

УДК 551.251: 544.421.032.4

МЕТОД ОБРАТНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ТЕКСТУРНО-ОДНОРОДНЫХ ПОРОДАХ

И. И. Лиханов

Представлено академиком РАН В.В. Ревердатто 08.06.2018 г.

Поступило 17.09.2018 г.

Для получения кинетических параметров контролируемых диффузией минеральных реакций в текстурно-однородных породах предложен новый метод, основанный на сравнении модельных построений эволюции температурного поля с наблюдаемыми изменениями химического состава минералов в контактовом ореоле Харловского габбрового массива. Определены эффективная скорость минеральных реакций с участием биотита ($\sim 10^{-12} \text{ с}^{-1}$) и эффективный коэффициент диффузии ($5,29 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 475 \text{ }^\circ\text{C}$). Результаты теоретического моделирования согласуются с данными по скоростям реакций контактового метаморфизма и экспериментальными оценками коэффициентов диффузии по границам зёрен в минеральных агрегатах и сегрегациях при соответствующих PT -параметрах.

Ключевые слова: кинетика, эффективные скорости минеральных реакций и коэффициенты диффузии, текстурно-однородные породы, контактовый метаморфизм.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524884420-424>

Минеральные превращения, происходящие при метаморфизме, контролируются следующими кинетическими этапами: растворением зёрен ранних минералов, диффузионным массопереносом в межзерновой среде и зарождением новых фаз [1]. Оценка параметров массопереноса представляет собой сложную задачу, связанную с экспериментальными исследованиями [2]. Применительно к метаморфическим реакциям такие эксперименты выполнены в крайне незначительном количестве из-за огромных технических трудностей. Поэтому для изучения кинетических особенностей минеральных превращений были разработаны модельные подходы. Присутствие реликтовых фаз и продуктов реакций в зональных реакционных микротекстурах (симплектитах, келифитах, коронитах и др.) позволяет выполнить количественную реконструкцию процессов метаморфизма с использованием аппарата неравновесной термодинамики [3]. Применение этого метода для оценки параметров массопереноса в мелкозернистых, текстурно-однородных породах осложняется, так как реликты исходных фаз часто отсутствуют из-за полного завершения минеральных реакций. В этом случае о характере реакций можно судить только на основе смены взаимоисключающих парагенезисов до и после определённых изоград [4]. Ряд обобщённых характеристик массопереноса был

получен в этих работах при решении динамических задач с известной длительностью и PT -параметрами на основе геологических наблюдений текстур и структур пород, зональности в породах и минералах [1, 2].

Несмотря на прогресс в получении количественных характеристик массопереноса с использованием разработанных модельных подходов, ряд вопросов минеральных преобразований в текстурно-однородных породах остаётся пока нерешённым и требует дальнейших исследований. В этой связи была предпринята попытка разработать новый метод для определения кинетических параметров массопереноса в текстурно-однородных породах и сравнить результаты численного моделирования с экспериментальными данными по кинетике твердофазных превращений.

Этот подход базируется на сравнении модельных построений эволюции температур с наблюдаемыми изменениями химического состава минералов в породах. В качестве объекта исследования был выбран контактовый ореол Харловского массива в северо-западных предгорьях Горного Алтая (рис. 1) [5]. Массив имеет штокообразную “цилиндрическую” форму с радиусом ~ 1950 м и преимущественно сформирован габбро среднепалеозойского возраста. Вмещающие массив породы представлены песчано-сланцевыми кембрийскими отложениями горноалтайской серии, метаморфизованными в условиях фации зелёных сланцев. Роговиковый ореол, зафиксированный по изограде биотита, достигает ширины

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск*

*E-mail: likh@igm.nsc.ru

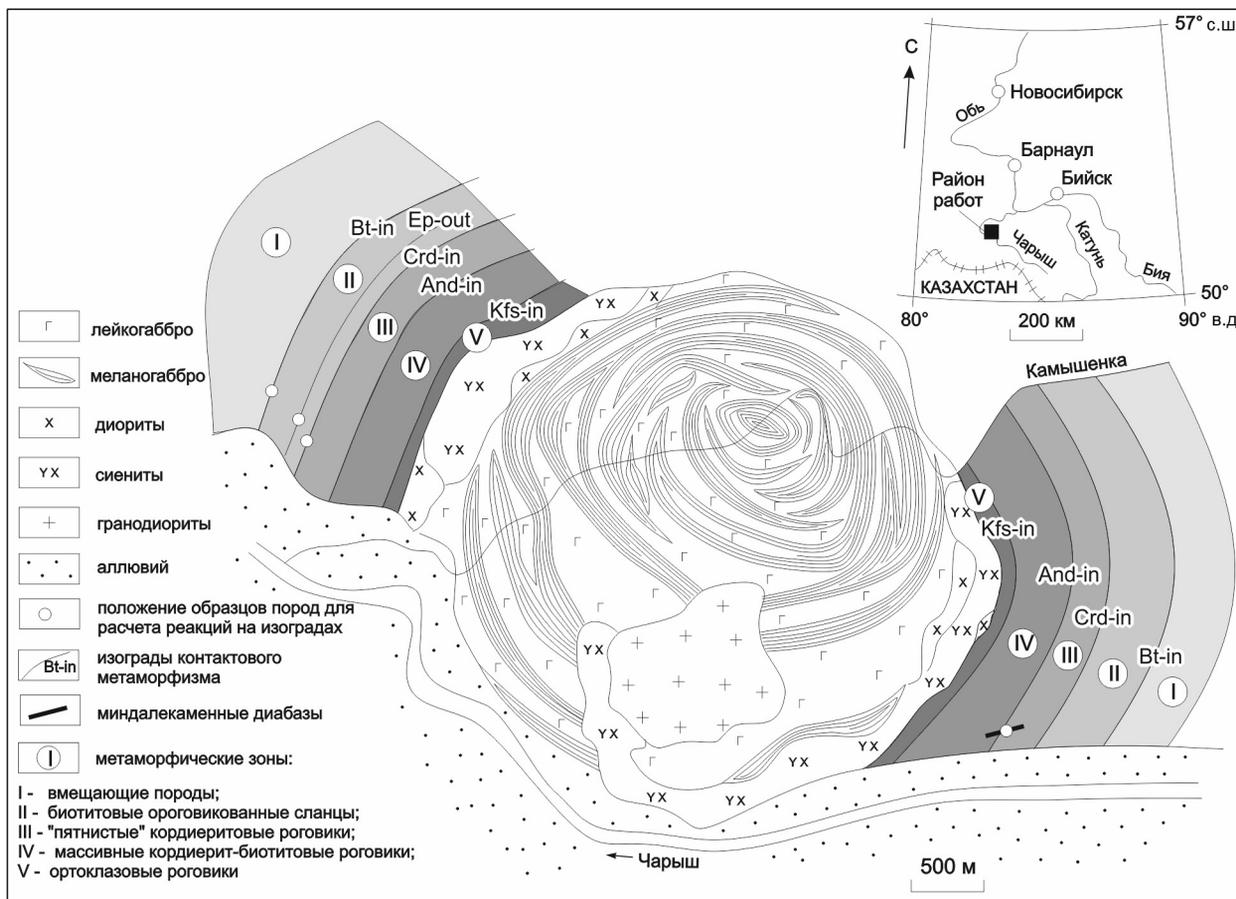


Рис. 1. Харловский габбровый массив и фрагменты западной и восточной частей контактового ореола.

1,2 км. По направлению от вмещающих пород к интрузивному контакту имеет место увеличение степени метаморфизма и наблюдается следующая смена минеральных парагенезисов: (I) $Chl+Ms+Pl+Qtz+Ilm+Ep+Mgt$ (вмещающие породы); (II) $Bt+Chl+Ms+Pl+Qtz+Mgt \pm Ep$ (биотитовые ороговикованные сланцы); (III) $Crd+Bt+Ms+Pl+Qtz+Mgt$ (“пятнистые” кордиеритовые роговики); (IV) $Crd+Bt+Pl+Qtz+And \pm Mgt$ (массивные кордиерит-биотитовые роговики); (V) $Crd+Bt+Pl+Kfs \pm And \pm Qtz \pm Mgt$ (ортоклазовые роговики); (VI) $Crd+Bt+Pl+Kfs+Sil+Spl \pm Mgt$ (бескварцевые обособления) (рис. 1).

По данным геотермобарометрии, температура регионального метаморфизма составляла 350–380 °С; контактовый метаморфизм осуществлялся в широком диапазоне температур 400–650 °С при $P = 0,5–1$ кбар [6].

Модельные построения базировались на предположении об экспоненциальной зависимости скорости метаморфических изменений от температуры. Для этого были выбраны минеральные реакции с участием биотита, так как биотит присутствует во

всех зонах контактового ореола, и увеличение содержания TiO_2 в нём хорошо коррелируется с расстоянием до интрузивного контакта (рис. 2а) и соответственно с ростом температуры [4]. После преобразований и соответствующего масштабирования концентрационный профиль содержания TiO_2 в биотите конвертировался в степень незавершённости реакции (СНР) – y (рис. 2б). Этот безразмерный параметр может быть проинтерпретирован как концентрация [7], и равен 1 для неизменённых пород (доинтрузивный этап) и 0 для пород, достигших равновесного состояния при PT -параметрах термального метаморфизма. Учитывая форму наблюдаемого профиля (рис. 2б) и зависимость скорости реакции от температуры, было предположено, что динамика образования биотита соответствовала реакции первого порядка:

$$\frac{dy(r,t)}{dt} = -y(r,t) \cdot k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT(r,t)}\right), \quad (1)$$

где E – энергия активации, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, k_0 – частотный фактор,

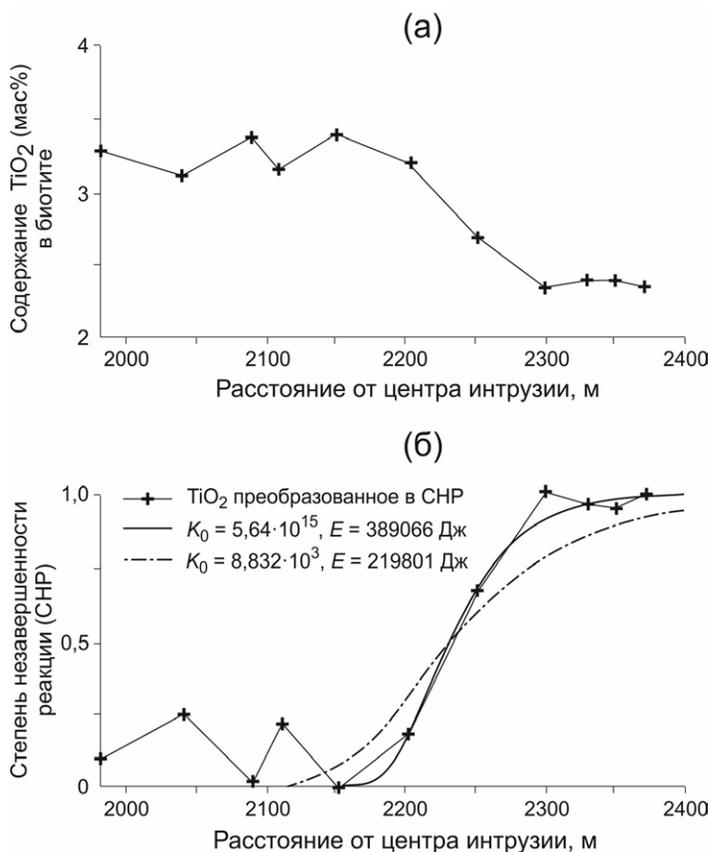


Рис. 2. (а) – Наблюдаемый концентрационный профиль содержания TiO_2 в биотите и (б) – вычисленные модельные профили с различными характеристиками E и k_0 .

t – время и r – расстояние. Этот подход применялся для описания зональности в минералах [7].

Температурная эволюция вокруг магматического тела цилиндрической формы получена решением системы дифференциальных уравнений кондуктивного теплопереноса с учётом теплопроводности и скрытой теплоты кристаллизации. Аналитические выражения для построения эволюции температурного поля приведены в работах [8, 9].

Для решения уравнения теплового баланса был использован метод конечных разностей Кранка–Николсона. Значения параметров, использованные при решении модели, показаны в табл. 1. На рис. 3а показаны температурные профили для различных времён для цилиндрического интрузивного тела радиусом 1950 м, свидетельствующие об относительно высоких температурах в приконтактной зоне на протяжении 150 000 лет.

Зная тепловые характеристики пород, геометрию интрузивного тела и конвертированный профиль изменения состава биотита, выраженный через степень незавершённости реакции, были определены кинетические параметры метаморфических реакций (E и k_0). Решение задачи осуществлено методом под-

бора, который сводился к варьированию E и k_0 с целью минимизации разницы между наблюдаемыми и вычисленными значениями СНР [10].

Для нахождения этого минимума был использован симплекс-метод [11]. На каждом шаге решалась прямая задача и производилось сравнение с наблюдаемым профилем изменений.

В силу существенной нелинейности уравнения (1) E и k_0 оказываются взаимно связанными, что делает обратную задачу неоднозначной. Получаемые решения обратной задачи являются эквивалентными вдоль линии: $k_0 \cdot \exp(-E/RT) = \text{const}$.

Существует бесконечный набор комбинаций (E и k_0), лежащий на указанной линии, который при подстановке в уравнение (1) будет давать результаты, близкие к наблюдаемому профилю TiO_2 . На рис. 2б приведены два возможных решения с существенно отличающимися параметрами. Невзирая на относительно большой разброс кинетических параметров, модельный профиль степени незавершённости реакции (y) совпадает с наблюдениями в пределах аналитических ошибок в определении TiO_2 и погрешности модельных расчётов, что не позволяет отдать предпочтение тому или иному решению. Однако,

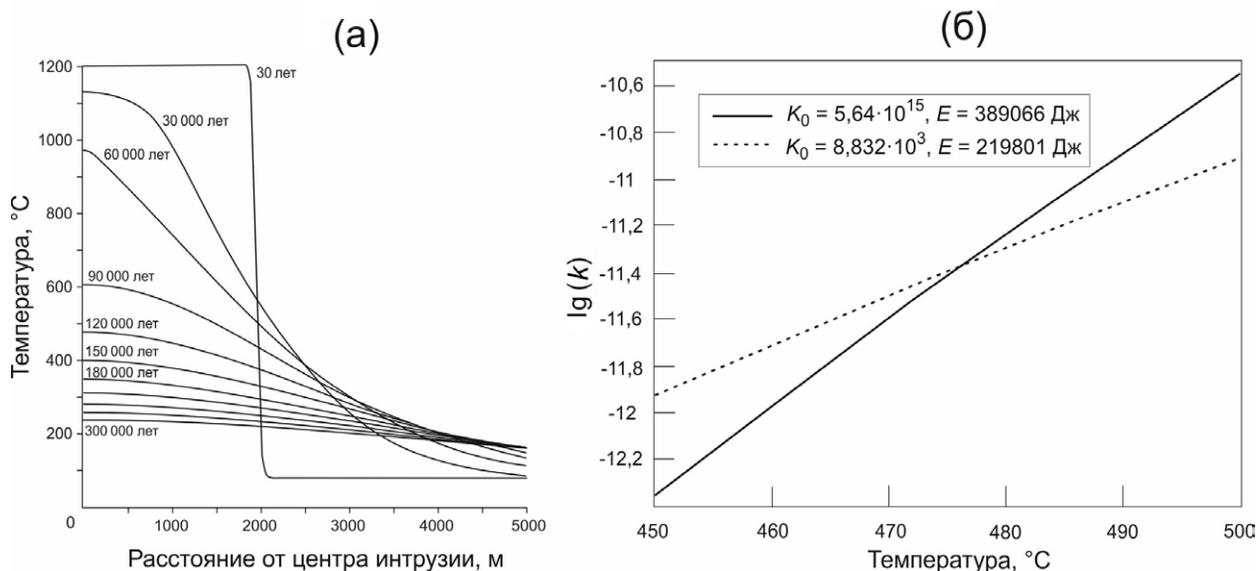


Рис. 3. (а) – температурные изохроны для остывающей базитовой интрузии цилиндрической формы с радиусом 1950 м и (б) – зависимость скорости реакции (k) от температуры для двух наборов рассчитанных кинетических параметров – E и k_0 .

используя теорему средних значений [12], вместо нахождения E и k_0 , мы можем определить скорость прохождения метаморфических преобразований в терминах эффективной скорости реакции. При этом эффективная скорость является фактором, контролирующим положение наклона в композиционных профилях. Различные комбинации E и k_0 приводят к различным наклонам и кривизне этих кривых.

Эффективная скорость выражается как:

$$k_{\text{eff}} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT^*}\right), \quad (2)$$

где T^* – эффективная температура.

Поскольку эффективная скорость одинакова для обоих наборов кинетических параметров, точка пересечения скоростей на рис. 3б определяет эффективную температуру, и соответственно скорость. Условием пересечения кривых является:

$$k_{0,1} \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{RT^*}\right) = k_{0,2} \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{RT^*}\right), \quad (3)$$

где дополнительный нижний индекс 1 или 2 определяет принадлежность к первому или второму набору параметров. Таким образом, эффективная температура рассчитывается по формуле:

$$T^* = \frac{E_2 - E_1}{R \cdot \ln\left(\frac{k_{0,2}}{k_{0,1}}\right)}. \quad (4)$$

Совпадение профилей с относительно большим разбросом кинетических параметров свидетельствует

о том, что реакции проходили при некоторой усреднённой температуре, равной $\sim 475^\circ\text{C}$ (рис. 3б). Для этой температуры все комбинации E и k_0 находятся в хорошем приближении с наблюдаемым профилем и располагаются на следующей линии:

$$k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT^*}\right) = 10^{-12}.$$

Таким образом, эффективная скорость метаморфических реакций с участием биотита в контактовом ореоле Харловского массива составляла $\sim 10^{-12} \text{ c}^{-1}$.

Необходимо отметить, что эти значения не являются точными величинами, поскольку температуры менялись во времени, а скорее служат температурными и скоростными реперами, показывающими при каких температурах и скоростях произошли наиболее существенные изменения в породах.

Эффективные коэффициенты диффузии были получены с использованием величин эффективной скорости реакции и масштабов массопереноса при условии, что транспорт вещества управляется диффузией. Этот параметр отражает, как быстро происходит перемещение значительного количества вещества. Ранее были оценены объёмы, в которых осуществлялись метаморфические реакции с участием биотита, равные $\sim 0,01 \text{ мм}^3$ [5]. В этом случае масштабы перераспределения вещества (радиус сферы полученного объёма) составляют $\sim 0,23 \text{ мм}$. Для того чтобы осуществился транспорт вещества в ходе метаморфической реакции на такое расстояние, эффективный коэффициент диффузии будет составлять $5,29 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{c}$ при $T = 475^\circ\text{C}$.

Полученные оценки эффективной скорости метаморфических реакций с участием биотита сопоставимы с данными по скорости продвижения фронта метаморфизма при образовании пятнистых и массивных роговиков в Харловском контактовом ореоле [13] и оценками скоростей реакций при контактовом метаморфизме, приведёнными в обзоре Э. Бакстера [2]. Представленные результаты теоретического моделирования согласуются с интервалом эффективных коэффициентов диффузии, оценённым с использованием модели диффузионного метасоматоза для текстурно-гетерогенных пород [1, 3, 14] и с экспериментальными данными по коэффициентам диффузии по границам зёрен в минеральных агрегатах при соответствующих *PT*-параметрах [15].

По всей видимости, в этих примерах система была закрыта для быстрого (порово-флюидного) диффузионного транспорта, и перераспределение вещества соответствовало закономерностям твердофазового переноса по границам зёрен. В рамках такого процесса представленный метод, по-видимому, является единственным инструментом для определения эффективных кинетических параметров в текстурно-гомогенных породах.

Источник финансирования. Исследования осуществлялись по госзаданию ИГМ СО РАН и при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 18–05–00152).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher G.W. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1978. V. 42. P. 1035–1050.
2. Baxter E.F. // *Geol. Soc. Spec. Publ.* 2003. V. 220. P. 183–202.
3. Joesten R., Fisher G. // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1988. V. 100. P. 714–732.
4. Ревердатто В.В., Лиханов И.И., Полянский О.П., Шеплев В.С., Колобов В.Ю. *Природа и модели метаморфизма*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. 331 с.
5. Likhanov I.I., Reverdatto V.V., Memmi I. // *Eur. J. Mineral.* 1994. V. 6. P. 133–144.
6. Likhanov I.I., Reverdatto V.V., Memmi I. // *Eur. J. Mineral.* 1995. V. 7. P. 379–389.
7. Bolton E.W., Lasaga A.C., Rye D.M. // *Amer. J. Sci.* 1999. V. 299. P. 1–68.
8. Лиханов И.И., Тен А.А. // *ДАН*. 1991. Т. 321. № 5. С. 1044–1048.
9. Лиханов И.И., Тен А.А., Ревердатто В.В., Соломчина Э.П. // *ДАН*. 1996. Т. 346. № 1. С. 91–94.
10. Likhanov I.I., Ten A.A., Reverdatto V.V., Ananiev V.A., Memmi I. // *Mineral. and Petrol.* 2001. V. 71. P. 51–65.
11. Nelder J.A., Mead R. // *Computer J.* 1965. V. 7. P. 308–313.
12. Bronshtein I.N., Semendyayev K.A. *Handbook of Mathematics*. В.: Verlag Harri Deutsch, 1979. 973 p.
13. Ревердатто В.В., Бабичев А.В., Лиханов И.И., Полянский О.П. // *ДАН*. 2018. Т. 480. № 4. С. 486–488.
14. Likhanov I.I. // *Geol. Soc. London Spec. Publ.* 2018. V. 478. P. 89–115.
15. Balashov V.N., Yardley B.W.D. // *Amer. J. Sci.* 1998. V. 298. P. 441–470.

MODELING METHOD FOR OBTAINING KINETIC PARAMETERS OF METAMORPHIC REACTIONS IN TEXTURE-HOMOGENEOUS ROCKS

I. I. Likhanov

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS V.V. Reverdatto June 8, 2018

Received September 17, 2018

A new approach for deriving kinetic parameters of diffusion-controlled metamorphic reactions is described. It is based on comparison of models of temperature field evolution near a cylindrical intrusion and observable chemical changes in minerals at the contact aureole of the Kharlovo massif. The calculations yielded estimates of the effective rates of metamorphic reactions ($\sim 10\text{--}12\text{ s}^{-1}$) and the effective diffusion coefficient ($5.29 \cdot 10^{-16}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ at $T = 475\text{ }^\circ\text{C}$). These values are consistent with experimentally and theoretically derived estimates of solid-state diffusion, including grain-boundary diffusion in mineral aggregates and segregations for the respective *PT*-parameters.

Keywords: kinetics, effective rates of mineral reactions and diffusion coefficients, texture-homogeneous rocks, contact metamorphism.