

С. С. Абрамов

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва
westabra@yandex.ru*

Оценка условий минералообразования: термобарогеохимия versus расчетная термодинамика

Гидротермальные процессы приводят к изменению исходного состава пород. Изучение условий такого преобразования является ключом к пониманию механизмов формирования гидротермальных месторождений. Оценка условий образования (температура, давление, состав раствора) основана на комплексе методов термобарометрии и термодинамического моделирования.

Изучение флюидных включений в гидротермальных минералах дает прямую информацию о составе флюида, захваченного при образовании минерала. Поэтому состав флюида может служить для оценки P–T условий образования. Оценка P–T условий образования основана на расчетах плотности методом термометрии. Методы разрушающего химического анализа (хроматография водных вытяжек) и неразрушающего анализа (Рамановская спектроскопия) позволяют изучить химический состав флюида во включениях. Однако оценка P–T–X параметров флюидных включений возможна лишь при выполнении условий сохранности первичного состава захваченного раствора. Часто размеры включений в минералах малы, что не позволяет изучать их методом термометрии. В таких случаях используют методы расчетной термодинамики.

Для оценок P–T условий формирования гидротермальных изменений используются минеральные геотермобарометры. Ограничим наш обзор «типично» гидротермальными минералами: амфиболом, биотитом, мусковитом и хлоритом.

Амфибол. Амфибол-плагиоклазовый термометр [Holland, Blundy, 1994] основан на распределении Na, Ca и Al между Pl и Amph. Для оценки температур этим методом необходимо иметь независимые оценки давления. Диапазон оцениваемых температур – 400–1000 °C. Изучение метаморфических и магматических амфиболов показывает закономерное изменение состава амфиболов с ростом давления [Anderson, 1996]. Это породило серию мономинеральных амфиболовых геобарометров, основанных на эмпирических и экспериментальных калибровках содержаний Al в роговой обманке [Johnson, Rutherford, 1989; Anderson, 1996]. Дж. Л. Андерсон создал электронную таблицу с набором амфиболовых геобарометров, XLS файл можно найти по ссылке https://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&ved=0CFIQFjAH&url=http%3A%2F%2Fwww.minsocam.org%2Fmsa%2Frim%2FRiMG069%2FRiMG069_Ch04_hbld_plag_thermo-jla.xls&ei=GwbjVO_6E-T4ywPg3oJQ&usq=AFQjCNF-zQUH2CDPuOVDLrAckXstpSVuWA&sig2=aKehmBoRixh5KAsnYyEZSA&bvm=bv.85970519,d.bGQ&cad=rjt.

Ф. Ридолфи с соавторами опубликовал работу, посвященную использованию амфибола в качестве термобарометра [Ridolfi et al., 2009]. Используя массив экспериментальных данных по устойчивости амфибола паргасит-эденитового ряда в гидротермальных и расплавных экспериментах, разработана версия амфиболового геотермобарометра, использующего главные компоненты (Si, Al, Mg, Fe, Ca, Na) и

позволяющего определить такие параметры как T , P , летучесть кислорода, давление воды в расплаве, равновесном с Hbl.

Биотит. Составы биотита в равновесии $Vt+Mt+Kfs$ используются в качестве сенсоров окислительного потенциала [Wones, Eugster, 1965], а соотношение фтора и хлора в гидроксильной группе в составе биотита позволяет судить об активности галогенидов во флюиде [Munoz, 1984] и их концентрациях в растворе [Аксюк, 2002]. Мономинеральный биотитовый термометр [Henry et al., 2005] основан на эмпирических калибровках содержания титана от температуры. Термометр имеет ограниченный диапазон применения: он пригоден для графитсодержащих метапелитов, содержащих ильменит или рутил в диапазоне давлений 4–6 кбар.

Мусковит в гидротермальных условиях обладает очень широким диапазоном составов, что является заманчивой перспективой использовать состав серицита для оценок условий образования метасоматитов. Тем не менее, известно не очень много версий геобаротермометров для состава серицитов. Геобарометр «Si in mica» X. Массоне и В. Шрайера [Massone, Schreyer, 1987] применяется для двуслюдяных пород с КПШ. При отсутствии КПШ в породе оценки давления дают его нижний предел. М. Каддик и А. Томпсон [Caddick, Thompson, 2008] предложили вариант мономинерального серицитового барометра для всего диапазона серицитсодержащих пород. Термометр основан на интерполяции данных по численному моделированию равновесий в системах $KMASH$ $KFASH$ для модельных составов пород. Данный барометр использует для оценки давления параметры $\#Mg$ и $\#Si$ (кристаллохимические единицы) в сериците.

Хлорит – один из наиболее распространенных минералов в гидротермально-измененных породах. Существует несколько вариантов мономинерального термометра, основанного на содержании Al в хлорите [Kranidiotis, McLean, 1987; Cathelineau, Neiva, 1985; Cathelineau, 1988]. Калибровки термометра основаны на обобщении эмпирических данных. Существует большая практика использования этого термометра, выявившая его ограничения. Ксай с соавторами [Xie et al., 1997] установили, что точность термометра снижается (в сравнении с классическими полиминеральными геотермометрами) при использовании различных по железистости хлоритсодержащих пород и предложили ввести в состав геотермометра параметр, учитывающий поправку вариации железистости пород. Аналогичный вывод сделан в [Zimtak, 1999]. О. Видал с соавторами [Vidal et al., 2001] показал, что область применения мономинерального термометра ограничена интервалом небольших давлений ($<1-2$ кбар), поскольку в этом диапазоне содержания судоитовой молекулы невелики и вариации составов хлорита могут быть описаны в терминах клинохлор-амезитового обмена (т.е. через параметр Al^{VI}/Al^{IV}). Поэтому область применения монохлоритового термометра может быть ограничена задачами определения температур в породах близкого валового состава и в области небольших давлений.

А.Р. Котельников с соавторами [2012] недавно экспериментально откалибровали мономинеральный хлоритовый термометр. Эксперименты были выполнены для давления 500 бар и $T = 150-300$ °C. Показано, что экспериментальные данные близки к данным работы [Cathelineau, Neiva, 1985].

А. Иноэ с соавторами [Inoue et al., 2009] предложил мономинеральный хлоритовый термометр, основанный на обменной реакции клинохлор + судоит = Mg-амезит + Qtz + H_2O . Они показали, что существенные ошибки при определении температур вносит недооценка содержания Fe^{3+} в составе хлорита. Дальнейшим развитием термодинамического подхода к оценке температур образования хлоритов является

метод разработанный О. Видалом [Vidal et al., 2001; Lanary et al., 2013]. Здесь расчет идет методом итераций, и равновесная температура определяется для данного состава хлорита, исходя из набора обменных реакций между конечными миналами хлорита. Расчет температур по данному методу реализован в виде исполняемых модулей в MatLab и находится в доступе по ссылке <http://archive-fr.com/page/1443341/2013-02-19/http://isterre.fr/annuaire/pages-web-du-personnel/pierre-lanari/Softwares>.

Т. Парра с соавторами разработали метод оценки температуры и давления, исходя из составов сосуществующих серицита и хлорита [Parra et al., 2002]. Расчет равновесных значений P и T осуществляется путем итераций для набора восьми обменных реакций между конечными миналами серицита и хлорита. Расчет P–T параметров по данному методу реализован в виде исполняемых модулей в MatLab и находится в доступе по выше приведенной ссылке.

Классическим методом оценки условий образования гидротермальных пород является использование **петрогенетических сеток метаморфизма** для метапелитов и метабазитов [Кориковский, 1979; Liou, 1985]. Смена парагенезисов минералов метасоматитов от абиссофобных (цеолиты, пренит) к парагенезисам с эпидотом и пумпелиитом свидетельствует о росте давления. Смена набора темноцветных минералов от Mu-Chl ассоциации к Amph-Bt говорит о росте температур и т.д.

Методами термодинамического моделирования процессов гидротермального изменения являются **методы моделирования равновесий флюид–порода методом псевдосечений**. Этот метод основан на расчете топологии реакций в химическом континууме определяемой составом изучаемой породы. В результате для данного химического состава породы и модельного флюида рассчитываются наборы равновесных минералов. Для минералов переменного состава определяются изоплеты составов, используя модели твердых растворов. Температуры, давления и другие интенсивные параметры определяются путем достижения соответствия набора природных минералов и их составов и модельных составов, т.е. решается обратная задача моделирования. Наиболее известные и употребительные в петрологической практике программы моделирования фазовых диаграмм включают Thermocalc [Powell, Holland, 1998], Perplex [Connolly, 1990], Theriak-Domino [De Capitani, Petrakakis, 2010]. Сравнительный анализ этих программ можно найти по ссылке: http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/perplex_vs_tc.html.

А. Уайт с соавторами использовал моделирование методом псевдосечений для P–T–X(CO₂) для оценки формирования гидротермальных изменений на золоторудных месторождениях [White et al., 2013]. Принималось, что гидротермальные изменения связаны с взаимодействием пород с водно-углекислым флюидом, и массоперенос петрокомпонентов отсутствовал. В модели не учитывалось влияние серы на равновесия флюид–порода.

В работе [Goncalves et al., 2012] определены P–T–X_{component} условия формирования метасоматитов зон смятия методом псевдосечений. Показано, что при формировании этих метасоматитов значительно изменялся валовый состав пород. Массоперенос (изменение состава пород в колонке) моделировался на диаграммах T–химический потенциал компонента. Использование таких диаграмм показывает, как в процессе метасоматоза меняются составы минералов. Такие изменения без учета фактора привноса-выноса компонентов можно было трактовать как декомпрессию при образовании метасоматитов.

В целом, оптимальная стратегия моделирования процессов гидротермальных изменений основывается на критическом отношении к полевым материалам (необхо-

дима доскональная документация зон метасоматических изменений), тщательном аналитическом изучении минерального состава и совмещением разнообразных методов моделирования (данные термобарогеохимии, термодинамического моделирования и т.д.).

Литература

- Аксюк А. М.* Экспериментально-обоснованные геотермометры и режим фтора в гранитных флюидах // *Петрология*. 2002. Т. 10. № 6. С. 628–642.
- Котельников А. Р., Сук Н. И., Котельникова З. А. и др.* Минеральные геотермометры для низкотемпературных парагенезисов // *Вестник ОНЗ РАН*. 2012. Т. 4. NZ9001. doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.
- Кориковский С. П.* Фации метаморфизма метапелитов. М.: Наука, 1979. 263 с.
- Anderson J. L.* Status of thermobarometry in granitic batholiths // *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*. 1996. Vol. 87. P. 125–138.
- Caddick M. J., Thompson A. B.* Quantifying the tectono-metamorphic evolution of pelitic rocks from a wide range of tectonic settings: Mineral compositions in equilibrium // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2008. Vol. 156. P. 177–195.
- Cathelineau M.* Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature // *Clay Minerals*. 1988. Vol. 23. № 4. P. 471–485.
- Cathelineau M., Neiva D.* A chlorite solid solution geothermometer the Los Asufres (Mexico) geothermal system // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 1985. Vol. 91. P. 235–244.
- Connolly J. A. D.* Calculation of multivariable phase diagrams: an algorithm based on generalized thermodynamics // *American Journal of Science*. 1990. Vol. 290. P. 666–718.
- Henry D. J., Guidotti C. V., Thomson J. A.* The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms // *American Mineralogist*. 2005. Vol. 90. P. 316–328.
- Holland T. J. B., Blundy J. D.* Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole plagioclase thermometry // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1994. Vol. 116. P. 433–447.
- Goncalves P., Oliot E., Marquer D., Connolly J. A. D.* Role of chemical processes on shear zone formation: an example from the Grimsel metagranodiorite (Aar massif, Central Alps) // *Journal of Metamorphic Geology*. 2012. Vol. 30. P. 703–722.
- Inoue A., Kurokawa K., Hatta H.* Application of chlorite geothermometry to hydrothermal alteration in Toyoha geothermal system, Southwestern Hokkaido, Japan // *Resource Geology*. 2009. Vol. 60. № 1. P. 52–70.
- Johnson M. C., Rutherford M. J.* Experimental calibration of an aluminum-in-hornblende geobarometer with application to Long Valley caldera (California) volcanic rocks // *Geology*. 1989. Vol. 17. P. 837–841.
- de Capitani C., Petrakakis K.* The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software // *American Mineralogist*. 2010. Vol. 95. P. 1006–1016.
- Kranidiotis P., McLean W. H.* Systematics of chlorite alteration at the Phels Dodge massive sulfide deposits, Matagami Quebec // *Economic Geology*. 1987. Vol. 82. P. 1898–1911.
- Lanari P., Vidal O., De Andrade V. et al.* XMapTools: a MATLAB®-based program for electron microprobe X-ray image processing and geothermobarometry // *Computer Geosciences*. 2013. Vol. 62. P. 227–240.
- Liou J. G., Maruyama S., Cho M.* Very low-grade metamorphism of volcanic and volcanoclastic rocks – mineral assemblages and mineral facies // In: *Low temperature metamorphism*. Frey M. (ed.) Blackie, Glasgow and London, 1987. P. 59–113.
- Massone H. J., Schreyer W.* Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, flogopite, and quartz // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1987. Vol. 96. P. 212–224.

Munoz J. L. F–OH and Cl–OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 1984. Vol. 13. P. 469–493.

Parra T., Vidal O., Agard P. A thermodynamic model for Fe–Mg dioctahedral K white micas using data from phase-equilibrium experiments and natural pelitic assemblages // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2002. Vol. 143. P. 706–732.

Powell R., Holland T. J. B., Worley B. Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC // *Journal of Metamorphic Geology* 1998. Vol. 16. P. 577–588.

Ridolfi F., Rezulli A., Puerini M. Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2009. Vol. 160. P. 45–66.

Vidal O., Parra T., Trotet F. A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100–600 °C and 1–25 Kbar range // *American Journal of Sciences*. 2001. Vol. 63. P. 557–592.

White A. J. R., Waters D. J., Robb L. J. The application of P–T–X(CO₂) modelling in constraining metamorphism and hydrothermal alteration at the Damang gold deposit, Ghana // *Journal of Metamorphic Geology*. 2013. Vol. 31. P. 937–961.

Wones D. R., Eugster H. P. Stability of biotite: experiment, theory, application // *American Mineralogist*. 1965. Vol. 50. P. 1228–1272.

Xie X., Byerly G. R., Ferrell Jr. R. E. Ilb trioctahedral chlorite from the Barberton greenstone belt: crystal structure and rock composition constraints with implications to geothermometry // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1997. Vol. 126. P. 275–291.

Zimák J. Application of chlorite compositional geothermometers to hydrothermal veins in the Variscan flysch sequences of the Nizky Jeseník Upland, to Alpine type veins in the Sobotin Region, and to the paragenesis with the “Strigovite” from Ulova massif and Strzegom-Sobotka massif // *Acta Univ. Palacki. Olomuc. Geologica*. 1999. Vol. 36. P. 69–74.