

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
РОДИНГИТИЗАЦИИ: К ПРОБЛЕМЕ ИСТОЧНИКА КАЛЬЦИЯ****Е.В. Рахов**

После многочисленных работ 1970-1990-х годов, посвященных изучению родингитов, вопрос об источнике кальция остался ключевым моментом дискуссии о природе этих образований. Как часто бывает, сформировалось несколько различных точек зрения, каждая из которых имеет веские основания. Одна из гипотез состоит в том, что привнос кальция в зоны родингитизации генетически связан с высвобождением этого элемента при серпентинизации ультраосновных пород. К такому заключению исследователей привели установление привноса Са в формирующиеся родингиты и сопоставление его содержания в исходных породах со степенью серпентинизации последних [Агафонов, Пинус, 1981]. Согласно их расчетам, кальция в серпентинизирующихся гипербазитах более чем достаточно для образования наблюдавшегося на природных объектах количества апобазитовых родингитов. Суть второй гипотезы – в наличии внешнего источника кальция: поставщиком данного элемента служат глубинные флюиды, взаимодействующие с лерцолитовой магмой [Колесник, 1981], или постмагматические растворы, связанные с внедрением пород дайкового комплекса [Юркова, 1981]. Результаты экспериментальных исследований контактовых взаимодействий контрастных по составу ультраосновных и основных пород привели сторонников третьей гипотезы к выводу о том, что кальцием систему обеспечивают сами базиты, подвергающиеся метаморфизму. Причем предполагается, что эти же породы впоследствии подвергаются кальциевому метасоматозу, которым и обусловлено формирование родингитов. Основанием для такого заключения послужило установление факта выноса Са из внешних зон экспериментальных колонок габброидов [Лихойдов, Плюснина, 1992].

Выяснение дополнительного (помимо самих алюмосиликатных пород) источника кальция, необходимого для родингитизации, представляется важным для понимания происхождения обсуждаемых образований, поскольку напрямую связано с вопросами генезиса родингитизирующих флюидов, равно как и миграционной специфики рудных компонентов. Существующие разногласия относительно данной проблемы обус-

ловлены, вероятно, известными недостатками методов, применявшихся перечисленными исследователями. Очевидно, что данные, получаемые из геологических наблюдений путем расчетов баланса химических элементов или эксперимента, не в состоянии отразить весь спектр вариантов взаимодействия флюида и контактирующих пород различного состава, учитывая гипотетические возможности изменения количественных соотношений реагирующих масс, потенциальное разнообразие механизмов и направлений переноса вещества, динамические особенности системы и т.д. Многие из упомянутых трудностей устраняются с помощью современных методов физико-химического моделирования, один из которых применен автором для рассмотрения конкретной схемы взаимодействия пород контрастного состава с потоком флюида.

Цель настоящей работы – теоретическая проверка возможности образования родингитов по габброидам за счет «гипербазитового» кальция (с учетом кальция самих исходных алюмосиликатных пород) без участия каких-либо дополнительных источников данного элемента, таких как, например, постмагматические или гидротермальные растворы. Обратим внимание, что выводы, следующие за полученными результатами, касаются только рассматриваемой модели и не могут в полной мере экстраполироваться на все случаи, так или иначе относящиеся к процессам родингитизации. Более полная картина может быть получена только в ходе систематических исследований.

Геологическая модель, положенная в основу компьютерных расчетов, имитирует фильтрацию флюида через относительно небольшой объем алюмосиликатной породы среднего состава. При этом флюид термодинамически уравновешен со значительно превосходящей по объему ультраосновной породой. Другими словами, состав флюида, вызывающего родингитизацию при воздействии на алюмосиликатную породу, предварительно формируется посредством взаимодействия воды с окружающей ультраосновной породой. Таким образом, рассматривается контакт двух контрастных по составу пород, по нормали к которому, в направлении от гипербазитов к габброидам, происходит движение

флюида, содержащего экстрагированные компоненты. Взаимодействие такого флюида с алюмосиликатной породой вызывает формирование метасоматических минеральных ассоциаций с соответствующей зональностью. Проверка упомянутой возможности осуществляется путем сопоставления результирующих ассоциаций с типичными родингитовыми парагенезисами. Термодинамическая модель сформирована в рамках системы $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Поскольку родингитизация обусловлена действием флюида, содержащего предельно малые количества углекислоты [Лихойдов, Плюсина, 1992], данный компонент в систему не включен.

Моделирование проводилось с помощью пакета программ HCh [Shvarov, Bastrakov, 1999], расчетный аппарат которого базируется на минимизации изобарно-изотермического потенциала. При этом термодинамические свойства компонентов водных растворов описывались с помощью встроенной базы UNITHERM, для описания свойств минералов использовались константы из внутренне согласованной базы данных Т. Холланда и Р. Пауэлла [Holland, Powell, 1998], адаптированные с помощью специальной процедуры к формату UNITHERM. Для расчета равновесных минеральных составов задействованных в модели пород использовались химические составы природных образцов, заимствованные из работы [Магматические..., 1979]. После исключения отсутствующих в рассматриваемой системе компонентов содержания оставшихся нормировались к 100%. Составы, принимаемые в качестве исходных для моделирования, следующие. Гарцбургит: SiO_2 – 44,77; Al_2O_3 – 2,92; Fe_2O_3 – 3,24; FeO – 9,20; MgO – 36,19; CaO – 3,68 мас. %. Габбро: SiO_2 – 51,46; Al_2O_3 – 17,94; Fe_2O_3 – 3,32; FeO – 7,58; MgO – 7,80; CaO – 11,90 мас. %. В модель включено 20 твердых фаз (конечных членов твердых растворов) и 24 частицы водного раствора.

Численному моделированию метасоматических преобразований

предшествовала подготовительная работа, включавшая несколько этапов. На первом этапе рассчитывался равновесный минеральный состав модельной ультраосновной породы (гарцбургита) для нормальных условий при массовом соотношении «порода/вода» (R/W) равном 50. В качестве вводных данных для расчета взят химический состав природного образца гарцбургита, приведенный выше. За исходный флюид принята чистая вода. В результате получена модельная горная порода со следующим минеральным составом (в массовых процентах): форстерит – 43,342; фаялит – 16,197; энстатит – 25,588; диопсид – 14,872.

Второй этап – моделирование метасоматизирующего флюида, которое проводилось путем расчета взаимодействия чистой воды с приведенной минеральной ассоциацией при давлении 2 кбар в диапазоне температур от 200 до 500 °С. Изменения равновесного состава флюида, происходящие по мере изменения температуры, показаны на рис. 1. Равновесные минеральные составы для этих РТ-условий, отражающие преобразование субстрата в ходе взаимодействия

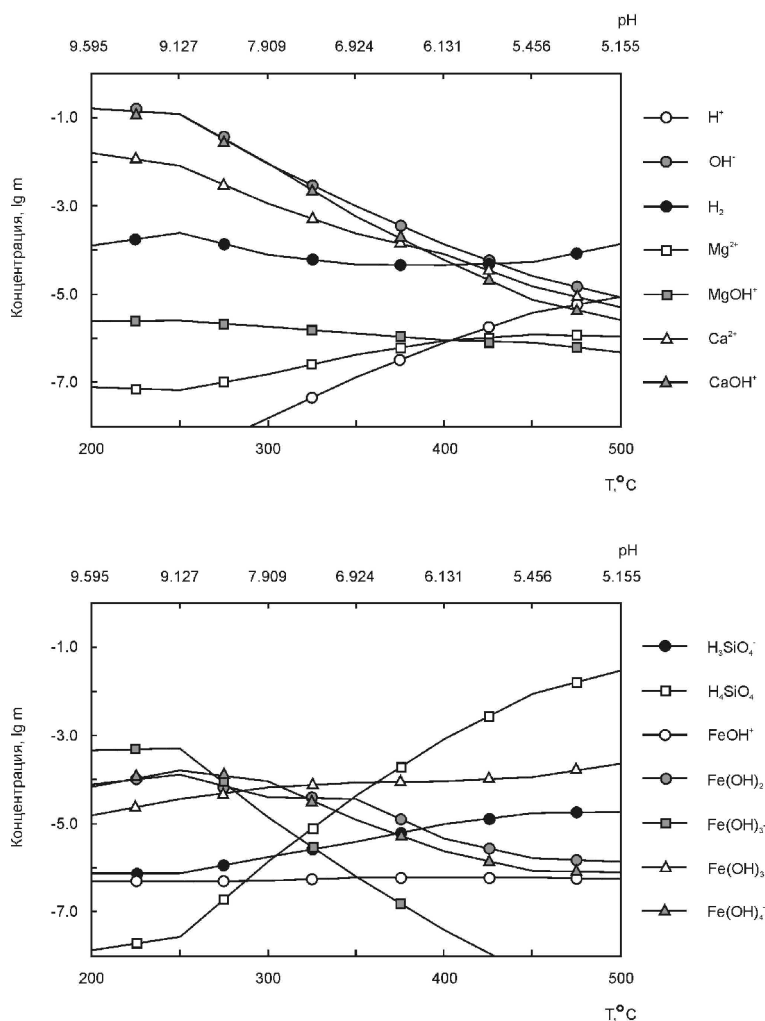


Рис. 1. Эволюция состава флюида, формирующегося при взаимодействии породы ультраосновного состава с водой при $P = 2$ кбар, $R/W = 50$.

Равновесный минеральный состав модельной ультраосновной породы, формирующийся при взаимодействии исходного состава с водой (мас. %)

Т, °С	Форстерит	Фаялит	Диопсид	Энстатит	Хризотил
200	-	14.736	10.921	-	74.343
250	1.747	14.756	11.614	-	71.883
300	6.491	14.828	13.480	-	65.200
350	6.815	14.834	13.607	-	64.745
400	6.868	14.835	13.620	-	64.677
450	7.146	14.847	13.633	-	64.373
500	43.805	16.222	14.897	25.075	-

с водой, перечислены в табл. 1. Данные изменения, как это следует из таблицы, могут интерпретироваться как частичная серпентинизация ультраосновной породы. Это благоприятный фактор для анализируемой модели, поскольку большинством исследователей-сторонников идеи «гипербазитового» источника кальция принято, что родингитизация генетически связана с серпентинизацией пород вмещающего комплекса.

На третьем этапе был разработан алгоритм, сообщающий программному комплексу схему взаимодействия пород и растворов. Для этого использовался метод многоволновых проточных реакторов [Гричук, 2000], содержание которого заключается в следующем. Исходная порода (в данном случае – габбро) условно разбивается на последовательность блоков равного объема (химических реакторов), через которые в заданном направлении просачивается раствор интересующего состава, каждый пульс которого рассматривается в качестве так называемой волны. Сначала рассчитывается взаимодействие раствора с составом первого реактора (нулевой шаг i), затем – взаимодействие полученного на шаге i раствора с составом, заданным для второго реактора ($i + 1$), после чего вновь полученный раствор гипотетически переносится в очередной реактор и т.д. Так задается прохождение первой волны ($N = 0$) раствора через серию последовательных реакторов. По сути, этим моделируется взаимодействие постепенно иссякающего (в отношении минерального наполнения) флюида со свежей исходной породой по мере его продвижения от одного блока к другому. Вторая волна – это взаимодействие свежей порции флюида с той же последовательностью блоков породы, но уже претерпевшей изменения в ходе реакций с предшествующей волной.

Задача сформулирована таким образом, что каждую последующую волну составляет флюид,

полученный на втором этапе подготовительной процедуры, т.е. свежий раствор, равновесный при данных P и T с ультраосновной породой. Основанием для такой формулировки послужило изначально заданное условие о существенном преобладании объема гарцбургита над объемом испытываемой породы среднего состава. Создание описанного расчетного сценария возможно благодаря специальному алгоритму [Шваров, 1999], с помощью которого указывается направление движения флюида, составы растворов и реакторов, количественные соотношения типа R/W и т.п. Благодаря этому алгоритму весь процесс моделирования сводится к циклическим вычислениям при изменяющихся PT -условиях.

После перечисленных подготовительных операций проведен расчет, в результате которого получена локально-равновесная динамическая модель исследуемой системы. Анализ этой модели показал, что на строение метасоматических колонок влияют главным образом два фактора – температура и соотношение R/W . Это соотношение фиксировалось через количество волн флюида, прошедших через последовательность реакторов.

На рис. 2а показана метасоматическая колонка, возникающая в результате прохождения нулевой волны при температуре 250 °С и исходном соотношении R/W равном 0,1. Только на этой волне удастся наблюдать метасоматические изменения исходной алюмосиликатной породы, поскольку последующие пульсы флюида в рассматриваемом количестве реакторов вызывают полное ее преобразование. Так, на 10-й волне (рис. 2б), начиная с первого реактора, порода преобразуется в ассоциацию андрадит + клинохлор + тремолит, в которой количественные соотношения минералов остаются постоянными вплоть до десятого реактора. Особенности колонок, возникающих при данной

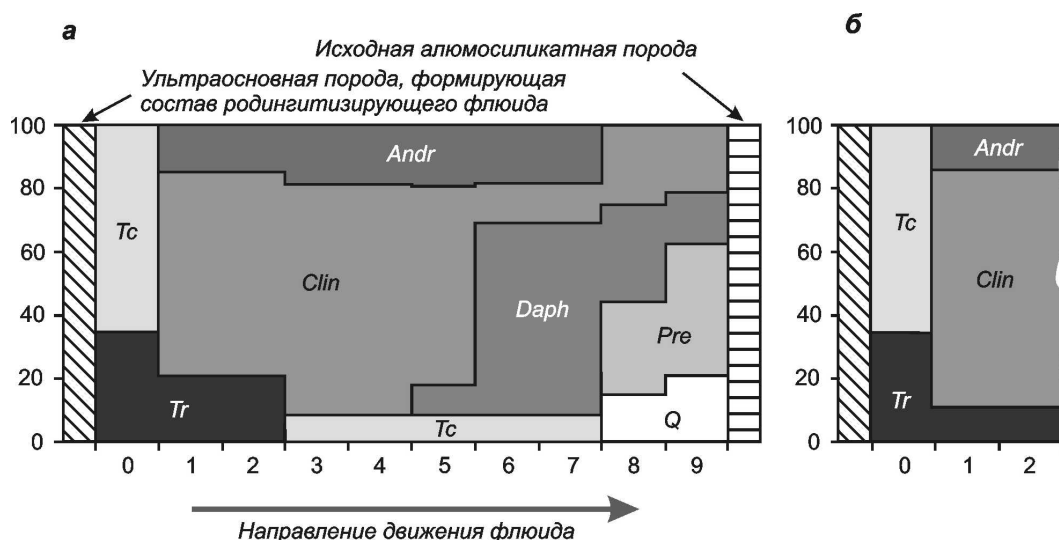


Рис. 2. Модельная метасоматическая колонка, формирующаяся при $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $R/W = 0,1$; а – $N = 0$ (исходная волна), б – $N = 10$. Обозначения минералов: *Andr* – андрадит, *Clin* – клинохлор, *Daph* – дафнит, *Pre* – пренит, *Q* – кварц, *Tc* – тальк, *Tr* – тремолит.

температуре, – редуцированный по отношению к обычным пироксен-гранат-хлоритовым родингитам минеральный состав: здесь почти полностью отсутствует пироксен. При $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ с тем же соотношением R/W на нулевой волне формируется колонка, включающая зоны с типичными родингитовыми ассоциациями (рис. 3а,б). Переход от метасоматита к исходной породе также наблюдается только на исходной волне (рис. 3а). Воздействие каждой следующей волны полностью уничтожает реликты исходной породы в исследуемой цепи, состоящей из 11 реакторов (число шагов $i = 10$). При этом по мере увеличения номера шага изменяются количественные соотношения новообразованных минералов в пользу граната и пироксена (рис. 3б).

Таким образом, влияние температуры заключается в том, что при низких ее значениях (в рамках рассматриваемого диапазона) формируется преимущественно гранат-хлорит-амфиболовая ассоциация, тогда как при высоких температурах в результирующей ассоциации наряду с исчезновением амфибола появляется диопсид. В свою очередь, от числа прошедших через исходную породу волн флюида, помимо степени ее метасоматического изменения, зависит минеральный состав зон колонки: по мере роста числа волн в составе равновесных ассоциаций каждого реактора увеличивается содержание Са-содержащих безводных силикатов – диопсида и андрадита.

Во всех полученных колонках на i -шаге образуется реакционная зона. В отличие от наиболее распространенных в природных объектах

хлоритовых оторочек вокруг тел родингитов? она представлена тальк-тремолитовой ассоциацией. Такой минеральный состав обусловлен, очевидно, заданным направлением движения флюида. Дело в том, что возникновение хлоритовой реакционной зоны объясняется выносом кальция из внешней зоны габброидов во вмещающие ультраосновные породы и встречной диффузией магния [Лихойдов, Плюснина, 1992], что в случае рассматриваемой модели исключено. Встречная диффузия здесь невозмож-

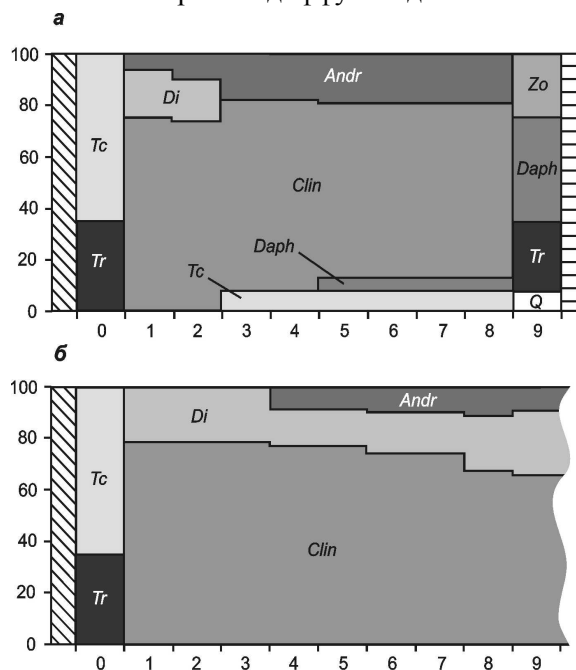


Рис. 3. Модельная метасоматическая колонка, формирующаяся при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $R/W = 0,1$; а – $N = 0$ (исходная волна), б – $N = 5$. Обозначения минералов: *Di* – диопсид, *Zo* – цоизит, остальные см. рис. 2.

на из-за однонаправленного перемещения родингитизирующего флюида. Присутствие в этой зоне тремолита следует связывать, возможно, с мгновенным связыванием кальция, привносимого флюидом, вследствие вхождения последнего в контрастную по отношению к нему среду габброидного состава. Появления же хлоритовой реакционной зоны следовало ожидать в том случае, если бы рассматриваемая модель имитировала идеальный диффузионный механизм взаимодействия раствора с породой без вмешательства гидродинамического фактора.

К общим для всех полученных колонок особенностям относится также мгновенное появление родингитовых парагенезисов при прохождении волны раствора, воздействующего на исходную породу: хлорит-гранатовые и хлорит-диопсид-гранатовые ассоциации появляются непосредственно за реакционной тальк-тремолитовой зоной вне зависимости от температуры. Дальнейшее прохождение раствора по цепи реакторов, равно как и последующие пульсы флюида, вызывает только более глубокую метасоматическую проработку субстрата и развитие родингитового парагенезиса. Упомянутые выше расчеты изменения состава флюида, инициируемые ростом температуры, показали, что в интервале 250 – 350 °C он имеет слабощелочную реакцию, в то время как выше 350 °C обстановка становится слабокислой (рис. 1а, 1б). Однако инверсия кислотно-щелочных свойств флюида практически не влияет на минеральный состав метасоматита. Иначе говоря, апогаббровые родингиты образуются как в слабощелочной, так и в слабокислой среде.

Основной вывод из полученных результатов моделирования заключается в том, что родингитизация габброидов при определенных, близких к нашей модели, условиях действительно может происходить за счет флюида, состав которого определяется количественно преобладающей модельной ультраосновной породой. Кальция, содержащегося в задействованных в модели исходных габброидах и поставляемого равновесным с вмещающими породами раствором, оказывается вполне достаточно для формирования подобных метасоматитов. Такое утверждение логически следует из формулировки самой модели и полученных результатов: рассматривается закрытая система, в которой кальций, извлеченный водным раствором из гарцбургита, привносится в габбро с фиксированным количеством этого элемента. Поскольку система не содержит дополнительных его источников, а в результате исследуемых взаи-

модействий появляются типичные родингитовые минеральные ассоциации, вывод о достаточности представляется вполне правомерным. Кроме того, замещения рассматриваемого типа являются высоко вероятными с термодинамической точки зрения. Отличительная черта родингитовых ассоциаций, возникших таким путем, – преобладание в их составе минералов группы хлорита. В заключение следует отметить, что выводы о полученных метасоматических колонках касаются только принятых для приведенных расчетов исходных химических составов габбро и гарцбургита, поскольку любые изменения этих составов могут привести к другим результатам.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФИ 04-05-64679.

Список литературы

- Агафонов Л.В., Пинус Г.В.* Родингиты офиолитовых зон восточной части Центрально-Азиатского складчатого пояса // Минеральные преобразования пород океанического субстрата. М.: Наука, 1981. С. 105-112.
- Гричук Д.В.* Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М: Научный мир, 2000. 304 с.
- Колесник Ю.Н.* Проблема генезиса и температурных фаций родингитов // Минеральные преобразования пород океанического субстрата. М.: Наука, 1981. С. 97-104.
- Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П.* Родингиты Северного Сахалина и физико-химические условия их формирования // Тихоокеанская геология. 1992. № 2. С. 53-65.
- Магматические формации СССР. Т. 1. Л.: Недра, 1979. 318 с.
- Шваров Ю.В.* Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646-652.
- Юркова Р.М.* Родингиты различных структурных зон мезозойских офиолитовых комплексов Сахалина и Малого Кавказа // Минеральные преобразования пород океанического субстрата. М.: Наука, 1981. С. 113-120.
- Holland T.J.B. and Powell R.* An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // Journal of Metamorphic Geology. 1998. V. 16. N 3. P.309-343.
- Shvarov, Yu. V., and Bastrakov, E. N., 1999, HCh: a software package for geochemical equilibrium modeling / User's Guide: Australian Geological Survey Organization, Record 1999/25.*