

Взаимодействие
флюид-порода
при метаморфизме



Издательство «Мир»

Взаимодействие флюид — порода при метаморфизме

FLUID-ROCK INTERACTIONS
DURING METAMORPHISM

By
M. J. BERRYMAN and
W. G. S. HODGSON
M. J. BERRYMAN, Department of Geology,
University of Cambridge, Cambridge CB2 3EQ,
England
W. G. S. HODGSON, Department of Geology,
University of Cambridge, Cambridge CB2 3EQ,
England

1977
GSC
1977

Advances in Physical Geochemistry

Volume 5

Series Editor: Surendra K. Saxena

FLUID — ROCK INTERACTIONS
DURING METAMORPHISM

Edited by
John V. Walther and Bernard J. Wood

With Contributions by
M. L. Crawford, J. M. Ferry, R. T. Gregory,
L. S. Hollister, R. C. Newton, J. Ridley,
A. B. Thompson, J. V. Walther, B. J. Wood,
B. W. D. Yardley

With 59 Illustrations

SPRINGER-VERLAG
NEW YORK BERLIN HEIDELBERG TOKYO

Взаимодействие флюид-порода при метаморфизме

Под редакцией
Дж. Уолтера и Б. Вуда

Перевод с английского
кандидатов геол.-мин. наук
М. А. Богомолова и А. Д. Кузнецова

под редакцией
чл.-корр. АН СССР А. А. Маракушева

5137



Москва «Мир» 1989



ББК 26.303

В55

УДК 552.4

Авторы: Крофорд М. Л., Ферри Дж. М., Грегори Р. Т., Холлистер Л. С., Ньютон Р. С., Ридли Дж., Томпсон А. Б., Уолтер Дж. В., Вуд Б. Дж., Ярдли Б. У. Д.

Взаимодействие флюид — порода при метаморфизме:
В55 Пер. с англ./Под ред. Дж. Уолтера и Б. Вуда. — М.: Мир, 1989. — 249 с., ил.

ISBN 5-03-000932-9

Коллективная монография, написанная известными петрологами и экспериментаторами США, Швейцарии, Австралии и Великобритании, освещает широкий круг вопросов, касающихся физического и химического взаимодействия подвергающихся метаморфизму горных пород с просачивающимися через них флюидами. Рассматриваются кинетика гетерофазных реакций и их связь с развитием микроструктур при метаморфизме, методы количественной оценки взаимодействия флюид — порода (методы фазовых отношений и фазового состава), а также оценка состава флюида до и после обменных реакций с породой.

Для геологов, петрологов, геохимиков и минералогов.

В $\frac{1804020000-387}{041(01)-89}$ 82-89

ББК 26.303

Редакция литературы по геологии и геофизике

ISBN 5-03-000932-9 (русск.)

ISBN 0-387-96244-1 (англ.)

© 1986 by Springer-Verlag New York Inc.
All Rights Reserved. Authorized translation from English language edition published by Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo

© перевод на русский язык, «Мир», 1989

Эта книга является переводом пятого тома шеститомного международного издания «Advances in Physical Geochemistry», составленного под редакцией Дж. В. Уолтера и Б. Дж. Вуда (Северо-Западный университет в Эванстоне, Иллиной, США) — известных специалистов по динамике воздействия флюидов на горные породы в процессе их метаморфических преобразований. В составлении этого тома приняли участие многие авторы из университетов США, Швейцарии, Великобритании и Австралии, и тем не менее она не является сборником разрозненных статей, а представляет собой монографию, в восьми главах которой систематически рассмотрены различные аспекты метаморфизма при взаимодействии горных пород с флюидами.

Открывается книга обсуждением непосредственных свидетельств флюидного воздействия на породы, которые выявляются при изучении включений флюидов в метаморфических минералах (М. Л. Крофорд и Л. С. Холлистер). Авторы особенно подчеркивают гетерофазность метаморфических флюидов во включениях, обусловленную как несмесимостью (ликвацией), так и последующей кристаллизацией солей (галита, сульфидов и др.). Явления несмесимости во флюидах все еще недооцениваются петрологами, упрощенно рассматривающими метаморфические флюиды как бинарные, состоящие из H_2O и CO_2 , для которых критическая температура (порядка $300^\circ C$) в основном ниже температуры метаморфизма. Сложный состав метаморфических флюидов, и в частности содержание в них солей ($NaCl$ и др.), повышает их критическую температуру. Так, например, при содержании $NaCl$ 16% по массе критическая температура водно-углекислотных флюидов становится выше $400^\circ C$. Существенное влияние оказывают и другие компоненты флюидов. По данным изучения газовой-жидких включений несмесимость флюидов играет важную петрологическую роль, без учета которой невозможно понять специфику флюидного режима метаморфизма. При разделении флюидов на водную и углекислотную несмешивающиеся фазы, растворенные в них соли концентрируются в водной фазе, в которой достигаются при

этом очень высокие их содержания, тогда как в сосуществующей с ней углекислотной фазе содержание солей ничтожно. Двухфазное состояние флюидов не всегда находит отражение во включениях, так как часто только одна из сосуществующих фаз захватывается растущими кристаллами метаморфических минералов. Это создает дополнительные трудности изучения флюидного режима метаморфизма по включениям в минералах.

Непосредственным продолжением упомянутой темы служит рассмотрение специфики флюидного режима при гранулитовом метаморфизме (Р. С. Ньютон). В минералах глубинных гранулитов содержатся в основном углекислотные флюиды (бедные H_2O). Автор рассматривает различные варианты объяснения этой специфики, из которых наиболее убедительным представляется влияние ультраметаморфизма. При этом учитывается сопряженность гранулитового метаморфизма и развития мигматитов, в которых гранитные расплавы концентрируют водно-солевые компоненты, а равновесная с ними флюидная фаза имеет существенно углекислотный состав. В такой трактовке эти соотношения являются как бы продолжением в высокотемпературную область критических явлений во флюидах, выражающихся в расслаивании их на водно-солевую и углекислотную фазы.

В следующих главах речь идет о метаморфических реакциях (Дж. М. Ферри), образовании флюидных потоков, вызывающих метаморфизм (Б. Дж. Вуд и Дж. В. Уолтер), и об их признаках в сланцах Коннемары в Ирландии, в которых в качестве путей миграции флюидов предполагаются кварцевые жилы (Б. У. Ярдли). Эти главы объединяют рассмотрение метаморфизма главным образом в аспекте его физических T - P -параметров, которые влияют на мобилизацию летучих компонентов (H_2O , CO_2), первично содержащихся в породах. При подогреве снизу они могут образовывать конвективные ячейки (при небольшой глубинности) или (при большей глубине метаморфизма) отгоняться вверх в виде одноразовых флюидных потоков. В анализ метаморфизма при таком подходе к нему включаются количественные соотношения метаморфизируемой породы и содержащихся в ней флюидных компонентов. Советскими петрологами эти соотношения не учитываются, так как метаморфизм они связывают с воздействием на породы не только температуры и давления, но и ювенильных флюидов глубинного (подкорового) происхождения.

Далее рассмотрено влияние диагенеза и метаморфизма на распределение изотопов кислорода между кварцем и магнетитом в докембрийских железистых кварцитах (Р. Т. Грегори). При этом приводится очень широкий обзор данных по этому

вопросу, относящихся к железорудным формациям многих регионов, от глубокометаморфизованных формаций западной Гренландии и Кривого Рога, СССР, сходных по изотопному составу с железистыми кварцитами контактового ореола интрузии габбро в Миннесоте, США, через промежуточные типы (Западная Австралия, Южная Африка) к слабометаморфизованным кремнистым формациям Миннесоты. В результате автором получены важные выводы как по обстановке отложения докембрийских железорудных формаций, так и по физико-химическому режиму их последующих преобразований. Отметим, в частности, вывод о том, что подземные и океанические воды в докембрии по изотопному составу кислорода были аналогичны современным водам.

В книге подчеркивается важная роль кинетических факторов в развитии метаморфических процессов (Дж. Ридли и А. Б. Томпсон), с которыми связывается переступание (*overstepping*) условий равновесия, регулирующее зарождение кристаллов и скорости их роста; обсуждаются также (Дж. В. Уолтер и Б. Дж. Вуд) скорости реакций минералов с флюидами (кинетика растворения минералов и установления их равновесия с флюидами). Представляет интерес выявление полуэмпирической корреляции между стандартными константами скорости растворения минералов и их энтропией, рассчитанной на единицу объема.

Характеризуя книгу в целом, необходимо подчеркнуть ее актуальность, сосредоточенность на современных проблемах метаморфизма, непосредственно связанных с его флюидным режимом. Она раскрывает многие аспекты метаморфизма, на которые недостаточно обращалось внимания в нашей литературе. Особенно важно выявление большой сложности состава и связанной с этим гетерофазности флюидов, вызывающих метаморфические преобразования горных пород.

Книга, несомненно, будет интересна для широкого круга петрологов, минералогов и геологов общего профиля, занимающихся картированием в областях распространения метаморфических пород.

Предисловие, гл. 1—3 и 5 перевел А. Д. Кузнецов; гл. 4, 6—8 — М. А. Богомолов.

Член-корр. АН СССР А. А. Маракушев

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пятый том настоящей серии посвящен химическому и физическому взаимодействию между подвергающимися метаморфизму породами и флюидами, выделяемыми ими и проходящими сквозь них. Обнаружение возможности существенного влияния таких процессов на ход метаморфизма привело в последнее время к появлению множества работ, и мы полагаем, что настало время дать обзор наиболее интересных из них. Наш подбор авторов достаточно представительен, и мы надеемся, что нам удалось показать все многообразие этой быстро развивающейся области.

Беглый просмотр данного тома обнаружит большое разнообразие мнений относительно состава метаморфических флюидов и характера их физического и химического взаимодействия с породами, через которые они проходят. Поскольку наши собственные взгляды подробно излагаются в гл. 4 и 8 настоящего тома, мы предоставляем читателю составить свое собственное представление об «истине».

Мы хотим поблагодарить Д. Бёрда, С. Болена, Д. Кармайкла, Г. Флауэрса, С. Фостера, С. Грэхема, Ю. Перри, Дж. Селверстона, Р. Трейси, Дж. Валли и Р. Вуллеста за их обзорные главы. Благодарим также К. Чевертон за помощь в редактировании и коллектив издательства «Шпрингер» в Нью-Йорке.

Эванстон, Иллинойс

*Дж. В. Уолтер
Б. Дж. Вуд*

Природа метаморфических флюидов по данным изучения флюидных включений

М. Л. Крофорд и Л. С. Холлистер

Введение

Детальные микроскопические исследования показывают, что практически во всех земных породах в одном или нескольких минералах, как правило, содержится немного расплава (стекла) и (или) пара в пустотах, диаметр которых обычно не превышает 50 мкм. Эти флюидные включения дают нам образцы флюидной фазы, находившейся в породе при ее эволюции. Ранее петрографы [90, 101, 130] описывали эти включения наряду с другими особенностями породы. Впоследствии исследователи (в частности, Леммлейн, Долгов и Ермаков в СССР; Потт, Туре, Турей и Вейсброд во Франции и Рёддер в США) основное внимание стали уделять петрологической информации, которую можно получить при изучении этих флюидных включений. Результаты многочисленных работ по исследованию включений обобщены в двух недавно опубликованных монографиях: в кратком учебном руководстве Минералогической ассоциации Канады «Флюидные включения: приложения к петрологии» (под редакцией Л. С. Холлистера и М. Л. Крофорда [45]) и в томе 12 «Минералогических обзоров» Минералогического общества Америки — Э. Рёддер, «Флюидные включения» [89]¹. В данной главе основной упор будет сделан на тех важных характеристиках метаморфических процессов, которые устанавливаются в результате изучения флюидных включений, а также на некоторых актуальных проблемах, в решение которых исследования флюидных включений могут внести ценный вклад.

Работы по приложению данных изучения флюидных включений к метаморфическим породам в США несколько сдерживались скептическим отношением к возможности идентификации флюидов, присутствовавших при метаморфизме. Считалось [118], что флюидные включения большей частью приурочены к трещинам, секущим зерна, и, следовательно, образовались спустя значительное время после метаморфизма, возможно, даже в приповерхностных условиях. Обнаружение Туре [113]

Crawford M. L. Department of Geology, Bryn Mawr College, Bryn Mawr, Pennsylvania 19010 U.S.A. *Hollister L. S.* Department of Geological and Geophysical Sciences, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544 U.S.A.

¹ Русский перевод: Э. Рёддер, Флюидные включения в минералах, в двух томах. Москва, «Мир», 1987.

включений плотной жидкой CO_2 (т. е. совершенно нетипичных для подземных вод) открыло дверь для последующих исследований. Рёддер [87—89] обратил внимание на малые размеры флюидных включений в метаморфических породах и предположил возможность изменения их состава и плотности в результате реакций во флюиде или утечки его компонентов через стенки минерала-хозяина (кварца), особенно с учетом длительного промежутка времени, в течение которого метаморфические породы находились при P - T -условиях, близких к максимальным. В этой главе мы рассмотрим, какую информацию может дать изучение флюидных включений в метаморфических породах, и покажем, что они предоставляют сведения об истории этих пород, от пика метаморфизма до подъема на поверхность; вся совокупность эмпирических данных свидетельствует о том, что опасения Рёддера не подтверждаются для большинства метаморфических флюидных включений.

Механизмы захвата флюидных включений в метаморфических породах

Часть флюидных включений захватывается растущим минералом на несовершенных поверхностях. Эти флюидные включения, названные Рёддером [86] *первичными*, как правило, встречаются в тех минералах, которые росли в условиях избытка флюида, например в гидротермальных жилах, магматических породах или некоторых диагенетических цементах. Другие флюидные включения образуются путем залечивания трещин в минералах, заполненных флюидом [98, 100]. Стенки этих трещин срастаются, изолируя небольшие порции флюида, который попадает в открытую трещину. Эти включения получили название *вторичных*, они обычны для пород с низкой пористостью или испытавших тектонические или термические напряжения во время или после роста зерен. Вторичные включения в залеченных трещинах образуются после кристаллизации зерен минерала-хозяина, хотя в некоторых случаях рост зерна мог продолжаться и после раскрытия трещины.

В метаморфических породах встречаются оба типа включений (захваченные при росте кристаллов и в залеченных трещинах). В метаморфических жилах, особенно сформировавшихся в породах, не претерпевших последующей деформации или перекристаллизации, первичные включения могут быть найдены в метаморфических минералах (например, [66, 80, 103]). Сообщалось также о находке первичных включений в гранате из скарнов [108]. Многочисленные включения, возможно, образуются в результате быстрого роста минерала при избытке флюида. Однако для большинства метаморфических пород, а также

для синтетектонических жил и линз трещинообразование и залечивание являются наиболее типичным, а во многих случаях и единственным механизмом захвата флюидных включений.

Уолтер и Орвиль [122] рассмотрели возможные механизмы транспорта летучих в метаморфических породах, испытавших дегазацию. Они рассчитали, что количество флюида, которое могло просачиваться вдоль границ зерен, на несколько порядков ниже, чем то, которое высвобождается при дегазации среднего пелита. Однако этот поток мог контролироваться заполненными флюидом трещинами. Такие трещины распространяются вверх через породу под действием разности в плотностях между флюидом и вмещающей породой в условиях, когда летучие генерируются при метаморфических реакциях, а прочность породы на растяжение мала. Согласно расчетам, протяженность трещин в зависимости от их ширины изменяется от 10^2 до 10^{-2} см на каждый квадратный сантиметр породы. Можно предполагать, что многочисленные залеченные трещины, маркируемые цепочками флюидных включений, представляют собой следы таких трещин.

Таким образом, микроскопические наблюдения, эксперименты и расчеты свидетельствуют о том, что флюиды в метаморфических породах перемещаются вдоль трещин (размерами от микротрещинок до жил) и что плоскости с флюидными включениями (так называемыми вторичными включениями) фиксируют залеченные следы этих флюидопроводящих каналов. Весьма вероятно, что флюид, заполнявший многие из этих включений, образовывался при реакциях дегазации в непосредственно примыкавшем участке породы и находился в равновесии с минеральной ассоциацией этой породы в момент формирования включений. Такие включения сохраняют ту же информацию, что и первичные включения, захваченные при росте минералов. Этот механизм миграции флюида допускает возможность того, что флюид, просачивавшийся через метаморфические породы, мог захватываться на некотором расстоянии от его источника или же по прошествии значительного промежутка времени после формирования метаморфического парагенезиса во вмещающей породе [127]. Последняя ситуация представляется наиболее вероятной для флюидных включений в секущих жилах, хотя она не может быть исключена и для пород, испытавших интенсивное просачивание флюида извне. Во избежание неясности при применении определений, принятых для описания флюидных включений из гидротермальных жил, к флюидным включениям в метаморфических породах полезно выделять несколько генераций вторичных флюидных включений в соответствии с временной последовательностью их образования. По нашему опыту, самые ранние генерации скорее

всего находились в равновесии с вмещающей породой, а более поздние отвечают последовательным стадиям ретроградной термической истории породы.

Изменение флюидных включений после их захвата

При прогрессивном метаморфизме флюидные включения, захваченные при низких температурах, с ее повышением обычно разрушаются. Это связано как с перекристаллизацией минералов, содержащих включения, при метаморфических реакциях, так и с укрупнением зерен и уменьшением дефектности решетки вследствие повышения температуры. Однако, даже

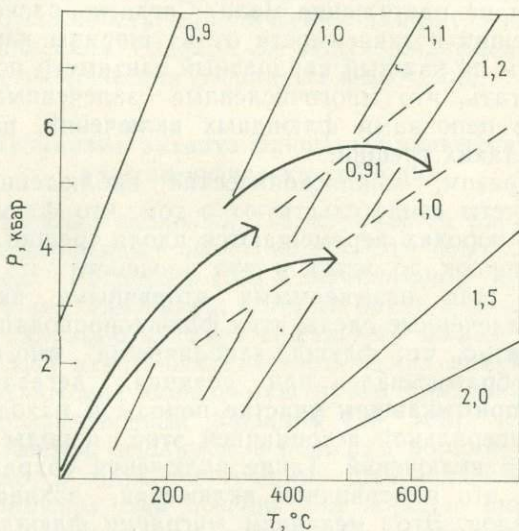


Рис. 1. Представительные изохоры H_2O (сплошные линии) и CO_2 (пунктирные линии); цифры у изохор соответствуют мольным объемам. Стрелками показаны схематические пути прогрессивного метаморфизма, иллюстрирующие общий характер P - T -трендов эволюции метаморфических пород; они направлены в сторону повышения удельных объемов и вблизи пика метаморфизма под крутым углом пересекают обе изохоры.

если ранее образовавшиеся флюидные включения сохраняются, плотность флюида должна изменяться в результате его термического расширения во всех случаях, когда градиент повышения температуры положе наклона изохор флюида (т. е. кривых постоянного мольного объема или плотности) (рис. 1). Как правило, метаморфические породы значительно быстрее реагируют на изменение давления, чем температуры. Поэтому

можно ожидать, что породы раньше будут фиксировать пик по давлению, а не по температуре; этим объясняется вогнутый в сторону оси температур P - T -путь прогрессивного метаморфизма, который под крутым углом пересекает изохоры водного флюида вблизи температурного пика метаморфизма (рис. 1, см. также [74]), приводя к значительному увеличению мольных объемов флюидных включений, захваченных до максимальной температуры. Поскольку коэффициент термического расширения флюида выше, чем содержащих включения минералов, внутри полости включения должно развиваться давление, избыточное по отношению к гидростатическому.

Максимальное избыточное давление во включении, определяемое как давление внутри включения за вычетом гидростатического давления на минерал-хозяин, лимитируется прочностью последнего. Как было экспериментально установлено Наумовым и др. [70], а затем подтверждено Лероем [61], максимальное давление, которое может выдержать кварц при комнатной температуре, увеличивается с уменьшением размера включения, когда оно менее ~ 12 мкм в диаметре. Более крупные включения растрескиваются, если избыточное давление превышает 850 бар. Мелкие включения (< 12 мкм) могут выдерживать давления 1,5 кбар и выше в зависимости от их формы и, возможно, степени дефектности вмещающего кварца. Согласно Сваненбергу [106], избыточное давление для включения размером 1 мкм составляет 6 кбар.

Максимальный перепад давлений, который способен выдержать кварц, по-видимому, можно оценить путем наблюдений его лабораторной декрепитации; действующее продолжительное время при высокой температуре избыточное давление должно облегчать деформацию кварца вокруг включения. На основании исследования природных включений Баррасс и Холлистер [10] пришли к выводу, что для растрескивания включений в кварце размером в 10 мкм необходимо избыточное давление в ~ 1 кбар, даже если эти включения находились при температуре $> 200^\circ\text{C}$ в течение 10^5 — 10^6 лет. Изученные в этой работе флюидные включения отобраны из керна кристаллической породы и характеризуют вертикальный разрез нижней части трехкилометровой скважины, пробуренной около Лос-Аламоса, шт. Нью-Мексико, США, где докембрийские породы были прогреты во время формирования плейстоценовой кальдеры Валлес. Баррасс и Холлистер [10] нашли, что глубже 1,5 км (рис. 2) температуры захвата включений, определенные с учетом поправки на давление, закономерно возрастают с глубиной и примерно соответствуют непосредственно измеренным в этой скважине температурам. Однако температуры гомогенизации включений из образцов керна с глубины менее 1,5 км сильно

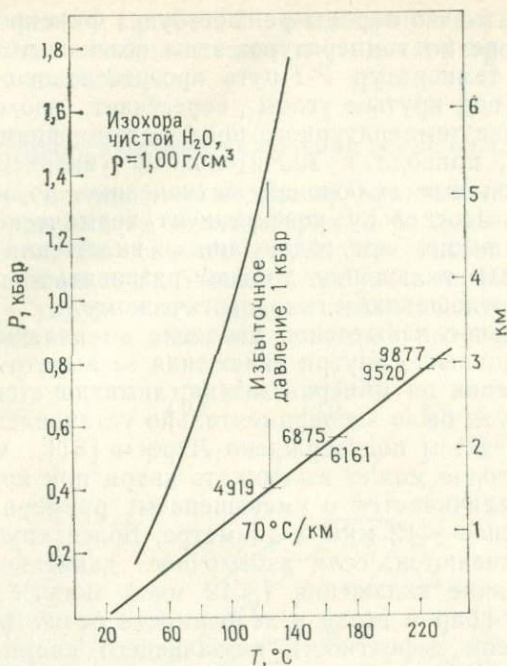


Рис. 2. Результаты изучения флюидных включений из пород кальдеры Валлес, Нью-Мексико, США [10]. Нижняя линия соединяет температуры гомогенизации включений из образцов, отобранных с различной глубины (цифры — номера образцов). Величина избыточного давления внутри чисто водных включений, захваченных вблизи поверхности, определяется расстоянием от этой линии до изохоры H_2O с плотностью $1,0 \text{ г/см}^3$. На глубине более 1,5 км избыточное давление, превышающее 1 кбар, вызывает разрыв чисто водных включений.

варьируют и не обнаруживают систематической корреляции с глубиной. В этих близповерхностных образцах содержится много однофазовых водных включений. Как видно из рис. 2, на глубине 1,5 км в однофазовых чисто водных включениях с плотностью, отвечающей их захвату вблизи поверхности, при нагреве до температуры, фиксируемой на этой глубине, должно развиваться избыточное давление в 1 кбар. Баррасс и Холлистер [10] пришли к выводу, что эти плотные включения захватывались при низкой температуре, а потом под действием избыточного давления вскрывались. Это должно было сопровождаться приоткрыванием трещин, содержащих другие включения, гомогенизацией состава флюида в пределах трещины и изменением его плотности. При залечивании этой трещины образовывалась новая серия вторичных включений. Очень мелкие включения из

глубинных образцов непригодны для изучения, поэтому остается неясным, могли ли они в этой обстановке выдерживать избыточные давления свыше 1 кбар.

При высоких температуре и давлении объем и, следовательно, плотность флюидных включений должны изменяться вследствие деформации, приводящей либо к пластическому течению, либо к перемещению материала от стенок включения к границе зерна путем дислокационного нагнетания, без их растрескивания или утечки. Экспериментальные данные, показывающие, что мелкие включения могут выдерживать без утечки флюида большее внутреннее давление, чем крупные, могут быть приложены и к природным условиям, особенно для низкой и средней ступеней метаморфизма. Кроме того, изучение нескольких генераций флюидных включений из одной метаморфической породы указывает на разницу в 1—2 кбар во внутреннем давлении между ранними и поздними включениями при температурах 300—400 °С (например, [18, 44, 97, 99]). В моделях флюидного потока (например, Уолтера и Орвиля [122]) должны учитываться данные изучения флюидных включений, свидетельствующие о том, что сохранность флюида, находящегося в них под избыточным давлением, лимитируется прочностью кварца или других минералов-хозяев.

Наличие ряда генераций флюидных включений может быть следствием нескольких эпизодов их растрескивания и утечки флюида, обусловленных перепадом давления между флюидной фазой и средой (см. выше). В лабораторных условиях декрепитация включений происходит путем образования микротрещин, связывающих включения с поверхностью образца и выводящих флюид наружу. В природе порода находится под всесторонним давлением, и избыточное давление, вероятно, приоткрывает трещину, которая не обязательно будет достигать поверхности зерна. Объем трещины должен возрасти до тех пор, пока давление внутри ее не сравняется с гидростатическим. С этого момента трещина начинает залечиваться с образованием планарного расположения новых флюидных включений. Резкое вскрытие ранних включений, сопровождаемое залечиванием зерна вокруг лопнувшего включения, приводит к формированию трехмерных фигур — так называемых *кластеров декрепитации*, напоминающих вспышку звезды. В этом случае флюид снова захватывается вдоль мельчайших трещинок, образующихся при декрепитации; такой феномен описан Леммлейном [60], Билялем, Туре [4], Сваненбергом [106], Крейленом [57], Холлистером [42] и др.

Флюидные включения как индикаторы метаморфических флюидов

Хотя флюидные включения известны во многих минералах метаморфических пород (гранате, пироксене, андалузите, кианите, корунде, эпидоте, полевых шпатах, скаполите, тремолите, кордиерите, карбонатах, апатите и турмалине), как правило, их обнаруживают в кварце. Кварц во многих отношениях представляет собой идеальный минерал-хозяин для изучения метаморфических флюидных включений, так как он присутствует почти во всех метаморфических породах и устойчив во всем диапазоне параметров метаморфизма земной коры. Более того, кварц не только является неотъемлемой частью метаморфических пород, но также легко мобилизуется флюидами и переотлагается в жилах и гнездах. В связи с этим изучение включений в кварце предоставляет информацию как о флюидах, присутствовавших в метаморфических породах, так и о флюидах, которые просачивались по трещинкам и сформировали сегрегации кварца. В отличие от других минералов, способных к катионному обмену с компонентами, растворенными в водных флюидных включениях, кварц химически инертен в отношении захваченного флюида. Таким образом, можно полагать, что захваченные кварцем флюиды сохраняют свой состав (при условии отсутствия утечки вещества включения).

Идентификация метаморфических флюидов: первичные включения

Цель изучения флюидных включений в метаморфических породах состоит в том, чтобы выявить корреляции между характером флюидов и *P-T*-условиями метаморфизма. Один из путей идентификации метаморфических флюидов — поиск флюидных включений, захваченных при росте зерен (т. е. первичных включений) в тех минералах, которые являются диагностическими для определенных *P-T*-параметров метаморфизма. Плотность флюидов в первичных флюидных включениях из таких минералов хорошо согласуется с той, которую получают из независимых оценок этих параметров [3, 13, 108].

Сам по себе кварц является плохим индикатором условий метаморфизма. В связи с тем что он принимает участие в большинстве метаморфических реакций, многие из которых протекают с поглощением кварца, рост кварцевого зерна в каком-либо сланце или гнейсе невозможно связать с определенным событием метаморфизма. Кроме того, кварц легко перекристаллизовывается, особенно под действием напряжений, что может приводить к изменению объема и перераспределению ранее образовавшихся включений [55, 125]. Этот процесс мо-

жет «стирать» ранние флюидные включения; однако это позволяет оценивать по включениям условия отжига кварца, что является важным звеном в информации об истории метаморфической породы, поскольку идентифицирует флюид, присутствовавший при температуре пика метаморфизма. Условия роста зерен кварца, например в гидротермальных жилах, могут быть определены по растущим совместно с ним минералам [92]. В этой ситуации изучение ассоциирующихся минералов может помочь оценить P - T -режим образования первичных флюидных включений в кварце.

Сузить временные рамки формирования флюидных включений можно также в том случае, когда содержащие их зерна кварца образуют включения в каком-либо другом минерале (например, гранате). Как отмечали Холлистер и Баррасс [43], метаморфическому флюиду наиболее близко отвечают те включения из высокометаморфизованных гнейсов, которые присутствуют в кварцевых зернах, заключенных в гранате. Эти включения, по-видимому, фиксируют условия роста граната и защищены им от последующего разрушения.

Однако, несомненно, первичные включения достаточно редко встречаются в метаморфических породах, поэтому для отнесения какой-либо генерации флюидных включений к определенной стадии эволюции породы, как правило, приходится привлекать дополнительные критерии.

Идентификация метаморфических флюидов на основании данных по плотности флюида и структурам

Информация о P - T -условиях образования отдельного включения или группы включений может быть получена из данных по плотности захваченного флюида. Давление и температура, при которых флюидное включение становится закрытой системой с постоянным объемом, определяют плотность и, следовательно, изохору для данного включения. Таким образом, плотность флюида во включении, установленная по температуре гомогенизации в одну флюидную фазу [86, 115] либо рассчитанная по усредненной плотности известных объемов флюида [9], ограничивает возможные условия захвата вариантами, соответствующими изохоре. Если для группы флюидных включений характерна плотность, отвечающая тем же P - T -параметрам метаморфизма, которые определены с помощью парагенетического анализа, можно утверждать, что флюид действительно был захвачен при этих параметрах.

На основании петрографических наблюдений можно определить последовательность генераций микротрещин, содержа-

щих флюидные включения [89, гл. 12]. В некоторых случаях по взаимным пересечениям удается выделить несколько генераций трещин [77, 116]; тем самым может быть определен порядок захвата флюидных включений вдоль этих залеченных трещин. Холлистер и Баррасс [43] предложили другие петрографические критерии, с помощью которых можно определить последовательность захвата флюидных включений. Они описали несколько типов флюидных включений, одновременно присутствующих в образцах: мелкие изолированные включения, непланарные группы включений (кластеры) и включения, отчетливо приуроченные к плоскостям. На основании разницы в плотности между этими тремя типами включений и допущения, что все включения, сохранившиеся в метаморфических породах, были захвачены при или после достижения температур пика метаморфизма (см. выше), Холлистер и Баррасс [43] пришли к выводу, что самыми ранними являются изолированные включения, затем образовались кластеры и, наконец, планарные включения. Рёддер [85] и Сваненберг [106] обратили внимание на перемещение и перераспределение цепочек флюидных включений от плоскости первоначальных залеченных трещин. Эти исследователи предположили, что отжиг и перекристаллизация кварца вокруг включений сопровождалась их миграцией по ослабленным зонам во вмещающем кварце, и это могло постепенно стирать следы цепочек ранних включений в данном образце. Таким образом, самыми ранними включениями вероятнее всего являются те, которые не располагаются вдоль ясно выраженных плоскостей.

Плотность флюида во включениях, отнесенных по этим структурно-петрографическим критериям к самым ранним, наиболее близка к той, которая предполагается исходя из условий метаморфизма. Как показали Холлистер и др. [44], плотность флюида в ранних включениях из разных метаморфических комплексов неодинакова и зависит от условий метаморфизма; как правило, она согласуется с плотностью флюида, определенной на основании независимых оценок температуры и давления метаморфизма. Это наблюдение впоследствии получило многочисленные подтверждения [1, 18, 42, 57, 84, 99, 128]. Плотность флюида во включениях, отнесенных по структурным признакам к более поздним, обычно ниже, чем в ранних включениях [43, 117, 124]. Важным исключением из этой закономерности являются включения из пород, испытавших изобарическое охлаждение [96, 108 и Сиссон, 1985, личное сообщение]. В этом случае флюиды, захваченные при низких температурах, должны иметь большую плотность, чем захваченные при более высоких температурах.

Совместное применение структурных критериев и данных по

плотности флюидных включений в метаморфических породах позволяет диагностировать включения, которые образовались при параметрах пика метаморфизма (или близко к нему) и которые сохранились при подъеме на поверхность Земли. Для соотнесения конкретных флюидов с точками на P - T -пути для некоторой метаморфической породы могут быть использованы образцы, содержащие, несомненно, первичные флюидные включения в минералах, которые являются индикаторами условий метаморфизма (например, в гранате) [3, 13, 108].

Состав флюидов

Флюиды в системе С—О—Н. Соответствие состава флюидных включений, отвечающих по плотности метаморфическим флюидам, составу флюида, предсказанному на основании петрологических и геохимических данных, подтверждает, что эти флюиды находились в равновесии с минералами вмещающей

Таблица 1. Составы флюида, рассчитанные по данным изучения флюидных включений и по фазовым равновесиям минералов

Номер образца	Наблюдаемый			Рассчитанный	
	X_{H_2O}	X_{CO_2}	X_{NaCl}	$x_{H_2O}^*$	$X_{H_2O}^{**}$
EG 2.3k	e	0,79	0,1996	0,84	0,85
	h	0,81	0,18		
	i	0,95	0,05		
EG 2.3f	a	0,82	0,17	0,84	0,85
	4	0,86	0,13		
	5	0,88	0,11		
	b	0,96	0,04		

* Значения коэффициентов летучести взяты из работы Джейкобса и Керрика [50], а f_{H_2O} — из работы Чаттерджи и Фрэза [11]. ** Значения коэффициентов летучести взяты из работы Джейкобса и Керрика [50], а f_{H_2O} — из работ Гента и др. [34] и Ойгстера и др. [25].

породы и, следовательно, представляют собой образцы метаморфического флюида. В недавно проведенном исследовании Крофорд и его коллеги [18, 105] пришли к такому же выводу. Образцы для изучения были отобраны из нескольких обнажений, хорошо охарактеризованных петрографически. Как видно из табл. 1, взятой из данной работы, состав флюида из включений, плотность которых соответствует предполагаемой степени метаморфизма, хорошо согласуется с рассчитанным из составов минералов в сланцах.

Оценка состава метаморфических флюидов по флюидным включениям основана на допущении, что P - V - T - X -соотношения во флюидах, установленные путем лабораторных измерений, близки к P - V - T - X -соотношениям в тех же флюидах в момент их захвата. Обоснованность этого допущения была недавно проанализирована Дубесси [19] для флюидов в системе $C-O-H$. Он рассчитал, что при сохранении постоянного объема волюметрические свойства и состав флюида во включениях, не содержащих самостоятельной твердой фазы C (например, графита), отличаются от равновесных величин, отвечающих условиям их захоронения, не более чем на несколько процентов. Это остается в силе и тогда, когда во включении присутствует графит (либо как дочерний минерал, выпавший из флюида, либо захваченный одновременно с ним), но при условии, что флюид не состоял из примерно одинаковых атомных количеств C , O и H . В последнем случае как соотношения молекулярных форм этих компонентов, так и плотности флюида во включении могут значительно (на десятки процентов) измениться за счет повторного установления химического равновесия в системе. Поэтому Дубесси сделал вывод, что во включениях, содержащих отдельную фазу C , состав и плотность флюида не могут рассматриваться как адекватные тем, которые получены в лабораторных условиях; они нуждаются в пересчете на предполагаемые условия захвата включения.

Обобщение данных по флюидным включениям из метаморфических пород разных типов и фаций свидетельствует о наличии корреляции между составом флюидов во включениях и условиями метаморфизма. Вариации состава флюидов в зависимости от степени метаморфизма, суммированные в ряде работ [15, 89, 116], качественно согласуются с термодинамическими расчетами. Реддер предполагал, что преимущественная диффузия H_2O по сравнению с CO_2 через стенки включения в кварце может осложнять интерпретацию данных по флюидным включениям в метаморфических породах; этот эффект, однако, не получил подтверждения и представляется маловероятным ввиду обнаружения водно-углекислотных включений с плотностью, соответствующей условиям метаморфизма высоких ступеней [18, 42, 44, 57, 94].

Впечатляющее региональное исследование вкрест метаморфических изоград выполнено по кварцевым жилам в Швейцарских Альпах [28, 69]. Породы, вмещающие эти жилы, варьируют по степени метаморфизма от неизменных осадков до амфиболитовой фации (мезозона). Состав флюидов закономерно изменяется: вкрест метаморфических изоград от ~ 1 до >80 мол. % высших углеводов в неизменных осадках; от ~ 1 до $>90\%$ CH_4 и $<1\%$ высших углеводов в породах

нижней ступени анхизоны; от ~ 70 до $>99\%$ H_2O и $<1\%$ CH_4 в высокой ступени анхизоны и в эпизоне и от ~ 10 до $>60\%$ CO_2 в мезозоне. Граница нижней ступени анхизоны в Альпах проводится по степени кристалличности иллита и категории угля. Переход к высокой ступени анхизоны примерно соответствует пиррофиллитовой, а к мезозоне — ставролитовой изоградом. Флюидные включения из пород зеленосланцевой и амфиболитовой фаций на острове Наксос, Греция [57] и в Гималаях [79] состоят из CO_2 и H_2O , что согласуется с составом включений в породах аналогичных ступеней метаморфизма в Альпах и других регионах. В породах гранулитовой фации флюиды имеют преимущественно углекислотный состав [39, 114, 116; см. также статью Ньютона в данной книге].

Основным источником метана в слабометаморфизованных породах, по-видимому, служат более сложные углеводороды. В породах более высокой степени метаморфизма равновесия между диспергированным углеродом, железосодержащими силикатами и оксидами железа буферуют летучесть кислорода и состав флюидов в системе C—O—H контролируется H_2O и CO_2 , выделяющимися при дегазации пород [30, 46, 47, 75].

Поскольку составы флюидов в системе C—O—H чувствительны к f_{O_2} и температуре, данные по флюидным включениям могут быть использованы для оценки летучести кислорода в некоторой метаморфической ассоциации. Френч [27], Ойгстер, Скиппен [24] и Фрост [30] указывали, что значения f_{O_2} в графитсодержащих породах могут контролироваться равновесиями между H_2O , высвобождаемой при реакциях дегидратации, и C . Такие флюиды должны содержать CO_2 и CH_4 в примерно равных количествах; общее количество углерода во флюидной фазе будет возрастать с повышением температуры. Однако если f_{O_2} задается другими буферами (например, реакциями с участием силикатов или оксидов железа), то углерод будет присутствовать во флюиде в форме CH_4 при низких и в форме CO_2 при высоких температурах. Таким образом, присутствие флюида состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ во включениях из графитсодержащих пород гранулитовой фации [43] указывает на то, что их состав и f_{O_2} определяются равновесиями H_2O с графитом, тогда как преобладание богатых CO_2 флюидных включений, описанных Крейленом [57] в графитсодержащих известняках острова Наксос, подразумевает, что в этом случае графит не играл роль буфера.

Многочисленные примеры соответствия составов флюидных включений, являющихся по структурным признакам наиболее ранними, с предсказываемыми составами флюидов, буферированных вмещающими минеральными ассоциациями, позволяют утверждать, что первичные флюиды сохраняются в виде

флюидных включений. Однако осложнения, обусловленные природной декрепитацией (см. выше), наличием нескольких стадий захвата включений и несмесимостью флюидов (см. ниже) затрудняют однозначное определение состава флюидных включений только микротермометрическими методами и требуют привлечения дополнительной информации по минеральным парагенезисам.

Водные флюиды. В то время как природа и пропорции компонентов флюидных включений в системе $C-O-H$, по-видимому, определяются главным образом степенью метаморфизма, составы водных флюидных включений в большей степени зависят от состава вмещающих пород и равновесий минералов с флюидом. Предсказание состава водных флюидов на основании минеральных равновесий и термодинамических данных носит более косвенный характер, чем для флюидов в системе $C-O-H$. Это обусловлено присутствием во флюидной фазе таких компонентов, как Cl^- и Bg^- , практически отсутствующих в ассоциирующихся минералах. Ввиду этого обстоятельства расчеты фазовых равновесий оказываются безуспешными.

Криометрическое изучение флюидных включений свидетельствует о том, что водные флюиды, как правило, содержат растворенные соли. Состав рассолов выражается через содержание $NaCl$ в процентах по массе, которое необходимо для того, чтобы обеспечить наблюдаемую температуру замерзания флюида (процентный $NaCl$ -эквивалент). Такой способ оправдывается тем, что $NaCl$ является преобладающим растворенным компонентом в концентрированных водных включениях; кроме того, другие компоненты не имеют столь же четкой корреляции между точкой замерзания и соленостью раствора [16]. Соленость метаморфических флюидов изменяется в диапазоне от $\sim 2-6\%$ $NaCl$ -эквивалента в пелитовых сланцах и гнейсах [43, 62, 80] до $20-25\%$ $NaCl$ -эквивалента в известковых породах [17, 57, 99] или до еще более высоких значений в случае эвапоритов (или когда предполагается их наличие) [14, 84, 91, 111]. Соленость этих флюидов контролируется содержанием растворенных анионов, особенно Cl^- [86]. Наблюдения за понижением точки замерзания в водных флюидных включениях дают хорошие оценки их солености [16], которые могут быть затем использованы для расчета состава растворов электролитов. Однако существующая методика анализа флюидных включений из метаморфических пород плохо приспособлена для точного определения природы и количества растворенных солей. Это обусловлено тем, что в метаморфических породах обычно присутствуют флюидные включения различного состава, а при валовой вытяжке флюида эти различия нивелируются. С помощью спектроскопических методов, как правило, нельзя об-

наружить диссоциированные ионы, поэтому оценка состава флюида по криоскопическим данным (наиболее часто используемый способ определения состава флюидов во включениях) дает только качественную оценку содержания главных растворенных компонентов [16].

В ряде работ по флюидным включениям в метаморфических породах (см. ссылки в работе Крофорда [15]) показано, что катионный состав флюидов контролируется вмещающими минеральными ассоциациями. Так, если порода сложена преимущественно натриевыми и калиевыми минералами (например, пелитовые сланцы, гнейсы и фельдшпатоидные породы), водные флюиды также обогащены Na и K, а если породы существенно кальциевые, то главными растворенными компонентами включений являются соли Ca. Исследования равновесий между хлоридными рассолами и минеральными ассоциациями осадочных и метаморфических пород [2, 5, 23, 95, 120] свидетельствуют о том, что наиболее распространенным компонентом этих рассолов должен быть Na, а наименее распространенным — Mg. Относительные содержания K, Ca и Fe во флюиде зависят от характера минеральной ассоциации, солености и температуры. В хлоридных рассолах должен также присутствовать растворенный SiO_2 , однако мы полагаем, что при понижении температуры по мере приближения к поверхности кремнезем будет осаждаться на стенках флюидных включений.

Состав водных флюидов, захваченных при кристаллизации кварца, по-видимому, не изменяется после захвата (см. выше). Однако это может быть не так для других минералов-хозяев. Об этом свидетельствуют результаты, полученные нами при изучении включений, захваченных одновременно кальцитом и кварцем. Во включениях в кальците отмечены высокие концентрации растворенного Ca, тогда как водные рассолы из включений в кварце содержат незначительные количества Ca. Таким образом, к оценке состава растворенных солей следует относиться с осторожностью, особенно если минерал-хозяин содержит ионы, которые легко могут обмениваться с хлоридным рассолом.

Из факта высокой солености метаморфических флюидов, установленного на основании изучения флюидных включений, следует несколько выводов. Во-первых, это является свидетельством наличия флюидов, способных растворять и переносить значительные количества металлов в пределах метаморфических областей. В диагенетических и гидротермальных процессах богатые хлором рассолы рассматриваются как потенциальные рудообразующие флюиды. Существенная роль, которую играют эти рассолы при метаморфизме, диктует необходимость дальнейших исследований в этом направлении. Во-вторых, присут-

ствии солевых компонентов расширяет область несмесимости флюидов в системах H_2O-CH_4 и H_2O-CO_2 , что также имеет важное значение (см. ниже).

Дополнительные компоненты. Установлено, что важным, а в ряде случаев и главным компонентом флюидной фазы во многих метаморфических породах служит азот [38, 58, 106, 117, 128]. Флюидные включения, содержащие азот, обнаружены в слабометаморфизованных или неизмененных доломитах, гнейсах и мигматитах. Мы нашли азот также в породах зеленосланцевой и амфиболитовой фаций [105]. Хотя азот не является столь распространенным компонентом флюидных включений, как H_2O , CO_2 и CH_4 , его возможное присутствие в качестве растворенного компонента в водных и углеродсодержащих флюидах нельзя игнорировать. Возникает также петрологическая проблема, связанная с источником азота. В случае весьма слабометаморфизованных сланцев логично предположить, что азот выделялся при термическом разложении органических соединений [78]. При этом ион аммония (NH_4^+) мог замещать K^+ или другие способные к обмену катионы в глинистых минералах. В магматических и высокометаморфизованных породах имеются минералы, в которых NH_4^+ замещает K^+ [49, 64, 126]. На основании анализа сосуществующих минералов Влотца [126] установил, что содержание NH_4^+ возрастает в ряду К-полевой шпат — мусковит — биотит. Присутствие азота во флюидных включениях, следовательно, может быть следствием метаморфических процессов, сопровождающихся разложением этих минералов, включая их распад при анатексисе.

Несмесимость флюидов

Некоторые метаморфические флюиды расслаиваются в условиях метаморфизма. К таким флюидам относятся смеси воды или водного раствора с углерод-, сера- или азотсодержащими соединениями. В системах H_2O-CO_2 , H_2O-CH_4 и H_2O-N_2 имеет место несмесимость при температурах $<400^\circ C$ [26] (рис. 3). До недавнего времени ни экспериментаторы, ни петрологи, занимающиеся метаморфизмом, не придавали большого значения этому эффекту, поскольку, во-первых, точка консолюции в чистой системе H_2O-CO_2 лежит вблизи $270^\circ C$ [110], т. е. ниже обычных температур метаморфизма, а во-вторых, равновесиям минерал — H_2O-CH_4 не уделялось достаточного внимания. Однако присутствие в природных рассолах растворенных солей (главным образом, хлоридов) расширяет область несмесимости как по температуре, так и по составу [32, 71, 107].

Петрологическое значение несмешивающихся флюидов

Одним из первых роль несмесимых флюидов в метаморфических породах обсудил Холлистер [41]. В дальнейшем появились ряд исследований, посвященных различным аспектам этой проблемы [17, 40, 43, 57, 62, 63, 79, 99, 129]. Влияние несмесимости флюида в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ на минеральные равновесия детально рассмотрели Бауэрс и Хелгесон [6, 7]. Они установили, что добавление NaCl не только расширяет область сольвуса в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ и повышает температуру распада до $>500^\circ\text{C}$ [6, 99], но также приводит к увеличению неидеальности смеси $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$. Минеральные ассоциации, устойчивые при низких температурах в присутствии существенно водного флюида в чистой системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, сохраняются и при более высоких температурах в равновесии с рассолом. Кроме того, в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ минеральные ассоциации могут сосуществовать с флюидами в более широкой области составов, чем в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Эквивалентные изобарические неинвариантные и моноинвариантные ассоциации располагаются на существенно водной и существенно углекислотной сторонах сольвуса и связаны между собой коннодами [7]. Вследствие этого при наличии несмесимости оценка состава флюида по минеральным ассоциациям тем же способом, что в чистой системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, невозможна.

Изучение парагенезисов в прогрессивно метаморфизованных известковых породах (например, [8, 36, 93]) наметило пути эволюции флюида с повышением степени метаморфизма. Как установлено, вначале флюиды буферятся либо богатыми CO_2 , либо богатыми H_2O составами, а затем по неясной причине состав флюида смещается в сторону обогащения другим

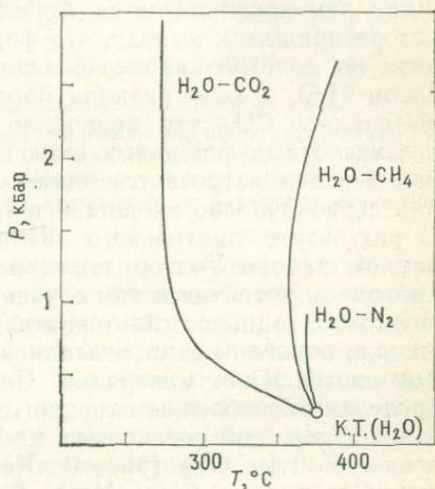


Рис. 3. Критические кривые в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ [26]. Двухфазовая область несмесимости флюидов в этих системах располагается слева от соответствующих кривых. (С разрешения Американского химического общества.) К. Т. — критическая точка.

компонентом. По-видимому, проще всего эти и подобные факты объясняются, если допустить, что состав флюида контролируется не столько минеральной ассоциацией, сколько сольвусом в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$. Даже если (как предполагал Гринвуд [37]) основная масса флюида генерируется в инвариантных точках, они должны располагаться либо на сольвусе, либо за его пределами.

Мерколли [63] и Уолтер [121] описали метаморфизм кварцевых гнезд и жил среди доломитов в Камполунго, Швейцария. В зоне контакта кварцевых обособлений с доломитами образуются тремолит, кальцит и местами флогопит. В обеих работах сообщается о наличии большого числа водно-углекислотных включений, причем плотность флюида в части из них выше, чем предполагается для метаморфических флюидов. Оба автора пришли к выводу, что формирование тремолита и кальцита по доломит-кварцевой ассоциации сопровождалось привнесением H_2O , в ходе реакции образования тремолита во флюид выделялась CO_2 , что приводило к захвату смешанных водно-углекислотных флюидных включений. В этих реакционных зонах изредка встречается также тальк, замещающий тремолит или первоначально входящий в тальк-кальцитовую ассоциацию. В результате тщательного анализа стабильности минералов в данном районе Уолтер заключил, что парагенезис талька с кальцитом устойчив в том случае, если тальк обогащен фтором. Возможно, однако, альтернативное объяснение присутствия талька, основанное на влиянии несмесимости флюида на фазовые соотношения минералов. По данным Мерколли [63], в пределах обособленных трещин сосуществуют флюидные включения с высокой соленостью ($>30\%$ по массе солей) и включения, богатые CO_2 (рис. 4). Как следует из фазовых соотношений в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ в области расслоения флюида на богатый CO_2 и богатый H_2O [7], ассоциации тальк+кальцит и тремолит+кальцит расположены по разные стороны сольвуса рассол— CO_2 . При разбавлении этого рассола слабоконцентрированным водным флюидом температура распада в системе $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ должна понижаться, что может привести к образованию тальк-тремолитовой ассоциации или к замещению тремолита тальком, как это наблюдается в природе.

Влияние расслоения флюидов в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ обсуждалось Джастером и Брауном [52]. Они предположили, что реакции дегазации в породах, содержащих несмешивающиеся H_2O и CH_4 , могут обусловить образование ассоциаций, в которых в некотором интервале параметров сосуществуют каолинит и пирофиллит. В присутствии чисто водных флюидов и кварца реакция дегидратации каолинит→пирофиллит является нонва-

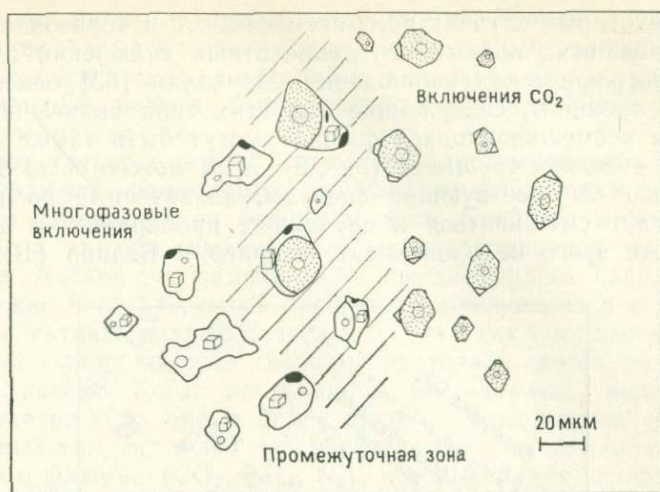


Рис. 4. Включения CO_2 и многофазовые включения рассола с кристаллами галита, сосуществующие в пределах одной залеченной трещины. Включения этих двух несмешивающихся флюидов разделены узкой промежуточной зоной, в которой эти флюиды захвачены во включениях в различных пропорциях [63].

риантной, т. е. эти минералы не должны сосуществовать при данных условиях. Для объяснения наблюдаемого парагенезиса Джастер и Браун [52] допустили, что обогащенный CH_4 флюид с низкой $a_{\text{H}_2\text{O}}$ «запускает» реакцию дегидратации каолинита, приводящую к образованию пиррофиллита. Происходящий при этом рост активности воды задерживает протекание этой реакции до тех пор, пока флюид снова не станет существенно метановым, после чего весь цикл повторяется.

Захват несмешивающихся флюидов

Эффект несмесимости флюидов может быть привлечен для интерпретации тех случаев, когда составы флюидных включений не соответствуют предполагаемым валовым составам флюида. Например, в известковых породах совместно присутствуют обособленные включения CO_2 и высококонцентрированные флюидные включения с соленостью 30—40% по массе [57, 63]. Образование такой ассоциации легко объясняется несмесимостью флюидов низкой или средней солености в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$. В расслоенном флюиде растворенные соли распределяются преимущественно в водную фазу. Как установили Бауэрс и Хелгесон [6], флюид с $X_{\text{CO}_2}=0,2$ и $X_{\text{NaCl}}=0,04$ при распаде дает 14 мол.% флюида состава $X_{\text{CO}_2}=0,004$ и $X_{\text{NaCl}}=0,18$ (~12 Мл), сосуществующего с флюидом состава $X_{\text{CO}_2}=0,735$ и $X_{\text{NaCl}}=0,016$.

В некоторых случаях роль несмешиваемости в образовании концентрированных водных и углекислотных включений очевидна из петрографических наблюдений. Мерколли [63] описал единичные трещины, содержащие оба этих типа включений (рис. 4). Два несмешивающихся флюида могут быть также обнаружены в соседних трещинах (рис. 5). Хотя можно было бы ожидать, что сосуществующие флюиды, захваченные во включения, будут смешиваться в случайных пропорциях, в действительности этого не происходит. Стернер и Боднар [104], изу-

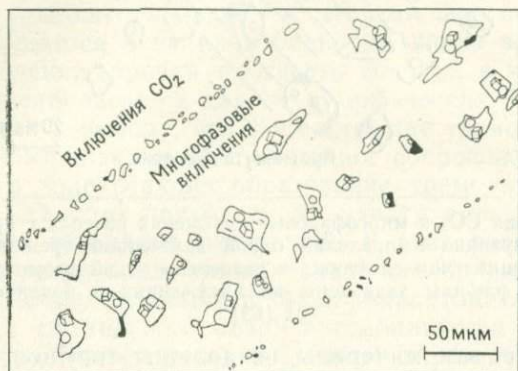


Рис. 5. Включения CO₂ и многофазные включения рассола с дочерними кристаллами галита, захваченные в отдельных, но близко расположенных залеженных трещинах [79].

чавшие синтетические флюидные включения, на примере трех составов продемонстрировали, что в области несмешиваемости захватываются, как правило, только один или другой из сосуществующих флюидов.

В низко- и среднетемпературных сланцах встречаются чисто метановые, углекислотные или азотные включения, хотя из расчетов равновесий в системе C—O—H следует, что важным компонентом флюида должна быть вода (например, [1, 43, 65, 99]). По оценкам эти включения образовывались в условиях, когда флюид расслаивался. Однако несмешивающаяся существенно водная фаза обычно редка или отсутствует. Так, Сиссон и др. [99] и Арнс [1] наблюдали многочисленные почти чисто углекислотные включения вдоль трещин в кварце, образующем червеобразные выделения в метаморфических кальциевых силикатах; в этом случае флюидная фаза с высокой летучестью воды, по-видимому, находилась в равновесии с минеральной ассоциацией. Аналогично Муллис [65] описал кристаллы кварца из гидротермальных трещинных жил в Аль-

пах, содержащие первичные метановые включения, тогда как включения воды в них отсутствовали. Поскольку считается, что отложившийся в виде сегрегаций и жил кварц переносился водным флюидом, вода в обоих случаях была в избытке, однако во включениях ее нет.

Захват только одного из двух главных компонентов расслоенного флюида, по-видимому, обусловлен физическим разделением несмешивающихся фаз до захвата. Свойства молекул воды таковы, что она «смачивает» стенки заполненной флюидом полости, отделяя тем самым их от неводной фазы. Таким образом, можно полагать, что в трещинах, образующихся в кварце, будет селективно захватываться вода, так как сосуществующий неводный флюид должен свободно протекать сквозь них и покидать систему. Когда же трещины весьма узки, вода будет «отсасываться» из них в более крупные трещины за счет капиллярных сил, оставляя за собой капли несмешивающегося неводного флюида (CO_2 , CH_4 , N_2), которые будут захватываться дефектами на поверхности трещин. При последующем заживании таких микротрещин водная фаза должна обособляться от другого несмешивающегося флюида. Каждый из этих механизмов пригоден для объяснения факта отдельного захвата сосуществующих флюидов, образовавшихся при метаморфических реакциях. На первой ступени этого процесса может происходить разделение двух несмешивающихся флюидов в пределах одной трещины (рис. 4). Вполне вероятно, что при капиллярной экстракции некоторое количество водного флюида остается в микротрещинах, покрывая их стенки тонкой пленкой. Молекулы сильно полярных соединений (например, воды) образуют абсорбированный мономолекулярный слой на поверхности трещиноватых зерен, и эта пленка сохраняется на них. В пользу этого предположения говорит наблюдение, сделанное Боднаром (личное сообщение); он заметил, что синтетические флюидные включения очень плохо захватываются трещиноватым кварцем, если для облегчения заживания трещин добавлено менее $\sim 5\%$ H_2O . Действительно, часто удается показать, что в обычных «чисто» углекислотных флюидных включениях имеется тонкая пленка воды, налипшая на стенки включений [57, 99]. Правильная форма большинства флюидных включений и сильная разница в показателях преломления между включением и минералом-хозяином мешают увидеть воду в богатом CO_2 включении, если $X_{\text{H}_2\text{O}} < 15-20$ мол. %.

Могут быть предложены и другие механизмы отдельного захвата несмешивающихся флюидных фаз. При росте (особенно быстром) кристаллов, как, например, в случае альпийского скипетровидного кварца [66], содержащего чисто метановые включения, мелкие капли несмешивающегося углеродсодержа-

щего флюида могут прилипать к поверхности роста и захватываться как «примесь» кристаллом, тогда как водная фаза, смачивающая эту поверхность, будет оставаться перед фронтом роста. Важно также иметь в виду, что в расслоившемся флюиде сосуществующие фазы сильно различаются по плотности. При обычных параметрах метаморфизма плотность CO_2 выше, чем воды (рис. 6). Выше обсуждалась гипотеза Уолтера

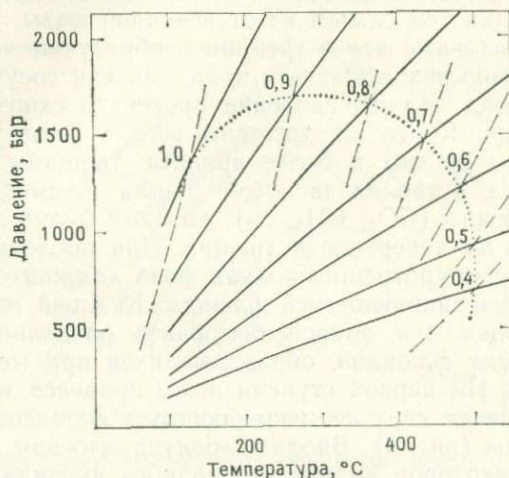


Рис. 6. Изохоры H_2O (пунктирные линии) и CO_2 (сплошные линии); цифры у изохор соответствуют плотности флюида. Точечная кривая соединяет точки с одинаковой плотностью. В P - T -области, расположенной ниже точечной кривой, плотность H_2O выше, чем CO_2 .

и Орвиля [122], согласно которой разница в плотностях флюида и породы «выталкивает» вдоль микротрещин флюид, выделяющийся при метаморфических реакциях. Если расслоение флюида происходит в процессе его миграции, несмешивающиеся фазы могут физически разделяться при подъеме за счет разницы в их плотностях.

В настоящее время мы не можем отдать предпочтение какому-либо одному из рассмотренных механизмов физического разделения водного и углеродсодержащего флюидов. Если два несмешивающихся флюида присутствуют в достаточном количестве и могут обособляться и просачиваться порознь через толщу метаморфических пород в течение геологически значимого отрезка времени, метаморфизм может происходить в безводных условиях [109].

*Разделение несмешивающихся флюидов после захвата
их во включения*

Многие водно-углекислотные включения, захваченные при температуре выше точки распада в данной системе, сохраняются до поверхностных условий в виде включений, содержащих расслоенные, но сосуществующие флюиды. В тех же образцах пород часто наблюдаются также обособленные чисто водные и чисто углекислотные включения меньшей плотности, которые могли возникать в результате перераспределения флюида, захваченного на ранней стадии образования включений. Как указывалось выше, только за счет несмесимости на сольвусе нельзя получить чисто водный и чисто углекислотный флюиды (рис. 7). Однако фазовое разделение однажды расслоившегося во включении флюида может происходить путем селективной утечки по образовавшимся позднее микротрещинам. Наиболее

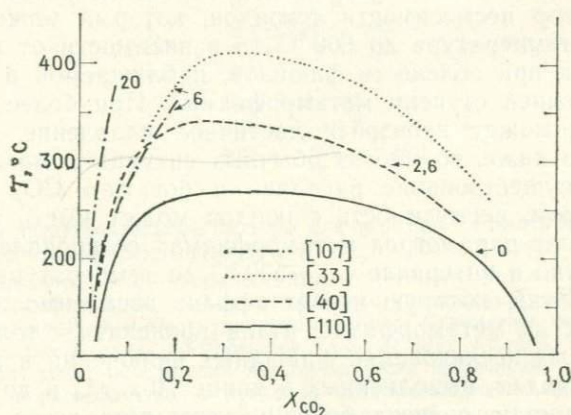


Рис. 7. Сольвусы области несмесимости в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ и рассол— CO_2 ; цифры у сольвуса соответствуют солёности (в % по массе NaCl-экв.). Как можно видеть, увеличение солёности водной фазы расширяет область несмесимости по температуре и составу.

благоприятна для этого ситуация, когда при подъеме к поверхности внутри включения развивается избыточное давление флюида. Поскольку H_2O лучше смачивает стенки трещин и включений, по микротрещине, выходящей из включения с расслоенным водно-углекислотным флюидом, будет уходить в основном вода (возможно, частично и CO_2) до тех пор, пока давление внутри трещины и включения не сравняется с гидростатическим. Повторное залечивание этой трещины может привести к формированию серии мельчайших водных включений, расположенных в плоскости, протягивающейся от одной крупной

полости, заполненной CO_2 . В других случаях большая часть воды могла дренироваться к границе зерна, оставляя в исходном включении только CO_2 . Учитывая фактор времени и возможность стресса при разгрузке, а также то, что вода способствует распространению трещин, мы полагаем, что с помощью этого процесса можно объяснить присутствие в метаморфических породах низкоплотных чисто углекислотных включений.

Обсуждение результатов

Очевидно, что существует много возможных путей эволюции флюида с участием несмесимости от лика метаморфизма через стадии захвата, декрепитации и залечивания трещин. Для любой серии флюидных включений можно предложить несколько вариантов, объясняющих их образование с помощью «обычных» механизмов. Мы, однако, обращаем особое внимание на фактор несмесимости флюидов, который может действовать при температуре до 600°C (в зависимости от содержания солей) и при солености флюидов, наблюдаемой в породах низкой — средней ступени метаморфизма. При более высокой температуре может произойти частичное плавление. Как будет показано ниже, во многих обычных ситуациях можно предполагать сосуществование расплава и богатого CO_2 флюида. Таким образом, несмесимость флюидов может иметь место во всем диапазоне параметров метаморфизма; ее проявление наиболее вероятно в интервале от $\sim 500^\circ\text{C}$ до температуры начала плавления. Роль, которую играет эффект несмесимости флюидов в процессах метаморфизма, стала проявляться только после тщательных исследований флюидных включений в метаморфических породах, выполненных в конце 70-х гг., и до сих пор еще не полностью оценена большинством петрологов, изучающих метаморфизм.

Петрологические приложения

Траектории подъема

Определение с помощью ряда критериев последовательности захвата флюидных включений с различной плотностью, обычно присутствующих в породах, дает возможность для выявления постметаморфических *P-T*-путей эволюции метаморфических областей. Подобные исследования основаны на допущении, что плотность включения после его захвата не изменяется. Для оценки применимости этого допущения необходимо знать, какое избыточное давление способен выдерживать каждый минерал-хозяин.

Вейсброд и Потти [124], Холлистер и др. [44], Сиссон и др. [99], Холлистер [42], Крофорд и др. [18], Селверстон и др. [97], а также ряд других исследователей при выводе путей постметаморфического подъема пород приняли для кварца в качестве граничного максимальное гидростатическое давление, равное 2 кбар. Выбор этого значения объясняется тем, что изменение P - T -условий для вмещающей породы должен отражать

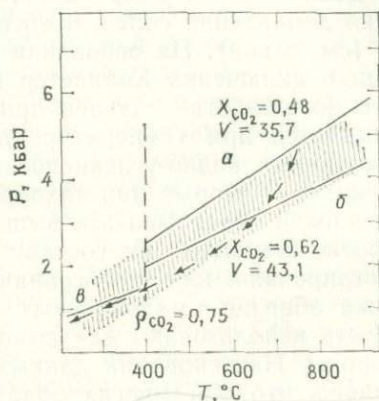


Рис. 8. Три представительные изохоры для образцов из поднятой регионально-метаморфизованной толщи. Изохоры a ($X_{\text{CO}_2}=0,48$) и b ($X_{\text{CO}_2}=0,62$) соответствуют смешанным водно-углекислотным, а v — чисто углекислотным включениям, т. е. захваченным, по-видимому, ниже критической температуры сольвуса в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (пунктирная линия). Стрелками показан возможный путь подъема пород, построенный с учетом двух условий: он должен проходить через точку пересечения изохор для всех включений, присутствующих в образце, и располагаться в пределах заштрихованной полосы, граница которой отстоит не дальше, чем на 2 кбар ниже изохоры для самого плотного флюида. Последнее условие вытекает из допущения, что разность давлений внутри высокоплотных включений и во внешней среде, превышающая 2 кбар, должна приводить к разгерметизации и разрыву этих включений.

путь, который пересекает или идет вдоль изохор всех флюидных включений, присутствующих в данной породе. Возможные участки пути вдоль этих изохор ограничены величиной избыточного давления в наиболее плотном включении и прочностью кварца (или другого минерала-хозяина). Это иллюстрируется на рис. 8, где показаны изохоры для включений из нескольких образцов, относящихся к одному метаморфическому комплексу. Одна изохора (a) соответствует редко встречающимся медким, плотным и по структурным признакам наиболее ранним включениям, а две другие — обильным поздним включениям с низкой плотностью состава $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ (b) и только CO_2 (v). На некоторой стадии подъема породы должны пересекать

все эти изохоры; в том случае, если P - T -траектория подъема выходила за пределы заштрихованной области, наиболее плотные включения должны были испытать декрепитацию или расширение, так как избыточное давление превышало 2 кбар.

Другое ограничение на P - T -параметры, при которых захватывалось включение, накладывает расслоение исходно гомогенного флюида на несмешивающиеся фазы. Точка распада в системе CO_2 — H_2O при давлении >1 кбар отвечает температуре $\geq 270^\circ\text{C}$ [110], однако добавление солей значительно расширяет область сольвуса (см. выше). На основании измерения температуры гомогенизации включений Холлистер и др. [44] пришли к выводу, что в большинстве случаев при метаморфизме купол сольвуса замыкается при температуре *не ниже* 380°C . Таким образом, смешанные водно-углекислотные включения (изохоры a и b на рис. 8), которые при захоронении являлись гомогенными, должны были захватываться выше этой температуры на изохоре, соответствующей их составу и плотности. На рис. 8 продемонстрировано, как это ограничение (с учетом присутствия в том же образце малоплотных углекислотных включений) может быть использовано для вывода пути подъема и охлаждения породы. На основании данных по флюидным включениям установлено, что для многих областей регионального метаморфизма характерны P - T -траектории подъема, выпуклые в сторону оси температур. Эта закономерность положена в основу недавно опубликованных интерпретаций регионального метаморфизма, вызванного тектоническими процессами, заканчивающимися фазой быстрого подъема области [42, 97].

Флюиды гранулитовой фации

О присутствии в породах гранулитовой фации плотных углекислотных включений впервые сообщил Туре [113]. Впоследствии он, его ученики и другие исследователи обратили внимание на почти повсеместную ассоциацию плотных чисто углекислотных включений с гранулитовой фацией метаморфизма. Это наблюдение подкрепляется тем, что ксенолиты гранулитов, быстро вынесенные из нижней мантии на поверхность, содержат *только* включения чистой CO_2 [4, 96]. На основании этих фактов некоторые исследователи, в частности Коллерсон и Фрайер [12], Крейлен [57], Джанардхан и др. [51], Френд [29], Холт и Уайтман [48], Ньютон и др. [73], предположили, что поток CO_2 из мантии или весьма глубоких областей коры не только служил источником флюидных включений, но также являлся движущей силой метаморфических реакций, приводя

к снижению $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и привнесу дополнительного тепла. Многие из сторонников этой модели не учитывают одного или нескольких из перечисленных ниже обстоятельств: 1) равновесия флюида с графитом при высокой температуре [43, 59]; 2) наличия плотных почти чисто углекислотных включений в породах низкой — средней ступени метаморфизма [1, 17, 99]; 3) роли анатектического расплава, предпочтительно экстрагирующего H_2O [31, 72, 81]; 4) присутствия синметаморфических водно-углекислотных флюидных включений в некоторых областях развития пород гранулитовой фации [43] и 5) того, что механизм пододвигания континентальной коры [73], привлекаемый для объяснения причины возникновения мощного потока CO_2 , противоречит факту образования гранулитов при более высоких температурах, чем те, которые предполагаются для нижней коры. Действительно, нижняя часть верхнекоревой плиты должна охлаждаться за счет передачи тепла в пододвигаемую плиту. Верхняя плита не должна впоследствии испытывать повторный нагрев до температур, характерных для гранулитовой фации. Ни одно из этих обстоятельств не принимается в расчет в модели флюидного потока CO_2 , хотя их необходимо иметь в виду, когда для петрологических выводов привлекаются данные по флюидным включениям. Некоторые из них использованы Хансеном и др. [39] при изучении флюидных включений в породах гранулитовой фации из Карнатаки, Индия; в этой работе представлены убедительные доказательства, что при образовании чарнокитов по биотитовым гнейсам происходит локальная инфильтрация CO_2 . Пункт 1 из перечисленных выше замечаний обсуждается Ньютоном в гл. 2 этой книги.

Постоянное присутствие в большинстве гранулитовых комплексов почти чисто углекислотных включений, плотность которых согласуется с независимыми оценками P - T -параметров метаморфизма, можно считать установленным фактом. Давление, соответствующее условиям образования гранулитов (5—10 кбар), отвечает нижней коре. В то же время повышенная температура образования гранулитов ($\geq 750^\circ\text{C}$) свидетельствует о необычном источнике тепла, поскольку стационарный геотермический градиент дает для глубины 20 км температуру $\sim 500^\circ\text{C}$. Ниже поднятых и обнаженных областей развития пород гранулитовой фации существует континентальная кора; следовательно, чтобы вывести гранулиты на поверхность, требуется допустить, что в данных областях кора утолщалась. По нашему мнению, природа специфического источника плотных включений чистой CO_2 в настоящее время не может быть однозначно установлена. Однако на основании собственных данных мы считаем, что CO_2 не играет активной роли в генезисе

гранулитов, хотя некоторые аргументы в пользу притока CO_2 (по крайней мере локального) вполне убедительны (например, [39]).

Остановимся на соображениях, которые лежат в основе нашей точки зрения. При P - T -параметрах, отвечающих гранулитовой фации, возможны следующие механизмы генерации CO_2 : 1) окисление графита, 2) реакции кремнезем- и карбонатсодержащих минералов с образованием Са-силикатов и CO_2 и 3) выделение из мантийных расплавов. Основа для первого механизма заложена в исследованиях Френча [27] и Ойгстера и Скиппена [24]; его приложение к графитсодержащим гранулитам обсуждалось Холлистером и Баррассом [43], Валли и О'Нилом [119] и Глассли [35]. На возможность второго указывает обычное присутствие известково-силикатных пород в областях развития гранулитовой фации. Третий механизм предложил Туре [112, 113] при попытке объяснить первые находки плотных чисто углекислотных включений. Туре полагал, что имеется причинная связь между наличием CO_2 и инъекцией габбро, обусловленная выделением CO_2 в процессе кристаллизации габбро. Структурные признаки действия этого механизма приведены Селверстоном [96, рис. 2 (с) и с. 31]. Растворимость CO_2 в магмах рассматривалась Хитаровым и Кадиком [56] и Кадиком и Луканиным [53], а также экспериментально изучалась Эгглером и Кадиком [22]. Теоретическая модель растворимости CO_2 в расплавах предложена Спера и Бергманом [102]. Результаты их исследований показывают, что при понижении давления от значений, отвечающих верхней мантии, до характерных для нижней коры растворимость CO_2 в магме значительно уменьшается. Следовательно, при внедрении в нижнюю кору магмы глубинного происхождения может происходить выделение CO_2 .

Вышеуказанные механизмы, действовавшие порознь или вместе, могли обеспечить необходимое количество CO_2 в нижней коре. Однако требуется еще найти некоторый процесс, который приводил бы к селективному выносу H_2O . Файф [31] предположил, что частичное плавление с последующим удалением гранитов способно эффективно осушать вмещающие породы. Этот процесс на примере мигматитов из Балтимор-Гнейс детально рассмотрела Олсен [76]. Образование расплава при анатексисе создавало в них градиент химического потенциала H_2O , направленный от места первой выплавки, что приводило к миграции H_2O и других компонентов в сторону падения их потенциалов и формированию расслоенности мигматитов. С увеличением количества расплава соседние гнейсы все больше обезвоживались. Моделирование этого процесса, выполненное Пауэллом [82], показало, что в начальный момент плав-

ления мольная доля CO_2 в паровой фазе, сосуществующей с расплавом, будет увеличиваться. Характер распределения CO_2 и H_2O между гранитным расплавом и паром можно оценить с помощью экспериментальных данных Эгглера и Кадика [22], допустив, что изученная ими система альбит — H_2O — CO_2 адекватно моделирует гранитную. Состав паровой фазы весьма чувствителен к изменению давления ниже 5 кбар; X_{CO_2} пренебрежимо мала при низких давлениях, проходит через максимум при 5—7 кбар и слабо уменьшается с дальнейшим повышением давления. При 950 и 1050 °C мольная доля CO_2 в паре, равновесном с расплавом, при любом давлении в интервале 5—10 кбар превышает 0,85. Вода удаляется вместе с расплавом и при кристаллизации входит в состав водосодержащих минералов, тогда как весь богатый CO_2 флюид при этом процессе мог в породе оставаться, если он селективно захватывался в виде флюидных включений в микротрещинах кварца.

Если при анатексисе происходят реакции с участием водосодержащих минералов (например, мусковита или биотита), в которых часть K^+ замещена NH_4^+ , локально могут образовываться чисто азотные включения. Допуская, что по аналогии с CO_2 N_2 обладает весьма низкой растворимостью в расплаве, можно полагать, что N_2 будет проникать в микротрещины и захватываться в виде флюидных включений. О находках N_2 -содержащих флюидных включений в мигматитах сообщали Туре и Дитворст [117].

Удаление гранитного расплава из областей развития пород гранулитовой фации не вполне подтверждено фактическим материалом. В следующей главе Ньютон рассмотрел аргументы в пользу того, что экстракция гранитного расплава не имеет существенного петрологического значения во всех гранулитовых комплексах. На самом деле вопросы о том, образуются или нет гранитные расплавы в связи с гранулитами и какова их возможная роль в изменении характера распределения элементов-примесей в породах этих комплексов, остаются предметом оживленной дискуссии. При изучении анатексиса в гранулитах Британской Колумбии Кенах и Холлистер [54] пришли к выводу, что гранитные расплавы в них должны были формироваться, так как сохраняются слабые следы присутствия расплава гранитного состава. На основании тщательного исследования пород с использованием микрозондового анализа они обнаружили в некоторых образцах межзерновую пленку ортоклаза, которая интерпретировалась ими как признак существования гранитного расплава. Кенах и Холлистер [54] указывали, что даже в том случае, когда $a_{\text{H}_2\text{O}} < 1$, инициальный анатексис в глубоких областях коры должен начинаться при ~750 °C практически в любых породах, содержащих кварц, плагиоклаз и

биотит. Поскольку эти минералы обычно присутствуют в большинстве высокометаморфизованных пород, а температуры образования гранулитов оцениваются более чем в 700°C , расплавы хотя бы в небольшом количестве должны генерироваться практически во всех областях развития гранулитовой фации.

Таким образом, мы приходим к заключению, что обычная приуроченность чистых безводных включений к метаморфизму гранулитовой фации логичнее всего объясняется тем, что H_2O удалялась с гранитным расплавом, оставляя «рестит» с залеченными трещинами, содержащими CO_2 или N_2 .

Условия формирования жил

Роль флюидов в петрологических процессах во многом определяется тем, являются ли они неотъемлемым составным элементом эволюционирующей системы или же обособляются в трещинах и, следовательно, не принимают активного участия в реакциях с твердыми фазами. Добросовестные исследования флюидных включений, в которых сопоставляются состав и плотность флюидов из включений в метаморфических и ассоциирующихся с ними жильных минералах, позволяют судить как об источнике жилообразующих флюидов, так и о степени их участия в эволюции вмещающих пород.

Как обсуждалось выше, в моделях флюидного потока через метаморфические породы принимается, что просачивание флюидов осуществляется по трещинам [74, 119, 122, 123]. Следы путей миграции флюидов варьируют по масштабу от цепочек флюидных включений, трассирующих залеченные микротрещины, до жил мощностью в несколько метров. Изменения температуры и давления в трещинах вызывают отложение растворенного во флюиде материала и выполнение жил. При высокой степени метаморфизма преобладающим жильным минералом является кварц, а при низкой — кальцит, что соответствует повышению растворимости кварца и понижению растворимости кальцита с ростом температуры. Для некоторых случаев характерны полиминеральные жильные парагенезисы (например, для открытых жил выполнения в Альпах [69, 80]). Часто именно жильные ассоциации служат объектом изучения метаморфических флюидных включений, так как в них обычно содержится намного больше включений, чем во вмещающих породах. Отчасти это обусловлено кристаллизацией жильных минералов в условиях избытка флюидной фазы. Другая причина заключается в различной реакции жильных минералов (кварца) и вмещающих пород на гидравлическое трещинообразование и деформацию; в полиминеральных сланцах и гнейсах фильтрация флюида может происходить по селективно приоткрываю-

щимся каналам вдоль границ зерен или плоскости кливажа, тогда как для кварцевых агрегатов скорее характерно образование трещин. По-видимому, последняя ситуация более благоприятна для формирования и сохранения видимых флюидных включений.

Отдельные каналы, по которым просачиваются флюиды, могут локализоваться вдоль ослабленных зон, образуя флюидо-проводящие структуры. Согласно Рамзи [83], приоткрывание и выполнение трещин часто являются многостадийным процессом. Жильные минералы по мере роста могут захватывать флюидные включения и, таким образом, сохранять информацию о составе и плотности флюида при последовательных актах трещинообразования в связи с деформациями. Так, Дерни [20, 21] показал, что температуры гомогенизации флюидных включений в некоторых волокнистых жильных минералах фиксируют изменения температуры в породе при последовательных эпизодах трещинообразования.

Во многих случаях флюидные включения в линзах и жилах аналогичны включениям в минералах из вмещающих пород, а их состав и плотность соответствуют тем, которые предполагаются для условий метаморфизма, определенных по парагенезисам пород. По-видимому, эти жилы служили просто проводниками флюида, распространяющегося в метаморфические породы. Однако флюиды, находящиеся в виде включений в жильных минералах, могут давать также ценные сведения о *P-T*-эволюции самой жильной системы. Например, детальные исследования Муллиса [68] и Муллиса и др. [69], посвященные эволюции флюидов при региональном метаморфизме в Альпах, показали, что изменения состава флюидов обусловлены их взаимодействием с минеральными ассоциациями вмещающих пород на стадии, предшествующей захвату флюидов жильными минералами. Они предположили, что флюиды отгонялись в жилы после ретроградных реакций. Те флюиды, которые обособлялись в открытых трещинах во время или до протекания ретроградных реакций, могут быть идентифицированы благодаря тому, что они отличаются от наблюдаемой в данном регионе картины ретроградной эволюции флюида. Эти исследователи продемонстрировали также наличие тесной связи между последующей эволюцией сложных жильных парагенезисов и региональными изменениями *P-T*-параметров.

В слабометаморфизованных породах жильные ассоциации обычно образуются в открытых трещинах [67, 69, 92]. Вследствие этого давление в момент захвата флюидных включений могло быть ниже литостатического (или даже гидростатического, если флюиды были обогащены метаном). Методы определения давления по флюидным включениям рассмотрены Кроффор-

дом [15] и Рёддером [89, гл. 9]. С их помощью Муллис [66] нашел, что рост кварца в отдельных альпийских жилах сопровождался значительными вариациями давления. Установленные им перепады давления между соседними зонами роста, достигавшие ~1000 бар, по-видимому, зафиксировали неоднократную смену эпизодов раскрытия и захлопывания трещин. Муллис постулировал, что при закрытии трещин давление флюида становится близким к литостатическому. В аналогичном исследовании Салио и др. [92] предположили, что давленные флюиды в жилах может даже превышать литостатическое вследствие нагревания флюида в закрытой жильной системе.

Изучение этого типа жил дает возможность детально охарактеризовать взаимосвязанные процессы (тектонические события, термическую историю и флюидный поток), если прочность пород достаточна для возникновения в них открытых трещин. Следует, однако, с осторожностью относиться к попыткам экстраполяции результатов исследований флюидных включений в жильных минералах на условия, воздействовавшие на вмещающие породы. В тех случаях, когда жилы секут слабометаморфизованные породы, способные поддерживать трещины открытыми, флюиды, по-видимому, могут обособляться и не участвовать в реакциях с вмещающими породами. В более сильно метаморфизованных сланцах гидравлическое трещинообразование, вероятно, становится распространенным явлением, и флюиды независимо от их природы обычно равновесны с окружающими минеральными ассоциациями. Изучение флюидных включений может играть важную роль при решении вопроса о том, к какому из этих крайних случаев ближе конкретная ситуация. На основании самого факта присутствия флюидных включений невозможно определить, имеет ли источник флюидов эндогенную природу или они образовались при метаморфических реакциях с высвобождением летучих. Встречаются ли эти включения только в жильных ассоциациях или во вмещающих породах, возможно, главным образом зависит от геологической обстановки, а не от природы флюида. Однако флюиды эндогенного происхождения могут быть идентифицированы по их составу и плотности. Они должны отличаться от флюидов, предположительно свойственных самим вмещающим метаморфическим породам. Наиболее очевидным примером служат чисто водные включения, обычно диагностируемые как захваченные на поздних стадиях и, возможно, ведущие начало от метеорных вод.

Заключение

Понимание свойств флюидов в глубоких областях коры требует знания физического поведения флюидной фазы. Обнаружение синметаморфических флюидных включений даже в глубоких породах высокой степени метаморфизма свидетельствует о наличии в них самостоятельной флюидной фазы. Присутствие этих включений в залеченных микротрещинах, пересекающих границы зерен, указывает на то, что флюид перемещается через эти породы благодаря гидроразрыву, а не просачиваясь сквозь межзерновое пространство. Изучение флюидных включений в жилах предполагает, что эти жилы также маркируют положение каналов, по которым мигрируют метаморфические флюиды. При прогрессивном метаморфизме состав флюидов, генерируемых в реакциях дегазации, буферизируется окружающими минеральными ассоциациями. Тщательный анализ состава, плотности и структурных особенностей флюидных включений в метаморфических породах показывает, что многие из них представляют синметаморфический флюид, возможно перераспределенный из мест первоначального захоронения в процессе подъема, декомпрессии и охлаждения, а также, по-видимому, химически измененный в результате расслоения на несмешивающиеся флюиды.

Условия захвата флюидных включений в метаморфических породах, их состав и история изменения после образования включений отличаются от тех, которые характерны для магматических пород и гидротермальных образований. Это обусловлено значительной продолжительностью метаморфических процессов и тем обстоятельством, что флюидная фаза в большинстве метаморфических систем является второстепенным компонентом. Флюидные включения, захваченные при росте минералов, редко встречаются в метаморфических породах; для них характерно наличие нескольких генераций флюидных включений, отвечающих последовательным стадиям захвата флюидов в залеченных микротрещинах. Рассмотрение эволюции метаморфических пород в P - T -пространстве свидетельствует о том, что наиболее ранние из сохранившихся флюидных включений образовались вблизи пика температуры. Процессы поздней перекристаллизации, притока флюидов извне и расслоения флюидов при низких и средних температурах могут вызывать формирование новых флюидных включений, что позволяет проследить эволюцию метаморфической породы вплоть до ее подъема на поверхность. Информация, полученная при изучении последовательно захваченных флюидных включений, внесла существенный вклад в гипотезу весьма быстрого подъема многих метаморфических областей после пика метаморфизма.

Исследования флюидных включений выявили сложный состав флюидов, присутствующих в метаморфических породах: H_2O , концентрированный рассол, CO_2 , CH_4 , N_2 и их смеси. Они вызвали к жизни ряд важных петрологических проблем, таких, как природа обильной CO_2 в породах гранулитовой фации и происхождение азота в различных метаморфических породах, и продемонстрировали значительную роль эффекта несмесимости флюидов в метаморфических процессах. Наконец, изучение флюидных включений подкрепляет и дополняет результаты минералогических и геохимических исследований, направленных на выяснение сложной эволюции метаморфических областей.

Благодарности

Наши исследования флюидных включений поддерживались Национальным научным фондом (grants EAR 78-03349, EAR 81-00398 и EAR 82-17341). Мы выражаем признательность многочисленным коллегам и ученикам за сотрудничество и полезные дискуссии, а также Дж. Селверстону и Дж. Уолтеру за внимательную и конструктивную критику данной работы.

Литература

1. Ahrens L. J. (1984). A study of fluid inclusions in the Waterville-Vassalboro region, Maine. BA thesis, Princeton University, New Jersey.
2. Althaus E. and Johannes W. (1969). Experimental metamorphism of NaCl-bearing aqueous solutions by reactions with silicates. Amer. J. Sci. 267, 87—98.
3. Berglund L. and Touret J. (1976). Garnet-biotite gneiss in «Système du Graphire» (Madagascar): Petrology and fluid inclusions. Lithos 9, 139—148.
4. Bulal A. and Touret J. (1976). Les inclusions fluides des phenocristaux des laves basaltiques du Puy Beaunit (Massif Central Français). Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist. 100, 324—328.
5. Bischoff J. L., Radtke A. S. and Rosenbauer R. J. (1981). Hydrothermal alteration of graywacke by brine and seawater: role of alteration and chloride complexing on metal solubilization at 200° and 350°C. Econ. Geol. 76, 659—676.
6. Bowers T. S. and Helgeson H. C. (1983a). Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H_2O-CO_2-NaCl fluids at high pressures and temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1247—1275.
7. Bowers T. S., Helgeson H. C. (1983b). Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl on phase relations in geologic systems: Metamorphic equilibria at high pressures and temperatures. Amer. Mineral., 68, 1059—1075.
8. Bowman J. R. and Essene E. J. (1982). P-T-X(CO_2) conditions of contact metamorphism in the Black Butte aureole, Elkhorn Montana. Amer. J. Sci. 282, 311—340.

9. *Burruss R. C.* (1981). Analysis of fluid inclusions: Phase equilibria at constant volume. *Amer. J. Sci.* 281, 1104—1126.
10. *Burruss R. C. and Hollister L. S.* (1979). Evidence from fluid inclusions for a paleogeothermal gradient at the geothermal test well site, Los Alamos, New Mexico. *J. Volc. Geothermal. Res.* 5, 163—177.
11. *Chatterjee N. D. and Froese E.* (1975). A thermodynamic study of the pseudobinary join muscovite-paragonite in the system $KAlSi_3O_8-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Amer. Mineral.* 60, 985—993.
12. *Collerson K. D. and Fryer B. J.* (1978). The role of fluids in the formation and subsequent development of early continental crust. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 67, 151—167.
13. *Coolen J. J. M. M.* (1980). Chemical Petrology of the Furua Granulite Complex, Southern Tanzania. *Amst Univ. Pub. (GUA) Ser. 1*, vol. 13.
14. *Crampon N.* (1973). Metamorphisme hydrothermal en facies salins et penesalins sur l'exemple du complexe salifer de l'extreme Nord Tunisien. *Contrib. Mineral. Petrol.* 39, 117—140.
15. *Crawford M. L.* (1981a). Fluid inclusions in metamorphic rocks — low and medium grade, in *Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook*, edited by L. S. Hollister and M. L. Crawford, 6, 157—181.
16. *Crawford M. L.* (1981b). Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. In *Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook*, edited by L. S. Hollister and M. L. Crawford, 6, 75—100.
17. *Crawford M. L., Kraus D. W. and Hollister L. S.* (1979). Petrologic and fluid inclusion study of calc-silicate rocks, Prince Rupert, British Columbia. *Amer. J. Sci.* 279, 1135—1159.
18. *Crawford M. L., Stout M. Z. and Ghent E. D.* (1984). *P-T-X* (fluid) evolution in Al_2SiO_5 -bearing schist, Mica Creek, BC. *Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr.* 16, 478.
19. *Dubessy J.* (1984). Simulation des equilibres chimiques dans le systeme C-O-H, Consequences methodologiques pour les inclusions fluides. *Bull. Mineral.* 107, 155—168.
20. *Durney D. W.* (1972). Deformation history of the western Helvetic Nappes, Valais, Switzerland. Thesis, London University, England.
21. *Durney D. W.* (1974). Relations entre les temperatures d'homogenisation d'inclusions fluides et les mineraux metamorphiques dans les nappes helvetiques du Valais. *Bull. Soc. Geol. France* 16, 269—272.
22. *Eggler D. H. and Kadik A. A.* (1979). The system $NaAlSi_3O_8-H_2O-CO_2$ to 20 kbar pressure: Compositional and thermodynamic relations of liquids and vapors coexisting with albite. *Amer. Mineral.* 64, 1036—1048.
23. *Eugster H. P. and Gunter W. D.* (1981). The compositions of supercritical metamorphic solutions. *Bull. Mineral.* 104, 817—826.
24. *Eugster H. P. and Skippen G. B.* (1967). Igneous and metamorphic reactions involving gas equilibria, in *Researches in Geochemistry*, 2, edited by L. S. Abelson, pp. 492—520. Wiley and Sons, New York.
25. *Eugster H. P., Albee A. L., Bence A. E., Thompson, Jr., J. B., and Waldbaum D. R.* (1972). The two phase region and excess mixing properties of paragonite-muscovite crystalline solutions. *J. Petrol.* 13, 147—179.
26. *Franck E. U.* (1977). Equilibria in aqueous electrolyte systems at high temperatures and pressures, in *Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry*, ACS Symposium Series 60, Washington.
27. *French B. M.* (1966). Some geological implications of equilibrium between graphite and a C-H-O gas phase at high temperatures and pressures. *Rev. Geophys.* 4, 223—253.
28. *Frey M., Bucher K., Frank E. and Mullis J.* (1980). Alpine metamorphism along the Geotraverse Basel-Chiasso — a review. *Eclogae. Geol. Helv.* 73, 527—546.
29. *Friend C. R. L.* (1983). The link between charnockite formation and granite

- production: Evidence from Kabbaldurga, Karnataka, southern India, in *Migmatites, Melting and Metamorphism*, edited by M. P. Atherton and C. D. Gribble, pp. 264—276. Shiva Publ. Co., Nantwich.
30. Frost B. R. (1979). Mineral equilibria involving mixed volatiles in a C-O-H fluid phase: The stabilities of graphite and silicate. *Amer. J. Sci.* 279, 1033—1054.
 31. Fyfe W. S. (1973). The generation of batholiths. *Tectonophysics*, 17, 273—283.
 32. Gehrig M. (1980). Physengleichgewichte und PVT-Daten ternärer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und Natriumchlorid bei 3 kbar und 550 °C. Thesis, University of Karlsruhe, West Germany.
 33. Gehrig M., Lentz H. and Franck E. U. (1979). Thermodynamic properties of water—carbon dioxide—sodium chloride mixtures at high temperatures and pressures, in *High-Pressure Science and Technology*, 1, Physical properties and material synthesis, edited by K. D. Timmerhaus and M. S. Barber, pp. 539—542.
 34. Ghent E. D., Knitter C. C., Raeside R. P. and Stout M. Z. (1982). Geothermometry and geobarometry of pelitic rocks, upper kyanite and sillimanite zones, Mica Creek area, British Columbia. *Can. Mineral.* 20, 295—305.
 35. Glassley W. E. (1983). The role of CO₂ in the chemical modification of deep continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 597—616.
 36. Granath V. C. H., Papike J. J. and Labotka T. C. (1983). The Notch Peak contact metamorphic member of the Orr Formation. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 94, 889—906.
 37. Greenwood H. J. (1975). Buffering of pore fluids by metamorphic reactions. *Amer. J. Sci.* 275, 573—593.
 38. Guilhaumou N., Dhameincourt P., Touray J. C. and Touret J. (1981). Etude des inclusions fluides du système N₂-CO₂ des dolomites et de quartz de Tunisie septentrionale. Données de la microthermometrie et de l'analyse à la microsonde à effet Raman. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 657—673.
 39. Hansen E. C., Newton R. C. and Janardhan A. S. (1984). Fluid inclusions in rocks from the amphibolite-facies gneiss to charnockite progression in southern Karnataka, India: Direct evidence concerning the fluids of granulite metamorphism. *J. Metam. Geol.* 2, 249—264.
 40. Hendel E. M. and Hollister L. S. (1981). An empirical solvus for CO₂-H₂O-2.6 wt. % salt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 225—228.
 41. Hollister L. S. (1973). Immiscible fluid phases during metamorphism, Khtada Lake Area, British Columbia. *Trans. Amer. Geophys. Union*, 54, 1225.
 42. Hollister L. S. (1982). Metamorphic evidence for rapid (2 mm/yr) uplift of a portion of the Central Gneiss Complex, Coast Mountains, British Columbia. *Can. Mineral.* 20, 319—332.
 43. Hollister L. S. and Burruss R. C. (1976). Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada Lake metamorphic complex. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 163—175.
 44. Hollister L. S., Burruss R. C., Henry D. L., and Hendel E. M. (1979). Physical conditions during uplift of metamorphic terrains, as recorded by fluid inclusions. *Bull. Minéral.* 102, 555—561.
 45. Hollister L. S. and Crawford M. L. (1981). Short course in fluid inclusions: Applications to petrology. Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, 6, 304 p.
 46. Holloway J. R. (1981). Compositions and volumes of super-critical fluids in the earth's crust, in *Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook*, edited by L. S. Hollister and M. L. Crawford, 6, 13—38.
 47. Holloway J. R. (1984). Graphite-CH₄-H₂O-CO₂ equilibria at low-grade metamorphic conditions. *Geology* 12, 455—458.

48. Holt R. W. and Wightman R. T. (1983). The role of fluids in the development of a granulite facies transition zone in S. India. *J. Geol. Soc. London*, 140, 651—656.
49. Iihara Y. and Honma H. (1979). Ammonium in biotite from metamorphic and granitic rocks of Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 503—509.
50. Jacobs G. K. and Kerrick D. M. (1981). APL and FORTRAN programs for a new equation of state for H_2O , CO_2 , and their mixtures at supercritical conditions. *Computers Geosci.* 7, 131—143.
51. Janardhan A. S., Newton R. C. and Smith J. V. (1979). Ancient crustal metamorphism at low P_{H_2O} : Charnockite formation at Kabbaldurga, South India. *Nature* 278, 511—514.
52. Juster T. C. and Brown P. E. (1984). Fluids in pelitic rocks during very low grade metamorphism. *Geol. Soc. Amer. Abstr. Progrs.* 16, 553.
53. Kadik A. A. and Lukanin O. A. (1973). The solubility-dependent behavior of water and carbon dioxide in magmatic processes. *Geochim. Internat.* 10, 115—129.
54. Kenah C. and Hollister L. S. (1983). Anatexis in the Central Gneiss Complex, British Columbia, in *Migmatites, Melting and Metamorphism*, edited by M. P. Atherton and C. D. Gribble, pp. 142—162. Shiva Publ. Co., Nantwich.
55. Kerrich R. (1976). Some effects of tectonic recrystallization on fluid inclusions in vein quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 59, 195—202.
56. Khitarov N. I., and Kadik A. A. (1973). Water and carbon dioxide in magmatic melts and peculiarities of the melting process. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 41, 205—215.
57. Kreulen R. (1980). CO_2 -rich fluids during regional metamorphism on Naxos (Greece): Carbon isotopes and fluid inclusions. *Amer. J. Sci.* 280, 745—771.
58. Kreulen R. and Schuilling R. D. (1982). N_2 - CH_4 - CO_2 fluids during formation of the Dome de l'Agout, France. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 193—203.
59. Lamb W. and Valley J. W. (1984). Metamorphism of reduced granulites in low- CO_2 vapour-free environment. *Nature*, 312, 56—58.
60. Lemlein G. G. (1956). Formation of fluid inclusions and their use in geological thermometry. *Geochemistry* 6, 630—642.
61. Leroy J. (1979). Contribution a l'etallonnage de la pression interne des inclusions fluides lors de leur decrepitation. *Bull. Minéral.* 120, 584—593.
62. Luckscheiter B. and Morteani G. (1980). Microthermometrical and chemical studies of fluid inclusions in minerals from Alpine veins from the pennic rocks of the central and western Tauern window (Australia/Italy). *Lithos* 13, 61—77.
63. Mercolli I. (1979). Le inclusioni fluide nei noduli di quarzo dei marmi dolomitici della regione de Campo lungo (Ticino). *Eid. Techn. Hochschule, Zürich*.
64. Milovskiy A. V. and Volynetz V. F. (1966). Nitrogen in metamorphic rocks. *Geochem. Internat.* 3, 752—758.
65. Mullis J. (1975). Growth conditions of quartz crystals from Val d'Illiez (Valais, Switzerland). *Schweiz. Min. Pet. Mitt.* 55, 419—429.
66. Mullis J. (1976). Das Wachstumsmilieu der Quarzkristalle im Val d'Illiez (Wallis, Schweiz). *Schweiz. Min. Pet. Mitt.* 56, 219—268.
67. Mullis J. (1979). The system methane-water as a geologic thermometer and barometer from the external part of the Central Alps. *Bull. Minéral.* 102, 526—536.
68. Mullis J. (1983). Evolution and migration of the fluids in the central Alps during the retrograde metamorphism. *European Current Res. on Fluid Inclusions Symposium*, 6—8 Apr. 1983. *Soc. Franc. Mineral. Crist., Orleans*, p. 44.

69. Mullis J., Dubessy J., Kosztolanyi C., and Poty B. (1983). Fluid evolution in alpine fissures during prograde and retrograde metamorphism along the geotraverse: Lucerne—Bellinzona (Swiss Alps). European Current Res. on Fluid Inclusions Symposium, 6—8 Apr. 1983. Soc. Franc. Mineral. et Crist., Orleans, p. 46.
70. Наумов В. Б., Балицкий В. С., Хетчиков Л. Н. О соотношении температур образования, гомогенизации и декрепитации газовой-жидких включений. ДАН СССР, т. 171, № 1, с. 183—185, 1966.
71. Naumov V. B., Khakimov A. K. H. and Khodakovskiy I. L. (1975). Solubility of carbon dioxide in concentrated chloride solutions at high temperatures and pressures. Geochim. Internat. 11, 31—41.
72. Nesbitt H. W. (1980). Genesis of the New Quebec and Adirondack granulites: evidence for their production by partial melting. Contrib. Mineral. Petrol. 72, 303—310.
73. Newton R. C., Windley B. F. and Smith J. V. (1980). Carbonic metamorphism, granulites, and crustal growth. Nature 288, 45—50.
74. Norris R. J. and Henley R. W. (1976). Dewatering of a metamorphic pile. Geology 4, 333—336.
75. Ohmoto H. and Kerrick D. M. (1977). Devolatilization equilibria in graphitic systems. Amer. J. Sci. 277, 1013—1044.
76. Olsen S. N. (1977). Origin of the Baltimore Gneiss migmatites at Piney Creek, Maryland. Geol. Soc. Amer. Bull. 88, 1089—1101.
77. Pagel M. (1975). Cadre géologique des gisements d'uranium de la structure Carswell, Canada. Etude des phases fluides. Thesis 3 cycle, Nancy.
78. Paxton S. T. (1984). Occurrence and distribution of ammonium illite in the Pennsylvania, USA coal fields and proposed relationship to thermal maturity. Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr. 16, 620.
79. Pecher A. (1979). Les inclusions fluides des quartz d'exsudation de la zone MCT himalayen au Nepal Central: données sur la phase fluide dans une grande zone de cisaillement crustal. Bull. Minéral. 102, 537—554.
80. Poty B., Stalder H. and Weisbrod A. (1974). Fluid inclusions studies in quartz from fissures of western and central Alps. Schweiz. Min. Pet. Mitt. 54, 717—752.
81. Powell R. (1983a). Processes in granulite facies metamorphism, in Migmatites, Melting and Metamorphism, edited by M. P. Atherton and C. D. Gribble, pp. 127—139. Shiva Publ. Co., Nantwich.
82. Powell R. (1983b). Fluids and melting under upper amphibolite facies conditions. J. Geol. Soc. 140, 629—633.
83. Ramsay J. G. (1980). The crack-seal mechanism of rock deformation. Nature 284, 135—139.
84. Rich R. A. (1979). Fluid inclusion evidence of Silurian evaporites in southeastern Vermont. Geol. Soc. Amer. Bull. 90, 1628—1643.
85. Roedder E. (1971). Fluid inclusion studies on the porphyry-type ore deposits at Bingham (Utah), Butte (Montana), Climax (Colorado). Econ. Geol. 66, 98—120.
86. Roedder E. (1972). The composition of fluid inclusions, in Data of Geochemistry, U.S. Geological Survey Professional Paper 440JJ.
87. Roedder E. (1981a). Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping, in Mineralogic Association of Canada Short Course Handbook, edited by L. S. Hollister and M. L. Crawford, 6, 101—137.
88. Roedder E. (1981b). Problems in the use of fluid inclusions to investigate fluid-rock interactions in igneous and metamorphic processes. Fortsch. Mineral. 59, 267—302.
89. Roedder E. (1984). Fluid inclusions. Reviews in Mineralogy 12. Mineral. Soc. America.
90. Rosenbusch H. (1923). Mikroskopische Physiographie des Petrographisch wichtigen Mineralien. 5. Auflage von O. Muge, Stuttgart.

91. *Saliot P., Grappin C., Guilhaumou N. and Touray J.-C.* (1978). Conditions de formation des inclusions fluides hypersalines de quelques quartz de la «zone des gypses» (Vanoise, Alpes de Savoie). *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. D* 286, 379—381.
92. *Saliot P., Guilhaumou N. and Barbillat J.* (1982). Les inclusions fluides dans les minéraux du métamorphisme à laumontite-prehnite-pumpellyite des gres du Champsaur (Alpes du Dauphiné). Etude du mécanisme de circulation de fluides. *Bull. Minéral.* 105, 648—657.
93. *Sanford R. F.* (1980). Texture and mechanisms of metamorphic reactions in the Cockeysville Marble near Texas, Maryland. *Amer. Mineral.* 65, 654—669.
94. *Sauniac S. and Touret J.* (1983). Petrology and fluid inclusions of a quartz-kyanite-segregation in the main thrust zone of the Himalayas. *Lithos* 16, 35—45.
95. *Schulien S.* (1980). Mg-Fe partitioning between biotite and a supercritical chloride solution. *Contrib. Mineral. Petrol.* 74, 85—93.
96. *Selverstone J.* (1982). Fluid inclusions as petrogenetic indicators in granulite xenoliths, Pali-Aike volcanic field, southern Chile. *Contrib. Mineral. Petrol.* 79, 1—9.
97. *Selverstone J., Spear F. S., Franz G. and Morteani G.* (1984). High pressure metamorphism in the SW Tauern window, Austria. *P-T* paths from hornblende-kyanite-staurolite schists. *J. Petrol.* 25, 501—531.
98. *Shelton K. L. and Orville P. M.* (1980). Formation of synthetic fluid inclusions in natural quartz. *Amer. Mineral.* 65, 1233—1236.
99. *Sisson V. B., Crawford M. L. and Thompson P. H.* (1981). CO₂-brine immiscibility at high temperatures, evidence from calcareous metasedimentary rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 78, 371—378.
100. *Smith D. L. and Evans B.* (1984). Diffusional crack healing in quartz. *J. Geophys. Res.* 89, 4125—4135.
101. *Sorby H. C.* (1858). On the microscopical structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. *Quart. J. Geol. Soc. London*, 14, 453—500.
102. *Spera F. J. and Bergman S. C.* (1982). Carbon dioxide in igneous petrogenesis. I. Aspects of the dissolution of CO₂ in silicate liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.* 74, 55—66.
103. *Stalder H. A. and Touray J. C.* (1970). «Fensterquartz» with methane-bearing inclusions from the western part of the northern sedimentary Swiss Alps. *Schweiz. Min. Pet. Mitt.* 50, 109—130.
104. *Sterner S. M. and Bodnar R. J.* (1984). Synthetic fluid inclusions in natural quartz. I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2659—2668.
105. *Stout M. Z., Crawford M. L. and Ghent E. D.* (в печати). Pressure, temperature and evolution of fluid compositions of Al₂SiO₅-bearing rocks, Mica Creek, B. C., in light of fluid inclusion data and mineral equilibria. *Contrib. Mineral. Petrol.*
106. *Swanenberg H. E. C.* (1980). Phase equilibria in carbonic systems and their application to freezing studies of fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 68, 303—306.
107. *Takenouchi S., Kennedy G. C.* (1965). The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.* 263, 445—454.
108. *Tan T. H. and Kwak T. A. P.* (1979). The measurement of the thermal history around the Grassy Granodiorite, King Island, Tasmania, by use of fluid inclusion data. *J. Geol.* 87, 43—54.
109. *Thompson A. B.* (1983). Fluid-absent metamorphism. *J. Geol. Soc.* 140, 533—548.
110. *Todheide K. and Franck E. U.* (1963). Das Zweiphasengebiet und die kriti-

- sche Kurve in System Kohlendioxid-Wasser bis zu Drucken von 3,500 bar. Zeitschr. Chimie. Neufolge. 37, 388—401.
111. *Touray J.-C.* (1970). Analyse thermo-optique des familles d'inclusions a depots salins (principalement halite). Schweiz. Min. Pet. Mitt. 50, 67—79.
 112. *Touret J.* (1970). Le facies granulite, metamorphisme en milieu carbonique. C. R. Acad. Sci. Paris Ser. D 271, 2228—2231.
 113. *Touret J.* (1971). Le facies granulite en Norvege meridionale. II. Les inclusions fluides. Lithos 4, 423—436.
 114. *Touret J.* (1974). Facies granulite et fluides carboniques, in Centenaire de la societe geologique de la Belgique: geologie des domaines cristallins. Liege, pp. 267—287.
 115. *Touret J.* (1977). The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks, in Thermodynamics in Geology, edited by C. D. G. Fraser, pp. 203—227. D. Reidel, Dordrecht/Boston.
 116. *Touret J.* (1981). Fluid inclusions in high grade metamorphic rocks, in Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, edited by L. S. Hollister and M. L. Crawford, 6, 182—208.
 117. *Touret J. and Dietvorst P.* (1983). Fluid inclusions in high-grade anatectic metamorphites. J. Geol. Soc. London, 140, 635—649.
 118. *Tuttle O. F.* (1949). Structural petrology of planes of liquid inclusions. J. Geol. 57, 331—356.
 119. *Valley J. W. and O'Neil J. R.* (1981). $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ exchange between calcite and graphite: A possible thermometer in Grenville marbles. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 411—419.
 120. *Vidale R.* (1983). Pore solution compositions in a pelitic system at high temperatures, pressures and salinities. Amer. J. Sci. 283-A, 298—313.
 121. *Walther J. V.* (1983). Description and interpretation of metasomatic phase relations at high pressures and temperatures. 2. Metasomatic reactions between quartz and dolomite at Campolungo, Switzerland. Amer. J. Sci. 283-A, 459—485.
 122. *Walther J. V. and Orville P. M.* (1982). Volatile production and transport in regional metamorphism. Contrib. Mineral. Petrol. 79, 252—257.
 123. *Walther J. V. and Wood D. J.* (1984). Rate and mechanism in prograde metamorphism. Contrib. Mineral. Petrol. 88, 246—259.
 124. *Weisbrod A. and Poty B.* (1975). Thermodynamics and geochemistry of the hydrothermal evolution of the Mayres pegmatite south-eastern Massif Central (France), Part I. Petrologie 1, 1—16.
 125. *Wilkins R. W. T. and Barkas J. P.* (1978). Fluid inclusions, deformation and recrystallization in granite tectonites. Contrib. Mineral. Petrol. 65, 293—299.
 126. *Wlotzka F.* (1961). Geochemistry of nitrogen. Geochim. Cosmochim. Acta 24, 106—154.
 127. *Yardley B. W. D.* (1983). Quartz veins and devolatilization during metamorphism. J. Geol. Soc. 140, 657—663.
 128. *Yardley B. W. D., Shepherd T. J. and Barber J. P.* (1983). Fluid inclusion studies of high-grade rocks from Connemara, Ireland, in Migmatites, Melting and Metamorphism, edited by M. P. Atherton and C. D. Gribble, pp. 110—126. Shiva Publ. Co., Nantwich.
 129. *Ypma P. J. M. and Fuzikawa K.* (1980) Fluid inclusion and oxygen isotope studies of the Nabarlek and Jabiluka uranium deposits, Northern Territory, Australia. Proc. Int. Uranium Symp. on the Pine Creek Geosyncline. Int. Atomic Energy Agency, pp. 375—395.
 130. *Zirkel F.* (1873). Die Mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine. Wilhelm Engelmann, Leipzig, 502 pp.

Флюиды гранулитовой фации метаморфизма*Р. С. Ньютон***Введение**

Породы гранулитовой фации метаморфизма занимают центральное место в проблеме петрогенезиса коры. Докембрийский возраст почти всех достаточно полно изученных гранулитовых комплексов, по мнению многих исследователей, указывает на более высокотемпературный режим древнего метаморфизма, чем относительно молодого. Широко распространено представление о том, что гранулиты слагают глубинные области континентов [17]. В пользу гранулитовой модели состава нижней коры свидетельствует тот факт, что некоторые гранулиты высокой степени метаморфизма обеднены такими литофильными элементами с крупным ионным радиусом (LIL), как U, Th и Pb; это согласуется с низким тепловым потоком на древних щитах. Повышенная плотность и скорость распространения сейсмических волн, характерные для нижней коры [55], могут быть обусловлены обычным присутствием в кварц-полевошпатовых гранулитах плотных минералов (пироксена и граната). Таким образом, петрогенезис гранулитов может иметь фундаментальное значение для аккреции и стабилизации континентов.

Процессы образования гранулитов довольно сложны и в настоящее время служат предметом активной дискуссии. Несмотря на ряд спорных моментов, два факта можно считать твердо установленными. Первый состоит в том, что гранулиты отражают весьма специфические условия метаморфизма, существовавшие в пределах ограниченных участков коры и в течение относительно коротких отрезков времени (обычно 50—200 млн. лет). *P-T*-режим метаморфизма, зафиксированный в минералогии гранулитов, указывает на аномальное утолщение коры и эпизоды нагрева, которые создавали физические условия, значительно отличавшиеся от геотерм в окружающих докембрийских толщах. Поверхностные образования (например, осадочные породы и лавовые потоки) обычно погружались до глубины ~30 км, что соответствует основанию континентальной коры нормальной мощности [42]. Эволюция пород, прошедших полный цикл метаморфизма и последующего подъема к

Newton R. C. Department of the Geophysical Sciences, University of Chicago, Chicago, Illinois, 60637 U.S.A.

поверхности, отображается в виде пути на P - T -плоскости. Особенности минерального и изотопного состава эффективно «замораживались» на некоторой стадии этого пути; нередко полагают, что эта стадия близка к пику P - T -условий метаморфизма. Плотность метаморфических флюидов, в небольших количествах законсервированных растущими минералами, в ряде случаев согласуется с их захватом при высоком давлении (например, [30]). Другой замечательный факт, установленный в результате изучения гранулитов, — их перекристаллизация при низком P_{H_2O} . Температура формирования минеральных ассоциаций гранулитов заметно превышала температуру водонасыщенного солидуса пород обычного состава, а критический минерал — ортопироксен — образовывался при давлении воды, близком к тому, которое определяет нижние пределы устойчивости его водосодержащих предшественников — амфибола и биотита [44, 64]. «Сухость» гранулитовой фации метаморфизма подтверждается и составом флюидных включений в минералах гранулитов, которые существенно обогащены CO_2 и обеднены H_2O [59].

Для объяснения обезвоживания исходных пород, в ряде случаев изначально богатых H_2O , предлагались три главных механизма.

1. Частичное плавление с поглощением H_2O анатектическими расплавами. Эта классическая гипотеза основывается на факте присутствия мигматитов в некоторых зонах, переходных между областями развития пород амфиболитовой и гранулитовой фаций. Куэнзел [45] привел ряд примеров для четырех континентов ассоциации мигматитов с чарнокитами (ортопироксеновыми гнейсами).

2. Разбавление H_2O в исходных породах другими летучими, в основном CO_2 . Этот процесс привлекался Конди и др. [12] и Джанардханом и др. [34] для объяснения субсолидусного превращения амфиболсодержащих гнейсов в чарнокиты на юге Индии. Необходимое количество CO_2 могло поступать либо из погруженных в глубинные области коры осадков, либо за счет дегазации карбонатизированной мантии [53].

3. Удаление H_2O на ранних стадиях изменения пород в результате близповерхностного контактового метаморфизма. Возможность такого процесса установлена при изучении реликтового контактового метаморфизма в супракрустальных породах, соседствующих с адирондакскими анортозитами [62, 63]. При последующем глубоком захоронении метаморфизму подвергались уже обедненные летучими породы. Во многих участках Адирондака метаморфизм осуществлялся либо в «сухих» условиях, либо при таком малом количестве летучих, что паровая фаза буферировалась ранее существовавшими минеральными ас-

социациями. Любой из этих механизмов (или все три вместе) мог обеспечить эффективное обезвоживание исходных пород во время некоторого эпизода метаморфизма гранулитовой фации.

В каждом из рассмотренных выше процессов метаморфизма при низком P_{H_2O} в паровой фазе (если она вообще была) скорее всего преобладала CO_2 , а другие летучие присутствовали в подчиненном количестве. Давление воды должно было составлять только часть общего давления. Это предположение подтверждается данными по флюидным включениям. После того как Туре [57] нашел, что флюидные включения в главных минералах из многих гранулитов всего мира имеют существенно углекислотный состав, появился ряд публикаций, в которых приводятся аналогичные результаты [13, 22]. В данной главе рассмотрены некоторые из наиболее важных аспектов физической химии углеродсодержащих флюидов при высоких температуре и давлении; особое внимание уделено количественным оценкам природы и физических условий существования метаморфических флюидов. Показано, что все три механизма (метаморфизм в условиях дефицита флюида, обезвоживание за счет анатексиса и поток CO_2) действовали в определенных гранулитовых комплексах. Какой из этих механизмов был главным фактором в петрогенезисе гранулитов, пока не ясно; остаются нерешенными также такие ключевые вопросы, как причины древнего возраста большинства гранулитов и обедненности их LIL.

Физическая химия углеродсодержащих флюидов

Углекислота

Наибольший интерес для метаморфизма гранулитовой фации представляет поведение чистой CO_2 . Экспериментальные данные по P - V - T -соотношениям для CO_2 в P - T -интервале, отвечающем глубинным областям коры (6—11 кбар и 600—1000 °C), отсутствуют, и неопределенность в значениях мольных объемов при этих параметрах затрудняет расчеты фазовых равновесий при повышенных давлении и температуре. Основным источником экспериментальных данных являются исследования Шмуловича и Шмонова [51], которые охватывают диапазон 250—8000 бар и 200—700 °C. Интерполяция и экстраполяция этих данных осуществлялись различными методами. Туре и Боттинга [60] и Керрик и Джейкобз [37] применили для этой цели модифицированное уравнение состояния Редлиха — Квонга

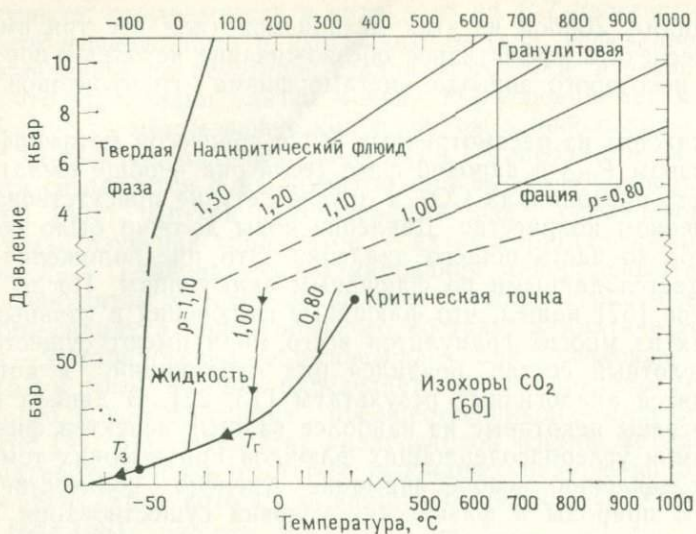


Рис. 1. Фазовая диаграмма для CO_2 и положение изохор, рассчитанное Туре и Боттингой [60]. Стрелками показан путь, по которому следует при охлаждении включение чистой CO_2 с плотностью $1,00 \text{ г/см}^3$. Плотности, близкие к этому значению, согласуются с захватом флюида при T - P -условиях гранулитовой фации.

(МРК), ранее рассмотренное Холлоуэем [31] и Флауэрсом [15]. Это уравнение имеет вид

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)},$$

где a и b — коэффициенты, значения которых находятся путем обработки P - V - T -данных для чистого газа. Керрик и Джейкобз [37] принимали, что a является функцией температуры и давления, а b (только в первом члене уравнения) — объема. Простое и удобное представление данных Шмуловича и Шмонова [51] в полиномиальной форме предложено Холландом [28].

На рис. 1 показаны представительные P - V - T -соотношения для CO_2 в двух областях фазовой диаграммы, представляющих наибольшее значение. Область докритического равновесия жидкость — пар, расположенная при низких давлении и температуре, играет важную роль в определении плотности углекислотных флюидных включений с помощью микротермометрических измерений и хорошо изучена экспериментально. Как показано на рис. 1, линии постоянного объема (изохоры) пересекают кривую жидкость — пар. Температура двухфазового равновесия (температура гомогенизации), установленная путем наблюде-

ния под микроскопом за поведением включения CO_2 при нагревании и охлаждении, однозначно определяет его плотность. Если эта микросистема была существенно изохорической и после захвата при метаморфизме не испытала изменений, соответствующая ей изохора должна проходить через P - T -область, отвечающую условиям метаморфизма по данным минеральной геотермобарометрии. Длительное изохорическое поведение флюидных включений возможно только в том случае, когда минерал-хозяин обладает достаточной прочностью и химически инертен. С этой точки зрения наиболее подходящим минералом-хозяином является кварц.

Включения чистой углекислоты, гомогенизирующиеся в одну фазу ниже 25°C , имеют плотность выше $\sim 0,8$ г/см³, а их изохоры проходят через P - T -область гранулитовой фации, что согласуется с захватом этих включений при пике температуры и давления. По счастливой случайности те изохоры, которые представляют наибольший интерес для гранулитового метаморфизма, пересекают кривую жидкость — пар (рис. 1), так что плотности включений могут быть легко определены с помощью микротермометрии.

Равновесное фазовое поведение типичного плотного жидкого включения CO_2 при его охлаждении от 25°C прослежено на рис. 1. Вдоль выбранной для примера изохоры с плотностью $1,00$ г/см³ внутреннее давление во включении понижается от нескольких сот бар при 25°C до первых десятков бар при температуре гомогенизации (T_g), где эта изохора пересекает кривую жидкость — пар и во включении появляется пузырек пара. Дальнейшее изохорическое охлаждение происходит вдоль кривой жидкость — пар до тех пор, пока не будет достигнута тройная точка твердая фаза — жидкость — пар при температуре $-56,6^\circ\text{C}$ (T_3). После того как жидкость замерзнет, включение следует вдоль кривой твердая фаза — пар. Однако на практике переход жидкости в паровую и твердую фазы может задерживаться в связи с метастабильными эффектами и зависеть от скорости охлаждения и размера включения. Поэтому значения T_3 и T_g более надежно определяются при нагревании включения, когда эти эффекты проявляются значительно слабее.

Температуры замерзания и гомогенизации, измеренные в одном образце породы, как правило, суммируются в виде гистограмм. Гранулиты часто имеют значения T_3 , очень близкие к тройной точке CO_2 , что указывает на весьма малую долю во флюиде других компонентов, смешивающихся с CO_2 при низкой температуре (например, N_2 и CH_4). В отличие от этого для температур гомогенизации, T_g , характерны широкий спектр значений, а в ряде случаев — бимодальное распределение. На рис. 2 представлен типичный пример гистограммы для темпе-

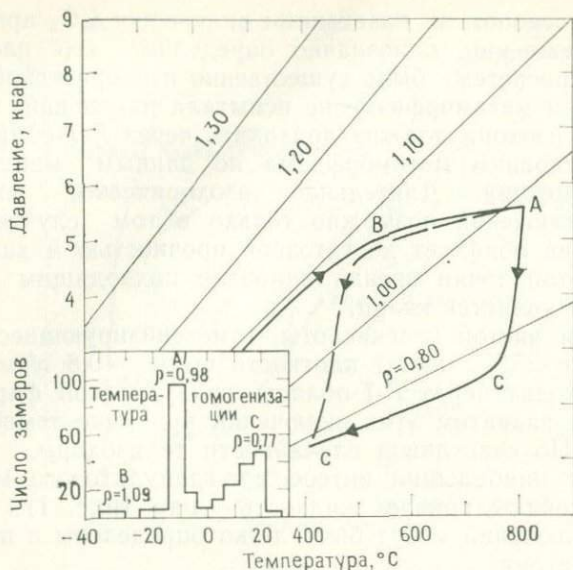


Рис. 2. Типичная гистограмма температур гомогенизации включения CO_2 (врезка) по Туре и Дитворсту [61] и интерпретация P - T -пути метаморфизма и эпизодов захвата флюида во включения. Сплошной кривой со стрелками показан предполагаемый P - T -путь с максимальной температурой около 800 °С. Пунктирной линией обозначен альтернативный ретроградный путь, которому отвечает захват на поздней стадии высокоплотных включений CO_2 при квазиизобарическом охлаждении.

ратуры гомогенизации включений CO_2 в кварце. Как видно, хотя значения T_g варьируют в больших пределах, выделяются два пика, отвечающие группам включений с разной плотностью. Наиболее сильный пик с низкой T_g (A на рис. 2), соответствующий высокоплотным включениям, может отражать захват флюида вблизи максимальных значений P и T метаморфизма [22, 49]. Включения с минимальными значениями T_g и высокой плотностью (B на рис. 2) интерпретируются как порции флюида, захваченные либо в процессе постепенного приближения к пику метаморфизма, либо при квазиизобарическом охлаждении от пика метаморфизма [56], как примерно показано стрелками на рис. 2. Иногда эту альтернативу удастся решить с помощью относительной хронологии включений, устанавливаемой по структурным признакам. Другой отчетливый пик T_g на гистограмме, отвечающий малоплотным включениям (C на рис. 2), может объясняться захватом флюида при низком давлении; в некоторых случаях имеются петрографические данные, свидетельствующие о том, что это происходит на от-

носителем поздней, регрессивной стадии P - T -эволюции [29, 61]. Включения CO_2 на этой стадии могли образоваться при квазиизотермическом подъеме, возможно, в результате захвата CO_2 , выделившейся из ранних включений, испытавших декрепитацию при снятии нагрузки, или же при ступенчатом подъеме с промежуточными фазами изобарического охлаждения, как это предполагается для гранулитов Рогаланд в южной Норвегии [56]. Вероятно, анализ распределения включений CO_2 по плотности, дополненный аналогичными данными по H_2O и другим компонентам, позволит более точно установить P - T -пути метаморфизма. Более подробно вопрос об использовании данных по флюидным включениям для интерпретации путей эволюции метаморфизма в координатах P - T — время рассмотрен Кроффордом и Холлистером в предыдущей главе.

Другие компоненты флюидных включений в гранулитах

Существенно углекислотные флюидные включения часто содержат в заметных количествах CH_4 и (или) N_2 , т. е. компоненты, которые полностью смесимы с CO_2 при низкой температуре. На это указывают как понижение температуры замерзания CO_2 , так и недавно полученные результаты прямого анализа индивидуальных флюидных включений методом лазерной рамановской спектроскопии [49]. При введении 5 мол. % CH_4 исходная температура тройной точки CO_2 понижается на $\sim 1^\circ\text{C}$. Влияние добавки точно неизвестно, но, по-видимому, оно имеет тот же порядок. Изохорические температуры гомогенизации также уменьшаются, так что во флюидном включении все три фазы (твердая, жидкость и пар) могут сосуществовать в некотором интервале температур.

Физико-химические особенности системы CO_2 - CH_4 превосходно рассмотрены Баррассом [8]. В принципе можно определить как состав, так и валовую плотность (или изохору) включения $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ с помощью визуальной оценки относительных объемных пропорций жидкости и пара в момент замерзания и имеющихся объемных данных для трехфазовой кривой, однако сделать это довольно трудно. Баррасс [8] разработал альтернативный метод, основанный на точном определении температур замерзания и гомогенизации. Положение изохор в системе CO_2 - CH_4 при высоких температуре и давлении экспериментально не изучено, оно определено только путем расчетов по уравнению МРК [65]. Результаты этих расчетов показывают, что при решении многих задач можно не учитывать те малые количества CH_4 , в которых он обычно присутствует в существенно углекислотных включениях в гранулитах. Так, пренебрежение 10 мол. % CH_4 в богатом CO_2 включении

приводит к завышению давления его захвата на 1—2 кбар (при температуре 800 °С).

В литературе сообщалось о находках в высокометаморфизованных породах включений почти чистых CH_4 и N_2 [61]. Эти включения всегда имеют низкую плотность и захватывались, как показывают структурные взаимоотношения, обычно на поздних стадиях. Туре и Дитворст [61] отметили одно странное обстоятельство: совместное присутствие чисто азотных и чисто углекислотных включений в пределах одной и той же залеченной трещины. Поскольку эти летучие хорошо смешиваются между собой, они должны были поступать в виде отдельных, близко связанных по времени струй флюидов.

CO_2 и H_2O в условиях гранулитовой фации смешиваются, но почти полностью несмесимы при низкой температуре; добавление NaCl расширяет область расслоения в сторону более высоких температур [5]. Возможная роль несмесимости CO_2 и концентрированных рассолов в образовании существенно углекислотных флюидных включений рассмотрена Крофордом и Холлистером в гл. 1. Изредка в гранулитах встречаются обособленные включения водного рассола и водно-углекислотной смеси с двумя или тремя флюидными фазами; эти включения по структурным признакам обычно относятся к вторичным, они имеют низкую плотность и могут представлять постгранулитовые фации. Некоторые смешанные включения $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ в гранулитах, как показано [49], образовались при постметаморфическом проникновении в них воды. Иногда во включениях встречаются кристаллы клатрат-гидрата, $\text{CO}_2 \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$ [30]. Это соединение плавится при $\sim 10^\circ\text{C}$ с образованием несмешивающихся CO_2 и H_2O ; по снижению этой температуры плавления можно судить о наличии во флюиде NaCl . В тех случаях, когда в богатых CO_2 включениях присутствуют менее ~ 20 мол. % H_2O , ее весьма трудно обнаружить при микроскопическом наблюдении, поскольку она образует тонкую пленку на стенках включения [47]. По данным Хансена и др. [22], вокруг некоторых крупных включений CO_2 неправильной формы в породах зарождающейся чарнокитовой зоны в южной Индии в капиллярах наблюдалось ~ 25 мол. % H_2O . Таким образом, вполне возможно, что во флюидных включениях из некоторых гранулитов содержится до 20% недиагностируемой H_2O .

Несмесимость CO_2 и H_2O при низкой температуре подразумевает неидеальность их смешения в условиях гранулитовой фации, что важно учитывать при расчетах фазовых равновесий при высоких температуре и давлении. Активности H_2O и CO_2 в газовой смеси определялись с помощью экспериментальных данных по фазовым равновесиям (например, для реакции кальцит + кварц = волластонит [21]), расчетам, основанным на по-

вышении температуры водонасыщенного солидуса силикатов в присутствии CO_2 [2], путем прямых измерений различными методами (например, с использованием датчиков летучести водорода [10]) и использования теоретических уравнений состояния (например, уравнения МРК, в котором коэффициенты a и b рассматривались как функции состава [37]). Все эти методы дают положительные отклонения свободной энергии

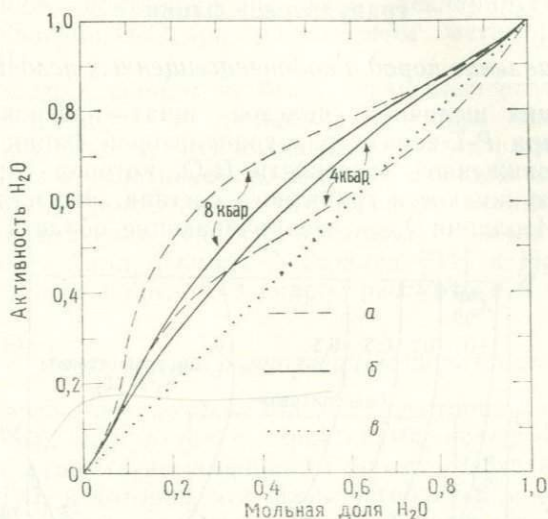


Рис. 3. Активность H_2O во флюидах системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ при 600°C и 4—8 кбар: a — определенная экспериментально с помощью датчиков летучести водорода [10], b — рассчитанная по уравнению состояния МРК [37], $в$ — в идеальном растворе. Результаты экспериментов и расчета свидетельствуют о значительном положительном отклонении от идеального смешения в области составов с низкой мольной долей H_2O .

Гиббса от идеальности при температуре в несколько сот градусов Цельсия и давлении в несколько килобар, однако степень этого отклонения различна. На рис. 3 приведены результаты определения активностей H_2O и CO_2 двумя методами. Согласно экспериментам Чоу и Уилльямса [10], влияние давления на степень отклонения этой смеси от идеальной выше, чем по расчетам на основе уравнения МРК. Расчеты, опирающиеся на экспериментальные данные о положении солидуса альбита в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ [2], дают еще более значительное положительное отклонение от идеальности. Для целей настоящего обсуждения достаточно принять, что в богатой CO_2 области системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ имеет место положительное отклонение от идеальности, т. е. активность H_2O выше, чем ее мольная доля.

Физико-химические свойства существенно углекислотных флюидов при параметрах метаморфизма высокой степени совместно с независимыми оценками по минеральным равновесиям летучестей H_2O и CO_2 могут быть использованы для определения условий кристаллизации некоторых гранулитов (см. ниже).

Активность H_2O в метаморфических флюидах гранулитовой фации

Плавление пород в водонасыщенных условиях

Ассоциация щелочной полевой шпат+плаггиоклаз+кварц устойчива при P - T -параметрах гранулитовой фации только в условиях пониженной активности H_2O , которая препятствует выплавлению жидкости гранитного состава. Это иллюстрируется рис. 4. Изолинии X_{H_2O} , ограничивающие область стабильно-

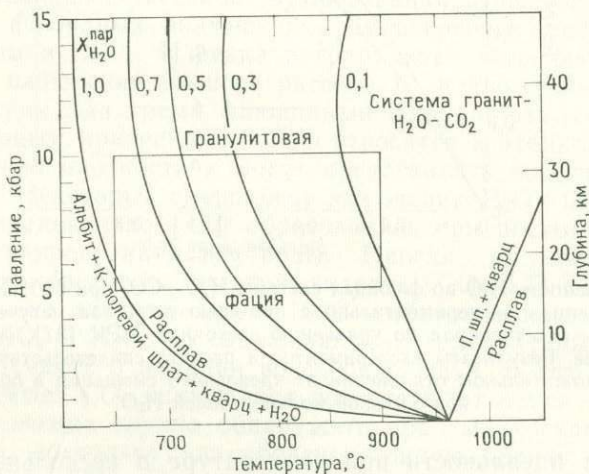


Рис. 4. Кривые солидуса в упрощенной гранитной системе $NaAlSi_3O_8$ (альбит) — $KAlSi_3O_8$ (К-полевой шпат) — SiO_2 (кварц) — H_2O — CO_2 , построенные на основании экспериментальных данных Болена и др. [2] для системы $NaAlSi_3O_8$ — H_2O — CO_2 . Линии солидуса при $X_{H_2O}=0$ и $X_{H_2O}=1$ показаны по данным Хуанга и Уайлли [33]. Из диаграммы следует, что кварц-полевошпатовые гранулиты устойчивы только при сильно пониженных значениях мольной доли H_2O .

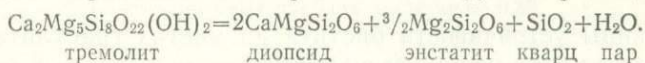
сти ассоциации щелочной полевой шпат+кварц относительно гранитного расплава в системе альбит—К-полевой шпат—кварц, нанесены на основе экспериментальных данных Болена и др. [2] по плавлению альбита в присутствии H_2O+CO_2 . В том случае, когда смесь пара H_2O+CO_2 близка к идеальной при

данных P и T , мольные доли примерно соответствуют активности. Если же имеется положительное отклонение от идеальности, как это показано выше, активности должны быть несколько выше, чем мольные доли. Очевидно, что мольная доля H_2O в водно-углекислотном флюиде, сосуществующем с полевыми шпатами и кварцем, при параметрах, отвечающих гранулитовой фации, должна быть ниже $\sim 0,5$. Это можно рассматривать как количественное подтверждение часто декларируемого тезиса о низком давлении H_2O при гранулитовом метаморфизме (например, [69]).

Если исходные породы не были изначально столь обогащены водой, как биотит- и амфиболсодержащие малопористые магматические породы, H_2O могла поглощаться расплавом, возникшим при их частичном плавлении, приводя тем самым к образованию обезвоженного остатка. Такой механизм привлекался для объяснения генезиса некоторых гранулитов, например, из Брокен-Хилл, Южная Австралия [44] и Намакваленд, ЮАР [66]. Более полно этот вопрос рассмотрен в гл. 1.

Субсолидусные равновесия дегидратации

В гранулитах переходных зон и в некоторых высокометаморфизованных гранулитах с пироксенами, полевыми шпатами и кварцем сосуществуют амфибол и биотит. Расчеты диапазона давлений H_2O , в котором эти фазы устойчивы, могут дать полезную информацию для количественной характеристики метаморфических флюидов. Стабильность амфибола относительно ассоциации пироксенов с кварцем лимитируется реакцией:



Валли и др. [63] описали ассоциацию энстатит+диопсид+тремолит+кварц с близкими к стехиометрии составами минералов из метаосадочных пород гор Адирондак, США, и рассчитали кривые устойчивости равновесия амфибол—пироксен при пониженных значениях a_{H_2O} (рис. 5). Как видно, при T - P -параметрах, соответствующих адирондакским гранулитам, активность H_2O не превышает 0,25—0,5. На самом деле она, возможно, была еще меньше, поскольку фтор и алюминий, входящие в данный амфибол в виде примеси, должны расширять область его устойчивости в сторону более низких a_{H_2O} ; с учетом этого эффекта получены значения a_{H_2O} от 0,11 до 0,14 [63]. Аналогичные расчеты проведены Уэллсом [67] для парагенезиса двух пироксенов с кварцем и амфиболом из гранулитовых гнейсов юго-западной Гренландии. Используя экспериментальную кривую дегидратации амфибола [11], Уэллс нашел,

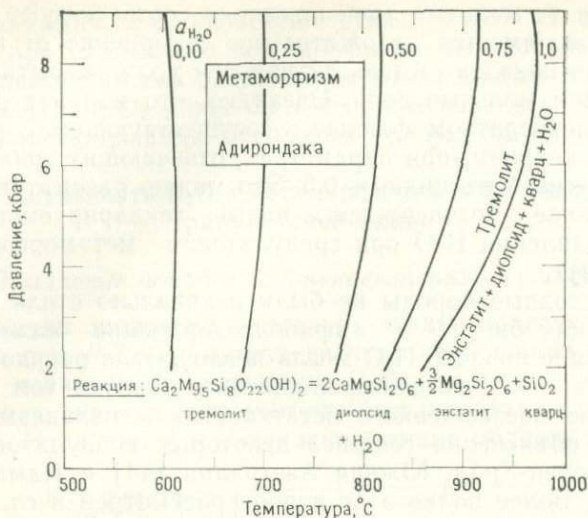
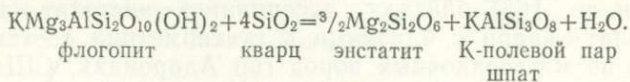


Рис. 5. Устойчивость ассоциации тремолит+энстатит+диопсид+кварц по расчетным данным Валли и др. [64]. Как видно, эта ассоциация, наблюдавшаяся в гранулитах Адирондака, стабильна в области P - T -параметров метаморфизма только при низкой активности H_2O .

что при P - T -условиях, аналогичных адирондакским гранулитам, активность H_2O изменялась в пределах 0,1—0,3. Еще более низкие значения a_{H_2O} получил Филлипс [44] для равновесия амфибол — пироксен в гранулитах района Брокен-Хилл, Австралия.

Границы устойчивости биотита во многих гранулитах могут определяться его реакцией с кварцем:



Эта реакция установлена по петрографическим наблюдениям, например, в гранулитах южной Индии [46]. На рис. 6 показана кривая равновесия этой реакции, определенная экспериментально для конечных членов твердых растворов [41]. В случае чисто водного пара эта кривая ограничена началом плавления при 650 бар и 780 °C. На основании расчетов, проведенных Хансеном и др. [22] по модели идеальной смеси $H_2O + CO_2$ и по уравнению состояния МРК, установлено, что ассоциация флогопит+кварц+энстатит+К-полевоы шпат (модельная для индийских чарнокитов) могла сосуществовать с паровой фазой при параметрах гранулитовой фации (T от 700 до 800 °C,



Рис. 6. Устойчивость ассоциации флогопит+кварц+энстатит+К-полевой шпат+пар в системе $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$, рассчитанная по модели идеального раствора (ИР) H_2O+CO_2 и по уравнению состояния МРК Хансенем и др. [22] на основании экспериментальных данных Лута [41] для $X_{H_2O}=1$. В обоих случаях рассчитанные кривые равновесия согласуются с результатами обратимых экспериментов Болен и др. [3] при $X_{H_2O}=0,35$. Из диаграммы следует, что молярная доля H_2O в метаморфических флюидах гранулитовой фации, сосуществовавших с ортопироксеном и биотитом в кварц-полевошпатовых породах, была ниже 0,35.

P от 5 до 8 кбар) только в том случае, если молярная доля H_2O при метаморфизме была ниже 0,35. Результаты этих расчетов для данного состава пара согласуются в пределах ошибки эксперимента с данными Болен и др. [3] для той же реакции в присутствии пара CO_2+H_2O (рис. 6). На устойчивость этих минералов могло влиять также присутствие других компонентов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti и F). Fe^{2+} примерно в равной степени распределяется между биотитом и ортопироксеном, поэтому не может существенно смещать это равновесие [3], а другие компоненты, особенно Ti [16] и F [68], стабилизируют биотит. Следовательно, рассчитанные кривые равновесия данной реакции (рис. 6) отвечают верхнему пределу X_{H_2O} , при котором ассоциация ортопироксен+К-полевой шпат устойчива в присутствии богатой CO_2 паровой фазы. Аналогичные расчеты Филлипса [44] по стабильности биотита относительно парагенезиса кордиерита с К-полевым шпатом показали, что в переходной

зоне гранулитовой фации в районе Брокен-Хилл активность H_2O снижается от 0,5 до 0,3.

Несмотря на существующие разногласия в оценках степени неидеальности водно-углекислотных флюидов, обогащенных CO_2 , общепринято представление, что $a_{\text{H}_2\text{O}}$ на некоторую величину превышает $X_{\text{H}_2\text{O}}$. Таким образом, значения активности H_2O , устанавливаемые по равновесиям дегидратации, могут рассматриваться в качестве верхнего предела мольных долей H_2O в метаморфических флюидах.

Следует подчеркнуть, что подобные расчеты пригодны и для метаморфизма, происходившего в отсутствие паровой фазы. Так, если рассчитанные значения $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ существенно ниже, чем для чисто водного флюида ($a_{\text{H}_2\text{O}}=1$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=P_{\text{общ}}$), и активности других летучих компонентов также низки, можно полагать, что метаморфизм осуществлялся в «сухих» условиях, как это допускается для некоторых адирондакских гранулитов [39].

Летучие в кордиерите

Состав кордиерита из пород гранулитовой фации может быть выражен формулой $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{CO}_2$, где $m+n \leq 1$. Молекулярные H_2O и CO_2 размещаются в структурных полостях кордиерита в переменных количествах, которые определяются главным образом парциальными давлениями этих газов при кристаллизации и сохранностью в ходе последующей эволюции породы. Зависимость отношения $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ в Mg-кордиерите от соответствующего отношения в сосуществующей с ним паровой фазе экспериментально изучена при различных температуре и давлении Йоханнесом и Шрейером [35]. Эти экспериментальные данные были затем обработаны и представлены в аналитическом виде Лепезиным [40]. Как установлено, CO_2 распределяется существенно в пользу паровой фазы (рис. 7). Этот эффект слабо зависит от давления и практически не зависит от температуры. Предполагается, что CO_2 может закупоривать структурные каналы и тем самым способствовать сохранению первоначального соотношения летучих при декомпрессии и охлаждении породы. Таким образом, по содержанию этих летучих в кордиерите можно оценивать активности H_2O и CO_2 в высокометаморфизованных метапелитах. Хёрманн и др. [32] нашли, что в пределах переходной зоны северной Финляндии $X_{\text{H}_2\text{O}}$ в кордиерите закономерно снижается от 0,85 в породах амфиболитовой фации до 0,55 в породах гранулитовой фации; это соответствует уменьшению $X_{\text{H}_2\text{O}}$ в водно-углекислотной паровой фазе от 0,45 до 0,10. Такие оценки вполне согласуются с полученными другими методами «крити-

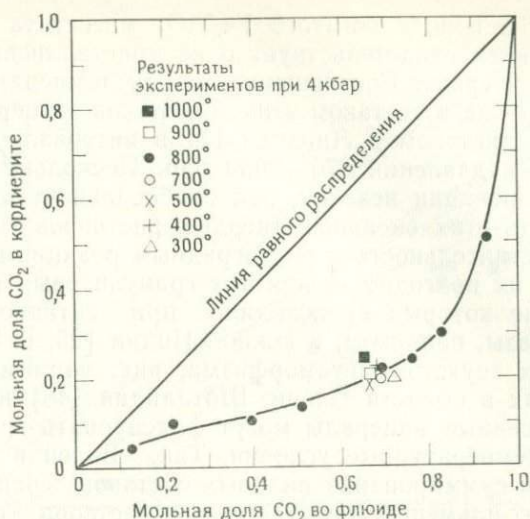


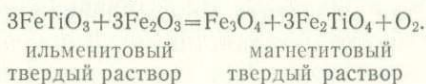
Рис. 7. Распределение CO₂ и H₂O между паровой фазой и Mg-кордиеритом по экспериментальным данным Йоханнеса и Шрейера [35]. Это распределение практически не зависит от температуры. Кордиерит, в котором растворен флюид с 25% CO₂, кристаллизовался в равновесии с паровой фазой, содержащей 75% CO₂.

ческими» значениями мольной доли H₂O для метаморфизма гранулитовой фации. Однако до сих пор неясно, какой температуры достаточно для сохранности CO₂ и H₂O в кордиерите в течение длительного времени.

Окислительно-восстановительное состояние флюидов гранулитовой фации

По составу гранулиты варьируют от восстановленных графитсодержащих разновидностей, в которых отсутствуют окислы железа (например, парачарнокиты южной Индии [46]), до сильно окисленных гематитсодержащих пород [14, 32]. Рассмотрение реакций флюидной фазы с Fe-содержащими минералами или графитом позволяет судить о летучести кислорода и дает дополнительную информацию о природе и количестве присутствовавшей флюидной фазы.

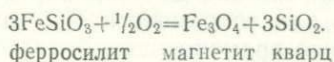
В принципе сосуществующие магнетит и ильменит могут одновременно служить и геотермометром, и оксибарометром, если удастся доказать, что их составы отвечают пику метаморфизма. Соответствующая реакция может быть записана в виде:



Присутствие в породе богатого Fe_2TiO_4 магнетита и бедного Fe_2O_3 ильменита свидетельствует о ее кристаллизации в восстановительной среде. Соотношение между температурой, летучестью кислорода и составом этих минералов экспериментально изучено Баддингтоном и Линдсли [7] в интервале температур 600—1000 °С и давлений 670—2000 бар. Поскольку объемный эффект этой реакции невелик, она слабо зависит от давления.

Склонность этих оксидных твердых растворов к распаду и высокая чувствительность к ретроградным реакциям значительно снижают их пригодность для тех гранулитовых комплексов, формирование которых происходило при активном участии флюидной фазы, например, в южной Индии [25, с. 514]. Однако в случаях «сухого» метаморфизма, как, например, на гранитных щитах в области Скори, Шотландия [48] и в Адирондаке [1], оксидные минералы могут фиксировать предшествующие высокотемпературные условия. Так, Болен и Эссен [1] смогли путем суммирования валовых составов зерен распавшегося магнетит-ильменитового твердого раствора оценить его первичный состав. Рассчитанные на этой основе температуры ряда адирондакских гранулитов оказались близки к найденным по другим надежным минеральным геотермометрам. Таким образом, оцененные с помощью оксидных минералов значения f_{O_2} могут отвечать P - T -условиям пика метаморфизма.

Другой метод оценки f_{O_2} основан на равновесии с участием ортопироксена:



FeSiO_3 присутствует в виде почти бинарного твердого раствора с MgSiO_3 (энстатитом), а магнетит в небольшом количестве содержит Fe_2TiO_4 . Для этого равновесия справедливо уравнение:

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln \frac{a_{\text{Mt}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{(a_{\text{FeSiO}_3}^{\text{Opx}})^3 \cdot f_{\text{O}_2}^{1/2}},$$

где ΔG° — разность свободных энергий образования реагентов и продуктов реакции при данных T и P , f_{O_2} — летучесть кислорода, а a — активности компонентов — конечных членов твердых растворов. Для богатых FeSiO_3 пироксенов активность достаточно корректно может быть заменена мольной долей [9]. Состав магнетита в чарнокитах часто изменен ретроградными реакциями; однако если в породе присутствует также ильменит, «первичный» состав магнетита можно определить, находя с помощью оксидометра Баддингтона — Линдсли значение f_{O_2} , одновременно удовлетворяющее обеим реакциям. Существо-

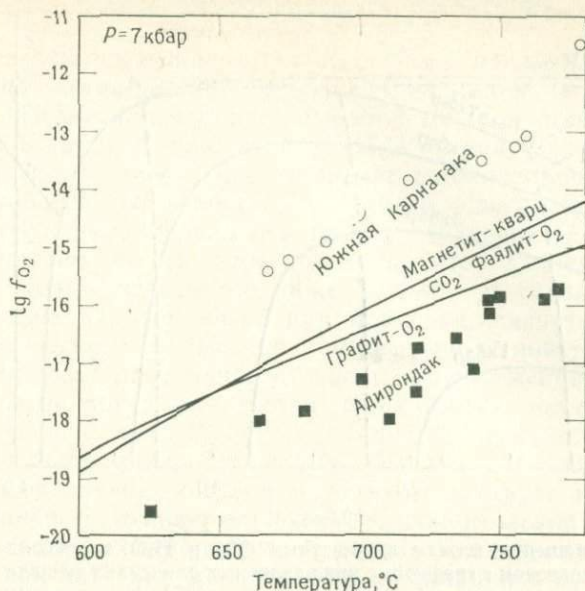


Рис. 8. Летучести кислорода при кристаллизации адирондакских гранулитов (квадраты), найденные по магнетит-ильменитовому оксидометру [39], и чарнокитов южной Карнатаки (кружки), определенные с помощью равновесия ортопироксен — магнетит — кварц [22]. Палеотемпературы для пород южной Карнатаки рассчитаны на основании анализов минералов, приведенных Хансеном и др. [23], по гранат-ортопироксеновому геотермометру Харли [24]. Расчеты проводились таким образом, чтобы одновременно удовлетворялись условия f_{O_2} , даваемые магнетит-ильменитовым оксидометром Баддингтона — Линдсли [7].

вание с магнетитом и кварцем сильно железистых пироксенов указывает на значения f_{O_2} , близкие к равновесию кварц — фаялит — магнетит (QFM), а присутствие промежуточного гиперстена свидетельствует о повышенных f_{O_2} .

На рис. 8 показаны рассчитанные значения f_{O_2} для двух контрастных режимов метаморфизма. Парагенезис высокотитанистого магнетита с ильменитом в адирондакских метамагматических породах требует f_{O_2} несколько ниже QFM [39], что согласуется с присутствием в них железистого ортопироксена, тогда как средний состав гиперстена из кремнекислых пород южной Карнатаки указывает на то, что f_{O_2} заметно превышала QFM (в последнем случае для расчетов использовались анализы минералов, приведенные Хансеном и др. [23]).

Ламб и Валли [39] обратили внимание на принципиальное различие между двумя режимами f_{O_2} (рис. 8). В общем высокое парциальное давление CO_2 во флюиде системы С—О—Н подразумевает сильно окисленное состояние флюида, а посколь-

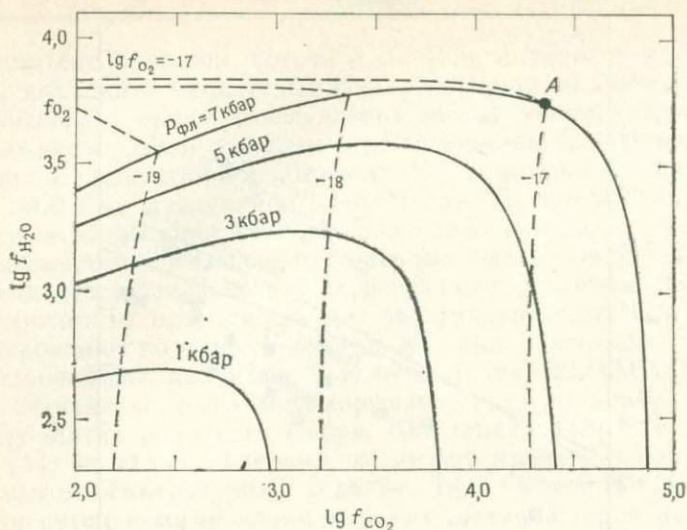


Рис. 9. Соотношения между летучестями CO_2 и H_2O во флюиде системы C—O—H , равновесном с графитом, при различных давлениях флюида, температуре 700°C и литостатическом давлении 7 кбар [39]. Пунктирными линиями показаны изолинии $\lg f_{\text{O}_2}$. При $P_{\text{фл}} = P_{\text{общ}} = 7$ кбар и типичной для гранулитов Адирондака $f_{\text{O}_2} = 10^{-17}$ бар максимальное содержание CO_2 равно 35 мол. % (точка А), а соответствующее содержание H_2O выше предела устойчивости ортопироксена. Активность H_2O при этом значении f_{O_2} может быть снижена только за счет значительного уменьшения давления флюида, что свидетельствует о «сухом» характере метаморфизма многих адирондакских пород при параметрах пика метаморфизма (700°C , 7 кбар).

ку многие адирондакские гранулиты содержат восстановленные оксидные минералы, можно полагать, что во время пика метаморфизма эти породы не подвергались сколько-нибудь значительному воздействию углекислоты. Этот тезис иллюстрируется показанными на рис. 9 соотношениями между летучестями H_2O и CO_2 при P - T -параметрах метаморфизма, рассчитанными этими авторами по уравнению МРК. При заданных значениях температуры, давления и летучести кислорода флюид в системе C—O—H , равновесный с графитом, является термодинамически невариантным, т. е. соотношения компонентов (CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2 и CO) в паровой фазе строго фиксированы. На рис. 9 область сосуществования графита и пара при типичных условиях метаморфизма гранулитов (700°C , 7 кбар) и $P_{\text{фл}} = P_{\text{общ}}$ ограничена сплошной линией, проходящей через точку А. При значениях $f_{\text{H}_2\text{O}}$ и f_{CO_2} , выходящих за пределы этой области, паровая фаза может присутствовать, но она не будет равновесна с графитом.

Изолинии f_{O_2} показаны на рис. 9 пунктирными линиями. При $f_{\text{O}_2} = 10^{-17}$ бар, представительном для адирондакских гранулитов,

максимально возможная при $P_{\text{фл}} = P_{\text{общ}}$ мольная доля CO_2 примерно составляет 0,3 (в точке А на линии насыщения графитом). Остальная часть пара в этой точке состоит из H_2O , но при столь высокой концентрации H_2O ортопироксен неустойчив. Правда, при $f_{\text{O}_2} = 10^{-17}$ бар он может стабилизироваться за счет последующего снижения $f_{\text{H}_2\text{O}}$, однако, поскольку изолиния $\lg f_{\text{O}_2}$ почти параллельна оси $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$, значение f_{CO_2} останется примерно тем же. Из этого следует, что давление флюида должно быть существенно ниже 7 кбар. В связи с тем что присутствие паровой фазы при давлении, значительно ниже литостатического, и высокой температуре маловероятно вследствие высокой пластичности пород, одновременно низкая $f_{\text{H}_2\text{O}}$ и низкая f_{O_2} могут достигаться, по-видимому, только в «сухих» условиях, т. е. при $P_{\text{фл}} < P_{\text{общ}}$. Верхний возможный предел $P_{\text{фл}}$ еще более снижается в том обычном для адирондакских гранулитов случае, когда в породах отсутствует графит (т. е. его активность меньше единицы). Дополнительное подтверждение «сухости» метаморфизма чарнокитов Адирондака было получено при изучении минеральных ассоциаций в ксенолите мрамора из анортозитов, согласно которым $P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2} \ll 7$ кбар [62].

Таким образом, анализ окислительно-восстановительной обстановки позволяет сделать ряд выводов о наличии и природе флюида в системе С—О—Н при метаморфизме гранулитовой фации. Примерами контрастных режимов f_{O_2} являются гранулитовые области в южной Карнатаке и Адирондаке. В первой из них метаморфизм протекал при активном участии паровой фазы, обогащенной CO_2 , и, следовательно, при высокой f_{O_2} , тогда как для большей части адирондакских гранулитов характерны восстановительные и близкие к «сухим» условия метаморфизма.

Ограничения, накладываемые со стороны физикохимии на количество и характер флюидов, участвовавших в метаморфизме гранулитовой фации, служат основой для обсуждения различных аспектов генезиса гранулитовых комплексов. Особый интерес представляет рассмотрение механизмов их обезвоживания и поступления углеродсодержащих флюидов в область метаморфизма, а также совместное изменение температуры, давления и флюидного режима при эволюции пород в течение цикла метаморфизма.

Механизмы метаморфизма гранулитовой фации

Анатектическое плавление

Поглощение H_2O анатектическим расплавом может приводить к образованию в области метаморфизма обезвоженного рестита; этот механизм привлекался для объяснения генезиса

ряда гранулитов, например, зоны Ивреа, северная Италия [50], районов Намакваленд, ЮАР [66], и Брокен-Хилл, Южная Австралия [44]. Состав некоторых пород в зоне Ивреа оказывается близок к обычным литологическим разностям, если предполагать, что из первичного субстрата изымались переменные количества гранитного расплава. Принцип «дополнительности» гранитов и гранулитов часто использовался при разработке моделей геохимической стратификации и стабилизации земной коры [18]. Более подробно механизм анатектического плавления обсуждается Кроффордом и Холлистером (см. гл. 1), которые рассматривают его как наиболее вероятную причину низких P_{H_2O} при гранулитовом метаморфизме.

Однако в некоторых гранулитовых комплексах имеется ряд особенностей, которые не могут быть полностью объяснены с позиции анатектического плавления. Так, этому механизму противоречит изохимический характер чарнокитообразования в гранулитовой фации переходной зоны южной Индии [12, 34]. Анатексис и обособление расплава должны были приводить к заметному перераспределению части петрогенных и второстепенных элементов между чарнокитами и вмещающими гнейсами, чего в действительности не наблюдается. Другим возражением является тот факт, что во многих областях развития гранулитов присутствуют ортопироксенсодержащие граниты и пегматиты, которые можно было бы рассматривать как продукты кристаллизации анатектических выплавов. Удаление воды из этих толщ нельзя объяснить поглощением ее такими расплавами; после их кристаллизации должен был действовать еще какой-то иной механизм. Наконец, полуколичественное моделирование распределения редких элементов между твердыми фазами и расплавом показало, что обеднение гранулитов Rb плохо объясняется фракционированием его в силикатный расплав и удалением этого расплава [12, 43, 54].

Поток летучих с низким парциальным давлением H_2O

В некоторых каменоломнях южной Карнатаки описаны жильные крупнозернистые чарнокиты, развивающиеся по амфиболсодержащим гнейсам. Секущие взаимоотношения и изохимический характер этого замещения свидетельствуют о том, что образование ортопироксена обусловлено протеканием через гнейсы бедной водой флюида, чему способствовала деформация пород. Единственным компонентом паровой фазы, который мог присутствовать в количестве, достаточном для разбавления и выноса H_2O , обеспечивая тем самым условия для распада амфибола и биотита, является CO_2 . Прохождение через гнейс, содержащий 5% по массе водосодержащего минерала (амфибола),

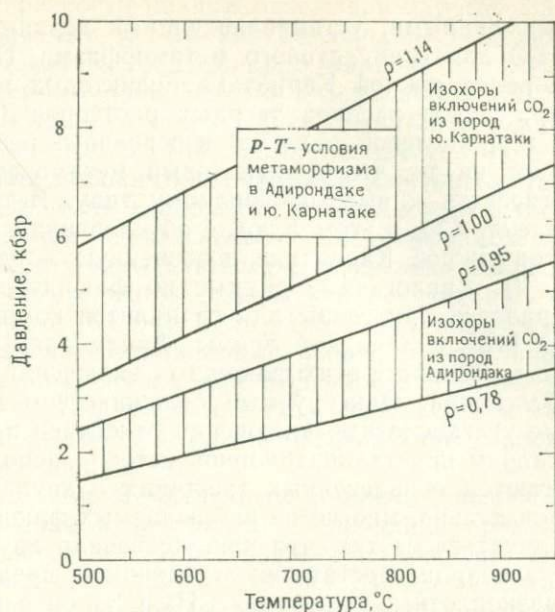


Рис. 10. Изохоры включений CO_2 из пород Адирондака [27] и южной Карнатаки [22], определенные методом микротермометрии. Включения из пород южной Карнатаки в отличие от адирондакских характеризуются плотностями флюида, которые согласуются с его захватом при давлениях гранулитовой фации. Это служит дополнительным подтверждением того, что при давлениях пика метаморфизма существенно углекислотная паровая фаза сосуществовала с породами южной Карнатаки и отсутствовала в породах Адирондака.

примерно 1% по массе CO_2 дает флюид с $X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,1$ и, таким образом, стабилизирует ортопироксен. Гипотеза потока CO_2 подтверждается наличием обильных высокоплотных включений CO_2 в кварце и полевых шпатах из чарнокитов южной Карнатаки и в то же время их отсутствием в непосредственно граничащих с ними неизмененных гнейсах [22].

На рис. 10 показан диапазон $P-T$ для изохор включений CO_2 из пород южной Карнатаки, определенный микротермометрическим методом. Эти изохоры соответствуют минимальным температурам гомогенизации на гистограмме и проходят через область $P-T$ -параметров метаморфизма гранулитовой фации в данном районе, найденных с помощью минеральной геотермобарометрии; следовательно, эти углекислотные включения идентифицируют метаморфические флюиды, захваченные вблизи пика метаморфизма. Иногда в некоторых включениях из зарождающейся ортопироксеновой зоны обнаруживается ~20 мол. % H_2O в виде отдельной фазы при комнатных условиях, что в целом согласуется с экспериментальными и термо-

динамическими данными, устанавливающими верхний «порог» активности H_2O для гранулитового метаморфизма. Полное отсутствие в породах южной Карнатаки реликтовых магматических структур, следов распада твердых растворов (например, мезопертитов и шпинелевой решетки) и первичных реакционных кайм указывает на то, что гранулитовый метаморфизм этого комплекса относится к высокофлюидному типу. Высокое парциальное давление CO_2 в этом флюиде обуславливает типичную для гранулитов южной Карнатаки повышенную летучесть кислорода (рис. 8). Аналогичные данные по флюидным включениям и минералогии приведены для гранулитов комплекса Фурра, Танзания [13], и Западной Усимы, Финляндия [52].

Некоторые особенности этих флюидных включений еще нуждаются в объяснении. Фиксируемые большинством исследователей плотные углекислотные включения отчетливо приурочены к поздним стадиям кристаллизационной истории пород, так как они располагаются в залеченных трещинах в хрупких зернах кварца. Следовательно, многие из наблюдаемых флюидов могут несколько отличаться от тех, что присутствовали во время начального роста кварца. Достаточно загадочными представляются поздние, низкоплотные включения CH_4 и N_2 , описанные Туре и Дитворстом [61], поскольку, несмотря на полную смесимость этих флюидов даже при низких температурах, они наблюдаются в виде обособленных капель чистых фаз иногда в пределах одной залеченной трещины. Наконец, пока не ясны источники маловодных флюидов. Углекислота могла поступать в кору либо через «горячие точки» из декарбонизированной мантии [53], либо в виде эксгаляций из кристаллизующихся подкорковых габброидов [58] или коровых интрузий среднего состава [67]. Все эти механизмы могли также обеспечивать привнос тепла, необходимого для метаморфизма гранулитовой фации. Альтернативным источником достаточного количества CO_2 могли служить осадки и эвапориты континентального шельфа и мелководных морских бассейнов, быстро захороненные на большой глубине в результате тектонических движений [20]. Для метана и азота, по-видимому, более вероятно не мантийное, а биогенное происхождение [38]. Однако высвобождение этих летучих из органического вещества или, возможно, из аммонийсодержащих глин и слюд скорее всего должно было происходить на ранней стадии метаморфизма, а не на поздней, как это наблюдалось Туре и Дитворстом [61].

Метаморфизм в условиях дефицита паровой фазы

Как показано выше, наличие восстановленных оксидных минералов и железистых пироксенов в некоторых гранулитах (например, адирондакских) может означать, что метаморфизм

протекал при почти полном отсутствии паровой фазы. В пользу этого говорят и такие факты, как сохранность реликтовых структур (офитовой и рапакиви) в чарнокитах Адирондака [6], эндоконтактовые зоны закалки в метагаббро [19] и слабое развитие кайм граната вокруг зерен реликтового оливина в «коронитовых» метагаббро [36]. Интрузивные контакты характеризуются крайне высокими вариациями кажущихся f_{CO_2} , f_{O_2} и изотопных отношений кислорода, которые могли быть обусловлены малоглубинным контактовым метаморфизмом и процессами низкотемпературного диагенеза, но должны были бы стираться в случае интенсивного воздействия летучих при гранулитовом метаморфизме [63, 64]. Если даже в метаморфизируемых породах Адирондака интерстициальный флюид присутствовал локально, то минеральные ассоциации буферировали в нем низкие значения f_{O_2} и $f_{\text{H}_2\text{O}}$, а его количества было недостаточно для того, чтобы существенно влиять на установление равновесия в большом объеме породы.

Судя по немногочисленным данным, большая часть флюидных включений в чарнокитах Адирондака представляет собой относительно малоплотные водно-углекислотные смеси с $X_{\text{H}_2\text{O}}$ в среднем выше 0,5 [27], т. е. они слишком обогащены водой, чтобы быть в равновесии с ортопироксеном при параметрах пика метаморфизма. На рис. 10 показаны изохоры для нескольких включений чистой CO_2 в кварце, обнаруженных Генри [27]. Плотности этих включений чересчур низки, чтобы их можно было считать изохорическими реликтами метаморфического флюида, захваченного при T - P -условиях адирондакского гранулитового метаморфизма (650—800 °С, 6—8 кбар) [4]; они должны отражать либо раннюю стадию цикла метаморфизма, либо, что более вероятно, позднюю, связанную с подъемом области. Отсутствие включений, идентифицирующих флюиды, которые могли бы находиться в равновесии с минералами при параметрах пика метаморфизма, согласуется со многими другими признаками «сухого» характера метаморфизма адирондакских гранулитов.

Заключение

Результаты полевых наблюдений, петрографического изучения (особенно, флюидных включений) и физико-химического анализа данных по флюидным включениям и парагенезисам минералов однозначно говорят о низкой летучести H_2O как определяющем факторе гранулитового метаморфизма. Эффективное обезвоживание может достигаться с помощью различных механизмов: поглощения H_2O анатектическими расплавами, разбавления H_2O потоком углеродсодержащих флюидов и изна-

чальной «сухости» субстрата (возможно, за счет малоуглубинного контактового метаморфизма, предшествовавшего высокобарному гранулитовому метаморфизму). Какой из них (если не было других) играл главную роль, еще предстоит выяснить. Нуждаются в разрешении и такие важные проблемы, как история метаморфизма в конкретных гранулитовых областях, включая определение *P-T*-путей и флюидного режима, а также механизмы обеднения гранулитов LIL-элементами. Только после выяснения этих вопросов можно будет оценить значение гранулитового метаморфизма как фактора эволюции континентальной коры.

Благодарности

Данное исследование поддерживалось Национальным научным фондом (grants EAR 82-19248 и 84-11192). Многочисленные беседы с Джоном Валли помогли очертить круг вопросов, которым автор уделил внимание в этой работе.

Литература

1. *Bohlen S. R. and Essene E. J.* (1977). Feldspar and oxide thermometry of granulites in the Adirondack Highlands. *Contrib. Mineral. Petrol.* 62, 153—169.
2. *Bohlen S. R., Boettcher A. L. and Wall V. J.* (1982). The system albite-H₂O-CO₂: A model for melting and activities of water at high pressures. *Amer. Mineral.* 67, 451—462.
3. *Bohlen S. R., Boettcher A. L., Wall V. J. and Clemens J. D.* (1983). Stability of phlogopite-quartz and sanidine-quartz: A model for melting in the lower crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* 83, 270—277.
4. *Bohlen S. R., Valley J. W. and Essene E. J.* (1985). Metamorphism in the Adirondacks I. Petrology, pressure and temperature. *J. Petrol.* 26, 971—992.
5. *Bowers T. S. and Helgeson H. C.* (1983). Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O—CO₂—NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H₂O—CO₂—NaCl fluids at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1247—1275.
6. *Brock B. S.* (1980). Stark complex (Dexter Lake area): Petrology, chemistry, structure, and relation to other green rock complexes and layered gneisses, northern Adirondacks, New York. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 91 (Pt. I) 93—97.
7. *Buddington A. F. and Lindsley D. H.* (1964). Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *J. Petrol.* 5, 310—357.
8. *Burruss R. C.* (1981). Analysis of fluid inclusions: Phase equilibria at constant volume. *Amer. J. Sci.* 281, 1104—1126.
9. *Chatillon-Colinet C., Newton R. C., Perkins D. and Kleppa O. J.* (1983). Thermochemistry of (Fe²⁺, Mg)SiO₃ orthopyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1597—1603.
10. *Chou I. and Williams R. J.* (1979). The activity of H₂O in supercritical fluids: H₂O—CO₂ at 600 °C and 700 °C at elevated pressures. *Lunar Planet. Sci. Conf.* 10, 201—203.

11. Choudhuri A. and Winkler H. G. F. (1967). Anthophyllit und Hornblende in einigen Metamorphosen Reaktionen. *Contrib. Mineral. Petrol.* 14, 293—315.
12. Condie K. C., Allen P. and Narayana B. L. (1982). Geochemistry of the Archean low- to high-grade transitions zone, southern India. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81, 157—167.
13. Coolen J. J. M. M. M. (1981) Carbonic fluid inclusions in granulites from Tanzania — a comparison of geobarometric methods based on fluid density and mineral chemistry. *Chem. Geol.* 37, 59—77.
14. Dymek R. F. (1983). Fe-Ti oxides in the Malene supracrustals and the occurrence of Nb-rich rutile. *Rapp. Grønlands Geol. Unders.* 112, 83—94.
15. Flowers G. C. (1979). Correction of Holloway's (1977) adaptation of the modified Redlich — Kwong equation of state for calculation of the fugacities of molecular fluids of geologic interest. *Contrib. Mineral. Petrol.* 69, 315—318.
16. Forbes W. C. and Flower M. F. J. (1974). Phase relations of titan — phlogopite, $K_2Mg_4TiAl_2Si_6O_{20}(OH)_4$: A refractory phase in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Letters* 22, 60—66.
17. Fountain D. M. and Salisbury M. H. (1981). Exposed cross-sections through the continental crust: Implications for crustal structure, petrology and evolution. *Earth Planet. Sci. Letters*, 56, 263—277.
18. Fyfe W. S. (1973). The generation of batholiths. *Tectonophysics* 17, 273—283.
19. Gasparik T. (1980). Geology of the Precambrian rocks between Elizabethtown and Mineville, eastern Adirondacks, New York. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 91 (Pt. 1), 78—88.
20. Glassley W. E. (1983). Deep crustal carbonates as CO₂ fluid sources: Evidence from metasomatic reaction zones. *Contrib. Mineral. Petrol.* 84, 15—24.
21. Greenwood H. J. (1962). Metamorphic reactions involving two volatile components. *Carnegie Inst. of Washington Yearbook* 61, 82—85.
22. Hansen E. C., Newton R. C. and Janardhan A. S. (1984a). Fluid inclusions in rocks from the amphibolitefacies gneiss to charnockite progression in southern Karnataka, India: Direct evidence concerning the fluids of granulite metamorphism. *J. Metam. Geol.* 2, 249—264.
23. Hansen E. C., Newton R. C. and Janardhan A. S. (1984b). Pressures, temperatures and metamorphic fluids across an unbroken amphibolite facies to granulite facies transition in southern Karnataka, India, in *Archean Geochemistry*, edited by A. Kröner, A. M. Goodwin, and G. N. Hanson, pp. 161—181. Springer-Verlag, Berlin.
24. Harley S. L. (1984). An experimental study of the partitioning of Fe and Mg between garnet and orthopyroxene. *Contrib. Mineral. Petrol.* 86, 359—373.
25. Harris N. B. W., Holt R. W. and Drury S. A. (1982). Geobarometry, geothermometry, and late Archean geotherms from the granulite facies terrain of South India. *J. Geol.* 90, 509—528.
26. Heier K. S. (1973). Geochemistry of granulite facies rocks and problems of their origin. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 273, 429—442.
27. Henry D. L. (1978). A study of metamorphic fluid inclusions in granulite facies rocks of the eastern Adirondacks. Senior Thesis, Princeton University, New Jersey.
28. Holland T. J. B. (1981). Thermodynamic analysis of simple mineral systems, in *Thermodynamics of Minerals and Melts*, edited by R. C. Newton, A. Navrotsky, and B. J. Wood, pp. 19—34, Springer-Verlag, Berlin/New York.
29. Hollister L. S. (1982). Metamorphic evidence for rapid (2 mm/yr) uplift of a portion of the Central Gneiss Complex, Coast Mountains, B. C. *Can. Mineral.* 20, 319—332.
30. Hollister L. S. and Burruss R. C. (1976). Phase equilibria in fluid inclusions

- form the Khtada Lake metamorphic complex. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 163—165.
31. *Holloway J. R.* (1977). Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids, in *Thermodynamics in Geology*, edited by D. G. Fraser, pp. 161—182. Reidel, Dordrecht.
 32. *Hörmann P. K., Raith M., Raase P., Ackermann D., and Seifert F.* (1980). The granulite complex of Finnish Lapland: Petrology and metamorphic conditions in the Ivalojoiki-Inarijarvi area. *Geol. Surv. Finland, Bull.* 308, 1—95.
 33. *Huang W.-L. and Wyllie P. J.* (1975). Melting reactions in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2$ to 35 kilobars, dry and with excess water. *J. Geol.* 83, 737—748.
 34. *Janardhan A. S., Newton R. C. and Hansen E. C.* (1982). The transformation of amphibolite facies gneiss to charnockite in southern Karnataka and northern Tamil Nadu, India. *Contrib. Mineral. Petrol.* 79, 130—149.
 35. *Johannes W. and Schreyer W.* (1981). Experimental introduction of CO_2 and H_2O into Mg-cordierite. *Amer. J. Sci.* 281, 299—311.
 36. *Johnson C. A. and Essene E. J.* (1982). The formation of garnet in olivine-bearing metagabbro from the Adirondacks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81, 240—251.
 37. *Kerrick D. M. and Jacobs G. K.* (1981). A modified Redlich — Kwong equation for H_2O , CO_2 and $\text{H}_2\text{O—CO}_2$ mixtures at elevated pressures and temperatures, *Am. J. Sci.* 281, 735—767.
 38. *Kreulen R. and Schuiling R. C.* (1982). $\text{N}_2\text{—CH}_4\text{—CO}_2$ fluids during formation of the Dome de l'Agout, France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 193—203.
 39. *Lamb W. and Valley J. W.* (1984). Metamorphism of reduced granulites in low- CO_2 , vapour-free environments. *Nature* 312, 56—58.
 40. *Лепезин Г. Г.* Возможности оценки состава флюида кордиеритсодержащих комплексов. *ДАН СССР*, т. 269, № 5, 1177—1181, 1983.
 41. *Luth W. C.* (1963). The system $\text{KAlSiO}_4\text{—Mg}_2\text{SiO}_4\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ from 500 to 3000 bars and 800 degrees. PhD thesis, Pennsylvania State University, Pennsylvania.
 42. *Newton R. C.* (1983). Geobarometry of high-grade metamorphic rocks. *Amer. J. Sci.* 283—A, 1—28.
 43. *Okeke P. O., Borley G. D. and Watson J.* (1983). A geochemical study of Lewisian metasedimentary granulites and gneisses in the Scourie-Laxford area of the north-west Scotland. *Mineral. Mag.* 47, 1—10.
 44. *Phillips G. N.* (1980). Water activity changes across an amphibole — granulite facies transition, Broken Hill, Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75, 377—386.
 45. *Quensel P.* (1951). The charnockite series of the Varberg district on the southwest coast of Sweden. *Arkiv Min. Geol.* 1, 229—332.
 46. *Ravindra Kumar G. R., Srikantappa C. and Hansen E. C.* (1985). Charnockite formation at Ponmudi in South India. *Nature*, 313, 207—209.
 47. *Roedder E.* (1972). The composition of fluid inclusions. U. S. Geological Survey Professional Paper 440JJ, 1—164.
 48. *Rollinson H. R.* (1980). Iron titanium oxides as an indicator of the role of the fluid phase during the cooling of granites metamorphosed to granulite grade. *Mineral. Mag.* 43, 623—631.
 49. *Rudnick R. L., Ashwal L. D. and Henry D. J.* (1984). Fluid inclusions in high-grade gneisses of the Kapuskasing structural zone, Ontario: Metamorphic fluids and uplift/erosion path. *Contrib. Mineral. Petrol.* 87, 399—406.
 50. *Schmid R.* (1978). Are the metapelites of the Ivrea-Verbanio Zone restites? *Mem. Sci. Geol.* 33, 67—69.
 51. *Шмулович К. И., Шмонов В. М.* Таблицы термодинамических свойств га-

- зов и жидкостей. Вып. 3, Двуокись углерода. Москва, изд-во «Стандарты», 1978.
52. Schreurs J. (1985). The amphibolite-granulite facies transition in West-Uusimaa, S. W. Finland. A fluid inclusion study. *J. Metam. Geol.* 2, 327—342.
 53. Sheraton J. W., Skinner A. C., and Tarney J. (1973). The geochemistry of the Scourian gneisses of the Assynt district, in *The Early Precambrian Rocks of Scotland and Related Rocks of Greenland*, edited by R. G. Park and J. Tarney, pp. 13—30. University of Keele.
 54. Smalley P. C., Field D., Lamb R. C. and Clough P. W. L. (1983). Rare earth, Th-Hf-Ta and large-ion lithophile element variation in metabasalts from the Proterozoic amphibolite-granulite transition zone at Arendal, South Norway. *Earth Planet. Sci. Letters.*, 63, 446—458.
 55. Smithson S. B. and Brown S. K. (1977). A model for lower continental crust. *Earth Planet. Sci. Letters*, 35, 134—144.
 56. Swanenberg H. E. C. (1979). Phase equilibria in carbonic systems and their application to freezing studies of fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 68, 303—306.
 57. Touret J. (1970). Le faciès granulite, métamorphisme en milieu carbonique, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. D*, 271, 2228—2231.
 58. Touret J. (1971). Le faciès granulite en Norvège Méridionale. *Lithos* 4, 239—249; 423—436.
 59. Touret J. (1981). Fluid inclusions in high grade metamorphic rocks, in *Short Course in Fluid Inclusions: Application to Petrology*, edited by L. S. Hollister and M. L. Crawford, pp. 182—208. Min. Assoc. of Canada.
 60. Touret J. and Bottinga Y. (1979). Équation d'état pour le CO₂; application aux inclusions carboniques. *Bull. Minéral.* 102, 577—583.
 61. Touret J. and Dietvorst P. (1983). Fluid inclusions in high-grade anatectic metamorphites. *J. Geol. Soc. London* 140, 635—649.
 62. Valley J. W. (1985). Polymetamorphism in the Adirondacks: Wollastonite at contacts of shallowly intruded anorthosite, in *The Deep Proterozoic Crust in the N. Atlantic Provinces*, edited by A. C. Tobi and J. Touret, pp. 217—236. J. Touret. Reidel, Dordrecht.
 63. Valley J. W. and O'Neil J. R. (1984). Fluid heterogeneity during granulite facies metamorphism in the Adirondacks: Stable isotope evidence. *Contrib. Mineral. Petrol.* 85, 158—173.
 64. Valley J. W., McLelland J., Essene E. J. and Lamb W. (1983). Metamorphic fluids in deep crust: Evidence from the Adirondacks. *Nature* 301, 226—228.
 65. Walther J. V. (1983). Description and interpretation of metasomatic phase relations at high pressures and temperatures. 2. Metasomatic reactions between quartz and dolomite at Campolungo, Switzerland. *Amer. J. Sci.* 283-A, 459—485.
 66. Waters D. J. (1984). Dehydration melting and the granulite transition in metapelites from southern Namaqualand, S. Africa. *Proc. of the Conf. on Middle to Late Proterozoic Lithosphere Evolution*, Cape Town, July 1984.
 67. Wells P. R. A. (1979). Chemical and thermal evolution of Archaean sialic crust, southern West Greenland. *J. Petrol.* 20, 187—226.
 68. Westrich H. R. (1981). F-OH exchange equilibria between mica-amphibole mineral pairs. *Contrib. Mineral. Petrol.* 78, 318—323.
 69. Winkler H. G. F. (1976). *Petrogenesis of Metamorphic Rocks* (4th ed.), Springer-Verlag (Heidelberg), 334 p.

Использование степени протекания реакции для количественной оценки взаимодействия флюид — порода в процессах метаморфизма и гидротермального изменения

Дж. М. Ферри

Введение

В том случае, когда порода химически неравновесна с протитывающим ее флюидом, между ними происходят химические реакции. С учетом состава флюида и стехиометрии реакций минерал — флюид количественной мерой интенсивности химического взаимодействия флюида с породой является степень протекания этих реакций, которая, следовательно, служит природным «палеофлюксометром», позволяющим судить о взаимодействии между флюидом и породой, в частности в процессах метаморфического и гидротермального изменения. Этот параметр может быть использован для решения разнообразных задач. В масштабе обнажения пород изучение степени протекания реакций дает возможность определить, охватывал ли флюидный поток весь объем породы или же был приурочен к зонам трещиноватости, сланцеватости или поверхностям напластования. В региональном масштабе с помощью этого параметра можно установить фронты инфильтрации флюида в метаморфических или гидротермально-измененных комплексах, а также соотношение между интенсивностью взаимодействия флюид — порода и степенью метаморфизма или гидротермального изменения породы. В масштабе метаморфического пояса в целом использование степени протекания реакции позволяет судить о том, образовывал ли флюид, выделявшийся при метаморфизме, восходящий поток или же имела место его циркуляция в коровых метаморфических гидротермальных ячейках.

Степень протекания реакций может быть измерена с помощью «химической переменной Де-Донде» [5], широко используемой в аппарате неравновесной термодинамики [17, 30]. Впервые эту переменную для рассмотрения необратимых реакций между минералами и водным флюидом ввел Хелгесон [19]. Им же вместе с учениками и соавторами была разработана строгая теоретическая основа для использования степени протекания реакции в геохимии и продемонстрировано приложение

этой переменной для количественного моделирования разнообразных геохимических процессов (например, [20—23]). Бримхолл [3] в своей фундаментальной работе показал, что степень протекания необратимых реакций, приводящих к формированию ореола гидротермального изменения гранита, можно оценить по модальным составам пород. Эта работа в свою очередь стимулировала ряд исследований, в которых химическая переменная Де-Донде применена к изучению реакций минерал — флюид в сериях регионально- и контактово-метаморфизованных пород (например, [10, 24, 42]).

Целью данной главы является обсуждение различных допущений и практических способов, с помощью которых степень протекания реакции может быть использована для количественной оценки взаимодействия флюид — порода при формировании метаморфизованных или гидротермально-измененных пород. Рассмотрены также приложения этого метода к конкретным геологическим объектам. На основании результатов этих региональных исследований обсуждается роль взаимодействия флюид — порода в петрогенезисе метаморфических пород.

Количественная оценка взаимодействия флюид — порода с помощью степени протекания реакции: общий подход и допущения

Основные уравнения

Степень протекания реакции, отнесенная к некоторому произвольно выбранному количеству породы, формально определяется как

$$\xi = \Delta n_a / v_a, \quad (1)$$

где Δn_a — изменение числа молей компонента a в породе в результате реакции и v_a — стехиометрический коэффициент при a в уравнении реакции. Произвольно выбранное количество породы может быть выражено в мольных, массовых или объемных единицах. Наиболее употребителен последний способ, так как в этом случае степень протекания реакции может быть оценена непосредственно по модальному составу породы.

Если данный произвольно выбранный объем породы химически взаимодействует с n_f молями флюида, изначально неравновесного с породой, должна протекать реакция минерал — флюид, в которой летучие компоненты будут либо выделяться из породы во флюид, либо поглощаться породой из флюида, либо оба этих процесса будут происходить одновременно. Общее

количество летучего компонента i при реакции должно сохраняться неизменным, т. е.

$$X_i^f \left[\sum_j (v_j \xi_j) + n_T \right] = X_i^0 n_T + v_i \xi_i, \quad (2a)$$

где X_i — мольная доля компонента i во флюиде; верхний индекс 0 относится к начальным, а f — к конечным условиям реакции флюид — порода. Суммирование проводится по всем летучим компонентам ряда j , участвующим в данной реакции. В том случае, когда при химическом взаимодействии с n_T молями флюида в породе протекает не одна, а k линейно независимых реакций минерал — флюид, будет справедливо:

$$X_i^f \left\{ \sum_k \left[\sum_j (v_{j,k} \xi_k) \right] + n_T \right\} = X_i^0 n_T + \sum_k (v_{i,k} \xi_k), \quad (3)$$

где ξ_k — степень протекания k -й реакции, а $v_{j,k}$ и $v_{i,k}$ — стехиометрические коэффициенты при летучих компонентах ряда j (в том числе i), участвующих в k -й реакции. Уравнения (2a) и (3) представляют собой простую констатацию того факта, что число молей летучего компонента i до реакции плюс число молей i , высвободившихся или израсходованных в ходе реакции, равно числу молей компонента i после нее.

Уравнения (2a) и (3) устанавливают формальную связь между степенью протекания реакции (реакций) минерал — флюид и количеством флюида, с которым взаимодействует при этой реакции (реакциях) данное произвольно выбранное количество породы. Кроме того, эти уравнения показывают, что для использования химической переменной Де-Донде в качестве количественной меры степени химического взаимодействия флюида с породой нужно знать: 1) протекавшие в породе реакции минерал — флюид (различные v), 2) глубины реакций (ξ), 3) составы флюида до (X_i^0) и 4) после (X_i^f) реакции минерал — флюид. Способы определения или оценки различных v , ξ и X , входящих в уравнения (2a) и (3), на основании данных по метаморфизованным или гидротермально измененным породам обсуждаются в последующих четырех разделах главы. При найденных численных значениях v , ξ и X_i в уравнениях (2a) или (3) остается только одна неизвестная величина (n_T), которую легко найти путем решения этих уравнений.

Составление уравнений реакций минерал — флюид при метаморфизме и гидротермальном изменении

Представляя реакции минерал — флюид, протекавшие в метаморфизованных или гидротермально измененных породах, в виде уравнений баланса масс между составами минерала и ком-

понентами флюида, петрологи обычно руководствуются субъективными оценками того, какие минералы образуются и какие исчезают в процессе метаморфического или гидротермального события. Несмотря на то что этот метод является весьма приблизительным, он иногда дает хорошие результаты, особенно в тех случаях, когда породы сложены небольшим числом минералов простого состава. Томпсон предложил строгий общий подход для систематического определения возможных реакций, происходивших при образовании серии метаморфических или гидротермально-измененных пород [39, 40]. Согласно этому методу, сначала выбирается некоторая совокупность линейно независимых компонентов системы, удовлетворительно описывающая химический состав рассматриваемой системы флюид — порода в целом. Обозначим число компонентов системы как c_s . Далее выбирается некоторая совокупность линейно независимых компонентов фаз, которая удовлетворительно описывает химический состав каждой минеральной фазы в данной серии образцов породы и флюидной фазы. Следуя предложению Томпсона [39], состав минеральных твердых растворов удобно выражать через единственный аддитивный компонент (в качестве которого обычно принимается формульная единица общепринятого минерального компонента — конечного члена серии твердого раствора) и один или несколько обменных компонентов. Обозначим число компонентов фаз в некоторой системе флюид — порода как c_p .

Если компоненты системы и компоненты фаз являются линейно независимыми, то $c_p \geq c_s$. Разность $n_r = c_p - c_s$ отвечает числу линейно независимых реакционных взаимоотношений, связывающих компоненты фаз и однозначно определяющих все возможные пути массопереноса между минералами и флюидом. Каждой выбранной совокупности компонентов фаз должно соответствовать свое, эквивалентное ей описание массопереноса. Из общего числа n_r реакций можно выделить n_{ex} обменных реакций. Остальные $n_{nt} = n_r - n_{ex}$ являются смещенными реакциями; в них обязательно должны участвовать хотя бы два аддитивных компонента, тогда как обменные компоненты могут и не входить в эти реакции. В отличие от обменных реакций, приводящих только к изменению состава минералов, смещенные реакции контролируют также процесс образования и разрушения минералов и компонентов флюида. Коэффициенты при летучих компонентах в уравнениях смещенных реакций дают необходимые численные значения ν_i , ν_j , $\nu_{i,k}$ и $\nu_{j,k}$ в уравнениях (2а) и (3).

Реакционные взаимоотношения компонентов фаз являются лишь потенциально возможными реакциями между минералами и флюидом. Реакции, которые фактически имеют место при ме-

таморфизме или гидротермальном изменении, должны определяться путем оценки степени протекания n_r реакций по данным для серии пород. При использовании химической переменной Де-Донде в качестве количественной меры взаимодействия флюид — порода степень протекания обменных реакций можно не учитывать, поскольку они не приводят к возникновению или исчезновению компонентов флюидной фазы (ср. уравнения (2а) и (3)). Степень протекания должна измеряться только для смещенных реакций.

Измерение степени протекания смещенных реакций

Метод модальных содержаний. Как следует из уравнения (1), изменения в результате реакции числа молей минерального компонента a в породе и, значит, ξ могут быть зафиксированы изменением модального содержания этого компонента. Минеральный компонент a может отвечать либо минералу постоянного состава, либо компоненту минерального твердого раствора. В том случае, когда реакция происходит без изменения объема конденсированных минеральных фаз,

$$\xi = (V_a^f - V_a^0) / (\bar{V}_a v_a), \quad (4)$$

где \bar{V}_a — мольный объем минерального компонента a , а V_a — объем компонента a , отнесенный к произвольно выбранному за стандартный объему породы. Объемные количества a до и после реакции можно оценить путем изучения пород до и после их метаморфизма или гидротермального изменения соответственно.

Однако большинство реакций между минералами и флюидом сопровождаются изменением объема минеральных фаз; в этом случае

$$\tilde{V}_a^f = \frac{\tilde{V}_a^0 V^0 + \bar{V}_a v_a \xi}{V^0 + \Delta \bar{V}_s \xi}, \quad (5a)$$

где $\Delta \bar{V}_s$ — суммарный объемный эффект реакции для конденсированных фаз, \tilde{V}_a — объемная (модальная) доля a и V^0 — произвольно выбранный за стандартный объем породы до реакции. Если в качестве стандартного выбран объем породы после реакции V^f , то вместо уравнения (5а) следует пользоваться выражением:

$$\tilde{V}_a^f = \frac{\tilde{V}_a^0 (V^f - \Delta \bar{V}_s \xi) + \bar{V}_a v_a \xi}{V^f}. \quad (5b)$$

Уравнение (5б) особенно удобно при рассмотрении тех случаев, когда изучаемые породы первоначально не содержали компо-

нента a ($V^0_a=0$); тогда

$$\xi = V^f_a / (\bar{V}_a v_a). \quad (5b)$$

В серии пород, где происходило k линейно независимых реакций, степень протекания всех k реакций связана с модальным содержанием минерального компонента a соотношениями:

$$\tilde{V}^f_a = \frac{\tilde{V}^0_a V^0 + \sum_k (\bar{V}_a v_{a,k} \xi_k)}{V^0 + \sum_k (\Delta \bar{V}_{s,k} \xi_k)} \quad (6a)$$

или

$$\tilde{V}^f_a = \frac{\tilde{V}^0_a [V^f - \sum_k (\Delta \bar{V}_{s,k} \xi_k)] + \sum_k (\bar{V}_a v_{a,k} \xi_k)}{V^f} \quad (6b)$$

в зависимости от того, какое количество породы — до или после реакции — принималось в качестве стандартного; в этих соотношениях $\Delta \bar{V}_{s,k}$ — суммарный объемный эффект k -й реакции для конденсированных фаз. Для того чтобы получить весь набор величин ξ_k , нужно решить систему из k линейно независимых уравнений типа (6), что в свою очередь требует данных по модальным содержаниям и мольным объемам для k различных минеральных компонентов. Метод модальных содержаний использовался Ферри [8], Рамблом и др. [33] и Трейси и др. [42] для оценки степени протекания реакций в метаморфизованных глинисто-карбонатных породах.

Метод отношения фаз. В общем случае при реакции минерал — флюид соотношение между присутствующими минералами изменяется, и, следовательно, ξ может быть прослежена по изменению мольного отношения двух минеральных видов в породе, обусловленного этой реакцией:

$$(n^f_a / n^f_b) = (n^0_a + v_a \xi) / (n^0_b + v_b \xi), \quad (7)$$

где a и b — два минеральных вида, а n_a и n_b — число молей a и b соответственно, отнесенное к стандартному количеству породы. По уравнению (7) нельзя оценить ξ в том случае, когда $n^0_a = n^0_b = 0$, т. е. если в рассматриваемых породах до реакции эти минеральные виды отсутствовали. Для серии пород, в которых происходило k линейно независимых реакций, степень протекания всех k реакций связана с изменением мольного отношения минеральных видов a и b выражением:

$$\frac{n^f_a}{n^f_b} = \frac{n^0_a + \sum_k (v_{a,k} \xi_k)}{n^0_b + \sum_k (v_{b,k} \xi_k)}, \quad (8)$$

где $v_{a,k}$ и $v_{b,k}$ — стехиометрические коэффициенты при видах a и b соответственно в уравнении k -й реакции. Чтобы иметь полный набор величин ξ_k , необходимо решить систему из k линейно независимых уравнений типа (8), для чего в свою очередь нужны данные по модальным содержаниям и мольным объемам для $(k+1)$ минеральных видов. Практическое преимущество уравнений (7) и (8) над уравнениями (5) и (6) состоит в том, что для определения с их помощью численных значений степени протекания реакции не требуется знать величин $\Delta \bar{V}_s$ для смещенных реакций. Метод отношения фаз использовал Ферри [10] при оценке степени протекания реакций в прогрессивно метаморфизованных глинисто-карбонатных породах.

Метод состава фаз. В общем случае реакция минерал—флюид приводит к изменению состава минеральных твердых растворов, поэтому о величине ξ можно судить по смещению их состава за счет этой реакции:

$$X_{c,m}^f (n_m^0 + \sum_d v_d \xi) = X_{c,m}^0 n_m^0 + v_c \xi, \quad (9)$$

где $X_{c,m}$ — мольная доля компонента c в минеральном твердом растворе m , а n_m — число молей минерала m , отнесенное к стандартному количеству породы; суммирование проводится по всем d компонентам (в том числе c) твердого раствора m . Однако следует иметь в виду, что если для представления состава твердого раствора используется способ Томпсона [39, 40], то компонент d отвечает *только* единственному аддитивному компоненту раствора m . Уравнение (9) неприменимо для определения ξ , когда $X_{c,m}^0 = 1$ и $v_{d \neq c} = 0$, т. е. в том случае, когда минерал m фактически не является твердым раствором. Для серии пород, в которых происходило k линейно независимых реакций, степень их протекания связывается с соответствующим изменением состава минерала выражением:

$$X_{c,m}^f \left\{ n_m^0 + \sum_k \left[\sum_d (v_{d,k} \xi_k) \right] \right\} = X_{c,m}^0 n_m^0 + \sum_k (v_{c,k} \xi_k). \quad (10)$$

Полный набор величин ξ_k может быть найден путем решения системы из k линейно независимых уравнений типа (10), для чего в свою очередь требуются данные по составу k линейно независимых компонентов фаз в твердом растворе. Практическое преимущество уравнений (9) и (10) над уравнениями (5)—(8) заключается в том, что с их помощью можно оценить степень протекания реакции, не привлекая данные по модальным составам измененных или метаморфизованных пород. Этот метод использовался Ферри [10, 13], Лаботкой и др. [24], Томпсоном и др. [41] и Трейси и др. [42] при определении степени про-

текания реакций в сериях метаморфических пород, а также в продуктах гидротермальных экспериментов по изучению фазовых равновесий.

Обсуждение результатов. Рассмотренные методы оценки химической переменной Де-Донде не являются взаимоисключающими. Они всего лишь дают основу для составления линейных уравнений, которые могут быть решены относительно ξ в любой комбинации. Так, Ферри [10] и Томпсон и др. [41] при анализе степени протекания метаморфических реакций сочетали все три этих метода.

Определение степени протекания реакций заключается в изучении модалного и (или) минерального состава метаморфизованных или гидротермально-измененных пород (переменные в уравнениях (4)—(10) с верхним индексом f) и его сравнении с соответствующими данными для неметаморфизованных или неизмененных пород (переменные с верхним индексом 0). Неправильный выбор последних в качестве протолитов может привести к ошибочным результатам. Если первоначальный состав измененных или метаморфизованных пород не соответствовал составу неизмененных или неметаморфизованных пород, рассматриваемых как протолиты, то в уравнениях (4)—(10) эти исходные различия состава будут неверно отнесены на счет реакций минерал—флюид. Корректное определение степени протекания реакции возможно только при адекватном установлении состава и минерального состава протолита для всех рассматриваемых измененных или метаморфизованных пород. Наиболее просто этот вопрос решается в случае гидротермально-измененных магматических пород, где в качестве протолита естественно выбрать неизмененную породу (если она достаточно однородна). Например, свежие кварцевые монзониты Бьютт характеризуются выдержанным химическим и минеральным составом, и они были выбраны Бримхоллом как протолит для всех гидротермально измененных пород медно-порфинового месторождения Бьютт, что позволило ему оценить степени протекания реакций в процессе окolorудного изменения [3]. Однако метаморфические комплексы, как правило, литологически неоднородны. Если метаморфизм носил изохимический характер, протолит для некоторой высокометаморфизованной породы может быть реконструирован по совокупности минералов, присутствующих в породах более низкой ступени метаморфизма, но взятых в тех пропорциях, которые дают валовой химический состав этой высокометаморфизованной породы. Таким способом Ферри [14] восстановил состав слабометаморфизованных протолитов для толщи пелитовых сланцев. Степень протекания реакции для неоднородной метаморфической серии можно также оценить, используя представление о средних для каждой ступени мета-

морфизма составах пород. В этом случае при составлении уравнений (4)—(10) принимается, что высокометаморфизованные породы образовались по породам, характеристики которых являются средними из всех обнаженных в данном комплексе пород более низкой ступени метаморфизма. Ферри [10] использовал этот способ для расчета степени протекания реакций при прогрессивном метаморфизме неоднородной толщи глинисто-карбонатных пород. Для метаморфических комплексов типа Барроу, в которых выходящие на современную поверхность породы низких ступеней метаморфизма скорее всего не являются протолитами для высокометаморфизованных [6, 36], оба эти способа непригодны. Однако, по-видимому, они могут с успехом применяться при изучении областей контактового метаморфизма и комплексов баханского типа, где не вызывает сомнения, что породы высоких ступеней образовались по более слабометаморфизованным породам [35].

Химическая переменная Де-Донде может быть измерена только для реакции, происходящей с сохранением либо объема, либо одного или нескольких элементов в минеральных фазах, что позволяет найти количество породы до реакции, эквивалентное некоторому стандартному количеству породы после нее. В противном случае (например, при валовом растворении породы) эквивалентные количества породы до и после реакции установить невозможно, и уравнения (5)—(10) становятся неопределенными.

Оценка состава флюида после реакции минерал — флюид

Как показано Бёрдом и Нортонем [1], на геотермальном поле Солтон-Си минералы и флюид близки к химическому равновесию. Поскольку реакции минерал—флюид при гидротермальном изменении имеют, вероятно, примерно ту же, а при метаморфизме — значительно большую длительность, чем на геотермальных полях, можно полагать, что реакции, протекающие при взаимодействии флюида с породой в процессах метаморфизма и гидротермального изменения, как правило, должны доходить до равновесия. Уолтер и Вуд [45] считают, что равновесие минерал—флюид в этих процессах должно было достигаться почти мгновенно в масштабе геологической временной шкалы. Следовательно, состав флюида после реакции минерал—флюид (X_i^f в уравнениях (2а) и (3)) может быть рассчитан как равновесный с измененными или метаморфизованными породами при P - T -параметрах гидротермального или метаморфического события. Расчет состава флюида по равновесиям минерал—флюид заключается в решении системы уравнений баланса энергии (см., например, [16]). Во всех исследованиях, исполь-

зующих степень протекания реакции для оценки взаимодействия флюид — порода, принимается, что флюид после реакции минерал — флюид имел состав, равновесный с измененной или метаморфизованной породой (например, [8—14, 24, 33, 42]). Это допущение является своего рода мерой предосторожности, так как в этом случае значения n_T , рассчитываемые по уравнениям (2а) и (3), минимальны. Если в действительности равновесие минерал — флюид не достигалось или если флюид, протекая через породу, не реагировал с ней химически, то количество флюида, взаимодействовавшего с породой, было выше, чем рассчитанное по этим уравнениям.

Оценка состава флюида до реакции минерал — флюид

Состав флюида до реакции минерал — флюид (X^0_i в уравнениях (2а) и (3)) является наиболее трудно поддающимся оценке параметром в этих уравнениях. Некоторую помощь здесь может оказать сравнение состава флюида, равновесного с измененными или метаморфизованными породами после реакции минерал — флюид, с составом летучих компонентов, высвобождаемых в этой реакции. Например, в метаморфизованных карбонатных породах обычно фиксируется равновесие с существенно водным флюидом, тогда как реакции, посредством которых образовались эти породы, сопровождаются выделением смеси летучих, обогащенной CO_2 [11, 31]. Таким образом, эти карбонатные породы должны были химически взаимодействовать с практически чисто водным флюидом. Изучавшиеся Ферри [9] сульфидоносные сланцы выделяли богатую H_2S смесь H_2S и CO_2 , хотя при метаморфизме они были в равновесии с приблизительно бинарным флюидным раствором состава $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Следовательно, эти сульфидизированные сланцы должны были химически взаимодействовать с почти чисто водно-метановым флюидом. Дополнительные сведения может представлять стехиометрия реакций минерал — флюид, протекавших при взаимодействии флюида с породой. Так, реакции гидратации должны сопровождаться взаимодействием породы с водным флюидом, реакции карбонатизации — с CO_2 -содержащим флюидом и т. д. Наконец, некоторые предположения о возможном составе флюида до реакции минерал — флюид могут быть сделаны на основании изучения стабильных изотопов в метаморфизованных или гидротермально измененных породах. Например, если по изотопным данным измененные породы реагировали с метеорными водами, можно предполагать, что химический состав флюида, с которым взаимодействовали эти породы, был близок или даже отвечал чистой воде. На практике из предосторожности значения X^0_i выбираются настолько отличающимися от X^1_i , насколько

это позволяют разного рода ограничения, так как чем больше разность между ними, тем меньше величина n_T . Такой способ дает минимальные значения n_T при расчете по уравнениям (2а) и (3), что согласуется с подходом к оценке состава флюида после реакции минерал—флюид как равновесного с измененными или метаморфизованными породами.

**Количественная оценка взаимодействия флюид — порода
с помощью степени протекания реакции:
региональные исследования**

Общие положения

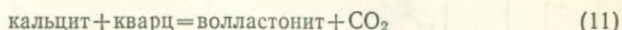
Уравнение (2а) может быть выражено в явной форме относительно n_T :

$$n_T = \xi \frac{v_i - X_i^f \left(\sum_j v_j \right)}{X_i^f - X_i^0} \quad (26)$$

Если в породе протекает реакция минерал—флюид (т. е. $\xi > 0$), она не сопровождается взаимодействием флюид—порода (т. е. $n_T = 0$) в том и только в том случае, когда в этой реакции выделяется смесь летучих точно такого же состава, как химически равновесный с этой породой флюид (т. е. $X_i^f = v_i / \sum_j v_j$). Во всех других случаях при реакции должно иметь место взаимодействие флюид—порода, а уравнение (26) позволяет оценить, сколько при этом вовлекалось в него флюида. Малые рассчитанные значения n_T могут соответствовать просто небольшому количеству застойного порового флюида в породе. Если же рассчитанные значения n_T эквивалентны нескольким объемам породы, это свидетельствует о протекании реакций минерал—флюид при взаимодействии породы с просачивающейся через нее флюидной фазой. Из уравнения (26) следует, что химически взаимодействовали с флюидом те метаморфические или гидротермально измененные породы, которые первоначально были с ним неравновесны, т. е. породы, равновесные с флюидом, состав которого отличается от состава смеси летучих, высвобождающейся в ходе метаморфических или гидротермальных реакций минерал—флюид. Очевидно, что такие породы должны быть весьма обычны и что при метаморфизме химическое взаимодействие между породами и флюидами могло быть почти повсеместным. Соответственно в рассматриваемых ниже примерах исследовались метаморфизованные или гидротермально-измененные породы, химически равновесные с флюидом, состав которого отличался от состава флюида, генерировавшегося в породах при метаморфических или гидротермальных реакциях.

Регионально метаморфизованные глинисто-карбонатные породы

Бивер-Брук, штат Нью-Гэмпшир. Рамбл и др. [33] изучали фоссилизированные, богатые волластонитом породы из одного обнажения в районе Бивер-Брук, штат Нью-Гэмпшир, США. Условия пика метаморфизма оценены ими в 3500 бар (13 км) и 600 °С. Они предположили, что весь волластонит образовывался по реакции



и что эта реакция была единственной, которая происходила при метаморфизме. Степень протекания реакции (11) определялась методом модальных содержаний. Состав равновесного флюида, рассчитанный по равновесию кальцит — кварц — волластонит — флюид, был существенно водным ($X_{\text{CO}_2} = 0,09$), тогда как флюид, образующийся в ходе реакции (11), отвечал чистой углекислоте. Очевидно, что при метаморфизме карбонатные породы взаимодействовали с богатым H_2O флюидом по мере протекания реакции (11). Рамбл с соавторами взяли в качестве флюида, существовавшего до реакции минерал — флюид, чистую воду, а после реакции — флюид равновесного состава. Рассчитанное по уравнению (2), где $i = \text{CO}_2$, количество флюида, участвовавшего в метаморфизме богатых волластонитом пород, после перевода в объемные единицы составило 4,4 объема породы.

Формация Вассальборо, южная часть штата Мэн. Ферри [11] суммировал данные по прогрессивному метаморфизму глинисто-карбонатных пород формации Вассальборо, южная часть штата Мэн, США (рис. 1). *P-T*-условия метаморфизма здесь были такими: давление ~3500 бар (13 км), температура от 400 °С на биотитовой изограде до 520—575 °С в диопсидовой зоне. Было выделено восемь изоградных реакций дегидратации — декарбонатизации, приводивших к образованию биотита, анортита, кальциевого амфибола, цоизита, микроклина и диопсида. В ходе этих реакций выделялся обогащенный CO_2 флюид ($X_{\text{CO}_2} > 0,5$), хотя ряд минеральных равновесий указывает на то, что при метаморфизме эти карбонатные породы находились в химическом равновесии с существенно водным флюидом ($X_{\text{CO}_2} < 0,3$). При протекании изоградных реакций метакарбонатные породы должны были химически взаимодействовать с богатым H_2O флюидом. Количество участвовавшего флюида рассчитывалось по уравнению (3), где $i = \text{CO}_2$, при допущении, что до реакции флюид соответствовал чистой воде, а после нее имел состав, равновесный с породами, существовавшими при метаморфическом событии; степень протекания изоградных реакций оценивалась методами модальных содержаний и состава фаз. Полученные значения n_T , переведенные в объемные единицы и вы-

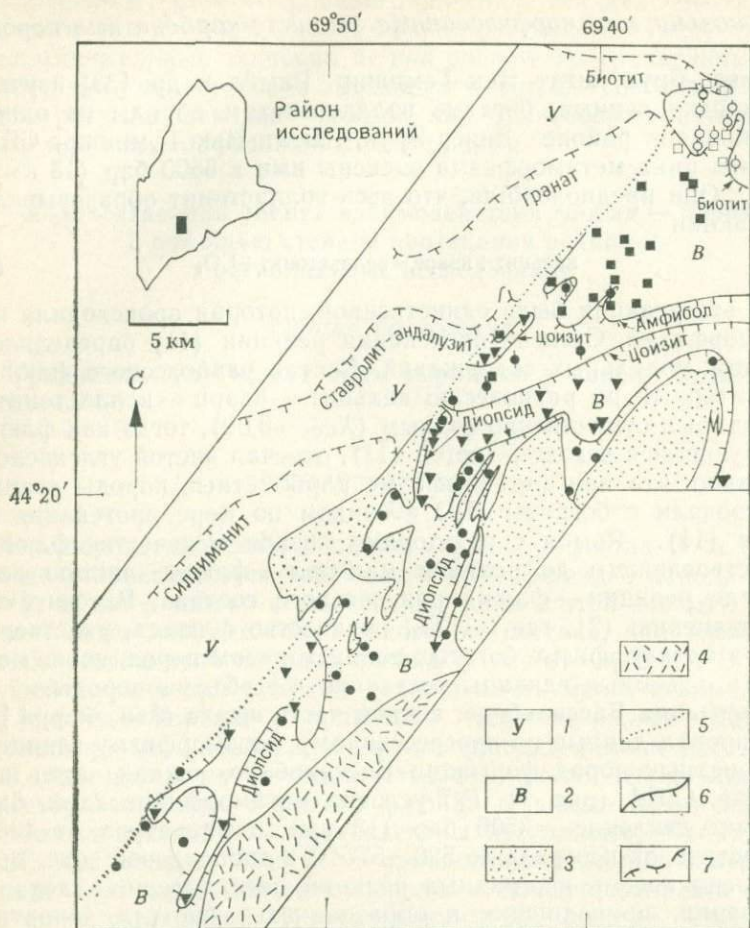


Рис. 1. Схематическая геологическая карта части формаций Уотервилл и Вассальборо, южная часть штата Мэн [11]. Места отбора образцов обозначены следующими символами: светлые кружки со штрихами — анкеритовая зона, светлые квадраты — нижняя биотитовая зона, черные квадраты — верхняя биотитовая зона, черные кружки со штрихами — амфиболовая зона, черные треугольники — цоизитовая зона, кружки — диопсидовая зона. Метаморфические зоны в пределах формации Вассальборо разделены изографами, проведенными на основании анализа парагенезисов в глинисто-карбонатных породах (сплошные зубчатые линии, зубчики обращены в сторону более высоко-метаморфизованных пород); изографы в пределах формации Уотервилл проведены на основании анализа парагенезисов в пелитовых сланцах (прерывистые зубчатые линии). 1 — формация Уотервилл; 2 — формация Вассальборо; 3 — гранитные породы; 4 — докембрийские гнейсы; 5 — стратиграфическая граница между формациями Уотервилл и Вассальборо; 6 — изографы в метакристаллических породах; 7 — изографы в пелитовых сланцах.

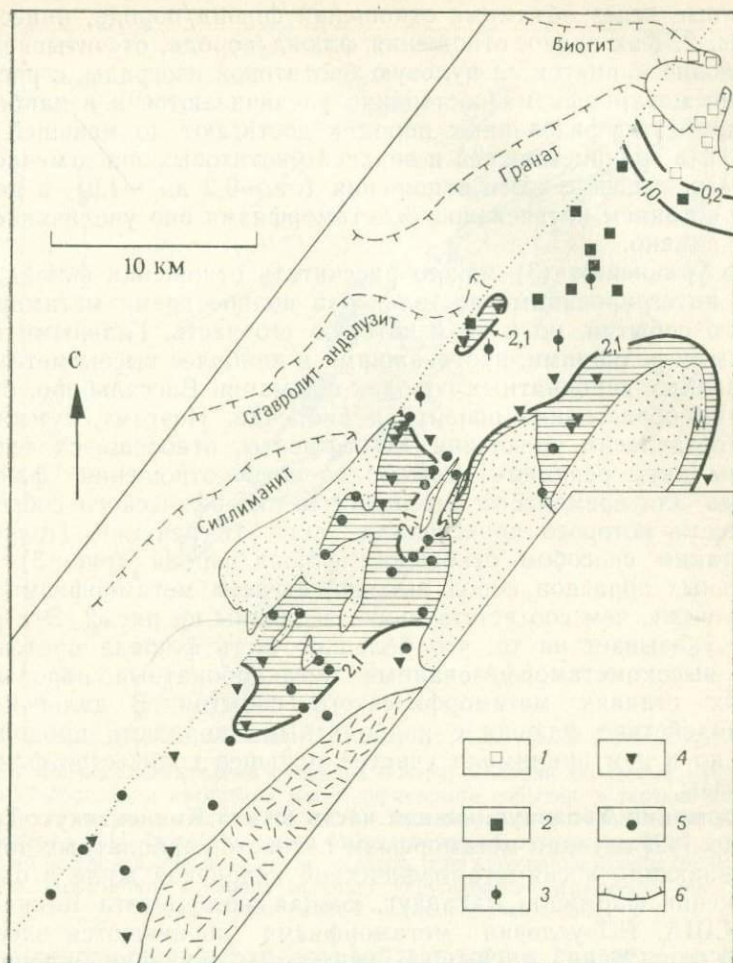


Рис. 2. Региональная схема с изображением изолиний объемных отношений флюид/порода для метаморфизованных пород формации Вассальборо [11]. Показаны места отбора образцов, использованных для проведения изолиний. Отношения флюид/порода интегрированы для полного метаморфического события. 1 — нижняя биотитовая зона, 2 — верхняя биотитовая зона, 3 — амфиболовая зона, 4 — цоизитовая зона, 5 — диопсидовая зона, 6 — биотитовая изограда в карбонатных породах. Другие обозначения такие же, как на рис. 1.

раженные через объемные отношения флюид/порода, нанесены на рис. 2. Как видно, отношения флюид/порода, отсчитываемые от условно принятой за нулевую биотитовой изограды, с ростом степени метаморфизма постепенно увеличиваются и в наиболее высокометаморфизованных породах достигают по меньшей мере 3,1. На границе нижней и верхней биотитовых зон отмечается резкое повышение этого отношения (от $\sim 0,2$ до $\sim 1,0$), а далее с возрастанием интенсивности метаморфизма оно увеличивается более плавно.

По уравнению (3) можно рассчитать отношения флюид/порода, интегрированные не только за полное время метаморфического события, но и за некоторую его часть. Главными изоградными реакциями, протекавшими в наиболее высокометаморфизованных карбонатных породах формации Вассальборо, были реакции образования цоизита и диопсида. Поэтому, суммируя при составлении уравнения (3) эффекты, относящиеся только к этим двум реакциям, можно оценить отношения флюид/порода для временного интервала метаморфического события, в течение которого происходили лишь эти реакции. Полученные таким способом отношения флюид/порода (рис. 3) для отдельных образцов пород высокой ступени метаморфизма намного ниже, чем соответствующие величины на рис. 2. Эта разность указывает на то, что большая часть флюида протекала через высокометаморфизованные метакарбонатные породы на ранних стадиях метаморфического события. В дальнейшем взаимодействие флюида с карбонатными породами продолжалось, но в нем принимало участие меньшее количество флюидной фазы.

Формация Уэпавауг, южная часть штата Коннектикут. Трейси и др. [42] изучали метаморфизм глинисто-карбонатных пород, примыкающих к синметаморфической кварцевой жиле в одном обнажении формации Уэпавауг, южная часть штата Коннектикут, США. *P-T*-условия метаморфизма оцениваются здесь в ~ 6000 бар (22 км) и 520°C . В изоградных реакциях минерал — флюид вблизи этой жилы выделялась богатая CO_2 смесь летучих ($X_{\text{CO}_2} > 0,75$, см. уравнения (9) — (11)), тогда как анализ парагенезисов свидетельствует о том, что эти породы были химически равновесны с существенно водным флюидом ($X_{\text{CO}_2} < 0,15$). В ходе этих реакций имело место взаимодействие флюид — порода. Степень протекания этих реакций измерялась методами модалных содержаний и состава фаз, а количество флюида, с которым взаимодействовали породы, рассчитывалось по уравнению (3), где $i = \text{CO}_2$, и при тех же допущениях, что использовались в случаях метакарбонатных пород Бивер-Брук и формации Вассальборо. Как полагают Трейси с соавторами, количество водного флюида, участвовавшего во взаимодействии

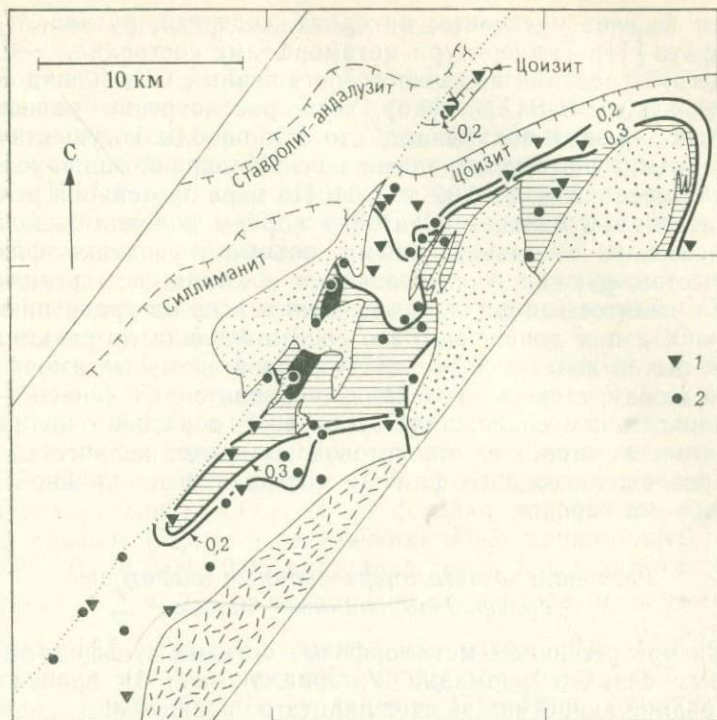


Рис. 3. Региональная схема с изображением изолиний объемных отношений флюид/порода для интервала метаморфического события, в течение которого в породах формации Вассальборо протекали реакции образования цоизита и диопсида [11]. Показаны места отбора образцов, использованных для определения изолиний. Черным залит участок, где отношения флюид/порода выше 0,5. Показанная площадь отвечает укрупненному фрагменту рис. 2. 1 — цоизитовая зона; 2 — диопсидовая зона.

с известково-силикатной породой формации Уэпавауг, с учетом изменения объема породы за счет реакций минерал — флюид в некоторых образцах составляло по меньшей мере два объема породы. Такие высокие значения не характерны для метаморфизма формации Уэпавауг в региональном масштабе, они фиксируются только в пределах узкой зоны мощностью в несколько сантиметров, непосредственно прилегающей к кварцевой жиле, которая, вероятно, служила местом интенсивного потока флюида при метаморфизме.

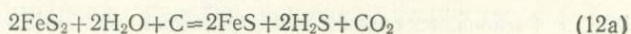
Регионально метаморфизованные пелитовые породы

Минеральные реакции на биотитовой изограде в пелитовых филлитах формации Уотервилл, южная часть штата Мэн (рис. 1), приводили к образованию биотита, плагиоклаза и иль-

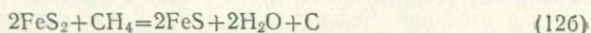
менита за счет мусковита, анкерита, сидерита, рутила, пирита и графита [14]. Температура метаморфизма составляла $\sim 400^\circ\text{C}$. В ходе этих реакций выделялся обогащенный CO_2 флюид состава $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$ ($X_{\text{CO}_2} > 0,6$), хотя рассмотрение равновесий минерал — флюид показывает, что эти породы сосуществовали с флюидами, соответствующими почти бинарной водно-углекислотной смеси с X_{CO_2} от 0,02 до 0,04. По мере протекания реакций с образованием биотита пелитовые породы должны были взаимодействовать со значительными объемами водного флюида. Количество флюида, участвовавшего в химическом взаимодействии с пелитовыми филлитами, оценивалось по уравнению (3), где $i = \text{CO}_2$, при допущении, что состав флюида до реакции отвечал чистой воде, а после нее — равновесному метаморфическому флюиду; степень протекания реакции определялась по методу модальных содержаний. Для всех образцов пелитовых филлитов, лежащих на биотитовой изограде, количество прореагировавшего водного флюида составляло по крайней мере 1—2 объема породы.

*Регионально метаморфизованные графитовые
сульфидизированные сланцы*

При прогрессивном метаморфизме богатых сульфидами графитовых сланцев формации Уотервилл (рис. 1) происходило образование пирротина за счет пирита по реакциям:



и



при температуре $400\text{—}575^\circ\text{C}$ [9]. В реакциях минерал — флюид высвобождалась обогащенная H_2S смесь летучих; однако анализ парагенезисов показывает, что сланцы при метаморфизме были равновесны с флюидами, характеризующимися $X_{\text{H}_2\text{S}}$ от 0,02 до 0,05; следовательно, эти реакции сопровождалась взаимодействием флюид — порода. Количество флюида, участвовавшего в нем, оценивалось по уравнению (2), где $i = \text{H}_2\text{S}$, при допущении, что до реакции флюид не содержал H_2S (т. е. $X_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0$), а после реакции он отвечал составу, равновесному с этими породами; степень протекания реакции определялась по методу модальных содержаний. Установлено, что при метаморфизме по мере протекания реакций (12) в химическое взаимодействие с графитовыми сульфидизированными сланцами вовлекался флюид состава $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, объем которого, по меньшей мере в 2—5 раз превышал объем породы.

Контактово-метаморфизованные глинисто-карбонатные породы

Набелек и др. [27] и Ховер-Гранат и др. [23] изучали прогрессивный контактовый метаморфизм глинисто-карбонатных пород кембрийской формации Орр, обусловленный внедрением юрских гранитов Нотч-Пик. Давление при метаморфизме составляло ~ 1500 бар (6 км), а большая часть минеральных реакций происходила между ~ 500 и 600°C . В результате серии реакций в высокометаморфизованных породах формации (группы 1 и 2) образовывались диопсид, волластонит, гроссуляровый гранат, везувиан и скаполит, а также выделялся обогащенный CO_2 водно-углекислотный флюид ($X_{\text{CO}_2} > 0,5$). В то же время минеральные ассоциации в породах групп 1 и 2 фиксируют равновесие при $500\text{—}600^\circ\text{C}$ с существенно водным флюидом с X_{CO_2} от 0,05 до 0,3 и от $\sim 0,04$ до 0,05 соответственно. Таким образом, эти глинисто-карбонатные породы при контактовом метаморфизме взаимодействовали с водным флюидом, и количество флюида оценивалось для $i = \text{CO}_2$; состав флюида до реакции полагали чисто водным ($X_{\text{CO}_2} = 0$), а значения X'_{CO_2} принимались равными 0,05—0,3 и 0,04—0,05 для пород групп 1 и 2 соответственно. Значения $\sum_k v_{i,k} \xi_k$, рассчитанные по изотопным данным для углерода [27, табл. 3, колонка 9], равны 6,6—17,2 и 6,6—18,5 моль/л метаморфической породы для групп 1 и 2 соответственно. При больших n_T уравнение (3) можно упростить:

$$n_T + \sum_k \left[\sum_j (v_{jk} \xi_k) \right] \cong n_T + \sum_k (v_{i,k} \xi_k).$$

Значения n_T , рассчитанные по упрощенному уравнению (3) и переведенные в единицы объема породы, составили 0,5—10,4 и 5,0—14,1 для образцов пород групп 1 и 2 соответственно.

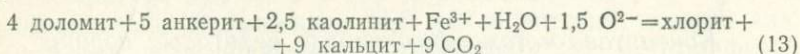
Контактово-метаморфизованные пелитовые породы

Лаботка и др. [24] изучали прогрессивный контактовый метаморфизм пелитовых филлитов докембрийской формации Роув, обусловленный внедрением пород комплекса Дулут, северо-восточная часть штата Миннесота. Условия метаморфизма оцениваются в ~ 1500 бар (6 км) и $500\text{—}600^\circ\text{C}$. В ходе двух метаморфических реакций образовывались кордиерит, биотит и К-полевой шпат, а также выделялся чисто водный флюид. В то же время минеральные ассоциации фиксируют равновесие при этой температуре с $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ -флюидами ($X_{\text{H}_2\text{O}}$ от 0,15 до 1,00). Таким образом, эти изогранные реакции сопровождалась взаимодействием флюид—порода. Количество флюида, участвовавшего в этом взаимодействии, определялось по уравне-

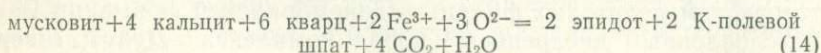
нию (3), где $i = \text{H}_2\text{O}$; степень протекания реакций дегидратации измерялась по методу состава фаз при допущении, что после реакции флюид был водно-углекислотным, с которым породы были в равновесии ($X_{\text{H}_2\text{O}}^f$ от 0,15 до 1,00), а до реакции представлял собой чистую CO_2 ($X_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0$). Рассчитанные для события контактового метаморфизма объемные отношения флюид/порода уменьшались с ростом температуры от 500 до 600 °C от ~0,6 до 0. Предполагается, что CO_2 поступала из залегающих ниже пород железорудной формации Ганфлинт, где она высвобождалась при метаморфических реакциях декарбонатизации.

Гидротермальный метаморфизм известковых песчаников

На геотермальном поле Солтон-Си на глубине происходит активный гидротермальный метаморфизм известковых песчаников [1, 25, 26]. По мере увеличения глубины (и температуры) выделяются «пористая зона хлоритовой фации», «роговиковая зона биотитовой фации» и «роговиковая зона гранатовой фации» [25]. На границе хлоритовой зоны или вблизи нее за счет кальцита, доломита/анкерита и смешанослойных силикатов образуются хлорит, эпидот и белая слюда. Анкерит, доломит и смешанослойные силикаты реагируют с образованием хлорита главным образом на низкотемпературной границе хлоритовой зоны или вблизи нее, тогда как эпидот обычно развивается на высокотемпературной границе или вблизи ее (Бёрд, личное сообщение). В биотитовой зоне биотит образуется по хлориту, белой слюде и карбонату. Очевидно, что реакции минерал — флюид на геотермальном поле Солтон-Си сопровождаются декарбонатизацией. Маффлер и Уайт [26] рассмотрели две модельные реакции, посредством которых могут образовываться хлорит и эпидот:



(на или вблизи низкотемпературной границы хлоритовой зоны) и



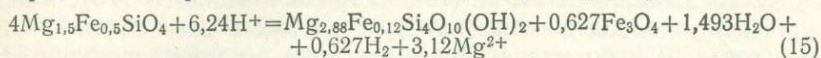
(на или вблизи высокотемпературной границы хлоритовой зоны). Эти реакции дают богатый углекислотой флюид ($X_{\text{CO}_2} > 0,8$), хотя флюид, с которым равновесны метаморфические породы хлоритовой зоны, характеризуется летучестью CO_2 , равной 10—15 бар [1]. На глубине 1500 м летучесть CO_2 в породе плотностью 2,7 г/см³ соответствует $X_{\text{CO}_2} \approx 0,025 \div 0,038$, если газ ведет себя как идеальный. Различие между составами флюида, выделяющегося в реакциях (13) и (14), и флюида,

с которым эти метаморфические породы находятся в равновесии, служит геологическим подтверждением интенсивного химического взаимодействия породы с флюидом на глубине на этом геотермальном поле. Так как порошковые рентгенограммы пород из Солтон-Си, испытавших реакции (13) и (14), характеризуются четко выраженными пиками хлорита и эпидота (26), можно полагать, что содержание каждого из них в этих породах превышает $\sim 10\%$ по массе. Переводя доли по массе в количества молей минералов на 1 л метаморфической породы плотностью $2,7 \text{ г/см}^3$, методом модальных содержаний были рассчитаны минимальные значения степени протекания реакций (13) и (14): $\xi_{13} > 0,224$ и $\xi_{14} > 0,279$ (в моль/л). Далее на основании этих значений ξ по уравнению (3) было оценено минимальное количество водного флюида, участвовавшего в метаморфизме данных пород; оно составило 2,6 объема породы. При расчете допускалось, что реакции (13) и (14) были единственными при метаморфизме, $X_{\text{CO}_2}^0 = 0$ и $X_{\text{CO}_2}^f = 0,03$ (т. е. эти реакции происходили в присутствии флюида, равновесного с породами хлоритовой зоны).

Активный гидротермальный метаморфизм, происходящий на геотермальном поле Серро-Прието на глубине ~ 1500 м при $300\text{--}350^\circ\text{C}$, приводит к образованию известково-силикатных минералов (в том числе диопсида, волластонита и Са-граната) за счет карбонатного цемента песчаников [2, 34]. Реакции минерал—флюид в Серро-Прието, очевидно, также сопровождаются интенсивной декарбонатизацией. Флюиды, равновесные с породами Серро-Прието, в еще большей степени обеднены CO_2 , чем в случае геотермального поля Солтон-Си [2]. Например, для устойчивости волластонита вместо ассоциации кальцит + кварц на глубине 1500 м при 325°C требуется, чтобы в сосуществующих флюидах X_{CO_2} было значительно меньше 0,01. Имеется также ряд петрологических признаков, указывающих на то, что реакции декарбонатизации в Серро-Прието протекали при активном химическом взаимодействии глубинных пород с почти чисто водными геотермальными флюидами. Вследствие низкой мольной доли CO_2 во флюидах в Серро-Прието отношения флюид/порода, возможно, были несколько выше, чем те, которые получены для геотермального поля Солтон-Си. В любом случае отношения флюид/порода, характерные для гидротермального метаморфизма, не должны существенно отличаться от тех, которые типичны для контактового и регионального метаморфизма. Таким образом, поля Солтон-Си и Серро-Прието могут служить более общими моделями метаморфизма, и, следовательно, взаимодействие флюид—порода может играть более важную роль в «нормальном» метаморфизме, чем это обычно допускается.

Гидротермально измененные габбро

На начальной стадии гидротермального изменения оливин-авгитовых габбро острова Скай, северо-западная Шотландия, первичный оливин замещался тальком и магнетитом в ходе таких реакций гидратации — окисления, как, например,



[15]. Это замещение происходило в ходе того же гидротермального события, в котором под действием нагретой метеорной воды изменялся изотопный состав третичных магматических пород острова Скай на площади $\sim 100 \text{ км}^2$ [18]. *P-T*-условия превращения оливина соответствовали ~ 500 бар (1—2 км) и 550°C . В некоторых образцах габбро реакция замещения оливина могла несколько отличаться от (15) за счет иного состава оливина. В реакциях гидратации — окисления, связанных с данным гидротермальным событием, выделялся флюид с $X_{H_2} \approx 0,12$. Состав флюида, равновесного с измененным габбро, рассчитывался для упрощенной системы O—H на основании составов вторичных магнетита и ильменита в этих породах; он характеризуется X_{H_2} от 0,002 до 0,004. Различие между составами флюидов, равновесного и высвобождаемого в ходе реакции гидротермального изменения, служит петрологическим признаком химического взаимодействия между породой и флюидом при гидротермальном событии. Количество флюида, принимавшего участие в этом взаимодействии, рассчитывалось для отдельных образцов по уравнению (2), где $i = H_2$, при допущении, что флюид до реакции имел $X_{H_2}^0 = 0$ (разумное допущение для равновесных с атмосферой метеорных вод), а после нее $X_{H_2}^f = 0,002 \div 0,004$; степень протекания реакции определялась методом модальных содержаний. Полученные значения n_T , пересчитанные на объемы породы, варьировали в пределах 0,2—6,1.

Обсуждение результатов

Оценка взаимодействия флюид — порода на основании данных по стабильным изотопам и степени протекания реакции: сравнение и значение

Сопоставление основных уравнений. Отношения вода/порода (W/R) в закрытой системе при взаимодействии флюид — порода обычно рассчитываются из данных по стабильным изотопам с помощью уравнения:

$$(W/R) = \frac{\delta^f_{\text{порода}} - \delta^0_{\text{порода}}}{\delta^0_{H_2O} - (\delta^f_{\text{порода}} - \Delta)} \quad (16)$$

[37], где W/R дано в кислородных единицах, $\delta = \delta^{18}\text{O}$, верхние индексы «0» и «f» относятся к условиям до и после реакции соответственно, а $\Delta = \delta_{\text{порода}} - \delta_{\text{H}_2\text{O}}$. Отношения вода/порода в открытой системе определяются как $\ln(W/R + 1)$, где W/R рассчитано по уравнению (16). Уравнение (2) может рассматриваться в качестве минералогического эквивалента уравнения (16), и во многих отношениях эти уравнения близки между собой. Во-первых, они представляют собой просто формулировки условия баланса масс. Во-вторых, в обоих случаях количества флюида оцениваются на основании степени протекания реакции минерал — флюид: изотопного обмена при использовании изотопных данных и дегазации при петрологическом подходе. В-третьих, для решения обоих уравнений требуется одна и та же исходная информация: определение степени протекания реакции минерал — флюид и оценка составов флюида до и после нее. В уравнении (2) степень протекания реакции содержится в явном виде (ξ), а в уравнении (16) величина ($\delta^f_{\text{порода}} - \delta^0_{\text{порода}}$) является неявно выраженной мерой степени протекания реакции изотопного обмена. Состав флюида до реакции вводится в уравнение (2) через X^0_i , а в уравнение (16) через $\delta^0_{\text{H}_2\text{O}}$. За состав флюида после реакции в обоих случаях принимается тот, с которым измененная порода находилась в химическом равновесии. В уравнении (16) состав равновесного флюида выражается в неявном виде как $(\delta^f_{\text{порода}} - \Delta)$, а в уравнении (2) X^f_i рассчитывается отдельно из равновесий минерал — флюид. Эти аналогии подчеркивают близкий смысл отношений флюид/порода, оцениваемых по изотопным и петрологическим данным.

Сопоставление отношений флюид/порода, определенных по изотопным и петрологическим данным. Для рассмотренных выше геологических объектов имеется достаточно информации по стабильным изотопам, чтобы рассчитать отношения флюид/порода. Изотопные отношения флюид/порода предоставляют независимое подтверждение результатов, полученных с помощью петрологических данных и определения степени протекания реакции. Рамбл и др. [33] оценили изотопные отношения флюид/порода в открытой системе для пород, содержащих волластонит, из Бивер-Брук, штат Нью-Гэмпшир; при расчете ими допускалось, что эти породы до метаморфизма имели тот же изотопный состав, что и типичные окремнелые девонские брахиоподы, а чисто водный флюид до реакции был в изотопном равновесии с пелитовыми сланцами, вмещающими известково-силикатные породы. Найдено, что количество водного флюида, взаимодействовавшего с породой, эквивалентно 5—6 объемам породы, тогда как по петрологическим данным оно составляет 4—5 объемов породы. В породах формации Уэпавауг, южная

часть штата Коннектикут, изотопный состав кислорода настолько полно гомогенизирован при метаморфическом взаимодействии флюид — порода, что по изотопным данным удалось оценить только нижний предел количества водного флюида, принимавшего участие в этом взаимодействии [42]. Этот предел равен примерно 4—5 объемам породы, тогда как петрологическим методом найдено, что он отвечает ~2 объемам породы. Набелек и др. [27] определили изотопные отношения флюид/порода в открытой системе для известково-силикатных пород, образовавшихся при контактовом метаморфизме вблизи гранитов Нотч-Пик, штат Юта. При этом принималось, что изотопный состав флюида до реакции соответствовал H_2O , находившейся в изотопном равновесии с этими гранитами, а порода до реакции представляла собой распространенный в этом районе неметаморфизованный известковый аргиллит с учетом эффекта дистилляции Рэлея при реакции минерал—флюид. В результате расчета получены значения объема флюида, равные ~1—5 и 2—4 объемам породы для образцов, относящихся к группам 1 и 2 соответственно; по петрологическим данным объемные отношения флюид/порода для этих групп составляли 1/10 и 5/14. Клейтон и др. [4] рассчитали изотопное отношение флюид/порода в закрытой системе для пород геотермального поля Солтон-Си. При расчете допускалось, что до взаимодействия вода — порода изотопный состав флюида соответствовал местным метеорным водам, а породы — неизменным осадкам в этом районе; количество водного флюида, участвовавшего во взаимодействии, составило 1,2 объема породы по сравнению с $\geq 2,6$ по петрологическим данным. С помощью уравнения, приведенного Форестером и Тейлором [18, табл. 2], были рассчитаны отношения вода/порода в закрытой системе для гидротермального события, которое привело к изменению габбро острова Скай, Шотландия. За изотопные составы флюида и породы до реакции принимались предполагаемые составы третичных метеорных вод и неизменных габбро. Полученные значения отношения вода/порода варьировали в пределах 1—10, тогда как по петрологическим данным отношения флюид/порода оценены в 0,2—6. В целом, несмотря на то что отношения флюид/порода, рассчитанные по изотопным и петрологическим данным, различаются примерно в два раза, согласие между ними следует считать обнадеживающим, учитывая различия в характере исходной информации и большое число допущений и приближений, использованных в каждом из этих методов. Наиболее важный вывод, который можно сделать из сравнения результатов, полученных с помощью этих двух методов, заключается в том, что оба они свидетельствуют, что в процессах регионального и контактового метаморфизма и гидротермального изме-

нения имело место химическое взаимодействие пород с флюидом, количество которого эквивалентно нескольким объемам породы.

Значение сравнения отношений флюид/порода, определенных по петрологическим и изотопным данным. Различия состава флюидов, равновесных с породами и выделявшихся из них при реакциях минерал — флюид, интерпретировались в рассмотренных геологических примерах как результат химического взаимодействия породы с флюидом в ходе этих реакций. Однако в принципе возможно другое объяснение этих различий — дифференциальное удаление летучих компонентов из породы при реакции без химического взаимодействия с флюидом из внешнего источника. Например, в случае метаморфизма карбонатных пород разницу между существенно углекислотным составом флюида, генерируемого при изоградных минеральных реакциях, и существенно водным составом флюида, с которым минералы находились в равновесии, можно было бы объяснить, если допустить, что молекулы CO_2 , образующиеся в ходе этих реакций, удалялись легче, чем молекулы H_2O . Накопление последних могло приводить к возникновению остаточной обогащенной H_2O флюидной фазы, между которой и минералами пород впоследствии устанавливалось равновесие. Исследования Рамбла и др. [33], Трейси и др. [42] и Набелека и др. [27], сочетающие изотопный и петрологический методы, позволяют легко различать процессы взаимодействия флюид — порода и избирательной потери CO_2 при метаморфизме. В последнем случае изотопный состав породы может изменяться только в результате дистилляции Рэлея, что приводит обычно к совсем другим результатам, чем интенсивное взаимодействие флюид — порода, сопровождающее реакции минерал — флюид. В частности, при дистилляции Рэлея изотопный состав кислорода в породе, испытавшей обычную реакцию декарбонатизации — дегидратации, может смещаться незначительно: $\delta^{18}\text{O}$ изменяется не более, чем на $\sim 1-2\text{‰}$ [32, 33], тогда как в породах, изученных Рамблом и др. [33], Трейси и др. [42] и Набелеком и др. [27], изменение $\delta^{18}\text{O}$ достигало $3-15\text{‰}$; столь значительный эффект служит неопровержимым доказательством того, что при метаморфическом событии происходило взаимодействие флюид — порода, а не дифференциальная потеря CO_2 . Во всех случаях, когда интерпретация петрологических данных с точки зрения взаимодействия флюид — порода критически проверялась исследованиями изотопного состава пород, подтверждалась правильность этой модели, и ни разу изотопные данные не засвидетельствовали реальность механизма избирательного удаления CO_2 (или какого-либо другого компонента) из флюида при метаморфизме.

*Флюидный поток в породах коры на глубинах,
превышающих 10 км*

Признаки флюидного потока на глубинах, превышающих 10 км. Региональные исследования Рамбла и др. [33], Трейси и др. [42] и Ферри [9, 11, 14] дают надежные изотопные и петрологические доказательства химического взаимодействия пород с флюидом, количество которого в условиях глубинного (13—22 км) корового метаморфизма эквивалентно по меньшей мере 1—5 объемам породы. Рассчитанные высокие отношения флюид/порода плохо согласуются с представлениями о перемещении летучих компонентов путем диффузии в застойном поровом флюиде и легче объясняются наличием флюидных потоков через породы. Отношения флюид/порода в некоторых образцах пород из глубинных метаморфических комплексов имеют тот же порядок, что в ассоциирующихся с эпизональными плутонами гидротермальных конвективных ячейках [29, 37]. Таким образом, можно предполагать, что гидротермальные конвективные ячейки могут существовать и при региональном метаморфизме в пределах мезо- и катазон. Дополнительным аргументом в пользу наличия метаморфических гидротермальных ячеек на уровне глубинности, отвечающем средней коре, является расположение изолиний высоких отношений флюид/порода на региональных картах, концентрически оконтуривающих синметаморфические глубинные плутоны (например, рис. 2—3).

Механизмы флюидного потока на глубинах свыше 10 км. Транспортировка флюида через породы в глубинных условиях, вероятно, может осуществляться по двум механизмам: вдоль трещин и повсеместно путем просачивания вдоль границ зерен [45]. Уолтер и Орвиль [44] привели убедительные аргументы в пользу того, что при метаморфизме флюид протекает вдоль вертикальных или крутопадающих трещин. В то же время петрологические наблюдения в пределах обнажения показывают, что значительная часть метаморфического флюида просачивалась также через межзерновое пространство. Поскольку степень протекания реакции служит мерой количества флюида, с которым при метаморфизме химически взаимодействует порода, распределение в пределах обнажения пород, испытавших реакции минерал — флюид, фактически маркирует пути транспортировки флюида. В пелитовых сланцах биотитовой зоны формации Уотервилл, в глинисто-карбонатных породах формации Вассальборо и в известково-силикатных породах из Бивер-Брук реакции минерал — флюид протекали по всему объему пород в пределах слоев данного литологического типа. Видимое единообразие степени протекания реакций в пределах слоев одного обнажения подтверждается количественно при сравнении про-

порций изоградных минералов в шлифах пород, отобранных из разных частей одного и того же слоя. Распределение степени протекания реакции внутри обнажения указывает на объемный характер взаимодействия флюид — порода в масштабе зерна. Однако значения химической переменной Де-Донде могут варьировать от слоя к слою в пределах одного обнажения. Таким образом, по крайней мере часть потока метаморфического флюида, просачивающегося через объем породы, должна была канализоваться вдоль слоев, аналогично той картине, которая свойственна потоку подземных вод через породы в близповерхностных условиях. Просачивание флюида при региональном метаморфизме с локализацией потока вдоль слоев согласуется с результатами исследования Набелека и др. [27]. Полученные ими изотопные данные однозначно свидетельствуют об объемном характере флюидного потока в контактовом ореоле гранитов Нотч-Пик с локализацией вдоль горизонтально залегающих слоев известковистых аргиллитов. Эти аргиллиты переслаиваются с массивными, почти чисто карбонатными породами, изотопный состав которых указывает на то, что в течение данного метаморфического события они были относительно непроницаемы для флюидов. Локализация метаморфического флюидного потока вдоль отдельных слоев может быть объяснена в рамках модели проницаемости, повышенной в результате метаморфических реакций [33]. В неоднородной осадочной толще некоторые слои должны иметь валовой химический и минеральный составы, благоприятные для интенсивного протекания метаморфических реакций дегазации (например, известковистые аргиллиты в контактовом ореоле гранитов Нотч-Пик). Поскольку реакции с выделением летучих (особенно реакции декарбонатизации) приводят к повышению степени проницаемости пород, увеличивая их пористость и поддерживая высокое флюидное давление, и, следовательно, способствуют флюидному потоку через них, те слои, в которых активно протекала эта реакция при метаморфизме, должны были становиться путями преимущественной транспортировки флюида. Наоборот, если слои имели валовой химический и минеральный составы, неблагоприятные для интенсивной реакции дегазации (например, массивные чисто карбонатные породы в контактовом ореоле Нотч-Пик), их проницаемость не будет увеличиваться вследствие этих реакций, и они должны быть относительно непроницаемыми для флюидов.

На геотермальном поле Солтон-Си областью повышенного флюидного потока является хлоритовая зона. Макдоуэлл и Элдерс [25] обнаружили резкое увеличение пористости (~5—20%) на уровне, отвечающем верхней границе этой зоны. Рост пористости может быть обусловлен изменением объема породы, вызванным интенсивно протекающими реакциями дегазации,

в ходе которых в хлоритовой зоне смешанослойные силикаты и карбонаты превращаются в хлорит. В свою очередь повышенная пористость пород этой зоны объясняет, почему на этой глубине отмечается более сильный флюидный поток; таким образом, на геотермальном поле Солтон-Си, по-видимому, реализуется механизм увеличения проницаемости пород в связи с активным протеканием реакций.

Значение объемного флюидного потока через породы при региональном метаморфизме. Признание существования потока флюида через весь объем породы при метаморфизме имеет далеко идущие следствия для понимания процесса метаморфизма в целом. Течение флюида через химически неравновесную с ним породу сопровождается реакциями между флюидом и минералами породы, направленными на установление равновесия. Следовательно, флюидный поток через породы служит причиной метаморфических реакций и представляет собой фундаментальную движущую силу метаморфизма. Измерение интенсивности взаимодействия флюид — порода с помощью химической переменной Де-Донде по уравнениям (2) и (3) позволяет достаточно обоснованно судить о степени влияния этого взаимодействия в ходе метаморфического события на протекание минеральных реакций в некоторой метаморфической породе. Как правило, в качестве единственной реальной движущей силы метаморфизма рассматривается поглощение тепла породами. Участие в метаморфизме значительных объемов просачивающегося флюида, установленное в рассмотренных выше региональных исследованиях, убедительно показывает, что для построения адекватной модели петрогенезиса метаморфической серии пород наряду с тепловым эффектом должно обязательно учитываться взаимодействие флюид — порода. Резкое увеличение отношения флюид/порода на биотитовой изограде или около нее, наблюдаемое в породах формаций Уотервилл и Васальборо (рис. 1), дает основание полагать, что флюидный поток и обусловленное им взаимодействие флюид — порода могут даже предшествовать некоторым событиям регионального метаморфизма. Однако даже в случаях гидротермального метаморфизма (например, на геотермальных полях Солтон-Си и Серро-Прието) его иногда связывают главным образом с аномально высоким геотермическим градиентом. Высокие отношения флюид/порода, найденные для этих полей, служат веским доказательством того, что химическое взаимодействие между породой и флюидом является существенной движущей силой активного метаморфизма. Изменения с глубиной минерального состава пород в районах Солтон-Си и Серро-Прието вызваны отклонением их от химического и термического равновесий с протекающим через эти породы флюидом.

Из данного обзора видно, что доказательства объемного взаимодействия флюид — порода основаны на результатах изучения преимущественно глинисто-карбонатных пород. Это обусловлено тем обстоятельством, что глубинный флюид в областях метаморфизма, по всей видимости, обогащен H_2O , и его взаимодействие с глинисто-карбонатными породами при высокой температуре легко приводит к развитию в них реакций декарбонизации. Взаимодействие флюид — порода оставляет отчетливые следы в минералогии метакарбонатных пород, поэтому они являются весьма удобным объектом для изучения этого процесса. Породы других распространенных литологических типов (например, обычные пелитовые сланцы и метавулканиды) не столь интенсивно исследовались в отношении петрологических признаков взаимодействия флюид — порода при метаморфизме. Причина этого заключается в том, что при прогрессивном метаморфизме пелитовые сланцы и амфиболиты испытывают главным образом реакции дегидратации, которые мало чувствительны к взаимодействию породы с водным флюидом. Поэтому оно, как правило, либо проявлено слабо, либо вообще не оставляет петрологических следов в этих породах. Важной задачей остается выяснение вопроса, существовал ли в метаморфических толщах объемный флюидный поток во всех типах пород или же он был ограничен только глинисто-карбонатными слоями. Повидимому, эта проблема более эффективно может быть разрешена не с помощью петрологической информации, а на основе данных по стабильным изотопам.

На рис. 4 представлен график, на котором содержание щелочей в глинисто-карбонатных породах формации Вассальборо, южная часть штата Мэн, нанесено в зависимости от рассчитанных для этих пород объемных отношений флюид/порода. Отрицательная корреляция между этими величинами свидетельствует о том, что обеднение при метаморфизме этих пород калием и натрием было обусловлено протеканием через них значительных объемов метаморфического флюида. Аналогичная картина получена Трейси и др. [42] для известково-силикатных пород формации Уэпавауг. Очевидно, что флюидный поток через породы в процессе метаморфизма может заметно изменять их химический и, следовательно, минеральный состав. Однако протекание флюидов через высокоградные породы не всегда сопряжено с аллохимическим метаморфизмом. Так, метаморфизм пелитовых сланцев формации Уотервилл, отвечающий биотитовой изограде, и известковых аргиллитов в контактовом ореоле гранитов Нотч-Пик, хотя и ассоциируется с высокими отношениями флюид/порода, имеет практически изохимический характер [14, 23]. В связи с этим важной задачей является выяснение, почему в одних случаях поток метаморфического

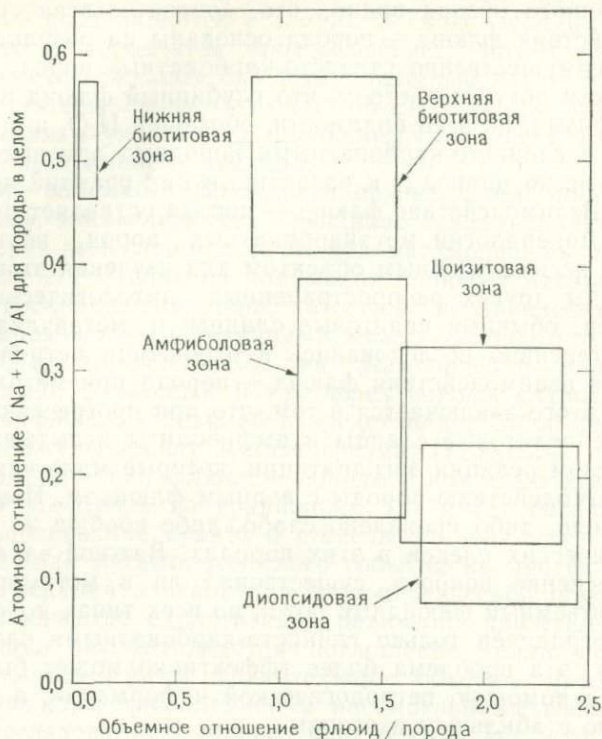


Рис. 4. Корреляция между рассчитанными объемными отношениями флюид/порода и фактическими атомными отношениями $(Na+K)/Al$ для метаморфизованных карбонатных пород формации Вассальборо [11]. Центры прямоугольников отвечают средним значениям выбранных переменных из всех образцов каждой зоны (ср. с рис. 1), а длины сторон прямоугольников — двум стандартным отклонениям от этих средних значений.

флюида сопровождался мобилизацией и переносом большого количества главных породообразующих элементов, а в других интенсивная дегазация пород происходила при сохранении или только незначительном изменении их состава.

На рис. 5 показана зависимость между запасом тепла в глинисто-карбонатных породах формации Вассальборо и рассчитанными объемными отношениями флюид/порода. Положительная корреляция между этими величинами означает, что при метаморфизме данной толщи значительная часть тепла переносилась протекавшим через эти породы флюидом. Поскольку скорость движения флюида через породы обычно выше, чем передача тепла посредством теплопроводности (например, [28]), при метаморфизме флюидный поток должен играть важную

роль в теплопереносе и контролировать, по крайней мере частично, термическую структуру и термическую эволюцию метаморфических поясов. В общепринятых расчетах энергетического баланса метаморфизма принимается, что теплоперенос происходит исключительно путем теплопроводности (например, [6, 7, 38]). Это допущение должно быть критически пересмотрено в свете петрологических и изотопных данных, однозначно доказывающих, что региональный метаморфизм осуществляется в условиях значительного объемного потока флюидов. Разумеется, тепловой поток не осуществляется исключительно вследствие теплопроводности или исключительно вследствие конвекции. Задача заключается в том, чтобы оценить относительное значе-

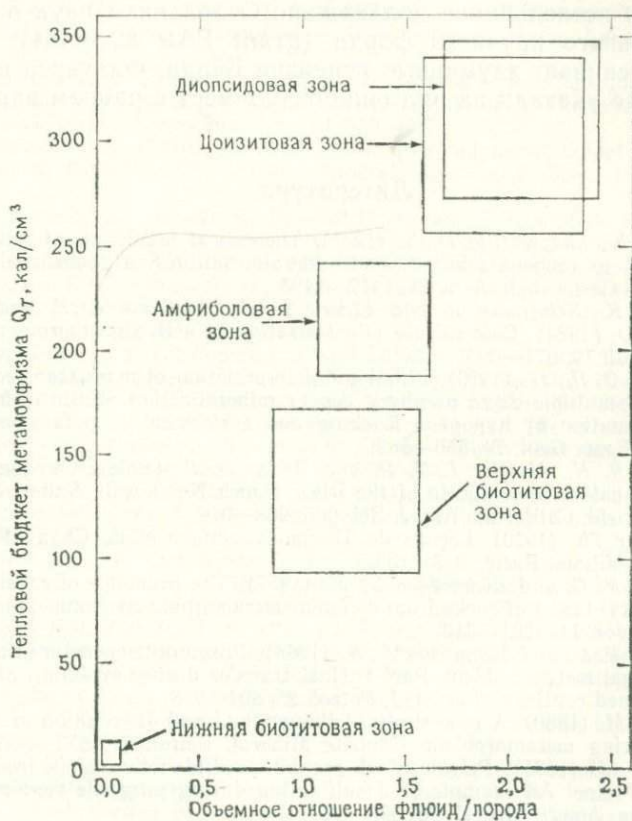


Рис. 5. Корреляция между рассчитанными объемными отношениями флюид/порода и суммарным запасом тепла, отнесенным к условиям на биотитовой изограде для метаморфизованных карбонатных пород формации Вассальборо [11]. Размер прямоугольников имеет то же значение, что на рис. 4.

ние этих двух механизмов в различных обстановках регионального метаморфизма. Метаморфический флюидный поток, по крайней мере иногда, может играть заметную роль не только как причинный фактор или среда переноса петрогенных элементов, но также и как важный агент, контролирующий перенос тепла. Как в пределах активных геотермальных полей, региональный метаморфизм во многих случаях может рассматриваться в качестве ответной реакции пород на отклонение от химического и термического равновесий с протекающим через них флюидом.

Благодарности

Данное исследование поддержано Отделением наук о Земле Национального научного фонда (grant EAR 82-18464). Автор высоко оценивает вдумчивые рецензии Бёрда, Флауэрса и Трейси, которые указали на ряд ошибочных мест в раннем варианте.

Литература

1. Bird D. K., and Norton D. L. (1981). Theoretical prediction of phase relations among aqueous solutions and minerals: Salton Sea geothermal system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1479—1493.
2. Bird D. K., Schiffman P. and Elders W. A., Williams A. E. and McDowell S. D. (1984). Calc-silicate mineralization in active geothermal systems. *Econ. Geol.* 79, 671—695.
3. Brimhall G. H., Jr. (1979). Lithologic determination of mass transfer mechanisms of multiple-stage porphyry copper mineralization at Butte, Montana: Vein formation by hypogene leaching and enrichment of potassium-silicate protore. *Econ. Geol.* 74, 556—589.
4. Clayton R. N., Muffler L. J. P. and White D. E. (1968). Oxygen isotope study of calcite and silicate of the River Ranch No. 1 well, Salton Sea geothermal field, California. *Am. J. Sci.* 266, 968—979.
5. DeDonder Th. (1920). *Leçons de Thermodynamique et de Chimie-Physique*, Gauthier-Villars, Paris.
6. England P. C. and Richardson S. W. (1977). The influence of erosion upon the mineral facies of rocks from different metamorphic environments. *J. Geol. Soc. London* 134, 201—213.
7. England P. C. and Thompson A. B. (1984). Pressure-temperature-time paths of regional metamorphism. Part I. Heat transfer during evolution of regions of thickened continental crust. *J. Petrol.* 25, 894—928.
8. Ferry J. M. (1980). A case study of the amount and distribution of heat and fluid during metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 71, 373—385.
9. Ferry J. M. (1981). Petrology of graphitic sulfide-rich schists from south-central Maine: An example of desulfidation during prograde regional metamorphism. *Amer. Mineral.* 66, 908—930.
10. Ferry J. M. (1983a). Applications of the reaction progress variable in metamorphic petrology. *J. Petrol.* 24, 343—376.
11. Ferry J. M. (1983b). Regional metamorphism of the Vassalboro Formation, south-central Maine, USA: A case study of the role of fluid in metamorphic petrogenesis. *J. Geol. Soc. London* 140, 551—576.

12. *Ferry J. M.* (1983c). On the control of temperature, fluid composition, and reaction progress during metamorphism. *Amer. J. Sci.* 283A, 201—232.
13. *Ferry J. M.* (1984a). Phase composition as a measure of reaction progress and an experimental model for the high-temperature metamorphism of mafic igneous rocks. *Amer. Mineral.* 69, 677—691.
14. *Ferry J. M.* (1984b). A biotite isograd in south-central Maine, U.S.A.: Mineral reactions, fluid transfer, and heat transfer. *J. Petrol.* 25, 871—893.
15. *Ferry J. M.* (1985). Hydrothermal alteration of Tertiary igneous rocks from the Isle of Skye, northwest Scotland. I. Gabbros. *Contrib. Mineral. Petrol.* 91, 264—282.
16. *Ferry J. M. and Burt D. M.* (1982). Characterization of metamorphic fluid composition through mineral equilibria, in *Characterization of Metamorphism through Mineral Equilibria*, edited by J. M. Ferry, pp. 207—262. *Mineral. Soc. Amer.*, Washington, DC.
17. *Fitts D. D.* (1962). *Nonequilibrium Thermodynamics*. McGraw-Hill, New York.
18. *Forester R. W. and Taylor H. P.* (1977). $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H, and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ studies of the Tertiary igneous complex of Skye, Scotland. *Amer. J. Sci.* 277, 136—177.
19. *Helgeson H. C.* (1968). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 853—877.
20. *Helgeson H. C.* (1970). A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.* 3, 155—186.
21. *Helgeson H. C., Garrels R. M. and Mackenzie F. T.* (1969). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 455—481.
22. *Helgeson H. C., Brown T. H., Nigrini A. and Jones T. A.* (1970). Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 569—592.
23. *Hover-Granath V. C., Papike J. J. and Labotka T. C.* (1983). The Notch Peak contact metamorphic aureole, Utah: Petrology of the Big Horse limestone member of the Orr Formation. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 94, 889—906.
24. *Labotka T. C., White C. E., and Papike J. J.* (1984). The evolution of water in the contact-metamorphic aureole of the Duluth Complex, northeastern Minnesota. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 95, 788—804.
25. *McDowell S. D., and Elders W. A.* (1983). Allogenic layer silicate minerals in borehole Elmore 1, Salton Sea geothermal field, California. *Amer. Mineral.* 68, 1146—1159.
26. *Muffler L. J. P. and White D. E.* (1969). Active metamorphism of Upper Cretaceous sediments in the Salton Sea geothermal field and the Salton Trough, southeastern California. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 80, 157—182.
27. *Nabelek P. I., Labotka T. C., O'Neil J. R. and Papike J. J.* (1984). Contrasting fluid/rock interaction between the Notch Peak granitic intrusion and argillites and limestones in western Utah: Evidence from stable isotopes and phase assemblages. *Contrib. Mineral. Petrol.* 86, 25—34.
28. *Norton D. L. and Knight J.* (1977). Transport phenomena in hydrothermal systems: Cooling plutons. *Amer. J. Sci.* 277, 937—981.
29. *Norton D. L. and Taylor H. P., Jr.* (1979). Quantitative simulation of the hydrothermal systems of crystallizing magmas on the basis of transport theory and oxygen isotope data: An analysis of the Skaergaard intrusion. *J. Petrol.* 20, 421—486.
30. *Prigogine I. and Defay R.* (1954). *Chemical Thermodynamics*. Longman, London.
31. *Rice J. M., and Ferry J. M.* (1982). Buffering, infiltration, and the control of intensive variables during metamorphism, in *Characterization of Meta-*

- morphism through Mineral Equilibria, edited by J. M. Ferry, pp. 263—326. Mineral. Soc. Amer., Washington, DC.
32. *Rumble D.* (1982). Stable isotope fractionation during metamorphic devolatilization reactions, in *Characterization of Metamorphism through Mineral Equilibria*, edited by J. M. Ferry, pp. 327—354. Mineral. Soc. Amer., Washington, DC.
 33. *Rumble D., Ferry J. M., Hoering T. C., and Boucot A. J.* (1982). Fluid flow during metamorphism at the Beaver Brook fossil locality, New Hampshire. *Amer. J. Sci.* 282, 886—919.
 34. *Schiffman P., Elders W. A., Williams A. E., McDowell S. D., and Bird D. K.* (1984). Active metasomatism in the Cerro Prieto geothermal system, Baja California, Mexico: A telescoped low-pressure, low-temperature metamorphic facies series. *Geology* 12, 12—15.
 35. *Spear F. S.* (1984). Contrasting P — T paths of Barrovian and Buchan metamorphism, central New England. *Trans. Amer. Geophys. Union*, 65, 1148.
 36. *Spear F. S. and Selverstone J.* (1983). Quantitative P — T paths from zoned minerals: Theory and tectonic applications. *Contrib. Mineral. Petrol.* 83, 348—357.
 37. *Taylor H. P., Jr.* (1977). Water/rock interactions and the origin of H_2O in granitic batholiths. *J. Geol. Soc. London* 133, 509—558.
 38. *Thompson A. B. and England P. C.* (1984). Pressure-temperature-time paths of regional metamorphism, Part II. Their inference and interpretation using mineral assemblages in metamorphic rocks. *J. Petrol.* 25, 929—955.
 39. *Thompson J. B., Jr.* (1982a). Composition space: An algebraic and geometric approach, in *Characterization of Metamorphism through Mineral Equilibria*, edited by J. M. Ferry, pp. 1—32. Mineral. Soc. Amer., Washington, DC.
 40. *Thompson J. B., Jr.* (1982b). Reaction space: An algebraic and geometric approach, in *Characterization of Metamorphism through Mineral Equilibria*, edited by J. M. Ferry, pp. 33—52. Mineral. Soc. Amer., Washington, DC.
 41. *Thompson J. B., Jr., Laird J. and Thompson A. B.* (1982). Reactions in amphibolite, greenschist and blueschist. *J. Petrol.* 23, 1—27.
 42. *Tracy R. J., Rye D. M., Hewitt D. A. and Schiffries C. M.* (1983). Petrologic and stable-isotopic studies of fluid-rock interactions, south-central Connecticut. I. The role of infiltration in producing reaction assemblages in impure marbles. *Amer. J. Sci.* 283A, 589—616.
 43. *Turner F. J.* (1981). *Metamorphic Petrology*. Mineralogical, Field, and Tectonic Aspects. McGraw-Hill, New York.
 44. *Walther J. V. and Orville P. M.* (1982). Volatile production and transport in regional metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 79, 252—257.
 45. *Walther J. V. and Wood B. J.* (1984). Rate and mechanism in prograde metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 88, 246—259.

Флюидный поток при метаморфизме и взаимодействие флюидов с породой

Б. Дж. Вуд и Дж. В. Уолтер

Введение

Традиционный подход к изучению метаморфизма заключается в исследовании минеральных реакций, происходящих вследствие изменения только давления и температуры. Несмотря на потерю громадных объемов флюида при прогрессивном метаморфизме, в масштабе шлифа породы нередко рассматриваются как системы, способные буферировать химические потенциалы μ всех компонентов, т. е. как по существу закрытые. Помимо простоты этой модели, существует несколько важных причин, чтобы принять ее. Во-первых, наблюдения показывают, что метаосадки сохраняют изначальные резкие различия в составе даже в условиях амфиболитовой фации [5]. Во-вторых, метаморфогенным ассоциациям обычно свойственна низкая вариантность (что свидетельствует о внутренне буферизуемых потенциалах μ). Наконец, метасоматические изменения и контролируемые внешними факторами активности обыкновенно приводят к образованию простых моно- или биминеральных зон наподобие скарнов или жил [34, 3, 32]. Такие зоны возникают в контактах переслаивающихся метапелитов и карбонатов, но необычны для смешанных толщ песчано-глинистого состава.

Эти общие положения используются в большей части петрологической литературы, рассматривающей флюидную фазу в качестве побочного продукта метаморфизма, возникающего в буферных условиях в результате реакций, приводящих к наибольшим изменениям минерального состава в изобарических инвариантных точках [18]. Однако последними детальными петрографическими и изотопными исследованиями метаморфизованных карбонатных пород [11, статья Ферри в данной книге, 31 и 17] было показано, что в прогрессивном метаморфизме некоторых литологических серий флюидная фаза играет гораздо более активную роль, чем считалось раньше. И по фазовым равновесиям, и по данным изотопии этими работами было

Wood B. J. Department of Geological Sciences, Northwestern University, Evanston, Illinois 60201 U.S.A. *Walther J. V.* Department of Geological Sciences, Northwestern University, Evanston, Illinois 60201 U.S.A.

установлено, что в зеленосланцевой и амфиболитовой фациях сквозь толщу пород фильтруется количество воды, в 1—5 раз превышающее объем породы. Это объемы, которые выделились из породы в результате реакций, и, следовательно, они представляют собой нижний предел количества воды, действительно прошедшего сквозь эти активные системы. Поскольку прогрессивные реакции в карбонатных системах зависят от отношения H_2O/CO_2 во флюидной фазе, а сами карбонатные породы генерируют только CO_2 , то вполне возможно, что наблюдаемые реакции зависят от инфильтрации H_2O при постоянной температуре, а не от повышения температуры при постоянном составе. Таким образом, этот флюид может быть не пассивным, а активным агентом прогрессивных изменений, стимулирующим реакцию и повышающим скорости установления равновесия в зависимости от специфики переноса [40].

К настоящему времени высокие значения отношения флюид/порода надежно определены только для метакарбонатных толщ, и чрезвычайно трудно оценить их значение для метаморфического процесса в целом. Однако если сам факт взаимодействия больших объемов флюида с самыми обычными глинистыми и песчаными толщами отчетливо установлен, то источники этого флюида и физические процессы, сопутствующие его переносу, требуют еще детального исследования. К сожалению, главной составляющей флюида при прогрессивном метаморфизме является вода, а пелиты тоже выделяют богатый водой флюид. Следовательно, влияние флюида, попавшего извне, установить трудно, хотя Ферри [12] располагает некоторыми данными относительно привноса H_2O на изограде биотита в районе Уотервилл — Вассальборо на юго-востоке штата Мэн, США. Одной из целей данной статьи является рассмотрение метапелитовых равновесий и минеральных фаз, чувствительных к взаимодействию флюид — порода. Это дает основу для оценки степени такого взаимодействия в обычных метаосадочных породах. Предполагая высокие значения отношения флюид/порода для областей метаморфизма, Этеридж и др. [8] высказали мысль, что выделившийся при метаморфических реакциях флюид конвективно циркулирует в метаморфизируемой толще, многократно взаимодействуя с каждым единичным объемом породы. Хотя такое поведение флюида было установлено внутри и вокруг гипабиссальных интрузий [15], для глубоких уровней коры такой механизм доказать трудно. Действительно, Магарич и Тейлор [22] показали, что в батолите Берегового хребта в Британской Колумбии циркуляция глубоких уровней не достигала. Основная цель этой статьи — рассмотреть возможность конвекции флюида при региональном метаморфизме и показать обстоятельства, при которых она может происходить.

Выделение и перенос флюида

При прогрессивном метаморфизме вследствие реакций дегидратации и декарбонатизации при высоких давлениях и температуре выделяется около двух молей флюида на 1 кг пелита [39], эквивалентных приблизительно $130 \text{ см}^3/\text{л}$. По законам физики этот флюид вследствие своей малой плотности должен подниматься вверх, однако если имеется система сообщающихся пор или трещин, он может охлаждаться на земной поверхности и возвращаться на глубину (рис. 1, *a*), продолжая циркулировать до тех пор, пока температурный градиент не снизится настолько, что глубинные флюиды перестанут подниматься. Поскольку породы почти вдвое тяжелее флюидов $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, непременным условием, при котором флюид может конвектировать

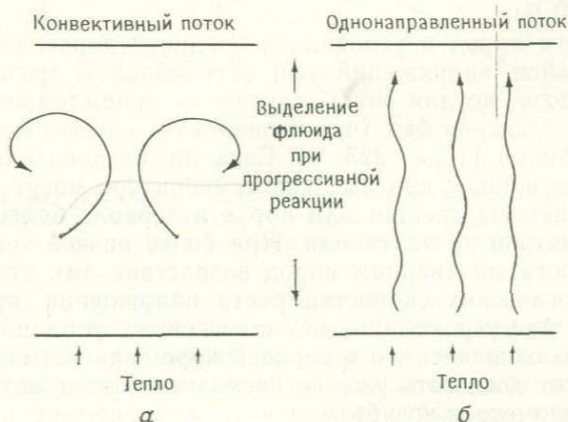


Рис. 1. Две схемы флюидного потока при метаморфизме. *a* — породы достаточно прочны, чтобы сохранять в открытом состоянии систему сообщающихся пор и трещин, по которым может циркулировать флюид; *б* — поры сжаты настолько, что давление флюида равно литостатическому давлению. Флюидный поток может распространяться только в направлении земной поверхности.

вать, является достаточная прочность пород, позволяющая существовать градиенту гидростатического давления в системе сообщающихся пор и путей миграции флюида. Порода, следовательно, должна выдерживать разницу между более низким гидростатическим давлением флюида в ее порах и более высоким литостатическим давлением, производимым вышележащей колонной пород. Если порода недостаточно прочна, чтобы удерживать эти поры в открытом состоянии, они будут смыкаться до тех пор, пока флюид не будет сжат до литостатического

давления. В этот момент конвекция должна прекратиться, и поток сможет происходить лишь по направлению к поверхности, как показано на рис. 1, б.

Градиенты гидростатического и литостатического давлений выражаются соответственно

$$\frac{dP_h}{dz} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} g = 100 \text{ бар/км}, \quad (1a)$$

$$\frac{dP_l}{dz} = \rho_{\text{порода}} g = 280 \text{ бар/км}. \quad (1б)$$

Следовательно, чтобы сохранить гидростатический градиент, необходимый для конвекции, при увеличении глубины на 1 км порода должна выдерживать дополнительное раздавливающее усилие в 180 бар.

Прочности пород в условиях флюидного давления и скорости нарастания напряжений при региональном метаморфизме известны плохо, но для 500 °С считаются приемлемыми величины порядка десятков бар (что эквивалентно нескольким сотням метров глубины) [16, с. 223; 9]. Едва ли, следовательно, метаморфические породы при высокой температуре могут сохранять открытые системы трещин или пор в интервале более нескольких сотен метров по вертикали. При более низкой температуре прочность богатых кварцем пород возрастает, так что для создания геологических скоростей роста напряжения при 200 °С требуются дифференциальные стрессовые усилия порядка 300 бар. Это означает, что в верхней коре зона возможной конвекции может достигать уже не нескольких сотен метров, а нескольких километров вглубь.

На рис. 2 показано измеренное на различных глубинах давление флюида в приповерхностных осадочных породах побережья Мексиканского залива на территории США. Как видно на графике, давление флюидов растет в соответствии с градиентом гидростатического давления вплоть до глубины 3 км. На больших глубинах вследствие смыкания системы сообщающихся пор градиент флюидного давления увеличивается вплоть до глубины 5,5 км, где флюидное давление сравнивается с литостатическим. В таком случае конвективный поток возможен лишь в интервале глубин, где градиент флюидного давления совпадает с гидростатическим, т. е. 0—3 км. В этом интервале глубин отношения флюид/порода могут достигать больших величин, особенно если конвекция стимулируется наличием интрузии [27]. Ниже 3 км конвекция флюида прекращается и становится возможным только «однонаправленный» поток (рис. 1, б) в сторону земной поверхности.

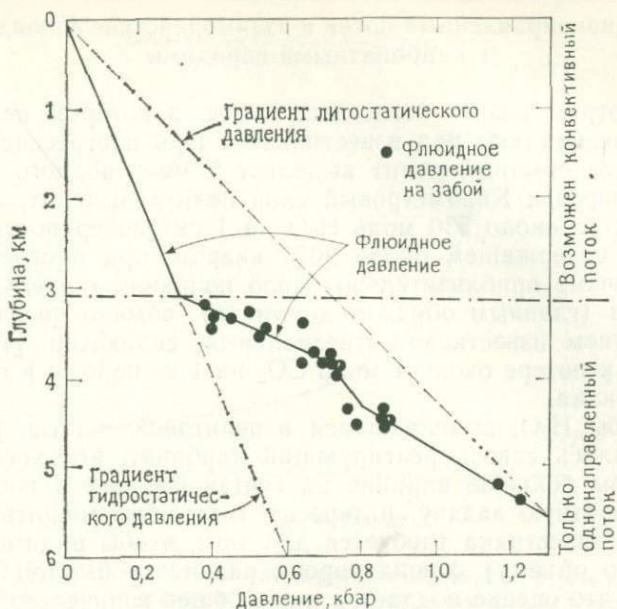


Рис. 2. Флюидное давление в бассейне осадконакопления в зависимости от глубины [19]. Примечателен перелом от гидростатического флюидного давления к литостатическому и его значение для конвекции.

Глубина, на которой происходит переход от гидростатического давления к литостатическому, для разных осадочных бассейнов значительно варьирует, но обычно она меньше 6 км [29]. Поскольку все метаосадочные породы проходили стадию литификации и диагенеза на пути к метаморфизму, глубины перехода флюидного давления от гидростатического к литостатическому на прогрессивном этапе должны быть близки к наблюдаемым в современных осадочных бассейнах. Учитывая, что региональный метаморфизм почти всегда происходит при давлении свыше 1700 бар (6 км), нельзя не прийти к выводу, что флюидный поток при этом должен быть однонаправленным. Наблюдения Энгельдера [7] над растворением кальцита под давлением в предгорных складчатых и сбросовых поясах подтверждают наши заключения. Он обнаружил значительное выщелачивание при циркуляции метеорных вод до глубины 1 км, но не нашел признаков циркуляции на больших глубинах.

Исходя из того, что конвекция невозможна и что флюид, выделившийся при метаморфизме, только однажды проходит сквозь перекрывающую толщу пород, интересно исследовать влияние этого «внешнего» флюида на породы, с которыми он взаимодействует на своем пути.

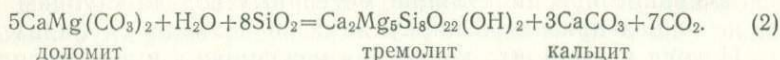
Однонаправленный поток и взаимодействие флюида с карбонатными породами

Рассмотрим разрез осадочных пород, в котором пелитовые осадки преобладают над известняками. При прогрессивном метаморфизме обычный пелит выделяет 2 моль водного флюида на 1 кг породы. Километровый слой пелита выделит, следовательно, всего около 530 моль H_2O на 1 см^2 поверхности. В известняке, содержащем около 30% кварца, при прогрессивном метаморфизме приблизительно около половины общего объема карбоната (главным образом доломита) обычно реагирует с образованием известково-магнезиальных силикатов [14]. Это приводит к потере около 4 моль CO_2 на 1 кг породы в процессе метаморфизма.

Если бы H_2O , выделившаяся в пелитовой части разреза, просачивалась сквозь реагирующий карбонат, это несомненно оказало бы большое влияние на состав флюида в последнем. Решая обратную задачу, интересно было бы оценить, какая мощность известняка требуется для того, чтобы видимое отношение (по объему) флюид/порода равнялось бы 1,0. Следует заметить, что оценке поддается лишь общее количество флюида и что эта процедура требует допущения равновесия между общим объемом флюида и породой.

Объем 530 моль H_2O на 1 см^2 представляет собой колонну около 110 м высотой. Следовательно, отношение H_2O : карбонат (по объему), равное 1,0, даст 110 м известняка на 1 км пелита или около 10% известняков в разрезе. Мольная доля CO_2 в полученном флюиде будет составлять около 0,17 (рис. 3). На рис. 3 показана приблизительная зависимость между отношением флюид/порода, составом флюида и долей известняка в разрезе. Хотя количество карбонатных пород в метаморфических толщах весьма различно, величина порядка 5—10% при соответствующем отношении флюид/порода 1,0—2,0 и X_{CO_2} 0,1—0,17, по-видимому, достаточно хорошо согласуется с имеющимися петрологическими данными [31].

Помимо поставки H_2O в реагирующие карбонаты, подвергающаяся дегидратации толща пелитов может выделять еще некоторое количество $SiO_{2(водн)}$, которое поглощается при реакциях гидратации — карбонатизации типа



Вообще реакции такого типа главным образом происходят вблизи контактов карбонатных и силикатных прослоев, поскольку карбонат связывает SiO_2 , а добавка CO_2 резко понижает растворимость SiO_2 в водно-углекислом флюиде [39]. Такое по-



Рис. 3. Влияние объемной доли известняка в осадочном разрезе на максимальные наблюдаемые величины X_{CO_2} во флюиде и отношение флюид/порода.

ведение в отношении поглощения SiO_2 наблюдалось Уолтером [37] вблизи контакта кварцевых жил с метакarbonатной толщей.

Подводя итог данному обсуждению, можно заключить, что, по-видимому, отношения флюид/порода и метасоматические изменения, наблюдаемые в карбонатных толщах, можно объяснить на основе однонаправленной модели флюидного потока при условии, что карбонаты составляют менее 10% разреза. Теперь следует рассмотреть, как такая модель работает в толщах с преобладанием пелитов.

Модель однонаправленного потока и взаимодействия флюида с пелитами

Фазовые равновесия и изотопные отношения в пелитовых породах, как уже отмечалось, нечувствительны к отношению флюид/порода, потому что главные составляющие флюида, выделяющегося при метаморфизме, близки к равновесию с метапелитами. Однако мы покажем, что даже при однонаправленном потоке в «обычных» метаморфических толщах метапелиты могут фиксировать отношения флюид/порода порядка 6:1.

Начнем с рассмотрения значения расчетов отношения флюид/порода. Легко можно выделить два возможных конечных члена отношения флюид/порода. Если порода сама производит весь флюид, участвующий в ее метаморфизме, отношение внеш-

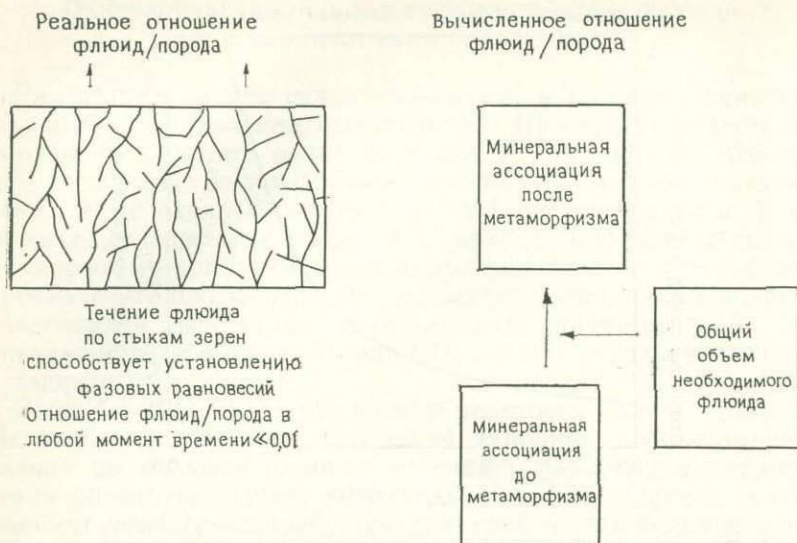


Рис. 4. Сравнение реального отношения флюид/порода в некоторый момент времени (слева) и отношения флюид/порода, вычисленного по минеральным равновесиям (справа). Примечательно, что расчет по некоторым равновесиям для главных типов пород дает очень большие кажущиеся отношения флюид/порода даже без учета флюида из внешних по отношению к метаморфической толще источников (см. текст).

ний флюид/порода равно нулю. Однако каждая отдельная порода подвергается преобразованиям в составе метаморфической толщи, выделяющей флюид на километры во всех направлениях. Если порода приходит в равновесие в миллиметровом или сантиметровом масштабе со всем проходящим сквозь нее флюидом, то отношение флюид/порода приближается к бесконечности. Другими словами, если весь флюид, выходящий из верхней части разреза, уравновесился на своем пути с каждым миллиметром мощности породы, то эти тонкие элементы породы могут зафиксировать отношения флюид/порода, близкие к бесконечности. По общему определению, однако, соотношение между интегрированным по времени расчетным отношением флюид/порода и реальным отношением флюид/порода в данный момент таково, как показано на рис. 4. В большинстве случаев это отношение на данный момент должно быть гораздо меньше 0,01, но первая величина в зависимости от использованного для расчета равновесия может быть довольно значительной. Поскольку наблюдаются только интегральные эффекты, расчетное отношение флюид/порода в большой степени определяется методом расчета и сильно зависит от действительных объемов

равновесия. Не будучи совершенно бессмысленными, интегральные отношения флюид/порода не должны приводить к физически нереальным выводам относительно природы метаморфического процесса. В качестве примера высокого отношения флюид/порода в пелитах рассмотрим отложение кварца.

Пусть толща насыщенных кварцем пелитовых осадков мощностью 6—10 км подвергается метаморфизму при геотермиче-

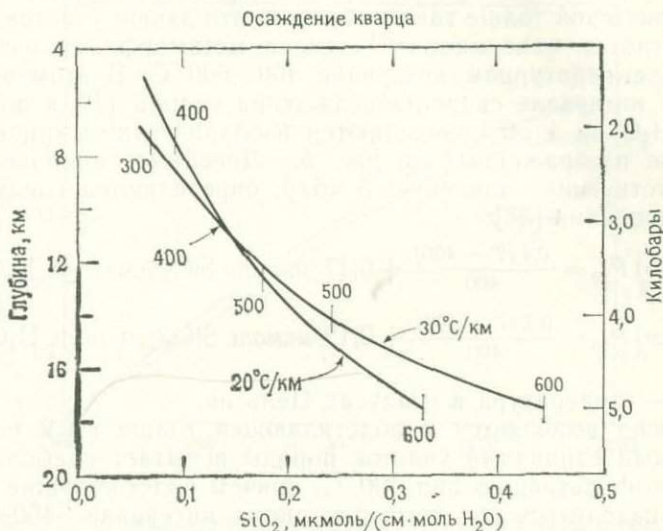


Рис. 5. Осаждение кварца, сопровождающее подъем H₂O вдоль двух «типичных» метаморфических геотерм (20°C/км и 30°C/км). Единицы по оси абсцисс — микромоли SiO₂ на 1 см по вертикали в толще на моль просачиваемой воды.

ском градиенте 20—30°C/км. Градиенты давления и температуры составляют приблизительно 0,0028 бар/см и 0,0002—0,0003°C/см соответственно. Сквозь эту толщу вверх просачивается насыщенный SiO₂ флюид, и вследствие понижения растворимости SiO₂ с падением давления и температуры [38] по мере подъема флюида из него будет осаждаться кварц. Для любой точки этой толщи можно рассчитать количество кремнезема, выделившегося на 1 см расстояния по вертикали на моль протекающего флюида при допущении, что равновесие достигнуто. Результат такого расчета показан на рис. 5 в микромолях SiO₂ на 1 см по вертикали на моль H₂O. Можно видеть, что разница между градиентами в 20 и 30°C/км весьма мала и что осаждение из моля H₂O увеличивается с повышением температуры. Хотя для удобства расчет начинался для 5 кбар и 600°C

(рис. 5), начальная точка мало влияет на количество SiO_2 , осажденного при более низкой температуре.

Для того чтобы из скорости осаждения вывести реальное отношение флюид/порода, нам требуется модель метаморфического процесса. В качестве иллюстрации возьмем разрез с преобладанием пелитов с температурными градиентами $20^\circ\text{C}/\text{км}$ и $30^\circ\text{C}/\text{км}$. Рассмотрим его в изобарических, а не в полибарических условиях, и примем, что изотермы поднимаются по метаморфической толще таким образом, что любой участок породы подвергается максимальной степени метаморфизма изобарически в температурном интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$. В этом температурном интервале скорости осаждения кварца (P) в породе на моль H_2O на 1 см определяются изобарическими кривыми наподобие изображенных на рис. 5. Линейные аппроксимации, соответствующие давлению 5 кбар, определяются следующими соотношениями [38]:

$$(30^\circ\text{C}/\text{км}) P_{30} = \frac{0,4(T-400)}{400} + 0,17 \text{ мкмоль } \text{SiO}_2/(\text{см} \cdot \text{моль } \text{H}_2\text{O}), \quad (2a)$$

$$(20^\circ\text{C}/\text{км}) P_{20} = \frac{0,3(T-400)}{400} + 0,12 \text{ мкмоль } \text{SiO}_2/(\text{см} \cdot \text{моль } \text{H}_2\text{O}), \quad (2b)$$

где T — температура в градусах Цельсия.

Флюид выделяется в подстилающей толще (≈ 2 моль/кг), и каждый единичный участок породы испытывает наиболее сильную его фильтрацию при 400°C , причем подстилающие породы будут находиться в температурном интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$. Когда температура возрастет до 600°C , поток флюида ($df_{\text{H}_2\text{O}}/dt$) иссякнет. Таким образом, для породы, прошедшей изотерму 400°C , имеем

$$\frac{df_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \frac{2F}{\tau} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \text{ моль } \text{H}_2\text{O}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}), \quad (3)$$

где F — общее количество флюида, выделенного подстилающей колонной породы в температурном интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$, а τ — общее время нагрева породы от 400 до 600°C . Если выделение флюида при реакции линейно зависит от температуры, то $(T-400)/400$ равно $t/2\tau$, и, подставляя (2a) в (3), получаем для $30^\circ\text{C}/\text{км}$:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2F}{\tau} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \left| \frac{0,4t}{2\tau} + 0,17 \right| \text{ мкмоль } \text{SiO}_2/(\text{см}^3 \cdot \text{с}).$$

Подобное же уравнение можно получить для геотермического градиента $20^\circ\text{C}/\text{км}$. Интегрирование за интересующий интервал времени дает возможность получить общую массу отложившегося кремнезема на 1 см^3 породы. Эти результаты отражены

на диаграмме рис. 6 и показывают, что при максимальной температуре около 500°C в каждом 1 см^3 породы должно отложиться около 600 мкмоль кварца. По объему это количество чрезвычайно мало, лишь около 1,3% объема породы, и его было бы незаметно, если бы кварц не слагал непрерывных прожилков, как это обычно имеет место. Однако для отношения флюид/порода это количество кварца играет большую роль. По-

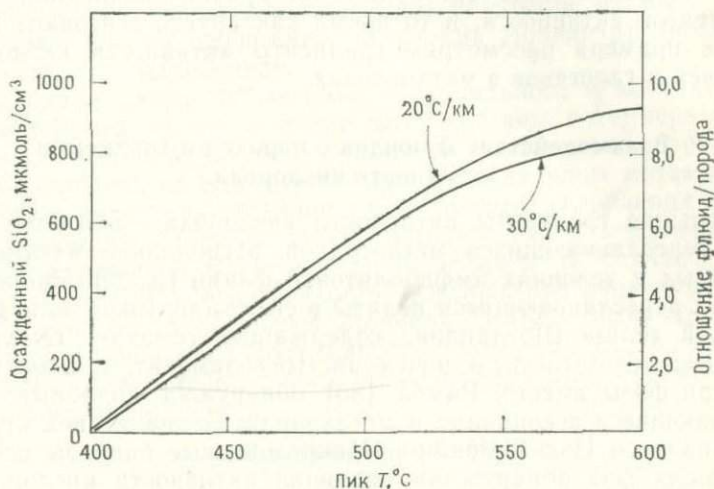


Рис. 6. Количество осадочного SiO_2 и расчетные отношения флюид/порода для отдельных типов пород при метаморфизме толщи пелитов мощностью 6—10 км при геотермических градиентах 20 $^{\circ}\text{C}/\text{км}$ и 30 $^{\circ}\text{C}/\text{км}$. Флюидный поток «однонаправленного» типа. Примечательно, что в тонкой пелитовой пачке могут быть достигнуты высокие отношения флюид/порода без какого бы то ни было внешнего источника флюида.

сколько раствор SiO_2 в H_2O при 500°C может иметь моляльность порядка 0,1, каждый 1 см^3 флюида содержит 10^{-4} моль или 100 мкмоль SiO_2 . Добавление 600 мкмоль SiO_2 на 1 см^3 породы, как однозначно показывает обычный метод расчета, дает соотношение флюид/порода 6:1. Это является простым следствием однонаправленного потока в насыщенном кварцем пелитовом разрезе и не требует никакого внешнего флюида или конвекции внутри метаморфической толщи. Даже если каждый единичный участок породы даст меньше 1 объема флюида на объем породы, однонаправленный поток этого флюида в равновесных условиях должен дать большую величину отношения флюид/порода по кварцевому равновесию.

Аналогичным образом может быть рассмотрена любая фаза, которая, подобно кварцу, растворяется во флюиде конгруэнтно.

Большинство фаз, однако, растворяются инкогруэнтно, и для проведения подобного рода расчетов требуют введения особых ограничений по составу. Тем не менее полезно было бы рассчитать влияние переменных отношений флюид/порода на градиенты состава или активности в метаморфических породах. Это не только дает основу для расчета приближенных отношений флюид/порода в регионах, где отчетливо проявлен метасоматизм, но также облегчает понимание причин сохранения одних градиентов активности, в то время как другие исчезают. В качестве примера рассмотрим градиенты активности кислорода, щелочей и галогенов в метапелитах.

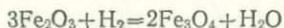
Взаимодействие флюидов с породой и градиенты активности кислорода

Большие градиенты активности кислорода — обычное свойство переслаивающихся метаосадков, регионально метаморфизованных в условиях амфиболитовой фации [5, 30]. Чиннер [5] описал переслаивающиеся пелиты в силлиманитовой зоне Дальредской толщи Шотландии, содержащие гематит, гематит + магнетит, магнетит + почти чистый ильменит, и иногда все эти три фазы вместе. Рамбл [30] обнаружил подобные переслаивающиеся ассоциации в метакварцитах кианитовой ступени из западного Нью-Гэмпшира. Микросондовые анализы сосуществующих фаз обнаружили различия активности кислорода в пределах шлифа, достигающие 4 порядков [30]. Оба автора пришли к заключению, что высокие градиенты фугитивности кислорода можно объяснить только его инертностью, неподвижностью при региональном метаморфизме в обоих этих участках. Они полагают, что отношения Fe^{2+}/Fe^{3+} в этих породах были унаследованы от осадочных отложений и при прогрессивном метаморфизме претерпели очень мало изменений или не изменились совсем.

В противоположность этим наблюдениям в областях регионального метаморфизма при контактовом метаморфизме часто происходит значительное восстановление оксидов, содержащих Fe^{3+} , в оксиды двухвалентного железа и силикаты. Чиннер [5] обнаружил, что гематит и магнетит регионально-метаморфических пород в районе Глен-Клова при попадании последних в ореолы интрузивов Лохнагар и Глен-Долл восстанавливаются с образованием силикатов Fe^{2+} и герцинитовой шпинели. Подобные же явления можно наблюдать и в ореоле диоритов Комри [33; Вуд, неопубликованные наблюдения] и в провесах кровли батолита Сьерра-Невада [2]. Петрографические данные заставляют прийти к заключению, что эти контактовые ореолы были «открытыми» по отношению к кислороду и что фугитив-

ность кислорода, зафиксированная ныне в породах, связана с флюидом, отделившимся от интрузий или иного происхождения. Исследования стабильных изотопов в контактовых ореолах свидетельствуют также о значительном обмене кислородом с внешним флюидом [15]. Любопытно отметить, что, несмотря на мощные флюидные потоки, свойственные региональному метаморфизму (тысячи молей на 1 см^2), не наблюдается никакого влияния их на оксиды, в то время как внедрение магмы в почти безводные породы (например, интрузива Лохнагар) привело к очень сильным изменениям.

Различия между процессами регионального и контактового метаморфизма частично могут быть связаны с температурной конвекцией и циркуляцией флюида в контактовых ореолах и однонаправленным его потоком при региональном метаморфизме. Более простое объяснение, не требующее углубления в природу флюидного потока, можно, однако, найти в минералогическом выражении фугитивности кислорода. В случае таких интрузий, как Лохнагар и Комри, исчезновение рудных оксидов и образование почти чистой шпинели FeAl_2O_4 означает, что внешний флюид имел фугитивность кислорода f_{O_2} , близкую к таковой вюстит-магнетитового (WM) буфера [35]. Рассмотрение таких равновесий, как



и



позволяет рассчитать отношения флюид/порода, необходимые для восстановления гематита в магнетит во флюидах состава $\text{H}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}-\text{O}$ соответственно. Эти расчеты показаны на рис. 7 для чистого флюида $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ и насыщенного графитом флюида. Фугитивность и коэффициенты активности компонентов флюида были рассчитаны с помощью программы МРК Флауэrsa [13] для условий 5 кбар и 500°C . Рассматривая породу, содержащую около 5% по объему гематита, из рис. 7 можно видеть, что флюид состава $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ при f_{O_2} на 1—2 порядка выше буфера WM легко восстановит весь гематит в магнетит при отношении флюид/порода от 0,1 до 1,0. Насыщенные графитом флюиды являются еще более эффективными восстановителями и для полного восстановления гематита в магнетит требуют на 2 порядка более низкого отношения флюид/порода, поскольку во флюиде состава $\text{C}-\text{H}-\text{O}$ преобладает CH_4 , а 1 моль CH_4 может восстановить 12 моль гематита. Однако окисление магнетита в гематит крайне затруднено из-за малых количеств H_2 , которые могут быть выделены в любом флюиде в пределах поля устойчивости гематита. Например, повышение

окислительного потенциала на 1 порядок выше границы гематит — магнетит (рис. 7) требует увеличения отношения флюид/порода на 4 порядка. Поэтому качественно можно считать, что магнетит совершенно нечувствителен к воздействию флюида с высокой f_{O_2} , тогда как гематит весьма охотно восстанавливается в условиях, где устойчива герцинитовая шпинель.

Восстановление гематита (в породе с 5% гематита)

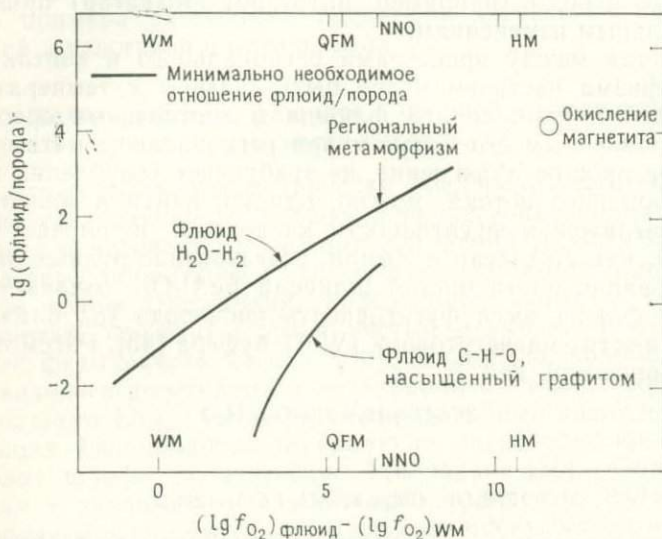


Рис. 7. Отношения флюид/порода, необходимые для восстановления гематита в магнетит в поле устойчивости последнего. Примечательно, что гематит легко восстанавливается при низкой f_{O_2} , особенно в насыщенных графитом флюидах, но магнетит очень трудно окислить в поле устойчивости гематита.

Таким образом, оказывается, что небольшие количества относительно восстановительного флюида могут вызвать существенные изменения, наблюдаемые во многих контактовых ореолах. То, что эти флюиды имеют восстановительный характер, подтверждается образованием оксидов и силикатов двухвалентного железа.

В противоположность локально проявленной в пределах термальных ореолов активности кислорода при региональном метаморфизме флюиды, просачивающиеся сквозь толщи пород, отражают средние содержания карбонатов, пелитов и псаммитов в разрезе с соответственно средней f_{O_2} . При региональном метаморфизме пелитов, судя по имеющимся данным [5, 30], можно ожидать условий средней активности кислорода, близкой

NNO¹. В таких условиях гематит будет очень устойчив к восстановлению, даже если средний флюид насыщен графитом. Магнетит в этом случае не может быть окислен. Из рис. 7 видно, что в породе, содержащей 5% по объему оксида, для полного восстановления гематита флюидом в условиях, близких к NNO, требуется отношение флюид/порода порядка 5—110. Поскольку расчетное отношение флюид/порода не строго соответствует реальным равновесиям флюида с породой (рис. 4), неясно, достигаются ли эти отношения при обычном региональном метаморфизме. Очевидно, однако, что в процессе регионального метаморфизма гематитсодержащие породы не приходят к равновесию с большими объемами внешнего флюида, если принять его окислительный потенциал близким к условиям NNO.

Итак, восстановление гематита в глубинных контактовых ореолах, как в случае интрузива Лохнагар, требует привлечения более чем 1 объема внешнего флюида на объем породы. Сохранение больших градиентов активности в переслаивающихся регионально-метаморфизованных пелитах лишь ограничивает отношения флюид/порода величинами менее 10². Следовательно, разница в «инертном» и «подвижном» поведении кислорода в региональном и контактовом метаморфизме может быть объяснена главным образом различиями в f_{O_2} просачивающегося флюида. При этом отношения флюид/порода не обязательно должны быть большими.

Градиенты активности компонентов в слюдяных породах

Слюды принимают участие в большом числе прогрессивных и ретроградных метаморфических реакций. Поэтому они оказывают значительное влияние на природу флюидных фаз, сопровождающих эти превращения. Помимо различий в отношениях Al/Si и Fe²⁺/Fe³⁺, в этих минералах обнаруживаются существенные вариации содержания легко замещающихся катионов Na⁺ и K⁺ и анионов OH⁻, F⁻ и Cl⁻. Отношения Na/K, F/OH и Cl/OH зависят от состава как флюида, так и твердых фаз, а также от температуры [21, 23]. Однако, поскольку эти компоненты легко обмениваются, наличие или отсутствие градиентов их активностей ограничивает фиксацию слюдыстыми породами отношений флюид/порода.

Детальное исследование флюидных включений в метаморфических и пегматитовых породах показывает, что флюиды, сопровождающие метаморфический и гидротермальный процессы, имеют умеренную соленость с содержанием NaCl около 5% по массе [28]. Как ди-, так и триоктаэдрические слюды, однако,

¹ Буфер Ni—NiO. — Прим. перев.

обладают низким сродством к Cl^- , и данные последних исследований [26, 36] показывают, что при данном составе флюидов триоктаэдрические слюды едва ли содержат более чем 500 млн^{-1} Cl^- . Таким образом, порода, содержащая 10% триоктаэдрической слюды, должна содержать около 0,14 г Cl на 1000 см^3 и сосуществовать с флюидом, содержащим около 30 г Cl на 1000 см^3 . В этих условиях величина отношения флюид/порода около 1:40 должна быть вполне достаточной для уничтожения всех градиентов активности Cl^- (рис. 8).



Рис. 8. Отношения флюид/порода, необходимые для устранения градиентов активности Na^+ , K^+ , F^- и Cl^- в породах, где эти вещества содержатся преимущественно в слюдах. Примечательно, что светлые слюды легче обогащаются натрием, чем калием (см. текст), а также что обычно наблюдаются градиенты активности щелочей.

Насколько нам известно, в метаморфических комплексах еще не проводилось детального изучения градиентов активности или концентрации Cl^- . Для таких исследований потребовалось бы рассмотрение влияния валового состава на отношение Cl/OH в триоктаэдрических слюдах. Согласно Муоцу [23], сродство между Cl^- и Fe^{2+} дает постоянный параметр активности хлорида при различных Fe/Mg , выражающийся как

$$C_{\text{Cl}} = -5,01 - 1,93X_{\text{Mg}} - \lg \left| \frac{X_{\text{Cl}}}{X_{\text{OH}}} \right|,$$

где $X_{\text{Mg}} = \text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$, а X_{Cl} и X_{OH} относятся к атомным долям соответствующих компонентов в гидроксильной позиции слюды. Наличие или отсутствие постоянной активности Cl^- , зафиксированной слюдами в переслаивающихся метаморфических породах, позволяет выявить минимальное или максимальное отношение флюид/порода в диапазоне 0,01—0,1. Это дает по-

тенциально важные ограничения на взаимодействие флюида и породы при метаморфизме.

В противоположность иону хлора ион фтора имеет выраженное сродство к слюде по сравнению с водным флюидом, а в слюдах железистым составам предпочитает магнезиальные. При постоянной активности фтора параметр активности [23] выражается как

$$C_F = 1,52 X_{Mg} + 0,42 X_{Ann} + 0,2 X_{Sid} - \lg \left| \frac{X_F}{X_{OH}} \right|, \quad (4)$$

где $X_{Mg} = X_{Mg}/(X_{Mg} + X_{Fe}^{2+})$. Сидерофиллитовый компонент X_{Sid} определяется соотношением $X_{Sid} = [(3 - Si/Al)/1,75][1 - X_{Mg}]$, а аннитовый компонент X_{Ann} — соотношением $X_{Ann} = 1 - (X_{Mg} + X_{Sid})$.

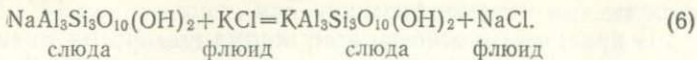
Из экспериментов по обмену $OH-F$ [24, 25] получено следующее соотношение между фугитивностями компонентов во флюиде и параметром активности фтора C_F :

$$\lg (f_{H_2O}/f_{HF}) = \frac{2100}{T} + C_F. \quad (5)$$

Гвидотти [20], рассмотрев содержания фтора в триоктаэдрических слюдах, вывел среднее его содержание около 0,3% по массе или $\frac{F}{F+OH} \approx 0,03$. Для равновесной с водным флюидом слюды с $X_{Mg} = 0,4$ и $X_{Ann} = 0,6$ при 500 °C уравнения (4) и (5) дают отношение f_{H_2O}/f_{HF} , равное 120 000. Уравнение состояния МРК, соответствующее данным давлению — объем — температура (PVT), для чистой HF дает коэффициенты фугитивности, близкие к таковым для чистой H_2O (Холлоуэй, личное сообщение). Поскольку HF должна быть очень сильно разбавлена, то для нее во флюиде H_2O-HF , по-видимому, необходимо принять большие коэффициенты активности (около 70) [41]. Сопоставление этих данных показывает, что биотит, содержащий около 0,3% по массе фтора, сосуществует с флюидом, содержащим менее 1 млн⁻¹ фтора. Следовательно, чтобы устранить градиенты активности в слюдястых породах, отношение флюид/порода должно превышать 1000:1 по объему (рис. 8). Этот вывод — сильное подкрепление мнения о том, что метаморфические слюды в общем сохраняют содержание фтора, свойственное первичному осадку и что фтор при метаморфизме ведет себя как инертный компонент [20]. Эта «инертность» не означает неспособности фтора к обмену между фазами, а свидетельствует лишь о жестких ограничениях баланса масс при устранении градиентов активности фтора.

Щелочи по способности к установлению нового равновесия с водными флюидами занимают промежуточное положение между фтором и хлором. Гюнтер и Ойгстер [21] получили термоди-

намические данные по обменным равновесиям типа



Эти данные позволяют рассчитать равновесные отношения NaCl/KCl во флюидах, сосуществующих с мусковит-парагонитовыми слюдами при высоких давлении и температуре. Принимая общую соленость метаморфического флюида порядка 5% по массе и содержание светлых слюд и щелочного полевого шпата в породе около 30%, можно рассчитать приближенное отношение флюид/порода, необходимое для выравнивания градиентов активности щелочей в метаосадках. Это делается с помощью константы равновесия уравнения (6)

$$K = \frac{a_{\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{слюда}} \cdot a_{\text{NaCl}}^{\text{флюид}}}{a_{\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{слюда}} \cdot a_{\text{KCl}}^{\text{флюид}}},$$

которая преобразуется в концентрацию при помощи соотношений активность — состав для слюды и флюидной фазы соответственно [4, 21]. Взяв обычный диапазон составов белой слюды ($K/(K+Na)$ от 0,8 до 1,0), можно рассчитать массу флюида с известным $K/(K+Na)$, который нужно ввести в систему, чтобы заставить все слюды прийти к одному и тому же составу (в пределах 1—2 мол. %). Поскольку обычные светлые слюды обогащены калием ($K/Na \geq 4$), а сосуществующие с ними флюиды — натрием, то отношения флюид/порода, требуемые для выравнивания активностей, зависят от относительной обогащенности инфильтрующегося через породу флюида калием или натрием. Из рис. 8 видно, что низкое отношение K/Na во флюиде затрудняет получение высококалиевых слюд. Так, если инфильтрующийся флюид привносит в породу калий, то для выравнивания градиентов активности в слюде требуется отношение флюид/порода около 3:1. Наоборот, если инфильтрующийся флюид привносит Na и выносит K , высокое отношение Na/K во флюиде позволяет завершить выравнивание при отношении флюид/порода около 0,3:1. Природа регионального метаморфизма такова, что по пути подъема высокотемпературного флюида в область более низких температур происходит обмен щелочами (рис. 1, б). Температурная зависимость константы равновесия реакции (6) приводит к тому, что по мере падения температуры при постоянном валовом составе слюда обогащается калием, а флюид — натрием. Следовательно, флюиды, поднимающиеся из высокотемпературных глубин в области низкой температуры, повышают калиевость слюд и для выравнивания градиентов активности требуют отношений флюид/порода около 3:1.

Метасоматические изменения, сопровождающиеся увеличением содержания натрия в слюдах, происходят тогда, когда

флюид движется из области низкой в сторону высокой температуры и вызывает, например, натровый метасоматоз, подобный тому, что наблюдается в геотермальных системах океанического дна. В этом случае требуются более низкие отношения флюид/порода (рис. 8).

Некоторые исследователи обнаружили в слюдах метапелитов как низкой [10], так и высокой [1] степени метаморфизма широкий диапазон отношений Na/K. Обычно принято считать [10, 20], что наблюдаемые вариации в содержании щелочей отражают величины, унаследованные от протолита, и при прогрессивном метаморфизме имеет место лишь небольшой щелочной метасоматоз. Расчеты, которые иллюстрирует рис. 8, показывают, что в тех случаях, когда имеются существенные градиенты активности щелочей, необходимы низкие отношения флюид/порода.

Заключение

Наблюдения над флюидным давлением в осадочных бассейнах показывают, что на глубинах 3—6 км оно превышает гидростатическое. Таким образом, ниже этих глубин флюид не может циркулировать конвективно, и выделившийся на глубине флюид может лишь подниматься в направлении земной поверхности однонаправленным потоком, как это изображено на рис. 1, б. Поскольку метаосадки высокой степени проходили те же стадии диагенеза и литификации, что и породы нынешних осадочных бассейнов, циркуляции флюида на глубинах регионального метаморфизма в общем происходить не может. Флюидный поток при региональном метаморфизме должен быть в целом однонаправленного типа. Наоборот, приповерхностные контактовые процессы могут сопровождаться циркуляцией, если по условиям глубинности прочность породы позволяет сохранять поры и трещины открытыми.

Применение модели однонаправленного потока к метаморфизму карбонатов и пелитов позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, отношения флюид/порода и составы флюида, наблюдаемые в метакарбонатах, могут быть легко достигнуты в метаморфической толще при содержании известняков в разрезе не более 5—10% по объему. Такое содержание известняков — не редкость в метаморфических толщах. Во-вторых, несмотря на малые объемы H_2O , выделяемые при прогрессивном метаморфизме пелитов ($\sim 50 \text{ см}^3$ на 380 см^3 породы), метапелиты в некоторых равновесиях фиксируют очень высокие значения отношения флюид/порода. На это указывает отложение кварца в системе с однонаправленным флюидным потоком. Исходя из равновесной кристаллизации при стандартном гео-

термическом градиенте, в регионально-метаморфической толще мощностью 6—10 км восходящим флюидным потоком в среднем пелите должно быть отложено около 1% кварца по объему. Это эквивалентно отношению флюид/порода 6:1 по объему, рассчитанному обычным способом. Таким образом, модель однонаправленного потока легко объясняет высокие отношения флюид/порода в породах, которые не производят больших количеств флюида и являются *доминирующими* в разрезе метаморфической толщи. Следует подчеркнуть, что эти высокие отношения флюид/порода создаются внутри относительно мало-мощной метаморфической толщи. Очевидно, что могут быть достигнуты еще более высокие значения, если, например, теряющий воду осадок пододвинут под метаморфическую толщу или происходит адвекция водонасыщенной магмы из нижележащей плиты или мантийного клина.

Изучение окислительно-восстановительных и обменных равновесий с участием слюд дает дополнительные средства ограничения отношений флюид/порода. Наблюдающееся в контактовых ореолах восстановление гематита [6] может быть вызвано низкими отношениями флюид/порода ($<1:1$) во флюидах состава как O—H, так и C—O—H. Наличие в регионально-метаморфических породах высоких градиентов активности кислорода не требует низких отношений флюид/порода. Магнетит исключительно мало чувствителен к окислению, а восстановление гематита в «средней» толще потребовало бы отношений флюид/порода порядка 10^2 . Следовательно, наличие высоких градиентов активности кислорода в областях регионального метаморфизма и их стирание в контактовых ореолах не требует малых отношений флюид/порода в первом случае и больших — во втором.

Слюды являются потенциальными индикаторами взаимодействия флюида с породой. Например, градиенты активности хлора в переслаивающихся породах полностью выравниваются при отношениях флюид/порода порядка 1:40, тогда как градиенты фтора сохраняются вплоть до отношений порядка $10^3:1$. Обмен щелочами между флюидом и породой обладает в этом плане промежуточной чувствительностью, градиенты щелочей выравниваются при отношениях флюид/порода порядка 0,3:1—3:1. Обычно наблюдаемые в переслаивающихся метаосадках высокие градиенты щелочей показывают, что отношения флюид/порода, судя по обмену щелочей, не достигают этих величин.

Благодарности

Финансовая поддержка частично обеспечивалась Национальным научным фондом (grants EAR 82-12502 и EAR 83-18905).

Литература

1. *Baltatzis E. and Wood B. J.* (1977). The occurrence of paragonite in chloritoid schists from Stonehaven, Scotland. *Mineral. Mag.* 41, 211—216.
2. *Best M. G. and Weiss L. E.* (1964). Mineralogical relations in some pelitic hornfels from the southern Sierra Nevada, California. *Amer. Mineral.* 49, 1240—1266.
3. *Burnham C. W.* (1959). Contact metamorphism of magnesian limestones at Crestmore, California. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 70, 879—920.
4. *Chatterjee N. D. and Froese E.* (1975). A thermodynamic study of the pseudobinary join muscovite-paragonite in the system $KAlSi_3O_5$ — $NaAlSi_3O_8$ — SiO_2 — H_2O . *Amer. Mineral.* 60, 985—993.
5. *Chinner G. A.* (1960). Pelitic gneisses with varying ferrous/ferric ratios from Glen Clova, Angus. *J. Petrol.* 1, 178—217.
6. *Chinner G. A.* (1962). Almandine in thermal aureoles. *J. Petrol.* 3, 316—340.
7. *Engelder T.* (1984). The role of pore water circulation during the deformation of foreland fold and thrust belts. *J. Geophys. Res.* 89, 4319—4326.
8. *Etheridge M. A., Wall V. J. and Vernon R. H.* (1983). The role of the fluid phase during regional metamorphism and deformation. *J. Metam. Geol.* 1, 205—226.
9. *Etheridge M. A., Wall V. J., Cox S. F. and Vernon R. H.* (1984). High fluid pressures during regional metamorphism and deformation: Implications for mass transport and deformation mechanisms. *J. Geophys. Res.* 89, 4344—4358.
10. *Evans B. W. and Guidotti C. V.* (1966). The sillimanite-potash feldspar isograd in western Maine, U.S.A. *Contrib. Mineral. Petrol.* 12, 25—62.
11. *Ferry J. M.* (1983). On the control of temperature, fluid composition, and reaction progress during metamorphism. *Amer. J. Sci.* 238-A, 201—232.
12. *Ferry J. M.* (1984). A biotite isograd in south-central Maine, U.S.A.: Mineral reactions, fluid transfer and heat transfer. *J. Petrol.* 25, 871—893.
13. *Flowers G. C.* (1979). Correction of Holloway's (1977) adaptation of the Modified Redlich—Kwong equation of state for calculation of the fugacities of molecular species in supercritical fluids of geological interest. *Contrib. Mineral. Petrol.* 69, 315—318.
14. *Flowers G. C. and Helgeson H. C.* (1983). Equilibrium and mass transfer during progressive metamorphism of siliceous dolomite. *Amer. J. Sci.* 283, 230—286.
15. *Forester R. W. and Taylor H. P.* (1976). ^{18}O , D/H and $^{13}C/^{12}C$ studies of the tertiary igneous complex of Skye, Scotland. *Amer. J. Sci.* 277, 136—177.
16. *Fyfe W. S., Price N. J. and Thompson A. B.* (1978). *Fluids in the Earth's Crust.* Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 383 pp.
17. *Graham C. M., Greig K. M., Shepherd S. M. F., and Turi B.* (1983). Genesis and mobility of the H_2O — CO_2 fluid phase during regional greenschist and epidote amphibolite facies metamorphism: A petrological and stable isotope study in the Scottish Dalradian. *J. Geol. Soc. London* 140, 577—599.
18. *Greenwood H. J.* (1975). Buffering of pore fluids by metamorphic reactions. *Amer. J. Sci.* 275, 573—593.
19. *Gregory A. R., and Backus M. M.* (1980). Geopressured formation parameters, geothermal well, Brazoria County, Texas, in *Proceedings 4th U. S. Gulf Coast Geopressure-Geothermal Energy Conf.*, edited by M. H. Dorfman and W. L. Fisher. 1, 235—311.
20. *Guidotti C. V.* (1984). Micas in metamorphic rocks, in *Micas*, edited by S. W. Bailey. *Rev. Mineral.* 13, 357—467.
21. *Gunter W. D. and Eugster H. P.* (1980). Mica-feldspar equilibria in supercritical alkali chloride solutions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75, 235—250.
22. *Magaritz M. and Taylor H. P.* (1976). $^{18}O/^{16}O$ and D/H studies of igneous and sedimentary rocks along a 500 km traverse across the Coast Range

- Batholith into Central British Columbia at latitudes 54°–55°N. *Can. J. Earth Sci.* 13, 1514–1530.
23. *Munoz J. L.* (1984). F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits, in *Micas*, edited by S. W. Bailey. *Rev. Mineral.* 13, 469–493.
 24. *Munoz J. L. and Ludington S. D.* (1974). Fluorine-hydroxyl exchange in biotite. *Amer. J. Sci.* 274, 396–413.
 25. *Munoz J. L. and Ludington S. D.* (1977). Fluoride-hydroxyl exchange in synthetic muscovite and its application to muscovite-biotite assemblages. *Amer. Mineral.* 62, 304–308.
 26. *Munoz J. L. and Swenson A.* (1981). Chloride-hydroxyl exchange in biotite and estimation of relative HCl/HF activities in hydrothermal fluids. *Econ. Geol.* 76, 2212–2221.
 27. *Norton D. and Knight J.* (1977). Transport phenomena in hydrothermal systems: Cooling plutons. *Amer. J. Sci.* 277, 937–981.
 28. *Poty B., Stalder H. and Weisbrod A.* (1974). Fluid inclusion studies in quartz from fissures of western and central Alps. *Schweiz. Min. Pet. Mitt.* 54, 717–752.
 29. *Rubey W. W. and Hubbert M. K.* (1959). Role of fluid pressure in mechanics of overthrust faulting I. Mechanics of fluid-filled porous solids and its applications to overthrust faulting. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 70, 115–166.
 30. *Rumble D. III* (1973). Fe-Ti oxide minerals from regionally metamorphosed quartzites of western New Hampshire. *Contrib. Mineral. Petrol.* 42, 181–195.
 31. *Rumble D., III, Ferry J. M., Hoering T. C. and Boucot A. J.* (1982). Fluid flow during metamorphism at the Beaver Brook fossil locality. *Amer. J. Sci.* 282, 866–919.
 32. *Thompson J. B.* (1959). Local equilibrium in metasomatic processes, in *Researches in Geochemistry*, edited by P. H. Abelson, pp. 428–457. Wiley, New York.
 33. *Tilley C. E.* (1924). Contact metamorphism in the Comrie area of the Perthshire Highlands. *Geol. Soc. London Quart. J.* 80, 22–71.
 34. *Tilley C. E.* (1951). The zoned contact skarns of the Broadford area, Skye. *Mineral. Mag.* 29, 621–666.
 35. *Turnock A. C. and Eugster H. P.* (1962). Fe-Al oxides: Phase relationships below 1000°C. *J. Petrol.* 3, 533–565.
 36. *Volfinger M., Robert J.-L., Vielzeuf D. and Neiva A. M. R.* (1985). Structural control of the chlorine content of OH-bearing silicates (micas and amphiboles). *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 23–36.
 37. *Walther J. V.* (1983). Description and interpretation of metasomatic phase relations at high pressures and temperatures. 2. Metasomatic reactions between quartz and dolomite at Campolungo, Switzerland. *Amer. J. Sci.* 283-A, 459–485.
 38. *Walther J. V. and Helgeson H. C.* (1977). Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *Amer. J. Sci.* 277, 1315–1351.
 39. *Walther J. V. and Orville P. M.* (1982). Rates of metamorphism and volatile production and transport in regional metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 79, 252–257.
 40. *Walther J. V. and Wood B. J.* (1984). Rate and mechanism in prograde metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 88, 246–259.
 41. *Westrich H. R.* (1978). Fluoride-hydroxyl exchange equilibria in several hydrous minerals. Unpublished Ph.D. thesis, Arizona State University, Arizona.

Миграция флюидов и жилообразование в кристаллических сланцах Коннемара, Ирландия

Б. У. Д. Ярдли

Введение

Несмотря на то что поведение флюидов при региональном метаморфизме является ключевым моментом для понимания этого процесса в целом, исследования по крупномасштабной миграции флюидов все еще находятся в зачаточном состоянии, и существуют весьма противоречивые оценки возможной роли флюидных потоков при метаморфизме. Вряд ли вызывает сомнение, что в ходе прогрессивного метаморфизма флюиды удаляются из многих пород, а после пика метаморфизма они могут снова поступать в них, приводя к ретроградным изменениям. Тем не менее остается много неясных вопросов в отношении проницаемости и пористости пород, претерпевающих метаморфизм, даже широко распространенное среди петрологов мнение о примерном равенстве флюидного (P_f) и литостатического (P_l) давлений трудно поддается независимой проверке.

Эти неопределенности отражает широкий диапазон представлений о степени флюидонасыщенности метаморфических пород. В одних моделях они рассматриваются как существенно «мокрые», т. е. достаточно проницаемые и содержащие поровый флюид, который часто может находиться в конвективном движении [8], тогда как в других считаются существенно «сухими», только от случая к случаю содержащими обособленную флюидную фазу, хотя летучести компонентов флюида могут быть сравнительно высокими [29]. Как показали детальные исследования, интенсивные минералогические и химические изменения некоторых слоев в толщах пород могли быть обусловлены протекающими через них флюидами, причем отношения флюид/порода достигали высоких значений. Это наглядно продемонстрировано, например, Ферри [11—13] для известково-силикатных горизонтов, переслаивающихся с более глинистыми породами в формации Вассальборо, штат Мэн, а также Рамблом и др. [26] и Трейси и др. [30]. Еще более высокие отношения флюид/порода ($>20:1$) в юго-западной Шотландии [17] обусловлены взаимодействием флюидов, выделявшихся из переслаивающихся метаосадочных и метавулканических пород.

Однако, несмотря на достоверно установленные в ряде случаев высокие значения отношений флюид/порода, эти исследо-

вания проводились, как правило, в породах, изначально содержащих карбонаты, и, следовательно, их результаты могут характеризовать только слои этих пород, а не метаморфическую толщу в целом. Изучение поведения стабильных изотопов [25] дает примеры как изотопного уравнивания с флюидом, притекавшим извне (т. е. миграция флюидов была достаточно интенсивна), так и локальной изотопной неравновесности (т. е. флюидный поток был весьма слабым).

В данной главе кратко рассматриваются некоторые факторы, контролирующие флюидное давление и поток флюидов при метаморфизме, и делается попытка с этих позиций интерпретировать явления образования жил в кристаллических сланцах Коннемара в Ирландии.

Флюидный поток, проницаемость и флюидное давление

Поток флюида через породы возникает вследствие отклонения флюидного давления от устойчивого гидростатического вертикального градиента, а величина этого потока в пределах какой-либо толщи пород зависит от их проницаемости. Как показал Брейс [3], проницаемость кристаллических пород верхней коры достаточно велика, так что избыточное над гидростатическим флюидное давление не может сохраняться в течение геологических отрезков времени.

Проницаемость некоторой толщи пород в целом может либо отражать легкость, с которой флюид способен просачиваться через ее объем вдоль микротрещин, пор или границ зерен, либо служить мерой движения флюида по более широко раскрытым трещинам. Компиляция имеющихся данных [3] свидетельствует о том, что «лабораторная» проницаемость, измеряемая на небольших образцах и соответствующая потоку флюида через объем породы, для большинства типов пород в несколько раз ниже, чем проницаемость *in situ*, измеренная на геологических объектах в коре (например, при опускании воды с поверхности на глубину), где доминирующим является флюидный поток вдоль приоткрытых трещин. Таким образом, целесообразно различать, как это сделано в данной главе, объемную (лабораторную) проницаемость независимо от того, связана она с просачиванием флюида по системе взаимосвязанных пор или по микротрещинам на уровне размера зерен, и трещинную (*in situ*) проницаемость, обусловленную преимущественно потоком флюида вдоль раскрытых трещин размером не менее нескольких десятков сантиметров.

Согласно Брейсу и др. [5] и Файфу и др. [16], лабораторная проницаемость сильно зависит от величины эффективного давления P_e ($P_e = P_l - P_f$). Это объясняется тем, что при малом P_e высокое флюидное давление сохраняет открытыми многие

микротрещины, тогда как при высоких P_e в условиях метаморфизма могут оставаться заполненными флюидом только наиболее крепкие сферические или трубчатые поры [3].

Проницаемость пород заметно возрастает с понижением эффективного давления и, возможно, быстро изменяется, когда P_f приближается к P_l . Кроме того, поскольку при реакциях, сопровождающихся выделением летучих, уменьшается объем участвующих твердых фаз, их протекание может сопровождаться увеличением пористости породы, что также должно повышать ее проницаемость [16, 26]. Рай и др. [27] и Рамбл и др. [26] сообщали о корреляции между степенью изотопного обмена кислорода в индивидуальных образцах карбонатных пород и количеством выделившейся из них при метаморфизме углекислоты.

При рассмотрении с этих позиций фундаментальных соотношений между потоком флюида, проницаемостью и флюидным давлением обнаруживается следующий парадокс. Если принять, что флюидное давление при метаморфизме было достаточно высоким (в пользу этого говорят многие факты, см., например, [8, 9]), то проницаемость пород должна быть весьма низкой, чтобы выполнялось условие $P_f \gg P_n$, где P_n — флюидное давление, которое могло бы создаваться только за счет гидростатического напора. Однако в ряде случаев доказано, что вдоль некоторых слоев существовал интенсивный поток флюида, а это, очевидно, требует, чтобы они обладали высокой проницаемостью. Этот парадокс, по крайней мере частично, объясняется производством флюида в ходе реакций; концептуальная модель, в которой учитывается выделяющийся в реакциях метаморфический флюид, развивается ниже.

Трещинообразование в метаморфических породах при высоком флюидном давлении

Повышенное флюидное давление способствует увеличению проницаемости породы, так как облегчает раскрытие микротрещин за счет снижения эффективных напряжений сжатия, действующих поперек них [3]. Однако, если, несмотря на это увеличение проницаемости, флюидное давление продолжает подниматься, порода в конце концов трескается с образованием гидравлической трещины растяжения [28] или сдвига.

В изотропной среде гидравлические трещины должны образовываться нормально к наименьшему главному напряжению сжатия σ_3 , когда P_f превысит σ_3 на величину, большую, чем прочность на разрыв данной породы. Жилы растяжения должны были, следовательно, располагаться перпендикулярно направлению σ_3 , на которое указывают удлинение минералов и маркеры напряжения. Однако во многих породах жилы растяжения,

как правило, субпараллельны сланцеватости, что, по-видимому, объясняется существенной зависимостью прочности на разрыв от ориентировки в метаморфических породах.

Если имеется отклоняющее напряжение, возрастающее флюидное давление может вызвать сдвиг (рис. 1). В этом случае трещинообразование может происходить при $P_f < P_i$ и от-



Рис. 1. Диаграмма цикла Мора, схематически иллюстрирующая положение огибающей разрыва для метаморфической породы. Сегменты окружности А и В отвечают областям напряжений для случаев слабого и сильного отклоняющего напряжения и демонстрируют связь разрыва растяжения со средним напряжением на разрыв (например, $P_f > P_i$) и сдвига со средним напряжением сжатия ($P_f < P_i$) соответственно.

носительно низкой проницаемости объема породы. Примеры кварцевых жил, выполняющих трещины растяжения и сдвига, в кристаллических сланцах Коннемара рассматриваются ниже.

Влияние деформации и перекристаллизации на проницаемость

Эксперименты Брейса и Оринджа [4] показали, что при деформации в хрупких условиях проницаемость большинства пород повышается за счет дилатансии. Однако уже при небольшом нагреве проницаемость мрамора под давлением снижается; Брейс [2] объяснил это тем, что пластичность минералов способствует залечиванию трещин, и предположил, что такое поведение свойственно также силикатным породам при повышенной температуре. Следовательно, проницаемость пород, испытывающих деформацию при метаморфизме, может понижаться, затрудняя удаление флюида путем его просачивания сквозь объем породы и приводя к возникновению отдельных трещин. Если этот механизм действительно является важной причиной трещинообразования, то мы вправе ожидать существования корреляции между стадиями формирования жил и эпизодами деформации.

Образование и выделение флюида при прогрессивном метаморфизме

Мы можем разработать простую концептуальную модель выделения флюида, беря в качестве отправного пункта захороненный на глубине осадок, содержащий поровый флюид, при $P_f < P_t$ и соответственно низкой проницаемости. Раскрытые трещины отсутствуют. При нагреве флюид выделяется посредством минеральных реакций, приводя к повышению как P_f , так и проницаемости независимо от того, образуются раскрытые трещины или нет. Когда проницаемость достигает такого значения, при котором скорость удаления флюида равна скорости его образования, устанавливается стационарное состояние.

Метаморфические породы часто содержат многочисленные жилы, по-видимому, представляющие собой трещины, вдоль которых протекал флюид. Развитие системы трещин подразумевает, что проницаемость ненарушенной породы была недостаточно высокой для того, чтобы обеспечивать удаление флюида с той же скоростью, с какой он производился. В результате этого P_f возрастало до тех пор, пока не происходил сдвиг или не образовывалась гидравлическая трещина растяжения, вследствие чего проницаемость в объеме слоя возрастала и флюидный поток концентрировался в раскрытых трещинах. Это неизбежно должно было приводить к формированию кварцевых жил, если породы были богаты кремнекислотой, а поток направлен из горячей зоны в более холодную [32]. В других условиях видимая минеральная жила могла не образовываться, и следов трещины не оставалось.

В некоторых метаморфических областях породы почти совсем не содержат жил. Ярдли [37] обратил внимание на то, что в слабометаморфизованных породах Харлех-Дом, Уэльс, так же как и в породах из многих термических ореолов, жилы крайне редки. Рамбл и др. [26] описали случай, когда загрязненные фоссилизированные мраморы испытали интенсивную дегазацию при высоком отношении флюид/порода (порядка 4:1) без сколько-нибудь заметного трещинообразования. В этих примерах объемная проницаемость пород была вполне достаточной для удаления флюида в то время, как P_f не превышало порога трещинообразования.

Таким образом, критическими факторами, определяющими, будут или не будут возникать жилы в данном случае, являются скорость образования флюида или его притока извне и объемная проницаемость породы, слагающей этот слой. Выше было показано, что объемная проницаемость понижается, если породы претерпевают деформацию на высоких ступенях метаморфизма, и что тип трещин, развивающихся при деформации, дол-

жен зависеть от величины отклоняющего напряжения. Согласно этому критерию, породы, которые испытывали деформацию в ходе метаморфических реакций, были наиболее чувствительными к жилообразованию, результаты проверки этой гипотезы полевыми наблюдениями рассматриваются ниже. Трещинообразованию должна способствовать также высокая скорость удаления флюида, однако значение этого фактора, по-видимому, невелико, так как в породах из термальных ореолов, которые должны были быстро прогреваться, жилы часто отсутствуют.

Скорость образования флюида

В целом резко эндотермический характер реакций с выделением летучих означает, что скорость этих реакций должна контролироваться поступлением тепла [14, 33, 35]. Наиболее важным исключением из этого общего правила, возможно, является ситуация, когда водные флюиды просачиваются через карбонатные горизонты; маловероятно, однако, что они воздействуют лишь на небольшую часть метаморфизируемой толщи.

Приток тепла к некоторой толще пород главным образом расходуется на поддержание стационарного температурного градиента. Если, однако, тепло подводится в большем количестве, чем это необходимо для сохранения существующего распределения температуры, его избыток будет расходоваться на повышение температуры или на эндотермические реакции. Уолтер и Орвиль [33] рассчитали скорость образования флюида при заданной разнице теплового потока между подошвой и кровлей метаморфизируемой толщи; автор этой статьи выполнил аналогичные вычисления, приняв, что в пределах толщи пород уменьшение теплового потока составляет $4 \cdot 10^{-2}$ Вт/м². Взяв за среднее значение ΔH_r реакции дегазации 60 кДж на моль выделяющейся H₂O и допустив постоянство температуры, можно получить время t , в течение которого генерируется один моль H₂O в сечении площадью 1 м², нормальном к потоку тепла; оно равно $1,5 \cdot 10^6$ с. Пренебрегая пористостью породы, т. е. полагая, что весь образующийся флюид должен вытекать из нее, получаем, что соответствующий поток составляет $6,7 \cdot 10^{-7}$ моль/(м·с), или, если молярный объем водного флюида принять равным $2 \cdot 10^{-5}$ м³, поток J_f можно выразить величиной $1,33 \times 10^{-11}$ м/с. Это значение близко к полученному Уолтером и Орвилем [33] и, по-видимому, является максимальной оценкой, возможно, в большей степени отвечающей потоку в термальных ореолах. Вряд ли, однако, она более чем на 2—3 порядка превосходит величину потока, характерного для большинства типов регионального метаморфизма.

Флюидный поток зависит от удельной гидравлической проводимости K и гидравлического градиента, являющегося движущей силой потока $\Delta h/\Delta l$:

$$J_f = -K \cdot \Delta h/\Delta l, \quad (1)$$

где Δh — гипотетический гидравлический напор, заставляющий перемещаться флюид, а Δl — расстояние, на котором он действует.

Если P_e во всей системе постоянно, так что градиент флюидного давления равен градиенту литостатического давления, то справедливо отношение

$$\Delta h/\Delta l = \rho_r - \rho_f, \quad (2)$$

даже если P_f меньше P_l ; ρ_r и ρ_f — плотности породы и флюида, принятые равными 2,8 и 0,9 соответственно. Подставляя (2) в (1), получим

$$K = 6,8 \cdot 10^{-12} \text{ м/с.}$$

Удельная гидравлическая проводимость зависит от свойств и породы и флюида; тем не менее она связана с проницаемостью k — свойством только породы — выражением

$$k = \nu K/g, \quad (3)$$

где ν — кинематическая вязкость, а g — постоянная силы тяжести. Приняв приблизительное значение ν для метаморфизма амфиболитовой фации равным $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ (получено экстраполяцией данных Нортон и Найта [23]), найдем, что

$$k \approx 10^{-19} \text{ м}^2.$$

Этот расчет дает минимальную величину проницаемости *in situ* для испытанного метаморфизма слоя, которая обеспечивает отток выделяющегося флюида; ее значение, конечно, зависит от реальной скорости реакции дегазации. Как следует из приведенных выше полевых данных, объемная (лабораторная) проницаемость иногда достигает значений того же порядка, однако в других случаях раньше P_f возрастает до критической величины, при которой начинается трещинообразование. Если в последнем случае проницаемость станет выше 10^{-19} м^2 , то либо должно упасть флюидное давление, либо трещиноватый слой начнет служить коллектором для флюидов из соседних горизонтов, либо будет происходить и то и другое одновременно.

Следующий раздел посвящен детальному описанию полевых взаимоотношений жил в кристаллических сланцах Коннемара, представляющих интерес в связи с оценкой роли трещинообразования как фактора, способствующего удалению метаморфического флюида и контролирующего этот процесс.

Признаки миграции флюидов в кристаллических сланцах Коннемара

Геологическое положение и история метаморфизма

Пояс кристаллических сланцев Коннемара сложен серией докембрийских метаосадочных пород, включающих кварциты, пелиты, мраморы и псаммиты; присутствуют также горизонты основных метавулканитов (рис. 2). Эта толща сходна с надгруппой Дальред Шотландских нагорий. *P-T*-эволюция метаморфизма в раннем — среднем ордовике носила сложный характер [38]. Начальный метаморфизм типа Барроу сопоставим с метаморфизмом дальредских толщ. Однако ранние ассоциации кианитовой зоны на большей части данной площади впоследствии были стерты наложенным низкобарным высокотемпературным метаморфизмом, по-видимому связанным с внедрением серии известково-щелочных магм, состав которых варьировал от габбро через преобладающие по объему кварцевые диориты до гранитов, обнаженных в южной части Коннемары [20]. Закартированные в этом регионе изограды (например, [38]) неизменно связаны с поздним, низкобарным метаморфизмом и вытянуты в субширотном направлении. Изограды отражают появление силлиманита и высокоградные реакции, кульминацией которых является интенсивное частичное плавление; наиболее слабометаморфизованные породы ставролит-хлоритовой зоны мало затронуты низкобарным событием. Несмотря на то что начальный (типа Барроу) и поздний (в ходе которого региональное развитие получили кордиерит, андалузит и силлиманит) эпизоды метаморфизма существенно различаются по давлению (более чем на 3 кбар), они, вероятно, не были разорваны во времени. В северной части Коннемары, являющейся главным объектом нашего рассмотрения, ставролит и изредка кианит росли после главной фазы изоклиальной складчатости (D_2 по принятой местными геологами терминологии). К этому моменту ранняя основная фаза известково-щелочного магматизма, проявленная южнее, уже началась или даже закончилась, по крайней мере в рамках хронологии, разработанной относительно структурных фаз. Полная серия метаосадков и интрузивов, внедрившихся до и после D_2 , была затем повторно смята в крупные складки D_3 , охватывающие обращенные на север покровы северной части Коннемары. Для дальредских пород из других регионов подобные структуры, по-видимому, не характерны. Известково-щелочной магматизм продолжался и по крайней мере сопровождал складчатость D_3 , а фазы более гранитного состава могли внедряться и позже.

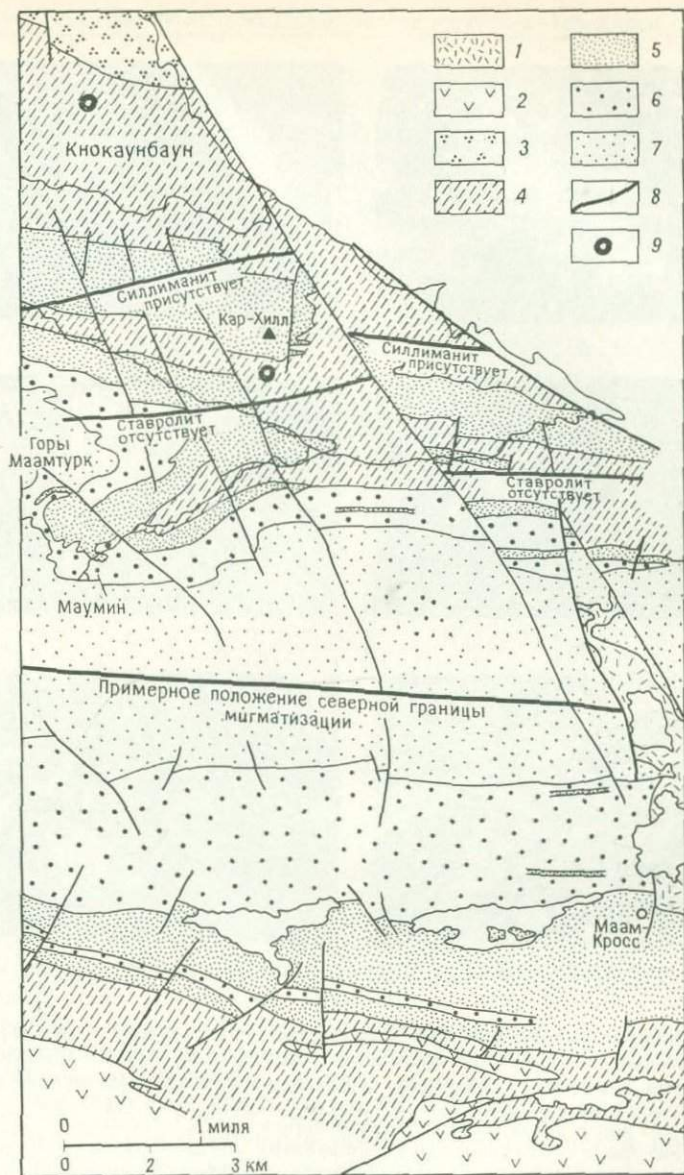


Рис. 2. Схематическая геологическая карта восточной части Коннемары, Ирландия [21]. Показаны изограды [1, 38] и местоположение жил, обсуждаемые в тексте. 1 — граниты Отерард (главное тело); 2 — синорогенные интрузивы; 3 — графитовые сланцы; 4 — пелиты с прослоями гальки; 5 — переслаивающиеся мраморы, кварциты и амфиболиты; 6 — пелиты и псаммиты; 7 — кварциты; 8 — изограды; 9 — местоположение жил.

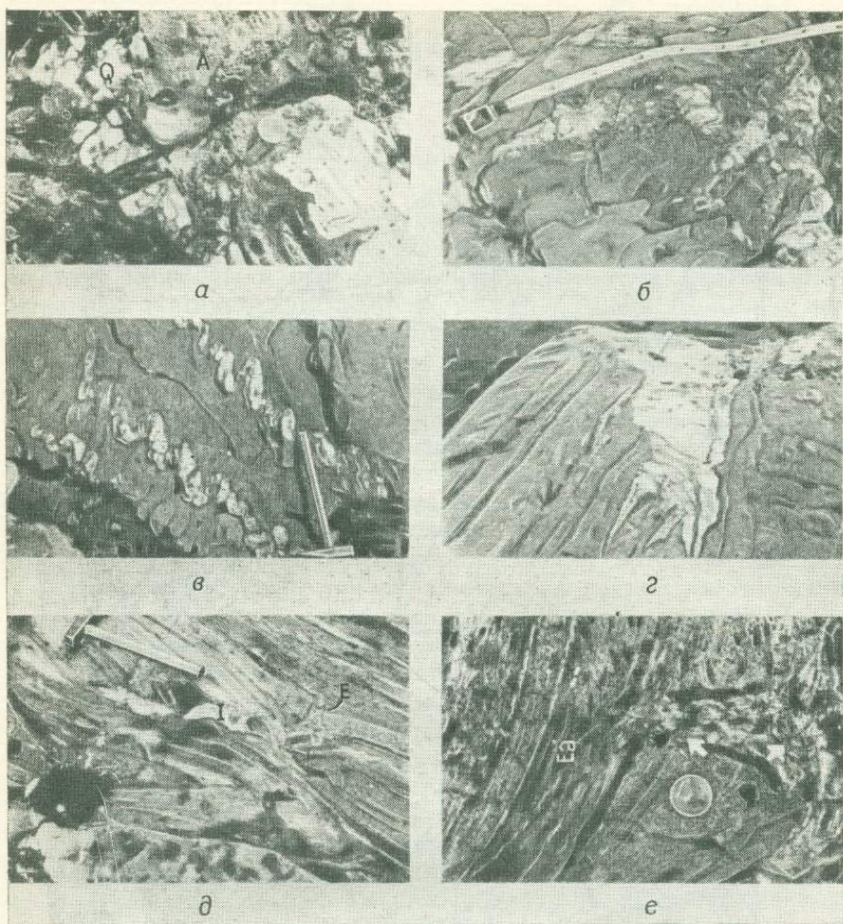


Рис. 3. Полевые фотографии жил в кристаллических сланцах Коннемара. *а* — андалузитовая жила А, практически не содержащая кварца, примыкающая к кварцевой жиле Q; *б* — кварцевая жила с зоной метасоматического изменения, включающего рост призматического андалузита, Кнокауибаун (см. также рис. 6); *в* — жила в кварците, образовавшаяся до D_3 и смятая во время D_3 , горы Маамтурк; *г* — крупная жила с апофизами, представляющая собою часть главного жильного тела, к югу от Кар-Хилла; *д* — кварцевая жила во внутренней структуре будинажа I, секущая кварцевую жилу растяжения E; *е* — деталь жилы растяжения (см. рис. 3, *д*), показывающая, как она переходит в андалузитовую жилу Ea в соседнем пелитовом слое. Только второстепенный андалузит (показан стрелкой) присутствует в жиле, где она проходит через богатый кварцем горизонт, который она пересекает под крутым углом к направлению вытянутости минералов D_3 .

Вблизи известково-щелочных интрузивов метаосадочные породы интенсивно мигматизированы [21], и в пределах этой южной области высокой степени метаморфизма высокотемпературный метаморфизм отчетливо предшествует складчатости D_3 , поскольку силлиманитовые выделения в силлиманит-К-полевошпатовых кварцитах имеют эллипсоидальные формы, что отражает вариации в D_3 -деформациях вокруг мелких складок. Высокая температура, очевидно, сохранялась в течение D_3 , так

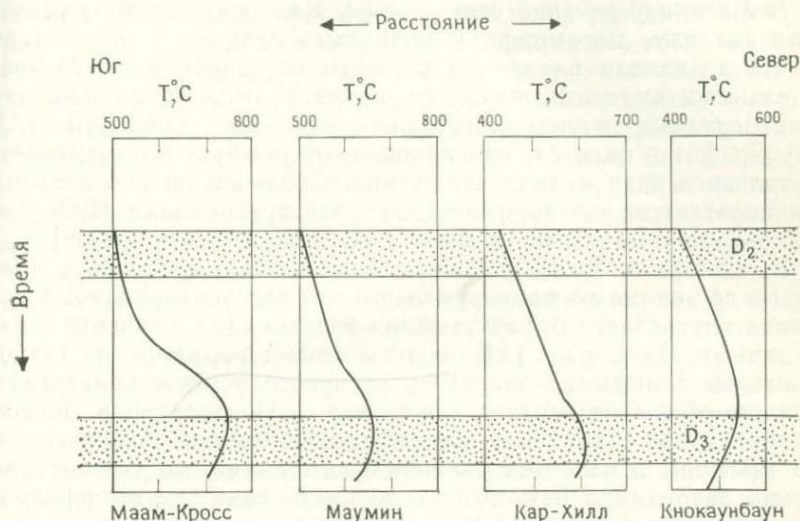


Рис. 4. Схематическая диаграмма, показывающая изменение температуры метаморфизма в связи с главными деформационными событиями (разрезы вкrest метаморфической зональности в восточной части Коннемара).

как в других литологических типах пород силлиманитовые сплетения и мигматитовые лейкосомы вытянуты вдоль структур S_3 . Севернее, в ставролит-силлиманитовой переходной зоне, рост силлиманита местами предваряется образованием крупнопризматического андалузита, который нередко частично замещен фибролитом. В основном андалузит сосредоточен в жилах (рис. 3, а), хотя его крупные порфиробласты иногда присутствуют в пелитах; однако, как правило, они встречаются в тех обнажениях, которые содержат андалузитовые прожилки. Цепочки включений биотита в андалузитовых порфиробластах свидетельствуют о том, что их рост частично захватывал ранние стадии деформации D_3 ; таким образом, температура пика метаморфизма, при которой образовывался силлиманит, достигалась в данном регионе только во время D_3 . Детальная последовательность событий метаморфизма и деформации вкrest мета-

морфической зональности показана на рис. 4. Эта последовательность имеет фундаментальное значение для интерпретации явлений жильобразования, так как они также могут быть датированы относительно структур.

Миграция флюида при метаморфизме

1. Минералогические ограничения. Как показывают химические анализы, метаморфизм пелитовых сланцев в Коннемаре вплоть до начала плавления в общем не сопровождается значительными метасоматическими изменениями, хотя наиболее высокоградные пелиты могут быть несколько обеднены SiO_2 [36]. Графит в пелитах, как правило, отсутствует или отмечается только в виде мелких включений в полевом шпате, поэтому предполагается, что во флюидной фазе преобладала H_2O . Это согласуется с данными по флюидным включениям [37, 39].

В отличие от этого ассоциации пика метаморфизма в мраморах, по-видимому, подразумевают, что они образовались в условиях внутреннего буферирования бедным H_2O флюидом. Так, по данным Лика и др. [22], в доломитовой формации из толщи мраморов Коннемара широким распространением пользуются псевдоморфозы серпентина по оливину. Последующая низкотемпературная гидратация, сделавшая возможным использовать эти мраморы в качестве облицовочного камня, к сожалению, весьма затруднила изучение ассоциаций пика метаморфизма. Однако в них широко распространены доломит, кальцит и диопсид. Показанные на рис. 2 мраморы, относящиеся к более молодой формации Лейкс, переслаиваются с пелитовыми сланцами и сложены в основном кальцитом. При пике метаморфизма они характеризовались ассоциацией кальцит + кварц + диопсид + битовнит. В этом случае развитие таких ретроградных фаз, как пумпеллит, пренит, цоизит, альбит и микроклин, также часто мешает установить, какие минералы присутствовали при пиковых температурах. Несмотря на переслаивание с пелитами, признаков притока воды в мраморы во время пика метаморфизма не обнаружено. Возможно, это обусловлено крайне высокой пластичностью мраморов при соответствующих температурах, что должно было снижать их проницаемость до минимума. Доказательства того, что миграция воды между пелитами и мраморами при пиковых температурах все же была, дают только данные по флюидным включениям из кварцевых жил в той и другой породе [37]; эти данные показывают, что флюидный поток был целиком приурочен к раскрытым трещинам и не затрагивал породы сбоку от них. При подъеме и охлаждении, наоборот, происходило интенсивное просачивание

воды в мраморы по трещинам, носившее более или менее объемный характер.

2. *Процессы жилобразования.* В пелитовых сланцах кварцевые жилы присутствуют постоянно, но их мощность, количество и возраст от места к месту сильно варьируют; для других пород они менее характерны, хотя в кварцитах встречаются обогащенные ими участки. В амфиболитах жилы, как правило, редки, а в мраморах жильный кварц слагает линзы, размер которых обычно не превышает нескольких десятков сантиметров в длину, тогда как непрерывные кварцевые жилы в них отсутствуют. Чаще всего единственным жильным минералом является кварц, но нередко присутствует аксессуарный турмалин, а иногда плагиоклаз. В пелитовых сланцах встречаются жилы, содержащие крупные призматические кристаллы андалузита (1—2 см в поперечнике и до 10 см в длину); в ассоциации с ними, как правило, присутствуют мусковит и кварц. Некоторые андалузитовые жилы практически не содержат кварца (рис. 3, а), тогда как в других он может преобладать. В особый класс выделяются жилы с андалузитом, встреченные только в северной части поднятия Кнокаунбаун (рис. 2), где они залегают в более низкометаморфизованных породах по сравнению с другими андалузитовыми жилами. Андалузит в них развит главным образом в экзоконтактах кварцевых жил в виде обособленных «кораллоподобных» пойкилобластов (рис. 3, б). Жилы Кнокаунбауна сформировались на более поздних этапах метаморфической и структурной эволюции и связаны, по-видимому, с ретроградными изменениями. Их описание приводится ниже.

В большинстве случаев можно найти лишь слабые признаки генезиса кварцевых жил путем локальной сегрегации из непосредственно вмещающих их пород. Иногда, правда, отмечается обеднение кварцем и полевым шпатом узкой (~1 см) экзоконтактной зоны у жил, залегающих в пелитах, и эти зоны могли служить адекватным источником вещества для образования маломощных прожилков за счет локальной сегрегации, без участия просачивающихся флюидов [34].

Относительный возраст жил. Большинство жил залегают в общем согласно с направлением региональной сланцеватости, которая имеет сложное строение вследствие наложения деформаций D_2 и D_3 и в свою очередь субпараллельна слоистости. Там, где породы смяты в складки, относительный возраст жил устанавливается довольно просто, а в других случаях во многих жилах можно найти следы тех или иных деформаций, что также позволяет их датировать.

Почти на всей площади Коннемары наиболее заметны мелко-масштабные складки, относящиеся к деформации D_3 , и жилы, сформировавшиеся до нее, часто будинированы или развальцо-

ваны параллельно осям этих складок. Некоторые из этих жил, по-видимому, связаны с метаморфизмом MP_2 ставролитовой фации и имеют зальбанды, обогащенные довольно крупными кристаллами ставролита. Эти жилы часто содержат линзы размером до 10 см в поперечнике. Жилы также могут быть смяты в складки D_3 (рис. 3, в). В ряде случаев идентифицируются жилы, образовавшиеся до D_2 , однако часто их бывает трудно распознать. Такие наиболее ранние жилы, как правило, весьма маломощны (1—2 см) и могут быть затерты и растащены при последующей деформации.

Легко различаются также жилы, целиком сформировавшиеся после D_3 . Они встречаются в большинстве типов пород и протягиваются на десятки метров. Характерными признаками этих жил являются выдержанная мощность, обычно не превышающая нескольких сантиметров, линейное простираение и секущие соотношения со слоистостью пород. В районе поднятия Кнокау-унбаун эти поздние жилы, однако, имеют менее правильную форму.

В северо-восточной части Коннемары наиболее распространены жилы, имеющие сложные взаимоотношения со структурами D_3 . Наряду с секущими контактами в них встречаются также текстуры будинажа или развальцовывания; это интерпретируется как свидетельство того, что формирование каждой такой жилы происходило в течение относительно короткого промежутка времени в рамках эпизода деформации D_3 . В пелитах южнее Кар-Хилла (рис. 2) отдельные тесно сближенные жилы этого типа образуют сложные жилы суммарной мощностью до 2 м, прослеживающиеся по простираению на несколько сотен метров (рис. 3, г). К югу от Кар-Хилла эти серии жил залегают через 20—50 м и ассоциируются с тонкими кремнистыми прослоями. Мощность составляющих их отдельных кварцевых жил часто не превышает 10 см, хотя иногда наблюдаются раздувы до 1 м в поперечнике и до 12 м в длину. В основном они параллельны общему простираению сложных жил, которое в свою очередь субпараллельно осевой поверхности складок D_3 ; встречаются, однако, короткие жилы растяжения, располагающиеся под прямым углом к этому направлению и перпендикулярно к направлению растяжения D_3 (рис. 3, д). Эти жилы также считаются синхронными с D_3 , но их ориентировка в большей степени отражает влияние региональных напряжений, чем анизотропию вмещающей породы.

Некоторые из сформировавшихся одновременно с D_3 жил располагаются во «внутренних» структурах («будинажа прослоев») [7, 18, 24], а не просто выполняют трещины растяжения. Типичной особенностью этих жил является согласный со слоистостью S_3 контакт с одной стороны жилы и секущий с другой.

Характерный пример такой жилы показан на рис. 3, *д, е*, где она, кроме того, пересекает раннюю жилу, образовавшуюся при растяжении в направлении напряжения D_3 . Логично предположить, что обе эти жилы синхронны D_3 , хотя каждая была сформирована в течение отрезка времени, относительно короткого по сравнению с длительностью всего деформационного события. Интересно заметить, что более ранняя жила состоит в основном из кварца с небольшим количеством андалузита, где она пересекает кварцитовый слой, но становится существенно андалузитовой, где попадает в соседний слой пелитов; в течение D_3 она испытала деформацию и была повернута параллельно S_3 .

Заключение по результатам полевых наблюдений над жилами. Кварцевые жилы повсеместно распространены в кристаллических сланцах Коннемара и образовались в разное время. Тем не менее они многочисленны и слагают крупные тела только в толщах, состоящих в основном из пелитов, а также локально в кварцитах. Многие жилы имеют небольшую мощность (1—2 см) и могут быть продуктами сегрегации, однако крупные жилы со слабыми признаками локальной сегрегации местами довольно многочисленны, особенно в пелитовых сланцах вблизи силлиманитовой изограды. Наиболее крупные жильные серии сформировались в течение одного эпизода — до и во время D_3 , хотя каждая отдельная жила образовалась лишь в пределах короткого отрезка этого временного интервала. Этот главный эпизод жилообразования совпадает с пластичной деформацией D_3 и также соответствует нагреву до температур пика метаморфизма.

Происхождение и значение главных серий кварцевых жил

1. *Причины трещинообразования.* В первой части данной главы было показано, что даже при быстром нагреве породы обычно должны иметь проницаемость лишь около 10^{-19} м², чтобы флюид мог удаляться с той же скоростью, с какой он производится, и что в некоторых участках это условие, по-видимому, достигалось без образования трещин и жил.

Обсуждались также возможные причины растрескивания и возникновения жил, и теперь можно оценить их относительное значение в свете полевых данных о кристаллических сланцах Коннемара.

Наиболее протяженные и мощные жилы образовались на сравнительно поздних стадиях метаморфического нагрева после того, как большая часть летучих, первоначально содержащихся в породах, была уже удалена. Хотя многие мелкие прожилки могут «стираться» в процессе последующей деформации, представляется невероятным, чтобы та же участь могла постиг-

нуть крупные ранние жилы, развитые при метаморфизме амфиболитовой фации, поэтому их отсутствие должно объясняться другими причинами. Частично это может отражать повышенную растворимость кварца при высокой температуре, однако корреляция между количеством выделявшегося флюида и интенсивностью жилобразования отсутствует; не имеется также какого-либо очевидного механизма, который увеличивал бы скорость дегазации, способствуя тем самым возникновению жил. Наиболее интенсивно жилобразование происходило во время деформации, и жилы лучше всего развиты в тех породах вблизи силлиманитовой изограды, где протекали реакции с выделением силиката Al одновременно с деформацией D₃. Однако в породах, которые в настоящий момент являются высокометаморфизованными и которые должны были испытать те же самые реакции до складчатости D₃, подобные жильные серии отсутствуют. Это показывает, что жилобразование не является следствием какой-нибудь особенной метаморфической реакции и в то же время не обязательно сопровождается какой-либо особенный эпизод деформации. Скорее всего жилы развивались тогда, когда события выделения флюида и деформации совпадали во времени. В отсутствие реакций дегазации понижение проницаемости породы при синтетектонической перекристаллизации не имеет особенного значения, но если оно препятствует уходу флюидов, генерируемых внутри породы, то флюидное давление должно возрастать, что может привести к трещинообразованию. Как следует из рис. 1, в случае значительных отклоняющих напряжений при деформации будут преобладать сдвиги, а если эти напряжения малы — гидравлические трещины растяжения. В изученном районе обнаружены жилы, выполняющие как те, так и другие трещины (см. рис. 3), но доминирующими являются жилы растяжения. Из этого можно сделать вывод, что даже во время деформации отклоняющие напряжения часто были довольно невелики, что позволяло флюидному давлению повышаться вплоть до того порога, за которым начинается гидроразрыв. В большинстве случаев трещинообразование контролировалось текстурой пород, но иногда трещины были ориентированы нормально к направлению наименьшего главного сжатия. Не так уж редки и жилы будинажа прослоев, которые, возможно, возникали вследствие разрыва сдвига при $P_f < P_t$, обусловленного наличием отклоняющего напряжения. Таким образом, основной причиной формирования жил, по-видимому, было уменьшение объемной проницаемости породы при синтетектонической перекристаллизации, в результате чего флюидное давление возрастало и становилось выше литостатического. Остается неясным, является ли частая приуроченность крупных жил к кремнистым прослоям в пелитах только следствием раз-

ницы в компетентности этих пород, контролирующей местоположение трещин, или же эта разница была существенным фактором самого процесса трещинообразования.

2. *Количество флюида, участвовавшего в прогрессивном жилюобразовании.* Хотя жилы достаточно широко распространены во всем рассматриваемом районе, южнее Кар-Хилла имеется особый участок (см. рис. 2), где они слагают по меньшей мере 1% общей площади выхода пород, характеризуются крупными размерами и где не имеется каких-либо признаков обеднения кварцем вмещающей породы, что могло бы указывать на их происхождение путем локальной сегрегации. Если мы допустим, что кварц отлагался вследствие охлаждения мигрировавшего флюида, то можно рассчитать количество флюида, которое требуется, чтобы обеспечить наблюдаемый объем кварцевых жил, хотя такой расчет является совершенно бессмысленным, если исходное допущение ошибочно.

Приняв температуру отложения кварца 575°C и максимально возможную температуру субстрата 650°C (что лимитируется началом плавления), с помощью недалекой экстраполяции данных, приведенных в сводке Уолтера и Хелгесона [32], получим для $P=4$ кбар изменение растворимости кварца, равное $\sim 0,11$ Мл [1]. Этому значению соответствует отложение 6,73 г кварца из 1000 г флюида, или, другими словами, отношение флюид : кварц (по массе) 150 : 1. Если жильный кварц слагает 1% обнажения, то, относя ко всему пелитовому горизонту, это эквивалентно отношению флюид : порода — 1,5 : 1.

Вопрос о том, как столь высокие видимые отношения флюид/порода могут достигаться, тем более в главных стратиграфических единицах, в настоящее время является одним из центральных. В связи с этим ниже рассматриваются три типа механизмов: одноканальный поток флюида, канализованный в пределах особых слоев, рециклические процессы, посредством которых один и тот же флюид неоднократно служит агентом растворения — переотложения, и диффузионные процессы, происходящие фактически без участия потока.

Механизмы рециркуляции флюида. Один и тот же флюид может повторно участвовать в процессе жилюобразования либо за счет конвективной циркуляции, либо вследствие подкачки из породы в растущую трещину.

Уолтер и Орвиль [33] отвергли возможность конвективной циркуляции при региональном метаморфизме на том основании, что для нее требуется, чтобы был гидростатический градиент флюидного давления, тогда как по ряду других признаков флюидное давление близко к литостатическому. Однако Этеридж и др. [8] предположили, что конвекционные ячейки могут развиваться под кепроком, в основании которого $P_f = P_l$

(рис. 5, а). Размер таких ячеек определяется главным образом прочностными свойствами породы.

Предположим, что в точке X в подошве кепрока

$$P_f^X = P_l^X = P;$$

тогда в точке Y , расположенной на расстоянии h ниже X ,

$$P_f^Y = P + \rho_f gh, \quad P_l^Y = P + \rho_r gh, \quad P_e^Y = (\rho_r - \rho_f) gh.$$

Там, где P_e превосходит прочность породы, открытые, заполненные флюидом трещины будут закрываться, проницаемость породы понизится и конвективная циркуляция станет невозможной. Следовательно, прочность породы контролирует максимальную глубину ячейки конвективной циркуляции, и при низкой прочности породы (единицы или десятки бар) она будет ограничена несколькими десятками метров ниже кепрока. В таких ячейках, естественно, не может происходить выщелачивания кварца из глубинных пород при температурах, значительно превышающих те, которые господствуют в верхней части

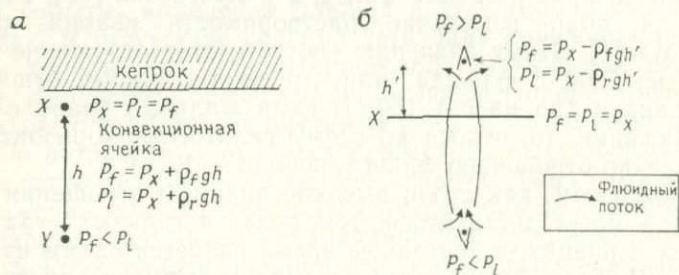


Рис. 5. Возможные вариации взаимоотношений между P_f , P_l и P_e в гипотетической, заполненной флюидом трещине и во вмещающей породе. а — иллюстрация соотношений под гипотетическим кепроком, в основании которого $P_f = P_l$; б — иллюстрация соотношений вокруг растущей трещины при $P_f = P_l$ в произвольном сечении вдоль ее длины.

ячейки. Тем не менее даже небольшие по размерам и недолго существующие ячейки, экранируемые слоями мраморов и амфиболитов, могли приводить к формированию кварцевых жил, если движущей силой процесса растворения — отложения был не температурный градиент, а разница в свободной энергии между напряженными зернами кварца в породе и новообразованными, а следовательно, недеформированными зернами, выросшими в жиле [34]. Кроме того, разность флюидного давления в трещинах и в поровом пространстве породы может создавать небольшой градиент химического потенциала [6]. Хотя нет осо-

бых оснований полагать, что эти тонкие эффекты могут оказывать существенное по сравнению с P и T влияние на химический потенциал, наличие признаков локальной сегрегации (см., например, [34]) показывает, что они все-таки способны вызывать заметные изменения в породах.

Альтернативную модель, которая повышенные отношения флюид/порода объясняет повторным использованием того же самого флюида, иллюстрирует рис. 5, б. В этом случае предполагается, что имело место не постоянное, а спорадическое поступление флюида (в виде «порций») на ограниченной площади. Эти порции флюида заполняли трещины, растущие вверх и залечивающиеся снизу, поскольку трещина может оставаться открытой на высоту, которая, как и в рассмотренном ранее случае, контролируется прочностью породы. Таким образом, эта модель фактически является модификацией модели одноразового флюидного потока, в которой учитывается то обстоятельство, что в головной части трещины $P_f > P_l$, и флюид будет вытесняться во вмещающие породы, тогда как в тыльной ее части ситуация меняется на противоположную, и флюид должен дренироваться из вмещающей породы обратно в трещину. Это дает дополнительный вклад сегрегационной составляющей в общее количество кварца в жиле сверх того, которое отлагается за счет изменения температуры флюида. Такой механизм «подкачки» флюида должен приводить к обеднению кварцем экзоконтактов жил, поэтому он не имел большого значения при формировании крупных жил в Коннемаре, однако мог играть важную роль в процессе образования мелких жил, для которых характерна сегрегация кварца из прилегающей к жиле зоны вмещающей породы.

В случае слабометаморфизованных пород, имеющих относительно высокую прочность, возможны другие, связанные с тектоническими причинами, механизмы подкачки флюида, например между крылом и шарниром развивающейся складки, которые позволяли одному и тому же флюиду повторно служить транспортирующей средой. Однако пока нет доказательств того, что такой процесс имел место в кристаллических сланцах Коннемара.

Одноразовый флюидный поток. Флюидный поток может быть строго канализован вдоль более проницаемых слоев, и кроме флюида, выделяющегося в реакциях дегазации в этих слоях, возможен приток порового флюида, обусловленный его «отжиманием» из пород других литологических типов в результате уменьшения их пористости при синтетектонической перекристаллизации. Следовательно, хотя для образования наблюдаемого в пелитах объема кварцевых жил, очевидно, требуется большое количество флюида, это условие не исключает модель однора-

зового потока, так как пелиты являлись наиболее проницаемыми из присутствовавших пород. Ясно, что проницаемость *in situ* пелитовых слоев до начала трещинообразования была весьма низкой; однако после возникновения в них системы раскрытых трещин вызванное этим значительное увеличение проницаемости [3] могло приводить к падению флюидного давления в пелитах и, следовательно, к появлению градиента, который заставлял флюид стекаться из окружающих пород в эту систему трещин.

Этот механизм жилообразования является единственным, в котором перепад температуры и давления вдоль пути движения флюида может обеспечивать адекватную движущую силу для отложения кварца. На то, что большой вклад в формирование жил среди пелитов Коннемара вносили флюиды, генерированные в других типах пород, указывает присутствие флюидных включений в жильном кварце, относящихся к разным популяциям [37].

Латеральная сегрегация. Образование сегрегационных жил может осуществляться путем диффузии через застойный поровый флюид при условии, что имеется локальный градиент химического потенциала. Однако полевые данные свидетельствуют о том, что этот механизм не играл существенной роли в процессе образования крупных жил.

Заключение. Наличие в пелитовых сланцах крупных масс жильного кварца, не связанных с локальной сегрегацией, по-видимому, трудно объяснить, не учитывая вклад, вносимый одноразовым флюидным потоком. Не исключена также возможность развития короткоживущих конвекционных ячеек в заполненном флюидом поровом пространстве под непроницаемыми слоями мраморов или амфиболитов. Однако вертикальная протяженность таких ячеек, зависящая от прочности породы, не превосходит несколько десятков метров. В кварцевых жилах содержатся разнообразные типы флюидных включений, которые, по-видимому, могут отражать главные пути удаления флюида, особенно в течение деформации D_3 . Предполагается, что образование путем гидроразрыва первых трещин, заполнявшихся впоследствии жильным материалом, происходило в результате снижения объемной проницаемости пород, связанного с синтетонической перекристаллизацией; флюид в это время продолжал выделяться в реакциях дегазации. Однажды образовавшись, эти трещины могли повышать проницаемость пелитового горизонта, и, следовательно, он мог служить коллектором для потока флюида из пород других литологических типов. Локально этот процесс, возможно, носил циклический характер; отдельные жилы были короткоживущими. Разница в компетентности между пелитами и тонкими кремнистыми прослоями могла контролировать локализацию жил.

Ретроградные жилы поднятия Кнокаунбаун

Одной из самых типичных особенностей кварцевых жил, образовавшихся на стадии прогрессивного метаморфизма, является обычное отсутствие ассоциирующихся с ними метасоматических изменений. Однако специфическая серия кварцевых жил поднятия Кнокаунбаун (рис. 2) характеризуется интенсивным метасоматозом вмещающих пород. Эти жилы залегают среди хлорит-мусковит-альбитовых сланцев (иногда с биотитом), представляющих собой продукт регрессивного метаморфизма пелитов амфиболитовой фации. На это указывает наличие останца (250 м) ставролитовых сланцев, реликтовых олигоклазовых ядер в зернах альбита и тонкого (2 м) горизонта с отчетливо серицитизированными пойкилообластами кордиерита.

Жилы в основном состоят из кварца, но часто, особенно в краевой части, содержат аксессуарный турмалин. Реже встречаются жилы, сложенные кварцем, серицитизированным альбитом и хлоритом, не сопровождающиеся метасоматозом вмещающих пород. Крупные кварцевые жилы длиной ~50 м и мощностью 10—30 см, с многочисленными ответвлениями и апофизами образуют эшелон, который простирается на расстояние по меньшей мере 300 м (рис. 3, б). В пределах 2—10 см от жил вмещающие породы имеют отчетливую желтую окраску за счет обильного ставролита; в этой внутренней зоне присутствует также крупнопризматический андалузит (рис. 3, б). Суммарная мощность последовательности зон околожильного изменения составляет 10—30 см (рис. 6). Для нее характерна ассоциация ставролита с турмалином, гранатом, хлоритом, мусковитом, второстепенным зеленым биотитом и кварцем, все Fe-Mg-минералы в ней сильно железистые. С удалением от жилы ставролит исчезает, количество мусковита увеличивается, а гранат становится более марганцовистым. В следующей, внешней зоне гранат исчезает, но появляется альбит, так что минеральная ассоциация в ней отвечает той, которая обычна для вмещающей породы. Можно было бы предположить, что гранат и ставролит представляют собой реликты более раннего регионального метаморфизма, сохранившиеся только вблизи жил благодаря внешнему контролю локальным составом флюида, однако, как правило, они заметно богаче Fe, чем гранаты и ставролит из регионально-метаморфизованных пород [38]; к тому же гранаты из зоны изменения слабо зональны, хотя их валовой состав изменяется от алмандинового вблизи жилы до богатого спесартином на расстоянии всего лишь в ~15 см от нее. Кроме того, наличие цепочек включений в порфиробластах говорит о том, что последние образовались позже, чем зерна в регионально-метаморфизованных породах, т. е. после деформации D₃.

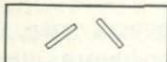

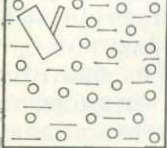
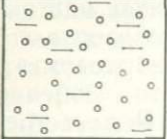
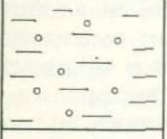

	Зона	Мощность
	Жильный кварц + синий турмалин	< 30 см
	Богатая турмалином (синий → зеленый) краевая часть	0-3 см
	Ставролит-мусковитовая зона (± андалузит). П. шп. отсутствует $\chi_{Mn}^{гранат} = < 0,08$ $\chi_{Fe}^{хлорит} = 0,67$	< 10 см
	Гранат-мусковитовая зона П. шп. отсутствует $\chi_{Mn}^{гранат} = < 0,08$ $\chi_{Fe}^{хлорит} = 0,51$	< 10 см
	Гранат-полевошпатовая зона $\chi_{Mn}^{гранат} = 0,20$ $\chi_{Fe}^{хлорит} = 0,41$	< 20 см
	Хлорит-мусковит-альбитовый сланец (± биотит)	Вмещающая порода

Рис. 6. Схематическое изображение колонки около кварцевых жил поднятия Кнокаунаун. Приведены представительные минеральные составы.

Таким образом, эти гранаты и ставролит выросли при формировании жил в результате метасоматизирующего и, возможно, термического воздействия на породы того же флюида, с которым связано образование кварцевых жил.

Сам флюид, обусловивший рост около жил ставролита, граната и андалузита, должен был неизбежно генерироваться в пелитовых сланцах вследствие продолжающегося метаморфизма и дегидратации на глубине или вдоль простирания слоя; это согласуется с тем, что известно о термической истории данного региона. Точный состав водно-хлоридного раствора, равновесного с пелитовыми ассоциациями, варьирует в зависимости от температуры. Относительно «горячие» флюиды обогащены KCl, FeCl₂ и HCl и обеднены NaCl по сравнению с флюидами, сосуществующими с пелитами при более низких температурах [10]. В связи с этим наибольшее значение из всех возможных метасоматических эффектов должен был иметь обмен K—Na, сопровождавший приток флюидов из нагретых участков пелитов, так

как почти во всех составах водно-хлоридных флюидов, которые могут генерироваться в пелитах, содержания растворенных К и Na намного выше, чем других элементов. В то же время для кислотного метасоматоза требуются весьма высокие отношения флюид/порода, поскольку реакционная «емкость» пород в отношении протекающих через них HCl-содержащих флюидов очень велика.

Наблюдаемые в природе изменения, по-видимому, полностью соответствуют тем эффектам, которые должны были сопровождать миграцию флюида из «горячих» участков пелитов в относительно холодные. Наибольшей мощностью обладает зона

Таблица 1. Рассчитанные моляльные концентрации в 2 Мл водно-хлоридном флюиде, равновесном с ассоциацией кварц+андалузит+мусковит+альбит

	Случай А (конечный состав флюида) $T=723$ К, $P=2$ кбар	Случай Б (исходный состав флюида) $T=923$ К, $P=2$ кбар
NaCl+Na ⁺	1,96	1,38
KCl+K ⁺	0,04	0,60
HCl+H ⁺	$1 \cdot 10^{-3}$	0,02
pH	4,1	4,5

К-метасоматоза, где по альбиту развивается мусковит, тогда как рост андалузита, отражающий замещение щелочей водородом, проявлен весьма слабо. Вмещающие породы в прилегающих к жиле зонах сильно обогащены Fe. В табл. 1 представлены результаты расчета концентраций щелочных металлов, H⁺ и HCl в двухмоляльном водно-хлоридном растворе. Составы исходного (650 °С) и конечного (500 °С) флюидов, равновесных с ассоциацией мусковит + альбит + кварц + кианит при 2 кбар рассчитывались по методу и данным Франца и др. [15]. Этот расчет является нестрогим в том отношении, что набор положенных в его основу данных содержит значительные неопределенности, однако для той частной системы, которая взята для расчета, имеющиеся экспериментальные данные вполне удовлетворительны. Главный недостаток подхода Франца и его соавторов заключается в том, что хотя ими одновременно используются уравнения закона действующих масс и баланса масс, коэффициенты активности приняты равными единице. Очевидно, что это допущение некорректно для заряженных частиц и применимо только к уравнениям закона действующих масс, но никак не к уравнениям баланса масс. Поэтому была оценена вносимая этим допущением ошибка с использованием примерных значений коэффициентов активности заряженных частиц, рассчитанных для жидкой воды, равновесной с насыщенным

паром, плотность которой эквивалентна плотности метаморфического флюида; исходные для расчета данные были взяты из работы Хенли и др. [19]. В результате установлено, что хотя значения молярностей тех или иных частиц, рассчитанные по методу Франца и др. [15], могут быть неверны, суммарные концентрации Na и K не сильно отличаются от истинных. Это согласуется с данными Видаля [31], который экспериментально получил состав флюида, соответствующего в отношении общего содержания щелочных металлов предсказанному по методу Франца и др. [15]. Учитывая это обстоятельство, в табл. 1 не приводится вид растворенных частиц.

Разность между двумя рассчитанными составами флюида дает количество материала, который мог добавляться к вмещающей породе или удаляться из нее, когда система приходила к низкотемпературному равновесию. Для образования наиболее сильно метасоматизированных пород, содержащих свыше 20% андалузита, требуется, чтобы отношения флюид/порода составляли примерно 100:1, если считать, что весь андалузит образовался в результате кислотного метасоматоза мусковита. Дальше от жилы, однако, для замещения мусковитом альбита, присутствующего во вмещающих породах, флюида требуется намного меньше. На расстоянии 30 см от контакта жилы в большинстве случаев отношения флюид/порода должны были снижаться до $\sim 1:1$.

Естественно, возникает вопрос: чем объяснить, что на поднятии Кнокаунбаун околожильный метасоматоз развит интенсивно, тогда как жилы в других участках, образовавшиеся при прогрессивном метаморфизме, сопровождаются только слабыми изменениями вмещающих пород? Один из возможных ответов состоит в том, что, поскольку жилы Кнокаунбауна формировались на фоне понижающейся температуры, флюидное давление во вмещающих породах становилось ниже литостатического, так как часть поровой воды поглощалась в ретроградных реакциях. В этом случае флюидное давление в жилах должно было превышать то, которое было во вмещающих породах, что способствовало миграции флюида в сторону от жилы. В противоположность этому при образовании трещин в условиях прогрессивного метаморфизма флюидное давление в них, если оно существовало, должно было быть меньше, чем во вмещающей породе, и флюид стремился в трещину, а не выбирал себе какой-либо иной путь, что предотвращало взаимодействие флюидов, протекавших по трещине, с ее стенками.

Заключение

Кварцевые жилы служили важными путями для потока флюидов через пелитовые горизонты кристаллических сланцев Коннемара, хотя каждая из них существовала недолго. Наибольшее развитие процесс формирования жил получал в том случае, когда пластичная деформация совпадала по времени с высвобождением флюида в реакциях дегазации. В другие периоды метаморфической истории интенсивное удаление флюидов могло осуществляться через объем породы вдоль микротрещин. Приуроченность жилообразования к определенным временным отрезкам объясняется тем, что вследствие синтетектонической перекристаллизации, сопровождавшей складчатость, проницаемость пород снижалась, что по мере выделения летучих в метаморфических реакциях вызывало постепенное возрастание флюидного давления до тех пор, пока не происходил разрыв. Будут образовываться жилы или нет, вероятно, в гораздо большей степени зависит от изменения проницаемости пород, чем от флуктуаций в скорости высвобождения летучих, поскольку проницаемость может варьировать в очень широком диапазоне.

Некоторая неопределенность остается в оценке количества флюида, требующегося для отложения наблюдаемого в жилах объема кварца; тем не менее ясно, что это количество велико, и для некоторых групп обнажений среднее отношение флюид/порода превышало 1:1. Это может указывать на вероятное участие процессов локальной сегрегации и рециркуляции флюида, но так как крупномасштабная конвективная циркуляция невозможна в системе, где P_f существенно выше гидростатического, важную роль, по-видимому, играл одноразовый флюидный поток. Предполагается, что, когда в пелитовых слоях образовывались раскрытые трещины, проницаемость этих слоев в целом увеличивалась, и они начинали служить местами сосредоточения потоков флюида, генерируемого в прилегающих литологических единицах.

Благодарности

Данная работа была начата в Школе наук об окружающей среде, Университет Восточной Англии, и в основном завершена в Институте минералогии и петрографии, Е. Т. Н., Цюрих. Я весьма обязан Н. Е. Р. С., Королевскому обществу и Университету Восточной Англии за поддержку. Идеи, лежащие в основе этой работы, родились в процессе обсуждения с Аланом Томпсоном, Джоном Ридли, Эрни Перкинсом и Ларрин Дайменд; за ошибки несет ответственность автор.

Литература

1. Barber J. P. and Yardley B. W. D. (1985). Conditions of high grade metamorphism in the Dalradian of Connemara, Ireland. *J. Geol. Soc. London* 12, 142, 87—96.
2. Brace W. F. (1968). The mechanical effects of pore pressure on the fracturing of rocks, in *Research in Tectonics*, edited by A. J. Baer and D. K. Norris. Geological Survey of Canada, Paper 68—52, 113—124.
3. Brace W. F. (1980). Permeability of crystalline and argillaceous rocks. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 17, 241—251.
4. Brace W. F. and Orange A. S. (1968). Electrical resistivity changes in saturated rocks during fracture and frictional sliding. *J. Geophys. Res.* 73, 5407—5420.
5. Brace W. F., Walsh J. G. and Frangos W. T. (1968). Permeability of granite under high pressure. *J. Geophys. Res.* 73, 2225—2236.
6. Bruton C. J. and Helgeson H. C. (1983). Calculation of the chemical and thermodynamic consequences of differences between fluid and geostatic pressure in hydrothermal systems. *Amer. J. Sci.* 283-A, 540—588.
7. Cobbold P. R., Cosgrove J. W. and Summers J. M. (1971). Development of internal structures in deformed anisotropic rocks. *Tectonophysics*, 12, 25—53.
8. Etheridge M. A., Wall V. J. and Vernon R. H. (1983). The role of the fluid phase during regional deformation and metamorphism. *J. Metam. Geol.* 1, 205—226.
9. Etheridge M. A., Wall V. J. and Cox S. F. (1984). High fluid pressure during regional metamorphism and deformation: Implications for mass transport and deformation mechanisms. *J. Geophys. Res.* 89, 4344—4358.
10. Eugster H. P. and Gunter W. D. (1981). The compositions of supercritical metamorphic solutions. *Bull. Soc. Fr. Min. Cryst.* 104, 817—826.
11. Ferry J. M. (1976). P , T , f_{CO_2} and $f_{\text{H}_2\text{O}}$ during metamorphism of calcareous sediments in the Waterville-Vassalboro area, south-central Maine. *Contrib. Mineral. Petrol.* 57, 119—143.
12. Ferry J. M. (1980). A case study of the amount and distribution of heat and fluid during metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 71, 373—385.
13. Ferry J. M. (1983). Regional metamorphism of the Vassalboro Formation, south-central Maine, U.S.A.: A case study of the role of fluid in metamorphic petrogenesis. *J. Geol. Soc. London* 140, 551—576.
14. Fisher G. W. (1978). Rate laws in metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1035—1050.
15. Frantz J. D., Popp R. K., and Boctor N. Z. (1981). Mineral-solution equilibria. V. Solubilities of rock-forming minerals in supercritical fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 69—77.
16. Fyfe W. S., Price N. J. and Thompson A. B. (1978). *Fluids in the Earth's Crust*. Elsevier, Amsterdam.
17. Graham C. M., Greig K. M., Sheppard S. M. F. and Turi B. (1983). Genesis and mobility of the $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ fluid phase during regional greenschist and epidote amphibolite facies metamorphism: A petrological and stable isotope study in the Scottish Dalradian. *J. Geol. Soc. London* 140, 577—600.
18. Hambray M. J. and Milnes A. G. (1975). Boudinage in glacier ice—some examples. *J. Glaciol.* 14, 383—393.
19. Henley R. W., Truesdell A. H. and Barton P. B., Jr. (1984). Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. *Reviews in Economic Geology* 1. Soc. Econ. Geol. El Paso.
20. Leake B. E. (1969). The origin of the Connemara migmatites of the Cashel district, Connemara, Ireland. *Quart. J. Geol. Soc. London* 125, 219—276.
21. Leake B. E. (1981). 1:63,360 Geological map of Connemara, Ireland. University of Glasgow.

22. *Leake B. E., Tanner P. W. G. and Senior A.* (1975). The composition and origin of the Connemara dolomite marbles and ophicalcites, Ireland. *J. Petrol.* 16, 237—270.
23. *Norton D. and Knight J.* (1977). Transport phenomena in hydrothermal systems: Cooling plutons. *Amer. J. Sci.* 277, 937—981.
24. *Platt J. P. and Vissers R. L. M.* (1980). Extensional structures in anisotropic rocks. *J. Struct. Geol.* 2, 397—410.
25. *Rumble D., III and Spear F. S.* (1983). Oxygen-isotope equilibration and permeability enhancement during regional metamorphism. *J. Geol. Soc. London* 140, 619—628.
26. *Rumble D., III, Ferry J. M., Hoering T. C. and Boucot A. J.* (1982). Fluid flow during metamorphism at the Beaver Brook fossil locality, New Hampshire. *Amer. J. Sci.* 282, 886—919.
27. *Rye R. O., Schuiling R. D., Rye D. M. and Jansen J. B. H.* (1976). Carbon, hydrogen and oxygen isotopes studies of the regional metamorphic complex at Naxos, Greece. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1031—1049.
28. *Secor D.* (1968). Mechanics of natural extension fracturing at depth in the earth's crust, in *Research in Tectonics*, edited by A. J. Baer and D. K. Norris. Geological Survey of Canada Paper 68—52, 3—48.
29. *Thompson A. B.* (1983). Fluid-absent metamorphism. *J. Geol. Soc. London* 140, 533—548.
30. *Tracy R. J., Rye D. M., Hewitt D. A. and Schiffries C. M.* (1983). Petrologic and stable isotopic studies of fluid-rock interactions, south central Connecticut. I. The role of infiltration in producing reaction assemblages in impure marble. *Amer. J. Sci.* 283-A, 589—616.
31. *Vidale R.* (1983). Pore solution compositions in a pelitic systems at high temperatures, pressures and salinities. *Amer. J. Sci.* 283-A, 298—313.
32. *Walther J. V. and Helgeson H. C.* (1977). Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *Amer. J. Sci.* 277, 1315—1351.
33. *Walther J. V. and Orville P. M.* (1982). Volatile production and transport in regional metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 79, 252—257.
34. *Yardley B. W. D.* (1975). On some quartz-plagioclase veins in the Connemara Schists, Ireland. *Geol. Mag.* 112, 183—190.
35. *Yardley B. W. D.* (1977a). The nature and significance of the mechanism of sillimanite growth in the Connemara Schist, Ireland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 65, 53—58.
36. *Yardley B. W. D.* (1977b). Relationships between the chemical and modal compositions of metapelites from Connemara, Ireland. *Lithos*, 10, 235—242.
37. *Yardley B. W. D.* (1983). Quartz veins and devolatilization during metamorphism. *J. Geol. Soc. London* 140, 657—663.
38. *Yardley B. W. D., Leake B. E. and Farrow C. M.* (1980). The metamorphism of Ferich pelites from Connemara, Ireland. *J. Petrol.* 21, 365—399.
39. *Yardley B. W. D., Shepherd T. J. and Barber J. P.* (1983). Fluid inclusion studies of high grade rocks from Connemara, Ireland, in *High Grade Metamorphism, Migmatites and Melting*, edited by M. P. Atherton and C. Gribble, 110—126. Shiva, Orpington.

**Систематика кварц-магнетитовых пар
из железорудных формаций докембрия
по изотопам кислорода: свидетельства
взаимодействия флюид — порода при диагенезе
и метаморфизме**

Р. Т. Грегори

Введение

Целью этой статьи является пересмотр систематики минеральных пар с учетом тех изотопных эффектов, которые, как можно ожидать, фиксируются минеральными парами при прогрессивном и ретроградном метаморфизме. Соотношения изотопов кислорода в минералах коры чувствительны к изменениям температуры и изотопного состава породы в целом, вызванным минеральными реакциями при метаморфизме. В условиях коры скорости диффузии в твердом состоянии настолько малы, что для возбуждения изотопного обмена в масштабах геологического времени необходимо наличие флюидной фазы. В системах, где буфером служит порода, минеральные пары будут вести себя преимущественно как закрытые изотопные системы, поскольку состав флюида здесь сильно зависит от местного изотопного состава пород. Степень взаимодействия флюида с породой в конкретной метаморфической толще будет отражена в систематике стабильных изотопов, во-первых, по степени наследования изотопным составом минералов валового состава протолита, а во-вторых, по степени и масштабу гомогенизации изотопных составов минералов. Отклонения минеральных пар от поведения, предписанного закрытой системой, возникают как результат различных скоростей обмена между минералами и флюидами [10, 11], инфильтрации флюидов с контролируемым извне изотопным составом [27, 22, 8] или сочетания обоих факторов.

Породы такого типа, как докембрийские железистые кварциты, представляют собой идеальные системы для исследования, поскольку 1) их модалный кислород распределен преимущественно между кварцем и железо-оксидной фазой; 2) широкие вариации модалного минерального состава приводят к различиям $\delta^{18}\text{O}$ первичных осадочных слоев; 3) одни и те же минеральные ассоциации стабильны в широком диапазоне температуры и давления; и 4) предполагается, что материал, из которого образовались кварц и оксиды железа, осаждался из морской воды или других поверхностных вод, что позволяет

считать исходный состав фаз в отношении ^{18}O однородным или характеризующимся лишь небольшими колебаниями в пределах одного бассейна.

Предыдущие исследователи сосредоточивали свое внимание на вековых колебаниях состава докембрийских кремнистых сланцев в отношении содержания ^{18}O [20] с целью реконструировать вековые колебания в зависимости от температуры поверхности или кислородно-изотопного состава океанов. В таких исследованиях диагенетические и метаморфические преобразования кремнистых сланцев не принимались во внимание либо демонстрировалось, что они не изменили первоначального изотопного состава этих сланцев. В нижеследующем обсуждении систематика кварц-магнетитовых пар используется, чтобы показать, что большинство (если не все) рассмотренные железистые кварциты в процессе раннего диагенеза или последующего метаморфизма в условиях от зеленосланцевой до амфиболитовой фаций подверглись свободному изотопному обмену в открытой системе. Для наименее деформированных железистых кварцитов характерны неравновесные соотношения, подобные наблюдаемым в гидротермально измененных породах [26, 9, 4], тогда как в толщах, испытавших деформацию, достигаются равновесия между минеральными парами. Если породы вели себя как закрытые системы, наблюдаемый разброс значений $\delta^{18}\text{O}$ магнетита и кварца во всех таких толщах не может быть полностью объяснен осаждением протолита из низкотемпературных ($<50^\circ\text{C}$) поверхностных вод, у которых значение $\delta^{18}\text{O}$ близко к таковому современной морской воды. Эти данные согласуются с изменением как температуры поверхности, так и содержания ^{18}O в морской воде (например, [20]) или же свидетельствуют о том, что метаморфизм при открытом характере системы стирает следы изотопных соотношений, существовавших в период зарождения этих пород на поверхности.

Систематика минеральных пар

Систематика обмена изотопами кислорода в минеральных парах зависит от температуры, свойств резервуара и кинетических эффектов. Все эти факторы рассмотрены в подготовленной к печати работе Грегори, Крисса и Тейлора. Данные по минеральным парам, представленные в виде диаграмм δ — δ , легко интерпретируются в терминах эффектов фракционирования, зависящих от изотопной массы и температуры. Минеральные пары, обменивающиеся изотопами в закрытых системах, располагаются вдоль трендов нагревания или охлаждения, определяемых изотопным валовым составом кислорода в том объеме, где происходит обмен.

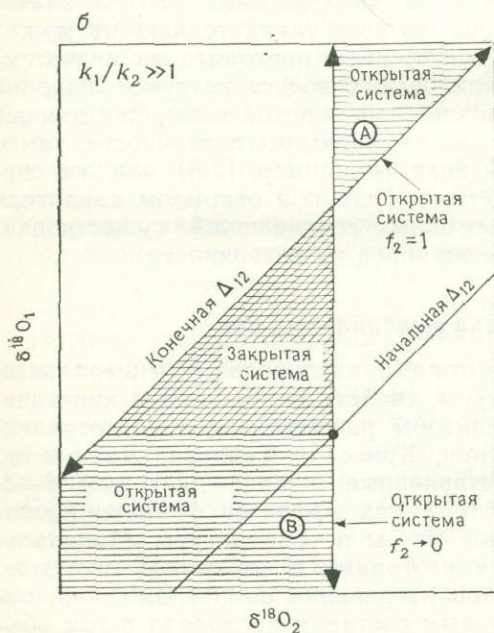
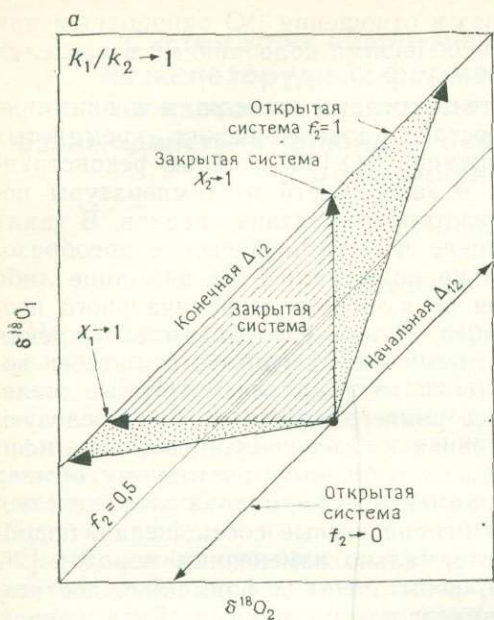


Рис. 1. Схематические диаграммы $\delta^{18}O_1$ — $\delta^{18}O_2$, иллюстрирующие поведение минеральной пары в открытой и закрытой системах в двух случаях: а — $k_1/k_2 = 1$ и б — $k_1/k_2 \gg 1$. Для породы, сложившейся к равновесию при $\Delta_{12}^{\text{начальная}} \leq \Delta \leq \Delta_{12}^{\text{конечная}}$, все закрытые системы по соображениям баланса масс должны попадать в пределы диагонально заштрихованного прямоугольного треугольника. Стрелки, направленные вверх и влево, соответствуют траекториям, по которым следует минеральная пара, по мере того как мольные доли минералов 2 и 1 соответственно приближаются к единице. В случае открытой системы, когда относительная константа скорости равна единице (а), для всех частично обменявшихся минеральных пар измеренные значения Δ попадут в интервал между значениями Δ исходного и конечного равновесий. Показаны линии равного обмена для значений f_2 , равных 0, 0,5 и 1. Закрапленные участки — δ -поле, которого могут достигать системы, подвергавшиеся воздействию флюидов гетерогенных составов, контролируемых извне. В случае (б) относительная константа скорости > 1 и линия $f_2 = 0$ становится вертикальной. Участки, заштрихованные горизонтально, показывают границы достижимого δ -пространства. Минеральные пары, лежащие в пределах участков, помеченных буквами А и В, дают значения измеренных Δ , соответствующие геологически нереальным температурам.

Поведение минеральных пар при изотопном обмене можно свести к нескольким простым крайним случаям на диаграммах δ — δ : 1) простые двухфазные закрытые системы (рис. 1); 2) открытые системы, где относительная скорость обмена между нанесенными на диаграмму минералами и внешней фазой равна единице (рис. 1, а); и 3) открытые системы, где относительная скорость обмена между нанесенными минералами и внешней фазой значительно больше единицы (рис. 1, б). Во всех случаях площадь приемлемого δ -пространства ограничена температурой и балансом массы

$$\Delta_{ik} \approx \frac{A_{ik}}{T^2} + B_{ik}, \quad (1a)$$

$$\delta_{\text{сис}} = \sum_{i=1}^n X_i \delta_i, \quad (1б)$$

где A_{ik} и B_{ik} — константы, отражающие температурную зависимость факторов фракционирования, выведенные из реакций изотопного обмена, а X_i — мольные доли кислорода индивидуальных фаз.

В простой двухфазной закрытой системе приемлемое δ -пространство ограничено верхним левым квадрантом (прогрессивный процесс, $\Delta_{12} < 0$) координатной системы с центром в исходной точке. Границы полей δ -пространства, приемлемого в закрытой системе, определяются вертикальными и горизонтальными линиями, проходящими через исходную точку (эти линии должны соответствовать мольным долям минералов, изображенных на осях x и y , равным 1), а диагональная линия образует гипотенузу прямоугольного треугольника. Гипотенуза приблизительно соответствует изотерме, определяемой величиной $\Delta_{12} = \delta_1 - \delta_2$. Первоначально гомогенные минеральные пары в слоях, различающихся модалным минеральным составом (например, минеральные пары, кристаллизовавшиеся из такого обширного гомогенного резервуара, как морская вода), под воздействием ретроградного или прогрессивного метаморфизма лягут вдоль линейных сегментов, коллинеарных изотерме, маркирующей температуру установления равновесия. При этом длина линейного сегмента будет пропорциональна разнице между температурами образования и нового равновесия. При температуре установления нового изотопного равновесия (конечная Δ_{12}) положение точки минеральной пары определяется исключительно модалным количеством каждой фазы и разницей между исходной и конечной Δ_{12} . Ассоциации с преобладанием минерала 2 будут лежать на пересечении луча, направленного вверх и выходящего из исходной точки, и новой изотермы (обозначенной на рис. 1, а как $X_2 \rightarrow 1$), тогда как ассоциации

с преобладанием минерала 1 расположатся на пересечении луча, направленного влево, и новой изотермы.

Поведение открытой системы более сложное, поскольку из-за присутствия дополнительной фазы геометрия вероятного δ -пространства будет определяться относительными скоростями обмена. При описании открытых систем удобно ввести величину f , характеризующую массу обмененного кислорода и определяемую соотношением

$$f \equiv \frac{\delta^0 - \delta}{\delta^0 - \delta^{\text{рав}}}, \quad (2)$$

где δ^0 — значение δ исходного минерала, а $\delta^{\text{рав}}$ характеризует конечное равновесие и $0 < f < 1$. На рис. 1, а $f_2 \rightarrow 0$ соответствует линии начальной Δ_{12} , а $f_2 = 1$ — равновесию при конечной Δ_{12} . Когда константа относительной скорости обмена равна 1, линии постоянной f_2 параллельны изотермам и размер соответствующего δ -пространства определяется разбросом значений δ флюида. Если $k_1/k_2 = 1$, все минеральные пары дают измеренные значения Δ , определяющие приблизительные «температуры» между исходной температурой и температурой окончательного равновесия.

Когда относительная скорость обмена $k_1/k_2 \gg 1$, линия $f_2 \rightarrow 0$ становится вертикалью (рис. 1, б) и пересекает линию $f_2 = 1$ (и все другие линии постоянной f_2) в точке температуры обмена (конечная Δ_{12}). Изучение рис. 1, б показывает, что для флюидов, по величине δ заметно отличающихся от первоначальной породы, некоторые измеренные значения Δ могут давать совсем нереальные температуры (поля, обозначенные А и В на рис. 1, б). В природных системах, где температуры высоки, поля А и В (рис. 1, б) могут соответствовать образцам с обратными или аномальными измеренными значениями Δ . Например, пары клинопироксен — плагиоклаз из расслоенных габбровых комплексов, обменивавшиеся с циркулирующими водами, обычно дают измеренную $\Delta_{\text{клинопироксен-плагиоклаз}} < 0$ вместо ожидаемых по термодинамическим соотношениям положительных величин [26, 9].

Приведенные примеры открытых и закрытых систем легко интерпретируются на диаграммах δ — δ , поскольку влияния температуры, баланса масс и кинетики могут быть представлены одновременно. Ниже приводится более детальное описание поведения минеральных пар, дающее основание для обсуждения данных по $\delta^{18}\text{O}$ докембрийской формации железистых кварцитов.

Закрытые системы

Преобразование уравнения баланса вещества для простой двухфазной закрытой системы (уравнение 1б) дает выражение траектории обмена для минеральной пары:

$$\delta^{18}\text{O}_1 = \frac{X_2}{X_1} \delta^{18}\text{O}_2 + \frac{\delta_{\text{сис}}}{X_1}. \quad (3)$$

В пространстве δ_1 — δ_2 такой простой закрытой двухфазной системы наклоны всех траекторий обмена отрицательны. Если имеется больше двух фаз, траектории обмена минеральных фаз в закрытой системе остаются линейными [10] и зависят от мольных долей фаз и температурных коэффициентов (зависимых от $1/T^2$), и определяются, согласно уравнению (1а), выражением

$$\delta_1 = -M\delta_2 + N, \quad (4)$$

где

$$M \equiv \frac{X_2 + \sum_{j=3}^n X_j \left(1 + \frac{A_{2j}}{A_{12}}\right)}{X_1 - \sum_{j=3}^n X_j \left(\frac{A_{2j}}{A_{12}}\right)},$$

$$N \equiv \frac{\delta_{\text{сис}} - \sum_{j=3}^n X_j \left(B_{12} \frac{A_{2j}}{A_{12}} - B_{2j}\right)}{X_1 - \sum_{j=3}^n X_j \left(\frac{A_{2j}}{A_{12}}\right)}.$$

Если выбранная минеральная пара многофазной закрытой системы (рис. 2) не является парой с наибольшим фракционированием, то некоторые траектории обмена могут иметь положительные наклоны (уравнение 4). Для каждого минерала ассоциации может быть построен вектор, определяющий направление, в котором будет смещаться точка минеральной пары в δ -пространстве при понижении или повышении температуры. Направление этих векторов с $X_i=1$ можно вычислить из соотношения

$$\lim_{X_j \rightarrow 1} M = -\frac{1 + A_{2j}/A_{12}}{A_{2j}/A_{12}}, \quad (5)$$

где A — коэффициенты фракционирования (зависящие от $1/T^2$) между дополнительной фазой и двумя фазами, нанесенными на диаграмму [10]. Используя векторы $X \rightarrow 1$ на диаграммах минеральных пар, по модальной минералогии можно качественно

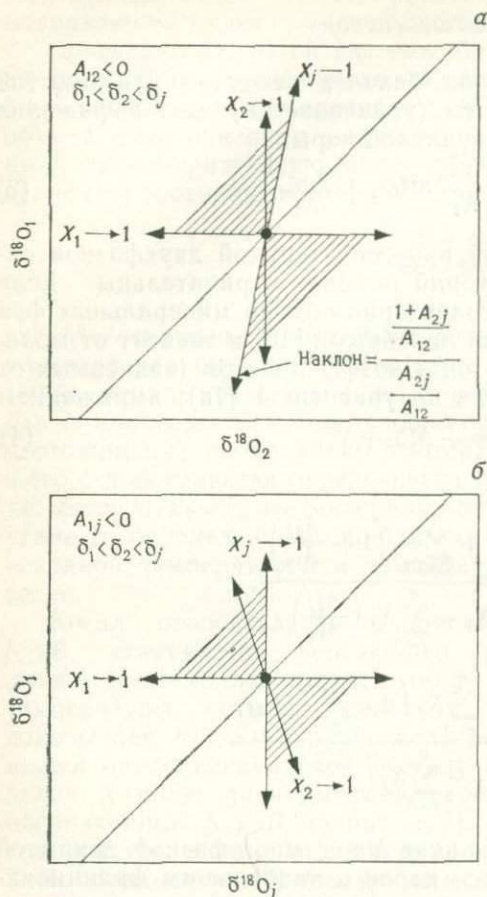


Рис. 2. Диаграмма δ_1 — δ_2 для n -фазной закрытой системы. Прямоугольный треугольник, характерный для всех простых двухфазных систем, преобразован в треугольник с тупым углом. В данном примере фаза, обозначенная X_i , обогащена ^{18}O относительно минералов 1 и 2. В зависимости от модальной минералогии вмещающей породы некоторые траектории обмена в этой системе (ассоциации, богатые i) могут иметь положительные наклоны (а). Если построить диаграмму зависимости величины $\delta^{18}O$ первой фазы от $\delta^{18}O$ i -й фазы (б), то поле закрытой системы никогда не возвращается в верхний левый и правый нижний квадранты и вектор $X_2=1$ будет направлен вправо вверх. Пара магнетит — кварц в железистых кварцитах аналогична случаю, представленному на рис. (б).

оценить направление изменения величины $\delta^{18}O$ минеральной пары. Влияние дополнительных фаз на соответствующее δ -пространство состоит в преобразовании прямоугольно-треугольного пространства в косоугольно-треугольное (рис. 2). Выбирая минералы с наибольшим Δ (такие, как кварц и магнетит в железистых кварцитах), мы получаем гарантию того, что все минеральные пары закрытой системы расположатся в левом верхнем и правом нижнем квадрантах нашей диаграммы. В выбранной таким образом системе координат все другие векторы $X \rightarrow 1$ будут лежать в прямоугольно-треугольном пространстве и влияние этих дополнительных фаз выразится в ограничении реально используемого δ -пространства некоторыми участками в левом верхнем и правом нижнем квадрантах (рис. 2).

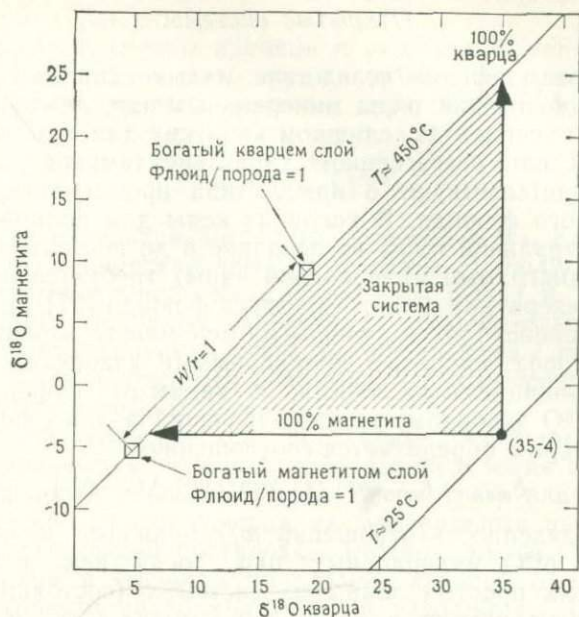


Рис. 3. Диаграмма $\delta^{18}\text{O}$ — $\delta^{18}\text{O}$, иллюстрирующая характерное для закрытой системы поведение минеральных пар, осаденных из морской воды при низкой температуре (координаты 35 и -4). Для исходной точки, лежащей на изотерме 25°C , показано поле прогрессивного метаморфизма. Векторы, направленные из исходной точки (координаты 35 и -4) вверх и влево, обозначают соответственно 100% магнетита и кварца и составляют катеты прямоугольного треугольника, ограничивающего достигаемое δ -пространство для закрытой системы при прогрессивном метаморфизме или диагенезе. Пересечение этих векторов с изотермой $T \approx 450^\circ\text{C}$ определяет гетерогенность минерала в отношении $\delta^{18}\text{O}$, которая должна наблюдаться во всех минеральных парах (в отдельных осадочных слоях с различным модалным составом) в обстановке закрытых систем. Следует заметить, что мольная доля кварца вдоль изотермы по мере возрастания $\delta^{18}\text{O}$ монотонно увеличивается. Показан также и диапазон значений $\delta^{18}\text{O}$ вдоль изотермы 450°C для системы, где происходит гидротермальный обмен с флюидной фазой, имеющей $\delta^{18}\text{O} = 0$ и $w/r = 1$ (в кислородных единицах). Как указано в тексте, влияние внешней фазы состоит в ограничении наблюдаемого диапазона значений $\delta^{18}\text{O}$ минеральной пары. Эти цифры были получены с помощью коэффициентов фракционирования Бекера [1].

В простой двухфазной системе, такой, как кварц — магнетит (рис. 3), получаем следующую картину: 1) наклон траектории обмена $\delta^{18}\text{O}$ будет определяться модалными количествами фаз; 2) все такие траектории обмена будут иметь отрицательные наклоны, равные $-X_{\text{кв}}/X_{\text{маг}}$, где X — мольная доля кислорода в каждом минерале; и 3) поле всех возможных значений δ лежит в левом верхнем и правом нижнем квадрантах системы координат с нулем в исходной точке.

Открытые системы

При метаморфизме вследствие малых скоростей диффузии в твердом состоянии ряды минеральных пар, лежащие на изотермических сегментах, слишком коротких для суждения о прогрессивном или регрессивном характере температурных изменений, свидетельствуют о присутствии пропитывающего метаморфического флюида. В условиях коры для полной гомогенизации минеральной пары по величине δ до постоянной Δ (одна точка на диаграмме минеральной пары) требуется наличие обширного резервуара фильтрующегося флюида [27].

Когда происходит изотопный обмен между изолированными массами пород, например проницаемыми участками, разделенными непроницаемыми зонами, и каким-то буферированным извне по ^{18}O флюидом, разброс значений δ для любой фазы вдоль изотермы определяется соотношением

$$\delta_{\max} - \delta_{\min} = [1/(1 + \omega/r)] |\Delta^f - \Delta^i|. \quad (6)$$

Неопределенность отношений ω/r приводит к одинаковым значениям $\delta^{18}\text{O}$ минеральных пар, тогда как в нескольких *независимых* простых закрытых системах (состоящих из двух фаз, присутствующих в различных модалльных пропорциях) изменение температуры равновесия приведет к максимальному разбросу значений δ вдоль новой изотермы (рис. 3). Подставляя вместо ω количество кислорода, связанного в остальных твердых фазах (кроме рассматриваемой минеральной пары), легко видеть, что чем больше число фаз, тем труднее достигается неоднородность величин δ для отдельных минералов. Точно так же в типичных условиях метаморфизма трудно приписывать сильное смещение величин δ в минералах таким процессам, как дистилляция Рэлея, когда фаза, удаленная из системы, содержит лишь незначительную часть общего запаса кислорода породы (подробнее по этому вопросу см. [21]).

Приведенные выше расчеты подразумевают, что при любом нагреве или охлаждении породы между всеми фазами устанавливается равновесие. Однако, если рассматриваются флюид или любая дополнительная фаза, необходимо принимать во внимание относительные скорости обмена. Поведение минерала, обменивающегося изотопами кислорода с флюидной фазой постоянного состава при фиксированной температуре, можно описать уравнением

$$\ln(1 - f_j) = -k_j t = \left(\frac{\omega}{r}\right)_{\text{эфф}}, \quad (7)$$

где f_j — доля фазы j , участвующей в обмене, k_j — константа скорости, t — время, а ω/r — эффективное отношение флюид/

/минерал (в кислородных единицах) для системы, где внешней фазой является флюид.

Поскольку параметры времени и скорости обмена для геологических условий оценить трудно, удобно из уравнения (7) исключить время путем сравнения двух минералов, получив выражение

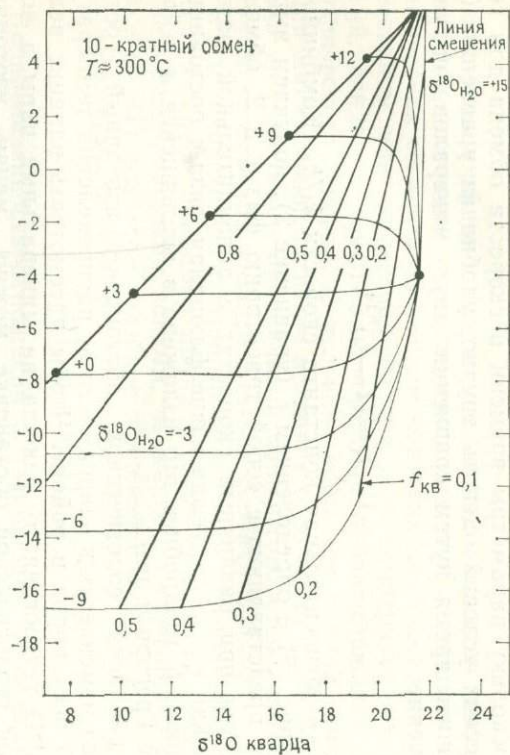
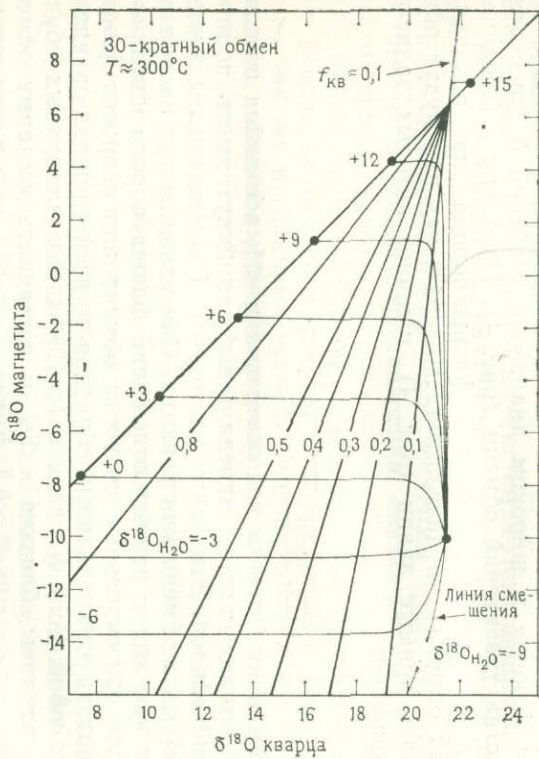
$$1 - f_1 = (1 - f_2)^{K_{12}}, \quad (8)$$

где K_{12} — относительная константа скорости k_1/k_2 . Комбинируя уравнение (8) с определением f (уравнение 2), получаем выражение, представляющее собой траекторию фаз 1 и 2, обменивающихся при различных скоростях с дополнительной фазой, такой, как контролируемая извне флюидная фаза с постоянным значением δ (подробнее это изложено в готовящейся к печати работе Грегори и др.).

В реальной геологической обстановке изотопный состав флюида изменяется в зависимости от распределения температур и $\delta^{18}\text{O}$ всех пород в районе. Чтобы рассмотреть влияние величин $\delta^{18}\text{O}$ гетерогенного флюида на минеральные пары в конкретной геологической обстановке, можно, меняя изотопный состав флюида в широком диапазоне значений δ , рассчитать семейства траекторий обмена (рис. 4). Изолинии f (соединяющие точки равных отношений флюид/порода на различных кривых обмена) на диаграммах минеральных пар будут образовывать прямые линии (рис. 4), наклоны которых задаются соотношением

$$\frac{1 - (1 - f_2)^{K_{12}}}{f_2}. \quad (9)$$

Поскольку f всегда положительна и < 1 , все линии постоянных f на диаграммах минеральных пар будут иметь положительный наклон. Эти линии постоянных f эквивалентны линиям равных масс обмена или реакции. Они также могут рассматриваться как линии равных отношений флюид/порода или времени, если относительные скорости обмена или скорости флюидного потока для отдельных образцов по всей площади сравнимы между собой. Если K_{12} велика (> 10), линии постоянных f будут иметь наклоны, близкие к $1/f$, и пересекать изотерму обмена в одной точке, где $\delta_2 = \delta_2^0$. Когда $K_{12} \gg 10$, положение тренда минеральной пары на диаграмме $\delta - \delta$ не зависит от δ_1^0 , наиболее быстро обменивающегося минерала. В тех участках, где минерал обменялся лишь частично, в то время как сосуществующие фазы пришли к новому равновесию, диаграммы минеральных пар с участием частично обменивавшейся фазы будут давать тренды с положительным наклоном не равным единице.



В породе, сложенной преимущественно двумя фазами, такое поведение отчетливо указывает на инфильтрацию.

Для минералов с близкими к единице относительными константами скорости все частично обменявшиеся минеральные пары на диаграммах расположатся вдоль псевдоизотерм (линии с наклоном ~ 1) (уравнение 9). Рассмотрение рис. 1. и 3 показывает, что такие псевдоизотермы дают заниженные температуры прогрессивного метаморфизма и завышенные ретроградного. Возможность таких ошибок заставляет все изотопные температуры оценивать с учетом других критериев равновесия, таких, как структурное равновесие, однородность химизма минералов и согласованность изотопных отношений, определенных на минеральных триплетах [24, 5].

Измерения $\delta^{18}\text{O}$ сосуществующих минералов могут способствовать решению вопросов о степени равновесности, температурах установления равновесия, а также об образовании породы в открытой или закрытой системах. Чтобы максимально использовать данные по ^{18}O , совершенно необходимо знать модальный состав образца в масштабе штуфа и распределение минерала в масштабе обнажения и региона. Зная распределение ^{18}O в минерале и породе, систематику обмена минеральных пар можно использовать для построения моделей эволюции ^{18}O , которые можно проверить в поле. Ниже, в свете изложенной систематики, будет рассмотрено распределение $\delta^{18}\text{O}$ в докембрийских железистых кварцитах.

Рис. 4. Расчет траекторий обмена ^{18}O в открытой системе для магнетита и кварца с флюидом $-9 < \delta^{18}\text{O} < 15$ и двумя исходными породами с различной $\delta^{18}\text{O}$. Прямые, наложенные на кривые обмена, — линии постоянных $f_{\text{кв}}$ (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 и 0,8). Изотерма $\approx 300^\circ\text{C}$ совпадает с линией $f=1$, что соответствует изотопному равновесию. Исходные точки (координаты 21,5 и -4 ; 21,5 и -10) были выбраны произвольно. Исходная точка (координаты 21,5 и -10) показана со связанными с ней линиями постоянной $f_{\text{кв}}$ для относительной скорости (константа $30\times$), благодаря чему в относительную константу скорости, принятую равной 10, вводится среднее модальное соотношение количеств кварца и магнетита в железистых кварцитах (3 : 1). Следует отметить, что положение линий постоянной f не зависит от исходной величины $\delta^{18}\text{O}$ магнетита. Эти расчеты показывают, что в системах, где величины $\delta^{18}\text{O}$ флюида неоднородны, образцы, испытавшие близкую степень обмена на диаграммах минеральных пар, располагаются вдоль крутых лучей с положительным наклоном [Грегори и др., готовится к печати]. Чтобы получить исходную величину $\delta^{18}\text{O}$ более медленно обменивающегося минерала при больших значениях относительной константы скорости, можно использовать пересечения этого пучка лучей с изотермой изменения.

Докембрийская железорудная формация

Происхождение докембрийских полосчатых железистых кварцитов важно для нашего понимания истории океанов и атмосферы [3]. Наличие кремнистого материала и магнетита в этих типах ритмичнослоистых осадков дает принципиальную возможность палеоклиматологических исследований. Докембрийские железистые кварциты вследствие своей полиминеральности более информативны для палеоклиматологии, чем многие фанерозойские осадочные породы, где обычно исследуют только одну фазу, например кварц или карбонат. Корреляция между $\delta^{18}\text{O}$ кремней и возрастом образца дает повод для противоречивых интерпретаций, которые можно разбить на две группы: 1) значение $\delta^{18}\text{O}$ океанов за геологическое время варьировало [20]; 2) значение $\delta^{18}\text{O}$ океанов оставалось сравнительно постоянным, а его вековые колебания в кремнистых сланцах отражают изменения температуры образования [14]. Выбор между этими двумя положениями является ключевым моментом для всех исследований стабильных изотопов в палеоклиматологии. При обсуждении докембрийских кремнистых сланцев многое основано на данных по паре кварц — магнетит [2, 20, 18]. При обсуждении истории поверхности Земли по данным изучения докембрийских кремнистых сланцев ключевым является вопрос об открытом или закрытом характере этих систем после их отложения. Очевидно, что, если какой-нибудь набор данных не удовлетворяет тесту на закрытость системы, возможность использования этой территории для суждений об истории палеотемператур океана или поверхности Земли на основе ^{18}O становится проблематичной.

Данные по парам кварц — магнетит из докембрийских кремнистых сланцев представлены на рис. 5 и 6. Они разделяются на два больших класса: 1) минеральные пары из Бразилии, западной Гренландии, СССР и шт. Миннесота, США, лежащие вдоль линии с наклоном ~ 1 , величины $\Delta_{\text{кв-мт}}$ которых свидетельствуют о равновесии в условиях зеленосланцевой и амфиболитовой фаций, и 2) минеральные пары из таких областей, как Австралия, район Великих озер в Северной Америке и Южная Африка, лежащие вдоль крутых (почти вертикальных) линий с положительным наклоном, указывающих на неравновесный обмен в условиях *открытой системы*. Минеральные пары, образующие шлейф с наклоном ~ 1 , обычно представляют либо тектонически деформированные участки, где проявлены кливаж или сланцеватость, либо области контактового метаморфизма, где имела место очевидная перекристаллизация [16]. Минеральные пары, лежащие вдоль линий неравновесной открытой системы, поступают из недеформированных толщ низкой ступени

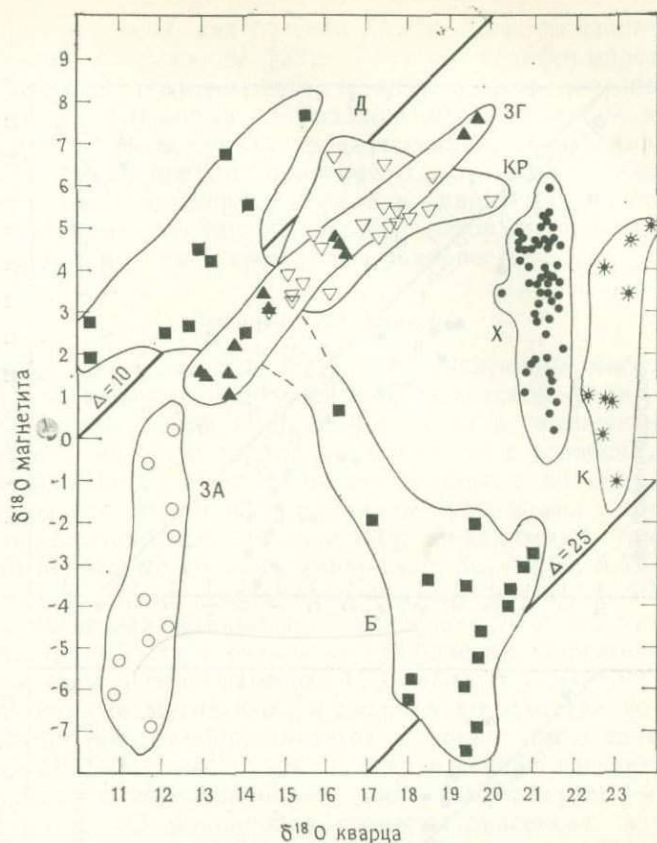
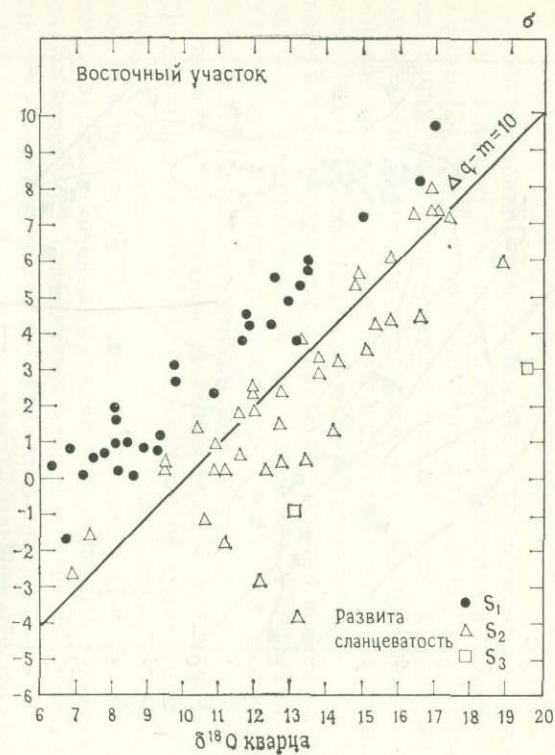
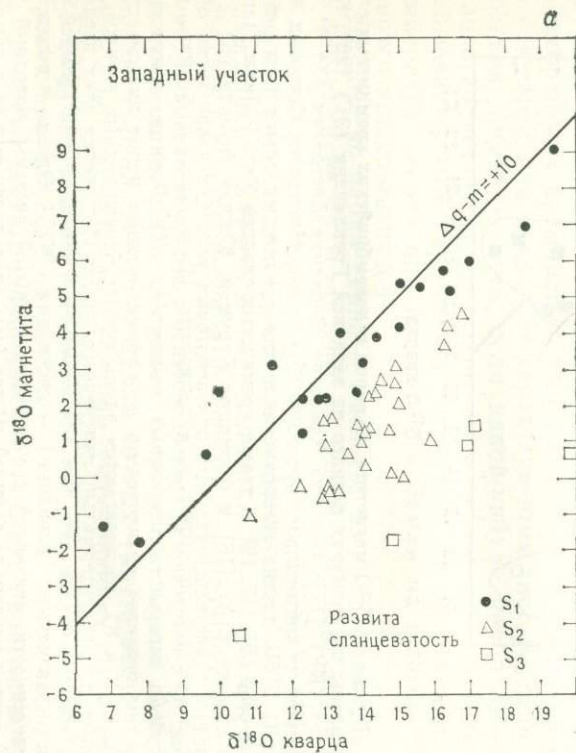


Рис. 5. Данные по $\delta^{18}\text{O}$ магнетита и кварца в докембрийских кремнистых сланцах показаны на примерах сланцев из западной Гренландии (ЗГ) [20]; Кривого Рога (КР) [17]; бассейна Хамерсли, Западная Австралия (Х) [1, 2]; метакремней из контактового ореола габбро Дулут, Миннесота, Северная Америка, (Д) [16]; других североамериканских кремнистых сланцев из района Великих озер (Б) [17, 19], а также кремнистых сланцев Уэлд-Рейндж, Западная Австралия (ЗА) [18] и формации Курумун, Южная Африка (К) [18]. Эти данные свидетельствуют, что при некоторых условиях кварц легко обменивается ^{18}O с окружающей средой, особенно в деформированных (КР и ЗГ) или глубоко перекристаллизованных комплексах (Д). Данные, относящиеся к областям развития сравнительно недеформированных пород низкой ступени (ЗА, Б, Х и К), располагаются вдоль крутых неравновесных трендов, характерных для гидротермально-измененных пород. Положения этих неравновесных трендов показывают, что для начального метаморфизма кремней требуются различные исходные содержания ^{18}O . Однако вследствие неопределенности, связанной с условиями открытой системы, исходный изотопный состав кислорода кремней может быть установлен только с помощью расчетов, учитывающих особенности модели.



метаморфизма, таких, как бассейн Хамерсли, испытавший лишь метаморфизм погружения [23]. Группа недеформированных пород Хамерсли, сохраняющая неравновесность изотопов кислорода, резко отличается от бразильских железистых кварцитов [12], где развиты три плана деформации, обнаруживающие заметную разницу средних значений $\Delta_{\text{кв-мт}}$ (рис. 6). Оказывается, что обмен изотопов кислорода в кварце сильно стимулируется деформациями, так что области деформированных пород обычно приближаются к изотопному равновесию.

Равновесные тренды

Исследуя распределение ^{18}O в сосуществующих магнетите и кварце из железистых кварцитов амфиболитовой фации западной Гренландии, Перри и др. [20] пришли к заключению, что пары кварц — магнетит достигли равновесия в условиях закрытой системы. Продолжение траекторий обмена по типу закрытой системы для образцов из западной Гренландии с использованием опубликованных методов [20], по-видимому, указывает на то, что некоторые образцы (например, $X_{\text{мт}}=0,52; 0,53$ и $0,09$) первоначально могли иметь однообразные значения $\delta^{18}\text{O}$ для кварца и магнетита, равные приблизительно 20 и -5 соответственно; $\Delta_{\text{кв-мт}} \approx 25$. Этот результат графически показан на рис. 7, а. Если пересечение векторов $X_{\text{мт}}=0,53$ и $X_{\text{мт}}=0,09$ (слои, наиболее богатые магнетитом и кварцем соответственно) отражает истинную, доамфиболитовую ступень первоначального источника $\delta^{18}\text{O}$ системы, то эта система в какой-то момент своей истории была гомогенизирована при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$. Если источник ^{18}O фиксировал процессы диагенеза, а не поверхностные события, как считают Перри и др. [20], то все палеоклиматическое значение этих данных в этот момент было утрачено. Значение $\delta^{18}\text{O}$ флюида, которое необходимо прини-

Рис. 6. Данные по $\delta^{18}\text{O}$ для магнетита и кварца из Айрон-Куадрэнгл, Бразилия [12], которые относятся к низкой ступени метаморфизма (западная область, а) и более высокой ступени (восточная область, б). В обеих областях развиты по крайней мере три системы расщепки, имеющие свои характерные особенности на диаграммах минеральных пар. Поскольку модальные данные для отдельных образцов не опубликованы, невозможно установить, какой тип деформации (S_1 или S_2) имел место в закрытых системах. Однако эти данные указывают на то, что изотопный состав флюида в более поздних ретроградных процессах буферировался породой. Если принять, что разброс $\delta^{18}\text{O}$ минеральных пар обусловлен широким диапазоном модальных составов, то разброс данных по бразильским кремням сравним с разбросом, полученным расчетом для случая $w/r=1$ (рис. 3), или с разбросом в закрытой системе для исходного протолита при температуре 100°C .

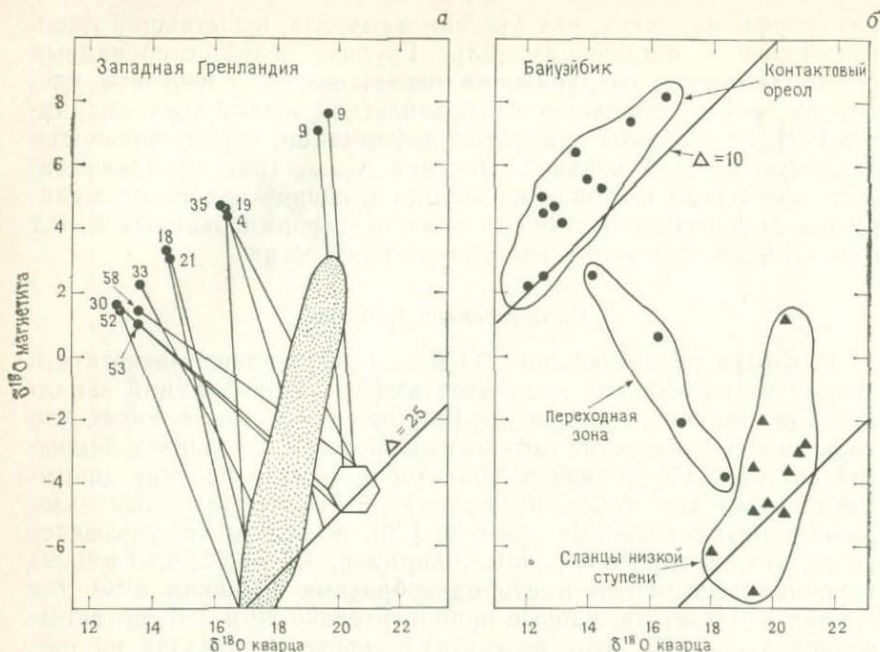


Рис. 7. *а* — на пересечениях траекторий обмена минеральных пар с изотермой $T=100^\circ\text{C}$ ($\Delta=25$) показан модальный изотопный состав кислорода в магнетите анализированных минеральных пар магнетит — кварц из западной Гренландии [20]. Монотонного возрастания модального магнетита вдоль равновесной изотермы не наблюдается. Траектории обмена, рассчитанные по балансу масс, пересекаются во многих точках, указывая на различный масштаб равновесия, что свидетельствует о сложной истории. Если нанести геозотермы, соответствующие наибольшему разбросу реальных значений X_{MT} (0,53 и 0,09), то это указывает на процесс гомогенизации при $\Delta_{\text{KB-MT}} \approx 25$. Только несколько минеральных пар (из слоев, наиболее богатых кварцем и магнетитом) имеют значения δ , согласующиеся с такой интерпретацией по модели закрытой системы. Результирующий тренд легко получается из неравновесного тренда, показанного закрапленной площадью. *б* — показаны данные по Байуэйбик, чтобы проиллюстрировать влияние высокотемпературных процессов на сформированный ранее неравновесный тренд.

мать для такого процесса гомогенизации при диагенезе, попадает в интервал между несколькими миллионными долями, свойственными современной морской воде (рис. 8), и представительным значением $\delta^{18}\text{O}$ нынешних подземных вод [25].

Нерешенным остается вопрос, проходили ли первоначально при погружении динамометаморфизованные породы, минералы которых, по-видимому, демонстрируют изотопное равновесие, стадию открытой системы, наподобие таких комплексов, как Байуэйбик или Хамерсли. Поскольку траектории обмена от-

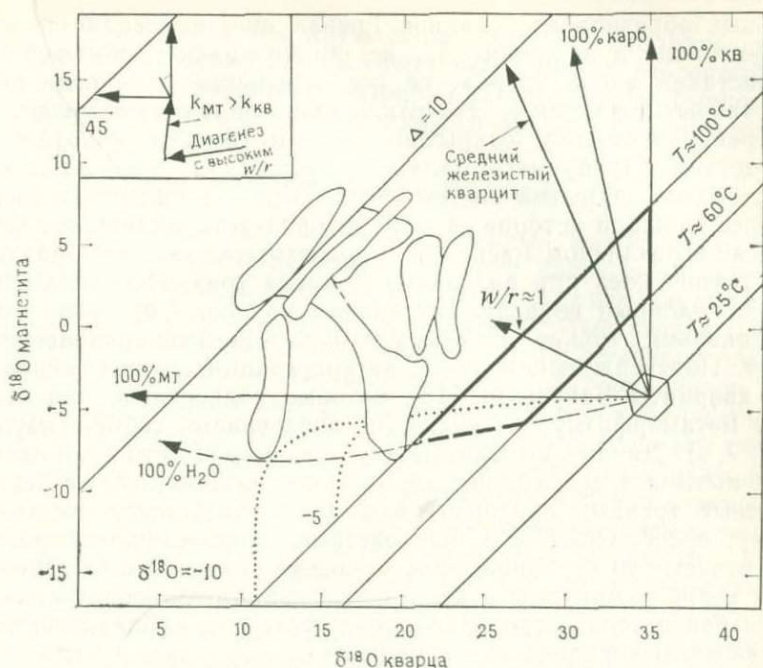


Рис. 8. Построена умозрительная диаграмма для кварца и магнетита, осажденных из океана, по температуре и составу аналогичного современному океану, чтобы решить, может ли такой протолит объяснить наблюдаемые данные по кремням (показаны контурами, соответствующими рис. 4), если исходить из тех типов процессов, которые, по-видимому, происходят в коре в результате диагенеза и метаморфизма погружения. Для ассоциаций, сложенных преимущественно фазами: кварц (кв), карбонат (карб), магнетит (мт), вода и для среднего железистого кварцита показаны стрелки, в направлении которых нанесенные минеральные пары будут смешаться при прогрессивном изменении равновесия [7]. Максимальный разброс, ожидаемый для низкотемпературного протолита, равновесного с водой, изотопный состав которой близок к составу современной морской воды, ограничивается кривой воды и линией кварца. Выделенное жирными линиями трапециевидное поле, ограниченное изотермами 60° и 100°С, схематически представляет температурное окно перехода опала в кварц. Если этот переход происходит в химической обстановке, при которой оксидная фаза относительно инертна, возможная траектория обмена показана точечной линией для приповерхностного флюида с $\delta^{18}\text{O} = -10$ и -5 . Видно, что кривая для воды с $\delta = -10$ может соответствовать наиболее истощенным кремням из района Уэлд, Западная Австралия. Крутые тренды с положительным наклоном могут быть следствием процессов типа показанных на рис. 4. Следует заметить, что полная неоднородность данных по докембрийским кремнистым сланцам может быть объяснена процессами, происходящими в современных осадочных бассейнах, существенно не отличающихся от древних океанов по изотопному составу кислорода или по температуре поверхности Земли. Вследствие сложности метаморфической истории всех кремнистых сланцев нельзя предложить единственную концепцию изотопной истории, которая бы соответствовала палеоклиматологическим исследованиям Земли.

дельных образцов из западной Гренландии пересекаются не в одной точке, а величины $X_{\text{мт}}$ не обнаруживают монотонного возрастания вдоль тренда, не все отдельные слои вели себя как закрытые системы. Эти отклонения модального магнетита по тренду в сторону открытой системы (вместо монотонного возрастания, требуемого балансом масс для первоначально однообразно закрытой системы (рис. 1 и 3)) свидетельствуют о более сложной истории, в ходе которой устанавливалось равновесие в различном масштабе и происходило закрытие различных групп слоев при различных температурах. Неравновесный тренд, подобный показанному крапом на рис. 7, а, после уравнивания может порождать наблюдаемый равновесный тренд. Подтверждением такой интерпретации служат железистые кварциты Байуэйбик [18], которые подверглись контактовому метаморфизму в связи с внедрением габбро Дулут (рис. 7, б). Данные по Байуэйбику показывают, что если система испытывает достаточное термическое воздействие, то неравновесные тренды, предшествовавшие контактовому метаморфизму, преобразуются в равновесные. Исследование рис. 7 показывает, что неравновесные по содержанию ^{18}O соотношения пары кварц — магнетит в железистых кварцитах после установления равновесия легко приписать вариациям, наблюдающимся в равновесных железистых кварцитах.

Неравновесные тренды

Пары кварц — магнетит, образующие крутые неравновесные тренды, с трудом поддаются моделированию. В случае изверженных пород [26, 9, Грегори и др., в печати] первоначальный изотопный состав кислорода магмы и температура кристаллизации легко могут быть установлены, и момент обмена обычно связывается с внедрением самого плутона. Наоборот, в минеральных парах железистых кварцитов первоначальное значение $\delta^{18}\text{O}$ не может быть уверенно установлено без знания как температур, выше которых происходили явления обмена, так и первоначальной температуры образования этих пород.

На рис. 4 показаны семейства линий смещения и линий постоянного обмена для двух различных первоначальных значений $\delta^{18}\text{O}$ и температур изменения, близких к выведенным Бекером и Клейтоном [2] и Смитом и др. [23]. Изучение рис. 4 показывает, что 1) если температура обмена известна, то можно грубо оценить величины $\delta^{18}\text{O}$ кварца по пересечению тренда данных с изотермой обмена; и 2) положения линий постоянных f не зависят от изначальной $\delta^{18}\text{O}$ железистооксидной фазы. Если нет второстепенных минеральных пар, уравновешенных изотопно или минералогически (по которым можно рассчитать диапазон составов флюида и температуру обмена), нет никакого

способа определить исходную величину $\delta^{18}\text{O}$ медленно изменяющихся пар. Даже когда может быть оценен изотопный состав кислорода исходного кварца, $\delta^{18}\text{O}$ протолита (обоих минералов) не может быть выяснена без знания температуры.

Обсуждение результатов

Наиболее существенный вывод, который можно сделать по результатам изучения неравновесных пар кварц — магнетит из Австралии, Северной Америки и Южной Африки заключается в том, что эти породы вели себя как открытые системы. При большой величине константы скорости относительного обмена ($K_{\text{мт-кв}} \gg 1$) наклон неравновесного луча пропорционален $1/f$. Поскольку f связана с эффективным отношением вода/порода (уравнения 7 и 8), валовое отношение флюид/порода может быть оценено по минеральным парам даже в том случае, если исходные $\delta^{18}\text{O}$ флюида и породы неизвестны. Оценка отношения флюид/порода зависит от выбора температуры изменения и, следовательно, от константы относительной скорости. Если $f_{\text{кв}} < 0,1$, а $K_{\text{мт-кв}} = 10, 30$ или 100 (на выбор), то выведенное отношение флюид/порода для типичного валового состава железистых кварцитов (кв/мт ≈ 3) равно $0,2; 0,4$ или $1,4$ (в единицах массы) соответственно. Отношение флюид/порода отражает только событие, приведшее к возникновению неравновесного тренда, причем отсчет обмена с флюидным потоком начинается с того момента, когда $\delta^{18}\text{O}$ кварца выравниваются. Исходные значения $\delta^{18}\text{O}$ кварца в данных областях до начала метаморфизма погружения были различными. Разброс исходных значений $\delta^{18}\text{O}$ отражает различие $\delta^{18}\text{O}$ поверхностных вод или температуры в периоды образования различных железорудных формаций. Возможно также, что эта гетерогенность отражает некое предшествующее событие при диагенезе. Большинство данных, касающихся вековых колебаний содержания ^{18}O в океанах, получены при изучении пород, таких же, как кремнистые сланцы. Доводы о постоянстве содержания ^{18}O в морской воде основаны главным образом на данных баланса масс при взаимодействии между океанами и происходящими из мантии базальтами во время аккреции океанической коры [15, 9]. С помощью изложенной выше систематики минеральных пар легче исследовать потенциальный вес второй гипотезы.

На рис. 8 построена умозрительная ситуация с целью показать правдоподобную и ни в коем случае не исключительную последовательность событий, которая могла бы привести к наблюдаемой совокупности данных. При построении этой модели были сделаны следующие допущения: 1) кварц кремнистых сланцев в прошлом находился в аморфной или опаловидной

форме; 2) подземные воды докембрия по величине $\delta^{18}\text{O}$ были подобны современным; и 3) изотопный состав кислорода океанов в прошлом был такой же, как и ныне. Эволюционный путь, показанный на рис. 8, предполагает, что на ранних стадиях истории железистых кварцитов кремнистая фаза из аморфной трансформировалась в упорядоченный полиморф кремнезема. Магнетит или другая первоначальная оксидная фаза при этом фазовом переходе могли вести себя относительно инертно. Имеющиеся данные некоторых седиментологических и стратиграфических исследований железистых кварцитов позволяют считать, что в тектоническом плане бассейн осадконакопления представлял собой неглубокое эпиконтинентальное море [28]. Таким образом, резонно предположить, что на стадии раннего диагенеза эти осадки могли подвергаться воздействию легких метеорных флюидов. На рис. 8 показаны линии смещения воды при 100°C , обменивающейся с относительно инертными оксидными фазами и кремнеземом, испытывающим фазовый переход. Следует отметить, что эти траектории обмена подобны контрольному вектору, показанному для морской воды с $\delta^{18}\text{O}=0$, и что если переход опал — кварц происходит при такой высокой температуре, как $\sim 150^\circ\text{C}$, то обмен с водой, имеющей изотопный состав кислорода, типичный для современных поверхностных вод ($-10 < \delta^{18}\text{O} < 0$), при высоких отношениях вода/порода может приводить к наблюдаемой гетерогенности образцов. Событием второй стадии на рис. 8 предполагается метаморфизм погружения, происходивший, вероятно, при более низком отношении вода/порода, что подтверждается разбросом точек $\delta^{18}\text{O}_{\text{мт}}$ ($> 5\%$) вдоль неравновесных трендов и повсеместным разбросом точек $\delta^{18}\text{O}$ кварца ($< 3\%$). Это событие второй стадии для равновесных кремнистых сланцев, образующих тренд с наклоном ~ 1 , определяется по разбросу модального состава, наблюдаемому вдоль тренда с наклоном 1 (случай западной Гренландии). Наконец, бразильские образцы показывают, что в областях, подвергавшихся многократным воздействиям метаморфизма, включающим проникающую деформацию как в кварце, так и в магнетите, происходит значительный обмен кислорода. Рассмотрение данных по изотопам кислорода в докембрийских железистых кварцитах в целом показывает, что даже хорошо сохранившиеся железистые кварциты могут испытывать кислородный обмен многократно.

Выводы

Отношения изотопов кислорода в минеральных парах представляют собой мощный инструмент для исследования процессов взаимодействия флюида с породой, поскольку измеряемые

величины $\delta^{18}\text{O}$ зависят от изотопного состава резервуара, температуры и кинетических эффектов. Диаграммы минеральных пар дают возможность наглядного представления влияний резервуара, температуры и кинетических эффектов одновременно. Исследования стабильных изотопов могли бы дать значительно больше информации, если бы в дополнение к обычным химическим анализам публиковались данные изотопного состава. Рассмотрение систематики минеральных пар в простых системах, таких, как железистые кварциты, показывает, что процессы открытых систем, сопровождающиеся перераспределением стабильных изотопов флюидами, играют важную роль в эволюции коры. Имеющиеся к настоящему времени данные показывают, что постдиагенетические интегрированные по времени отношения флюид/порода $>0,5$ (в кислородных единицах) вполне вероятны для железистых кварцитов и что приповерхностные флюиды, составы которых в среднем сравнимы с современными поверхностными водами (например, морскими), могут быть ответственны за наблюдаемое распределение изотопов в кремнистых сланцах.

Из обсуждения систематики минеральных пар видно, что данные по кислороду, полученные для докембрийских кремнистых сланцев, не позволяют четко или однозначно интерпретировать поверхностные условия формирования первичных осадков, сохранившихся ныне в железородных формациях в виде более или менее метаморфизованных пород. Заманчива перспектива объяснить наблюдающуюся гетерогенность дометаморфической истории кремнистых сланцев истинными вековыми колебаниями либо температуры поверхности, либо содержания ^{18}O в морской воде. Очевидно также, что, апеллируя к вероятным приповерхностным процессам, гетерогенность в отношении ^{18}O можно объяснить с позиций принципов униформизма, не обращаясь к спорным вопросам палеоклиматологии.

Благодарности

Очень полезным было обсуждение этой статьи со многими специалистами, в частности с Тейлором-мл., Криссом, Даутхитом и Эпстейном, которые убедили меня в важном значении строгих принципов баланса масс. Просмотр Перри раннего варианта рукописи способствовал ее улучшению. Эта работа финансировалась Корпорацией исследований и Программой финансирования исследований Австралии.

Литература

1. *Becker R. H.* (1971). Carbon and oxygen isotope ratios in iron formation and associated rocks from the Hamersley Range of Western Australia and their implications. PhD thesis, University of Chicago, Illinois. 138 p.

2. *Becker R. H., Clayton R. N.* (1976). Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron formation, Hamersley Range, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1153—1165.
3. *Cloud P.* (1968). Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive Earth. *Science* 16, 729—736.
4. *Criss R. E., Taylor H. P., Jr.* (1983). An $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H study of Tertiary hydrothermal systems in the southern half of the Idaho batholith. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 94, 640—663.
5. *Deines P.* (1977). On the oxygen isotope distribution among mineral triplets in igneous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1709—1730.
6. *Friedman I., O'Neil J. R.* (1977). Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. U. S. Geological Survey Professional Paper 440-KK.
7. *Gole M. J., Klein C.* (1981). Banded iron-formation through much of Precambrian time. *J. Geol.* 89, 169—183.
8. *Graham C. M., Greig K. M., Sheppard S. M. F., Turi B.* (1983). Genesis and mobility of the $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ fluid phase during regional greenschist and epidote amphibolite facies metamorphism: A petrological and stable isotope study in the Scottish Dalradian. *J. Geol. Soc. London* 140, 577—599.
9. *Gregory R. T., Taylor H. P., Jr.* (1981). An oxygen isotope profile in a section of Cretaceous oceanic crust, Samail ophiolite, Oman: Evidence for $\delta^{18}\text{O}$ -buffering of the oceans by deep (>5 km) seawater-hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. *J. Geophys. Res.* 86, 2737—2755.
10. *Gregory R. T., Taylor H. P., Jr.* (В печати). Oxygen isotope evidence for nonequilibrium metasomatic effects in upper mantle assemblages. *Contrib. Mineral. Petrol.*
11. *Gregory R. T., Taylor H. P., Jr.* (В печати). Possible non-equilibrium oxygen isotope effects in mantle nodules, an alternative to the Kyser-O'Neil-Carmichael $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*
12. *Hoefts J., Muller G., Schuster A. K.* (1982). Polymetamorphic relations in iron ores from the Iron Quadrangle, Brazil: The correlation of oxygen isotope variations with deformation history. *Contrib. Mineral. Petrol.* 79, 241—251.
13. *James H. L., Clayton R. N.* (1962). Oxygen isotope fractionation in metamorphosed iron formations of the Lake Superior region and in other iron-rich rocks, in *Petrologic Studies*. Buddington volume. *Geol. Soc. Amer.* 217—239.
14. *Knauth L. P., Epstein S.* (1976). Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1095—1108.
15. *Muehlenbachs K., Clayton R. N.* (1976). Oxygen isotope composition of the oceanic crust and its bearing on seawater. *J. Geophys. Res.* 81, 4365—4369.
16. *Perry E. C., Bonnischsen B.* (1966). Quartz and magnetite: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation in metamorphosed Biwabik iron formation. *Science* 153, 528—529.
17. *Perry E. C., Ahmad S. N.* (1981). Oxygen and carbon isotope geochemistry of the Krivoj Rog iron formation. *Ukrainian SSR. Lithos* 14, 82—93.
18. *Perry E. C., Ahmad S. N.* (1983). Oxygen isotope geochemistry of Proterozoic chemical sediments. *Geol. Soc. Amer. Mem.* 161, 253—264.
19. *Perry E. C., Tan F. C., Morey G. B.* (1973). Geology and stable isotope geochemistry of the Biwabik iron formation. Northern Minnesota. *Econ. Geol.* 68, 1110—1125.
20. *Perry E. C., Ahmad S. N., Swulius T. M.* (1978). The oxygen isotope composition of 3,800 M. Y. old metamorphosed chert and iron formation from Isukasia, West Greenland. *J. Geol.* 86, 223—229.
21. *Rumble D.* (1982). Stable isotope fractionation during metamorphic devolatilization reaction, in *Characterization of Metamorphism through Mineral Equilibria*, edited by J. M. Ferry, pp. 327—354. *Reviews in Mineralogy* 10, *Min. Soc. Amer.*

22. Rumble D., Ferry J. M., Hoering T. C., Boucot A. J. (1982). Fluid flow during metamorphism at the Beaver Brook fossil locality. *Amer. J. Sci.* 282, 886—919.
23. Smith R. E., Perdrix J. L., Parks T. C. (1982). Burial metamorphism in the Hamersley basin, Western Australia. *J. Petrol.* 23, 74—102.
24. Taylor H. P., Jr. (1968). The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 19, 1—71.
25. Taylor H. P., Jr. (1974). The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.* 69, 843—883.
26. Taylor H. P., Jr., Forester R. W. (1979). An oxygen and hydrogen isotope study of the Stensgard intrusion and its country rocks: A description of a 55 m. y. old fossil hydrothermal system. *J. Petrol.* 20, 355—419.
27. Taylor H. P., Jr., Albee A. L., Epstein S. (1963). $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of coexisting minerals in three assemblages of kyanite-zone pelitic schist. *J. Geol.* 71, 513—522.
28. Trendall A. F. (1983). The Hamersley basin, in *Iron-formation facts and problems*, edited by A. F. Trendall and R. C. Morris, pp. 69—130. *Developments in Precambrian Geology* 6.

Роль кинетики в развитии метаморфических монокристаллических минералов

Дж. Ридли и А. Б. Томпсон

Введение

Если целью петролога-метаморфиста является как можно более полное восстановление истории формирования метаморфических пород в координатах давление — температура — время ($P-T-t$), то это требует выхода за рамки рассмотрения равновесных соотношений фаз. Признаками неравновесия являются наличие зональности минералов и сохранение реликтовых минералов в виде включений в порфиробластах, что позволяет получить по крайней мере качественные сведения об эволюции давления и температуры образования породы [86, 107, 53, 100]. Дополнительную информацию об изменении этих параметров можно получить, изучая реакционные структуры и микротекстуры пород, а также структуры, выделяемые по размеру зерна, габитусу или распределению новообразованного минерала [30, 62]. Цель данной статьи — обсудить, как кинетические процессы, сопровождающие метаморфическую кристаллизацию, влияют на структуру породы и минералов, и на этой основе высказать предположения, каким образом структуры пород могут дать информацию об изменении PTt -условий метаморфизма.

Физические основы развития структур при метаморфизме были обобщены Спраем [101] и Верноном [113], которые, так же как и при объяснении структур металлов, основной движущей силой этого процесса считали стремление к минимуму свободной энергии. Эти подходы, однако, малопродуктивны для выяснения возможного влияния кинетики отдельных реакций. Влияние кинетики реакций на структуры кристаллизующихся из расплава пород и значение степени отклонения от равновесия экспериментально исследовались Киркпатриком и др. [60]. Лумис [74] показал, что кинетика реакций может влиять на точный состав и характер зональности минералов, образующихся в ходе метаморфических реакций.

В этой статье рассматриваются теоретические аспекты того, как кинетические процессы могут влиять на структуры и каким образом различные кинетические факторы проявляют себя при

различных режимах метаморфизма или на различных отрезках пути $P - T - t$. Являются ли какие-либо общие структуры минеральных ассоциаций в целом или специфические структуры отдельных минералов признаками определенных механизмов реакций [37] и, следовательно, метаморфизма с флюидом или без него, существенного или незначительного отклонения от равновесия перед нуклеацией или при различных скоростях нагрева?

Мы полагаем, что главная движущая сила метаморфизма — повышение температуры; перенос тепла флюидами играет небольшую роль, если суммировать тепло в масштабах пространства и времени орогенного эпизода. Инфильтрация флюидов, химически неравновесных с породой, в различных слоях может вызывать различные реакции (см. гл. 3). Флюид в таких случаях отделяется от окружающих пород [45] или поступает из больших глубин в коре [35]. Эти флюиды, однако, в значительной степени сами являются результатом прогрессивных метаморфических реакций, вызванных повышением температуры [116].

Типы микроструктур

Микроструктура — это различимая часть текстуры или микротекстуры породы, а текстура зависит от размера, формы, распределения (и состава) всех присутствующих минералов [99]. Текстура в масштабе наблюдения может быть либо гомогенной, либо гетерогенной. Гомогенность в этом случае не означает, что каждое зерно какого-либо минерала имеет повсюду одинаковый размер и форму. Это значит, что в интересующем нас масштабе нет участков породы, например, с заметно более удлиненными зернами, заметно большего размера или с заметными колебаниями концентрации одного минерала. В метаморфических породах развиты различные типы гетерогенных текстур, главные из которых: *доменные текстуры*: участки породы, отличающиеся от окружающей породы по сложению; *порфиробласты или пойкилобласты*: наличие некоторых зерен, по размеру значительно превышающих остальные минералы породы; *сегрегации*: подкласс доменных структур, где некоторые участки отличаются от остальной породы по минеральному составу.

Микроструктуры любой породы зависят от ее минерального и химического составов и от кинетики отдельных реакций. Кинетика часто представляет собой результат сложного взаимодействия процессов нуклеации, роста и растворения. Сами кинетические процессы управляются главным образом температурой,

скоростью изменения температуры или давления, деформацией и количеством флюида в породе.

К сожалению, сведения о физических и химических свойствах различных метаморфических минералов далеко не полны. В каких случаях, например, при дислокации под воздействием приложенного стресса минерал растворяется и переотлагается, а не деформируется? Вследствие этих неясностей больше всего можно достичь, пытаясь понять, во-первых, почему отдельные минералы или определенные ассоциации образуют ряд структур и, во-вторых, почему некоторые метаморфические ситуации благоприятствуют развитию структур определенного типа. Условия протекания одной и той же реакции в различных по составу породах не могут быть идентичными: чтобы кристаллы продуктов реакции росли, требуется диффузия различных компонентов. Различными будут размер зерна и общая структура до реакции, так же как и количество флюида в породе. Не во всех гранат-ставролитовых сланцах, например, наблюдаются одинаковые соотношения размеров зерен этих двух порфиروبластовых фаз. Силлиманит, по-видимому, часто растет за счет кианита, проходя через сложную серию реакций, включающих растворение и переотложение фаз, не принимающих непосредственного участия в реакции [19]. Тем не менее описаны случаи непосредственного замещения кианита силлиманитом [54]. Факторы, благоприятствующие тому или другому механизму — а значит, и различным конечным структурам, — не вполне понятны. Эти стороны развития структур, начиная с процессов нуклеации и роста метаморфических минералов, обсуждаются более подробно в последующих разделах.

Нуклеация и превращение линий минерального равновесия в PT -поля

Законы скорости нуклеации

Закон скорости нуклеации, выведенный для металлической системы, приведен в уравнении (1), приложение I:

$$\dot{n} = A_n \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_r^2 kT}\right). \quad (1)$$

Некоторые аспекты влияния формы этого уравнения на метаморфические процессы обсуждались Маклейном [78]. Он подчеркивает исключительную зависимость скорости нуклеации \dot{n} от межзерновой поверхностной энергии γ и свободной энергии реакции ΔG_r , зависимость гораздо более сильную, чем дает нормальное уравнение первого порядка скорости кинетики.

Для некоторой породы, готовой претерпеть определенную реакцию, можно принять, что межповерхностная энергия γ остается постоянной — на небольших температурных интервалах температурной зависимостью γ можно пренебречь. Преобразуя уравнение (1) для случая постепенного нагревания поперек кривой равновесия, можно видеть, что скорость нуклеации (если пренебречь влиянием давления и объема) будет зависеть от величины превышения температуры относительно равновесной, что выражается соотношением (см. приложение 1):

$$\dot{n} \propto \exp [(T - T_{eq})^2]. \quad (2)$$

Увеличение $(T - T_{eq})$ всего на 10% вызывает возрастание скорости нуклеации на 6—7 порядков. Это означает, что независимо от величин различных констант в уравнении (1) при прогрессивном пересечении кривой равновесия в пространстве $P-T$ после некоторой определенной величины превышения температуры, нуклеация всегда будет начинаться лавинообразно.

Стоит отметить, что такая же сильная зависимость скорости нуклеации от степени отклонения от равновесия должна наблюдаться и в том случае, если метаморфическая реакция является результатом инфильтрации флюида. В этом случае при небольших отклонениях от равновесия

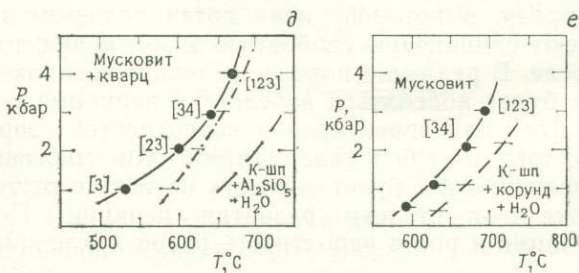
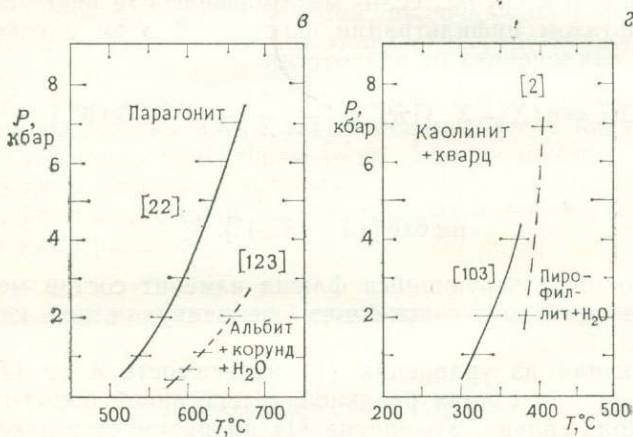
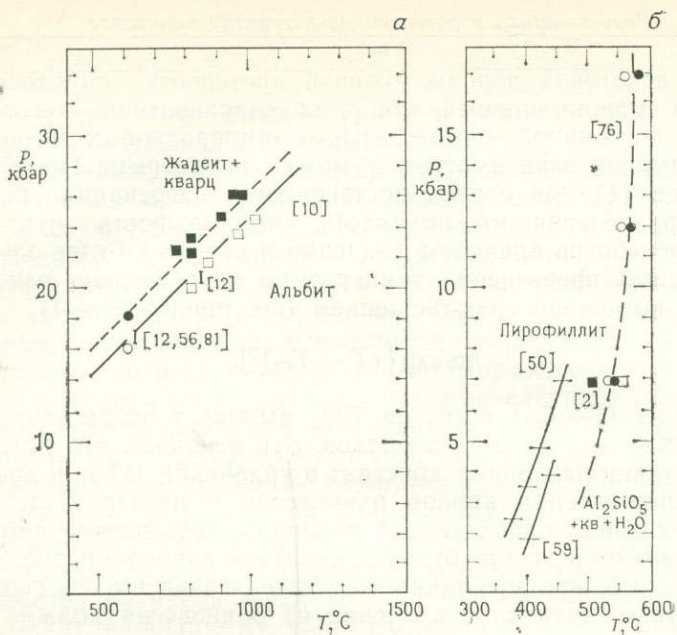
$$\Delta G_r = n(X - X_{eq}) \left[RT \ln \left(\frac{X}{1-X} \right) + (1-2X) W_g \right] \quad (3)$$

и отсюда

$$\dot{n} \propto \exp [(X - X_{eq})^2]. \quad (4)$$

Как только инфильтрующийся флюид изменит состав местного флюида на некоторую конечную величину, резко начнется нуклеация.

Вытекающая из уравнения (1) зависимость \dot{n} от $(T - T_{eq})$ или $(X - X_{eq})$ для случая реальной, гетерогенной породы, вероятно, не столь сильна. Уравнение (1) подразумевает идеальную гомогенную породу, в которой все потенциальные позиции нуклеации имеют одинаковую свободную энергию как до нуклеации, так и после. В реальной породе величина межповерхностной энергии γ будет колебаться вследствие вариаций содержания примесей [78] или ориентировки поверхностей зерен [83, с. 124]. Кроме того, в любой дивариантной или многовариантной реакции величина ΔG будет зависеть не только от температуры, но также и от степени развития реакции. По мере развития нуклеации и роста вероятность новой нуклеации будет уменьшаться.



Возможные величины переступания через равновесие при метаморфизме

Обычно считается, что при прогрессивном региональном метаморфизме величина переступания через равновесие хотя и неизвестна, но настолько мала, что позволяет рассматривать ассоциации, как равновесные [49]. Закономерная последовательность зон в регионально-метаморфических комплексах свидетельствует о том, что переступание через равновесие никогда не бывает настолько большим, чтобы какой-либо минерал не успел нуклеировать в свою очередь [44]. Однако в случае контактового метаморфизма [80], метаморфизма крупнозернистых интрузивных пород [Кунс и др., в печати] или при многофазном метаморфизме с участием более ранних гранулитов это достигается не всегда.

Приблизительное представление о необходимой величине отклонения от равновесия можно получить из двух источников: 1) подстановка вероятных значений различных параметров в уравнение (1) и 2) сравнение петрологических экспериментов при высоких температуре и давлении, выполненных с затравками и без них (рис. 1). Важными параметрами в уравнении (1) являются межповерхностная энергия γ и свободная энергия, освобождающаяся при реакции ΔG . Необходимая величина переступания через равновесие будет наименьшей при высокой абсолютной температуре для реакций с большим энтропийным или объемным эффектом и там, где межповерхностная энергия новой фазы невелика.

Известны величины поверхностной энергии для нескольких минералов [14, 101, с. 148]. Они получены измерениями в вакууме или на воздухе. Исследования в металлических системах [83, с. 122] показывают, что межповерхностная энергия в зернистых агрегатах составляет около одной трети поверхностной энергии эквивалентного кристалла. Для главных порообразующих минералов это дает величины γ около 0,06—0,6 Дж/м² (см. приложение II).

В приложении II даны необходимые для нуклеации величины переступания через равновесие, вычисленные по крайним значениям, приведенным выше, высокой ΔS реакций дегидрата-

Рис. 1. Сравнение P - T -кривых равновесия шести реакций, определенных с использованием только фаз-реагентов, с кривыми равновесия тех реакций, но с добавлением к реагентам зародышей фаз-продуктов. Кривые равновесия опытов с чистыми фазами показаны пунктирными линиями, опытов с добавлением зародышей — сплошными. Очевидно, что при отсутствии зародышей для начала реакции требуется значительное переступание через равновесие. (Величины наблюдаемого переступания приведены в табл. 1.)

ции и низкой ΔS твердофазной реакции соответственно. Этот расчет исходит из того, что нуклеация происходит на вершинах зерен [17]. Предполагается, что нуклеация, как правило, начинается при отклонении от равновесия на величину от 10—50 К или 1 кбар в нижнем конце температурного интервала реакций дегидратации и, вероятно, до 100 К, что характерно для реакций с малым ΔS , например твердофазовых.

*Экспериментальные данные о величине переступания
минеральных реакций через равновесие*

Некоторые сведения о величине перехода по P или T можно получить из различных экспериментальных исследований (рис. 1, *a—e*). Если скорость нуклеации критично зависит от точной величины переступания через равновесие, как это вытекает из уравнения (1), то скорость нагревания или погружения не должна существенно на нее влиять. При переступании через равновесие на 10—11°C при малой скорости нагрева (например, 10°C/млн. лет) образуется такое же количество зародышей, как и при перегреве на 11—12°C при скорости нагрева на 6 порядков выше [78, с. 105]. Именно это позволяет считать условия нуклеации при перегреве в экспериментах приложимыми к реальным метаморфическим породам, где скорости нагрева гораздо меньше.

В ранних экспериментах часто использовались исходные ассоциации без затравок фаз — продуктов реакции [43]. При сравнении экспериментов, в которых исходная ассоциация представляла собой смесь реагентов и продуктов реакции, с экспериментами без затравок наблюдается систематическое переступание через равновесие как по температуре, так и по давлению. Сравнивая твердофазные эксперименты (рис. 1, *a*) с реакциями дегидратации (рис. 1, *b—e*), рассмотренными в различных работах, мы неизбежно приходим к выводу, что P - T -смещение реакций связано с барьером нуклеации, а не различием состава и способом приготовления исходного материала или методикой эксперимента. Бойд и Ингленд [13] при исследовании реакции превращения ассоциации глиноземистый энстатит + сапфирин + (силлиманит?) в пироп наблюдали огромное переступание через равновесие (около 6 кбар при 1100°C). Неопределенности в соотношениях и составе реагентов, а также в их термодинамических свойствах не позволили оценить зависимость величины переступания от ΔS_r , ΔV_r и ΔG_r . Другие величины, полученные для рис. 1, приведены в табл. 1.

Трудности, связанные с синтезом полиморфов Al_2SiO_5 , хорошо известны, и большинство попыток определить границы равновесия в этой системе после первых исследований [95]

предпринимались со смесями полиморфов. Линия равновесия кианит — силлиманит хорошо установлена в широком диапазоне P - T -условий, но данных по переходу одного полиморфа в другой, позволяющих оценить величину захода в метастабильную область, имеется очень мало. Сравнение положения линии равновесия альбит = жадеит + кварц, определенного без затравок [10], с данными других работ, использовавших затравочные

Таблица 1. Оценка величины переступания равновесия, необходимой для начала нуклеации в некоторых экспериментальных исследованиях

Реакция	Эксперименты без затравок	Полная ассоциация	Давление, кбар	Переступание	
				T , К	G , Дж
$\text{Pyph} \rightarrow \text{Sil/And} + 3\text{Qtz} + \text{H}_2\text{O}^*$	[2]	[2]	7	50	4500**
$\text{Pyph} \rightarrow \text{Sil/And} + 3\text{Qtz} + \text{H}_2\text{O}$	[2]	[50]	2	90	8000
$\text{Pyph} \rightarrow \text{Sil/And} + 3\text{Qtz} + \text{H}_2\text{O}$	[2]	[59]	2	70	6200
$\text{Као} + 2\text{Qtz} \rightarrow \text{Pyph} + \text{H}_2\text{O}$	[2]	[103]	2	45	1200
$\text{Par} \rightarrow \text{Alb} + \text{Cor} + \text{H}_2\text{O}$	[33]	[22]	2	90	4600
$\text{Mus} \rightarrow \text{Ksp} + \text{Cor} + \text{H}_2\text{O}$	[122]	[34]	2	40	1450
$\text{Mus} + \text{Qtz} \rightarrow \text{Ksp} + \text{Sil} + \text{H}_2\text{O}$	[122]	[34, 23]	2	95	3400
$\text{Mus} + \text{Qtz} \rightarrow \text{Ksp} + \text{Sil} + \text{H}_2\text{O}$	[122]	[3]	2	70	2500

* $\text{Pyph} - \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; $\text{Sil/And} - \text{Al}_2\text{SiO}_5$; $\text{Као} - \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; $\text{Qtz} - \text{SiO}_2$; $\text{Par} - \text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; $\text{Mus} - \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; $\text{Alb} - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; $\text{Ksp} - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$; $\text{Cor} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

** Рассчитано для температурного интервала этих экспериментов с использованием данных по энтропии H_2O [16] и минералов [92]; для Par и Као использованы оценочные данные.

смеси (рис. 1, а), дает величину изобарического переступания при $\Delta G_{1100 \text{ К}}$ в 2300 Дж и изотермического переступания при $\Delta G_{16 \text{ кбар}}$ в 2000 Дж. Каждая из реакций дегидратации, показанных на рис. 1, б—е, сопровождается потерей одного моля H_2O , но амплитуда захода в метастабильную область варьирует от 40 до 100 °С. Частично эта разница, очевидно, связана с образцами и методикой как в экспериментах с затравкой, так и в беззатравочных. В табл. 1 сведены результаты всех возможных сравнений. Можно видеть, что ΔG перехода, необходимого для нуклеации, перекрывает диапазон почти в целый порядок величин. Некоторые эксперименты, впрочем, выделяются из общего фона. Наименьшее переступание через равновесие наблюдается для реакций, протекающих при более высокой температуре или таких, где реагенты образуют некую эпитаксиальную основу для нуклеации продуктов реакции (например, каолинит → пиро-

филлит). Величины перегрева, приведенные в табл. 1, по-видимому, являются максимальными, если сравнивать их с поведением реальных пород. Амбула в эксперименте представляет очень ограниченное пространство для позиций нуклеации, тогда как в природных системах позиция наименьшей энергии нуклеации может быть связана с фазой, не принимающей непосредственного участия в данной реакции [19].

Термодинамическая эволюция породы после переступания через равновесия

Схематически прослеживая эволюцию химического потенциала одного компонента, рис. 2 показывает развитие реакции, которая до начала нуклеации переступила через равновесное состояние по температуре на определенную величину. Характер этого развития не зависит от точной величины перегрева. При равновесии химический потенциал любого компонента в ассоциациях продуктов и реагентов одинаков. После пересечения линии равновесия, но до начала нуклеации исходная ассоциация становится метастабильной по отношению к продуктам реакции. В таких условиях нуклеация создает местный участок с низким химическим потенциалом. Начиная с нуклеации и вплоть до завершения реакции, в породе будут существовать локальные градиенты химического потенциала, которые являются движущей силой, обеспечивающей диффузию ионов, необходимую для протекания сложной реакции, охватывающей несколько фаз. Градиенты будут существовать независимо от того, что является фактором, контролирующим скорость роста: диффузия или реакция на поверхности зерна (см. ниже и [74]).

Влияние скоростей нагрева и погружения

Выше было показано, что переступание через равновесие, необходимое для нуклеации, практически не зависит от скорости нагревания при метаморфизме. Более высокие скорости нагревания или погружения будут, однако, снижать влияние энтальпийного (или энтропийного) и объемного эффектов реакции на локальные температуру и давление образования породы [90]. Если реакция первоначально протекает в неравновесных условиях, влияние ΔH_r или ΔV_r при дальнейшем ее развитии направлено всегда в сторону восстановления условий, соответствующих равновесию. Этот эффект, по-видимому, играет более существенную роль при небольших скоростях нагревания или погружения. На ранней стадии развития реакции температура и давление могут быть восстановлены до величин, при которых нуклеация уже не происходит и реакции замедляются. По этой

причине быстрый нагрев или погружение приведут в общем к более интенсивной нуклеации и, следовательно, продукт реакции будет более мелкозернистым. В сложной породе, где может быть немного благоприятных для нуклеации позиций [120], медленный нагрев увеличит вероятность того, что нуклеация будет происходить только в этих позициях. Быстрый нагрев благоприятствует более случайному характеру нуклеации.

Факторы, которые могут влиять на величину переступания через равновесие, необходимую для нуклеации

Линзы недеформированных пород среди метаморфических толщ, испытавших проникающую деформацию, нередко обнаруживают отчетливые признаки неравновесности иногда с сохранением ассоциаций, полностью исчезнувших в окружающих деформированных породах [91, 79]. Отсутствие деформации, по-видимому, допускает большее переступание через равновесие.

Исследование каталитического влияния деформации на метаморфическую кристаллизацию [29, 61 и др.] показало, что наиболее существенная роль деформации, по-видимому, заключается в создании в минералах высокоэнергетических дефектов. Они представляют собой благоприятные позиции для нуклеации новой фазы [117].

Наличие и состав флюидной фазы также имеют важное значение, хотя ее влияние трудно отделить от эффекта деформации, поскольку деформация первоначально сухой породы и проникновение в нее флюида часто взаимосвязаны [8, 51, 98]. Отсутствие флюидной фазы существенно снижает скорость диффузии на границах зерен и, следовательно, любой диффузии в масштабе размера зерен породы [105, 116]. При ограничении химической диффузии между различными участками породы может возникать значительная разность химических потенциалов любых компонентов. Активность Al_2O_3 , например, в непосредственной близости к зерну алюмосиликата может быть значительно выше, чем на стыке кварцевых зерен. Важное следствие из этого заключается в том, что в тех участках, где необходимых для реакции компонентов в смежных фазах не хватает, требуется более глубокий заход в метастабильную область, чтобы создать достаточно высокий потенциал всех компонентов, необходимых для нуклеации новой фазы (рис. 3).

Маклейн [78] полагает, что присутствие химических примесей в породе может значительно повлиять на величину переступания через равновесие, необходимую для нуклеации, поскольку следовые количества примесей адсорбируются вдоль



Рис. 3. Изменение химического потенциала в зависимости от положения в породе при ограниченности диффузии в матрице. Представим себе реакцию $A + B \rightarrow C$, где фаза А богата компонентом a , характеризующимся весьма ограниченной диффузией, а фаза В богата компонентом b , диффундирующим быстрее. Диаграмма схематически показывает изменение химического потенциала, ожидаемое для a и b после некоторого конечного отклонения от равновесия. Свободная энергия, освобождающаяся при нуклеации фазы С, будет выражаться соотношением $\Delta G = n_a \Delta \mu_a + n_b \Delta \mu_b$, где $n_{a,b}$ — стехиометрический коэффициент компонента в реакции, а $\Delta \mu_{a,b}$ — разница между химическим потенциалом компонента внутри и снаружи зародыша. Можно видеть, что ΔG имеет наибольшую величину в непосредственной близости от фазы, самой богатой наиболее медленно диффундирующим компонентом (a), что благоприятствует возникновению коронитовых структур.

границ зерен и снижают их межповерхностную энергию. Флюидная фаза в этом смысле будет действовать как примесь [44, с. 42]. Однако степень этого влияния неизвестна.

Кинетические эффекты инфильтрации флюида, компенсирующие изменения температуры

Выше было показано, что закон скорости нуклеации и заход в неравновесную область, необходимый для нуклеации, одинаковы, независимо от того, вызвана ли метаморфическая реакция инфильтрацией флюида или изменением температуры. Эти два случая могут, однако, различаться по кинетике вследствие различных механизмов флюидного и теплового потоков. В настоящее время физические процессы флюидного потока в метаморфических породах (как инфильтрация, так и истечение) еще не вполне ясны. Эффект притока флюида может заключаться в очень быстром и глубоком переступании через равновесие, гораздо более быстром, чем при нагревании или погружении.

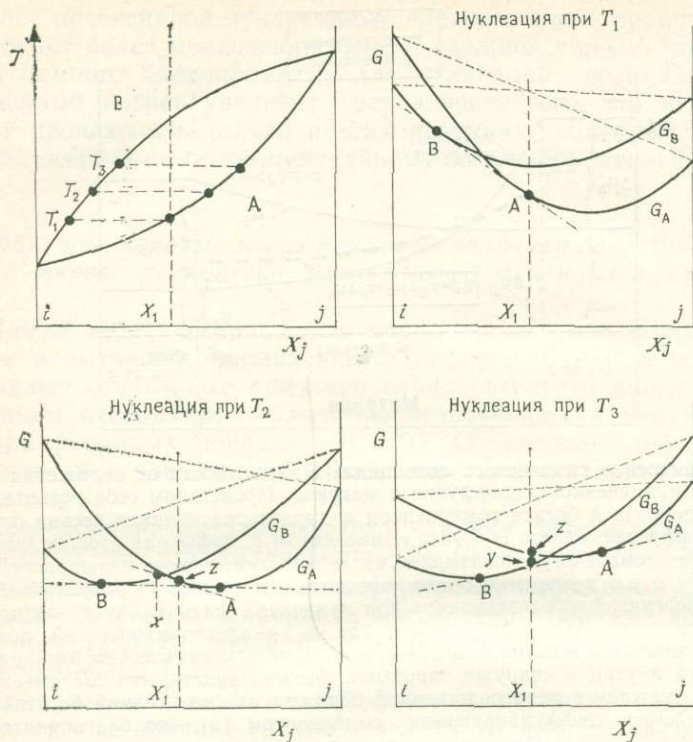


Рис. 4. T - X -диаграмма дивариантной реакции и G - X -диаграммы для трех температур, при которых стабильны обе ассоциации твердых растворов. Рассмотрим состав X . Если нуклеация ассоциации В происходит при T_1 , состав В ограничен равновесным составом. Если перед началом нуклеации имеет место переступание через равновесие до температуры T_2 , общая свободная энергия системы будет снижена в случае нуклеации В с составом x или еще более богатым компонентом i . Состав, близкий x , будет благоприятным, если внутрикристаллическая диффузия в реагенте А ограничена. Если нуклеация происходит при T_3 , то В может нуклеировать с тем же составом, что и А. Разница в величине свободных энергий ($z-y$) будет незначительной.

Флюид, освободившийся при реакции с потерей летучих компонентов, будет влиять на пористость породы. Возможный пример этого описан Рамблом [97] для горизонта загрязненных примесями известняков, заключенного между чистыми и массивными карбонатными горизонтами. Вследствие слабой изученности физики такого флюидного потока трудно предложить критерии распознавания реакционных структур, вызванных инфильтрацией флюида. Такими примерами могут служить необыкновенно крупные зерна, например граната, в некоторых скарнах и на контактах мрамора и пелита.

Переступание через равновесие и возможность неравновесной кристаллизации

Переступание через равновесие перед кристаллизацией минерала, являющегося продуктом реакции, дает этому минералу возможность кристаллизоваться с неравновесным составом или приводит к тому, что вместо него будет кристаллизоваться метастабильный минерал. Сохранится ли этот минерал в конечном счете, зависит от кинетики последующих реакций.

В настоящее время нет моделей для предсказания состава фазы, растущей в неравновесных условиях [74]. На рис. 4 показан диапазон возможностей для дивариантной реакции при единственном условии снижения общей свободной энергии системы. С углублением в неравновесную область диапазон возможных неравновесных составов возрастает. В точке, лежащей примерно посередине дивариантной области на $T-X$ -диаграмме, продукт может расти с тем же составом, что и исходный реагент. Это может иметь значение при медленной внутрикристаллической диффузии в исходной фазе.

Кристаллизация метастабильной фазы, по-видимому, происходит там, где фаза-продукт, иногда одна из двух или более в реакции, не способна к нуклеации. Кинетика нуклеации благоприятствует метастабильному образованию фаз с более высокой энтропией [85, с. 141]. Маттьюз и Голдсмит [77] систематически исследовали метастабильность в реакции анортит + H_2O = кианит + цоизит + кварц. Нуклеации кианита не происходило, и в реальной реакции возникали либо муллит, либо маргарит. Был описан и природный случай неспособности кианита к нуклеации — вместо него метастабильно зарождался андалузит [54]. Был описан также природный пример, где топотактические эффекты способствовали кристаллизации метастабильного амфибола [91].

Модели нуклеация — рост и неравновесность

Факторы, контролирующие скорость роста зерен

Скорость роста фазы после нуклеации зависит от самого медленного из трех процессов [37]: 1) диффузии к растущей или от растворяющейся фазы; 2) скорости растворения или осаждения на поверхности раздела; 3) скорости подвода тепла, необходимого для компенсации энергии, поглощаемой или высвобождаемой при реакции. Последний из этих факторов здесь далее не рассматривается, поскольку если заход в неравновес-

ную область велик, то необходимая для реакции энергия может быть получена за счет изменения температуры образования породы [90].

Законы роста сферического изолированного зародыша, контролируемого диффузией или поверхностными свойствами, приведены в приложении I. В обоих случаях с углублением в метастабильную область скорости возрастают, причем в первом случае — почти линейно, а во втором — приблизительно экспоненциально. Оба закона предусматривают также возрастание скорости реакции по мере ее развития [27, с. 542].

Формы уравнений (A2) и (A3) в приложении I подразумевают, что скорость контролируется процессами, происходящими в фазе-продукте. При метаморфических реакциях реагенты и продукты могут быть в равной степени рассеяны в породе и скорость может контролироваться либо растворением реагента, либо диффузией от него [20, 1]. Если скорость контролируется растворением реагента, то она должна уменьшаться по мере развития реакции, особенно когда реакция близится к завершению и один реагент оказывается целиком включенным в новую фазу.

При любом структурном исследовании фактор, контролирующий скорость, с ходом реакции может меняться [37]. Структуры породы, возникающие при одном специфическом контроле скорости, не дают оснований полагать, что этот фактор действовал на протяжении всего течения реакции.

Абсолютная скорость реакции

По вопросу о том, что представляет собой фактор, контролирующий скорость протекания типичной метаморфической реакции, в литературе имеются большие разногласия [71, 120, 37, 20, 118, 52, 109]. Нет также согласия относительно вероятных абсолютных скоростей реакций.

Некоторые представления о скорости роста в природных системах дают наблюдения Фишера [37] и Вуда и Уолтера [118] за ростом минералов в экспериментальных исследованиях, где скорости, по-видимому, не зависят от диффузии. Эти авторы полагают, что существует универсальный закон скорости роста или растворения в силикатных реакциях, причем скорость зависит только от температуры. Согласно этому закону, рост типичного зерна метаморфической породы продолжается в течение нескольких столетий.

Хелгесон и др. [52] выполнили тщательное исследование конкретной системы с растворением полевого шпата. Это исследование показало, что по крайней мере для этой реакции

скорость вообще сильно зависит от рН флюидной фазы. Авторы подчеркивают также, что скорость растворения зависит от деформированности зерна, поскольку с этим связана доля «поврежденной» поверхности зерна, в большей степени подверженной растворению. Анализ имеющихся экспериментальных данных, где этот фактор принимался во внимание, свидетельствует о значительно более низких скоростях реакций при температурах метаморфизма, чем предполагали Вуд и Уолтер [118].

Мы различаем следующие ситуации, когда такие универсальные данные нельзя использовать для суждения о скоростях природных реакций. 1) Использовались данные, относящиеся лишь к удавшимся экспериментам без учета многих подобных экспериментов, в которых рост или растворение происходили очень медленно, особенно там, где участвовал амфибол (например, антофиллит [46]). 2) В экспериментах использовались фазы, представляющие собой конечные члены обычно с простой структурой. Энтропия активации для роста таких фаз, по-видимому, высока, и рост происходит быстро по сравнению с частично упорядоченными фазами сложного химизма [85, с. 142; 21]. 3) В экспериментах кристаллизация происходила из сравнительно большого свободного объема флюида, а не в тесных стыках зерен. В этих двух случаях один и тот же кинетический процесс может и не зависеть от скорости: известен случай снижения скорости роста в эксперименте при уменьшении количества воды в ампуле [77].

Считается, что диффузия в метаморфических породах происходит преимущественно вдоль границ зерен. Следовательно, значения скоростей диффузии лежат между таковыми для открытого флюида (10^{-8} — 10^{-9} м²/с) и для силикатной фазы (менее 10^{-17} м²/с). Немногочисленные попытки измерения валовой диффузионной проницаемости породы [15] были не слишком успешны. Уолтер и Вуд [116] высказали предположение, что по крайней мере в те периоды метаморфизма, когда в ходе реакций выделяется флюид, валовая диффузия в породе в масштабе от миллиметра до сантиметра происходит по флюидной пленке, покрывающей поверхности зерен. Такая диффузия почти всегда более эффективна, чем настоящая диффузия по межзерновым границам. Абсолютная скорость диффузии в этом случае связана с толщиной флюидной пленки. Расчеты [116] показывают, что типичное зерно (с радиусом >1 мм), образовавшееся при прогрессивном региональном метаморфизме, должно расти в течение срока от 1000 до 10 000 лет. В нормальном для этой модели случае абсолютные скорости контролируются диффузией, а не реакциями, протекающими на поверхностях зерен. Для породы, не испытывающей активной дегидратации, следует предполагать значительно меньшие скорости роста [18].

*Причины и следствия различных скоростей роста
и соотношения между скоростями нуклеации и роста*

Некоторые стороны последствий различных скоростей роста при метаморфизме обсуждались Спраем [101, с. 122—136]. Более высокие скорости приводят к выравниванию размеров крупных зерен и к образованию пойкилобластов. Очевидно, что при прочих равных условиях более глубокое переступание через равновесие реакции приведет к более высоким скоростям роста. Однако большинство факторов, способствующих более глубокому заходу в метастабильную область за счет подавления нуклеации, в то же время значительно повышают скорости роста. Если диффузия происходит преимущественно по границам зерен, то отсутствие флюида значительно снижает скорости роста. Деформация повышает скорость массопереноса как за счет физического перемещения объемов материала различного состава в пределах породы, так и за счет создания градиентов давления в масштабе зерна (возникающих при открытии и закрытии субмикроскопических трещин), которые направляют движение флюида по системе межзерновых границ [32]. Реакции в сухой, недеформированной породе будут отличаться не только большим переступанием через равновесие, но и медленным протеканием вследствие ограниченной диффузии.

Более глубокий заход реакции в метастабильную область перед началом нуклеации благоприятствует образованию крупных зерен, причем влияние диффузии на скорость протекания реакции оказывается более существенным, чем влияние поверхностных явлений (рис. 5). При углублении в метастабильную область скорость диффузии возрастает медленнее, чем скорость поверхностных реакций. Эксперименты по кристаллизации из расплава при различной степени переохлаждения [60] привели к выводу о смене фактора, контролирующего скорость роста при переохлаждении системы на 40—50°C. Нечто подобное можно ожидать и в метаморфических породах. Поскольку эпитаксическая нуклеация снижает необходимую величину переступания через равновесие, скорее она, а не нуклеация чистой фазы, создает структуру, контролируемую поверхностными реакциями. В некоторых случаях при росте фазы в ходе дивариантной реакции, контроль диффузией может сменяться контролем поверхностной реакцией — более поздний рост происходит при малых степенях переступания через равновесие на уже зародившихся зернах (рис. 4 и 8).

Уолтер и Вуд [116] обсуждают некоторые аспекты значения количества флюида в породе для контроля скоростей реакций. Они подчеркивают влияние механизма выделения флюида при

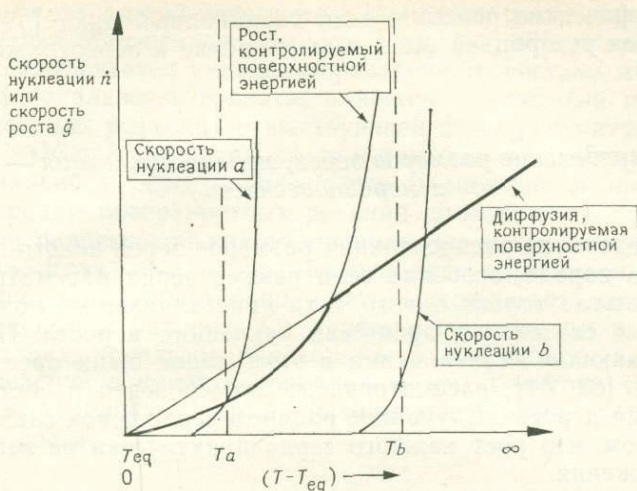


Рис. 5. Диаграмма, иллюстрирующая соотношения между скоростями диффузии, реакции на поверхности раздела и нуклеации при повышении температуры переступания через равновесие. Если кинетика нуклеации такова, что нуклеация достигает значительного уровня при T_a , рост будет регулироваться реакцией на поверхности раздела. Если нуклеация потребует большего перегрева (до T_b), рост будет контролироваться диффузией. Этот характер соотношений сохранится даже при относительной легкости диффузии по сравнению с поверхностной реакцией. Жирная линия показывает, какой механизм преобладает на разных температурных интервалах.

реакции дегидратации на его количество и, в частности, рассматривают вопрос о том, сколько флюида выделяется в прерывистых каналах. Если толщина флюидной пленки вдоль границ зерен постоянна, то валовая диффузия обратно пропорциональна среднему размеру зерна в породе. Более мелкозернистая порода может обнаруживать признаки более быстрого роста зерен. Следовательно, имеет смысл рассмотреть причины общей зернистости матрицы при метаморфизме. Движущая сила укрупнения зернистости за счет снижения общей межповерхностной свободной энергии мала. Она считается потенциально существенной в мономинеральных, но не в полифазных агрегатах, где укрупнение зависит от растворения и диффузии, так же как от миграции по границам зерен. Даже в мономинеральных агрегатах укрупнение может быть подавлено небольшими количествами примесей, например графита, вдоль стыков зерен [93]. Укрупнение зерна при прогрессивном метаморфизме обычно происходит тогда, когда фазы, формирующие матрицу породы, прямо или косвенно вовлечены в общие для всей породы

метаморфические реакции, если реакционный цикл [19] сопровождается резорбцией фазы в одной точке и переотложением ее в другой.

Распределение размеров зерен, модели нуклеация — рост и неравновесность

Исследование распределения размеров зерен какого-либо минерала в породе, особенно если размер зерна рассматривается как результат только одного акта кристаллизации, может дать некоторые сведения о процессах нуклеации и роста. Наиболее исчерпывающие исследования в этом плане были предприняты Кретцем [63, 64], рассмотревшим размер зерен и состав при нуклеации и росте. Случайное распределение зерен свидетельствует о том, что рост каждого зерна практически не зависел от его окружения.

Это очень грубый метод прослеживания нуклеации и роста. Он будет работать количественно лишь при некоторых условиях: 1) скорость роста зависит только от размера зерна (и абсолютного времени); 2) состав растущего зерна всегда равен или везде одинаково смещен от равновесного и 3) после роста не происходило внутрикристаллической диффузии или резорбции. Насколько выводы отражают такие возможные осложнения, как различная скорость роста в различном окружении, в зависимости от времени и диффузии менее ясно.

Качественные выводы из работы Кретца и подобных более ранних исследований [57, 58] состоят в том, что 1) скорость нуклеации со временем обычно возрастает, а затем снижается, хотя иногда ведет себя разнообразно и 2) скорости реакций возрастают во времени очень быстро до тех пор, пока реакция почти полностью не завершится. Исследование Кретца [63] показывает, что рост пропорционален квадратному корню радиуса зерна; этот закон лучше всего согласуется с ростом, контролируемым диффузией [27, с. 542].

Наиболее важный вывод из этих работ, возможно, заключается в том, что нуклеация не происходит мгновенно, но продолжается практически случайным образом почти до завершения реакции. В изученном Кретцем случае наблюдается возрастание скорости нуклеации почти до полного завершения реакции. Такой ход событий согласуется с прогрессивным притоком тепла на изограде реакции в связи с прекращением нуклеации либо по причине слабого снижения температуры по мере поглощения энергии при реакции [90], либо вследствие снижения химического сродства по мере обеднения матрицы в целом реагентами [Ярдли, личное сообщение, 1984].

Совершенно другой аспект моделирования роста зерен с учетом кинетики обсуждался Лумисом и др. [73, 75]. В этих работах рассматривается система определенного состава и прослеживается зональность граната, наиболее долго (на протяжении нескольких реакций) существующей фазы рассматриваемой системы. Общий прогноз состоит в том, что зональность после первоначального переступания через равновесие и при росте под контролем поверхностных реакций должна быть такой же, как и при равновесной кристаллизации, но несколько меньшего масштаба. Если неизменно происходит переступание через равновесие, и, следовательно, нет возможности сравнивать неравновесные и равновесные профили зональности в природных образцах, использование характера зональности для получения сведений о кинетике предложенным Лумисом способом зависит от надежности термодинамических данных, заложенных в модель роста.

Специфические реакции, специфические структуры и их соотношение с неравновесными процессами

Толчком к развитию структуры, т. е. росту определенного минерала в определенном месте, фактически служит разница свободной энергии между реагентами и продуктами реакции после перехода через равновесное состояние. В последующих разделах в свете вышеописанных кинетических принципов будут рассмотрены примеры структур как конкретных природных образцов, так и общих классов, образующихся при различных типах реакций (с потерей летучих, полиморфных, гетерогенных, твердофазных).

Реакции с потерей летучих компонентов и развитие порфиробластов

Главные минералогические изменения, происходящие в истории метаморфизма типичного региона, по-видимому, связаны с реакциями дегидратации в метапелитах и амфиболитах и реакциями декарбонатизации в карбонатных породах.

Существуют некоторые общие черты реакций с выделением летучих компонентов, влияющие на их кинетику. Такие реакции имеют гораздо более высокую энтальпию (энтропию), чем твердофазные реакции, поэтому можно ожидать, что ΔT переступания через равновесие, необходимого для начала нуклеации, будет относительно невелико (см. выше). Поскольку такие реакции имеют большой энтальпийный эффект, протекающая в небольшом масштабе реакция может существенно влиять на температуру образования породы, понижая ее вскоре после

выхода реакции на уровень, когда нуклеация больше не происходит [90]. Возможное влияние освободившегося при реакции флюида на последующую кинетику обсуждалось Уолтером и Вудом [116]. Можно ожидать, что этот флюид «насыщает» межзерновые стыки и тем способствует относительно быстрой диффузии компонентов между реагентами и продуктами.

Реакции с выделением летучих компонентов, по-видимому, способствуют росту порфириобластов. Поскольку большинство полевых описаний и интерпретаций изоград основано на наличии порфириобластов в качестве «индекс-минералов», имеет смысл особо рассмотреть кинетический и химический аспекты их формирования и поведения. Рост порфириобластов, по-видимому, связан с кинетикой метаморфической кристаллизации [7; 101, с. 138]. Рост фазы в виде порфириобласта требует низкого отношения скорости нуклеации к скорости роста (\dot{n}/\dot{g}), или, короче, слабо кумулятивной нуклеации в ходе реакции.

Низкой скорости нуклеации способствует высокая межповерхностная энергия новорастущего минерала или же малая скорость изменения температуры, давления или состава флюида. Если диффузия происходит быстро и вокруг растущих зерен быстро развиваются дворники вычерпывания или если реакция имеет большой энтропийный эффект ΔS и температура быстро буферизуется, то нуклеация может происходить лишь на коротком интервале развития реакции. Высокие скорости диффузии способствуют быстрому росту. Это может быть результатом мелкозернистой матрицы или большого количества межгранулярного флюида в породе [116].

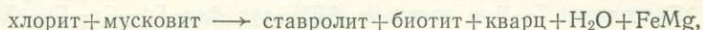
Эскола [31] отмечал, что, несмотря на очевидные исключения, идиобластический ряд Бекке [9] дает хорошие представления о том, какие минералы обладают тенденцией к образованию порфириобластов, а какие склонны формировать матрицу. Кретц [62] высказал предположение, что положение минерала в этом ряду связано с удельной межповерхностной энергией кристаллической формы минерала. Это просто наблюдение проявления первого критерия низких скоростей нуклеации, приведенного в предыдущем параграфе — эффекта высокой поверхностной энергии. Из уравнения (1) можно видеть, что если межповерхностная энергия продукта реакции более высока, то до начала нуклеации требуется большое переступание через равновесие. (В реакциях с выделением летучих компонентов это уравновешивается увеличением энтропийного эффекта реакции на величину этого переступания.) Тому есть две причины. Большое переступание через равновесие перед нуклеацией на ранних стадиях развития реакции повышает вероятность контроля температуры энтальпийным эффектом реакции. Еще большее переступание равновесия означает, что скорости роста, контро-

лируются ли они диффузией или поверхностными процессами, будут выше. Сочетание большого переступания через равновесие с большим энтропийным эффектом реакции означает, что скорости нуклеации с повышением температуры возрастают менее резко и, следовательно, при данной скорости подвода тепла требуется более длительное время для достижения температуры, при которой нуклеация не просто происходит, но протекает быстро.

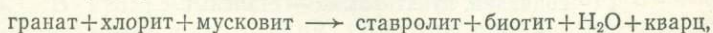
Эволюция и последовательный рост порфириобластов

Лумис [73, 74] исследовал гипотетическую серию прогрессивных реакций в метапелитовых породах, при которых гранат сначала появляется, частично резорбируется и затем происходит его дальнейший рост (см. также [107]). Лумис, однако, полагает, что в действительности резорбции граната не должно происходить, поскольку гранат является устойчивой фазой и, однажды образовавшись, не принимает участия в каких-либо реакциях.

Прогрессивные реакции, образующие в типичном пелитовом разрезе последовательные порфириобластовые фазы, во многих случаях сопровождаются резорбцией или исчезновением ранее образовавшихся порфириобластов (например, [107]). Во многих случаях из структурных данных это не вытекает. Напротив, имеются признаки того, что каждый последующий порфириобласт вырастает непосредственно из фаз матрицы (обычно это хлорит + биотит + мусковит + кварц + альбит [25, 5, 6, 41]). Ставролит, например, часто появляется и растет в системе AFM в результате непрерывной реакции:



с большей вероятностью, чем в ходе дискретной реакции в той же системе [104]:



несмотря на то что вторая реакция протекает при более низкой температуре (рис. 6). В случае исходной ассоциации биотит + хлорит + мусковит + кварц с общим составом X (рис. 6) гранат должен впервые появиться при T_1 . Вследствие необходимости для нуклеации переступания через равновесие он не может появиться до T_2 , хотя это мало сказывается на эволюции породы. Если же нуклеация задерживается до T_3 , то ассоциация хлорит + мусковит может разлагаться с образованием ставролита без появления в породе заметных количеств модалного граната.

С силикатами глинозема дело обстоит, по-видимому, проще. Питчер [82, с. 333] и Спрай [101, с. 272], среди прочих, отмеча-

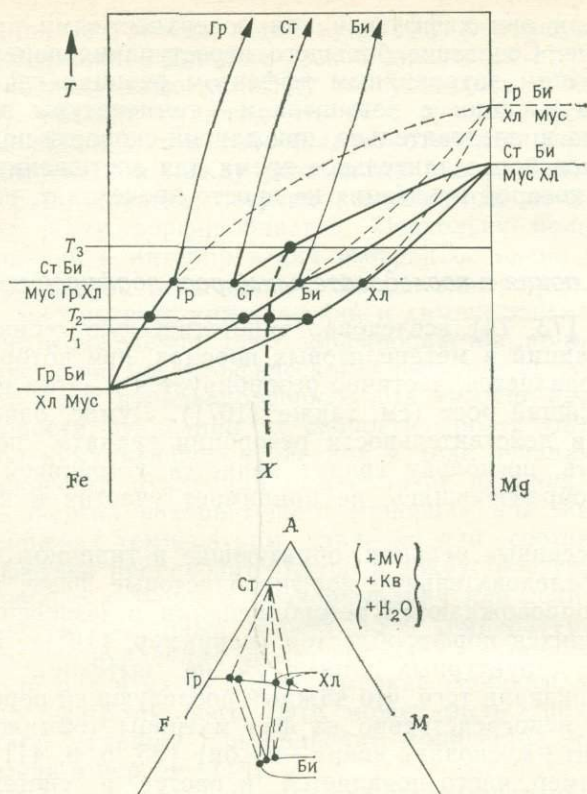
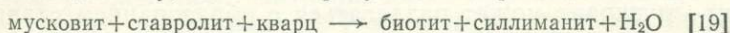
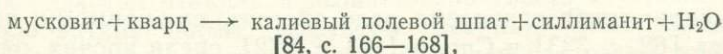


Рис. 6. Диаграмма $T-X$ и проекция АФМ для фаз Гр—Ст—Би—Хл—Мус [104], для упрощения показаны только реакции между составами с глинозёмистостью ниже конноды хлорит—гранат. Диаграмма АФМ отражает ситуацию для реакции при T_3 . (Сплошными линиями показаны метастабильные ассоциации, пунктирными — стабильные.)

ли, что имеется мало признаков того, что сосуществующие андалузит, силлиманит и кианит действительно находятся в равновесии. Сравнительно частые находки по крайней мере двух из этих полиморфов вместе свидетельствуют, что даже при отсутствии нуклеационных барьеров соответствующие реакции протекают очень медленно. Рост силлиманита вслед за кианитом, по-видимому, является результатом реакций типа



ИЛИ



а не реакции полиморфного перехода

кианит \rightarrow силлиманит.

Кармайкл [19] предложил объяснение тому факту, что порфиробласты редко непосредственно замещают друг друга, которое, по-видимому, приложимо ко многим породам. Причуды нуклеации и различные скорости диффузии разных ионов приводят к тому, что реакции между порфиробластовыми фазами часто «легче» протекают путем растворения и переотложения фаз матрицы, которые фактически действуют как катализатор. Исчезающий порфиробласт будет окаймлен или замещен фазами, не обязательно играющими существенную роль в реакции, происходящей в породе в целом (например, плагиоклаз в случае обсуждаемой Кармайклом [19] реакции ставролит + мусковит + кварц \rightarrow гранат + биотит + силлиманит + H_2O). Это, разумеется, не рассматривается как объяснение любого случая, где однажды сформировавшийся порфиробласт выглядит устойчивым. Скорость роста и скорость растворения любого зерна в реакциях сходного типа должны быть приблизительно одинаковыми [118] при одних и тех же факторах, контролирующих скорость реакции и ее механизмы. Изменение механизма возможно в непрерывной реакции с фазами переменного состава. Реакция разложения граната, например, будет сопровождаться одновременным снижением его молярного содержания и изменением состава оставшейся фазы. Внутрикристаллическая диффузия в гранате очень замедлена [42]. Следовательно, возможно, что развитие какой-либо непрерывной реакции разложения граната будет сильно тормозиться, если узкая зона по краю резорбируемого зерна достигнет равновесия с матрицей [70]. При росте граната такой фактор контроля реакции отсутствует. Подобные рассуждения, по-видимому, можно отнести и к другим порфиробластовым фазам, обнаруживающим зональность. В этом плане понятно значение сопротивляемости порфиробластов деформации. Обусловленная стрессом перекристаллизация за счет движения межзерновых или блоковых границ внутри фазы позволяет быстрее установить равновесие, чем внутрикристаллическая диффузия [91].

Аспекты кинетического контроля изменения состава порфиробластов будут обсуждены ниже в плане их использования для целей геотермометрии и геобарометрии.

Сравнительные размеры зерен порфиробластического ряда

На рис. 7 показаны два образца гранат-ставролитовых сланцев со сходной минералогией (кварц + мусковит + биотит + гранат + ставролит + альбит + оксиды), но с резко различными

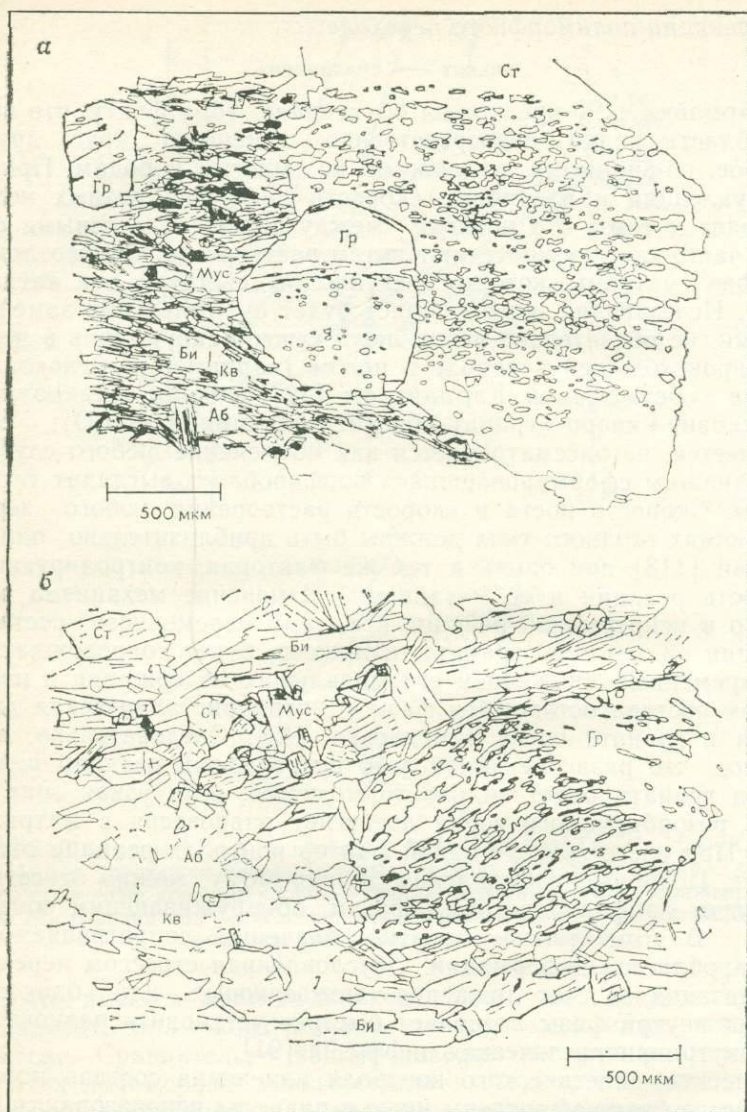


Рис. 7. Два образца гранат-ставролитовых сланцев с заметно различными порфиробластовыми структурами: *а* — из северо-западной части штата Мэн (верхняя часть ставролитовой зоны по Гвидотти [48]); *б* — из ставролитовой зоны Коннемары [122].

структурами. Образец из штата Мэн содержит идиоморфные зерна граната и ставролита, причем последние значительно крупнее гранатовых. В образце из Коннемары видны ксенобластовые, рваные зерна граната и тонкозернистый ставролит с зерном немного крупнее, чем биотит и плагиоклаз мартиты.

В размере зерна матрицы этих двух пород наблюдается заметная разница — в образце из Коннемары он, в среднем, почти в десять раз крупнее. Этот образец обнаруживает также признаки периода значительного укрупнения зерна матрицы между ростом граната и ставролита (ср. [122]): наполненный включениями шлейф зерна граната показывает, что он развивался по гораздо более мелкозернистому материалу, чем кварцевослюдяная матрица в настоящее время. Таким образом, эти различия в порфириобластах согласуются с моделью, в соответствии с которой размер порфириобластовой фазы зависит от легкости диффузионного массопереноса в матрице, хотя, конечно, не доказывает эту модель.

Полиморфные твердофазные реакции

Рост одного полиморфа из другого, даже связанный с полной перестройкой кристаллической решетки, будет контролироваться иными кинетическими механизмами, чем если бы та же фаза образовалась в результате сложной реакции дегидратации. Если полиморфная реакция происходит путем прямого замещения, степень диффузии или переноса исключается, и скорость реакции неизбежно контролируется только поверхностными явлениями. Однако полиморфные модификации не всегда непосредственно замещают одна другую. Другой кинетически важной характеристикой полиморфных реакций обычно является их малый энтропийный эффект. Вследствие малых движущих энергий можно ожидать значительного переступания через равновесие перед нуклеацией и малых абсолютных скоростей реакции. В полевых и лабораторных исследованиях уделено много внимания полиморфным переходам двух веществ: CaCO_3 и Al_2SiO_5 .

Переход CaCO_3 из кальцита в арагонит изучался экспериментально с целью установить, что может дать факт сохранения арагонита в толщах голубых сланцев для выяснения *P-T*-условий или скоростей эрозии. К сожалению, анализ различных экспериментальных исследований этого перехода [96] не позволил обнаружить каких-либо простых кинетических критериев, которые можно было бы легко использовать для понимания этой реакции в природе.

Полиморфные модификации Al_2SiO_5

Широкое распространение полиморфных модификаций Al_2SiO_5 в обстановке контактного и регионального метаморфизма привело к многочисленным попыткам использовать их присутствие для выяснения P - T -условий метаморфического равновесия и P - T - t -эволюции.

Замещение одной полиморфной модификации Al_2SiO_5 другой при региональном метаморфизме встречается редко. Чаще всего наблюдается прямое замещение фибролитом андалузита, как о том свидетельствуют хиастолитовые формы и распределение графитовых включений в фибролитовых агрегатах [40, с. 1262; 5; 94; 111], хотя развитие кианита по андалузиту также наблюдалось [26]. При контактовом метаморфизме структуры замещения среди этих полиморфов более обычны, например силлиманит развивается по кианиту [80] или по андалузиту [69], кианит — по андалузиту [54]. Эти примеры и сравнительно частое сосуществование двух полиморфов силиката глинозема в породе (гораздо более частое, чем это вытекает из изучения равновесия [102]) свидетельствуют о том, что в формировании реакционных структур при их взаимных замещениях важную роль играют кинетические факторы. Холлистер [54] полагает, что эти полиморфы могут зарождаться и расти вне своего поля устойчивости. Таким образом, необходимо рассмотреть, что влияет на позицию нуклеации и последующий рост в каждом случае.

Некоторые выводы о реальной кинетике можно сделать, исследуя характер различий в развитии известных реакций прямого замещения, с одной стороны, и косвенно — с другой. Холлистер [54] отмечает, что в выведенной последовательности прямых замещений андалузит→кианит→силлиманит андалузит всегда замещается кианитом полностью, тогда как кианит нередко наблюдается в виде реликтов в силлиманите. Остается выяснить одну из возможных причин: 1) длительность перехода андалузита в кианит была больше, чем кианита в силлиманит, 2) какое-либо подобие структур андалузита и кианита позволяет реакции идти более коротким путем, чем полное растворение и затем рост новой фазы, или 3) различные скорости реакций в этих двух переходах связаны с разницей в природе взаимодействия поверхностей (например, содержание примесей).

В реакции перехода кианита в силлиманит неполное замещение, по-видимому, более обычно тогда, когда реакция носит характер косвенной (например, по механизму, описанному Кармайклом [19]), а не непосредственной. Это позволяет предположить, что при косвенном замещении реакции протекают медленнее, что свидетельствует о влиянии диффузии на разви-

тие реакции. Однако Фишер [36] считает, что общая скорость реакции всегда контролируется растворением или ростом одной из фаз силиката глинозема. Эта возможность выведена не из наблюдений за частотой встречаемости незавершенных реакций. Нуклеация новой фазы силиката глинозема часто происходит в очень специфических позициях (силлиманит растет параллельно направлению [010] биотита [24, 120]). Эти позиции, очевидно, первыми активируются при прогрессивном переступании через равновесие реакции. Тот факт, что продукт реакции также не нуклеировал непосредственно на реагенте, даже когда реакция не дошла до конца, говорит о том, что переступание равновесия никогда не достигает уровня, при котором такая нуклеация возможна. Там, где замещение было косвенным, реакция происходила при меньшей степени переступания равновесия, поэтому скорости как диффузии, так и межповерхностных взаимодействий были относительно низкими.

Гетерогенные твердофазные реакции

Высокотемпературное разложение плагиоклаза заключается в гетерогенном распаде альбитового компонента на жадеит + кварц, а анортитового — на гроссуляр + кианит + кварц. Кинетика реакции такого разложения, следовательно, будет различной в зависимости от того, какая полиморфная модификация образуется в продукте, поскольку должно зародиться сразу несколько фаз и в процессе перехода некоторую роль должна играть диффузия. Кинетика обратной реакции будет также иной, так как одна фаза образуется за счет двух или трех других. Эти реакции рассматриваются отдельно от гетерогенных реакций дегидратации, поскольку в результате этих реакций возникают очень характерные структуры, имеющие большое значение для геобарометрии и геотермометрии.

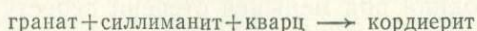
Компаньони и Маффео [28] среди пород эколгитовой фации описывают тонкозернистые псевдоморфозы по плагиоклазу, состоящие из прорастаний жадеит + кварц + цюзит («эвтектоидное» разложение). Кунс с коллегами (статья готовится к печати) выяснили, что эта псевдоморфная ассоциация не является частью равновесной ассоциации породы в целом. Порода практически не деформирована. Переступание через равновесие реакций между плагиоклазом и другими составляющими породы (биотитом, фенгитом, гранатом), вероятно, было обусловлено ограниченной внутрикристаллической диффузией. Реакция не происходила до тех пор, пока не был перейден абсолютный предел устойчивости самого плагиоклаза. Псевдоморфные по альбиту агрегаты жадеит + кварц встречаются среди голубых сланцев низкой ступени [11], но редки в породах более

высокой степени, что указывает на проникающую деформацию. Альбит в них, по-видимому, разложился раньше в результате серии непрерывных реакций.

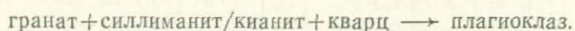
Типичная структура обратной реакции (рост плагиоклаза на стыках зерен граната, кианита и кварца) более детально описывается в следующем разделе.

Твердофазные реакции и геобарометрия

Следующие два твердофазных равновесия с участием минералов, образующих твердые растворы широкого диапазона, часто используются в качестве геобарометров:



и



Они рассмотрены здесь детально с целью показать возможные соотношения между кинетикой и геотермобарометрическими определениями и убедиться, что обе эти реакции часто происходят одновременно.

Эти две реакции имеют близкие характеристики. Благодаря твердым растворам полная четырехфазная ассоциация стабильна в широком диапазоне *P-T*-условий для большинства соответствующих составов пород. Минерал в правой части реакции (при данном написании) устойчив при более низких давлениях, поэтому четырехфазное поле во многих случаях достигается на поздних стадиях метаморфической истории региона на decompression участке пути системы в координатах *P-T-t* [106]. В обеих этих реакциях одна фаза образуется за счет трех, что всегда требует одновременного ионного обмена с остающимся гранатом.

При развитии реакции вправо обе ассоциации приобретают характерные структуры. Во второй реакции плагиоклаз может образовывать узкие «коронитовые» каймы между кварцем и силикатом глинозема, полностью окружающие последний. Кордиерит также часто образует реакционные каймы между силлиманитом и кварцем или гранатом и силлиманитом [55, 72]. Коронитовые реакционные структуры показывают, что нуклеация новой фазы могла происходить только там, где по крайней мере один из необходимых компонентов непосредственно извлекался из минерала-реагента. Это подтверждает предположение, что перед нуклеацией существовали градиенты активности веществ в межгранулярной фазе. Такие градиенты могли возникнуть при изменении *P-T*-условий, если скорости межгра-

нулярной диффузии были такими, что флюидная фаза находилась в непрерывном равновесии только с минералами, непосредственно контактирующими с ней.

Существуют разногласия по вопросу о том, может ли порода с такими структурами и ассоциациями служить надежным геобарометром, а в случае ассоциации гранат+кордиерит еще и геотермометром [89, 55, 110]. Этот вопрос существен, когда требуется выяснить, какие части ассоциации находились в равновесии в любой данный момент истории.

В истории равновесия ассоциации гранат+кордиерит последний должен нуклеировать при давлении и температуре, зависящих от содержания Са, Fe и Mg в гранате. При последовательно понижающемся давлении кордиерит должен расти за счет ассоциации гранат+силлиманит+кварц, причем остающийся гранат обогащается Са и Fe. Если зональность сохраняется в кордиерите, это должна быть зональность роста, а в гранате — реакционная зональность [70]. История системы гранат—плагноклаз должна быть сходной, осложненной лишь параллельными реакциями, дающими растущему плагноклазу альбитовый компонент. Реакционная зональность граната в этом случае должна выражаться в наличии обедненных Са каемок.

Возможные проблемы использования этих ассоциаций в качестве геобарометров в породах, не достигших равновесия между всеми фазами, можно иллюстрировать с помощью диаграмм $G-X$ (рис. 4 и 8). Возможными серьезными препятствиями для установления равновесия являются ступень нуклеации, диффузия внутри растворяющегося граната и диффузия через любую коронитовую оторочку, сложенную продуктами реакции. Рассматривая баланс масс после переступания через равновесие, можно видеть, что низкие скорости диффузии внутри граната будут благоприятствовать росту кордиерита с отношением Fe/Mg, смещенным от равновесия в сторону этого отношения, свойственного гранату (рис. 8). Смещение будет продолжаться весь период роста. Такой ход процесса отличается от предсказанного Лумисом [73] для реакции хлорит→гранат, в которой единственным барьером для установления равновесия была ступень нуклеации.

Влияние полной коронитовой реакционной оторочки на замедление или блокирование реакции было продемонстрировано в экспериментальных исследованиях скоростей реакции [65, 15]. После образования оторочки последующее развитие реакции определяется скоростью диффузии компонента через этот барьер, которая будет понижаться с ростом толщины оторочки. Таким образом, возможно, что реакция в основном протекает в короткий промежуток времени между наступлением нуклеации и блокировкой реакции коронитовой оторочкой.

Сведения о кинетике, полученные при картировании метаморфических комплексов

Зоны перехода или «размытые» изограды

В зональных метаморфических комплексах многими авторами описаны зоны, лежащие около изоград номинально моновариантных реакций со стороны более высокой ступени, в которых наблюдаются ассоциации как низкой, так и высокой ступеней («зоны перехода»).

Существование этих зон объясняется, исходя из условий равновесия:

1. Ни одна реакция не является строго моновариантной: компоненты-примеси всегда распределяются между минералами таким образом, что образуется дивариантное поле, хотя и узкое [87].
2. Любая реакция с участием флюидной фазы может стать дивариантной. Если порода фактически представляет собой закрытую систему, активности веществ флюида буферизируются самой реакцией [108, 47].

Оба этих объяснения во многих случаях поддаются проверке. Ясно, однако, что «зоны перехода» могут возникать в результате влияния кинетики на общую скорость реакции [20]. Кармайкл [20] на основе изучения вариаций мощности таких зон, влияния компонентов-примесей и степени «структурного равновесия» полагает, что их характеристики отражают влияние скорости растворения одного из реагентов на общую скорость реакции.

Возможность (но также и возможные проблемы) использования характеристик таких зон для суждения о кинетике реакции может быть иллюстрирована рассмотрением вероятных P - T - t -путей пород вблизи изограды (рис. 9) — классической изограды, проведенной по присутствию или отсутствию ассоциации более высокой ступени.

Кривых реакции в P - T -пространстве будет две — равновесная кривая и при более высоких температурах кривая, характеризующая условия, необходимые для нуклеации. Будет существовать слой пород, достигших температуры устойчивости более высокотемпературной ассоциации, но не достигших температуры начала нуклеации. В этих породах не будет никаких признаков реакции. На закартированной изограде окажутся породы, достигшие температур нуклеации. Нуклеация произойдет в течение ограниченного интервала времени. Пройдет, однако, значительное время, прежде чем эти породы снова остынут ниже изограды реакции (путь x — y , рис. 9). Таким образом, все зародыши должны вырасти до конечного размера, т. е. пере-

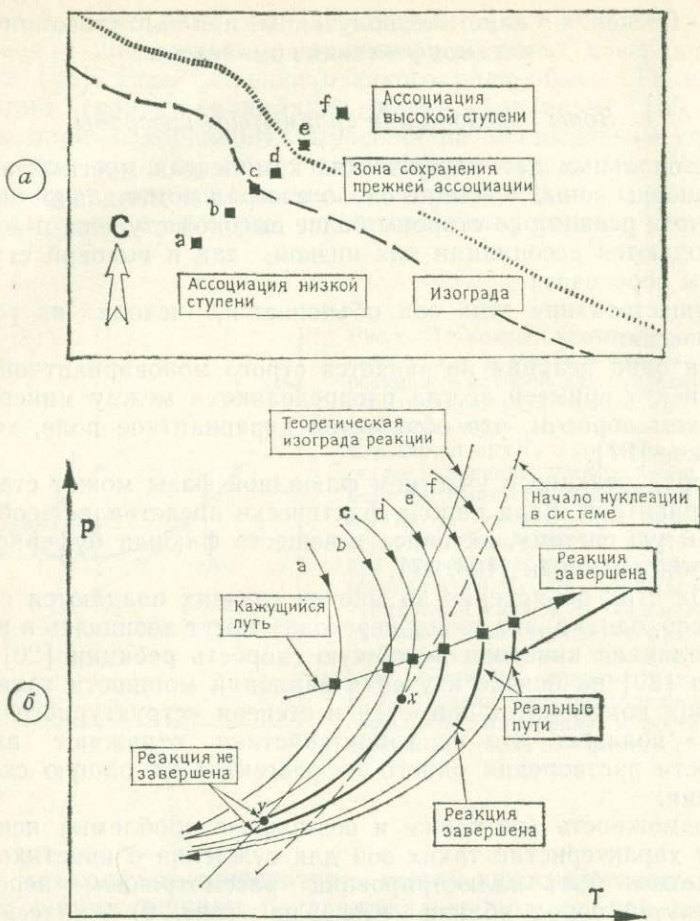


Рис. 9. Возможные соотношения между путями давление — температура — время для шести образцов, отобранных по линии поперек изограды, кинетика реакции и наличие зоны перехода, внутри которой сосуществуют ассоциации высокой и низкой ступени. *a* — схема расположения шести образцов относительно закартированной изограды и зоны перехода; *b* — пути P — T — t для пород каждой из шести точек. Жирные сегменты линий характеризуют периоды времени протекания прогрессивной реакции, а также схематически показывают, какое переступание через равновесие требуется для завершения реакции. Кажущийся путь представляет собой P - T -геотерму, которая может быть выведена, если принять, что метаморфизм происходил в результате теплового потока из глубин.

ступание через равновесие позволяет завершиться реакции непосредственно на месте картируемой изограды. На некотором расстоянии над изоградой образуется достаточно зародышей, и породе потребуется еще определенное время на завершение реакции в пределах P - T -поля ассоциации продукта. Если P - T - t -пути толщ пород имеют достаточные ограничения (полученные по данным геобарометрии, геотермометрии и геохронологии), то сведения о кинетике реакции можно получить, исследуя (1) разный характер развития реакции в зависимости от расстояния от закартированной изограды; 2) смену мест нуклеации зерен; 3) размеры зерен и их распределение поперек «зон перехода». Возможны некоторые осложнения, например изменение температуры породы вследствие поглощения энергии при реакции или изменение активности флюида в результате его поглощения в ходе реакции на каком-то этапе охлаждения [121].

Значение специфических микроструктур

В принципе структуры могут давать важные сведения об истории метаморфизма. Однако практически мы имеем слишком смутные представления о возможных корреляционных связях между структурами и процессами, чтобы подняться выше качественных суждений.

Один постоянно возникающий вопрос касается понимания того, что определяет нуклеацию новой фазы в любой данный момент? Выявлены некоторые специфические эпитактические соотношения (например, силлиманит, развивающийся на биотите [24], или сфен на ильмените [101, с. 200]), но не существует общей концепции предпочтительных позиций нуклеации для каждого типа структур силикатов. Гранат на изограде граната часто предпочитает расти среди агрегата кварца, а не замещать непосредственно хлорит [4, 19]. Точный путь реакции, прослеживаемый в системе связанных подреакций [19], зависит от кинетики нуклеации и всех ступеней, связанных с нуклеацией и ростом. В описанных Кармайклом примерах инертность Al сильно зависит от образующихся структур. В других примерах [66, 38, 39] эта связь не проявляется. Фостер [38, 39] предполагает, что точная позиция нуклеации продукта может определять как конечные структуры, так и ассоциации, псевдоморфно замещающие исходную фазу.

В этих примерах конкретные выводы о процессах кинетики сделаны по структуре породы. При определении направления реакции в породе, содержащей реакционные ассоциации, микроструктуры используются подсознательно, позволяя делать заключения о характере изменения давления или температуры.

В некоторых случаях микроструктуры могут, однако, указывать на другие аспекты истории породы или могут помогать в интерпретации химических данных — например, в каком масштабе порода сохраняет химическое равновесие. Тонкозернистые изохимические «эвтектоидные» псевдоморфозы двух или более фаз по одной (например, цитозит + кварц + жадеит по плагноклазу, как описано выше) свойственны лишь породам, деформация которых не была проникающей и диффузия в которых была ограничена. Переступания через равновесия реакций с участием этой и других фаз породы увеличиваются до тех пор, пока не происходит реакция разложения самой этой фазы. Это ситуация, наиболее благоприятная для кристаллизации неравновесных фаз или фаз с неравновесными составами. Подобный пример, где порфиробластовая фаза реагировала со своими включениями, а не с фазами матрицы, описан Верноном [114]; в данном случае это связано с ретроградным метаморфизмом.

Такая структурная информация может дать дополнительные сведения об истории метаморфизма (P , T , $X_{\text{флюид}}$). В настоящее время, однако, за исключением отдельных случаев, мы не обладаем достаточно точными данными о метаморфической кристаллизации, чтобы использовать такую информацию. Для выяснения контролирующей скорость факторов в различных реакциях и в разнообразной обстановке необходимо больше экспериментальных данных. Требуется также больше сведений о том, где и когда в метаморфических комплексах возникали специфические структуры. Встречаются ли случаи различных структур определенной фазы в прогрессивной последовательности? Например, Ярдли и др. [121] описали различные порфиробластовые структуры в одной литологической разновидности пород, которая повторяется на разных структурных уровнях толщи. Связаны ли такие различия с местными эффектами (например, химизмом породы или флюида, деформацией) или региональными процессами (путями $P-T-t$ или скоростью нагревания)? Имеются ли соответственные различия в структурах отдельных фаз между регионами, испытывавшими метаморфизм в различной тектонической обстановке? Существует ли связь между структурами и предполагаемыми высокими отношениями флюид/порода?

Благодарности

Работа над статьей велась на средства Европейской программы исследований Королевского общества, которые получал один из авторов, Дж. Ридли. Большой благодарности заслуживают Мальстрём за перепечатку и выполнение графики; Фостер, Руби и Ярдли за научное обсуждение; Кармайкл, Ферри и Фо-

стер за просмотр рукописи. Авторы благодарны также Ярдли за предоставление образцов, один из которых здесь изображен. Образец из штата Мэн, показанный на иллюстрации, отобран вместе с Гвидотти.

Приложение I

Фундаментальные уравнения скоростей нуклеации и роста

1. Скорость нуклеации на моль для сферического зародыша в гомогенной среде [78, с. 105] определяется соотношением:

$$\dot{n} = A_n \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3}{3\Delta G_r^2 kT}\right), \quad (A1)$$

где A_n — константа, выражающаяся соотношением:

$$A_n = \exp(\Delta G^*/kT) N \nu \quad (A2)$$

[27, с. 441], где ΔG^* — свободная энергия активации, N — число Авогадро, ν — частота колебаний атома, γ — межповерхностная свободная энергия, T — абсолютная температура, k — константа Больцмана, а ΔG_r — мольная свободная энергия, выделяемая при реакции.

Приближенное соотношение между скоростью нуклеации и переступанием через равновесие можно получить, исходя из выражения для малых отклонений от равновесия:

$$\Delta G_r = -\Delta S_r(T - T_{eq}), \quad (A3)$$

где T_{eq} — равновесная температура, отсюда

$$\dot{n} \propto \exp[(T - T_{eq})^2] \quad (A4)$$

или, если реакция вызывается инфильтрацией флюида, а не изменением температуры,

$$\Delta G_r = n(X - X_{eq}) \left[RT \ln\left(\frac{X}{1-X}\right) - (1-2X)W_g \right], \quad (A5)$$

где n — число молей флюида, принимающих участие в реакции, X_{eq} — равновесный состав флюида, X — реальный состав флюида, R — газовая постоянная, а W_g — параметр Маргулеса. Для небольших колебаний по X :

$$\dot{n} \propto \exp[(X - X_{eq})^2]. \quad (A6)$$

2. Скорости линейного роста, когда они регулируются межповерхностной реакцией [27, с. 479]:

$$\dot{g} = A_g \exp(-\Delta G^*/kT) [1 - \exp(\Delta G_r/kT)]. \quad (A7)$$

A_g — константа, приближенно определяемая как $\delta_\beta v$, где δ_β — толщина ионного слоя.

Для небольшого переступания через равновесие это уравнение может быть упрощено до вида:

$$\dot{g} = A_g (\Delta G_r / kT) \exp(-\Delta G^* / kT). \quad (A8)$$

3. Скорость регулируемого диффузией роста для трехмерного роста изолированного сферического зародыша при малых степенях пересыщения [27, с. 487, уравнения 54:8—54:12]:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \dot{g} = \frac{\alpha_j}{2} \left(\frac{D}{t} \right)^{1/2}, \quad (A9)$$

где α_j — геометрически-удельная константа, относящаяся к пересыщению $\bar{\alpha}$ (безразмерная величина):

$$\bar{\alpha} = \frac{c^m - c^\alpha}{c^\beta - c^\alpha}, \quad (A10)$$

где c^m — концентрация диффундирующих веществ в матрице, c^β — концентрация в матрице возле растущей поверхности и c^α — концентрация в растущем зерне.

Для рассматриваемой здесь геометрии справедливо соотношение

$$\alpha_j = (2\bar{\alpha})^{1/2} = \sqrt{[2(c^m - c^\alpha)/(c^\beta - c^\alpha)]}. \quad (A11)$$

Приложение II

Величины переступания через равновесие по температуре ($T - T_{eq}$), необходимые для достижения заметной скорости нуклеации ($10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$, или приблизительно $1 \text{ год}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$), вычисленной по уравнению (A1), приложение I, исходя из величины свободной энергии активации $\ln(10^{-8})T$

ΔS реакции	Эквивалентная межповерхностная свободная энергия γ^*	
	0,06 Дж/м ²	0,6 Дж/м ²
1250 кДж/(м ³ ·К)**	4	120
250 кДж/(м ³ ·К)***	20	600

* Для подстановки в уравнение (A1), приложение I, эти величины необходимо уменьшить до 0,01 и 0,1 Дж/м², чтобы учесть разрушение старых границ зерна, когда нуклеация происходит в углах зерен [17], принимая близость величин межповерхностных свободных энергий различных фаз. Приведенные выше величины эквивалентны поверхностным энергиям кристаллов в 0,2 и 2 Дж/м².

** Величина примерно соответствует свободной энергии реакции мусковит+кварц→силлиманит+калишпат+Н₂О.

*** Величина соответствует свободной энергии реакции кианит→силлиманит.

Исходя из среднего логарифмического величин, приведенных в этой таблице, можно предполагать, что для большинства метаморфических реакций переступание через равновесие по температуре составляет 10—50 К. Предполагается, что самые высокие из вычисленных величин не играют важной роли при метаморфизме — всегда найдется более благоприятное сочетание минералов, при котором эффективная межповерхностная свободная энергия ниже.

Литература

1. *Aagaard P. and Helgeson H. C.* (1982). Thermodynamic and kinetic constraints of reaction rates among minerals and aqueous solutions. 1. Theoretical considerations. *Amer. J. Sci.* 282, 237—285.
2. *Althaus E.* (1966). Die Bildung von Pyrophyllit und Andalusit zwischen 2000 und 7000 bar H₂O-Druck. *Naturwiss.* 53, 105—106.
3. *Althaus E., Karotke E., Nitsch K. H. and Winkler H. G. F.* (1970). An experimental re-examination of the upper stability limit of muscovite plus quartz. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 1970, 325—336.
4. *Atherton M. P.* (1964). The garnet isograd in pelitic rocks and its relations to metamorphic facies. *Amer. Miner.* 49, 1311—1349.
5. *Atherton M. P.* (1965). Chemical significance of isograds, in *Controls of Metamorphism*, edited by W. S. Pitcher and G. W. Flinn, pp. 169—202. Oliver and Boyd, Edinburgh.
6. *Atherton M. P.* (1976). Crystal growth models in metamorphic tectonites. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 283, 255—270.
7. *Atherton M. P. and Edmunds W. M.* (1966). An electron microprobe study of some zoned garnets from metamorphic rocks, E. P. S. L. 1, 185—193.
8. *Beach A.* (1976). The interrelations of fluid transport, deformation and geochemistry and heat flow in early Proterozoic shear zones in the Lewisian complex. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 280, 529—604.
9. *Becke F.* (1913). Ueber Mineralbestand und Struktur des Kristallinen Schiefer. *Denkschr. Akad. Wiss. Wien* 75, 1—96.
10. *Birch F. and LeCompte P.* (1960). Temperature-pressure plane for albite composition. *Amer. J. Sci.* 258, 209—217.
11. *Bloxam T. W.* (1960). Jadeite-rocks and glaucophane-schists from Angel Island, San Francisco Bay, California. *Amer. J. Sci.* 258, 555—573.
12. *Boettcher A. L., and Wyllie P. J.* (1968). Jadeite stability measured in the presence of silicate liquids in the system NaAlSiO₄—SiO₂—H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 999—1012.
13. *Boyd F. R. and England J. L.* (1959). Pyrope. *Carnegie Inst. Washington Yearbook* 58, 83—87.
14. *Brace W. F. and Walsh J. B.* (1962). Some direct measurements of the surface energy of quartz and orthoclase. *Amer. Miner.* 47, 1111—1122.
15. *Brady J. B.* (1979). Intergranular diffusion in quartz-pericase reaction couples. *Carnegie Inst. Washington Yearbook* 78, 577—581.
16. *Burnham C. W., Holloway J. R. and Davies N. F.* (1969). Thermodynamic properties of water to 1000° and 10,000 bars. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper* 132, 96.
17. *Cahn J. W.* (1956). The kinetics of grain boundary nucleated reactions. *Acta Metall.* 4, 449—459.
18. *Carlson W. D. and Rosenfeld J. C.* (1981). Optical determination of topotactic aragonite-calcite growth kinetics: Metamorphic implications. *J. Geol.* 89, 615—638.

19. *Carmichael D. M.* (1969). On the mechanisms of prograde metamorphic reactions in quartz-bearing pelitic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 20, 244—267.
20. *Carmichael D. M.* (1979). Some implications of metamorphic reaction mechanisms for geothermobarometry based on solid-solution equilibria (abstract). *Geol. Soc. Amer. Abstr. Prog.* 11, 398.
21. *Carpenter M. A. and Putnis A.* (1985). Cation order and disorder during crystal growth: Some implications for natural mineral assemblages, in *Metamorphic Reactions, Kinetics, Textures, and Deformation*, edited by A. B. Thompson and D. C. Rubie, pp. 1—26. Springer-Verlag, New York.
22. *Chatterjee N. D.* (1970). Synthesis and upper stability of paragonite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 27, 244—257.
23. *Chatterjee N. D. and Johannes W.* (1974). Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic $2M_1$ -muscovite $KAl_2[AlSi_3O_{10}(OH)_2]$. *Contrib. Mineral. Petrol.* 48, 89—114.
24. *Chinner G. A.* (1961). The origin of sillimanite in Glen Clova, Angus. *J. Petrol.* 2, 312—323.
25. *Chinner G. A.* (1967). Chloritoid and the isochemical character of Barrow's zones. *J. Petrol.* 7, 268—282.
26. *Chinner G. A. and Heseltine F. J.* (1979). The Grampide andalusite/kyanite isograd. *Scott. J. Geol.* 15, 117—127.
27. *Christian J. W.* (1975). *The Theory of Transformation in Metals and Alloys* (Second edition). Part 1. Equilibrium and General Kinetic Theory. Pergamon Press, Oxford.
28. *Compagnoni R. and Maffeo B.* (1973). Jadeite-bearing metagranitoids I. s and related rocks in the Monte Mucrone Area (Sesiz-Lanzo Zone, Western Italian Alps). *Schweiz. Min. Pet. Mitt.* 53, 355—378.
29. *Dachille F. and Roy R.* (1964). Effectiveness of shearing stress in accelerating solid phase reactions at low temperatures and high pressures. *J. Geol.* 72, 243—247.
30. *Ehrlich R., Vogel T. A., Wemberg B., Kamilli D., Byerly G. and Richter H.* (1972). Textural variation in petrogenetic analysis. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 83, 665—676.
31. *Eskola P.* (1939). in *Die Entstehung der Gesteine*, by T. F. W. Barth, C. W. Correns, and P. Eskola. Springer Verlag, Berlin.
32. *Etheridge M. A., Wall V. J. and Vernon R. H.* (1983). The role of the fluid phase during regional metamorphism and deformation. *J. Metam. Geol.* 1, 205—226.
33. *Eugster H. P. and Yoder H. S.* (1954). Paragonite. *Carnegie Inst. Washington Yearbook* 53, 111—114.
34. *Evans B. W.* (1965). Application of reaction rate method to the breakdown equilibria of muscovite and muscovite plus quartz. *Amer. J. Sci.* 263, 647—667.
35. *Ferry J. M.* (1983). Regional metamorphism of the Vassalboro Formation, south-central Maine, USA: A case study of the role of fluid in metamorphic petrogenesis. *J. Geol. Soc. London* 140, 551—576.
36. *Fisher G. W.* (1970). The application of ionic equilibria to metamorphic differentiation: An example. *Contrib. Mineral. Petrol.* 29, 91—103.
37. *Fisher G. W.* (1978). Rate laws in metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1035—1050.
38. *Foster C. T.* (1981). A thermodynamic model of mineral segregations in the lower sillimanite zone near Rangeley, Maine. *Amer. Mineral.* 66, 260—277.
39. *Foster C. T.* (1983). Thermodynamic models of biotite pseudomorphs after staurolite. *Amer. Mineral.* 68, 389—398.
40. *Fowler-Billings K.* (1949). Geology of the Monadnock region of New Hampshire. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 60, 1249—1280.

41. Fox J. S. (1975). Three-dimensional isograds from the Lukmanier Pass, Switzerland and their tectonic significance. *Geol. Mag.* 112, 547—564.
42. Freer R. (1981). Diffusion silicate in minerals and glasses: A data digest and guide to the literature. *Contrib. Mineral. Petrol.* 76, 440—454.
43. Fyfe W. S. (1960). Hydrothermal synthesis and determination of equilibrium between minerals in the subliquidus region. *J. Geol.* 68, 553—556.
44. Fyfe W. S., Turner F. J. and Verhoogen J. (1958). Metamorphic reactions and metamorphic facies. *Geol. Soc. Amer. Mem.* 73, 1—259.
45. Graham C. M., Greig K. M., Sheppard S. M. F. and Turi G. (1983). Genesis and mobility of the H_2O-CO_2 fluid phase during regional greenschist and epidote amphibolite facies metamorphism: A petrological and stable isotope study in the Scottish Dalradian. *J. Geol. Soc. London* 140, 577—600.
46. Greenwood H. J. (1963). The synthesis and stability of anthophyllite. *J. Petrol.* 4, 317—351.
47. Guidotti C. V. (1970a). The mineralogy and petrology of the transition from the lower to upper sillimanite zone in the Oquossoc area, Maine. *J. Petrol.* 11, 277—336.
48. Guidotti C. V. (1970b). Metamorphic petrology, mineralogy and polymetamorphism in a portion of N. W. Maine. New England International Geological Congress, Field Guide.
49. Guidotti C. V. (1974). Transition from staurolite to sillimanite zone, Rangeley Quadrangle, Maine. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 85, 475—490.
50. Haas H. and Holdaway M. J. (1973). Equilibria in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ involving the stability limits of pyrophyllite, and thermodynamic data of pyrophyllite. *Amer. J. Sci.* 273, 449—464.
51. Heinrich C. A. (1982). Kyanite-eclogite to amphibolite facies evolution of hydrous mafic and pelitic rocks, Adula Napp, Central Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81, 30—38.
52. Helgeson H. C., Murphy W. M. and Aagaard P. (1984). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2405—2432.
53. Holland T. J. B., and Richardson S. W. (1979). Amphibole zonation in metabasites as a guide to the evolution of metamorphic conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 70, 143—148.
54. Hollister L. S. (1969). Metastable paragenetic sequence of andalusite, kyanite, and sillimanite, Kwoiek area, British Columbia. *Amer. J. Sci.* 267, 352—370.
55. Hollister L. S. (1977). The reaction forming cordierite from garnet the Khtada lake metamorphic complex, British Columbia. *Can. Mineral.* 15, 217—229.
56. Johannes W., Bell P. W., Mao H. K., Boettcher A. L., Chipman D. W., Hays J. F., Newton R. C. and Seifert F. (1971). An interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration using the albite breakdown reaction. *Contrib. Mineral. Petrol.* 32, 24—38.
57. Jones K. A. and Galway A. K. (1964). Study of possible factors concerning garnet formation in the rocks from Ardara, Co Donegal. *Geol. Mag.* 101, 76—93.
58. Jones K. A. and Galway A. K. (1966). Size distribution, composition and growth kinetics of garnet crystals in some metamorphic rocks from the West of Ireland. *J. Geol. Soc. London* 122, 29—44.
59. Kerrick D. M. (1968). Experiments on the upper stability limit of pyrophyllite at 1.8 and 3.9 kbar water pressure. *J. Amer. J. Sci.* 266, 204—214.
60. Kirkpatrick R. J., Klem L., Uhlmann D. R., Hays J. F. (1979). Rates and processes of crystal growth in the system anorthite-albite. *J. Geophys. Res.* 84, 3671—3676.

61. *Knipe R. J.* (1981). The interaction of deformation and metamorphism in slates. *Tectonophysics* 78, 249—272.
62. *Kretz R.* (1966). Grain size distributions for certain metamorphic minerals in relation to nucleation and growth. *J. Geol.* 74, 147—173.
63. *Kretz R.* (1973). Kinetics of the crystallization of garnet at two localities near Yellowknife. *Can. Mineral.* 12, 1—20.
64. *Kretz R.* (1974). Some models for the rate of crystallization of garnet in metamorphic rocks. *Lithos* 7, 123—131.
65. *Kridelbaugh S. J.* (1973). The kinetics of the reaction calcite+quartz=wollastonite+carbon dioxide at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.* 273, 757—777.
66. *Kwak T. A. P.* (1974). Natural staurolite breakdown reactions at moderate to high pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* 44, 57—80.
67. *Lacy E. D.* (1965). Factors in the study of metamorphic reaction rates, in *Controls of Metamorphism*, edited by W. S. Pitcher and C. W. Flinn, pp. 140—154. Oliver and Boyd, Edinburgh.
68. *Lasaga A. C., Richardson S. M. and Holland H. D.* (1977). The mathematics of cation diffusion and exchange between silicate minerals during retrograde metamorphism, in *Energetics of Geological Processes*, edited by S. K. Saxena and S. Bhattacharji, pp. 353—388. Springer-Verlag, New York.
69. *Loomis T. P.* (1972). Coexisting aluminium silicate polymorphs in contact metamorphic aureols. *Amer. J. Sci.* 272, 933—945.
70. *Loomis T. P.* (1975). Reaction zoning of garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.* 52, 285—305.
71. *Loomis T. P.* (1976). Irreversible reactions in high-grade metapelitic rocks. *J. Petrol.* 17, 559—588.
72. *Loomis T. P.* (1979). A natural example of metastable reaction involving garnet and sillimanite. *J. Petrol.* 20, 271—292.
73. *Loomis T. P.* (1982). Numerical simulation of the disequilibrium growth of garnet in chlorite-bearing aluminous pelitic rocks. *Can. Mineral.* 20, 411—423.
74. *Loomis T. P.* (1983). Compositional zoning of crystals: A record of growth and reaction history, in *Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions*, edited by S. K. Saxena, pp. 1—61. Springer-Verlag, New York.
75. *Loomis T. P. and Nimick F. B.* (1982). Equilibrium in Mn-Fe-Mg aluminous pelitic compositions and the equilibrium growth of garnet. *Can. Mineral.* 20, 393—410.
76. *Matsushima S., Kennedy G. C., Akella J. and Haygarth J.* (1967). A study of equilibrium relations in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ and $Al_2O_3-H_2O$. *Amer. J. Sci.* 265, 28—44.
77. *Matthews A. and Goldsmith J. R.* (1984). The influence of metastability on reaction kinetics involving zoisite formation from anorthite at elevated pressures and temperatures. *Amer. Mineral.* 69, 848—857.
78. *McLean D.* (1965). The science of metamorphism in metals, in *Controls of Metamorphism*, edited by W. S. Pitcher and G. W. Flinn, pp. 103—118. Oliver and Boyd, Edinburgh.
79. *Meyer J.* (1983). The development of the high-pressure metamorphism in the Allalin Metagabbro (Switzerland). *Terra Cognita* 3, 187.
80. *Naggar M. H. and Atherton M. P.* (1970). The composition and metamorphic history of some aluminium silicate-bearing rocks from the aureoles of the Donegal Granite. *J. Petrol.* 11, 549—589.
81. *Newton R. C. and Smith J. V.* (1967). Investigations concerning the breakdown of albite at depth in the earth. *J. Geol.* 75, 268—286.
82. *Pitcher W. S.* (1965). The aluminium silicate polymorphs, in *Control of Metamorphism*, edited by W. S. Pitcher and G. W. Flinn, pp. 329—341. Oliver and Boyd, Edinburgh.

83. Porter D. A. and Easterling K. E. (1981). Phase Transformation in Metals and Alloys. Van Nostrand Reinhold Company, New York.
84. Powell R. (1978). Equilibrium Thermodynamics in Petrology: An Introduction. Harper and Row, London, 284 pp.
85. Putnis A. and McConnell J. D. C. (1980). Principles of Mineral Behaviour. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 257 pp.
86. Råheim A. and Green D. H. (1974). Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting garnet and clinopyroxene. *Contrib. Mineral. Petrol.* 48, 179—203.
87. Ramberg H. (1952). The Origin of Metamorphic and Metasomatic Rocks. University of Chicago Press, Chicago, 317 pp.
88. Rast N. (1965). Nucleation and growth of metamorphic minerals, in Controls of Metamorphism, edited by W. S. Pitcher and G. W. Flinn, pp. 73—102. Oliver and Boyd, Edinburgh.
89. Richardson S. M. (1974). Cation exchange reactions and metamorphism of high-grade pelites in central Massachusetts (abstract). *Geol. Soc. Amer. Progr. Abstr. Progrs.* 6, 1059.
90. Ridley J. (1985). The effect of reaction enthalpy on the progress of a metamorphic reaction, in *Metamorphic Reactions, Kinetics, Textures and Deformation* edited by A. B. Thompson and D. C. Rubie, pp. 80—97. Springer-Verlag, New York.
91. Ridley J. and Dixon J. E. (1984). Reaction pathways during the progressive deformation of a blueschist metabasite: The role of chemical disequilibrium and restricted range equilibrium. *J. Metam. Geol.* 2, 115—128.
92. Robie R. A., Hemingway B. S. and Fisher J. R. (1978). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperature. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1452, 456 pp.
93. Robinson D. (1971). The inhibiting effect of organic carbon in contact metamorphic recrystallization of limestone. *Contrib. Mineral. Petrol.* 32, 245—250.
94. Rosenfeld J. L. (1969). Stress effects around quartz inclusions in almandine and the piezothermometry of coexisting aluminum silicates. *Amer. J. Sci.* 267, 317—351.
95. Roy R. and Osborn E. F. (1954). The system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Amer. Mineral.* 39, 853—885.
96. Rubie D. C. and Thompson A. B. (1985). Kinetics of metamorphic reactions at elevated temperatures and pressures: An appraisal of available experimental data, in *Metamorphic Reactions, Kinetics, Textures, and Deformations*, edited by A. B. Thompson and D. C. Rubie, pp. 27—79. Springer-Verlag, New York.
97. Rumble D., Ferry J. M., Hoering T. C., and Boucot A. J. (1982). Fluid flow during metamorphism at the Beaver Brook fossil locality, New Hampshire. *Amer. J. Sci.* 282, 886—919.
98. Rutter E. H. and Brodie K. H. (1985). The permeation of water into hydration shear zones, in *Metamorphic Reactions: Kinetics, Textures, and Deformation*, edited by A. B. Thompson and D. C. Rubie, pp. 242—249. Springer-Verlag, New York.
99. Sander B. (1930). Einführung in die Gefügekunde der geologischen Körper. Springer-Verlag, Berlin.
100. Spear F. S. and Selverstone J. (1983). Quantitative $P-T$ paths from zoned minerals, theory and tectonic applications. *Contrib. Mineral. Petrol.* 83, 348—357.
101. Spry A. (1969). *Metamorphic Textures*, pp. 350. Pergamon Press, Oxford.
102. Strens R. G. (1968). Stability of Al_2SiO_5 solid solutions. *Mineral. Mag.* 36, 839—849.

103. *Thompson A. B.* (1970). A note on the kaolinite-pyrophyllite equilibrium. *Amer. J. Sci.* 268, 454—458.
104. *Thompson A. B.* (1976). Mineral reactions in pelitic rocks. *Amer. J. Sci.* 276, 401—454.
105. *Thompson A. B.* (1983). Fluid-absent metamorphism. *J. Geol. Soc. London* 140, 533—549.
106. *Thompson A. B. and England P. C.* (1984). Pressure — temperature — time paths of regional metamorphism. II. Their inference and interpretation using mineral assemblages in metamorphic rocks. *J. Petrol.* 25, 929—955.
107. *Thompson A. B., Tracy R. J., Lyttle P. and Thompson J. B.* (1977). Prograde reaction histories deduced from compositional zonation and mineral inclusions in garnet from the Gassetts schist, Vermont. *Amer. J. Sci.* 277, 1152—1167.
108. *Thompson J. B., Jr.* (1955). The thermodynamic basis for the mineral facies concept. *Amer. J. Sci.* 253, 65—103.
109. *Tracy R. J. and McLellan E. L.* (1985). A natural example of the kinetic controls of compositional and textural equilibration, in *Metamorphism Reactions: Kinetics, Textures, and Deformation*, edited by A. B. Thompson and D. C. Rubie, pp. 48—137. Springer-Verlag, New York.
110. *Tracy R. J. and Richardson S. M.* (1978). The reaction forming cordierite from garnet, the Khtada Lake metamorphic complex, British Columbia: Discussion. *Can. Mineral.* 16, 277—279.
111. *Tracy R. J. and Robinson P.* (1980). Evolution of metamorphic belts: Information from detailed petrologic studies, in *The Caledonides in the U.S.A.*, vol. 2, edited by D. R. Wones, pp. 189—195. Virginia Polytechnic Inst. and State Univ. Memoir.
112. *Tracy R. J., Robinson P. and Thompson A. B.* (1976). Garnet compositions and zoning in the determination of temperature and pressure of metamorphism. *Amer. Mineral.* 61, 762—775.
113. *Vernon R. H.* (1976). *Metamorphic Processes*, pp. 247. George Allen and Unwin Ltd., London.
114. *Vernon R. H.* (1978). Pseudomorphous replacement of cordierite by symplectite intergrowths of andalusite, biotite and quartz. *Lithos* 11, 283—290.
115. *Walther J. V. and Wood B. J.* (1983). Mechanistic controls on prograde metamorphism. (abstract). *Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr.* 15, 417.
116. *Walther J. V. and Wood B. J.* (1984). Rate and mechanism in prograde metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 88, 246—259.
117. *White S.* (1985). Tectonic deformation and recrystallization of oligoclase. *Contrib. Mineral. Petrol.* 50, 287—304.
118. *Wood B. J. and Walther J. V.* (1983). Rates of hydrothermal reactions. *Science* 222, 413—415.
119. *Yardley B. W. D.* (1977). The nature and significance of the mechanism of sillimanite growth in the Connemara schists, Ireland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 65, 53—58.
120. *Yardley B. W. D.* (1981). Effect of cooling on the water content and mechanical behaviour of metamorphosed rocks. *Geology* 9, 405—408.
121. *Yardley B. W. D., Leake B. E. and Farrow C. M.* (1980). The metamorphism of Ferich pelites from Connemara, Ireland. *J. Petrol.* 21, 365—399.
122. *Yoder H. S. and Eugster H. P.* (1955). Synthetic and natural muscovites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 8, 255—280.

Скорости реакции минерал — флюид*Дж. В. Уолтер и Б. Дж. Вуд***Введение**

Природа и степень взаимодействия между метаморфической породой и флюидом внешнего происхождения зависят от множества физических и химических переменных. Главную роль, очевидно, играют составы породы и флюида и первоначальная степень неравновесности между ними. Далее, реальную степень, до которой может доходить установление нового равновесия, регулируют скорости реакции флюид — минерал. Скорости эти в свою очередь зависят от давления, температуры, начального и конечного размера зерна породы. Наконец, результирующая равновесная минеральная ассоциация, которую можно наблюдать, если реакция протекала неопределенно длительное время, определяется общим отношением флюид/порода. Петрографические и изотопные исследования пород, прошедших через «мельницу» метаморфизма, иногда позволяют оценить общее отношение флюид/порода [28]. Эти расчеты исходят из допущения равновесности, так что в случае существенных отклонений от равновесия полученная оценка по сравнению с реальным отношением оказывается заниженной. Исследования показали, что известняки [28, 11] и пелиты [7] при прогрессивном метаморфизме приходят к равновесию в условиях большого количества (1:1 по объему или больше) флюида внешнего происхождения. Эти наблюдения поднимают важные вопросы, касающиеся общей скорости метаморфического процесса, происхождения флюидов и природы флюидного потока на глубоких уровнях коры [Вуд и Уолтер, в данном сборнике]. Поскольку расчеты производились, исходя из допущения равновесности, и представляют собой минимальные оценки количества флюида, поступающего в породы, то возникает вопрос, действительно ли реальное количество протекающего флюида было гораздо больше, чем 1:1 по объему, и действительно ли для установления равновесия было недостаточно времени. Для разрешения этих вопросов необходимо определить скорости реакций флюид — порода в условиях метаморфизма. В этом и состоит задача данной статьи.

Walther J. V., Department of Geological Sciences, Northwestern University, Evanston, Illinois 60201 U.S.A. *Wood B. J.* Department of Geological Sciences, Northwestern University, Evanston, Illinois 60201 U.S.A.

Большинство исследований по скоростям реакций минерал — флюид проведено при 25 °С. Эксперименты эти обычно заключались в измельчении образца минерала, измерении площади его поверхности по газовой адсорбции и добавлении затем известного его количества к раствору с регулируемой рН. Скорость растворения определялась анализом раствора в различные моменты времени. Этот метод или его варианты используются в исследованиях при температуре вплоть до 300 °С [20, 27], но в область более высокой температуры метаморфического режима еще не распространены. Вудом и Уолтером [36] была предпринята попытка оценки малоизученных (в отношении скоростей) реакций минерал — флюид в условиях метаморфизма в ходе экспериментов по фазовому равновесию, в которых для управления направлением реакции использовался единичный кристалл одного из реагентов. Мы начнем с обзора имеющихся данных по растворению минералов и продолжим обсуждение температурной зависимости скоростей растворения, прежде чем применить их к гетерогенным реакциям в условиях метаморфизма.

Растворение минералов при 25 °С

Процесс растворения силикатных минералов можно рассматривать как сочетание трех последовательных ступеней. На первой из них, если присутствуют щелочные или щелочноземельные элементы, происходит первоначальный гидролизный обмен этих элементов на поверхности минералов на водородные ионы раствора. Этот обмен при 25 °С происходит в течение нескольких минут и обычно распространяется в глубь твердой фазы приблизительно на одну элементарную ячейку [31, 26, 9]. После быстрого обмена на твердой поверхности наблюдается растворение силикатных минералов со скоростью, изменяющейся по параболическому закону:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{2} k' t^{-1/2} \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}), \quad (1)$$

где k' — константа при постоянных давлении, температуре и составе раствора. Этот параболический закон связывается с первоначальным быстрым растворением тонких частичек, прилипших к поверхностям более крупных зерен в дробленном образце. Предварительная обработка образцов кислотой с целью удаления тонких частиц приводит к почти полному приближению кинетики растворения к линейному закону [14].

Чоу и Вулласт [4] показали, что первоначальное растворение альбита инконгруэнтно для Na и Al по отношению к Si. Согласно их экспериментам, на поверхности полевого шпата

образуется истощенный слой толщиной, в среднем, около 30 Å. Состав этого слоя зависит от рН. На основании быстрого изменения расчетного состава этого слоя при изменении рН Чоу и Вуллест полагают, что этот истощенный слой на ранних стадиях процессов растворения может играть исключительно важную роль. Во многих случаях, однако, спустя несколько десятков дней или раньше при 25°C скорость реакции стабилизируется и приобретает линейный характер:

$$\frac{dm}{dt} = k \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}). \quad (2)$$

Этот третий тип поведения при растворении, который доминирует во временном масштабе геологических процессов, наблюдался для полевого шпата [14], кварца [27], филлосиликатов [23, 24] и цепочечных силикатов [29]. Линейный характер скоростей реакций свидетельствует о том, что в определяющей скорости ступени растворения силикатов участвуют реакции на поверхности раздела минерал — флюид. Отсутствие сколь угодно значительного влияния перемешивания на скорость растворения говорит о том, что, возможно, определяющим фактором является диффузия во флюиде [2]. Все эти эксперименты проводились в условиях, далеких от равновесия, так что измеренная скорость реакции очень близка к скорости реакции растворения в прямом направлении, поскольку обратная реакция (осаждение) в этих условиях пренебрежимо мала. Однако скорости растворения от минерала к минералу варьируют в широких пределах и заметно зависят от рН [5].

Наиболее простой теоретический подход к кинетике растворения дает теория переходных состояний [37, 6], которая уже обсуждалась в геологической литературе [21, 1]. Согласно этому подходу, считается, что реагенты (минералы и флюид) находятся в равновесии с высокоэнергетичным активированным комплексом или сочетанием активированных комплексов. В щелочных полевых шпатах эти комплексы могут иметь составы, близкие к гидратированным или лишенным щелочей электрически заряженным полевым шпатам [13]. Степень, определяющая скорость реакции, включает в себя необратимый распад этого активированного комплекса с образованием веществ-продуктов. Обратная реакция роста происходит через предполагаемое равновесие между веществами-продуктами и активированным комплексом со скоростью, регулируемой необратимым распадом, приводящим к образованию минерала и флюида. В каждом случае скорость реакции зависит от разности свободных энергий между активированным комплексом и реагентами.

Таким образом, в принципе имеем

минерал + флюид \rightleftharpoons активированный комплекс \rightarrow вещества-продукты
(растворение)

$$\frac{dm}{dt} \propto e^{-(G_{\text{акт}} - G_{\text{мин}} - G_{\text{фл}})/RT},$$

вещества-продукты \rightleftharpoons активированный комплекс \rightarrow минерал +
+ флюид (рост)

$$\frac{dm}{dt} \propto e^{-(G_{\text{акт}} - G_{\text{прод}})/RT}.$$

Экспоненциальный множитель появляется в результате применения закона Больцмана к вероятности образования активированного комплекса поверхностью вещества, имеющего достаточную энергию, а G_i — свободные энергии Гиббса веществ, указанных индексами. Оба вышеприведенных соотношения могут строго соблюдаться только в условиях равновесия. Эти соотношения означают, что и реагенты, и продукты находятся в равновесии с одним и тем же активированным комплексом, что в свою очередь свидетельствует о равновесии общей реакции. Таким образом, существуют две возможности. Либо активированные комплексы для роста и растворения неодинаковы, либо между активированным комплексом и реагентами при растворении или между активированным комплексом и продуктами при росте не поддерживается строгое равновесие. В качестве первого приближения, однако, можно предположить близкие комплексы для растворения и роста и заключить, что в процессе растворения реагенты не находятся в строгом равновесии с активированным комплексом, но «достаточно близки» к нему, чтобы могли сохраниться вышеприведенные соотношения. Аналогичные рассуждения допустимы и для скоростей роста. При таком приближении соотношение скоростей роста и растворения зависит от свободной энергии общей реакции в конкретных условиях P , T , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и т. д. С помощью простого преобразования [21, с. 146] получаем чистую наблюдаемую скорость реакции (т. е. скорость растворения минус скорость роста):

$$\frac{dm}{dt} = k(1 - e^{\Delta G_R/RT}) \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}), \quad (3)$$

где ΔG_R — свободная энергия Гиббса общей реакции ($G_{\text{прод}} - G_{\text{мин}} - G_{\text{флюид}}$) в данных условиях, а k — константа скорости прямой реакции (растворения).

Уравнение (3) изображено на рис. 1 в виде функции $\Delta G_R/RT$ и dm/dt . Изучение рис. 1 показывает, что, если минерал растворяется во флюиде, с которым он далек от равновесия, так что

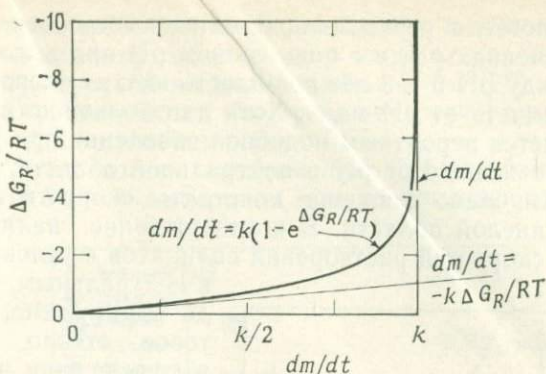


Рис. 1. Общая форма кривой скорости поверхностной реакции \dot{m}/\dot{t} как функции движущей силы свободной энергии $\Delta G_R/RT$. Единицы по оси $\dot{m}/\dot{t} = k$ моль/(см²·с).

ΔG_R имеет большое отрицательное значение, уравнение (3) принимает вид

$$\frac{dm}{dt} = k(\Delta G_R/RT < -6), \quad (4)$$

тогда как в условиях, близких к равновесию, имеем

$$e^{\Delta G_R/RT} = 1 - \frac{\Delta G_R}{RT} \quad (\Delta G_R/RT > -0,4)$$

и

$$\frac{dm}{dt} = -k \frac{\Delta G_R}{RT}. \quad (5)$$

Уравнение (4) показывает, что скорость поверхностной реакции приобретет наблюдаемый линейный характер в условиях растворения, далеких от равновесия. Условия, близкие к равновесным, соответствующие уравнению (5), как будет показано ниже, более свойственны метаморфизму. Величина k , однако, для обоих уравнений (4) и (5) одинакова и представляет собой константу скорости прямой реакции (т. е. реакции растворения).

Относительно величины k в реакциях растворения можно сделать несколько общих замечаний. При любой данной рН наблюдаемые величины k (моль/(см²·с)) для силикатных минералов при 25°C колеблются примерно на 5 порядков в зависимости от конкретного минерала. Кроме того, константы скорости для любого конкретного силикатного минерала зависят от рН. Показанные на рис. 2 величины k для растворения альбита при 25°C и 1 бар — экспериментально измеренные [5]. Как можно

видеть, константа резко возрастает с понижением рН при низких значениях рН, и с повышением рН при высоких рН, тогда как между рН 5 и 8 лежит область низких скоростей, в которой зависимость от рН мала. Хотя для большинства минералов представляется вероятным подобное поведение при растворении, почти не зависящее от рН в нейтральной области, лучше всего задокументировано снижение константы скорости при повышении рН в кислой области. В подтверждение наличия общего минимума скоростей растворения силикатов в условиях, близких

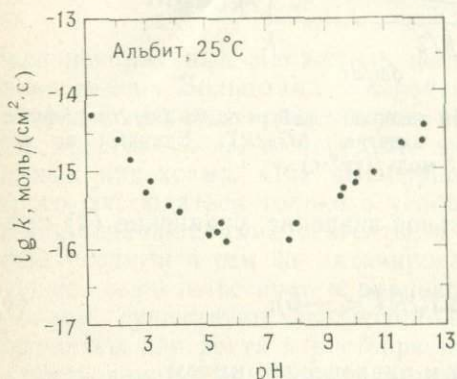


Рис. 2. Логарифм константы растворения k альбита в зависимости от рН при 25°C [5].

к нейтральным, недавно было обнаружено, что базальтовое стекло имеет такой же тренд, как и изображенный на рис. 2 [25].

Как утверждалось выше, наблюдаемые скорости растворения при 25°C для различных силикатных минералов варьируют в пределах 5 порядков величины. Эти вариации должны, однако, объясняться с позиций кристаллохимии, поскольку все реакции растворения сходны и сопровождаются разрывом связей в кремнекислородных тетраэдрах.

Более того, среди минералов существует часто обсуждаемый ряд выветривания, связанный с магматической реакционной серией Боуэна. Обнаружены следующие общие ряды скоростей выветривания: среди феррических минералов — оливин > пироксен > биотит, среди фельзических — анортит > альбит > калишпат > кварц [10, 17, с. 105, 22]. Качественно этот ряд выветривания отражает связь между k и относительной стабильностью минералов в условиях земной поверхности. Естественно было бы ожидать существование зависимости между k и свободной энергией Гиббса на единицу объема или г-атом кислорода. Простой зависимости нет. При 25°C стишовит имеет свободную энергию Гиббса образования более чем на 12 ккал/моль выше, чем кварц, тем не менее кварц растворяется быстрее стишовита (личное сообщение Гаррелса). Очевидно, что концепция относительной стабильности и скоростей реакции ограничена. С точки зрения переходных состояний k_0' зависит прежде всего от энтропии активации в стандартном состоянии (см. ниже). Величины k_0' прямо пропорциональны константе скорости k при постоянной температуре (уравнение 10). Следовательно, можно ожи-

дать существование зависимости между k и относительными энтропиями на единицу объема или г-атом кислорода. Минералы с высокой энтропией на единицу объема (S^0/V^0) при низких температурах растворяются быстрее, чем минералы с низкой энтропией на единицу объема (рис. 3).

На рис. 3 показана зависимость $\lg k$ (г-атом кислорода/(см²·с)) от S^0/V^0 у минералов, для которых имеются данные

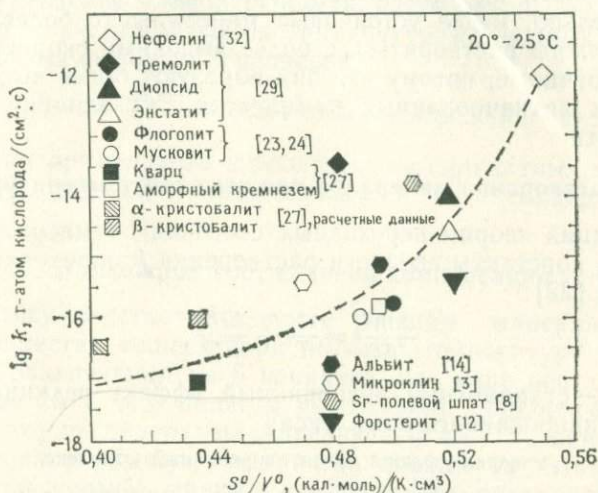


Рис. 3. Логарифм константы растворения k при 20—25 °С в зависимости от энтропии на единицу объема S^0/V^0 при 25 °С для области нейтральных растворов.

по растворимости в нейтральной области при 25 °С. (Для облегчения сравнения минералов с разным числом атомов в формульной единице k нормализовано по постоянному г-атому кислородной основы.) Несмотря на пару исключений, по-видимому, существует достаточно хорошая корреляция между S^0/V^0 и $\lg k$ при 25 °С. Эта корреляция, разумеется, далека от совершенства. Предсказанная константа скорости для тремолита на 2,5 порядка ниже измеренной, и для такого расхождения нет видимых причин. Для форстерита предсказанная k на порядок выше, чем измеренная. Особенно озадачивает наблюдаемая скорость растворения оливина, поскольку она ниже опубликованных величин для энстатита и диопсида. Так как в пляжных песках, сложенных оливином и пироксеном, обычно, наоборот, наблюдается более быстрое растворение оливина, чем пироксена; возможно, что в экспериментальных данных содержится ошибка.

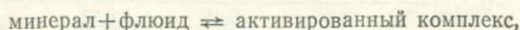
В общем контексте теории переходных состояний рис. 3 определенно показывает, что различные силикаты образуют разные концентрации активированных поверхностных комплексов, причем наиболее неустойчивые (с более высокой энтропией) образуют наибольшие количества активированных комплексов. Если эти активированные комплексы на поверхности различных минеральных веществ имеют близкие потенциальные энергии, то и скорости их разложения также должны быть близкими. Следовательно, менее устойчивые минералы (с более высоким S^0/V^0) должны растворяться с более высокими скоростями, чем более устойчивые, потому что они образуют более высокие концентрации активированных комплексов на единицу площади поверхности.

Растворение минералов при высокой температуре

С позиций теории переходных состояний температурная зависимость константы скорости растворения k определяется соотношением [22]:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^{0'}}{RT^2}, \quad (6)$$

где $\Delta H^{0'}$ — стандартный энтропийный эффект реакции образования активированного комплекса:



если теплоемкость активации ($\Delta C_p^{0'}$) принимается близкой к нулю. Уравнение (6) можно сравнить с аррениусовской формой температурных зависимостей констант скорости:

$$k = k_0 e^{-\Delta E_a/RT}, \quad (7)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta E_a}{RT^2}. \quad (8)$$

В уравнениях (7) и (8) ΔE_a — «энергия активации», параметр согласно теории переходных состояний, тесно связанный с энтальпийным эффектом в стандартном состоянии для реакции образования активированного комплекса. В общем при повышении температуры константы скорости возрастают и наблюдаемый температурный эффект зависит от высоты энергетического барьера при образовании активированного комплекса.

Вудом и Уолтером [36] были получены константы скорости реакции минерал — флюид при высокой температуре (до 750 °C) на основе данных по фазовым равновесиям из экспериментов, в которых для управления направлением реакции использовался отдельный кристалл. В условиях, близких к равновесным, они использовали уравнение (5) в сочетании с изменениями измененной массы отдельного кристалла, принимая, что определяю-

шая скорость ступень включает реакцию на поверхности этого одиночного кристалла. Было установлено, что практически все минералы от ортосиликатов до тектосиликатов, приведенные к постоянному числу грамм-атомов кислорода, растворяются (или растут) при высоких температурах в целом с одинаковой константой скорости. Более того, никакой заметной зависимости от давления установить не удалось. Исходя из этого, авторы предложили уравнение единой скорости растворения и осаждения силикатов с участием высокотемпературных водных и водно-углекислотных флюидов. Уравнение

$$\lg k = \frac{-2900}{T} - 6,85 \text{ г-атом кислорода}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) \quad (9)$$

они считают применимым к большинству силикатных минералов в условиях, близких к нейтральным, и при температурах до 750°C.

Возможные соотношения компенсации

Поскольку константы скорости реакции минерал — флюид для большинства веществ при высокой температуре близки, а при 25°C различаются на 5 порядков, по мере роста температуры выше 25°C они должны сближаться. Практически это означает, что на диаграмме Аррениуса $\lg k - 1/T$ линии различных минералов образуют семейство кривых (в этом случае практически прямые линии), веерообразно расходящихся при низкой температуре и сходящихся в области температур метаморфизма (рис. 5). Интегрирование уравнения (6) дает выражение, близкое к уравнению Аррениуса (7):

$$k = k'_0 T e^{-\Delta H^0/RT}, \quad (10)$$

где k'_0 не зависит от температуры и связано с k_0 соотношением [13]:

$$k'_0 = \frac{k_0}{T_{\text{exp}}(1)}. \quad (11)$$

Сближение кривых $\lg k - 1/T$ различных минералов означает, что между членами уравнения (10) k'_0 и ΔH^0 (или k_0 и ΔE_a уравнения (7)) существуют соотношения компенсации. Точно такие же соотношения наблюдаются между коэффициентами диффузии ионов щелочей в щелочных силикатных стеклах [35]. Практически такие соотношения компенсации означают, что члены уравнений (7) и (10), стоящие перед экспонентой, стремятся возрастать по мере роста энтальпии активации ΔH^0 . Следовательно, ΔE_a или ΔH^0 должны быть обратно пропорциональны $\lg k$ при любой температуре ниже той, при которой все кривые пересекаются. Для проверки предполагаемых соотношений компенсации мы нанесли на рис. 4 некоторые имеющиеся

данные по энергии активации ΔE_a для растворения при низкой температуре в зависимости от наблюдавшихся при 25°C значений $\lg k$. За исключением данных по растворению нефелина,

действительно наблюдается обратная корреляция между ΔE_a и $\lg k$. Сплошная линия на рис. 4 дает следующее соотношение компенсации между ΔE_a и $\lg k$ при 25°C:

$$\Delta E_a = 50\,000 + 5300 \lg k_0 \quad (12)$$

кал/моль,

которое в терминах теории переходных состояний преобразуется в выражение

$$\Delta H^{0'} = 64\,800 + 5300 \lg k_0' \quad (13)$$

Соотношения компенсации между k_0' и $\Delta H^{0'}$ качественно могут быть объяснены следующим образом.

По теории переходных состояний k_0' зависит прежде всего от энтропии активации $\Delta S^{0'}$ в стандартном состоянии [22, с. 143]. При переходе от состояния стабильной поверхности к активированному комплексу связь атомов с кристаллической структурой на поверхности кристалла ослабевает, а энтальпия и энтропия возрастают. Чем больше кристаллохимическое различие между стабильным и активированным состояниями, тем больше энтальпийный $\Delta H^{0'}$ и энтропийный $\Delta S^{0'}$ эффекты, связанные с активацией. Наоборот, если стабильное и активированное состояния кристаллохимически близки, энтальпийный и энтропийный эффекты, связанные с активацией, будут малы. Следовательно, можно ожидать положительную корреляцию между $\Delta S^{0'}$ и $\Delta H^{0'}$, а отсюда и между $\lg k_0'$ и $\Delta H^{0'}$. Это и есть корреляция, показанная на рис. 4 и представленная уравнениями (12) и (13). Если константа скорости при 25°C известна (или оценена по корреляции, показанной на рис. 3), $\Delta H^{0'}$ и k_0' могут быть вычислены решением уравнений (10) и (13). Уравнение (10) тогда может быть использовано для расчета температурной зависимости константы скорости.

На рис. 5 показаны экспериментально полученные величины $\lg k$ (в г-атомах кислорода на см^2 в секунду) в зависимости от величины, обратной температуре. Эти экспериментальные величины идентичны данным, собранным Вудом и Уолтером [36], и тем, которые показаны на рис. 3. Пунктирная линия отражает

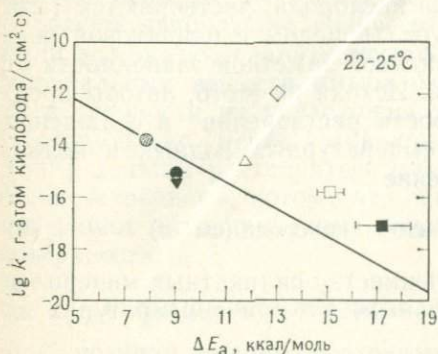


Рис. 4. Логарифм константы растворения k в зависимости от энергии активации ΔE_a . Обозначения те же, что и на рис. 3. Сплошная линия представляет соотношения компенсации, описанные в тексте и показанные на рис. 5.

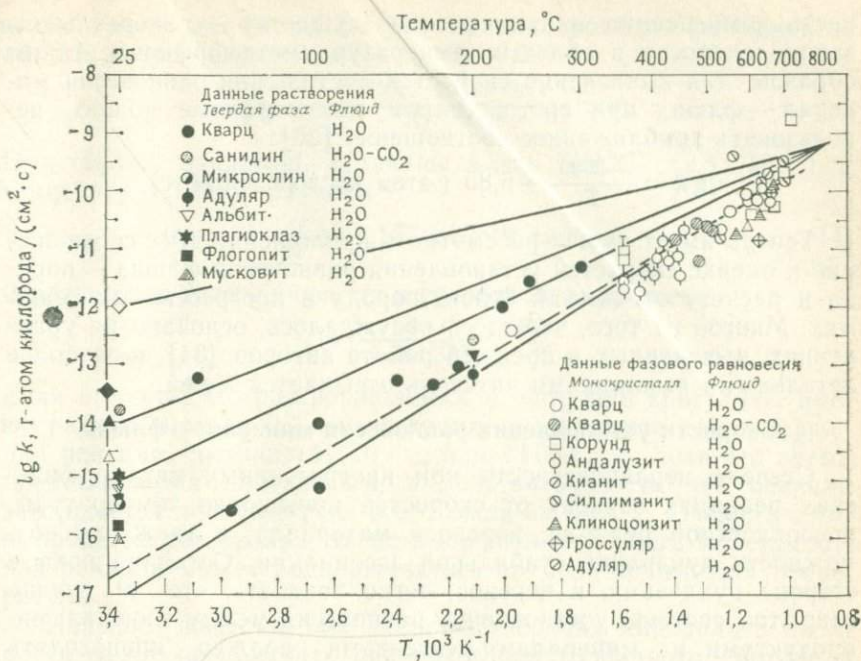


Рис. 5. Логарифм константы растворения k в зависимости от величины, обратной температуре (K^{-1}) для области нейтральных растворов. Невнесенные обозначения см. на рис. 3. Пунктирной линией показана константа скорости по Вуду и Уолтеру [36]. Сплошные линии, построенные для $\lg k$, равного -12 , -14 , -15 , -17 при $25^\circ C$ в соответствии с уравнениями (10) и (13), представляют собой константы скорости для изложенного в тексте закона компенсации.

зависимость константы скорости от температуры, выведенную Вудом и Уолтером. Сплошные линии были построены с использованием уравнений (10) и (13) для $\lg k$, равного -17 , -15 , -14 и -12 г-атом кислорода / (см²·с) при $25^\circ C$. Следует отметить, что, согласно предложенному принципу компенсации между ΔH° и k' , вычисленные значения $\lg k$ с повышением температуры сходятся. Если при $25^\circ C$ большинство минералов характеризуется $\lg k$ между -17 и -14 г-атом кислорода / (см²·с), то на рис. 5 видно, что при $300^\circ C$ все они должны иметь величины $\lg k$ примерно от -12 до -11 г-атом кислорода / (см²·с). При $500^\circ C$ они должны различаться только на половину порядка.

Выводы Вуда и Уолтера [36] относительно скоростей реакции минерал — флюид при повышенной температуре, по-видимому, согласуются с данными по растворению большинства минералов при $25^\circ C$, если принять, что закон компенсации выдерживается. Измеренные энергии активации подтверждают вероят-

ность компенсации и наличие по существу универсального закона скорости в области температур метаморфизма. Таким образом, для вычисления скоростей достижения равновесия минерал — флюид при прогрессивном метаморфизме можно использовать приближенное соотношение [36]:

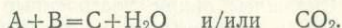
$$\lg k = \frac{-2900}{T} - 6,85 \text{ г-атом кислорода}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}).$$

Теперь имеет смысл рассмотреть приложение этих соотношений к оценке скоростей установления равновесия флюид — порода и расчету отношений флюид/порода в прогрессивных режимах. Многие из того, что здесь обсуждалось, основано на уравнениях, выведенных в прежней работе авторов [34], и за более детальными выкладками читатель отсылается к ней.

Скорости установления равновесия минерал — флюид

Степень неравновесности при прогрессивных метаморфических реакциях зависит от скоростей повышения температуры, поверхностной реакции, переноса материала, а также от возможности нуклеации стабильной ассоциации. Оставляя пока в стороне нуклеацию и перенос, легко показать, что в случае закрытой системы установление равновесия между минералами-продуктами и минералами-реагентами должно происходить быстро.

Рассмотрим реакцию дегидратации или декарбонатизации в общем виде:



В условиях, близких к равновесным, скорость удаления и поступления вещества к реагентам и продуктам определяется уравнением (5):

$$\frac{dm}{dt} = -k \frac{\Delta G_R}{RT} \text{ г-атом кислорода}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$$

Движущая сила свободной энергии равна энтропийному эффекту реакции (около 20 кал/К на моль флюида), помноженному на разность температур ($T - T_{\text{равновесия}}$). Типичный регионально-метаморфический процесс характеризуется скоростью повышения температуры 10 °C/млн. лет или $3,2 \cdot 10^{-13}$ °C/с, откуда получаем

$$\Delta G_R = 20 \times 3,2 \times 10^{-13} \times t \quad \text{кал/моль},$$

где t — время в секундах с момента пересечения линии равновесия. Скорость переноса материала к продуктам и реагентам или от них выражается в г-атомах кислорода на см² в секунду; ее более удобно рассматривать как скорость изменения радиуса кристалла. Как было показано [34], это преобразование произ-

водится делением на число г-атомов кислорода в 1 см^3 кристалла; для кварца оно составляет около 0,09:

$$\frac{dr}{dt} = -k \left(\frac{20 \times 3,2 \times 10^{-13} \times t}{RT \times 0,09} \right) \text{ см/с.}$$

Подставляя, например, величины k для 500°C ($2,5 \times 10^{-11}$) и температуру 773К, получаем

$$\frac{dr}{dt} = 1,157 \times 10^{-24} t \text{ см/с.} \quad (14)$$

В результате интегрирования и преобразования имеем

$$t = \left(\frac{r - r^0}{5,8 \times 10^{-25}} \right)^{1/2} \text{ с.}$$

Если принять, что растворяющиеся и растущие кристаллы имеют радиус порядка 0,1 см, то время, необходимое для завершения реакции, составит 4×10^{11} с, или 13 000 лет. Хотя это время представляется длительным, в действительности эта реакция завершается при перегреве всего лишь на $0,13^\circ\text{C}$. Очевидно, что в процессе регионального метаморфизма скорость поверхностной реакции может поддерживаться по мере повышения температуры.

Перенос вещества из мест растворения минерала в места роста будет происходить при сочетании флюидного потока и молекулярной диффузии через флюидную фазу. Будет ли перенос успевать за поверхностной реакцией, зависит от количества флюида, протекающего через породу, поскольку диффузия через сухие, лишенные флюида межзерновые границы в условиях метаморфизма является крайне неэффективным процессом переноса [34].

Объем флюида, проходящего через какую-либо конкретную породу, зависит от количества выделившегося флюида, наличия или отсутствия путей предпочтительного движения флюида, таких, как трещины, а также от возможности какой-либо рециркуляции. По причинам, подробно изложенным в другой статье авторов в данном сборнике (гл. 4), считается, что флюид только истекает из системы и не может рециркулировать. Порода, расположенная в середине 8-километровой колонны, подвергающейся метаморфизму при скорости повышения температуры $10^\circ\text{C}/\text{млн. лет}$, будет пропускать флюидный поток в среднем около $8,5 \times 10^{-11} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, или $9,4 \times 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ [34, с. 255]. Если весь этот флюидный поток будет просачиваться по стыкам зерен и не использовать более предпочтительные каналы, то скорость поверхностной реакции будет ниже скорости переноса и наиболее медленной ступенью в метаморфическом процессе будет поверхностная реакция. Однонаправленный поток вдоль границ зерен в направлении земной поверхности дает

для известняков отношение флюид/порода порядка 2:1 по объему, если карбонаты слагают 5% метаморфической толщи (см. гл. 4). Хотя эти данные грубо согласуются с петрографическими и изотопными данными [28, 11], флюид, отделяющийся от магматических интрузий или от обезвоживающейся при субдукции литосферы, обеспечивает возможность еще более высоких отношений флюид/порода. Таким образом, представляется вероятным, что при метаморфизме карбонатов высокие отношения флюид/порода требуют флюидных потоков порядка $9,4 \times 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ или еще более мощных. При наблюдаемых низких значениях X_{CO_2} ($< 0,15$) перенос материала через флюид должен быть по крайней мере таким же быстрым, как и поверхностная реакция, и, следовательно, можно ожидать, что именно она будет ограничивать скорость реакции [Вуд и Уолтер, данный сборник].

Рассмотрим теперь скорость достижения равновесия карбонатной породы с просачивающимся флюидом, богатым водой. Инфильтрация вдоль границ зерен (моделируемая как поток по прямоугольной системе трещин) создает поток q , определяемый соотношением:

$$q = \frac{d^3 l \tau}{12 \xi} \left(\frac{\delta P}{\delta Z} \right)_{\text{вязк}} \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с}). \quad (15)$$

В уравнении (15) q — объем потока, d — толщина флюидной пленки, текущей вдоль стыков зерен, l — длина стыков зерен на см^2 поверхности породы, ξ — вязкость флюида, $(\delta P/\delta Z)_{\text{вязк}}$ — градиент давления за счет вязкости, а τ — кривизна. Типичные значения ξ и τ составляют 10^{-3} пуаз и 0,7 соответственно, а градиента давления за счет вязкости $1,9 \times 10^3$ дин/см³ [33, 34]. Длина стыков зерен на единицу площади поверхности породы l приблизительно равна $1/r$, где r — средний радиус зерна. Таким образом, если q равно $9,4 \times 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, а r около 0,1 см, имеем

$$d = \left(\frac{12 \times 10^{-3} \times 9,4 \times 10^{-11}}{10 \times 0,7 \times 1900} \right)^{1/3} = 4,4 \times 10^{-6} \text{ см}.$$

Средняя скорость движения флюида через породу определяется соотношением:

$$v = \frac{q}{dl} = 2,1 \times 10^{-6} \text{ см/с} = 67 \text{ см/год}.$$

Если флюид изначально состоит из 99 мол. % H_2O и 1 мол. % CO_2 , то очевидно, что он будет способствовать реакциям декарбонатизации в породе. Если предположить, что равновесная X_{CO_2} для реакции, происходящей в данных P - T -условиях, составляет 0,1 [28], возникает вопрос, сколько времени потребуется породе, чтобы выделить количество CO_2 , достаточное для приближения

к равновесию. Если все минералы-реагенты представлены чистыми фазами, то движущая сила свободной энергии для данной реакции при любых X_{CO_2} будет

$$\Delta G_R = +RT \ln \left(\frac{X_{\text{CO}_2}}{X^0_{\text{CO}_2}} \right),$$

где $X^0_{\text{CO}_2}$ — равновесное значение, равное 0,1. Подставляя это выражение в уравнение (5), получаем

$$\frac{dm}{dt} = -k \ln \left(\frac{X_{\text{CO}_2}}{X^0_{\text{CO}_2}} \right).$$

Следует отметить, что этот расчет будет несколько занижать первоначальную скорость реакции, поскольку уравнение (5) справедливо только вблизи равновесия. Преобразовав dm/dt в dX_{CO_2}/dt умножением на объем (в см^3) моля CO_2 (~ 25 при высоких P и T) и делением на объем (в см^3) флюида на 1 см^2 площади поверхности, $d/2$, и полагая, что площадь поверхности реакции составляет 20% от общей площади, получаем

$$\frac{dX_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{-10k}{d} \ln \left(\frac{X_{\text{CO}_2}}{X^0_{\text{CO}_2}} \right).$$

Преобразовав и проинтегрировав от $X_{\text{CO}_2} = 0,01$ до ближайшего к равновесию значения 0,099, получаем для 500°C :

$$\left\{ \ln \ln \left(\frac{X_{\text{CO}_2}}{X^0_{\text{CO}_2}} \right) + \ln \left(\frac{X_{\text{CO}_2}}{X^0_{\text{CO}_2}} \right) + \right. \\ \left. + \frac{\left[\ln \left(\frac{X_{\text{CO}_2}}{X^0_{\text{CO}_2}} \right) \right]^2}{2 \cdot 2!} + \frac{\left[\ln \left(\frac{X_{\text{CO}_2}}{X^0_{\text{CO}_2}} \right) \right]^3}{3 \cdot 3!} + \dots \right\}_{0,01}^{0,099} = \frac{-2,5 \times 10^{-10}}{d} t.$$

Используя вычисленную выше толщину межзерновой флюидной пленки d ($4,4 \times 10^{-6}$ см), находим t равным 110 000 с или лишь немногим более 30 ч. Таким образом, скорость поверхностной реакции оказывается достаточно высокой, чтобы достичь почти равновесного отношения $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ во флюиде за 30 ч. Флюид за это время продвинется только на 0,23 см. Следовательно, если флюид генерируется только внутри метаморфической толщи, карбонатная порода, сквозь которую просачивается водный флюид, будет быстро буферировать состав этого флюида. В случае присутствия больших флюидных потоков внешнего происхождения ситуация изменится мало. Например, если через породу пройдет в десять раз больше водного флюида, что эквивалентно дегидратации подстилающей колонны мощностью 40 км, толщина флюидной пленки составит $9,5 \times 10^{-6}$ см и состав флюида должен уравновеситься через 235 000 с. Эта ситуа-

ция, которая может наблюдаться при метаморфизме в зонах столкновения континент — континент или дуга — континент, все же приведет к достижению флюидом равновесия по прохождении им пути длиной 2,3 см. Следовательно, при нуклеации минеральных реагентов и продуктов карбонатная порода, по-видимому, будет буферировать состав просачивающегося флюида до тех пор, пока не будет использован весь их CO_2 . Эти породы имеют отношения флюид/порода, близкие к равновесным, и должны были достигнуть своего конечного состояния, не пропустив непрореагировавшего флюида. Единственная возможность несоответствия этим выводам — ситуация, когда флюид протекает по крупным разломам, не контактируя с основным объемом карбонатного слоя.

Сопряжение поверхностной реакции, перенос и нуклеация минералов

Обычно считается, что нуклеация при прогрессивном метаморфизме происходит гетерогенно в позициях с высокой энергией, таких, как границы зерен и дислокации [30]. Точно так же как свободная энергия переступания через равновесие, ΔG_R , нужна, чтобы вызвать общее растворение поверхности, так и для начала нуклеации необходима движущая сила свободной энергии. Очевидно, что нуклеационный барьер, как правило, преодолевается потому, что на изограде в обычном порядке появляются новые фазы. Более того, вновь зародившиеся фазы появляются в зоне реакции систематически, тогда как исчезновение фаз-реагентов часто происходит нерегулярно. Нуклеация любой конкретной фазы в метаморфическом процессе также происходит непрерывно, а не только на какой-то изограде [15, 18, 19]. Эти наблюдения (в сочетании с тем фактом, что неравновесность, будучи отмеченной, может быть точно задокументирована, так как зародившиеся фазы полностью не вырастают или полностью не исчезают) приводят нас к предположению о том, что при метаморфизме нуклеация вообще не является фактором, ограничивающим скорость реакций. Более вероятно, скорость реакций связана с поверхностной реакцией и переносом вещества.

Продолжение нуклеации фазы после пересечения ее изограды говорит о том, что перенос вещества не успевает за поверхностной реакцией. Вновь образовавшаяся фаза-продукт помогает поглощать «избыточную емкость», порожденную поверхностной реакцией. Вновь образованные позиции нуклеации не только служат местами «стока» поступающего материала, но они вообще уменьшают среднее расстояние между реагентами и продуктами и усиливают таким образом перенос диффузией, поскольку более короткое расстояние повышает градиент хими-

ческого потенциала. Такой механизм сопряжения скорости поверхностной реакции со скоростями переноса и нуклеации согласуется с принципом минимизации энтропии в термодинамике необратимых процессов [16, гл. 14]. Сопряжение скорости поверхностной реакции со скоростью переноса означает, что при возрастании возможностей нуклеации и переноса общая скорость реакции в присутствии водного флюида не должна существенно отличаться от скорости поверхностной реакции. Можно также ожидать, что расстояние между реагентами и продуктами является качественной мерой способности переноса. В случае образования псевдоморфоз надо полагать, что способность переноса была минимальной. Это согласуется с обычно наблюдающимся развитием псевдоморфоз при ретроградном метаморфизме, где количества участвующего в реакции водного флюида очень невелики и скорости переноса материала соответственно низки. Отступления от этой общей закономерности в регулировании поверхностной реакции могут наблюдаться в том случае, если градиенты химических потенциалов возникают за счет различий химического состава, а не превышения температуры реакции. В этих условиях могут поддерживаться высокие градиенты химических потенциалов и скорости реакций будут регулироваться процессами переноса [34].

Выводы

При 25 °С скорость растворения силикатов зависит от рН и широко варьирует от минерала к минералу. Однако при высокой температуре (300—700 °С), как показывают имеющиеся данные, большинство минералов в водных и водно-углекислотных флюидах растворяется с близкими константами скорости, если эти скорости приведены к постоянному числу г-атомов кислорода. Эти наблюдения свидетельствуют о наличии компенсационных соотношений между членом уравнения Аррениуса k_0 , стоящим перед экспонентой и энергией активации ΔE_a :

$$k = k_0 e^{-\Delta E_a/RT}.$$

При анализе данных по низкотемпературному растворению мы нашли общее подтверждение таких компенсационных соотношений. Мы обнаружили также полуэмпирическую зависимость между константами скорости растворения при 25 °С и энтропией на единицу объема растворяемого минерала (S^0/V^0). Эти данные позволяют приближенно рассчитать величину k для реакций минерал — флюид в интервале температур 25—750 ° и при рН в нейтральной области. При температуре свыше 300 °С эти соотношения описываются уравнением Вуда и Уолтера [36]:

$$\lg k = \frac{-2900}{T} - 6,85 \text{ г-атом кислорода}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}).$$

Использование этого уравнения показывает, что при наличии флюидного переноса реакции на изоградах доходят до завершения с минимальным превышением температуры равновесия ($0,13^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{млн. лет}$). Анализ скоростей установления равновесия минерал — флюид при инфильтрации H_2O через карбонатные породы свидетельствует о том, что последние могут быстро буферировать состав сосуществующего флюида. Таким образом, расчетные отношения флюид/порода при метаморфизме карбонатных пород, по-видимому, соответствуют реальным (статьи Ферри и Вуда и Уолтера в данном сборнике).

Благодарности

Нам помогли ценные замечания Вулласта. Мы благодарим также Черил Шевертон за перепечатку рукописи и выполнение рисунков. Финансовая поддержка была обеспечена Национальным Научным Фондом (grants EAR83-18905 и EAR82-12502).

Литература

1. *Aagaard P. and Helgeson H. C.* (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *Amer. J. Sci.* 282, 237—285.
2. *Berner R. A.* (1978). Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. *Amer. J. Sci.* 278, 1235—1252.
3. *Busenburg E. and Clemency C. V.* (1976). The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO_2 partial pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40, 41—49.
4. *Chou L. and Wollast R.* (1984). Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48, 2205—2218.
5. *Chou L. and Wollast R.* (1985). Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *Amer. J. Sci.* 285, 963—993.
6. *Eyring H.* (1935). The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.* 3, 107—115.
7. *Ferry J. M.* (1984). A biotite isograd in South-Central Maine, U.S.A.: Mineral reactions, fluid transfer, and heat transfer. *J. Petrol.* 25, 871—893.
8. *Fleer V. N. and White W. B.* (в печати). The dissolution kinetics of alkaline earth feldspars in aqueous solutions at temperatures below 100°C . *Geochim. Cosmochim. Acta.*
9. *Garrels R. M. and Howard P.* (1959). Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure, in *Proc. Sixth Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals*, pp. 68—88. Pergamon Press, Oxford.
10. *Goldich S. S.* (1938). A study of rock weathering. *J. Geol.* 46, 17—58.
11. *Graham C. M., Greig K. M., Shepherd S. M. F. and Turi B.* (1983). Genesis and mobility of the $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ fluid during regional greenschist and epidote amphibolite facies metamorphism: A petrological and stable isotope study in the Scottish Dalradian. *J. Geol. Soc. London* 140, 577—599.
12. *Grandstaff D. E.* (1980). The dissolution rate of forsteritic olivine from Hawaiian beach sand, in *Proc. 3rd Internat. Symp. on Water — Rock Interaction*, pp. 72—74. Edmonton, Canada.
13. *Helgeson H. C., Murphy W. M. and Aagaard P.* (1984). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solution. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48, 2405—2432.

14. Holdren G. R., Jr., and Berner R. A. (1979). Mechanism of feldspar weathering. I. Experimental studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1161—1171.
15. Jones K. A. and Galwey A. K. (1966). Size distribution, composition, and growth kinetics of garnet crystals in some metamorphic rocks from the west of Ireland. *Quart. J. Geol. Soc. London* 122, 29—44.
16. Katchalsky A. and Curran P. F. (1965). Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics. Harvard University Press, Cambridge, 248 p.
17. Krauskopf K. B. (1967). Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill, New York, 721 pp.
18. Kretz R. (1966). Grain-size distribution for certain metamorphic minerals in relation to nucleation and growth. *J. Geol.* 74, 147—173.
19. Kretz R. (1973). Kinetics of the crystallization of garnet at two localities near Yellowknife. *Can. Mineral.* 12, 1—20.
20. Lagache M. (1965). Contribution a l'etude de l'alteration des feldspaths, dans l'eau, entre 100 at 200 °C sous diverse pressions de CO₂, et application a la synthese des mineraux argileux. *Soc. Fr. Min. Cryst. Bull.* 188, 223—253.
21. Lasaga A. C. (1981). Transition state theory, in *Kinetics of Geochemical Processes*, edited by A. C. Lasaga and R. J. Kirkpatrick, pp. 135—169. *Reviews in Mineralogy* 8. Min. Soc. Amer., Washington, D. C.
22. Lasaga A. C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.* 89, 4009—4025.
23. Lin F.-C. and Clemency C. V. (1981a). The kinetics of dissolution of muscovites at 25 °C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 571—576.
24. Lin F. C. and Clemency C. V. (1981b). Dissolution kinetics of phlogopite. I. Closed systems. *Clays Clay Min.* 29, 101—106.
25. Mazor J. J. and Walther J. V. (1985). Steady-state rate constants for silica glass as a function of PH at 65 °C. *Geol. Soc. Amer.*, Abstracts with Programs 17, no. 7, 656.
26. Nash V. E. and Marshall C. E. (1956). The surface reactions of silicate minerals. Pt. I. The reactions of feldspar surfaces with acidic solutions. *Univ. Missouri Agr. Expt. Sta. Res. Bull.* 613, 36 pp.
27. Rimstidt J. D. and Barnes H. L. (1980). The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1683—1700.
28. Rumble D., III, Ferry J. M., Hoering T. C., and Boucot A. J. (1982). Fluid flow during metamorphism at the Beaver Brook fossil locality. *Amer. J. Sci.* 282, 866—919.
29. Schott J., Berner R. A. and Sjoberg E. L. (1981). Mechanism of pyroxene and amphibole weathering. I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2123—2135.
30. Spry A. (1969). *Metamorphic Textures*, Pergamon Press, Oxford, 350 pp.
31. Tamm O. (1930). Experimentelle Studien uber die Verwitterung und Tonbildung von Feldspaten. *Chemie de Erde* 4, 420—430.
32. Tole M. P., Lasaga A. C., Pantano C. and White W. B. (в печати). Factors controlling the kinetics of nepheline dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50.
33. Walther J. V. and Orville P. M. (1982). Rates of metamorphism and volatile production and transport in regional metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 79, 252—257.
34. Walther J. V. and Wood B. J. (1984). Rate and mechanism in prograde metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 88, 246—259.
35. Winchell P. (1969). The compensation law for diffusion in silicates. *High Temp. Sci.* 1, 200—215.
36. Wood B. J. and Walther J. V. (1983). Rates of hydrothermal reactions. *Science* 222, 413—415.
37. Wynne-Jones W. F. and Eyring H. (1935). The absolute rate of reactions in condensed phases. *J. Chem. Phys.* 3, 492—502.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авогадро** число 217
Адуляр 235
Активированный комплекс 227, 228, 232
Активность кислорода 120—123
— CO_2 57
— H_2O 57—63
Альбит 203, 209, 210, 226, 230, 235
Амфибол 88
Амфиболитовая фация 109, 110, 137, 146, 173
Анатектическое плавление 67, 68
Андалузит 88, 89, 91, 141, 143, 152, 153, 208, 235
Анортит 195, 209, 230
Анортозиты 50
Арагонит 207
Аррениуса уравнение 233, 241
- Баддингтона — Линдсли** оксидометр 64, 65
Бафзэйбик, комплекс 174, 176
Барроу, тип метаморфических комплексов 84, 138
Барьер нуклеации 188
Баханского типа метаморфические комплексы 84
Бекке ряд 202
Береговой хребта, батолит 110
Бивер-Брук, метакarbonатные породы 90, 97, 100
Биотит 88, 89, 203—205, 209, 230
Биотитовая изографа 87, 91, 92, 103, 105, 110
Больцмана закон 228
— константа 217
Боуэна реакционная серия 230
Буфер вюстит-магнетитовый (WM) 121
— Ni-NiO(NNO) 123
Бьютт, монциты 83
- Валлес, кальдера 13
Вассальборо, формация 87—91, 100, 102—105, 110, 131
- Ганфлинт, железорудная формация 94
Геобарометрия 205, 209—212, 215
Геотерма 214
Геотермический градиент 119
Геотермобарометрия 69, 212
Геотермометр гранат-ортопироксеновый 65
Геотермометрия 63, 205, 209, 211, 215
Гиббса свободная энергия 57, 228, 230
Гидравлический напор 137
Гидротермальные ячейки 76
Глен-Долл, интрузив 120
Годубые сланцы 207, 209
Градиент температуры 137
Градиенты активности веществ 211
— химического потенциала 190, 191
Гранат 88, 89, 152, 194, 201, 203—205, 209—212
Гранат-ставролитовые сланцы 184, 205, 206
Гранулитовая фация 49—72
Гроссуляр 209, 235
- Давление литостатическое 112, 113, 131, 137
— флюидное 112, 113, 131—134, 137
Дальред, надгруппа 120, 138
Де-Донде химическая переменная 76—78, 80, 83, 84, 101, 102
Диоксид 60, 88
- Диффузия 208, 209
Дулут, комплекс габбро 93, 171, 176
- Жадит 209, 216
Железорудные формации 158—179
Жилообразование 131—155
— латеральная сегрегация 150, 155
Жилы ретроградные 151
- Закон баланса масс 153
— действующих масс 153
— компенсации 235, 236
Зеленосланцевая фация 110
Зональность минералов 182, 201, 211
- Ивреа, метаморфическая зона 68
Известково-щелочной магматизм 138, 141
Изографы 138, 139, 202, 213—215
— «размытые» 213—215
Изотопный обмен 158, 161—179
Индекс-минералы 202
Инфильтрация флюидов 193, 194, 238
- Калишпат 60, 230
Кальцит 207
Каолинит 189
Кварц 195, 203—205, 209—212, 216, 230, 235
Кианит 138, 184, 191, 195, 204, 205, 208—210, 235
Кианитовая ступень метаморфизма 120
Кинетика реакций 182—219
Клатрат-гидрат 56
Клиноцонзит 235
Комри, диориты 120, 121
Конвективная циркуляция флюидов 110—113, 121, 127, 147, 155
Конвективные ячейки 100, 147, 148, 150
Коннемара, кристаллические сланцы 131—155, 206
Константа скорости растворения 231, 232—235
Кордиерит 62, 63, 210—212
Коронитовые структуры 71, 193, 210, 211
Корунд 235
Курумун, формация 171
- Лейк, формация 142
Лохнагар, интрузив 120, 121, 123
- Магнетит 64
Маргарит 195
Маргулеса параметр 217
Межповерхностная энергия 187, 199, 202, 217
Мигматиты 50
Микроклины 235
Микроструктуры специфические 201, 215, 216
Микротермометрия 69
Минералы-хозяева:
 андалузит 16
 апатит 16
 гранат 16, 17, 19
 кальцит 23
 карбонат 16
 кварц 16, 17, 23, 28, 33, 53, 54
 кианит 16
 кордиерит 16
 корунд 16
 пироксен 16
 полевой шпат 16

- скаполит 16
 тремолит 16
 турмалин 16
 эпидот 16
 Минеральные пары 158—179
 — — клинопироксен — плагиоклаз 162
 — — магнетит — кварц 158—179
 Модели нуклеация — рост 195—201
 Мора цикл 134
 Мулит 195
 Мусковит 153, 203—205, 235

 Неравновесность 195—201
 Несмесимость флюидов 24—32, 42, 56
 Нефелин 234
 Нотч-Пик, граниты 93, 98, 101, 103
 Нуклеация 183—188, 192, 193, 211, 241

 Обеднение LIL 49
 Объемный эффект реакции 187, 190
 Околожильный метасоматоз 154
 Оксидометр магнетит-ильменитовый см.
 Баддингтона — Линдсли оксидометр
 Оливин 230
 Орр, формация 93
 Отерард, граниты 139
 Отношение флюид/порода 96—99, 104, 105,
 122, 124, 225, 236, 238, 242

 Переступание через равновесие 187—190
 — — — изобарическое 189
 — — — изотермическое 189
 Пироксен 230
 Пириол 188
 Пиррофиллит 189
 Плавление 58, 59
 Плагиоклаз 205, 209—211, 216, 235
 Плотность флюидов 17—19
 Поверхностная энергия 187
 «Подкачка» флюида 149
 Пойкилобласти 183
 Полевой шпат 227
 Полиморфные переходы Al_2SiO_5 188, 191,
 207—209
 — — $CaCO_3$ 207
 Порфириобласти 183, 201—207
 Поток флюидов канализированный 147
 — — на глубинах свыше 10 км 100—102
 — — объемный 102
 — — одноподобный 111, 113—121, 127,
 238
 — — одноразовый 147, 149, 150
 Проницаемость 132—134
 — объемная (лабораторная) 132, 134, 135,
 137
 — трещинная 132

 Рамановская спектроскопия 55
 Растворение минералов 183, 226—233
 — — инкогнунное 226
 Реакции гидратации — карбонатизации 114
 — — дегазации 137, 149, 155
 — — дегидратации 59—62, 87, 94, 111, 188, 189,
 199, 201, 207, 240
 — — декарбонатизации 87, 95, 101, 103, 111,
 201, 239
 — — межповерхностные 217
 — — минерал — флюид 225—242
 — — обменные 79, 80
 — — смещенные 79—84, 188
 — — твердофазные 201
 — — гетерогенные 209—212
 — — полиморфные 207—209
 Реакционные структуры 182
 Редлиха — Квонга уравнение (МПК) 51, 55,
 57, 60, 61, 66, 121, 125

 Ретроградный метаморфизм 216
 Роговаид, гранулиты 55
 Рост минералов 183, 184
 Роув, формация 93
 Разля дистилляция 98, 99, 166
 Ряды скоростей выветривания 230

 Санидин 235
 Сапфирин 188
 Свободная энергия 194, 195, 201, 227
 — — активации 217
 — — межповерхностная 219
 — — мольная 217
 — — переступания через равновесие 240
 Сегрегации 183
 Серро-Прието, геотермальное поле 95, 102
 Силлиманит 88, 89, 91, 139, 141, 184, 188,
 191, 204, 205, 208—212, 235
 Силлиманитовая изографа 146
 Система AFM 203, 204
 — — альбит — H_2O — CO_2 37
 — — CaO — MgO — SiO_2 — H_2O — CO_2 26
 — — H_2O — CO_2 — $NaCl$ 25—27
 — — K_2O — MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O — CO_2 —
 61
 — — $NaAlSi_3O_8$ — H_2O — CO_2 57, 58
 — — $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 — H_2O —
 CO_2 58
 Скорость нуклеации 217, 218
 — — образования флюида 135—137
 — — растворения 228
 — — реакции 196, 197, 225—242
 — — роста 195, 196, 198—200, 205, 217, 218,
 228
 Солтон-Си, геотермальное поле 84, 95, 98,
 101, 102
 Состав флюидов
 солености 22, 23
 хлоридный рассол 56, 153
 $C-H-O$ 19—22, 28, 66, 67, 121, 122, 128
 CH_4 28, 29, 53, 55, 56, 70, 121
 CH_4-H_2O 24—26, 85
 CO_2 28—30, 32—36, 51, 56, 58, 69, 70, 87,
 241
 CO_2-CH_4 55
 $H-O$ 96, 128
 H_2O 22, 28, 30, 233, 241
 H_2O-CO_2 24—26, 31, 33—35, 56, 57, 59,
 62, 71, 92, 93, 111, 233
 $H_2O-CO_2-H_2$ 92
 H_2O-N_2 24, 25
 N_2 24, 28, 37, 53, 55, 56, 70
 Спессартин 151
 Стабильные изотопы 96—99
 Ставролит 88, 89, 91, 138, 139, 151, 152,
 203—205
 Ставролитовая фация 144, 151, 206
 Ставролит-силлиманитовая зона 141
 Ставролит-хлоритовая зона 138
 Степень отклонения от равновесия 182, 236
 — — протекания реакции 76—106
 Стишовит 230
 Сьерра-Невада, батолит 120

 Текстуры гетерогенные 183
 — — гомогенные 183
 — — доменные 183
 Точка консолюции 24
 Тремолит 60
 Трещинообразование в метаморфических
 породах 133, 134
 Трещины растяжения гидравлические 133,
 146
 — — сдвига 133, 134, 146
 Турмалин 143, 152

- Уотервилл, формация 88, 91, 92, 100, 103, 110
 Уравнение баданса вещества 163
 Уэлд-Рейндж, кремнистые сланцы 171
 Уэпавауг, формация 90, 91, 97, 103
- Фенгит 209
 Ферросилит 64
 Фибролит 141, 208
 Филлосиликаты 227
 Флюопит 60, 235
 Флюидные включения 9—42, 123, 142, 150, 151
 — — вторичные 10, 11, 14, 56
 — — декрепитация 15, 55
 — — захват несмешивающихся флюидов 27—30
 — — механизмы захвата 10—12
 — — первичные 10, 16, 17
 — — перемещение 18
 — — последовательность захвата 32
 — — температура гомогенизации 17, 39, 52—55, 69
 — — — замерзания 22, 53, 55
 — — — утечка содержимого 10, 15, 31
 Фракционирование изотопов кислорода 165
- Фуруа, метаморфический комплекс 70
- Хамерсли, Бассейн 171, 173
 — комплекс 174
 Харлех-Дом, метаморфизованные породы 135
 Химический потенциал 193
 Хлорит 203, 204, 211
 Хлоритовая зона 94, 95, 101
- Цепочечные силикаты 227
 Цоизит 88, 91, 195, 209, 216
- Чарнокиты 50, 56, 60, 63, 65, 67, 68, 71
 Частичное плавление 50, 138, 142
- Эвектоидное разложение 209
 Энергия активации 232, 234, 236, 242
 Энстатит 60, 188
 Энтальпийный эффект реакции 190, 202, 234
 Энтальпия активации 233
 Энтропийный эффект реакции 187, 190, 202, 234, 236
 Энтропия 201, 231, 232
 — активации 234

ИМЕННЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аренс (Ahrens) 28
- Баддингтон (Buddington) 64, 65
 Баррас (Burruss) 13, 14, 17, 18, 36, 55
 Бауэрс (Bowers) 25, 27
 Бекер (Becker) 165, 176
 Бергман (Bergman) 36
 Бёрд (Bird) 8, 84, 94, 106
 Биляль (Bilal) 15
 Боднар (Bodnar) 28, 29
 Бойд (Boyd) 188
 Болен (Bohlen) 8, 58, 61, 64
 Боттинга (Bottinga) 51, 52
 Браун (Brown) 26, 27
 Брейс (Brace) 132, 134
 Бримхолл (Brimhall) 77, 83
- Валли (Valley) 8, 36, 59, 60, 65, 72
 Вейсброд (Weisbrod) 9, 33
 Вернон (Vernon) 182, 216
 Видаль (Vidale) 154
 Влоцка (Wlotzka) 24
 Вуд (Wood) 5—7, 84, 109, 120, 196—198, 202, 225, 226, 232, 235, 236, 238, 242
 Вулласт (Wollast) 8, 226, 227, 242
- Гаррелс (Garrels) 230
 Гвидотти (Guidotti) 125, 206, 217
 Генри (Henry) 71
 Гент (Ghent) 19
 Глассли (Glassley) 36
 Голдсмит (Goldsmith) 195
 Грегори (Gregory) 6, 158, 159, 167, 176
 Гринвуд (Greenwood) 26
 Грэхем (Graham) 8
 Гюнтер (Gunter) 125
- Дайменд (Diamond) 155
 Даутхитт (Douthitt) 179
 Дерна (Durney) 39
- Джанардхан (Janardhan) 34, 50
 Джастер (Juster) 26, 27
 Джейкобс (Jacobs) 19, 51, 52
 Дитворст (Dietvorst) 37, 54, 56, 70
 Долгов 9
 Дубесси (Dubessy) 20
- Ермаков 9
- Ингленд (England) 188
 Иоханнес (Johannes) 62, 63
- Кадик 36, 37
 Кармайкл (Carmichael) 8, 205, 208, 213, 215, 216
 Кенах (Kenah) 37
 Керрик (Kerrick) 19, 51, 52
 Киркпатрик (Kirkpatrick) 182
 Клейтон (Clayton) 98, 176
 Коллерсон (Collerson) 34
 Компаньони (Compagnoni) 209
 Конди (Condie) 50
 Крейлен (Kreulen) 15, 21, 34
 Кретц (Kretz) 200
 Крисс (Criss) 159, 179
 Крофорд (Crawford) 5, 9, 19, 23, 33, 39, 55, 56, 68
 Кунс (Koons) 187, 209
 Куэнзел (Quensel) 50
- Лаботка (Labotka) 82, 93
 Ламб (Lamb) 65
 Леммлейн 9, 15
 Лепезин 62
 Лерой (Leroy) 13
 Лик (Leake) 142
 Линдсли (Lindsley) 64, 65
 Луканин 36
 Лумис (Loomis) 182, 201, 203, 211
 Лут (Luth) 61

- Магариц (Magaritz) 110
 Макдоуэлл (McDowell) 101
 Маклейн (McLean) 184, 192
 Мальстрём (Malström) 216
 Маттьюз (Matthews) 195
 Маффео (Maffeo) 209
 Маффлер (Muffler) 94
 Мерколли (Mercolli) 26, 28
 Муллис (Mullis) 28, 39, 40
 Муноц (Munoz) 124
- Набелек (Nabelek) 93, 98, 99, 101**
 Найт (Knight) 137
 Наумов 13
 Нортон (Norton) 84, 137
 Ньютон (Newton) 6, 21, 34, 35, 37, 49
- Ойгстер (Eugster) 19, 21, 36, 125**
 Олсен (Olsen) 36
 О'Нил (O'Neil) 36
 Орвиль (Orville) 11, 15, 30, 100, 136, 147
 Ориндж (Orange) 134
- Пауэлл (Powell) 36**
 Перкинс (Perkins) 155
 Перри (Perry) 8, 173, 179
 Питчер (Pitcher) 203
 Потт (Poty) 9, 33
- Рай (Rye) 133**
 Рамбл (Rumble) 81, 87, 97, 99, 100, 120, 131, 133, 135, 194
 Рамзи (Ramsay) 39
 Рёддер (Roedder) 9, 10, 18, 20, 40
 Ридли (Ridley) 7, 155, 182, 216
 Руби (Rubie) 216
- Саллио (Salliot) 40**
 Сваненберг (Swanenberg) 13, 15, 18
 Селверстон (Selverston) 8, 33, 36, 42
 Сиссон (Sisson) 18, 28, 33
 Скиппен (Skippen) 21, 36
 Смит (Smith) 176
 Спера (Spera) 36
 Спрай (Spry) 182, 198, 203
 Стернер (Sterner) 28
- Тейлор (Taylor) 98, 110, 159**
 Тейлор-мл. (Taylor, Jr.) 179
 Томпсон (Thompson) 7, 79, 82, 83, 155, 182
 Трейси (Tracy) 8, 81, 82, 90, 99, 100, 103, 106, 131
 Туре (Touret) 9, 34, 37, 51, 52, 54, 56, 70
 Турей (Touray) 9
- Уайли (Wyllie) 58**
 Уайт (White) 94
 Уайтман (Wightman) 34
 Уильямс (Williams) 57
 Уолтер (Walther) 5—7, 11, 15, 26, 30, 42, 84, 100, 109, 115, 136, 147, 196—198, 202, 225, 226, 232, 235, 236, 238, 242
 Уэллс (Wells) 59
- Файф (Fyfe) 36, 132**
 Ферри (Ferry) 6, 76, 81—86, 100, 109, 110, 131, 216, 242
 Филлипс (Phillips) 60, 61
 Фишер (Fisher) 196, 209
 Флауэрс (Flowers) 8, 52, 106, 121
 Форестер (Forester) 98
 Фостер (Foster) 8, 215, 216
 Фрайер (Fryer) 34
 Франц (Frantz) 153, 154
 Френд (Frend) 34
 Френч (French) 21, 36
 Фрёз (Froese) 19
 Фрост (Frost) 21
- Хансен (Hansen) 35, 56, 60, 61**
 Харли (Harley) 65
 Хелгесон (Helgeson) 25, 27, 76, 147, 196
 Хенли (Henley) 154
 Хёрманн (Hörmann) 62
 Хитаров 36
 Ховер-Гранат (Hover-Granath) 93
 Холланд (Holland) 52
 Холлистер (Hollister) 5, 9, 13—15, 17, 18, 25, 33, 34, 36, 37, 55, 56, 68, 208
 Холлоуэй (Holloway) 52, 125
 Холт (Holt) 34
 Хуанг (Huang) 58
- Чаттерджи (Chatterjee) 19**
 Чиннер (Chinner) 120
 Чоу (Chou) 57, 226, 227
- Шевертон (Cheverton) 242**
 Шмонов 51, 52
 Шмулович 51, 52
 Шрейер (Schreyer) 62, 63
- Эгглер (Eggler) 36, 37**
 Элдере (Elders) 101
 Энгельдер (Engelder) 113
 Эскола (Eskola) 202
 Эссене (Essene) 64
 Этеридж (Etheridge) 110, 147
- Ярдли (Yardley) 131, 135, 200, 216, 217**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	8
Глава 1. Природа метаморфических флюидов по данным изучения флюидных включений. <i>М. Л. Крофорд и Л. С. Холлистер</i>	9
Глава 2. Флюиды гранулитовой фации метаморфизма. <i>Р. С. Ньютон</i>	49
Глава 3. Использование степени протекания реакции для количественной оценки взаимодействия флюид — порода в процессах метаморфизма и гидротермального изменения. <i>Дж. М. Ферри</i>	76
Глава 4. Флюидный поток при метаморфизме и взаимодействие флюидов с породой. <i>Б. Дж. Вуд и Дж. В. Уолтер</i>	109
Глава 5. Миграция флюидов и жилообразование в кристаллических сланцах Коннемара, Ирландия. <i>В. У. Ярдли</i>	131
Глава 6. Систематика кварц-магнетитовых пар из железорудных формаций докембрия по изотопам кислорода: свидетельства взаимодействия флюид — порода при диагенезе и метаморфизме. <i>Р. Т. Грегори</i>	158
Глава 7. Роль кинетики в развитии метаморфических моноструктур минералов. <i>Дж. Ридли и А. Б. Томпсон</i>	182
Глава 8. Скорости реакции минерал — флюид. <i>Дж. В. Уолтер и Б. Дж. Вуд</i>	225
Предметный указатель	245
Именной указатель	248

Научное издание

М. Л. Крофорд, Л. С. Холлистер, Р. С. Ньютон и др.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЛЮИД — ПОРОДА
ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ**

Под редакцией

Джона В. Уолтера и Бернарда Дж. Вуда

Заведующий редакцией В. В. Герасимовский. Научный редактор В. И. Чернышева. Младший научный редактор Т. С. Егорова. Художник М. В. Жидков. Художественные редакторы А. Я. Мусин, Л. М. Аленичева. Технический редактор Л. П. Бирюкова. Корректор С. А. Денисова

ИБ № 6661

Сдано в набор 2.02.89. Подписано к печати 18.04.89. Формат 60×90^{1/16}. Бумага кн.-журн. Печать высокая. Гарнитура Литературная. Объем 7,75 бум. л. Усл. печ. л. 15,5. Усл. кр.-отт. 15,5. Уч.-изд. л. 16,59. Изд. № 5/5827. Тираж 1070 экз. Зак. 834. Цена 3 р. 60 к.

Издательство «Мир» В/О «Совэксспорткнига» Государственного комитета СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 129820, ГСП, Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

5137

5137