

Устойчивость ставролита в метабазитах: оценка влияния состава флюида и содержания Fe^{3+} в породе

Борисова Е.Б.^{1,2}, Балтыбаев Ш.К.^{1,2}

¹ *Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, jenyaborisova98@gmail.com*

² *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*

Аннотация. При метаморфизме пород базитового состава возникает большое разнообразие новых минеральных видов. Интересным с петрологической точки зрения является образование в метабазитах глиноземистого минерала – ставролита. Установлено, что появление ставролита в метабазитах сильно зависит от P-T условий, валового химического состава исходных пород, а также состава флюида. При помощи термодинамического анализа минералообразования проведена оценка влияния на устойчивость ставролита в метабазитовой системе двух важных факторов: 1) состава метаморфического флюида; 2) содержания Fe^{3+} в породе. Установлено, что положение ставролитобразующих реакций в метабазитах при увеличении мольной доли CO_2 в водно-углекислотном флюиде приводит к смещению ставролитовых полей на P-T диаграммах в область более низких температур. Присутствие железа в форме Fe^{3+} незначительно увеличивает P-T поле стабильности ставролита.

Ключевые слова: ставролит, метаморфизм, минеральный парагенезис, термодинамическое моделирование, флюид, метабазит

Staurolite stability in metabasites: evaluation of the effect of fluid composition and Fe^{3+} content in the rock

Borisova E.B.^{1,2}, Baltybaev Sh.K.^{1,2}

¹ *Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia, jenyaborisova98@gmail.com*

² *St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

Abstract. During the metamorphism of mafic rocks, a wide variety of new mineral species arise. Interesting from a petrological point of view is the formation of an aluminous mineral in metabasites – staurolite. It has been established that the appearance of staurolite in metabasites strongly depends on P-T conditions, the bulk chemical composition of the original rocks, and the composition of the fluid. Using the thermodynamic analysis of mineral formation, the influence of two important factors on the stability of staurolite in the metabasite system was assessed: 1) the composition of the metamorphic fluid; 2) Fe^{3+} content in the rock. We determined that the position of staurolite-forming reactions in metabasites with an increase in the mole fraction of CO_2 in water-carbon dioxide fluid leads to a shift of staurolite fields on P-T diagrams to lower temperatures. The presence of iron in the form of Fe^{3+} slightly increases the P-T stability field of staurolite.

Keywords: staurolite, metamorphism, mineral paragenesis, thermodynamic modeling, fluid, metabasite.

Введение

Ставролит рассматривают как многокомпонентный твердый раствор, в котором преобладают железистый и магнезиальный компоненты. В природе наиболее распространённым является железо-магнезиальный ставролит, характерный для высокоглиноземистых среднетемпературных метапелитов (например, Борисова, Балтыбаев, 2021). Преимущественно магнезиальный ставролит обнаружен намного реже и развит он обычно в метаморфических породах основного состава (метабазитах) средне- и высокобарических обстановок (Spear, 1982; Purtscheller, Mogessie, 1984; Selverstone et al., 1984; Ward, 1984; Grew, Standiford, 1985 и др.). Сложность изучения закономерностей образования ставролитовых парагенезисов в метабазитах, в отличие от метапелитов, составляет широкое разнообразие природных минеральных ассоциаций. Это разнообразие косвенно указывает на сильную зависимость числа минеральных фаз и их соотношений от P-T условий, валового химического состава пород и состава флюида. В данной работе проведена оценка влияния состава метаморфического флюида на образование Mg-ставролита в метабазитах, отдельно рассматривается вопрос влияния Fe^{3+} в породе на устойчивость ставролитовых парагенезисов.

Методика изучения

Определение факторов, влияющих на устойчивость Fe-Mg ставролита в метапелитах, при помощи термодинамического моделирования опробовано в ряде работ авторов (Борисова, Балтыбаев, 2021; Борисова и др., 2021). В последнее время нами анализировались ставролитсодержащие метабазитовые системы, для которых установлен ряд особенностей минералообразования, не свойственных пелитовым системам. В данной работе приводятся результаты изучения двух природных метабазитов ($\text{SiO}_2 < 52$ масс. %, $\text{CaO} > 5$ масс. %), в которых однозначно диагностирован ставролит: 80 (Gil Ibaruchi et al., 1991) и LMG (Tsujimori, Liou, 2004). Эти породы существенно отличаются друг от друга по содержанию глинозема и отношению Fe/Mg (для обр. 80 – $\text{Fe/Mg} \ll 1$, для LMG – $\text{Fe/Mg} \gg 1$), что оказалось наиболее значимым для образования ставролита. Анализ литературных данных позволяет считать, что выбранные контрастные по составу породы достаточно полно представляют химические особенности старолитсодержащих метабазитов.

В работе использовалось компьютерное моделирование фазовых равновесий, основанное на минимизации энергии Гиббса, в программе PERPLEX v.6.91 (Connolly, 1990, с обновлениями до 2021 г.) с базой термодинамических данных минералов и твердых растворов hp62ver.dat (Holland, Powell, 2011) в системе MnNCKFMASH ($\text{MnO-Na}_2\text{O-CaO-K}_2\text{O-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$). Для оценки влияния состава флюида моделировались псевдосечения в области $T = 500\text{--}750^\circ\text{C}$, $P = 1\text{--}42$ кбар при разном соотношении H_2O и CO_2 во флюиде. Состав флюида в каждом расчете менялся от чистого водного до водно-углекислотного путем добавления CO_2 с шагом 0.2: $X(\text{CO}_2) = 0.0\text{--}0.8$. Для оценки влияния Fe^{3+} моделировались составы пород с разделенным FeO_t на FeO и Fe_2O_3 . Соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ принималось в диапазоне 0.15-0.25, по оценочным данным приведенным для базитов (Brooks, 1976; Hughes, Hussey, 1979).

Оценка влияния состава метаморфического флюида

Для образца 80, представляющем группу метабазитов с повышенной магнезиальностью, с увеличением во флюиде доли углекислоты до 0.8 поля стабильности ставролитсодержащих парагенезисов сильно расширяются и смещаются в сторону низких температур и давлений (рис. 1 а). Например, при повышении $X(\text{CO}_2)$ на 0.2 происходит смещение границ St полей на $20\text{--}30^\circ\text{C}$ и ~ 1 кбар. Стоит отметить, что при $X(\text{CO}_2) = 0.6$ высокобарическое и среднебарическое поля сливаются в одно, которое максимально расширяется при $X(\text{CO}_2) = 0.8$. Низкобарическое поле, где развиты парагенезисы ставролита с Amph, Pl, Qtz, появляется только при $X(\text{CO}_2) = 0.4$ и при дальнейшем увеличении доли углекислоты во флюиде, расширяется.

Для образца амфиболита LMG, представляющим группу железистых метабазитов, при водном флюиде моделируется довольно широкая P-T область ставролитсодержащих минеральных парагенезисов (рис. 1 б), при повышении доли $X(\text{CO}_2)$ St поле смещается в сторону более низких температур, расширяясь по оси давления. При $X(\text{CO}_2) = 0.8$ ставролит стабилен в диапазоне $P = 20\text{--}41$ кбар, $T = 520\text{--}610^\circ\text{C}$, однако при $P = 23\text{--}26$ кбар поле сильно сужается по оси температуры: $T = 540\text{--}560^\circ\text{C}$. Качественных минеральных изменений не наблюдается.

Оценка влияния $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в породе на стабильность ставролита

Актуальной проблемой остается сложность определения истинного содержания Fe^{3+} в породе, так же, как и оценка влияния этого компонента на процесс минералообразования. Ранее было выявлено (White et al., 2000), что при анализе устойчивости ставролита необходимо учитывать содержание трехвалентного железа в породе. Несмотря на трудности с достоверным определением величины отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в породе в рассматриваемый этап минералообразования, существуют эмпирические определения отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в базитах, равные 0.15 (Brooks, 1976) или 0.20–0.25 (Hughes, Hussey, 1979). Исходя из этих предположений, мы искусственным образом разделили содержание FeO_t на FeO и Fe_2O_3 в указанных выше пропорциях и оценили эффект влияния трехвалентного железа на образование парагенезисов ставролита (рис. 2).

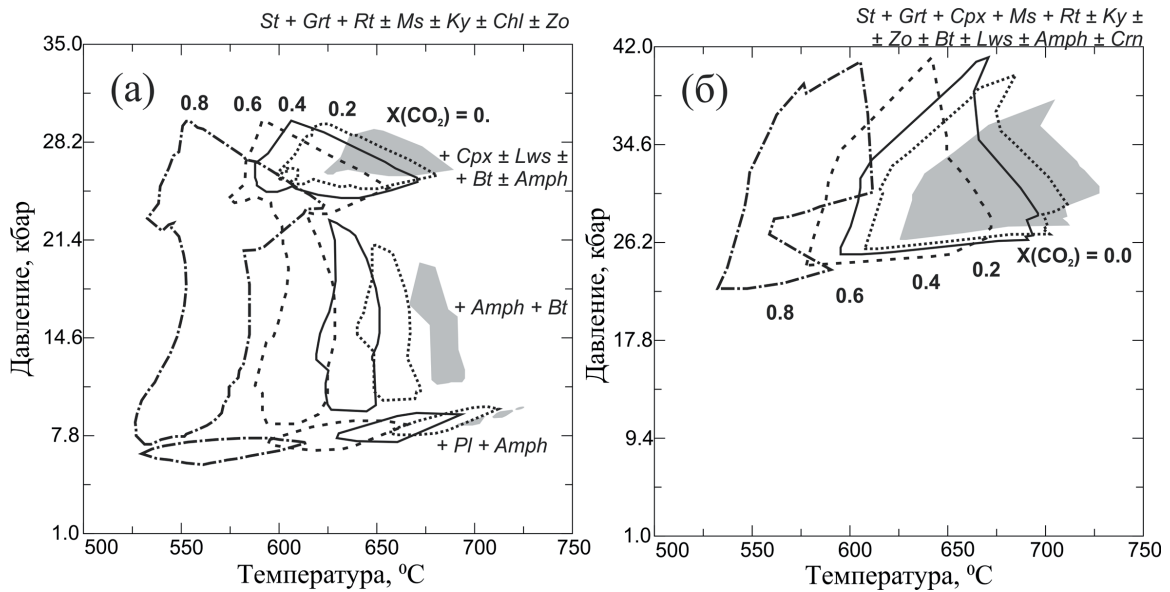


Рис. 1. Изменение конфигурации полей стабильности ставролитовых парагенезисов в зависимости от доли CO_2 в углекислотно-водном флюиде. Серым цветом показано положение St поля при чистом водном флюиде, различными линиями – при вариации $X(\text{CO}_2)$ во флюиде от 0.2 до 0.8.

а – моделирование для состава образца 80: $\text{SiO}_2 = 44.21$, $\text{TiO}_2 = 0.07$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21.53$, $\text{FeO}_t = 4.57$, $\text{MnO} = 0.07$, $\text{MgO} = 13.83$, $\text{CaO} = 12.44$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.96$, $\text{K}_2\text{O} = 0.4$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.11$; б – для образца LMG: $\text{SiO}_2 = 39.51$, $\text{TiO}_2 = 0.5$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 25.46$, $\text{FeO}_t = 9.39$, $\text{MnO} = 0.11$, $\text{MgO} = 4.38$, $\text{CaO} = 15.29$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.91$, $\text{K}_2\text{O} = 0.58$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.01$.

Fig. 1. Changes in the configuration of the staurolite parageneses stability fields depending on the proportion of CO_2 in the carbon dioxide-water fluid. Gray color shows the position of the St field in pure aqueous fluid, different lines show the position of $X(\text{CO}_2)$ in fluid from 0.2 to 0.8.

(a) for the composition of sample 80: $\text{SiO}_2 = 44.21$, $\text{TiO}_2 = 0.07$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21.53$, $\text{FeO}_t = 4.57$, $\text{MnO} = 0.07$, $\text{MgO} = 13.83$, $\text{CaO} = 12.44$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.96$, $\text{K}_2\text{O} = 0.4$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.11$; (b) for sample LMG: $\text{SiO}_2 = 39.51$, $\text{TiO}_2 = 0.5$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 25.46$, $\text{FeO}_t = 9.39$, $\text{MnO} = 0.11$, $\text{MgO} = 4.38$, $\text{CaO} = 15.29$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.91$, $\text{K}_2\text{O} = 0.58$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.01$.

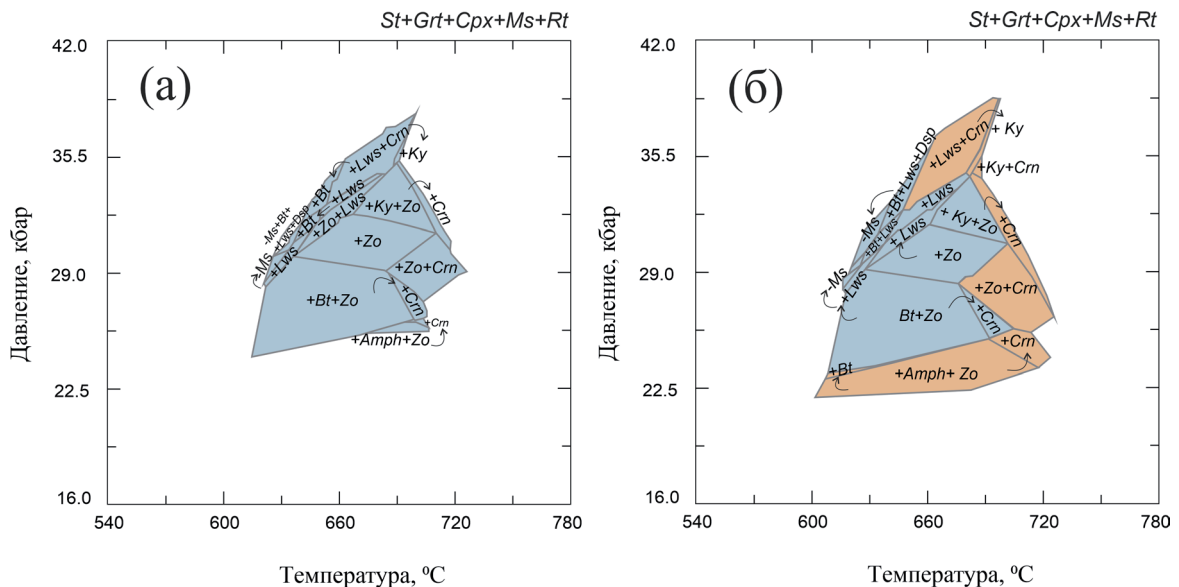


Рис. 2. Изменение конфигурации полей стабильности ставролитовых парагенезисов в зависимости от содержания Fe^{3+} в породе для состава образца LMG.

а – моделирование при $\text{FeO}_t = \text{FeO}$, б – при $\text{FeO}_t = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Fig. 2. Changes in the configuration of the staurolite parageneses stability fields depending on the Fe^{3+} content in the rock for the composition of the LMG sample.

(a) modeling when $\text{FeO}_t = \text{FeO}$, (b) when $\text{FeO}_t = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

В результате выявлено определенное увеличение областей стабильности ставролита в Р-Т координатах по сравнению с составами, где $\text{FeO}_t = \text{FeO}$. При учете железа в форме Fe^{3+} (рис. 2б) довольно сильно расширяется область сосуществования ставролита с амфиболом и корундом в сторону более низких давлений, в верхней части диаграммы также увеличивается поле стабильности ставролита с лавсонитом и корундом. Однако качественных изменений в минеральных парагенезисах не наблюдается.

Заключение

С повышением доли углекислоты в водно-углекислотном флюиде поля стабильности ставролитовых парагенезисов систематически смещаются в сторону более низких температур. Для части магнезиальных метабазитов с увеличением $X(\text{CO}_2)$ поля стабильности ставролита расширяются как по давлению, так и по температуре, тогда как в случае с железистым метабазитом высокобарическое поле, наоборот, сужается, смещаясь вверх по давлению.

Полученные особенности изменения конфигурации полей стабильности ставролитовых парагенезисов при разном содержании CO_2 во флюиде можно объяснить изменением активности воды во флюиде, уменьшение которой с ростом $X(\text{CO}_2)$ приводит к разному изменению пределов температурной стабильности безводных и водосодержащих минералов, включая ставролит.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. В сравнении со ставролитом из метapelитов, где при водном флюиде область стабильности ставролита находится в диапазоне $T = 550\text{--}650^\circ\text{C}$, $P = 2\text{--}8$ кбар (Борисова, Балтыбаев, 2021), магнезиальный ставролит из метабазитов стабилен при существенно более высоких температурах и давлениях: $T \approx 630\text{--}700^\circ\text{C}$, $P \gg 8$ кбар. Изменение состава водно-углекислотного флюида влияет на устойчивость железо-магнезиального (Борисова и др., 2021) и магнезиального ставролита схожим образом: при увеличении $X(\text{CO}_2)$ примерно на 0.2 единицы линии минеральных реакций сдвигаются $20\text{--}30^\circ\text{C}$ и ~ 1 кбар.
2. Моделирование минералообразования с учетом Fe^{3+} в составе метабазитов выявляет небольшое увеличение областей стабильности ставролита по сравнению с составами, где $\text{FeO}_t = \text{FeO}$. Однако, учитывая слабую изученность термодинамических свойств силикатов, содержащих трехвалентное железо, полученный результат следует считать предварительным.

Работа выполнена за счет финансирования темы НИР ИГГД РАН FMUW-2022-0002 Минобрнауки России.

Литература

1. Борисова Е.Б., Балтыбаев Ш.К. Петрохимические критерии появления ставролита в метapelитах при среднетемпературном метаморфизме низких и средних давлений // Петрология. 2021. Т. 29. № 4. С. 1–16. DOI: 10.31857/S0869590321040026.
2. Борисова Е.Б., Балтыбаев Ш.К., Бочаров В.Н. Об устойчивости ставролита при изменении соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ во флюиде: термодинамический анализ минеральных парагенезисов // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2021. Т. 18. С. 69–73. https://doi.org/10.31241/FNS.2021.18.012.
3. Brooks C.K. The $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ratio of basaltic analyses: An appeal for a standardized procedure // Bulletin of the Geological Society of Denmark. 1976. 25. P. 117–120.
4. Connolly J.A. Multivariable phase-diagrams – an algorithm based on generalized thermodynamics // Amer. J. Sci. 1990. V. 290. P. 666–718.
5. Faryad S.W., Hoinkes G. Reaction textures in Al-rich metabasite; implication for metamorphic evolution of the Eastern border of the Middle // Lithos. 2006. V. 90. P. 145–157.
6. Gil Ibarra J.I., Mendia M. Mg- and Cr-rich staurolite and Cr-rich kyanite in high-pressure ultrabasic rocks (Cabo Ortegal, northwestern Spain) // American Mineralogist. 1991. V. 76. P. 501–511.
7. Grew E.S., Sandiford M. Staurolite in a garnet-hornblende-biotite schist from the Lanterman Range, northern Victoria Land, Antarctica // Neues Jahrbuch für Mineralogie. 1985. V. 9. P. 396–410.
8. 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.

9. Hughes C.J., Hussey E.M. Standardized procedure for presenting Corrected Fe₂O₃/FeO ratios in analyses of fine-grained mafic rocks // *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*. 1979. V. 12. P. 570–572.
10. Purtscheller F., Mogessie A. Staurolite in garnet amphibolite from Sölden, Ötztal Old Crystalline Basement, Austria // *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 1984. V. 32. P. 223–233.
11. Selverstone J., Spear F.S., Franz G., Morteani G. P-T-t paths for hornblende + kyanite + staurolite gabbro schists: High-pressure metamorphism in the western Tauern Window, Australia // *Journal of Petrology*. 1984. V. 25. P. 501–531.
12. Spear F.S. Phase equilibria of amphibolites from the Post Pond Volcanics, Mt. Cube quadrangle, Vermont // *Journal of Petrology*. 1982. V. 23. P. 383–426.
13. Tsujimori T., Liou J.G. Metamorphic evolution of kyanite-staurolite-bearing epidote-amphibolite from the Early Palaeozoic Oeyama belt, SW Japan // *Journal of Metamorphic Geology*. 2004. V. 22. P. 301–313.
14. White R.W., Powell R., Holland T.J.B., Worley B.A. The effect of TiO₂ and Fe₂O₃ on metapelitic assemblages at greenschist and amphibolite facies conditions: mineral equilibria calculations in the system K₂O–FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O–TiO₂–Fe₂O₃ // *J. metamorphic Geol.* 2000. V. 18. P. 497–511.