

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 047:552.16:541.124/127

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ Д.С. КОРЖИНСКОГО  
О ЛОКАЛЬНОМ РАВНОВЕСИИ МИНЕРАЛОВ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ  
(к 110-летию со дня рождения)

В.В. Ревердатто

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Д.С. Коржинский в 1950 г. высказал идею о локальном равновесии минералов при метаморфизме горных пород. В последующие годы Д. Фишер и Р. Джостен разработали реалистичную концепцию кинетики метаморфизма, которая учитывала диффузионный массоперенос в межзерновом флюиде, зависимость движения компонентов от величин их концентраций и градиентов химических потенциалов, реакции между минералами в породе при локальном равновесии с поровым флюидом, баланс химических компонентов и др. Эта концепция может быть названа моделью Коржинского—Фишера—Джостена. Модель, основываясь на информации о химическом составе минералов, свободной энергии фаз и текстурно-структурных особенностях пород, дает возможность приблизиться к оценке длительности метаморфических событий. Количественный расчет реакций в матрице метаморфических пород с учетом данных о распределении зерен в пространстве позволяет рассчитать перемещение и баланс химических компонентов. Было установлено, что баланс вещества (за исключением летучих компонентов) достигался в пределах объема от сотых долей куб. миллиметров до нескольких куб. сантиметров. Вероятно, этот объем может быть принят за минимальный (элементарный), где устанавливалось минеральное равновесие.

*Д.С. Коржинский, метаморфизм горных пород, равновесие минералов.*

LOCAL MINERAL EQUILIBRIUM IN METAMORPHISM: DEVELOPMENT OF D. KORZHINSKII'S IDEAS  
(on the 110th anniversary of D.S. Korzhinskii)

V.V. Reverdatto

In 1950, D. Korzhinskii hypothesized that minerals in metamorphic reactions can be in local equilibrium. Proceeding from this idea, G. Fisher and R. Joesten later developed a realistic model of metamorphism kinetics. The model included diffusive mass transport in intergranular fluid controlled by the concentrations of components and chemical potential gradients, local-equilibrium reactions between minerals and pore fluid, mass balance of components, etc. The Korzhinskii–Fisher–Joesten model can provide clues to the duration of metamorphic events as inferred from mineral chemistry, free energy of phases, and rock textures and structures. The respective modeling of metamorphic reactions, with regard to spatial distribution of mineral grains, has implications for the transport and balance of chemical components. The balance of components (except volatiles) is restricted to domains of hundredth fractions of a cubic millimeter to several cubic meters. This may be the minimum size of an elementary domain in which minerals are in local equilibrium.

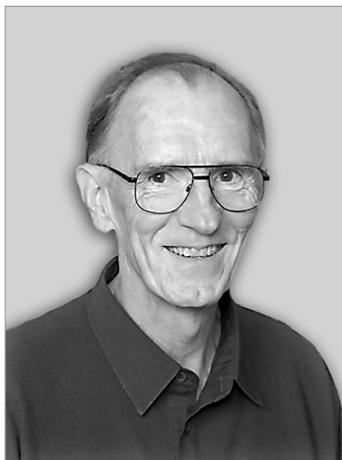
*D.S. Korzhinskii, metamorphism, local equilibrium of minerals*

В 1950 г. Дмитрий Сергеевич Коржинский впервые высказал идею о том, что метаморфизируемая толща горных пород, термодинамически неравновесная в целом, может быть равновесна в отдельном участке. Он отметил, что если процессы изменения температуры, давления, движения компонентов в растворе и других факторов состояния системы протекают медленнее, чем установление минерального равновесия, то в пределах «локальных» участков должны установиться равновесные соотношения [Коржинский, 1950]. Позже эти представления были распространены на каждый элементарный участок породы, равновесный с поровым раствором, т.е. было сформулировано понятие «мозаичное равновесие» [Коржинский, 1955]. Концепция о локальном равновесии Дмитрия Сергеевича Коржинского явилась выдающимся вкладом в кинетическую петрологию.



*Дмитрий Сергеевич  
Коржинский*

тику метаморфизма. В течение прошедших десятилетий она использовалась в моделях, направленных на определения масштабов массопереноса и скоростей реакций. Основными объектами исследований были реакционные структуры типа коронитов и минеральные превращения в матриксе пород. Разработанная Д.С. Коржинским модель диффузионной метасоматической зональности стала краеугольным камнем в объяснении образования коронитов [Коржинский, 1952, 1955, 1982]



Дугалд Кармайкл

В 1969 г. **Дугалд Кармайкл** впервые обратил внимание на то, что минеральные превращения на изоградах могут быть описаны как метаморфические реакции, сбалансированные по количеству участвующего вещества, за исключением летучих компонентов, и близкие к положению термодинамического равновесия. Реакционный механизм рассматривался Д. Кармайклом как сочетание локальных минеральных превращений, осуществляющихся одновременно, но разделенных в пространстве. При этом локальные системы обменивались компонентами друг с другом путем диффузии, что определяло объем суммарной реакции. Другими словами, общая метаморфическая реакция рассматривалась как сумма локальных катион-обменных метасоматических реакций. Фактически локальные системы «закрыты» по отдельным компонентам, в метапелитах — главным образом по алюминию, а суммарная реакция «закрыта» по всем компонентам, за исключением  $H_2O$ , что делает метаморфизм изохимическим для породы в целом [Carmichael, 1969].

В 1973—1978 гг. **Джордж Фишер** на основе термодинамики неравновесных процессов разработал изотермическо-изобарическую модель метаморфических реакций, контролируемых диффузией [Fisher, 1973, 1977, 1978]. Существенный вклад в эту модель с акцентом на зональные структуры типа коронитов, сделал **Раймонд Джостен** [Joesten, 1977, 1986]. Учитывая большую роль этих ученых в изучении кинетики метаморфизма, современная концепция минеральных превращений в метаморфизируемых породах может быть названа моделью Коржинского—Фишера—Джостена [Шеплев, 1998]. Эта модель основана на допущении о локальном термодинамическом равновесии, что позволяет использовать уравнение Гиббса—Дюгема вместе с уравнениями химических реакций и уравнениями диффузии типа Фика. Локальное равновесие между минералами является следствием низкой проницаемости пород, большой поверхности минеральных зерен, низкой и разной подвижности химических компонентов. Поскольку масса твердых фаз несравненно больше массы раствора и минеральная ассоциация в локальном объеме буферит состав межзернового флюида, имеет место низкая вариативность метаморфических пород. Для метаморфической зональности обычно принимается, что составы твердых фаз фиксированы и число минералов на единицу больше числа компонентов. Это ограничение выглядит несколько искусственным, но следующие из него упрощения важны и чрезвычайно удобны. Упрощения, заключающиеся в комбинировании (объединении) или исключении некоторых компонентов, приводят к тому, что для всех взаимодействующих фаз при формировании зональности может быть записана единственная общая реакция. Делается ряд других весьма существенных допущений. Предполагается, что в локальной системе фиксированы  $PT$ -параметры, число фаз и химических компонентов; диффузионные потоки компонентов зависят от их концентраций, они выражаются через градиенты химических потенциалов и пропорциональны стехиометрическим коэффициентам в реакциях; концентрации компонентов во флюиде не варьируют во времени и поэтому массоперенос осуществляется в квазистационарном режиме; все реакционные зоны образуются одновременно и развиваются автономно; на границах зон существует баланс компонентов; внутри зон реакции между флюидом и минералами отсутствуют и т.п. Несмотря на упомянутые допущения, модель дает возможность формально определить кинетические параметры многокомпонентных, многоминеральных реакций в зональных диффузионно-контролируемых структурах (типа корон). Зная химические составы и свободные энергии фаз, можно рассчитать последовательность одновременно растущих зон на контакте реагирующих минеральных ассоциа-



Джордж Фишер



Раймонд Джостен

ций, диффузионные потоки вещества в каждой зоне и реакции на границах зон. В результате оказывается возможным приблизительно предсказать длительность роста зональных структур, что является значительным достижением. На примере сегрегаций в метапелитах из Вастервика (Швеция), по данным Б. Лоберга [Loberg, 1963], Г. Фишеру удалось показать, что их рост происходил в течение ~50 тыс. лет. Эта оценка получена в предположении о сферической форме сегрегаций радиусом 0.5 см.

**Валентином Семеновичем Шеплевым** и его коллегами [Шеплев и др., 1991, 1992а,б; Кузнецова и др., 1992, 1994; Ashworth, Sheplev, 1997; Sheplev et al., 1998; Шеплев, 1998] получено аналитическое решение для модели Коржинского—Фишера—Джостена, произведен анализ образования возможных биметасоматических зональностей (корон) в системах  $\text{SiO}_2\text{—MgO—CaO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—NaCa}_2\text{O}_{5/2}$ ,  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—FeO—MgO—K}_2\text{O—Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—FeO—MgO—CaO—Na}_2\text{O}$  и др. При фиксированных величинах параметров эта модель допускает существование нескольких вариантов последовательностей зон в зональности. Однако из всех возможных последовательностей реализуется та, в которой скорость производства энтропии максимальна. Применение принципа максимального производства энтропии в модели позволяет вычислить состав, число, последовательность и мощности зон в зональности, скорость реакций на границах зон, потоки и градиенты потенциалов в каждой зоне. Этот принцип не противоречит принципу Пригожина о минимальной скорости производства энтропии, так как в первом случае сравниваются различные системы в квазистационарном состоянии, а во втором — стационарное состояние сравнивается с нестационарным.



Валентин Семенович  
Шеплев

Критерий максимального производства энтропии эффективно был использован при анализе роста экспериментально воспроизведенной биметасоматической зональности в системе  $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O—CO}_2$  [Шведенков и др., 2006]. Для трехкомпонентной системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$ , в которой возникают две новообразованные фазы и образуются одно- или двухминеральные зоны, теоретически возможны следующие варианты сочетаний [Шеплев и др., 1991; Ashworth, Sheplev, 1997; Sheplev et al., 1998]: кальцит || диопсид || форстерит || серпентин, кальцит || форстерит || диопсид + форстерит || серпентин, кальцит || диопсид + форстерит || серпентин, кальцит || диопсид + форстерит || форстерит || серпентин, кальцит || форстерит || диопсид || серпентин, кальцит || диопсид || диопсид + форстерит || серпентин, кальцит || диопсид + форстерит || диопсид || серпентин (двойная линия обозначает границу зоны). В 124-суточном эксперименте (при  $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$  и  $P = 200\text{ МПа}$ ) на контакте природного образца кальцита с серпентином были получены две зоны: диопсид и диопсид + форстерит. Из семи возможных последовательностей минеральных зон на контакте кальцита с серпентином критерий максимального производства энтропии отвечает только одна, и именно она получена экспериментально.

В ходе 25- и 40-суточного эксперимента с природным образцом породы на контакте между кварцем и доломитом ( $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 200\text{ МПа}$ ,  $X_{\text{CO}_2} = 0.5$ ) получена единственная зона диопсида. Это противоречит теоретическому предсказанию в рамках модели Коржинского—Фишера—Джостена. В системе  $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O—CO}_2$  при  $P$ - $T$ - $X_{\text{CO}_2}$ -параметрах, указанных выше, взаимодействие кварца и доломита должно сопровождаться формированием нескольких реакционных зон, содержащих в разных сочетаниях тальк, форстерит, тремолит, диопсид и кальцит [Кузнецова и др., 1992; Шеплев, 1998; Sheplev et al., 1998]. Насыщение флюида в отношении этих минералов, вероятно, не было достигнуто, что привело к вырождению соответствующих полей устойчивости минералов в зональности. Возможно, это было связано с недостаточной скоростью растворения кварца и доломита и пониженной скоростью диффузии растворенных веществ в условиях низкой проницаемости среды [Шведенков и др., 2006].

Ч. Фостер [Foster, 1977], используя модель Г. Фишера [Fisher, 1973], количественно рассчитал несколько локальных реакций в метапелитовых сланцах штата Мэн (США). Для расчетов использовался модалный состав основной массы и трех типов минеральных сегрегаций и химические составы всех минералов породы. Локальные реакции не были сбалансированы по всем химическим компонентам, т.е. не были изохимическими, поэтому при метаморфизме происходил обмен веществом между сегрегациями. Полный баланс по всем компонентам (за исключением  $\text{H}_2\text{O}$ ) достигался в объеме породы, который составлял ~1 см<sup>3</sup>. В дальнейшем исследовании такого рода получили развитие, что выразилось в работах П. Монгколтипа и Дж. Эшуорта [Mongkoltip, Ashworth, 1983], Т. Нишиямы [Nishiyama, 1983], Р. Джостена [Joesten, 1977, 1986], В.В. Ревердатто и В.Ю. Колобова [1987], Г. Фишера [Fisher, 1989], В.С. Шеплева и др. [1991, 1992б], Дж. Эшуорта и др. [Ashworth et al., 1998], Н.Н. Лиханова и В.В. Ревердатто [2002] и др. Использование электронного микроскопа с учетом информации о распределении зерен в пространстве сделало возможным рассчитывать перераспределение вещества в ходе сложных реакций на основе

реальных составов исходных минералов и продуктов их взаимодействия. Было установлено, что массоперенос при метаморфических реакциях, протекавших при низких и умеренных давлениях в метапелитах, происходил при сохранении баланса вещества (за исключением летучих компонентов) в пределах объемов от сотых долей куб. миллиметров до нескольких куб. сантиметров. По-видимому, размер таких минимальных (элементарных) объемов является функцией времени: чем больше длительность метаморфизма, тем больше объем, где достигался баланс вещества (минеральное равновесие).

В.С. Шеплев и др. [1990] разработали простую модель растворения и роста рассеянных минеральных зерен при метаморфизме. В ней допускается, что совокупность равномерно распределенных по объему породы связанных множественных межзерновых каналов, которые являются путями транспорта и взаимодействия вещества при метаморфизме, может моделироваться непрерывной неограниченной водной средой, если диффузионный массоперенос и реакции растворения и роста минералов в ней идут с очень низкими скоростями. Сделаны другие значительные упрощающие предположения: расстояния между зернами значительно больше их размера, скорости растворения минералов больше скорости диффузии, рост зерен происходит в квазистационарных условиях и др. По условию задачи предположено, что в водной среде содержится определенное число сферических минеральных зерен трех типов, имеющих составы  $A$ ,  $B$  и  $C$  и расположенных случайным образом. В начальный момент зерна  $A$  и  $B$  начинают растворяться, и растворенные компоненты радиально диффундируют по объему раствора. На поверхности зерна  $C$  с определенной скоростью протекает необратимая реакция  $a + b \rightarrow c$ . Требуется исследовать динамику роста зерна  $C$ .

Выражение для зависимости радиуса растворяющегося зерна записывается в виде алгебраического уравнения, содержащего эту зависимость неявно. Для радиуса растущего зерна получается дифференциальное уравнение первого порядка с аналитически выраженной правой частью. Система уравнений решается с учетом заданных скоростей диффузии компонентов, растворения и роста минеральных зерен, причем величины этих кинетических параметров существенно меньше, чем в свободном водном растворе. Решение для двух растворяющихся и одного растущего зерна может быть распространено на большее количество зерен. В одном из вариантов расчета растворяющиеся зерна  $A$  и  $B$  в количестве 20 ( $10A + 10B$ ) случайным образом размещались внутри куба со стороной 1 см, а зерно  $C$  — внутри куба со стороной 0.3 см; один куб находился внутри другого. Радиусы сферических зерен составляли десятые и сотые доли миллиметра. Расчеты повторялись с другим случайным расположением зерен всех типов, результаты усреднялись. В решении получен медленный рост зерна  $C$  из-за принятого по условию задачи большого расстояния до источников диффундирующего вещества (в десятки и сотни раз больше радиуса зерна). В частности, получено, что увеличение радиуса растущего зерна на 0.8 % происходит за ~2 тыс. лет. Представляется, что предложенная модель может быть применима для случаев взаимодействия разобщенных минеральных зерен, рассеянных в инертной среде. Примером может служить случай регионального низкотемпературного метаморфизма кремнистых доломитистых известняков в Альпах [Trommsdorff, 1966, 1972]. Рассеянные в инертной кальцитовой массе отдельные зерна доломита и кварца реагируют через флюид с образованием нового кальцита либо с тальком, либо с тремолитом в зависимости от доли  $H_2O$  и  $CO_2$ .

Принятое в модели В.С. Шеплева и др. [1990] упрощающее предположение о существенном превышении расстояний между зернами над их размерами устранить или ослабить весьма затруднительно. При малом расстоянии между зернами необходимо численно решать трехмерную задачу с весьма сложной геометрией. Поэтому в принятой модельной постановке корректные оценки длительности метаморфизма на основании информации об образовании и росте рассеянных минеральных зерен возможны лишь в немногих случаях. Отказ от предположения о неограниченности объема водного раствора означает потерю сферической симметрии. Однако при определенных условиях диффузия веществ от растворяющихся зерен  $A$  и  $B$  может быть ограничена пространством внутри куба, взятого за исходный. При этом число и расположение зерен  $A$  и  $B$  произвольное. Так, если к грани куба мысленно приставить новый куб, в котором зерна  $A$  и  $B$  расположены зеркально по отношению к исходному, то в силу симметрии перенос веществ через общую грань будет равен нулю, как если бы эта грань была непроницаема. Такие же рассуждения можно выполнить относительно другой грани исходного куба. Построенную одномерную последовательность кубов путем бесконечного числа зеркальных отражений можно расширить до двухмерной, а затем — до трехмерной. В итоге диффузия растворенных веществ ограничивается пространством внутри куба, взятого за исходный. Таким образом, ограничения, связанные с предположением о бесконечности объема раствора, могут быть ослаблены. При достаточно узких возможностях рассмотренной модели [Шеплев и др., 1990] она тем не менее представляет интерес, поскольку является примером «увязки» процессов растворения и роста минеральных зерен при метаморфизме в аналитической постановке. Этот подход отличается от того, что был использован в модели Коржинского—Фишера—Джостена с применением термодинамики неравновесных процессов.

Выше речь шла о закрытой системе (кроме летучих компонентов), где в модели изохимического метаморфизма массоперенос в малопроницаемых породах контролируется диффузией вещества в межзерновом флюиде. В текстурно-однородных, неполосчатых породах движение компонентов в общем случае неоднородно и разноориентированно, их перемещение происходит в направлениях градиентов химических потенциалов в зависимости от расположения растворяющихся (источников) и растущих («стоков» вещества) минеральных зерен. В открытой системе инфильтрационный метасоматоз должен описываться в рамках другой модели, где формирование минеральной зональности контролируется однонаправленным просачиванием внутрипорового флюида через проницаемые породы, в которых ширина межзернового пространства, по **Джону Уолсеру** и **Бернарду Вуду** [Walther, Wood, 1984], достигает или превышает сотни и тысячи ангстрем. Расчеты показывают, что при таком расстоянии между минеральными зернами возможен поток флюида с расходом более  $\sim 10^{-9}—10^{-11} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , если скорость течения составляет от нескольких метров до десятков метров в год (и более). При инфильтрационном метасоматозе массоперенос контролируется гидродинамическим градиентом. Уменьшение ширины межзерновых каналов до  $\sim 100—200 \text{ \AA}$  и менее приводит к невозможности просачивания (фильтрации) флюида, и преобладающим способом массопереноса становится диффузия растворенного вещества по меж- и внутризерновым флюидным пленкам, когда расход потока составляет  $10^{-11}—10^{-15} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Уменьшение ширины межзернового пространства еще в 10 раз, до  $\sim 10 \text{ \AA}$ , сокращает количество флюида в породе настолько, что становится невозможной диффузия вещества через флюид; в этом случае транспорт вещества контролируется диффузией по границам зерен (в том числе через деформированные кристаллические решетки у поверхностей зерен) с потоком вещества менее  $\sim 10^{-15} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .



*Джон Уолсер*

Г.П. Зарайский [2007] на основании экспериментальных данных, сопоставив скорости минералообразования при диффузии вещества через межзерновое (неподвижный) флюид и при фильтрации флюида, пришел к выводу, что инфильтрационный массоперенос становится эффективным при проницаемости пород более  $\sim 10^{-18} \text{ м}^2$ ; при меньшей проницаемости возможен только диффузионный массоперенос через флюид. Он заметил, что в природе инфильтрационный метасоматоз может распространяться на расстояния значительно большее, чем диффузионное замещение. Экспериментальное определение проницаемости для типичных нетрещиноватых массивных гранитов, диоритов, базальтов, гнейсов, амфиболитов, серпентинитов и др. укладывается в интервал от  $10^{-17}—10^{-18}$  до  $\sim 10^{-23} \text{ м}^2$  [Шмонов и др., 2002]. Д. Тёкотт и Г. Шуберт [Turcotte, Schubert, 1982] оценивали проницаемость типичного гранита величиной менее  $\sim 10^{-18} \text{ м}^2$ . В таких породах инфильтрационный массоперенос невозможен, если в них отсутствует трещиноватость.

Дж. Уолсер и Б. Вуд [Walther, Wood, 1984] считали, что преимущественно диффузионный транспорт кремния и магния контролируют общую скорость метаморфической реакции (в метапелитах). Недостаток или удаление флюида из пород (при развитии трещиноватости) тормозит метаморфические реакции, но ускоряет их в участках, где флюид концентрируется («канализируется»). Этот вывод был обоснован расчетами, сделанными на основе доступной информации по кинетике и модельных оценок



*Бернард Вуд*

скорости генерации флюида при нагревании (метаморфизме) пород. Диффузии по границам зерен с деформированной кристаллической решеткой отводилась заметная роль только при температурах выше  $\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ , когда толщина флюидных пленок между минеральными зернами не превышала  $\sim 10 \text{ \AA}$ , т.е. когда количество флюида в породе очень мало. Дж. Уолсер и Б. Вуд [Walther, Wood, 1984] отметили, что скорости зародышевания и растворения минералов не являются факторами, лимитирующими общую скорость метаморфической реакции. Они также показали, что увеличение доли  $\text{CO}_2$  в водном флюиде существенно снижает растворимость минералов и, следовательно, концентрацию компонентов в растворе.

К настоящему времени контролирующие факторы и особенности кинетики метаморфизма можно считать выявленными. Установлены различия в механизме массопереноса между изохимическим метаморфизмом и инфильтрационным метасоматозом. Хотя инфильтрационный массоперенос значительно более эффективен, чем перенос вещества при изохимическом метаморфизме, в обоих случаях преобразование пород развивается в направлении установления локального равновесия. Основываясь на этом, Д.С. Коржинский [1955, 1982] предложил модель образования мета-

соматической зональности. Он показал, что резко ограниченные минеральные зоны возникают в результате направленного массопереноса и одновременного изменения концентраций компонентов в растворе и породе вследствие химических реакций; при этом система в целом неравновесна. Массоперенос контролируется либо диффузией, либо фильтрацией.

Образование коронитов, о которых упоминалось выше, является случаем диффузионного биметасоматоза, т.е. результатом встречной диффузии разных химических компонентов в интервале не более нескольких сантиметров (чаще — первые миллиметры). На несколько большем расстоянии — от 6 до 15 см — происходил обмен веществом в архейских неоднородных породах при региональном метаморфизме [Лепезин, Хлестов, 2009]. Распределение химических элементов между взаимодействующими блоками разного минерального состава характеризуется типично диффузионными профилями параболического типа, которые возникли при метаморфизме на контакте изначально неравновесных пород. Этот случай взаимодействия тоже является диффузионным биметасоматозом. Ширина области взаимного обмена компонентами зависит от длительности и состава системы. По способу массопереноса такие образования могут считаться продуктом изохимического метаморфизма, поскольку химический состав породы в целом (в пределах образца) не изменялся. Инфильтрация флюида через такие породы должна была бы исказить существующие профили распределения компонентов, поскольку встречные диффузионные потоки вещества, управляемые градиентами химических потенциалов, деформировались бы течением раствора.

Модель метасоматической зональности Д.С. Коржинского [1955, 1982] получила развитие в трудах ряда авторов. Исчерпывающая характеристика современного состояния теоретических и экспериментальных исследований в рамках метасоматической зональности дана в обзорах Г.П. Зарайского [1989, 2007]. Численное моделирование диффузионной и инфильтрационной метасоматической зональности на основе принципа локального равновесия выполнено в работах Ю.И. Демина и др. [1979], Р. Флетчера и Р. Видаль [Fletcher, Vidale, 1975], Дж. Виа и др. [Weare et al., 1976], Дж. Франца и Х. Мао [Frantz, Mao, 1976, 1979], В.Н. Балашова и В.К. Худяева [1994] и др. С учетом современных взглядов, инфильтрационное метасоматическое замещение в условиях открытой системы предполагает движение границ зон в направлении потока флюида, квазистационарный массоперенос, постоянство температуры, давления и проницаемости пород, баланс вещества в метасоматических зонах и на их границах и др.; при моделировании учитываются концентрации компонентов в пороховом флюиде, скорость фильтрации, число, количество и скорости образования минералов, их константы равновесия с раствором и пр.

В.С. Голубев [1970, 1981] и В.С. Голубев и В.Н. Шарапов [1974] предложили модель метасоматоза, в которой минеральные превращения идут с любой скоростью, зависящей от константы скорости реакции и концентрации компонентов в растворе, а процесс замещения осуществляется в области, далекой от равновесия. Следствия, вытекающие из этой модели, не согласуются с геолого-петрографическими наблюдениями в отношении строения, свойств и особенностей развития метасоматической зональности [Жариков, 1971; Зарайский, 2007].

Модель, учитывающая как скорость химических реакций, так и локальное равновесие продуктов этих реакций разработана В.Н. Балашовым и Г.П. Зарайским [Балашов, 1985; Зарайский, Балашов, 1987; Зарайский и др., 1989; Зарайский, 2007]. Численные расчеты по этой модели подтверждаются экспериментально воспроизведенной метасоматической зональностью.

Значительный интерес представляет обнаруженное [Schechter et al., 1987] и исследованное на модельных примерах [Балашов, Лихтнер, 1991; Lichtner, Balashov, 1993] существование «вырожденных» метасоматических зон, исчезающих по ряду признаков. Этот вопрос в рамках математического моделирования изучался В.С. Шеплевым [1994] главным образом применительно к фильтрации раствора через полосчатую толщу пород. В модели предполагается движение растущих метасоматических зон в направлении потока флюида при условии локального равновесия, массоперенос в квазистационарном режиме, баланс вещества в зонах и на их границах, рост и растворение минералов внутри зон с учетом констант равновесия с раствором и др. С использованием теории сингулярно-возмущенных систем дифференциальных уравнений В.С. Шеплевым [1994, 1998] разработан алгоритм расчета модели инфильтрационно-го метасоматоза. Им построен параметрический портрет семейства инфильтрационных метасоматических колонок на границе доломит—кварц. В системе  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  предсказано существование 20 различных типов колонок (минеральных зональностей) и только в пяти из них отсутствуют вырожденные зоны.

В заключение необходимо отметить, что в данном обзоре сделан акцент на развитие концепции локального равновесия Дмитрия Сергеевича Коржинского преимущественно в связи с изохимическим метаморфизмом. Инфильтрационному метасоматозу уделено значительно меньше внимания, и он рассматривается в отношении массопереноса главным образом в сравнении с метаморфизмом.

Отмечая 110-летие со дня рождения академика Д.С. Коржинского, нужно констатировать, что за прошедшие годы достигнут значительный прогресс в изучении метаморфизма горных пород, контроли-

рующих факторов, особенностей и масштабов переноса вещества, характера и скоростей метаморфических реакций. С использованием представлений термодинамики неравновесных процессов разработана модель Коржинского—Фишера—Джостена, которая явилась выдающимся достижением не только в кинетике метаморфизма, но и в метаморфической петрологии в целом. Модель, основываясь на информации о минеральном составе, свободной энергии фаз и текстурно-структурных особенностях пород, дает возможность приблизиться к оценке длительности метаморфических событий. Количественный расчет реакций в метаморфических породах позволяет определить баланс по химическим компонентам и оценить объемы, в которых достигалось минеральное равновесие.

Работа выполнена в рамках проекта ОНЗ-8 РАН и поддержана грантом Президента РФ для ведущей научной школы НШ-258.2008.5

#### ЛИТЕРАТУРА

**Балашов В.Н.** О математическом описании одной модели метасоматической зональности с многокомпонентными минералами // Докл. АН СССР, 1985, т. 280, с. 746—750.

**Балашов В.Н., Лихтер П.Ч.** Исчезающие зоны в инфильтрационной метасоматической зональности // Докл. АН СССР, 1991, т. 321, с. 1242—1246.

**Балашов В.Н., Худяев В.С.** Численное моделирование инфильтрационной метасоматической зональности при локальном равновесии: программа EHS / Под ред. В.А. Жарикова, В.В. Федькина // Экспериментальные проблемы геологии. М., Наука, 1994, с. 456—468.

**Голубев В.С.** К общей теории динамики метасоматоза // Геология рудных месторождений, 1970, № 6, с. 92—102.

**Голубев В.С.** Динамика геохимических процессов. М., Недра, 1981, 208 с.

**Голубев В.С., Шарапов В.Н.** Динамика эндогенного рудообразования. М., Недра, 1974, 280 с.

**Демин Ю.И., Дмитриев В.И., Жариков В.А.** Математическая модель диффузионного метасоматоза с взаимодействием зон / Под ред. В.А. Жарикова, В.И. Фонарева, С.П. Кориковского // Проблемы физико-химической петрологии. Т. 2. М., Наука, 1979, с. 97—118.

**Жариков В.А.** О динамической теории метасоматоза // Геология рудных месторождений, 1971, № 5, с. 113—117.

**Зарайский Г.П.** Зональность и условия образования метасоматических пород. М., Наука, 1989, 342 с.

**Зарайский Г.П.** Эксперимент в решении проблем метасоматизма. М., ГЕОС, 2007, 135 с.

**Зарайский Г.П., Балашов В.Н.** Метасоматическая зональность: теория, эксперимент, расчеты / Под ред. В.А. Жарикова, В.В. Федькина // Очерки физико-химической петрологии. Вып. 14. М., Наука, 1987, с. 136—182.

**Зарайский Г.П., Балашов В.Н., Лебедева М.И.** Макрокинетическая модель метасоматической зональности // Геохимия, 1989, № 10, с. 1386—1395.

**Коржинский Д.С.** Факторы равновесия при метасоматозе // Изв. АН СССР, Сер. геол., 1950, № 3, с. 21—49.

**Коржинский Д.С.** Вывод уравнения простой диффузионной метасоматической зональности // Докл. АН СССР, 1952, т. 84, № 4, с. 761—764.

**Коржинский Д.С.** Очерк метасоматических процессов / Ред. А.Г. Бетехтин // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. 2-е изд. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 335—456.

**Коржинский Д.С.** Теория метасоматической зональности. М., Наука, 1982, 104 с.

**Кузнецова Р.П., Шеплев В.С., Колобов В.Ю.** Анализ роста зональных минеральных сегрегаций и получение характеристик массопереноса при метаморфизме. 4. Исследование системы  $\text{SiO}_2\text{—MgO—CaO}$  // Геология и геофизика, 1992 (9), с. 52—61.

**Кузнецова Р.П., Колобов В.Ю., Шеплев В.С.** Анализ роста зональных минеральных сегрегаций и получение характеристик массопереноса при метаморфизме. 5. Исследование системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—FeO—MgO—K}_2\text{O—(Na}_2\text{O)}$  // Геология и геофизика, 1994, т. 35 (10), с. 105—115.

**Лепезин Г.Г., Хлестов В.В.** Массоперенос на контакте высокоглиноземистых метапелитов и metabазитов (на примере высокотемпературного Шарыжалгайского комплекса, Восточные Саяны) // Геохимия, 2009, № 3, с. 259—274.

**Лиханов И.И., Ревердатто В.В.** Массоперенос при замещении андалузита кианитом в глинозисто-железистых метапелитах Енисейского кряжа // Петрология, 2002, т. 10, № 5, с. 543—560.

**Ревердатто В.В., Колобов В.Ю.** Массоперенос при метаморфизме // Геология и геофизика, 1987 (3), с. 3—12.

**Шведенков Г.Ю., Ревердатто В.В., Бульбак Т.А., Брыксина Н.А.** Биметасоматическая диффузионная зональность в системе  $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O—CO}_2$ : эксперименты с использованием природных образцов // *Петрология*, 2006, т. 14, № 5, с. 548—560.

**Шеплев В.С.** Параметрический портрет инфильтрационной метасоматической колонки // *Докл. РАН*, 1994, т. 338, № 1, с. 81—84.

**Шеплев В.С.** Математическое моделирование химической зональности в метаморфических реакционных структурах горных пород: Дис. в виде науч. доклада ... д. хим. н. Новосибирск, НИЦ ОИГТМ СО РАН, 1998, 80 с.

**Шеплев В.С., Корнеева Л.В., Ревердатто В.В.** Простая модель растворения и роста рассеянных минеральных зерен при метаморфизме // *Геохимия*, 1990, № 7, с. 954—961.

**Шеплев В.С., Колобов В.Ю., Кузнецова Р.П., Ревердатто В.В.** Анализ роста зональных минеральных сегрегаций и получение характеристик массопереноса при метаморфизме. 1. Теоретическая модель в стационарном приближении // *Геология и геофизика*, 1991 (12), с. 3—16.

**Шеплев В.С., Кузнецова Р.П., Колобов В.Ю.** Анализ роста зональных минеральных сегрегаций и получение характеристик массопереноса при метаморфизме. 2. Исследование системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—NaCa}_2\text{O}_{5/2}$  // *Геология и геофизика*, 1992а (2), с. 84—93.

**Шеплев В.С., Кузнецова Р.П., Колобов В.Ю.** Анализ роста зональных минеральных сегрегаций и получение характеристик массопереноса при метаморфизме. 3. Модель стационарной диффузии // *Геология и геофизика*, 1992б (6), с. 49—57.

**Шмонов В.М., Витовтова В.М., Жариков А.В.** Флюидная проницаемость пород земной коры. М., Научный мир, 2002, 217 с.

**Ashworth J.R., Sheplev V.S.** Diffusion modeling of metamorphic layered coronas with stability criterion and consideration of affinity // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, p. 3671—3689.

**Ashworth J.R., Sheplev V.S., Bryxina N.A., Kolobov V.Yu., Reverdatto V.V.** Diffusion-controlled corona reaction and overstepping of equilibrium in a garnet granulite, Yenisey ridge, Siberia // *J. Metam. Geol.*, 1998, v. 16, p. 231—246.

**Carmichael D.M.** On the mechanism of prograde metamorphic reactions in quartz-bearing pelitic rocks // *Contr. Miner. Petrol.*, 1969, v. 20, p. 244—267.

**Fisher G.W.** Nonequilibrium thermodynamics as a model for diffusion-controlled metamorphic processes // *Amer. J. Sci.*, 1973, v. 273, p. 897—924.

**Fisher G.W.** Nonequilibrium thermodynamics in metamorphism / Ed. D.G. Fraser // *Thermodynamics in geology. NATO advance. Study instit. Ser. C*, v. 30. Dordrecht, D. Reidel Publ. Co., 1977, p. 381—403.

**Fisher G.W.** Rate laws in metamorphism // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, v. 42, p. 1035—1050.

**Fisher G.W.** Matrix analysis of metamorphic mineral assemblages and reactions // *Contr. Miner. Petrol.*, 1989, v. 102, p. 69—77.

**Fletcher R.C., Vidale R.J.** A finite-difference model for diffusion and combined diffusion-infiltration metasomatism in a multicomponent system // *Annual report of the Director, Geophys. Lab., Carnegie Inst. Washington*, 1975, Year book 74, p. 424—428.

**Foster C.T.** Mass transfer in sillimanite-bearing pelitic schists near Rangeley, Maine // *Amer. Miner.*, 1977, v. 62, p. 727—746.

**Frantz J.D., Mao H.K.** Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion: 1. A theoretical model for monomineralic reaction zone sequences // *Amer. J. Sci.*, 1976, v. 276, p. 817—840.

**Frantz J.D., Mao H.K.** Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion: 2. Prediction of multimineralic zone sequences // *Amer. J. Sci.*, 1979, v. 279, p. 302—323.

**Joesten R.** Evolution of mineral assemblage zoning in diffusion metasomatism // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, v. 41, p. 649—670.

**Joesten R.** The role of magmatic reaction, diffusion and annealing in the evolution of coronitic microstructure in troctolitic gabbro from Risør, Norway // *Miner. Mag.*, 1986, v. 50, № 357, p. 441—467.

**Lichtner P.C., Balashov V.N.** Metasomatic zoning: appearance of ghost zones in the limit of pure advective mass transport // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, v. 57, p. 369—387.

**Loberg B.** The formation of a flecky gneiss and similar phenomena in relation to the migmatite and vein gneiss problem // *Geol. Fören. Stockholm Förh.*, 1963, v. 85, p. 3—109.

**Mongkoltip P., Ashworth J.R.** Quantitative estimation of an open-system symplectite-forming reaction: restricted diffusion of aluminum and silicon in coronas around olivine // *J. Petrol.*, 1983, v. 24, p. 635—661.

**Nishiyama T.** Steady diffusion model for olivine-plagioclase corona growth // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, v. 47, p. 283—294.

**Schechter R.S., Bryant S.L., Lake L.W.** Isotherm-free chromatography propagation of precipitation / dissolution waves // *Chem. Engin. Com.*, 1987, v. 58, p. 853—876.

**Sheplev V.S., Kolobov V.Yu., Kuznetsova R.P.** Analysis of growth of zoned mineral associations / Ed. J.L. Bowman // Theophrastus' contr. Advan. studies in geol. V. 2. Athens, Theophrastus Publ. and Propriet. Co., S.A. (Ltd), 1998, p. 223—247.

**Trommsdorff V.** Progressive Metamorphose kieseliger Karbonatgesteine in den Zentralalpen zwischen Bernina und Simplon // Schweizerische Miner. und Petrogr. Mitteilungen. 1966, B. 46, H. 2, s. 431—460.

**Trommsdorff V.** Change in T-X during metamorphism of siliceous dolomitic rocks of the Central Alps // Schweizerische Miner. und Petrogr. Mitteilungen. 1972, B. 52, H. 3, s. 567—571.

**Turcotte D.L., Schubert G.** Geodynamics. Applications of continuum physics to geological problems. New York, J. Wiley & Sons, Inc., 1982, 450 p.

**Walther J.V., Wood B.J.** Rate and mechanism in prograde metamorphism // Contr. Miner. Petrol., 1984, v. 88, p. 246—259.

**Weare J.H., Stephens J.K., Eugster H.P.** Diffusion metasomatism and mineral reaction zones: general principles and application to feldspar alteration // Amer. J. Sci., 1976, v. 276, p. 767—816.

*Рекомендована к печати 14 августа 2009 г.  
В.С. Шацким*

*Поступила в редакцию  
3 июня 2009 г.*