находится существенно водосодержащий флюид, тогда как в модели В – углекислотный

| Параметр   | 0       | 1     | 2     | 3     | 4       |
|--|---------|-------|-------|-------|---------|
| Модель А   |         |       |       |       |         |
| $\frac{W}{R}$ , мас. %                           | $R = 0$ | 10.5  | 7.6   | 2     | 0.00001 |
| $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ | 0.02    | 0.14  | 0.38  | 0.64  | 0.9     |
| $\lg f_{\text{O}_2}$                             | -18.9   | -18.3 | -18   | -17.8 | -17.8   |
| $P_{\text{H}_2}$                                 | 17.6    | 8.5   | 4.7   | 3     | 2       |
| $P_{\text{CH}_4}$                                | 116     | 55    | 16.9  | 2.8   | 4       |
| Модель В   |         |       |       |       |         |
| $\frac{W}{R}$ , мас. %                           | $R = 0$ | 13.6  | 2.8   | 0.28  | 0.00005 |
| $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ | 7.8     | 5.7   | 1.9   | 0.8   | 0.7     |
| $\lg f_{\text{O}_2}$                             | -17.5   | -17.5 | -17.6 | -17.7 | -17.8   |
| $P_{\text{H}_2}$                                 | 0.4     | 0.5   | 1.5   | 2.9   | 3.1     |
| $P_{\text{CH}_4}$                                | 0.1     | 0.3   | 1.6   | 0.3   | 7.3     |

Примечание.  $P_S = P_{\text{fI}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2} + \dots$ ;  $P_S$  – литостатическое давление,  $P_{\text{fI}}$  – давление флюида.

ального давления  $\text{CO}_2$  определена в работе [4] в минеральных парагенезисах

$\text{Gr} + \text{Bi} + \text{Di} + \text{Cc} + \text{Pl} + \text{Zo} + \text{Q} + \text{Sph}$ , (обр. 2155-а),

$\text{Gr} + \text{Cc} + \text{Di} + \text{Pl} + \text{Q} + \text{Sph} + \text{Gf}$  (обр. 719-а),

по термодинамическим уравнениям минальных реакций



Расчет был выполнен по уравнениям Дж. Ферри [5] и Е. Гента [6] с учетом активностей компонентов аортита и гроссуляра в твердых растворах плагиоклаза и граната. Согласно проведенным расчетам, при  $P_S = 9–10$  кбар,  $T = 600–700^\circ\text{C}$  давление  $\text{CO}_2$  во флюиде было высоким – не менее 5–8 кбар. Если принять за основу флюид, состоящий главным образом из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , то величина отношения  $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  лежит в интервале 1–4. Для

анализа этих данных на последней версии программного комплекса “Селектор-С” [7] нами была выполнена модель, состоящая из пяти резервуаров (рис. 1). В резервуар “0” помещался существенно водный флюид (1.6 г), насыщенный по

отношению к графиту, отношение  $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  в кото-

ром составляло всего 0.02. Из нулевого резервуара водный флюид поступал в резервуары 1–4, причем количество флюида в последовательности резервуаров 1–4 уменьшалось, что наглядно показано на рис. 1 и в табл. 1 (модель А). В резервуарах 1–4 находилось по 16 г одной и той же известково-силикатной породы:

Окислы  $\text{SiO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{Fe}$   $\text{MnO}$   $\text{MgO}$   $\text{CaO}$   $\text{Na}_2\text{O}$   $\text{CO}_2$   $\Sigma$   
Мас. % 65.51 10.14 6.09 1.57 2.38 12.15 1.43 0.74 100.01

Расчет модели проводили на основе внутренне согласованных термодинамических баз данных по миналам и газам [8, 9] и с учетом твердых растворов [10]. Видно, что по мере уменьшения отношения флюид/порода во флюиде закономерно возрастает отношение  $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ , достигающее в по-

следнем резервуаре, где флюид присутствует в исчезающем малых количествах, величины 0.9 (рис. 1 и табл. 1, модель А). При этом в резервуаре 4 при  $T = 630^\circ\text{C}$ ,  $P_S = 11500$  бар образовалась минеральная ассоциация, полностью отвечающая по составу и набору минералов парагенезису обр. 719-а (табл. 2, 3, модель А).

Совершенно очевидно, что нельзя говорить о том, что величина парциального давления  $\text{CO}_2$ , вычисляемая по составу минералов обр. 719-а, относится к внешнему флюиду, который в модели

имеет отношение  $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.02$ . Видно, что в резер-

вуарах 1–3 состав флюида есть результат сложной комбинации внешнего и внутреннего флюида, а в резервуаре 4 потенциал  $\text{CO}_2$  задан полностью минеральной ассоциацией без участия внешнего флюида или собственным химическим составом породы. С увеличением количества внешнего водосодержащего флюида (в направлении от резервуара 4 к 1) в минеральных парагенезисах уменьшается количество кальцита, вплоть до полного его исчезновения в резервуаре 1, и возрастает количество цоизита. Изменения количеств других минералов невелики. Таким образом, в резервуаре 1 образуется минеральный парагенезис, очень близкий к безкальцитовому парагенезису обр. 2157-г, описанному в работе [4] (табл. 2, 3). Поэтому вполне возможно, что и в природе этот парагенезис образовался вследствие ин-

**Таблица 2.** Состав минералов в модельном парагенезисе в сопоставлении с реальными составами минералов по работе [4] (модель А (рис. 1),  $T = 630^\circ\text{C}$ ,  $P_S = 11500$  бар; состав флюида в табл. 1)

| Пара-<br>метр                | 1             |                | 2             | 3             | 4             |               |
|------------------------------|---------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                              | Мо-<br>дель А | Обр.<br>2157-г | Мо-<br>дель А | Мо-<br>дель А | Мо-<br>дель А | Обр.<br>719-а |
| $x_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}$  | 0.91          | 0.92           | 0.906         | 0.84          | 0.81          | 0.81          |
| $x_{\text{Ca}}^{\text{Gr}}$  | 0.56          | 0.53           | 0.56          | 0.45          | 0.41          | 0.43          |
| $x_{\text{An}}^{\text{Pl}}$  | 0.18          | 0.23           | 0.20          | 0.24          | 0.27          | 0.26          |
| $x_{\text{Fe}}^{\text{Cpx}}$ | 0.43          | 0.41           | 0.41          | 0.29          | 0.25          | 0.30          |

Примечание. Здесь и в табл. 3:  $x_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}$  – железистость ( $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ ),  $x_{\text{Fe}}^{\text{Cpx}}$  – клинопироксена;  $x_{\text{Ca}}^{\text{Gr}}$  – кальциевость ( $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Fe} + \text{Mg})$ ) граната и  $x_{\text{An}}^{\text{Pl}}$  – содержание анортита в плагиоклазе.

фильтрации существенно водного флюида в кальцитсодержащие ассоциации типа обр. 719-а.

Таким образом, мы получаем свидетельство в поддержку вывода, что внешний флюид при метаморфизме ульско-майской серии был, вероятно, существенно водный, а высокое парциальное давление  $\text{CO}_2$ , вычисляемое по минеральным ассоциациям методом минальных реакций, характеризует именно внутренний флюид или комбинацию внутреннего и внешнего флюида. Если в нулевой резервуар поместить существенно углекислотный

флюид, в котором отношение  $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 7.8$  (табл. 1,

модель В), то инфильтрация такого флюида (с последовательным уменьшением его количества) приводит к образованию кальцит-доломитовых ассоциаций (помимо граната, плагиоклаза и кварца) в резервуарах 1–2 (табл. 3, модель В). Но в резервуаре 4, где внешнего углекислотного флюида практически нет, вновь образуется такой же парагенезис, как и в модели А (табл. 3, модель В).

Таким образом, результаты термодинамического моделирования равновесных минеральных ассоциаций с помощью программного комплекса “Селектор-С” показывают, что оценки состава флюида, полученные на основе термодинамического расчета реакций карбонатизации, дают информацию о составе главным образом внутреннего флюида или сложной комбинации внутреннего и внешнего флюида. Для корректной оценки состава внешнего флюида и его эволюции необходимо иметь данные по зональности минеральных ассоциаций, развивающихся в известково-си-

**Таблица 3.** Объемные количества ( $\text{cm}^3$ ) минералов в зависимости от отношения флюид/порода ( $W/R$ , мас. %) и состава начального флюида;  $T = 630^\circ\text{C}$ ,  $P_S = 11500$  бар. В модели А в резервуаре 0 находится существенно водосодержащий флюид, тогда как в модели В – углекислотный

| Состав                       | 1     | 2     | 3      | 4       |
|------------------------------|-------|-------|--------|---------|
| Модель А                     |       |       |        |         |
| $W/R$ , мас. %               | 10.5  | 7.6   | 2      | 0.00001 |
| Клинопироксен                | 1.2   | 1.2   | 0.8    | 0.7     |
| Кальцит                      | –     | 0.02  | 0.3    | 0.37    |
| Доломит                      | –     | –     | –      | –       |
| Гранат                       | 1.0   | 1.08  | 1.17   | 1.25    |
| Графит                       | 0.004 | 0.002 | 0.0003 | 0.0002  |
| Плагиоклаз                   | 0.5   | 0.6   | 0.74   | 0.8     |
| Кварц                        | 2.2   | 2.2   | 2.3    | 2.38    |
| Цоизит                       | 0.3   | 0.2   | 0.1    | 0.00002 |
| $x_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}$  | 0.91  | 0.91  | 0.84   | 0.81    |
| $x_{\text{Ca}}^{\text{Gr}}$  | 0.56  | 0.56  | 0.45   | 0.44    |
| $x_{\text{An}}^{\text{Pl}}$  | 0.18  | 0.20  | 0.24   | 0.27    |
| $x_{\text{Fe}}^{\text{Cpx}}$ | 0.43  | 0.41  | 0.29   | 0.25    |
| Модель В                     |       |       |        |         |
| $W/R$ , мас. %               | 13.6  | 2.8   | 0.28   | 0.00005 |
| Клинопироксен                | –     | –     | 0.7    | 0.73    |
| Кальцит                      | 0.65  | 0.63  | 0.41   | 0.37    |
| Доломит                      | 0.45  | 0.42  | –      | –       |
| Гранат                       | 1.08  | 1.17  | 1.2    | 1.25    |
| Графит                       | –     | –     | следы  | 0.0002  |
| Плагиоклаз                   | 1.1   | 1.02  | 0.8    | 0.8     |
| Кварц                        | 2.8   | 2.8   | 2.4    | 2.38    |
| Цоизит                       | –     | –     | 0.03   | –       |
| $x_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}$  | 0.84  | 0.81  | 0.80   | 0.81    |
| $x_{\text{Ca}}^{\text{Gr}}$  | 0.27  | 0.31  | 0.41   | 0.44    |
| $x_{\text{An}}^{\text{Pl}}$  | 0.31  | 0.26  | 0.26   | 0.27    |
| $x_{\text{Fe}}^{\text{Cpx}}$ | –     | –     | 0.24   | 0.25    |

ликатных породах в связи с инфильтрацией метаморфогенного флюида.

Работа поддержана грантами ДВО 06–Ш–А–08–483 и РФФИ 08–05–00106-а.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 287 с.

2. *Маракушев А.А.* Петрология метаморфических горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1973. 321 с.
3. *Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 246 с.
4. *Козырева И.В., Авченко О.В., Мишкин М.А.* Глубинный метаморфизм позднеархейских вулканогенных поясов. М.: Наука, 1985. 165 с.
5. *Ferry J.M.* // *Contribs Miner. and Petrol.* 1976. V. 57. № 2. P. 119–145.
6. *Ghent E.D., Robbins D.B., Stout M.Z.* // *Amer. Miner.* 1979. V. 64. P. 874–886.
7. *Чудненко К.В.* Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач. Автoreф. дисс. на соискание уч. ст. докт. геол.-мин. наук. Иркутск. 2007. 54 стр.
8. *Holland T.J.B., Powell R.* // *J. Metamorph. Geol.* 1998. V. 16. № 3. P. 309–343.
9. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
10. *Авченко О.В., Александров И.А., Чудненко К.В.* // Электрон. журн. “Исследовано в России”. 2007. С. 707–719. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/068.pdf>.