

Современные достижения в термо- и барометрии пород

Балтыбаев Ш. К.  ^{1,2}

¹ *Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, shauket@mail.ru*

² *Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург*

Аннотация. В работе представлен историко-методологический обзор развития подходов к оценке термодинамических условий (*PT*-параметров) образования горных пород и минералов. Прослеживается эволюция методов от первых наблюдений за появлением «индекс-минералов» (XIX в.) и концепции метаморфических фаций (начало XX в.) до современных термодинамических расчетов. Во второй половине XX в. широкое распространение получили петрогенетические сетки и эмпирические минеральные термометры и барометры, основанные на анализе составов сосуществующих минералов. Подчеркивается значительный прогресс, связанный с внедрением термодинамических баз данных и компьютерного моделирования, что позволило перейти от использования единичных уравнений к мультиравновесной термобарометрии и расчету фазовых диаграмм (псевдосечений). В статье кратко обсуждаются достоинства и недостатки различных методов, включая проблемы оценки химического равновесия и учета влияния летучих компонентов. Особое внимание уделено новейшим гибридным подходам и инверсионным алгоритмам, которые минимизируют энергию Гиббса системы и позволяют получать наиболее достоверные оценки *PT*-параметров минералообразования даже при неполной исходной информации.

Ключевые слова: термобарометрия, термодинамика, методы, расчеты, энергия Гиббса, минералы.

Recent advances in thermo- and barometry of rocks

Baltybaev Sh. K.  ^{1,2}

¹ *Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, shauket@mail.ru*

² *Saint-Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, St. Petersburg*

Abstract. This paper presents a historical and methodological review of the development of approaches to assessing the thermodynamic conditions (*PT*-parameters) of rock and mineral formation. It traces the evolution of these methods from the first observations on «index-minerals» (19th century) and the concept of metamorphic facies (early 20th century) to modern thermodynamic calculations. In the second half of the 20th century, petrogenetic grids and empirical mineral thermometers and barometers based on the analysis of the compositions of coexisting minerals became widespread. The significant progress associated with the introduction of thermodynamic databases and computer modeling is emphasized, which allowed for a transition from the use of single equations to multi-equilibrium thermobarometry and the calculation of phase diagrams (pseudosections). The article briefly discusses the advantages and disadvantages of various methods, including the problems of assessing chemical equilibrium and accounting for the influence of volatile components. Particular attention is paid to the latest hybrid approaches and inversion algorithms that minimize the Gibbs energy of the system and allow obtaining the most reliable estimates of *PT*-parameters based even on incomplete initial information.

Keywords: thermobarometry, thermodynamics, methods, calculations, Gibbs energy, minerals.

Для оценки *PT*-параметров образования пород и минералов традиционно используются парагенетические соотношения и/или составы сосуществующих минералов (Spearg, 1993 и др.). К первым работам, устанавливающим связь между конкретным минеральным видом и температурной его образования, можно отнести подход Г. Баррроу, который еще в XIX в., изучая один из метаморфических комплексов в Шотландии выделил шесть температурных зон (Barrow, 1893) по появлению в них определенных минералов, впоследствии получивших название «индекс-минералов».

В начале XX в. сформировалась концепция метаморфических фаций (Eskola, 1915; 1920). В рамках этой концепции уже интерпретировалась связь между минеральными парагенезисами и *PT*-областью их устойчивости, т. е. в этом случае с изменением внешних условий сопоставлялись

не наблюдаемые единичные минеральные виды, а минеральные парагенезисы, что повышало достоверность выводов. При этом нередко применялись откалиброванные на основе диаграмм фазовых равновесий (в т. ч. по данным экспериментов) критические минеральные парагенезисы (Bowen, 1913; 1915; Kracek et al., 1929; Goldschmidt, 1937; Schairer, Bowen, 1938 и др.).

Во второй половине XX в. широкое развитие получило построение «петрогенетических секто», позволяющих в первом приближении судить о PT -параметрах формирования метаморфических минеральных парагенезисов в «метапелитах» и «метабазитах» (Ревердатто, 1970; Добрецов и др., 1972; Глебовицкий, 1977; Кориковский, 1979; Маракушев, 1985; Holdaway, 1971; Spear, Cheney, 1989 и др.). Одновременно с этим, благодаря широкому внедрению в практику исследований микроаналитических методов, позволяющих получить локальные химические составы минералов, стали развиваться методы оценки температур и давлений по смене составов сосуществующих минералов при изменениях PT -параметров среды минералообразования (Перчук, Рябчиков, 1976; Fisher, 1973; Presnall, 1995 и др.).

На ранних этапах применения этого подхода, разработка уравнений зависимости: $f(P, T) = X$ (*составы минералов*) для различных минеральных термометров и барометров представляла собой аппроксимацию массива данных составов минералов, соответствующих разным P и T , известным по природным наблюдениям или результатам экспериментов. К концу XX в., с появлением термодинамических баз данных для чистых фаз, твердых растворов и флюидов (Burnham et al., 1969; Helgeson, 1978; Brady, Stout, 1980; Holland, Powell, 1985; 1988; Berman, 1991 и др.), ранее разработанные эмпирические минеральные термометры и барометры получили «второе рождение», благодаря перекалибровке большинства из них с применением термодинамического аппарата.

На сегодняшний день (би)минеральные термометры и барометры остаются широко востребованными инструментами в практике термобарометрии магматических и метаморфических процессов. Однако существенным ограничением в их применении стало отсутствие в этих методах «классической термобарометрии» критериев оценки химического равновесия у используемых минеральных пар. А поскольку в природных образцах горных пород весьма обычны вариации составов минералов (даже в пределах шлифа площадью 1–2 см²), возникает определенный произвол с выбором «парных составов» минералов для расчета по ним величин P и T . Субъективный выбор таких составов минералов приводит к большому разбросу расчетных значений P и T , что часто вызывает трудности при интерпретации полученных данных.

Большим прогрессом в решении вышеназванной проблемы стало одновременное применение не единственного расчетного уравнения для какой-то конкретной минеральной пары (т.е. реакции с их участием), а целой системы таких уравнений, с использованием составов нескольких сосуществующих в породе минералов. Такой подход, в силу громоздкости расчетов, стал широко использоваться только с появлением персональных компьютеров и программ для решения подобных задач: TWEEQU (Berman, 1991), INVEQ (Gordon, 1992), *avPT-THERMOCALC* (Holland, Powell, 1988).

Но и этот метод, называемый методом «мультиравновесной термобарометрии» или «пучковых диаграмм», оказался не лишенным недостатков, главным из которых было отсутствие термодинамического контроля совпадения полученных значений P и T с PT -областью устойчивого существования парагенезиса, включающего все используемые для PT -оценок минералы. И это несмотря на то, что одновременно с развитием метода «мультиравновесной термобарометрии» активно развивались компьютерные программы, позволяющие рассчитать фазовые диаграммы и минеральные равновесия в координатах P - T , P - X , T - X , X - X и т. п. (THERIAK-DOMINO, GIBBS, PERPLE_X, THERMOCALC, THERMO-CALC, GEOPS, MAGEMIN; de Capitani, Brown, 1987; Spear, Menard, 1989; Connolly, 1990; Holland, Powell, 1998; Royal Institute of Technology in Stockholm; Xiang, Connolly, 2021; Riel et al., 2024).

Алгоритмы программ для расчета фазовых диаграмм ориентированы на поиск минимума энергии Гиббса для заданной химической системы в условиях меняющихся PTX -параметров среды минералообразования. Преимущество такого подхода состоит в том, что он опирается не на химические составы тех или иных минералов, которые согласно принципам минеральной термобаро-

метрии, должны обязательно находиться в равновесии в определенный момент времени, а использует принцип локального равновесия в том или ином объеме породы, как правило, между интересующими исследователя минералами (Коржинский, 1950, Thompson, 1969). Из последнего предположения следует, что внутри отдельных участков (объемов) конкретных штUFFов допустимы вариации химических составов одних и тех же минеральных видов (вызванные разными причинами), но достижение локального равновесия, подтвержденное расчетом энергии Гиббса для данного объема вещества, позволяет оценить значения температуры и давления при образовании минеральных парагенезисов.

В последние годы стали совершенствоваться прикладные компьютерные программы, позволяющие сочетать расчет минимума энергии Гиббса для локальных («эффективных») объемов породы и учет особенностей изменения химического состава минералов в этих объемах пород: BINGO-ANTIDOTE, LINAFORMA, INTERSECT, AVPT+ (Duesterhoeft, Lanari, 2020; Mackay-Champion, Cawood, 2024; Nerone et al., 2025; Green, Powell, 2025). В этих моделях предполагается, что валовый (или «эффективный валовый») состав породы, определяет минеральный парагенезис, для которого предсказывается минимум свободной энергии Гиббса, функционально зависимой от давления и температуры. *PT*-условия равновесия минерального парагенезиса принимаются соответствующие условиям расчета как прямой задачи (состав \rightarrow *PT*), так и обратной (*PT* \rightarrow состав), когда расчетная модель наиболее близка к наблюдаемому набору минералов в рассматриваемом объеме породы. Такой подход к геотермобарометрии в некотором смысле представляет собой гибрид двух устоявшихся методов: термобарометрии с множественными реакциями и моделирования псевдосечений с построением фазовых диаграмм.

Но и такие, весьма улучшенные методические подходы оценки *PT*-параметров минералообразования, с возможностью «внутренней» верификации результата, не до конца удовлетворяют исследователей. Причина этого в том, что предложенные подходы не учитывают, например, такие параметры, влияющие на *PT*-оценки и минеральные парагенезисы, как: 1) вариации величины фугитивности кислорода, серы и любых других летучих компонентов, 2) вариации содержания воды и углекислоты в метаморфической или магматической системе, 3) аналитические ошибки определения составов минералов, 4) погрешности в определении термодинамических параметров фаз в используемых базах данных. К сложностям при выполнении термобарометрии на основе вышеуказанных методов приводит также неполнота сведений о минеральных парагенезисах, особенно в случае полистадийных преобразований породы, и необходимость учета изменения состава породы и минералов при метасоматических процессах.

Почти всех вышеперечисленных недостатков лишен новейший метод оценки *PT*-параметров минералообразования, основанный также на минимизации энергии Гиббса системы и использующий алгоритм «инверсной» термобарометрии с итерационным приближением к оптимальному решению. Такой алгоритм ориентирован на нахождение наилучшего соответствия между наблюдениями и термодинамической моделью этих наблюдений, предсказанной методом минимизации свободной энергии в зависимости от неизвестных параметров (т. е. параметров инверсии). Первая реализация описываемого подхода с использованием байесовского алгоритма оптимизации была предложена в виде модуля «Optimisation Algorithm» (Khan et al., 2021) к математическому пакету Matlab, который впоследствии получил развитие в виде дополнения MC_fit в пакете программ семейства PERPLE_X (Connolly, 1990–2026, <https://www.perplex.ethz.ch>). Стратегия работы MC_fit при решении термобарометрических задач связана с алгоритмом оптимизации Нелдера-Мида (Nelder, Mead, 1965), исходя из начального предположения о параметрах инверсии и функции, количественно определяющей невязку между наблюдаемой и предсказанной минералогией, с итеративной коррекцией параметров инверсии для минимизации невязки.

На сегодняшний день MC_fit – это один из наиболее гибких и мощных инструментов, позволяющий оценить *PT*-параметры минералообразования при неполной информации о геохимических параметрах среды и не требующий обязательных знаний о валовом составе системы. В силу новизны и практического отсутствия публикаций по предложенному алгоритму, за этим методом еще

не закрепилось общепринятое название, возможно, наиболее близко выражает суть этого метода «инверсно-итерационная» или «гибридная» термобарометрия («ИИТБ», «ГТБ»).

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГГД РАН № FMUW-2026-0006.

Литература

1. Глебовицкий В. А. Минеральные фации как критерии оценки РТ-параметров при метаморфизме // Термо- и барометрия метаморфических пород. Л. Изд-во: Наука, 1977. 207 с. С. 5–39.
2. Добрецов Н. Л., Соболев В. С., Хлестов В. В., Соболев Н. В., Хлестов В. В. Фации регионального метаморфизма умеренных давлений. Изд-во: Наука, 1972. 432 с.
3. Коржинский Д. С. Факторы равновесия при метасоматозе // Известия АН СССР. Серия: Геология, 1950. № 3. С. 21–49.
4. Кориковский С. П. Фации метаморфизма метапелитов. М. Изд-во: Наука, 1979. 269 с.
5. Маракушев А. А. Минеральные фации метаморфических пород // Доклады АН СССР. 1985. Т. 282, № 5. С. 1230–1233.
6. Перчук Л. Л., Рябчиков И. Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М. Изд-во: Недра, 1976. 287 с.
7. Ревердатто В. В. Фации контактового метаморфизма. М. Изд-во: Недра, 1970. 272 с.
8. Barrow G. On an intrusion of muscovite-biotite gneiss in the southeast Highlands of Scotland and its accompanying metamorphism // Quarterly Journal of the Geological Society of London. 1893. V. 19. P. 33–58.
9. Berman R. G. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications // Canad. Mineral. 1991. V. 32. P. 833–855.
10. Bowen N. L. The crystallization of haplobasaltic, haplodioritic, and related magmas // American Journal of Science. 1915. V. 40. P. 161–185.
11. Bowen N. L. The melting phenomena of the plagioclase feldspars // American Journal of Science. 1913. V. 35. P. 577–599.
12. Brady J. B., Stout J. H. Normalizations of thermodynamic properties and some implications for graphical and analytical problems in petrology // American Journal of Science. 1980. V. 280. P. 173–189.
13. Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F. Thermodynamic Properties of Water to 1,000° C and 10,000 Bars // Geological Society of America Special Paper. 1969. V. 132. 96 p.
14. Connolly J. A. Multivariable phase-diagrams – an algorithm based on generalized thermodynamics // American Journal of Science. 1990. V. 290. P. 666–718.
15. de Capitani C., Brown T. The computation of chemical equilibrium in complex system containing non ideal solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. P. 2639–2652.
16. Duesterhoeft E., Lanari P. Iterative thermodynamic modelling—Part 1: a theoretical scoring technique and a computer program (Bingo Antidote) // Journal of Metamorphic Geology. 2020. V. 38. P. 527–551. 10.1111/jmg.12538.
17. Eskola P. On the Relations between the chemical and mineralogical composition in the metamorphic rocks of the Orijärvi Region // Bulletin de la Commission Géologique de Finland. 1915. V. 44. 145 p.
18. Eskola P. The mineral facies of rocks // Norsk Geologisk Tidsskrift. 1920. V. 6. P. 143–194.
19. Fisher G. W. Nonequilibrium thermodynamics as a model for diffusion-controlled metamorphic processes // American Journal of Science. 1973. V. 273. P. 897–924.
20. Goldschmidt V. M. The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th // Journal of the Chemical Society. 1937. P. 655–673.
21. Gordon T. M. Generalized thermobarometry: solution of the inverse chemical equilibrium problem using data for individual species // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1992. V. 56. P. 1793–1800.
22. Green E., Powell R. A new method in geothermobarometry: avPT+ // Submitted to Journal of Metamorphic Geology. 2025.
23. Holdaway M. J. Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram // American Journal of Science. 1971. V. 271. P. 97–131.
24. Holland T. J. B., Powell R. An internally-consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest // Journal of Metamorphic Geology. 1988. V. 8. P. 89–124.
25. Holland T. J. B., Powell R. An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: 2. Data and results // Journal of Metamorphic Geology. 1985. V. 3. P. 343–370.
26. Khan D., Liebske C., Connolly J.A.D. An algorithm for thermodynamic parameter optimization: application to the Martian mantle // GGG. 2021. V. 22. DOI:10.1029/2020GC009399.

27. Kracek F. C., Bowen N. L., Morey G. W. The system potassium metasilicate-silica // *Journal of Physical Chemistry*. 1929. V. 33. P. 1857–1879.
28. Mackay-Champion T., Cawood I. LinaForma [Computer software] <https://doi.org/10.5281/zenodo.11110441>.
29. Nelder J. A., Mead R. A simplex method for function minimization // *The Computer Journal*. 1965. V. 7(4). P. 308–313. <https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308>.
30. Nerone S., Lanari O., Dominguez H., Forshaw J. B., Groppo G., Rolfo F. IntersecT: a Python script for quantitative isopleth thermobarometry of equilibrium and disequilibrium systems // *Computers & Geosciences*. 2025. doi.org/10.1016/j.cageo.2025.105949.
31. Presnall D. C. Phase Diagrams of Earth-Forming Minerals // *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants* / Edit. T. H. Ahrens. American Geophysical Union. Washington, D.C. 1995. P. 248–268.
32. Schairer J. F., Bowen N. L. The system Leucite-Diopside-Silica // *American Journal of Science*. 1938. 35 A. P. 289–309.
33. Spear F. Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths // *Mineral. Soc. Amer.* 1993. 799 p.
34. Spear F. S., Cheney J. T. A petrogenetic grid for pelitic schists in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1989. V. 101. P. 149–164.
35. Spear F. S., Menard T. Program GIBBS: a generalized Gibbs method algorithm // *American Mineralogist*. 1989. V. 74. P. 942–943.
36. Thompson J. B. Chemical reactions in crystals // *American Mineralogist*. 1969. V. 54 (3–4). P. 341–375.
37. Xiang H., Connolly J. A. D. GeoPS: An interactive visual computing tool for thermodynamic modelling of phase equilibria // *Journal of Metamorphic Geology*. 2021. P. 1–13.