

В. А. ГЛЕБОВИЦКИЙ, А. Л. КОСОЙ, Ю. В. НАГАЙЦЕВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ ПО СОСТАВУ МИНЕРАЛОВ В ПАРАГЕНЕЗИСЕ ГРАНАТ—БИОТИТ—КОРДИЕРИТ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 19 IV 1971)

Предпринимались многочисленные попытки использования коэффициентов распределения изоморфных элементов между сосуществующими минералами для целей термо- и барометрии, например (¹⁻⁴).

Изучение лишь одной пары минералов в общем случае не дает возможности достаточно надежно определить температуру и давление равновесия. Очевидно также, что определение этих параметров тем точнее, чем больше характеристик для этого использовано. Поэтому изучение равновесия между тремя минералами представляется перспективным.

Парагенезис граната, биотита и кордиерита возникает в породах, бедных кальцием, в широком интервале температуры и давления, от 500 до 900° и от 2 до 10 кбар, что обусловило выбор этой тройки минералов в качестве объекта исследования.

В табл. 1 приводится список 20 образцов, взятых из опубликованных работ (⁵⁻¹²) и использованных авторами. Эти образцы относятся к метаморфическим комплексам, хорошо охарактеризованным геологически и петрологически, что позволило определить вероятные пределы P — T -условий (табл. 1). При этом принимались во внимание оценки границ фаций и субфаций, которые установлены на основе имеющихся в литературе экспериментальных данных и анализа природных парагенезисов (¹³) (исходная оценка в табл. 1).

Цель проделанной работы состояла в отыскании приема, который на основе химических составов сосуществующих граната, биотита и кордиерита позволял бы давать оценку P и T , наилучшим образом согласующуюся с исходными пределами. Мы базировались на следующих допущениях, достоверность которых определяет надежность полученных результатов:

1. Исходные оценки T и P , основанные на анализе парагенезисов и экспериментальных работах, относительно много менее точны, чем химические анализы минералов.

2. Истинные T и P образования пород находятся с равной вероятностью в любой точке заданных интервалов. Если получающиеся оценки T и P выходят за названные пределы, то они рассматриваются как ошибочные.

3. Рассмотренные породы не подвергались интенсивным низкотемпературным преобразованиям, так что T и P равновесия в тройках близки к максимальным T и P при метаморфизме.

Химические анализы граната, биотита и кордиерита пересчитывались на 12; 11 и 18 кислорода соответственно. Для каждой из трех пар минералов вычислялось два коэффициента распределения Mg и Fe ($K_{Mg'}^{Gr-Bi}$, K_{Fe}^{Bi-Kor} , K_{Fe}^{Gr-Bi} , $K_{Mg'}^{Gr-Kor}$, K_{Fe}^{Gr-Kor} , $K_{Mg'}^{Bi-Kor}$), причем концентрация магния (Mg') принималась равной $Mg / (Fe + Mg)$, железа ($\bar{Fe}$) равной $(Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg + Ca + Mn))$ для граната или отношению Fe к сумме всех катионов, занимающих данную позицию для других минералов. Кроме того, вычислялись условные коэффициенты распределения

Al_4 и $Al_{общ}$ ($K_{Al_4}^{Bi-Kor}$, $K_{Al_{общ}}^{Bi-Kor}$) между биотитом и кордиеритом и между Al_4 и Al_6 в биотите по формуле $K_{Al_4-Al_6}^{Bi} = (Si_{Bi} Al_6^{Bi}) / [Al_4^{Bi} (\Sigma_6^{Bi} - Al_6^{Bi})]$,

Таблица 1

Исходные и конечные оценки температуры и давления

№ обр.	Источ-ник	Исходная оценка		Конечная оценка		№ обр.	Источ-ник	Исходная оценка		Конечная оценка	
		T, °C	P, кбар	T, °C	P, кбар			T, °C	P, кбар	T, °C	P, кбар
Д-28	(⁶)	750—870	5—10	780	6,8	65/117	(⁶)	670—750	4—5	635	5,5
Д-56	»	750—870	5—10	765	5,7	В	»	550—650	4—5	660	5,6
Д-102	»	750—870	5—10	860	6,2	15860	»	500—600	4—5	650	5,2
Д-175	»	750—870	5—10	870	7,6	15997	»	500—600	4—5	565	3,7
Р-114	»	750—870	5—10	840	7,0	А (82888)	(⁷)	750—850	2—3	860	2,5
Р-124	»	750—870	5—10	780	5,7	1942	(⁸)	750—850	2—3	740	2,8
W-53	»	850—870	5—10	850	8,1	60—02	(⁹)	800—850	7—11	860	9,0
67/1321	(⁵)	550—650	4—5	550	4,0	1962	(¹²)	670—750	4—6	785	6,4
67/1318	»	670—750	4—5	640	3,3	15	(¹⁰)	750—850	5—10	750	6,1
67/1322	»	670—750	4—5	770	3,8	1966	(¹¹)	730—770	4,5—5,5	680	5,7

где $\Sigma_{\text{вн}}^{\text{Би}}$ — сумма октаэдрических катионов в биотите. Для каждого образца были вычислены натуральные логарифмы коэффициентов распределения и их отклонения от средних арифметических. Между логарифмами коэффициентов распределения, с одной стороны, и $1/T$, P и химическим составом минералов — с другой, изучались многомерные регрессионные отношения. В том случае, когда векторы $1/T$, P и химических характеристик минералов независимы, не связаны сильными корреляционными связями, регрессионные коэффициенты перед $1/T$ и P имеют простой физический смысл. Коэффициент перед $1/T$ равен $\Delta G/R$, и коэффициент перед P равен $\Delta V/RT$ для гипотетических реакций обмена Mg и Fe и для суммы нескольких гипотетических реакций, приводящих к обмену Al между фазами и внутри фаз. Сильные связи между оценками T и P и химическими особенностями минералов приводят к тому, что при включении в такие регрессионные уравнения в качестве переменных концентраций элементов в минералах коэффициенты перед $1/T$ постепенно уменьшаются, а их погрешности растут по мере увеличения числа учитываемых химических переменных, так что погрешности в определении температуры растут. Выбор числа переменных в уравнениях многомерной регрессии для коэффициентов распределения определялся стремлением минимизировать ошибки в определении T и P из этих уравнений. В связи с этим для коэффициентов распределения Mg и Fe в качестве переменных рассматривались $1/T$, P , $\text{Mg}^{\text{Гр}}$, для коэффициентов распределения Al между биотитом и кордиеритом $1/T$ и P и для коэффициентов распределения Al внутри биотита $1/T$, P , $\text{Mg}^{\text{Гр}}$ и $\text{Al}_{\text{общ}}^{\text{Би}}$. При выбранном нами способе вычислений зависимость ΔG условных реакций от температуры, если она существует, учитывается автоматически. Действительно, если ΔG является линейной функцией T и может быть представлена в виде $\Delta G = a + bT$, то $\ln K_i = (a + bT)/RT = b/R + a/RT$ и постоянный член просто прибавляется к среднему значению $\ln K_i$.

Мы попытались искусственно уменьшить влияние сильных корреляционных связей между $1/T$, P и химическим составом минералов (в первую очередь $\text{Mg}^{\text{Гр}}$) на получающиеся результаты и выявить истинное влияние каждого из переменных на коэффициенты распределения. С этой целью использован следующий прием. В процессе вычисления многомерных регрессионных отношений для каждого образца определялись 9 отклонений измеренных $\ln K_i$ от вычисленных. После этого для каждого образца вводились поправки к исходным оценкам $1/T$ и P , которые вычислялись из системы 9 уравнений с двумя неизвестными:

$$\Delta l_i = a_{i1}\Delta 1/T + a_{i2}\Delta P. \quad (1)$$

где Δl_i — отклонение вычисленного из уравнения многомерной регрессии логарифма i -го коэффициента распределения от измеренного; $i = 1, \dots, 9$; a_{i1}, a_{i2} — коэффициенты многомерной регрессии перед $1/T$ и P ; $\Delta 1/T$ и ΔP — неизвестные поправки к исходным оценкам. Каждое уравнение системы (1) умножалось на весовой множитель, обратный погрешности определения коэффициента перед $1/T$. Вычисленные поправки вводились в первоначальные оценки $1/T$ и P , но не за пределы заданных интервалов. Затем, с использованием новых величин $1/T$ и P , повторно вычислялись коэффициенты многомерной регрессии (при этом коэффициенты перед $1/T$ и P для вариантов с разным числом химических переменных сближались, а коэффициенты перед химическими переменными обычно уменьшались). Такая процедура повторялась четыре раза, до тех пор пока результаты практически перестали меняться. При этом удалось снизить среднеквадратичную ошибку в определении T и P (понимаемую как отклонение за границы заданных интервалов) с 60° и 1,2 кбар в начале до 30° и 0,3 кбар — в конце. Окончательные коэффициенты уравнений вида $\ln K_i - \ln K_{i\text{cp}} = a_{i1}(1/T - 1/T_{\text{cp}}) \cdot 10^3 + a_{i2}(P - P_{\text{cp}}) \cdot 10^{-1} + a_{i3}(\text{Mg}^{\text{Гр}} - \text{Mg}_{\text{ср}}^{\text{Гр}}) + a_{i4}(\text{Al}_{\text{общ}}^{\text{Би}} - \text{Al}_{\text{общср}}^{\text{Би}})$

(в скобках приведены погрешности) оказываются следующими:

	Средние	a_{i1}	a_{i2}	a_{i3}	a_{i4}
1 $\ln K_{\text{Mg}'-\text{Би}}^{\text{Гр}}$	1,245	+2,99 (0,35)	+0,08 (0,27)	-0,46 (0,57)	—
2 $\ln K_{\text{Fe}}^{\text{Гр}-\text{Би}}$	-1,358	-1,70 (0,42)	+0,14 (0,31)	-0,58 (0,67)	—
3 $\ln K_{\text{Mg}'-\text{Кор}}^{\text{Гр}}$	1,849	+2,70 (0,34)	-0,24 (0,26)	-0,08 (0,55)	—
4 $\ln K_{\text{Fe}}^{\text{Гр}-\text{Кор}}$	-1,661	-2,15 (0,45)	-0,03 (0,34)	-0,44 (0,72)	—
5 $\ln K_{\text{Mg}'-\text{Кор}}^{\text{Би}}$	0,606	-0,30 (0,50)	-0,33 (0,38)	+0,39 (0,81)	—
6 $\ln K_{\text{Fe}}^{\text{Би}-\text{Кор}}$	-0,340	-0,25 (0,46)	+0,05 (0,35)	-1,01 (0,74)	—
7 $\ln K_{\text{Al}_4}^{\text{Би}-\text{Кор}}$	-0,901	+0,09 (0,33)	+0,47 (0,20)	—	—
8 $\ln K_{\text{Al}_{\text{общ}}}^{\text{Би}-\text{Кор}}$	0,620	+0,10 (0,20)	+0,51 (0,12)	—	—
9 $\ln K_{\text{Al}_4-\text{Al}_6}^{\text{Би}}$	-1,400	-0,05 (0,51)	+4,42 (0,42)	-2,61 (0,94)	+5,23 (0,64)
Средние переменных		0,992	0,56	0,24	1,56

На этом этапе мы попытались учесть зависимость неидеальности распределения Mg и Fe от температуры введением 4-й переменной вида $1/T \overline{\text{Mg}}^{\text{Гр}}$. При этом получено, например, что коэффициент перед $1/T$ в 1-й строке таблички может быть представлен в виде $(+3,16 + 2,05) / (0,51) (4,4)$

$\Delta \overline{\text{Mg}}^{\text{Гр}}$, а в 3-й $(+2,01 - 8,71 \Delta \overline{\text{Mg}}^{\text{Гр}}) / (0,43) (3,7)$. Из этих результатов

можно заключить, что для пары гранат — биотит отклонения от идеальности распределения Mg и Fe малы и слабо изменяются с температурой, тогда как для пары гранат — кордиерит распределение Mg и Fe сильно отклоняется от идеального при низких температурах и приближается к идеальному при высоких. Аналогичное заключение было сделано ранее Горбачевым ⁽⁵⁾.

Коэффициенты таблички после преобразований могут быть представлены в виде формул, пригодных для определения $1/T$ и P по 9 коэффициентам распределения (после введения в эти коэффициенты поправок на со-

держание Mg в гранате и $Al_{\text{общ}}$ в биотите):

$$\begin{aligned} 1/T \cdot 10^3 = & 0,992 + 0,134 (\ln K_{Mg'}^{Гр-Би} - 1,245) - 0,058 (\ln K_{Fe}^{Гр-Би} + 1,358) + \\ & + 0,134 (\ln K_{Mg'}^{Гр-Кор} - 1,849) - 0,061 (\ln K_{Fe}^{Гр-Кор} + 1,664) - \\ & - 0,007 (\ln K_{Mg'}^{Би-Кор} - 0,606) - 0,007 (\ln K_{Fe}^{Би-Кор} + 0,340) + 0,007 (\ln K_{Al_4}^{Би-Кор} + \\ & + 0,901) + 0,019 (\ln K_{Al_{\text{общ}}}^{Би-Кор} - 0,620) + 0,005 (\ln K_{Al_4-Al_6}^{Би} + 1,400); \\ P = & 5,6 + 0,15 (\ln K_{Mg'}^{Гр-Би} - 1,245) + 0,07 (\ln K_{Fe}^{Гр-Би} + 1,358) - \\ & - 0,17 (\ln K_{Mg'}^{Гр-Кор} - 1,849) - 0,05 (\ln K_{Fe}^{Гр-Кор} + 1,664) - 0,16 (\ln K_{Mg'}^{Би-Кор} - \\ & - 0,606) + 0,02 (\ln K_{Fe}^{Би-Кор} + 0,340) + 0,52 (\ln K_{Al_4}^{Би-Кор} + 0,901) + \\ & + 1,52 (\ln K_{Al_{\text{общ}}}^{Би-Кор} - 0,620) + 2,00 (\ln K_{Al_4-Al_6}^{Би} + 1,400). \end{aligned}$$

На основе этих формул предпринята попытка оценить условия образования двух образцов, данные для которых заимствованы из литературы (¹⁴, ¹⁵) и не входят в табл. 1. Для гранулитов западной части Алданского щита $T = 860^\circ$ и $P = 5,5$ кбар, а для сапфиринового гранулит Анабарского щита $T = 850^\circ$ и $P = 8$ кбар. Различие по давлению для этих двух типов гранулитов выявляется вполне отчетливо. Оценивая по 9-й строке таблички давление образования гранулитов, для которых проанализированы гранат и биотит, находящиеся в равновесии с кордиеритом (¹⁶⁻¹⁸), получаем: Приладожье 4—4,5 кбар, Кольская серия и Становой комплекс 6—6,5 кбар. Анабарский щит 8—9 кбар.

Результаты исследования могут быть резюмированы так:

1. На примере парагенезиса гранат — биотит — кордиерит показано, что значительная часть «зависимости» коэффициентов распределения элементов от химического состава минералов определяется вполне закономерной корреляцией между двумя следствиями (величина коэффициентов и состав минералов) одной причины (термодинамические условия). Сделана попытка расчленения кажущейся и действительной части зависимости коэффициентов распределения от состава минералов.

2. Показано, что коэффициенты распределения Mg и Fe в изученной тройке минералов определяются главным образом температурой и слабо зависят от давления, тогда как условные коэффициенты распределения Al определяются главным образом давлением и слабо зависят от температуры.

3. На основе некоторых допущений предлагается прием определения T и P метаморфизма по химическому составу сосуществующих граната, биотита и кордиерита.

Институт геологии и геохронологии докембрия
Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1971

Ленинград

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Л. Перчук, Равновесия породообразующих минералов, «Наука», 1970.
- ² R. Kretz, J. Geol., 67, № 4 (1959). ³ M. Y. Frost, Geol. Mag., 99, № 5 (1962).
- ⁴ S. K. Saxena, Neues Jahrb. Mineral., Abh. B, 108, H. 3 (1968). ⁵ R. Gorbatschev, ibid., 110, H. 1 (1968). ⁶ E. W. Beinhardt, Canad. J. Earth Sci., 5, № 3 (1968).
- ⁷ C. A. Chinner, J. Petrology, 3, № 2 (1962). ⁸ F. H. Stewart, Mineral. Mag., 26, № 178 (1942). ⁹ Б. Г. Лутц, Петрология гранулитовой фации Анабарского массива, «Наука», 1964. ¹⁰ Е. Ф. Сидоренко, Минерал. сборн. Львов, № 15, 1961.
- ¹¹ A. Savolahti, Bull. Commiss. geol. Fihl., № 222 (1966). ¹² F. Barker, Am. Mineralogist, 47, № 7—8 (1962). ¹³ В. А. Глебовицкий, В сборн. Метаморфические пояса СССР, «Наука», 1971. ¹⁴ Б. Г. Лутц, Л. Н. Копанева, ДАН, 179, № 5 (1968). ¹⁵ Б. Г. Лутц, В сборн. Геология и петрология докембрия Алданского щита, «Наука», 1966. ¹⁶ Л. П. Бондаренко, В. Б. Дагелайский, Геология и метаморфизм пород архея центральной части Кольского полуострова, «Наука», 1968. ¹⁷ Н. Г. Судовиков и др., Геология и петрология южного обрамления Алданского щита, «Наука», 1965. ¹⁸ Н. Г. Судовиков, В. А. Глебовицкий и др., Геологическое развитие глубинных зон подвижных поясов (Северное Приладожье), «Наука», 1970.