

Ю. В. НАГАЙЦЕВ

О СОСТАВЕ ФЛЮИДА ПРИ ПРОГРЕССИВНОМ МЕТАМОРФИЗМЕ ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩ

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 11 VI 1973)

Вопрос о влиянии первичного, в том числе и литологического, состава толщ на образующиеся при метаморфизме минеральные ассоциации и о существующих классификациях метаморфических фаций подробно обсуждался в статье А. В. Сидоренко и О. И. Луневой⁽¹⁵⁾. Правомерность их замечаний в отношении недостаточного учета влияния первичных особенностей пород очевидна. В этой связи нами рассмотрено влияние химического и минерального состава метаморфизируемых осадочных толщ на состав метаморфического флюида, соотношение составляющих которого (особенно H_2O и CO_2) с общим давлением во многом определяет положение на PT -диаграмме равновесных кривых реакций дегидратации и декарбонатизации⁽¹⁾, используемых в качестве границ метаморфических фаций и субфаций.

В метаморфических породах, достигших пластичности и не достигших ее, но ограниченно открытых в отношении порового флюида, флюидное давление $P_{фл}$ обычно больше давления нагрузки $P_{нагр}$ и близко к $P_{общ}$, поскольку давление на твердые фазы передается в соответствии с законами гидростатики именно через поровый флюид. Ряд факторов: постепенное обезвоживание и декарбонатизация пород с ростом метаморфизма; обычно наблюдающееся параллельное возрастание T и $P_{общ}$ (в основном вследствие роста $P_{фл}$) в метаморфически-зональных комплексах; почти постоянное присутствие в высокотемпературных породах гранулитовой фации OH - и CO_2 -содержащих минералов и др., — не противоречат тому, что $P_{фл}$ и состав флюида в основном определяются содержанием летучих компонентов в метаморфизируемых толщах и их вхождением в те или иные минералы. Об образовании CO_2 при глубинном превращении карбонатных пород свидетельствует также сходный изотопный состав углерода CO_2 и метаморфизованных известняков⁽⁸⁾.

Метаморфический флюид начинает формироваться на основе подземных вод, циркулирующих в горных породах. Помимо резко преобладающей H_2O , подземные воды содержат в среднем на 1 л десятки кубических сантиметров (обычно 0,05–0,1 г) газов (N_2 , CH_4 , H_2 , O_2 и др.) и единицы — первые десятки граммов солей ($NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $CaSO_4$, $Ca(HCO_3)_2$ и др.). В составе флюида, помимо перечисленных газов и небольшого количества тяжелых углеводородов⁽¹⁶⁾, присутствуют также все элементы, слагающие метаморфические минералы. Однако присутствие малолетучих компонентов и солей существенно не изменяет, видимо, соотношения основных составляющих флюида, и в частности H_2O и CO_2 .

Рассчитаем состав флюида в отношении H_2O и CO_2 (принимая их сумму за 100% в силу невысокого содержания компонентов⁽¹⁸⁾) на разных этапах прогрессивного метаморфизма осадочной породы. За образец породы, менее всего измененной процессами метаморфизма, возьмем средний состав мезокайнозойской толщи Русской платформы⁽¹⁴⁾. При пересчете химического состава на минеральный получим 30 об.% кварца, 20% полевых шпатов, 15% кальцита, 5% доломита, 15% гидрослюда, 10% монтмориллонита и 5% хлорита. Удельные объемы H_2O и CO_2 взяты из⁽³⁾ или получены экстраполяцией этих данных. Для упрощения расчета допустим, что в пределах каждого из выделенных 6 температурных интервалов (табл. 1) объем

пор остается постоянным, уменьшаясь при переходе от одного интервала к другому в последовательности $15 \rightarrow 5 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1,5 \rightarrow 1$ об. %.

При $150-250^\circ$ при воздействии на карбонатные породы природных вод начинается осуществляться гидролиз карбонатов (⁴). Это приводит к уменьшению роли H_2O и увеличению CO_2 в природных водах. При сильной засоленности вод и высоком содержании CO_2 (до 14 вес. % и более) возможна ограниченная смесимость CO_2 и H_2O (^{2, 19}). В силу протекания реакций с участием глинистых минералов с выделением и поглощением H_2O (⁹) они не принимались во внимание.

При $300-450^\circ$ (хлоритовая, биотитовая и гранатовая ступени метаморфизма) начинается осуществляться разложение доломита в кварцсодержащих породах с образованием тремолита (при региональном метаморфизме) и талька (в контактах с интрузиями) (⁵); в глинистых породах образуются сравнительно бедные водой алюмосиликаты (биотит, гранат и др.) за счет богатых водой минералов, что приводит к высвобождению H_2O (табл. 1). Общий баланс летучих при данном составе метаморфизируемой породы приводит к обогащению флюида углекислотой ($H_2O:CO_2=0,68:0,32$).

Интервал $400-620^\circ$ отвечает низко- и среднетемпературной части амфиболитовой фации (¹⁷). При региональном метаморфизме карбонатных пород за счет тремолита и кальцита последовательно образуются сначала диопсид, а позже диопсид и форстерит (⁵), выделяются во флюид H_2O и CO_2 . Существенное количество H_2O освобождается при метаморфизме метапелитовых пород. В целом это приводит к относительному обогащению флюида CO_2 .

При $600-720^\circ$ (высокотемпературная часть амфиболитовой фации) в кварцсодержащих карбонатных породах возможно образование волластонита. Однако из-за редкой встречаемости волластонитсодержащих пород в регионально-метаморфических толщах роль этой реакции в формировании состава флюида невелика. Наибольшее влияние на флюид будут оказывать, с одной стороны, реакции в метапелитовых породах, сопровождающиеся выделением H_2O (табл. 1), а с другой — процессы преимущественного поглощения H_2O флюида интенсивно образующимся в этом температурном интервале анатектическим гранитоидным расплавом. Поглощение H_2O расплавом происходит настолько интенсивно, что нарушает монотонное уменьшение содержания ее в биотитах метаморфических пород в процессе нарастания метаморфизма и приводит к относительному обеднению ею биотитов: биотиты высокотемпературной части амфиболитовой фации содержат в среднем 3,0, а биотиты гранулитовой фации $\sim 3,3-3,4$ вес. % H_2O . Таким образом, около 1% H_2O биотитов поглощается расплавом. В пересчете на объем всей породы это составит 0,2–0,5 вес. %.

В пределах гранулитовой фации происходит декарбонатизация доломита и кальцита в бескварцевых породах, причем разложение кальцита при $800-900^\circ$ осуществляется в очень небольшой степени и только при низкой доле CO_2 в метаморфическом флюиде. Реакции дегидратации для роговообманково-гранулитовой субфации $700-800^\circ$, как и для $600-720^\circ$, написаны в табл. 1 с учетом фактического содержания H_2O в биотитах с привлечением материала по ладожской формации (^{10, 11, 13}). Подобные же реакции для $T > 800^\circ$ написаны для биотитов стехиометрического состава (с $\sim 4\%$ H_2O). Практически же содержание H_2O в биотитах гранулитовой фации значительно меньше. Например, в биотите из флогопит-силлиманит-гранатового гранулита Русской Лапландии 0,90 вес. % H_2O . Если это учесть, то доля H_2O во флюиде гранулитовой фации должна значительно уменьшиться, до $\sim 15-20\%$, т. е. состав флюида будет существенно углекислотный, как предсказывалось ранее для больших глубин (⁶).

Таким образом, проведенный расчет состава метаморфического флюида показывает, что с ростом метаморфизма отмечается уменьшение содержания воды и возрастание углекислоты, что находится в соответствии

Соотношение H_2O и CO_2 во флюиде при прогрессивном метаморфизме средней мезо-кайнозойской осадочной породы

PT-условия, °C кбар	Метаморфические реакции*	Объем т.р.** по реакции, см ³	Легкие реа- генты (-) и продукты (+), г		Объем т.р.** см ³ на 10 ³ см ³ породы	Объем пор	Уд. объем, см ³ /г		Состав флю- ида, вес. %	
			H ₂ O	CO ₂			H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	CO ₂
150—250 0,6	CaCO ₃ + H ₂ O = CaOH ⁺ + OH ⁻ + CO ₂ (°) CaMg(CO ₃) ₂ + H ₂ O = CaMg(OH) ₂ CO ₃ + CO ₂ 3Mg-Монт = 2,9Та + 0,4Кв + 0,4H ₂ O (°)	36,9 64,4 ~400	-18 -18 +7,2	+44 +44 —	15 5 100	150	1,10	1,54	86	14
300—450 2	5Дол + 8Кв + H ₂ O = Тр + 3Ка + 7CO ₂ (°) (или 3Дол + 4Кв + H ₂ O = Та + 3Ка + 3CO ₂) (°) 6,46Хл ₈₃ + 10,0Му = Гр ₈₀ + 10,0Би ₅₀ + 14,25Анд + 3,35Кв + 25,8H ₂ O 2,06Хл ₈₆ + 0,32Кв = 1,6Хл ₈₄ + 0,2Гр ₈₂ + 0,16Ст ₈₀ + 0,84H ₂ O (°)	503,6 284 2873 294	-18 -18 +465 +15,1	+308 +132 — —	45 45 200 100	50	1,22	1,20	68 (74)	32 (26)
400—620 3	Тр + 3Ка + 2Кв = 5Ди + 3CO ₂ + H ₂ O (°) 3Тр + 5Ка = 2Фор + 1Ди + 5CO ₂ + 3H ₂ O (°) Гр ₈₀ + 12Би ₈₁ + 1,8Кв = 2,22Гр ₈₂ + 11,19Би _{47,5} + 1,81H ₂ O 19,905Хл ₈₄ + 2,06Му + 9,1Кв = 2,06Би ₈₂ + 7,64Ст ₈₀ + 6,46Гр ₈₃ + 35,99H ₂ O (°) Ст ₇₆ + 0,14Му + 1,76Кв = 0,58Гр ₈₃ + 0,26Би ₈₀ + 3,98Сил + 0,76H ₂ O	429 1004 1991 3276 285	+18 +54 +32,6 +647 +13,7	+132 +220 — — —	50 50 200 100 100	30	1,30	~1,15	59	41
600—720 3,8	Ка + Кв = Вол + CO ₂ 2,22Гр ₈₂ + 11,1Би _{47,5} + 0,11Кв = 2,6Гр ₇₇ + 9,8Би _{40,5} + 1,465Сил + 3,80H ₂ O Би _{6,5,8} + 0,1Гр ₈₂ + 0,15Кор ₃₀ + 0,65Сил + 0,54Кв = 0,6Би ₄₈ + 0,32Гр _{78,5} + 0,2Кор ₂₈ + + 0,25КПШ + 0,44H ₂ O (11) Би _{84,8} + 0,94Сил + 2,5Кв = 0,35Гр ₈₂ + 0,53Кор ₃₀ + 0,8КПШ + 0,93H ₂ O (11)	59,6 1944 215 260	— +68,4 +8 +16,7	+44 — — —	10 200 100 100	20	1,40	~1,15	66*** 48—60 (55)	34*** 52—40 (45)
700—800 4,5	Дол = Ка + Пер + CO ₂ 2,6Гр ₇₇ + 10,4Би _{46,5} + 0,65Сил + 3,74Кв = 3,72Гр _{72,5} + 9,3Би _{44,5} + 1,3КПШ + 0,104H ₂ O 0,6Би ₄₈ + 0,32Гр _{78,5} + 0,2Кор ₂₈ + 0,07Сил + 0,32Кв = 0,36Би _{41,1} + 0,53Гр _{80,4} + + 0,17Кор ₂₈ + 0,246 КПШ + 0,156H ₂ O (11)	64,4 1988 185	— +1,9 +2,8	+44 — —	10 200 100	15	1,45	~1,15	46	54
>800 Р _{общ} > 5	Ка = Изв + CO ₂ 0,055Гр ₅₀ + 0,278Би ₂₀ + 0,89Кв = Ги ₂₅ + 0,035Сил + 0,278Орт + 0,278H ₂ O Би ₄₀ + 0,74Сил + 3,41Кв = 2,25Ги ₄₅ + 0,37Кор ₂₅ + Орт + H ₂ O	36,9 68 266	— +5 +18	+44 — —	50 200 100	10	1,50	~1,15	28	72

Анд — андалузит, Би — бистит, Вол — волластонит, Ги — гиперстен, Гр — грават, Ди — диопсид; Дол — доломит, Изв — известь, Ка — кальцит, Кв — кварц, Кор — кордиерит, КПШ — калиевый полевоый шпат, Mg-Монт — магниевый монтмориллонит, Му — мусковит, Орт — ортоклаз, Пер — периклаз, Сил — силлиманит, Ст — ставролит, Та — тальк, Тр — тремолит, Фор — форстерит, Хл — хлорит, Хлд — хлоритоид. Подстрочные цифры у минералов обозначают их железистость.

* — Твердые реагенты.

** Над чертой — без учета, под чертой — с учетом анатектического плавления, в скобках — среднее.

с выводами о составе флюида, полученными на основании других данных⁽¹⁸⁾. Зная $P_{\text{общ}}$ при метаморфизме и долю H_2O во флюиде в разных метаморфических зонах, можно оценить величину $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на прогрессивном этапе метаморфизма для зонально-метаморфического ладожского комплекса:

	Гр-зона	Ст — Анд-зона	Сил — Му-зона	Сил — КПП-зона	Гя-зона
$T, ^\circ\text{C}$	400—480	460—590	590—630	630—730	700—780
$P_{\text{общ}}, \text{кбар}$	2,5	3,1	3,8	4,0	4,7
$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{общ}}, \text{об. \%}$	0,68	0,62	0,62	0,60	0,52
$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{кбар}$	1,7	1,9	2,4	2,4	2,4

Видно, что сначала $P_{\text{H}_2\text{O}}$ нарастает от 1,7 кбар в гранатовой зоне до 2,4 кбар в силлиманит-мусковитовой. При дальнейшем усилении метаморфизма $P_{\text{H}_2\text{O}}$ остается примерно постоянным, $\sim 2,40 \pm 0,04$ кбар. Вывод о стабилизации $P_{\text{H}_2\text{O}}$ отчасти согласуется с представлениями А. А. Маракушева⁽¹²⁾ о постоянстве $P_{\text{H}_2\text{O}}$ при метаморфизме. Однако наше значение $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (2,4 кбар) заметно больше, чем предполагалось им (1000 атм.).

Полученные величины $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ в метаморфическом флюиде характерны для пород состава мезо-кайнозойской толщи Русской платформы. При метаморфизме осадочных толщ, обедненных карбонатами (особенно доломитом), состав флюида будет более водный; при метаморфизме же существенно глинисто-доломитовых толщ, напротив, флюид обогатится углекислотой. В этой связи следует допускать существенное колебание состава флюида на одной и той же ступени прогрессивного метаморфизма в зависимости от состава метаморфизуемых пород.

Институт земной коры
при Ленинградском государственном университете
им. А. А. Жданова

Поступило
17 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Винклер, Генезис метаморфических пород, М., 1969, стр. 243. ² Х. Дж. Гринвуд, Х. Л. Барнс, Сборн. Справочник физических констант горных пород, М., 1969, стр. 359. ³ Дж. К. Кеннеди, У. Т. Холсер, Сборн. Справочник физических констант горных пород, М., 1969, стр. 345. ⁴ И. Г. Киссин, С. И. Пахомов, Геохимия, № 4 (1969). ⁵ В. И. Кицул, Сборн. Петрография метаморф. и изверж. пород Алданского щита, «Наука», 1964, стр. 5. ⁶ Д. С. Коржинский, Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов, Изд. АН СССР, 1957, стр. 184. ⁷ С. П. Кориковский, Сборн. Очерки физико-химической петрологии, т. 1, «Наука», 1969, стр. 106. ⁸ И. Корнидес, Тез. докл. IV Всесоюзн. симпозиума по геохимии стабильных изотопов, 1972, стр. 68. ⁹ Н. В. Котов, Экспериментальный гидротермальный метаморфизм некоторых минералов глин. Автореф. докторской диссертации, Л., 1973, стр. 45. ¹⁰ В. И. Лебедев, Ю. В. Нагайцев и др., Сборн. Минералогия и геохимия, в. 1, Л., 1964, стр. 131. ¹¹ В. И. Лебедев, Ю. В. Нагайцев, Тр. Всесоюзн. симпозиума: Обзорные карты и общие проблемы метаморфизма, т. 2, Новосибирск, 1972, стр. 178. ¹² А. А. Маракушев, Термодинамика метаморфической гидратации минералов, «Наука», 1968, стр. 200. ¹³ Ю. В. Нагайцев, В. И. Лебедев, Вестн. Ленингр. ун-в., № 12 (1968). ¹⁴ А. Б. Ронов, А. А. Мигдисов, Геохимия, № 4 (1970). ¹⁵ А. В. Сидоренко, О. И. Лунева, Сов. геол., № 6 (1972). ¹⁶ А. В. Сидоренко, Св. А. Сидоренко, ДАН, т. 192, № 1 (1970). ¹⁷ Н. Г. Судовиков, Региональный метаморфизм и некоторые вопросы петрологии, Л., 1964, стр. 550. ¹⁸ Н. Л. Добрецов, В. В. Ревердатто и др., Фации метаморфизма, 1970, стр. 432. ¹⁹ S. Takenouchi, G. C. Kennedy, Am. J. Sci., v. 263, № 5 (1965).