

THE THEORY OF PHASE CORRESPONDENCE AND GEOLOGICAL THERMOBAROMETRY

L. L. PERCHUK

Is it possible to estimate pressure (P) and temperature (T) for very ancient rock forming processes? For many years, geologists have strived to solve this problem. The recently developed theory of phase correspondence makes the dream a reality.

Можно ли определить температуру (Т) и давление (Р) процессов очень древнего породообразования? Многие десятилетия геологи стремились решить эту задачу. Лишь сравнительно недавно благодаря развитию теории фазового соответствия эта мечта стала реальностью.

ТЕОРИЯ ФАЗОВОГО СООТВЕТСТВИЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ

Л. Л. ПЕРЧУК

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

В течение многих десятков лет геологический возраст осадочных горных пород определяли и продолжают определять по окаменелым остаткам живых организмов (фауны), растений (флоры), и даже по спорам этих растений, сохраняющимся в земной коре в течение миллионов, а порой и миллиардов лет. Однако преобладающая часть земной коры, особенно ее фундамент, сложена кристаллическими породами. Они образовались в ходе глубинной переработки (метаморфизма) первичных вулканогенно-осадочных пород под воздействием флюидных потоков, несущих из земных глубин тепло и летучие компоненты (H_2O , CO_2 , H_2 , N_2 , F_2 и др.). Под влиянием этих флюидно-тепловых потоков остатки живых организмов разлагаются, и в результате в былых осадочных породах не удастся обнаружить окаменелые остатки фауны и флоры. Таким образом, исчезают сведения не только о времени накопления осадков, но и о возрасте их метаморфизма. Толщи, сложенные такими горными породами, долгое время считались “немыми”. Но на выручку геологам пришли изотопы.

Изотопная геохронология позволила определять абсолютный возраст кристаллических горных пород¹, то есть время их метаморфизма или кристаллизации их магматических расплавов. Современные масс-спектрометры дают возможность делать это с высокой степенью точности. Более того, усилиями геохронологов создана шкала геологических периодов. Эта шкала позволяет по изотопному возрасту отнести данную кристаллическую породу, точнее породивший ее процесс, к тому или иному геологическому периоду и эпохе. Но еще в сравнительно недавнем прошлом, практически до второй половины 60-х годов нашего столетия, геологи и не

¹ Кристаллические породы представляют собой ассоциации минералов, находящихся в локальном химическом равновесии. Это равновесие в каждом образце породы “заморожено” при значениях температуры и давления, которые соответствовали эпохе ее формирования. При изменении этих термодинамических параметров изменяются минеральные ассоциации и/или составы минералов, их слагающих.

помышляли об оценках температуры и давления, при которых кристаллизовалась или же подвергалась повторной перекристаллизации данная горная порода. Поэтому невозможно было оценить термодинамические условия (P , T , концентрации летучих во флюиде и т.п.) возникновения и эволюции кристаллических пород, в том числе месторождений полезных ископаемых. Очень мало было сведений о глубинах и температурах зарождения магм. Наконец, практически ничего не было известно о свойствах глубинных надкритических растворов – флюидов. Иными словами, геология имела изотопные часы, но не имела минералогических термометров, барометров, потенциометров, рН-метров и других индикаторов физико-химических условий глубинного минералообразования.

В настоящее время известны два способа измерения температуры (T) и давления (P), при которых образовались минералы и их ассоциации – кристаллические горные породы. Один из них основан на исследовании газо-жидких (двухфазных) включений, законсервированных в минералах в процессе их роста. Этот метод еще в 1947 году был разработан недавно ушедшим из жизни профессором Московского университета Н.П. Ермаковым [1], а затем развит его учениками и последователями. Суть этого метода заключается в нагреве каждого данного включения вплоть до полной его гомогенизации в однофазный флюид. Температура гомогенизации должна соответствовать минимальному ее значению в ходе процесса минералообразования. Сложнее дело обстоит с оценкой давления. Ясно, что при нагреве оно растет, и для его оценки необходимы сведения о составе флюида, слагающего это включение, а также экспериментальные данные о его свойствах. Если в основном он состоит из CO_2 , то в этом случае расчет давления может быть осуществлен на основе уравнения состояния углекислоты (P есть функция T). Но для этого нужно знать температуру данного процесса. Таким образом, метод гомогенизации флюидных включений в чистом виде позволяет оценить лишь один из двух неизвестных параметров – T или P . Из этого ясно, что нужны принципиально новые методы, позволяющие определять независимые друг от друга термодинамические параметры кристаллизации и последующей эволюции горных пород. И такие методы были созданы [2, 3]. В их основе лежит учение о PT -зависимостях констант равновесий минералов, слагающих кристаллические породы. Свойства природных минералов таковы, что при данных термодинамических параметрах эти константы как бы запоминаются минеральными равновесиями. Такие равновесия получили название минералогических термометров и барометров, а направление геологической науки, связанное с их применением – геологической термобарометрии.

Теория равновесий минералов переменного состава – теория фазового соответствия [3] – стала

обычным курсом многих геологических вузов, а основанная на ней термобарометрия теперь считается в геологии единственным точным методом определения PT -параметров формирования кристаллических горных пород. Число откалиброванных термометров и барометров очень велико. Благодаря систематическому повышению их точности можно судить не только о PT -параметрах формирования горных пород, но и об их эволюции, то есть об их погружении на большие глубины и/или подъеме к поверхности Земли. В последние годы на основе геотермобарометрии появился путь визуального (на экране монитора) воссоздания динамики земной коры, то есть моделирования сценариев ее развития во временных рамках, определяемых изотопными и кинетическими методами. Это стало возможным благодаря развитию численных методов моделирования гидродинамических процессов с помощью мощных компьютеров.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ КАК ОСНОВА ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕРМОБАРОМЕТРИИ

Еще в начале века выдающимися учеными Н.Л. Боуэном, В. Гольдшмидтом, В.И. Вернадским, А.Е. Ферсманом, П. Эскола, Д.С. Коржинским и многими другими, чьи имена составляют золотой фонд мировой науки, было доказано, что в кристаллических горных породах минералы находятся в химическом равновесии. Однако еще в прошлом веке многие петрологи понимали, что такие породы образовались в результате химических реакций между исходными, часто химически неравновесными субстанциями (обломочными минералами, органическими осадками, застывшими лавами) при повышении температуры и давления. И в силу необратимости природных процессов эти вновь возникшие минеральные ассоциации сохраняются до настоящего времени.

Из курса школьной химии известно, что константы химических реакций зависят от T и P , а при определенных значениях этих параметров достигается равновесие. При этом соблюдается принцип минимума энергии, а скорость обратимости химической реакции бесконечно мала. В случае горных пород химические реакции – это реакции между минералами. Количество минералов ϕ в породе данного состава определяется правилом фаз Гиббса: $\phi = \kappa + 2 - n$, где κ – число химических компонентов в данной системе (горной породе), 2 – температура и давление, n – число степеней свободы. При $\phi = \kappa$ число степеней свободы равно 2 . В таком случае говорят, что данное равновесие дивариантно, то есть T и P могут изменяться независимо [4, 5].

Подавляющая масса кристаллических пород сложена минералами. Из множества минеральных равновесий в горных породах можно подобрать такие, которые практически не зависят от давления. Если определить зависимость константы такого

равновесия от температуры, то тем самым будет создан минералогический термометр (“геотермометр”). В той же горной породе могут присутствовать иные комбинации равновесных минералов, составляющие так называемые дивариантные, или смещенные, равновесия. Они зависят не только от температуры, но и от давления. В результате получим две равновесные химические реакции, которые, согласно закону Гесса, представляют собой два алгебраических уравнения первой степени. Выразив их константы через энергетические величины, получим два линейных термодинамических уравнения, совместное решение которых позволяет рассчитать оба неизвестных параметра — температуру и давление.

Сведения о кристаллохимии природных силикатов

Как отмечено выше, большинство природных минералов относится к силикатам, кристаллическую основу которых составляют кремнекислородные тетраэдры. Вокруг этого своеобразного скелета сосредоточены атомы других “сортов”, преимущественно металлы. И прочность их связи с атомами кислорода во многом зависит от прочности связи кремния и кислорода в тетраэдре. Поэтому, прежде чем перейти к анализу закономерностей распределения компонентов между природными минералами, необходимо разобраться в сравнительной силе кремнекислотных радикалов в каждом из них.

Природные силикаты — это соли различных кремниевых кислот. Некоторые из них — ортокремниевая (H_4SiO_4) и метакремниевая (H_3SiO_3) хорошо известны, но такие как $H_2Si_3O_7$, $H_{12}Si_8O_{22}$, $H_2Si_2O_5$ и ряд других, неизвестны. Они получили название гипотетических. В 1949 году В.С. Соболев, а в 1952 году и Г. Рамберг, опираясь на известные открытия Л. Полинга, вывели ряд сравнительной силы кремниевых кислот. В нем закономерно изменяется степень диссоциации этих кислот. В этот ряд Г. Рамберг включил и гипотетические кремнекислоты. Тем самым определилась сравнительная сила кремнекислотных радикалов в следующих подклассах силикатов: ортосиликат — диортосиликат — цепочечный метасиликат — кольцевой метасиликат — ленточный метасиликат — слоистый диметасиликат — каркасный силикат. Например, самая слабая ортокремниевая кислота в результате диссоциации и реакции с металлами (Me) дает соединения типа Me_2SiO_4 . Степень химического сродства любого металла с кремнекислотным радикалом SiO_4 в ортосиликате всегда ниже, чем в метасиликате, и существенно ниже, чем в каркасном силикате. Отсюда было выведено правило: любые обменные равновесия между силикатами смещены в сторону образования соединений радикалов сильных кислот с сильными основаниями плюс соединения радикалов слабых кислот со слабыми основаниями. Действительно, подобные

минеральные равновесия можно найти в некоторых горных породах. Таковы, например, обменные равновесия между кордиеритом и гранатом, биотитом и гранатом, роговой обманкой и пироксеном и т.д. В реакцию с рассматриваемыми кремниевыми кислотами могут вступать как сильные, так и слабые основания. Термодинамика и структура минералов зачастую допускают, чтобы с одним и тем же кремнекислотным радикалом соединились два и более различных по свойствам металла. Такая способность минералов образовывать соединения одного кислотного радикала с разными, замещающими друг друга металлами называется изоморфизмом, а сами минералы представляют собой в этом случае изоморфные смеси, или же твердые растворы. Например, формула оливина записывается как $(Fe, Mg)_2SiO_4$, поскольку он представляет полный твердый раствор фаялита¹ и форстерита. В некоторых минералах наблюдается анионный изоморфизм.

В горных породах весьма часто встречаются два или даже больше минералов переменного состава. Характерно, что при изменении внешних условий, и в первую очередь температуры, эти минералы способны обмениваться входящими в их состав изоморфными элементами, такими, например, как Fe и Mg, Na и K, F и т.п.. Такие реакции носят название обменных. Причем из Второго закона термодинамики следует, что возрастание температуры в случае равновесий идеальных твердых растворов приведет к выравниванию относительных концентраций этих элементов в сосуществующих минералах. Следовательно, можно решить обратную задачу: по составам таких минералов определить температуру их равновесия. В грубом приближении, сравнивая между собой составы одних и тех же сосуществующих минералов из заведомо высокотемпературных и низкотемпературных пород, можно оценить эффект влияния температуры на данную обменную реакцию.

Природные закономерности

Чтобы выявить закономерности перераспределения изоморфных элементов между сосуществующими минералами в зависимости от T и P , рассмотрим Fe—Mg силикаты и алюмосиликаты. Прежде всего, разделим их на две большие группы — водосодержащие и безводные. При таком делении сразу же обнаруживается четкая закономерность: с возрастанием температуры более электроположительный металл, то есть тот атом, у ядра которого меньше сродство к электрону на внешней орбите (в данном случае Mg) перераспределяется из водосодержащих минералов в безводные, а менее электроположительный металл (в данном случае Fe) перераспределяется

¹ Формулы минералов и их индексы приведены в конце статьи.

в противоположном направлении. Отсюда вытекают три очень интересных следствия:

1) температура благоприятствует упрочению связи магния с кислородом в безводном минерале и ослаблению связи Fe с кислородом в водосодержащем;

2) температура способствует стабилизации менее электроположительного металла (Fe) с менее сильной кремнекислотой в одном минерале, и более электроположительного металла (Mg) с более сильной кремнекислотой – в другом;

3) при одинаковом кремнекислотном радикале с ростом температуры Mg перераспределяется из минералов с низкой степенью симметрии (сингонии) в минерал с более высокой степенью симметрии. Эти закономерности иллюстрирует табл. 1. Она составлена на основе трех признаков: (1) водосодержащий минерал или безводный, (2) сила кремнекислотного радикала и (3) степень симметрии кристаллической решетки минерала (сингонии).

По первому признаку минералы в табл. 1 разбиты на две большие группы – водные и безводные; в пределах каждой группы они систематизированы по кристаллохимическим подклассам – от каркасных силикатов до ортосиликатов. Слева направо в табл. 1 возрастает степень симметрии заключенных в ней минералов. В зависимости от места минерала каждому из них присвоен условный порядковый номер. Но при наличии одной или нескольких полиморфных разновидностей, обусловленных фазовыми переходами первого рода, номер минерала сопровождается соответствующим числом штрихов. Если два минерала принадлежат одной сингонии и одному подклассу, последовательность их расположения в табл. 1 определяется категорией симметрии полиморфных разновидностей. Например, хлорит и биотит – водные слоистые диметасиликаты, оба моноклинные. Но у хлорита имеется триклинная полиморфная разновидность, тогда как разновидностями биотита более симметричны (вплоть до гексагональных). То же относится к водосодержащим ортосиликатам – хлоритоиду и ставролиту. Характерно, что закономерное изменение физических свойств Fe–Mg силикатов соответствует их положению в табл. 1. Так, плотность минералов изменяется не только от низших сингоний (категорий симметрии) к высшим, но и в пределах каждой из них с возрастанием номера силиката в каждой колонке. Систематизировав таким образом Fe–Mg силикаты, можно перейти к выяснению влияния температуры на их обменные равновесия. И как только мы “включим” этот переменный параметр, табл. 1 “оживет”: с ростом температуры Mg начнет перераспределяться из любого минерала с меньшим условным номером в любой сосуществующий с ним минерал с большим условным номером; Fe же синхронно будет перераспределяться в обратном направлении.

Можно привести множество таких примеров. Особенно много их появилось благодаря внедре-

нию в петрологические исследования локального рентгеноспектрального анализа. Он позволяет за несколько минут определить химический состав минерала фазы на площади около 5 квадратных микрон.

Наметившиеся природные закономерности в перераспределении изоморфных компонентов между сосуществующими минералами были обобщены и выражены в виде принципа фазового соответствия. Этот принцип позволяет точно предсказать соотношения составов минералов при изменении температуры в процессе формирования и эволюции кристаллических горных пород.

Принцип фазового соответствия

Теория фазового соответствия была создана на основе анализа влияния температуры на обменные равновесия между сосуществующими минералами [3]. При этом учитывались кристаллохимические и структурные особенности минералов, прочность химической связи катионов с кремнекислотным радикалом, положение группы ОН в структуре силикатов и некоторые другие факторы. В результате удалось сформулировать два правила, определившие сущность принципа фазового соответствия.

Правило 1. С возрастанием температуры обменные равновесия силикатов смещаются или же имеют тенденцию к смещению в сторону образования соединений сильных кремнекислотных радикалов с относительно слабыми основаниями (например, Fe) плюс соединения слабых радикалов с относительно сильными основаниями (например, Mg). Иными словами, это правило однозначно определяет направленность перераспределения элементов под воздействием температуры. Оно объяснило многие природные закономерности, но не дало ответа на вопрос о степени смещения тех или иных равновесий в зависимости от температуры. А это значит, что на его основе невозможно прогнозировать эффективность, то есть разрешающую способность того или иного минералогического термометра.

Правило 2. Если два изоморфных элемента различаются по величине электроотрицательности, то при прочих равных условиях степень перераспределения их между сосуществующими силикатами в зависимости от температуры тем выше, чем больше разница в силе кремнекислотных радикалов и в категориях симметрии этих минералов; наибольшие эффекты достигаются в равновесиях водных и безводных минералов. Это правило позволяет предсказать степень перераспределения изоморфных элементов как функцию температуры, то есть прогнозировать эффективность минералогического термометра.

Составляя таблицы, подобные табл. 1, и используя эти правила, мы тем самым, качественно моделируем геотермометр и оцениваем его разрешающую способность. Так, из табл. 1 следует, что эффективность двуминерального термометра будет

Таблица 1. Железо-магнезиальные силикаты и алюмосиликаты

Группа	Подкласс	Кремнекислородный радикал	Сингония, плотность (10^3 кг/м ³)						кубическая	
			триклинная	моноклинная	ромбическая	тригональная	тетрагональная	гексагональная		
ВОДОСДЕРЖАЩИЕ	Каркасный силикат	$(Al_n Si_{m-n} O_{3m})^{-n}$			1 Кордирит 2,5 – 2,8			1' Индиалит		
	Диметасиликат (слоистый)	$(Al_n Si_{2-n} O_3)^{-(2+n)}$	2 Тальк 2,5 – 2,8	3 Серпентин 2,5 – 2,6						
			4' Хлорит 2,6 – 3,3	4 Хлорит 2,6 – 3,3	5' Биотит 2,6 – 3,3	5'' Биотит 2,7 – 3,3	5''' Биотит	5'''' Биотит ?		
	Метасиликат (ленточный)	$(Al_n Si_{8-n} O_{22})^{-(12+n)}$	6 Роговая обманка 3,0 – 3,4	7 Роговая обманка 3,0 – 3,4	8 Нариевый амфибол 3,0 – 3,5	9 Куммингтонит 3,1 – 3,6				
	Метасиликат (кольцевой)	$(SiO_3)^{-2}$					10 Турмалин 3,0 – 3,5			
	Диорто-силикат	$(Si_2O_7)^{-6}$						11 Везувиян 3,3 – 3,4		
	Орто-силикат	$(SiO_4)^{-4}$	12' Хлоритгоид 3,5 – 3,8	12 Хлоритгоид 3,5 – 3,8	13 Ставролит 3,6 – 3,8	13' Ставролит (?)				
	Метасиликат (цепочечный)	$(SiO_3)^{-2}$		14 Клинопироксен 3,2 – 3,6	15' Пироксен 3,2 – 4,0	15 Ортопироксен 3,2 – 4,0				
				16 Сапфирин 3,4 – 3,6	17 Оливин 3,2 – 4,4					
Орто-силикат	$(SiO_4)^{-4}$							17' Рингвудит 3,5 – 4,3	18 Гранат 3,6 – 4,3	
БЕЗВОДНЫЕ	Орто-силикат	$(SiO_4)^{-4}$								

тем выше, чем больше разность между условными номерами силикатов (условными потому, что важна лишь разность этих номеров). Именно на ней базировались все последующие экспериментальные и теоретические калибровки разных геотермометров. Эти работы полностью подтвердили принцип фазового соответствия. Более того, с его помощью впервые удалось разработать методику экспериментального исследования обменных равновесий минералов переменного состава. На ее основе созданы минеральные термометры для расчета температуры образования и эволюции кристаллических горных пород.

ГЕОТЕРМОБАРОМЕТРИЯ

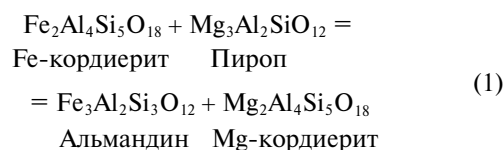
Минеральные термометры

Сначала немного истории. В 50-х годах американский петролог Г. Рамберг и норвежский петролог Т. Барт почти одновременно высказали идею, что для создания геотермометров можно использовать зависимость от температуры коэффициентов распределения, то есть химических констант реакций обмена компонентами между твердыми растворами минералов. Однако в то время не было надежных экспериментальных данных ни по равновесиям между минералами переменного состава, ни по их термодинамическим свойствам. Это не позволило достаточно простой идее найти должное геологическое применение. И лишь спустя 10 лет появились две–три экспериментальные работы по частным системам. Но дело даже не в числе таких работ. В любой естественной науке идея порождает теорию, а затем следует эксперимент. Так случилось и в петрологии.

Г. Рамберг поручил своему аспиранту Р. Кретцу откалибровать несколько минеральных геотермометров. В 1961 году Р. Кретц опубликовал обобщающую работу, которая “поставила крест” на данном направлении науки. В ней была “доказана” и на некоторых примерах продемонстрирована бесперспективность изучения температурных и барических зависимостей распределения компонентов между природными минералами. Я поставил в кавычки слово “доказана”, поскольку Р. Кретц убедился в том, что на распределении компонентов между сосуществующими минералами переменного состава не столько сказывается воздействие температуры и давления, сколько их сложный состав. Такое заключение приостановило за рубежом экспериментальные исследования в области минералогической термометрии как минимум на 15 лет.

Случилось так, что наши исследования шли по иному пути. Сначала была разработана общая теория фазового соответствия. На ее основе были экспериментально откалиброваны обменные равновесия тех минеральных пар, которые наиболее эффективны как геотермометры. Экспериментальным калибровкам непременно предшествовали эмпирические.

Рассмотренные выше эффекты перераспределения Fe и Mg между природными сосуществующими минералами можно проиллюстрировать на примере контактирующих зерен Fe–Mg-кордиерита и граната (№ 1 и № 18 в табл. 1, соответственно) в гнейсе из Ханкайского метаморфического комплекса (Приморье). И кордиерит, и гранат обладают четко выраженной Fe–Mg зональностью. В отношении других, примесных элементов (Ca, Mn, Fe³⁺) эти минералы практически гомогенны. Но при понижении температуры между кордиеритом и гранатом начинается диффузионный обмен Fe и Mg. Реакция, моделирующая этот обмен, постепенно смещается вправо:



Наши экспериментальные исследования показали, что константа этой реакции в значительной мере зависит от температуры и почти не зависит от давления. Причем твердые растворы обоих минералов близки по своим свойствам к идеальным. Это значит, что взаимодействие между Fe и Mg отсутствует, а их распределение между минералами подчиняется закону Нернста:

$$K_D = X^{\text{Crd}} (1 - X^{\text{Grt}}) / X^{\text{Grt}} (1 - X^{\text{Crd}}), \quad (2)$$

где K_D – коэффициент распределения (при данных T и P величина $K_D = \text{const}$), а $X = \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe})$ – молярная доля магниевого компонента в соответствующем минерале (Crd или Grt). Поскольку твердые растворы минералов близки к идеальным, а объемный эффект равновесия (1) очень мал, то величина K_D есть функция только температуры.

Скорости твердофазовой диффузии в силикатах чрезвычайно малы [6], особенно при $T < 700^\circ\text{C}$. Это значит, что полное выравнивание концентраций изоморфных элементов в контактирующих минералах исключено, и в краях их кристаллов должна развиваться диффузионная зональность. Такая зональность действительно широко представлена в породообразующих минералах и отражает изменение температуры процесса минералообразования (рис. 1).

В табл. 2 приведены аналитические выражения некоторых минеральных термометров. Разумеется, каждый из них имеет и графическое выражение. Пример графического варианта биотит-гранатового термометра приведен на рис. 2, где иллюстрируется и метод определения температуры при заданных составах равновесных в породе минералов.

Минералогические барометры

Наряду с температурой важно знать глубины протекания процессов минералообразования, например, глубины метаморфизма или же зарождения

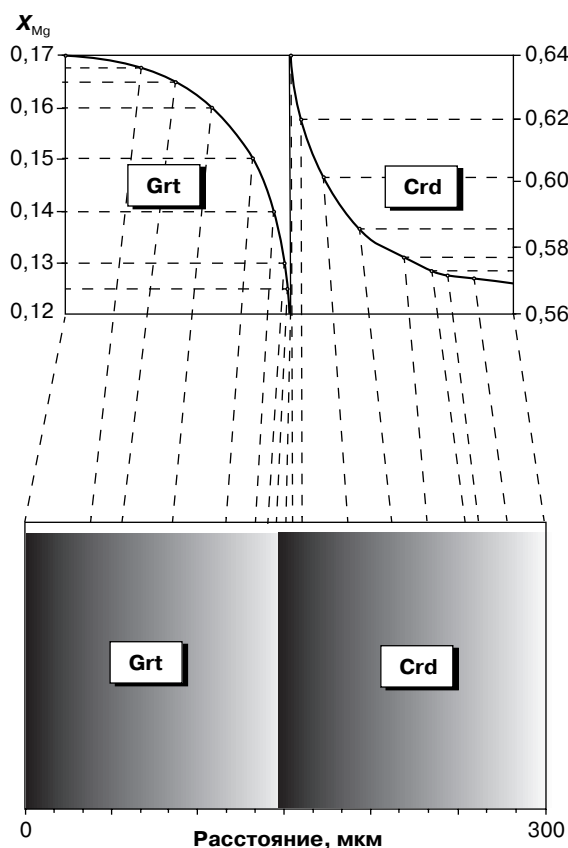


Рис. 1. Эффект перераспределения Fe и Mg между контактирующими зернами кордиерита и граната, входящими в состав гнейса. Этот эффект возникает в результате снижения температуры в процессе метаморфического преобразования пород. В верхней части рисунка приведены графики изменения магнезиальности, $Mg:(Mg + Fe)$ кордиерита и граната. Эти графики представляют собой проекцию диффузионной химической зональности, которая отражена в интенсивности окраски в нижней части рисунка. Она коррелируется с X_{Mg} .

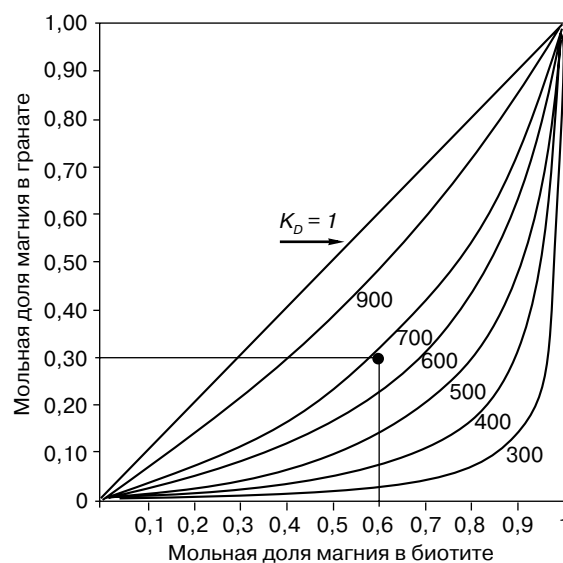


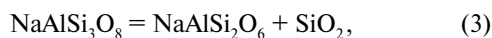
Рис. 2. Диаграмма фазового соответствия составов равновесных Bt и Grt при давлении 1 атм – биотит-гранатовый термометр. По этой диаграмме можно определить температуру равновесия Bt и Grt в горной породе на любой стадии ее эволюции. Метод определения T хорошо виден на показанном здесь примере: для Bt с $X_{Mg} = 0,6$ и Grt с $X_{Mg} = 0,3$; при $P = 1$ бар температура равновесия равна $690^{\circ}C$.

гранитных, базальтовых, кимберлитовых магм. Эти глубины невозможно определить, если неизвестно давление, при котором образовались породы. Для решения этих задач необходимо обладать минералогическими барометрами. Для их создания проще всего воспользоваться дивариантными реакциями между минералами переменного состава с большими объемами эффектами. Чем больше ΔV , тем точнее минералогический барометр. Рассчитать объемный эффект любой реакции не представляет особой сложности, так как известны плотности практически всех минералов, в том числе и минералов переменного состава.

Таблица 2. Термодинамические величины для некоторых обменных равновесий, используемых для расчета температуры по уравнению $T, K = (\Delta H + P\Delta V)/(1,987 \ln K_D + \Delta S_T)$

Обменное равновесие	ΔH_T , кал/атом	ΔS_T , э. е.	ΔV , кал/бар
$Chl_{Mg} + Chl_{Fe} = Chl_{Mg} + Chl_{Fe}$	7895	5,510	0,018
$Bt_{Mg} + Chl_{Fe} = Chl_{Mg} + Bt_{Fe}$	7695	5,699	0,025
$Crd_{Mg} + Chl_{Fe} = Chl_{Mg} + Crd_{Fe}$	6002	2,668	0,035
$Cpx_{Mg} + Chl_{Fe} = Chl_{Mg} + Cpx_{Fe}$	5543	3,447	0,010
$St_{Mg} + Chl_{Fe} = Chl_{Mg} + St_{Fe}$	5391	5,561	0,015
$Hbl_{Mg} + Chl_{Mg} = Hbl_{Fe} + Chl_{Mg}$	6617	4,630	0,018
$Opx_{Mg} + Chl_{Fe} = Chl_{Mg} + Opx_{Fe}$	4066	2,143	0,023
$Cld_{Mg} + Chl_{Fe} = Chl_{Mg} + Cld_{Fe}$	4273	3,523	0,012

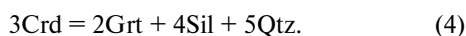
Первый же барометр, основанный на экспериментально изученном равновесии



Альбит Жадеит Кварц

дал возможность оценивать давление таких глубинных пород, как эклогиты, глаукофановые сланцы, гранатовые перидотиты. При термодинамической обработке экспериментальных данных возникла необходимость разработать теорию многоминеральных равновесий с участием фаз переменного состава. В ее основу положен метод термодинамических потенциалов Гиббса [3]. К сожалению, даже краткое ее изложение заняло бы несколько страниц. Поэтому ограничусь лишь несколькими замечаниями, без которых невозможно обойтись в дальнейшем. В общем случае речь идет о равновесиях, в которых участвует более двух минеральных фаз. Составы твердых растворов в этих равновесиях закономерно изменяются под воздействием температуры и давления. При этом изменяются количественные соотношения исходных минералов.

Что такое минералогический барометр, можно показать на простом примере. В глиноземистых, то есть богатых Al_2O_3 , метаморфических породах нередко встречается следующая минеральная ассоциация: $\text{Crd} + \text{Grt} + \text{Sil} + \text{Qtz}$. При изменении T и P эти минералы начинают реагировать между собой:



Объемный эффект этой реакции очень большой, отрицательный. Это значит, что плотность ассоциации $2\text{Grt} + 4\text{Sil} + 5\text{Qtz}$ существенно меньше, чем плотность трех молекул кордиерита. Следовательно, увеличение давления приведет к смещению реакции (4) вправо, и в первую очередь за счет Fe-кордиерита. При этом возрастет магнезиальность обоих Fe–Mg минералов, Crd и Grt (рис. 3). В контакте с вновь образованным гранатом вместо кордиерита возникают сростки Sil с Qtz (на рис. 3 они изображены схематически). Если скорость погружения породы в глубокие горизонты земной коры (рост давления) выше скорости диффузии Fe и Mg в минералах, то в Crd и Grt сохранится диффузионная зональность. Схематически она показана в виде яркости окраски в нижней части рисунка 3: густота окраски обратно пропорциональна магнезиальности минералов (X_{Mg}). Кордиерит-гранат-кварц-силлиманитовый термобарометр, основанный на реакциях (4) и (1), имеет очень простое аналитическое выражение:

$$P_{(\text{атм})} = T(12,768 - 4,312 \ln K_{\text{Mg}}) - 2064,$$

где K_{Mg} – коэффициент разделения магния. Графический его аналог отображается в виде изотермической проекции на плоскость $P - X_i$. Одно из таких сечений (500°C) показано в верхней части рис. 3.

В горных породах дивариантные равновесия нередко представлены в виде так называемых реакци-

онных структур. Но в подавляющем большинстве случаев реакционные структуры отсутствуют, а минералы зональны. В них можно определить диапазон изменения термодинамических параметров минералообразования, что значительно важнее отдельных оценок.

В настоящее время имеется значительное число экспериментально откалиброванных минералогических барометров. Более того, для любых типов компьютеров существуют термодинамически взаимосогласованные базы данных. Они позволяют достаточно точно оценить температуру и давление, а также летучести и термодинамические активности компонентов в надкритическом флюиде (преимущественно, это раствор водно-углекислого состава), принимающем самое активное участие в образовании и эволюции метаморфических и магматических

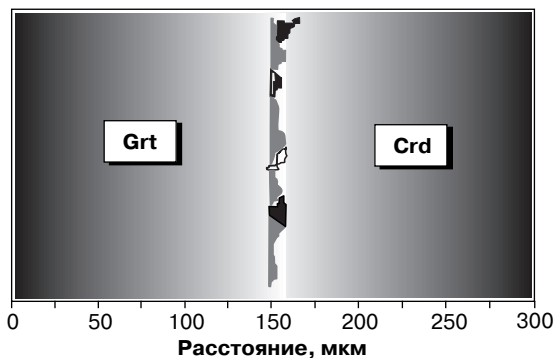
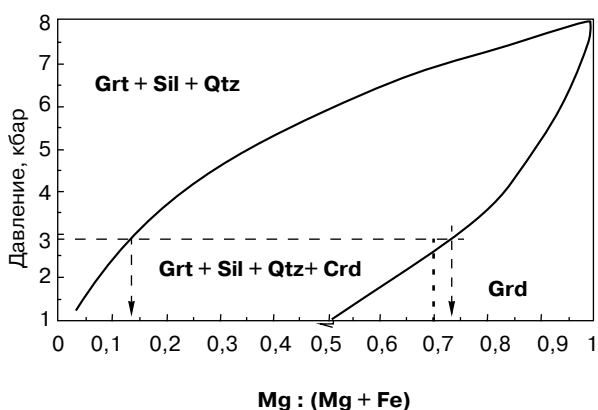


Рис. 3. Пример увеличения относительной концентрации Mg в сосуществующих Crd и Grt с образованием на их контакте сростков Qtz и Sil (см. нижний рисунок) за счет разложения Crd по реакции (4). Изменение происходит при $T = 500^\circ\text{C}$ за счет возрастания давления. При этом в сосуществующих Crd и Grt возникает зональность, выраженная на рисунке интенсивностью окраски. Пунктирные линии соединяют равновесные при $P = 3$ кбар (~ 3000 атм) составы минералов (верхняя диаграмма): в Crd $X_{\text{Mg}} = 0,73$, а в Grt $X_{\text{Mg}} = 0,13$. Валовой состав системы $X_{\text{Mg}} = 0,7$ выбран произвольно.

пород. Развитая повсеместно химическая зональность сосуществующих минералов дает возможность воссоздать историю изменения термодинамических параметров в ходе эволюции каждого данного образца кристаллической породы. А по нескольким образцам разного химического состава можно судить об эволюции крупных масс кристаллических пород и, тем самым, перейти к решению геодинамических задач.

Условные обозначения некоторых минералов

Bt = твердый раствор биотита,
 $K_2(Mg, Fe)_{5+0,5n}Al_{4-4n}Si_{5+0,5n}O_{20}(OH)_4$
 Ann = аннит – конечный член твердого раствора биотита, $K_2Fe_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$
 Phl = флогопит – конечный член твердого раствора биотита, $K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$
 Sid = сидерофиллит – конечный член твердого раствора биотита, $K_2Mg_5Al_4Si_5O_{20}(OH)_4$
 Grt = твердый раствор граната $(Fe, Mg, Ca)_3Al_2Si_3O_{12}$
 Prp = пироп = $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$,
 Alm = альмандин = $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$
 Grs = гроссуляр = $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$,
 Crd = твердый раствор кордиерита, $(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{12}$
 Chl = твердый раствор хлорита,
 $(Mg, Fe)_{2+n}Al_{2-n}Si_{1+n}O_5(OH)_4$
 Chd = твердый раствор хлоритоида,
 $(Mg, Fe, Mn)Al_3Si_7(OH)_2$
 Prx = моноклинный пироксен (клинопироксен) =
 $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$:
 Di = диопсид = $CaMgSi_2O_6$;
 Hed = геденбергит = $CaFeSi_2O_6$.
 Kfs = калиевый полевой шпат = $(Na, K)AlSi_3O_8$
 Or – ортоклаз = $KAlSi_3O_8$
 Ol = оливин = $(Mg, Fe)_2SiO_4$:
 Fa = фаялит = Fe_2SiO_4 ;
 Fo = форстерит = Mg_2SiO_4 .
 Orp = ромбический пироксен (ортопироксен),
 $(Fe, Mg)SiO_3$ или $(Fe, Mg)_2Si_2O_6$
 En = энстатит = $MgSiO_3$ или $Mg_2Si_2O_6$

Fs = ферросилит = $FeSiO_3$ или $Fe_2Si_2O_6$

Mg–Ts = магниевый чермакит = $MgAl_2SiO_6$

Pl = плагиоклаз, твердый раствор альбита и анортита

Ab = альбит = $NaAlSi_3O_8$

An = анортит = $CaAl_2Si_2O_8$,

Sap = сапфирин = $(Fe, Mg)_2Al_4SiO_{10}$

Sil = силлиманит = Al_2SiO_5

Простейшие термодинамические величины и функции

T – температура; P – давление; ΔH , ΔS , ΔV – изменение энтальпии, энтропии и объема соответственно в ходе реакции между минералами. X_i – мольная доля компонента i в растворе; например, $X_{Mg} = Mg:(Mg + Fe)_{Mg}$ – мольная доля магниезиального компонента в минерале или в системе; $a_i = \gamma_i X_i$ – термодинамическая активность компонента i в растворе; γ_i – коэффициент термодинамической активности компонента i в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков Н.П. Термобарометрия Земли и космоса. Природа. 1980. № 5. С. 56 – 65.
2. Перчук Л.Л. Методы термометрии и барометрии в геологии. Природа. 1983. № 7. С. 88–97.
3. Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра. 1976.
4. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука. 1972.
5. Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ. 1976.
6. Герасимов В.Ю. Температурная эволюция метаморфизма и обратимость минеральных равновесий. М.: Наука. 1992.

* * *

Леонид Львович Перчук, доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик Российской Академии естественных наук и Международной Академии наук высшей школы, зав. кафедрой петрологии МГУ, главный научный сотрудник Института экспериментальной минералогии Российской Академии наук. Автор более 300 статей и 15 монографий.