

## Об устойчивости ставролита при изменении соотношения $H_2O:CO_2$ во флюиде: термодинамический анализ минеральных парагенезисов

Борисова Е.Б.<sup>1,2\*</sup>, Балтыбаев Ш.К.<sup>1,2</sup>, Бочаров В.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург*

<sup>2</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, jenyaborisova98@gmail.com*

**Аннотация.** В статье обсуждается решение проблемы несоответствия РТ-параметров устойчивости ставролита, получаемых экспериментально и выявляемых эмпирическим путем, известной как «ставролитовая дилемма». Рассмотрено влияние состава водно-углекислотного флюида на положение ставролитовых парагенезисов в РТ-пространстве при помощи термодинамического моделирования. Установлено, что при понижении доли  $H_2O$  во флюиде положение ставролит-образующих реакций смещается в сторону более низких РТ; получены количественные оценки этих смещений. Делается вывод о необходимости учета состава флюида (активности воды) для получения экспериментальных результатов, приближенных к природным данным.

**Ключевые слова:** ставролит, термодинамическое моделирование, минеральный парагенезис, флюид.

## Staurolite stability depending on the $H_2O:CO_2$ ratio in the fluid: thermodynamic analysis of mineral parageneses

Borisova E.B.<sup>1,2\*</sup>, Baltybaev Sh. K.<sup>1,2</sup>, Bocharov V.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

<sup>2</sup> *Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, jenyaborisova98@gmail.com*

**Abstract.** The article discusses the solution to the problem of the staurolite stability inconsistency obtained experimentally and empirically, known as the «staurolite dilemma». The authors consider the influence of the water-carbon dioxide fluid composition on the position of staurolite parageneses in the PT space using thermodynamic modeling. It was found that with a decrease of  $H_2O$  fraction in the fluid, the position of staurolite-forming reactions moves to lower PT; quantitative estimates of these displacements were obtained. It is concluded that it is necessary to take into account the composition of the fluid (water activity) to make experimental results close to natural data.

**Key words:** staurolite, thermodynamic modeling, mineral paragenesis, fluid.

### Введение

Ставролит имеет ограниченное РТ-поле устойчивости в среднетемпературной области, что позволяет успешно использовать его при метаморфическом картировании (Barrow, 1893; Кориковский, 1979; Ballèvre et al., 1989; Chopin et al., 2003 и др.). Несмотря на хорошую изученность ставролита и его парагенезисов, одной из не до конца решенных проблем является так называемая «ставролитовая дилемма» (Pigage, Greenwood, 1982). Она заключается в несоответствии РТ-полей устойчивости ставролита, получаемых экспериментально и выявляемых эмпирическим путем при изучении реальных минеральных парагенезисов. Это противоречие может объясняться неполным соответствием условий экспериментов природным, при которых кристаллизуются ставролитовые парагенезисы. Эксперименты проводились с использованием чистого водного флюида, хотя в природе состав флюидов более сложный, например  $H_2O-CO_2+(Na,K)Cl$ , что отражается на активности воды и, соответственно, устойчивости минералов. В данной статье анализируется влияние состава флюида на устойчивость ставролитовых парагенезисов и обсуждается необходимость учета активности воды в экспериментах.

Экспериментальное определение верхней границы термической устойчивости Fe-ставролита (Durtow, Hodaway, 1989) для системы  $Fe-St^1 + Qtz = Alm + Sil + H_2O$  в диапазоне  $P = 3.25-5$  кбар вы-

<sup>1</sup> Сокращения: Alm – альмандин, Amph – амфиболы, And – андалузит, Bt – биотит, Chl – хлорит, Cld – хлоритоид, Crd – кордиерит, Fe-St – железистый ставролит, Fsp – полевошпат, Grt – гранат, Ilm – ильменит, Kfs – калиевый полевошпат, Ky – кианит, Ms – мусковит, Opx – ортопироксен, Pl – плагиоклаз, Qtz – кварц, Ru – рутил, Sil – силлиманит, Sp – шпинель, Sph – сфалерин, St – ставролит, Zo – зоизит.

явило границы  $T = 643-658^{\circ}\text{C}$  (3.25 кбар) и  $T = 673-688^{\circ}\text{C}$  (5 кбар). При этом авторы отмечают противоречие между экспериментальными данными и природными наблюдениями: граница устойчивости St в экспериментах должна быть, как минимум, на  $\sim 50^{\circ}\text{C}$  ниже. Об этой проблеме писали ранее (Pigage, Greenwood, 1982), касаясь термобарометрии и оценки фугитивности воды: экспериментальные данные реакции  $\text{Fe-St} + \text{Qtz}$  не согласуются с  $\text{Grt-Bt-Ky-Sil}$  равновесием с разницей в более  $100^{\circ}\text{C}$ .

Нами проведена оценка влияния состава флюида (и активности его компонентов) на устойчивость ставролита. Были использованы St-сланцы из St (St-And) зоны (рис. 1 а) зонально-метаморфизованного комплекса Северного Приладожья, для которых были определены РТ-условия и благоприятные составы протолитов для возникновения минеральных парагенезисов со ставролитом (рис. 1 б) (Борисова, Балтыбаев, 2021).

### Методика работы

Использовалось компьютерное моделирование фазовых равновесий, основанное на минимизации энергии Гиббса, в программе PERPLEX v. 6.88 и v. 6.90 (Connolly, 1990-2020 г.) с базой термодинамических данных минералов и твердых растворов: Bt, Pl, Amph, Chl, Grt, Sp, Opx, Ms, Cld, St, Crd, Ilm в системе MnNCKFMASH ( $\text{MnO-Na}_2\text{O-CaO-K}_2\text{O-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ ) hp02ver (Holland, Powell, 2011).

Для составов St сланцев моделировались псевдосечения в области  $400-700^{\circ}\text{C}$ , при 1-10 кбар. РТ-диаграммы полей устойчивости минералов на рисунке 2. Рамановской спектроскопией (РЦ СПбГУ «Геомодель») флюидных включений из синметаморфических кварцевых жил подтвержден углекислотно-водный состав метаморфического флюида. Наряду с  $\text{CO}_2$  (92-94 %) в газожидких включениях были обнаружены азот (5-6 %), метан (1-1.4 %). Для модельных построений состав флюида считался углекислотно-водным, при этом мольная доля углекислоты  $X(\text{CO}_2)$  была принята равной 0.3-0.4 по данным изучения оптически видимых флюидных включений (Балтыбаев и др., 2000).

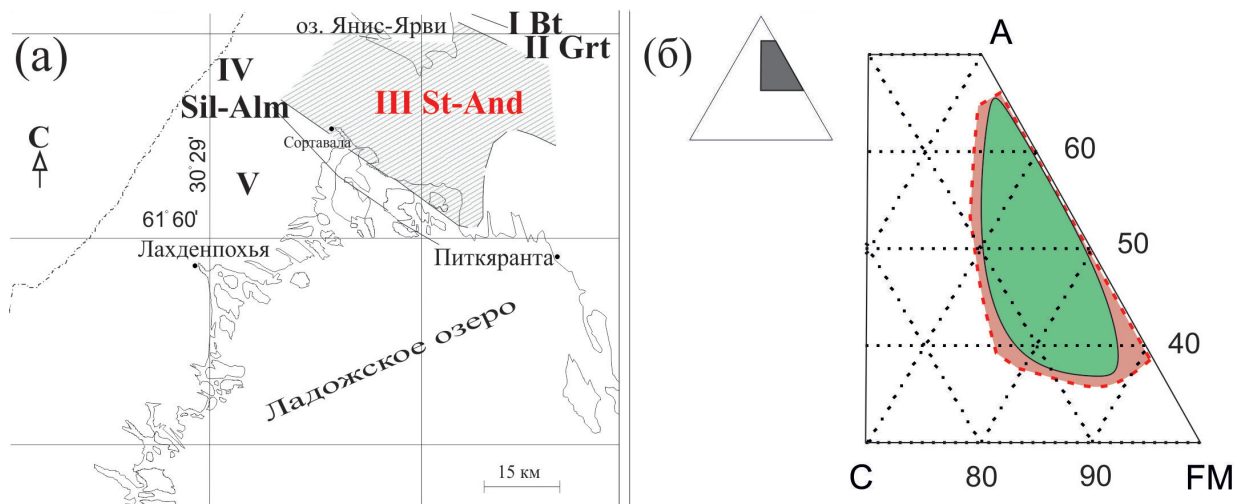


Рис. 1. (а) Схема метаморфической зональности Северного Приладожья (по А.А. Предовскому и др., 1967). Зоны: I – биотитовая, II – гранатовая, III – ставролит-андалузитовая, IV – силлиманит-альмандиновая, V – ультраметаморфизма. (б) Диаграмма САФМ ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$ ) для St пород. Розовым цветом показано поле составов пород, в которых возможно появление St при достижении необходимых РТ-условий; реальные составы St пород Приладожья и других регионов показаны зеленым цветом (Борисова, Балтыбаев, 2021).

Fig. 1. (a) Metamorphic zoning scheme of the Northern Ladoga (after A.A. Predovskiy et al., 1967). Zones: I - biotite, II - garnet, III - staurolite-andalusite, IV - sillimanite-almandine, V - ultrametamorphism. (b) CAFM diagram ( $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$ ) for St rocks. The pink field of rock compositions where St may appear when the required PT conditions are achieved; the green is real compositions of St rocks of the Ladoga area and other regions (Borisova, Baltybaev, 2021).

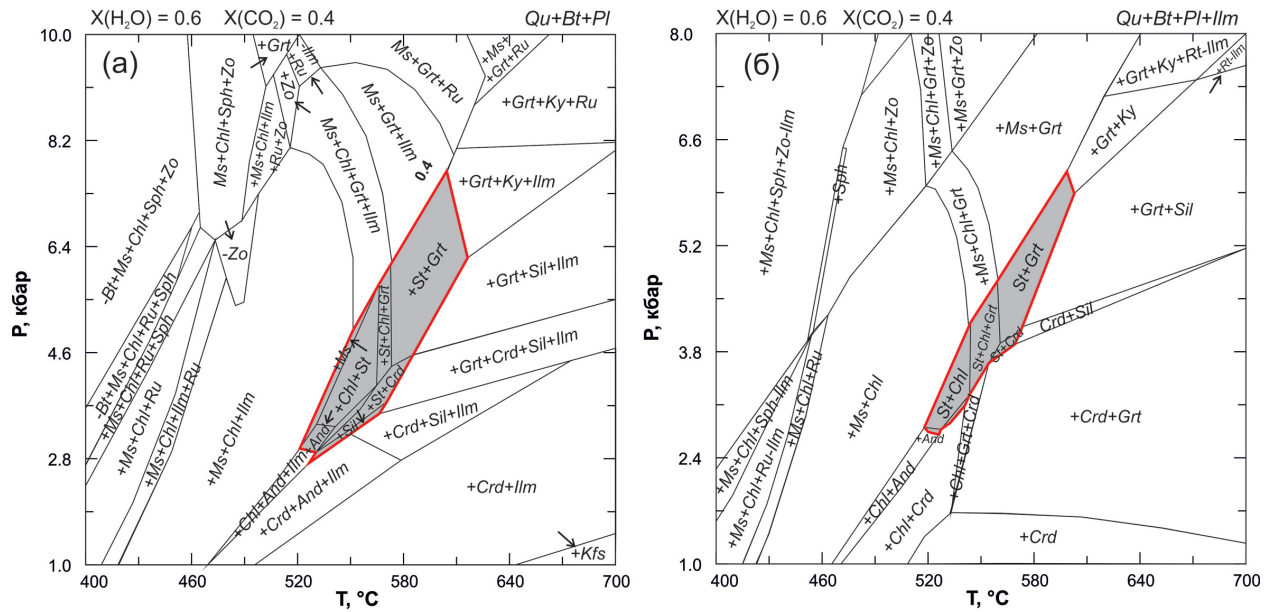


Рис. 2. PT-диаграммы минеральных парагенезисов метапелитов: (а) для обр. Б-19-336:  $\text{SiO}_2 = 56.09$ ,  $\text{TiO}_2 = 1.22$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21.20$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3t = 8.79$ ,  $\text{MnO} = 0.01$ ,  $\text{MgO} = 3.24$ ,  $\text{CaO} = 1.90$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 3.70$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 2.73$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 < 0.09$ ; (б) для обр. Б-2011-239-2:  $\text{SiO}_2 = 61.11$ ,  $\text{TiO}_2 = 0.95$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17.22$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3t = 8.21$ ,  $\text{MnO} = 0.04$ ,  $\text{MgO} = 2.72$ ,  $\text{CaO} = 4.35$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 1.40$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 2.51$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 < 0.06$ . Серым цветом выделена область ставролита.

Fig. 2. PT diagrams of metapelites mineral parageneses: (a) sample B-19-336:  $\text{SiO}_2 = 56.09$ ,  $\text{TiO}_2 = 1.22$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21.20$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3t = 8.79$ ,  $\text{MnO} = 0.01$ ,  $\text{MgO} = 3.24$ ,  $\text{CaO} = 1.90$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 3.70$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 2.73$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 < 0.09$ ; (b) sample B-2011-239-2:  $\text{SiO}_2 = 61.11$ ,  $\text{TiO}_2 = 0.95$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17.22$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3t = 8.21$ ,  $\text{MnO} = 0.04$ ,  $\text{MgO} = 2.72$ ,  $\text{CaO} = 4.35$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 1.40$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 2.51$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 < 0.06$ . The area of staurolite is highlighted in gray.

Ставролит появляется в области:  $T = 520\text{--}635^\circ\text{C}$ ,  $P > 2$  кбар. При увеличении  $T$  и  $P$  появляется  $\text{Qtz} + \text{Bt} + \text{St} + \text{Pl} + \text{Ilm} + \text{Grt}$  парагенезис, устойчивый в области:  $T = 550\text{--}630^\circ\text{C}$ ,  $P > 3.5$  кбар. В  $\text{Qtz} + \text{Bt} + \text{St} + \text{Pl} + \text{Crd} + \text{Chl} + \text{Ilm}$  парагенезисе с увеличением  $P$  и  $T$  сначала исчезает  $\text{Chl}$ , появляется  $\text{Grt}$  (при  $540\text{--}550^\circ\text{C}$ ), а затем исчезает  $\text{Crd}$ . С ростом  $P$  в парагенезисе  $\text{Qtz} + \text{Bt} + \text{St} + \text{Pl} + \text{Ilm} + \text{Chl} + \text{And}$  сначала исчезает  $\text{And}$ , появляется  $\text{Grt}$ , а затем исчезает  $\text{Chl}$  (рис. 2).

Для оценки влияния состава флюида на поля устойчивости ставролита производились пересчеты при доле  $\text{H}_2\text{O}$  в углекислотно-водном флюиде, равной 0.2–1.0 (рис. 3).

Выявлено, что при повышении доли  $\text{CO}_2$  во флюиде положение многих метаморфических реакций, в том числе ставролитобразующих, смещается в сторону более низких температур и давлений. Так, при чисто водном флюиде температурный интервал стабильности ставролита  $T = 550\text{--}650^\circ\text{C}$ , тогда как при снижении доли  $\text{H}_2\text{O}$  до 0.2 он равен  $450\text{--}530^\circ\text{C}$ , что на  $\sim 100^\circ\text{C}$  ниже. При этом для низкокальциевых метапелитов (обр. Б-19-336) с изменением  $X(\text{H}_2\text{O})$  размер PT-поля устойчивости ставролит-содержащих парагенезисов практически постоянен (рис. 3а), а для более кальциевых (обр. Б-2011-239-2) при повышении  $X(\text{H}_2\text{O})$  PT-область устойчивости ставролита сильно сужается (рис. 3б).

### Обсуждение данных о влиянии состава флюида на устойчивость ставролита

Влияние содержания воды в системе на устойчивость ставролита рассмотрено в работе (Garcia-Casco et al., 2003). Путем плавления метапелитов при  $T = 650\text{--}775^\circ\text{C}$ ,  $P = 6\text{--}14$  кбар и 10 вес. %  $\text{H}_2\text{O}$  в экспериментах стабильно образовывался ставролит, в то время как при отсутствии воды ( $T = 700\text{--}850^\circ\text{C}$ ,  $P = 4\text{--}10$  кбар) он появлялся спорадически. Этот вывод ставит под сомнение предложение, высказанное ранее (Thompson, Connolly, 1995; Spear et al., 1999) о том, что из парагенезиса  $\text{St} + \text{Ms} + \text{Qtz}$  в сухих условиях продуцируется расплав (мигматиты).

Высказываются предположения, что устойчивость ставролита зависит от наличия и распределения ОН групп в нем (напр., Donnay, Gabrielle, 1983). Прямая корреляция между величи-

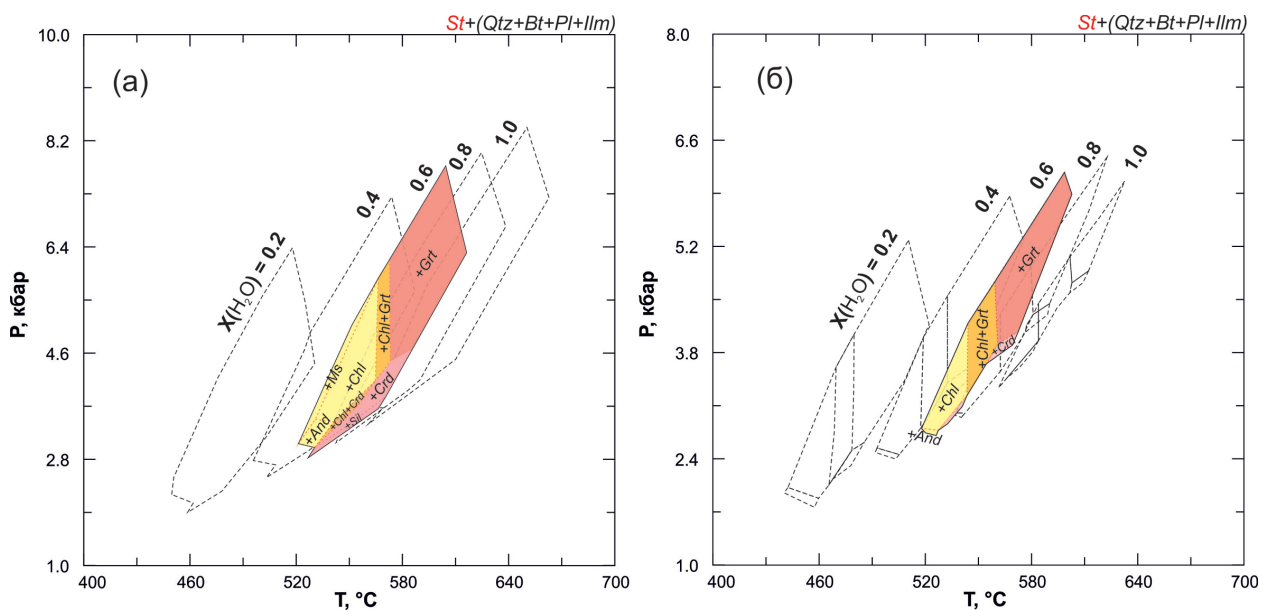


Рис. 3. Изменение положения поля ставролит-содержащих парагенезисов от содержания  $X(\text{H}_2\text{O})$  в углекислотно-водном флюиде: (а) обр. Б-19-336; (б) обр. Б-2011-239-2. Цветом выделены области, соответствующие природным образцам при доле  $\text{H}_2\text{O} = 0.6$ .

Fig. 3. Change in the position of the field of staurolite-containing parageneses on the content of  $X(\text{H}_2\text{O})$  in the aqueous-carbon dioxide fluid: (a) sample B-19-336; (b) sample B-2011-239-2. The areas corresponding to natural samples with a fraction of  $\text{H}_2\text{O} = 0.6$  are highlighted in color.

ной энтальпии Mg-ставролита и содержанием в нем Н выявлена экспериментально (Grevel et al., 2002). Сложная зависимость содержания Н от величины давления и температуры выявлена и для Fe-ставролитов (Holdaway, Mukhopadhyay, 1995). Авторы связывают расхождения между экспериментальными и природными данными о РТ-топологии реакций со ставролитами ввиду разного содержания Н в ставролитах, используемых в экспериментах.

Экспериментальное изучение реакции  $\text{Chl} + \text{Ms} = \text{St} + \text{Bt} + \text{Qtz} + \text{H}_2\text{O}$  (Hoschek, 1969) выявило нижнюю температуру кривой, указанной выше ставролитобразующей реакции при QFM буфере:  $565 \pm 15^\circ\text{C}$  (при 7 кбар) и  $540 \pm 15^\circ\text{C}$  (при 4 кбар), верхняя граница температурной устойчивости ставролита при этом определена как  $675 \pm 15^\circ\text{C}$  (при 5.5 кбар) и  $575 \pm 15^\circ\text{C}$  (при 2 кбар).

Чаще всего предполагают (Richardson, 1968; Pigage, Greenwood, 1982; Durtow, Holdaway, 1989; Fockenberg, 1995, 1998 и др.), что причиной расхождений между природными наблюдениями и экспериментальными данными являются какие-то кристаллохимические особенности ставролитов – лабораторно выращенных и природных. Тем не менее, в экспериментах температурная устойчивость ставролитов всегда оказывается выше по сравнению с наблюдаемыми в природе. Мы предполагаем, что указанные выше расхождения зависят главным образом от того, что состав и, соответственно, активности компонентов флюида, в экспериментах отличны от реальных, природных. Полученные результаты указывают, что даже вариации отношения  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  во флюиде смещают линии реакций с участием St более чем на  $100^\circ\text{C}$ .

### Выводы

Состав флюида сильно влияет на St метаморфические реакции. При повышении доли  $\text{H}_2\text{O}$  во флюидной фазе положение ставролит-образующих реакций смещается в сторону более высоких температур и давлений. В водном флюиде температурный интервал стабильности ставролита  $T = 550\text{--}650^\circ\text{C}$ , тогда как при понижении мольной доли  $\text{H}_2\text{O}$  до 0.2 он смещается до  $T = 450\text{--}530^\circ\text{C}$ , что уже на  $\sim 100^\circ\text{C}$  меньше. Наряду с  $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CO}_2$  в реальном флюиде встречаются примеси азота, метана, растворенных солей, которые также должны учитываться как компоненты, снижающие активность воды во флюиде и, соответственно, влияющие на поле устойчивости ставролита.

Работа выполнена за счет финансирования темы НИР ИГГД РАН (FMUW-2019-0013) Минобрнауки России.

## Литература

1. Балтыбаев Ш.К., Глебовицкий В.А., Козырева И.В. и др. Геология и петрология свекофеннид Приладожья. СПб. Изд-во: СПбГУ. 2000. 198 с.
2. Борисова Е.Б., Балтыбаев Ш.К. Петрохимические критерии появления ставролита в метапелитах при среднетемпературном метаморфизме низких и средних давлений // Петрология. 2021. Т. 29. № 4. С. 1–16.
3. Кориковский С.П. Фации метаморфизма метапелитов. М. Изд-во: Наука. 1979. 264 с.
4. Предовский А.А., Петров В.П., Беляев О.А. Геохимия рудных элементов метаморфических серий докембрия (на примере Северного Приладожья). Л. Изд-во: Наука. 1967. 139 с.
5. Ballèvre M., Pinardon J.L., Kiénast J.R., Vuichard J.P. Reversal of Fe-Mg partitioning between garnet and Staurolite in eclogite-facies metapelites from the Champtoceaux nappe (Brittany, France) // J. Petrol. 1989. V. 30. P. 1321–1349.
6. Barrow G. On an intrusion of muscovite-biotite gneiss in the southeast Highlands of Scotland and its accompanying metamorphism // Quarterly J. Geol. Soc. London. 1893. V. 19. P. 33–58.
7. Chopin C., Goffé B., Ungaretti L., Oberti R. Magnesian-staurolite and zinc-staurolite: mineral description with a petrogenetic and crystal-chemical update // Eur. J. Mineral. 2003. V. 15. P. 167–176.
8. Connolly J.A. Multivariable phase-diagrams – an algorithm based on generalized thermodynamics // Amer. J. Sci. 1990. V. 290. P. 666–718.
9. Donnay J.D., Gabrielle D. The staurolite story // Mineralogy and Petrology. 1983. V. 31. No. 1. P. 1–15.
10. Dutrow, B.L., Holdaway, M.J. Experimental determination of the upper thermal stability of Fe-staurolite + quartz at medium pressures // Journal of Petrology. 1989. V. 30. P. 229–248.
11. Fockenberg T. Synthesis and chemical variability of Mg-staurolite in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O as a function of water pressure // European Journal of Mineralogy. 1995. V. 7. P. 1373–1380.
12. Fockenberg T. An experimental investigation on the P-T stability of Mg-staurolite in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O // Contrib. Mineral. Petrol. 1998. V. 130. P. 187–198.
13. Ganguly, J. Staurolite stability and related paragenesis: Theory, experiments and applications // Journal of Petrology. 1972. V. 13. P. 335–365.
14. Garcia-Casco A., Haissen F., Castro A., El-Hmidi H. Synthesis of Staurolite in Melting Experiments of a Natural Metapelite: Consequences for the Phase Relations in Low-Temperature Pelitic Migmatites // Journal of Petrology, 2003. V. 44. No. 10. P. 1727–1757.
15. Grevel K.-D., Navrotsky A., Fockenberg T., Majzlan J. The enthalpy of formation and internally consistent thermodynamic data of Mg-staurolite // American Mineralogist, 2002. V. 87. № 4. P. 397–404.
16. Holdaway M.J., Mukhopadhyay B. Thermodynamic Properties of Stoichiometric Staurolites H<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Al<sub>18</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>48</sub> and H<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>Al<sub>18</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>48</sub> // American Mineralogist. 1995. V. 80. P. 520–533.
17. Holland T.J.B., Powell R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // J. Metamorph. Geol. 2011. V. 29. P. 333–383.
18. Hoschek G. The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks // Contrib. Mineral. Petrol. 1969. V. 22. № 3. P. 208–232.
19. Pigage L.C., Greenwood H.J. Internally consistent estimates of pressure and temperature, the staurolite problem // Amer. J. Sci. 1982. V. 282. P. 943–969.
20. Richardson S.W. Staurolite stability in a part of the system Fe-Al-Si-O-H // Journal of Petrology. 1968. V. 9. P. 467–488.
21. Spear F. S., Kohn M. J., Cheney J. T. P-T paths from anatectic pelites // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1999. V. 134. P. 17–32.
22. Thompson A.B., Connolly J.A.D. Melting of the continental crust: some thermal and petrological constraints on anatexis in continental collision zones and other tectonic settings // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 1995. V. 100. P. 15565–15579.