САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Борисова Евгения Борисовна

Ставролит: Р-Т-Х условия и закономерности образования (на примере Северного Приладожья и других регионов мира)

Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук Балтыбаев Ш.К.

Санкт-Петербург 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	9
ГЛАВА 1.СТАВРОЛИТОВАЯ ЗОНА В МЕТАМОРФИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ СЕВ ПРИЛАДОЖЬЯ (ПОЛОЖЕНИЕ, ВЕЩЕСТВЕННЫЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ П	ЕРНОГО ОРОД) 16
1.1. Общая информация о ставролите	16
1.2. Геологическое положение ставролитсодержащих пород	20
1.3. Геохимическая характеристика пород	22
1.4. Петрографическая характеристика пород	26
1.5. Особенности составов минералов	29
Краткие выводы по главе	35
ГЛАВА 2.Р-Т УСЛОВИЯ И ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ СТАВРОЛИТОВОЙ ЗОНЫ СЕВЕРНОГО ПРИЛАДОЖЬЯ	ПОРОД 37
2.1. Минеральная термобарометрия	37
2.2. Термодинамическое моделирование	
2.3. Флюидный режим метаморфизма	46
2.4. Проверка условий образования ставролита и хлоритоида в метапелитах	51
2.5. Влияние Zn^{2+} в ставролите на его стабильность	54
Краткие выводы по главе	55
ГЛАВА З.ИЗОТОПНОЕ ДАТИРОВАНИЕ ВРЕМЕНИ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ СС	ЭБЫТИЙ
3.1. U-Pb датирование монацита	
3.2. Sm-Nd датирование	
Краткие выводы по главе	
ГЛАВА 4.ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИИ ОБРАЗОВАНИЯ СТАВРОЛИТА В МЕТАПЕЛИТАХ	РЕЖИМ 60
4.1. Проблема выделения ставролитовой изограды	60
4.2. Термодинамическое моделирование	62
4.3. Верификация результатов моделирования на других объектах	63
4.4. Петрохимические модули для метапелитов	65
4.5. Положение ставролитсодержащих пород в схеме метаморфических фаций	67
Краткие выводы по главе	68
ГЛАВА 5.ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СТАВРОЛИТА В МЕТАБАЗИТАХ	РЕЖИМ 69
5.1. Природные находки ставролита в метабазитах	71
5.2. Влияние содержания петрогенных компонентов в базитовом протолите на обретавролита	азование 73
5.3. Влияние состава метаморфического флюида на образование ставролита в метабази	тах79
5.4. Оценка влияния Fe ²⁺ /Fe ³⁺ в породе на стабильность ставролита в метабазитах	81

5.5. Проверка условий образования минеральных фаз ставролитсодержащих метабазитах	парагенезисов в
5.6. Петрохимические модули для метабазитов	
Краткие выводы по главе	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	
ПРИЛОЖЕНИЯ	

введение

Актуальность темы исследования

Ставролит (Fe²⁺Mg,Zn,Al³⁺⁾₂Al₂[(Si,Al)O₄]₄O₄[OH]₂ является одним из распространенных метаморфических «индекс-минералов» с ограниченным P-T полем устойчивости, благодаря чему он стал широко применяться при геологическом картировании метаморфических комплексов, с выделением зон разного уровня метаморфизма еще с конца XIX века (по Barrow, 1893). Закономерное появление ставролита в породах пелитового состава при повышении температуры метаморфизма до ~ 500°C и его исчезновение при ~ 650°C позволяет выделять «ставролитовую зону», соответствующую области низкотемпературной амфиболитовой фации метаморфизма.

Хотя ставролит типичен для высокоглиноземистых метаморфических пород, в частности метапелитов, существует ряд находок этого минерала в метаморфических породах базитового состава. Литературные сведения об условиях образования ставролита указывают на необычайно широкие P-T параметры образования ставролита в зависимости от того, по какому субстрату этот минерал развивается (Ríos et al., 2014, Purttscheller, Mogessie, 1984; Enami, Zang, 1988; Gil Ibarguchi et al., 1991; Tsujimori, Liou, 2004; Faryad, Hoinkes, 2006 и др.). В этой связи, интересным представляется установление закономерностей образования ставролита не только в метапелитах, но и в породах нетипичного для его образования состава – метабазитах. Исходя из этого, в данной работе используются данные о составах ставролитсодержащих пород из различных регионов, хотя основное внимание уделяется ставролитсодержащим породам Северного Приладожья.

Изученные нами ставролитсодержащие породы широко распространены в зональнометаморфизованном комплексе Северного Приладожья (юго-восточное окончание Свекофеннского пояса), где они представляют часть разреза раннепротерозойских метаморфизованных осадков (метатурбидитов) ладожской серии. Метаморфическая зональность региона прослеживается с северо-востока на юго-запад от биотитовой, гранатовой, ставролитовой зон через силлиманит-мусковитовую и силлиманит-калишпатовую, до высокотемпературной гранат-кордиерит-калишпатовой (Балтыбаев и др., 2000 и др.).

Выделение ставролитовой фации метаморфических пород определяется совокупностью критических минеральных ассоциаций «ставролитовой» зоны метаморфизма, ограниченной от соседних зон другими «индекс-минералами» или их парагенезисами. Каждая фация метаморфизма обычно пространственно сопоставляется с определенной зоной или зонами в метаморфической зональности. Положение ставролитсодержащих пород в схеме метаморфических фаций обсуждается многие десятилетия (Ramberg, 1952; Francis, 1956; Hoschek, 1969; Фации метаморфизма..., 1970; Великославинский, 1972; Кориковский, 1979; Лиханов и др., 2005 и др.). Так для Северного Приладожья существует ряд схем метаморфической зональности, в которых низкотемпературная граница ставролитовой зоны

(ставролитовая изограда) имеет разное положение (Судовиков, 1954; Предовский, 1967; Нагайцев, 1965, 1974; Кицул, 1963; Геологическое строение..., 1989ф).

Неоднозначная интерпретация положения ставролитовой изограды (и, соответственно, одноименной зоны) в Северном Приладожье может объяснятся особенностью появления ставролита: кроме необходимых P-T-X условий для его образования требуется также подходящий химический состав протолита. При отсутствии ставролита в породе, её относили к зоне более низкотемпературного «доставролитового» метаморфизма, считая, что температуры здесь не достигали уровня появления ставролита. Однако, без анализа состава протолита, такой вывод зачастую может быть ошибочен.

В данной работе на количественной основе рассматриваются влияние P-T-X параметров и состава протолита применительно к авторской коллекции образцов ладожских метапелитов, а также ставролитсодержащих метапелитов и метабазитов из других регионов мира, составы которых взяты из литературных источников. Предполагается, что максимально широкий охват возможных составов протолитов и знание закономерностей образования ставролита повышает достоверность определения фациальной принадлежности пород, помогает обоснованно провести границы между зонами с разным уровнем метаморфизма при картировании метаморфических комплексов.

Цель и задачи исследования:

Цель диссертационной работы – установление закономерностей образования ставролита и реконструкция эволюции ставролитовых минеральных парагенезисов в метаморфических породах пелитового и базитового составов в зависимости от изменения температуры, литостатического давления, химического состава породы и величины отношения H₂O:CO₂ в метаморфическом флюиде.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Петрографо-минералогическая, петрологическая и геохимическая характеристика ставролитсодержащих пород широкого состава;

2. Анализ состава породообразующих минералов в ставролитсодержащих породах;

3. Анализ состава газово-жидких включений в кварце из синметаморфических жил пород ставролитовой зоны;

4. Восстановление термодинамических условий метаморфизма ставролитсодержащих пород методами термо- и барометрии;

5. Установление времени формирования ставролитсодержащих минеральных парагенезисов;

6. Численное моделирование условий возникновения в метапелитах и метабазитах минеральных парагенезисов со ставролитом;

7. Выявление ключевых факторов, определяющих появление ставролита, и разработка петрохимических критериев, определяющих критичные условия для появления ставролита в породах широкого спектра составов.

Фактический материал и методы исследований

Диссертационная работа основана на фактическом материале, собранном автором во время полевых работ в Северном Приладожье в период с 2019-2021 годов (за счет средств ИГГД РАН), на материалах предшествующих полевых исследований сотрудников ИГГД РАН Ш.К. Балтыбаева (2000-2014 гг.) и Т.А. Мысковой (2004 г.), а также на данных из публикаций исследователей Северного Приладожья и других регионов мира.

Основными объектами исследования являются различные сланцы и гнейсы ладожской серии, всего было использовано порядка 200 образцов. Для 25 образцов был сделан химический анализ пород на петрогенные оксиды и для 15 на малые элементы, выполнено более 400 локальных химических анализов минералов. Петрографическое изучение образцов проводилось с помощью поляризационных микроскопов. Содержание петрогенных элементов в породах определено методом XRF на многоканальном спектрометре ARL-9800 (Институт Карпинского), редких и редкоземельных элементов – методом ICP-MS на приборе ELAN- DRC-6100 (Институт Карпинского). Состав минеральных фаз установлен методом EPMA, на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM-6510 LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL) в ИГГД РАН. Флюидные включения в кварцевых пластинках изучались при помощи рамановского спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 в РЦ СПбГУ «Геомодель». Анализ изотопного состава монацита и других минералов выполнялся на мультиколлекторном массспектрометре TRITON TI в ИГГД РАН.

Мультиравновесная минеральная геотермобарометрия проводилась в программе winTWQ версии 2.64 (Berman, 2007) с использованием баз данных JUN92.dat Dec06.dat. Термодинамическое моделирование, включающее в себя расчет полей устойчивости минералов, а также дополнительные P-T-X оценки образования пород были проведены в программе PERPLE_X v. 688 и 691 (Connolly, 2009-2019) с базой данных моделей твердых растворов hp02ver и hp62ver (Holland, Powell, 1998, 2011).

Научная новизна и практическая значимость работы

Разработан метод прогнозирования появления ставролита в метапелитах и метабазитах с помощью расчетных «петрохимических модулей» в виде соотношений главных породообразующих химических компонентов, значения которых откалиброваны на природных объектах и теоретических составах пород, возможных в природе. Новый методический подход, основанный на прогнозировании присутствия или отсутствия ставролита в породах широкого

состава в определенном диапазоне давления и температуры применим при составлении карт и схем метаморфизма.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из 5 глав, введения, заключения, раздела «Фактический материал, методы и методика», списка сокращений, списка литературы и приложения. В первой главе приводятся описание и характеристика изучаемых пород и слагающих их минералов. Во второй главе приводятся результаты установления Р-Т условий и характеристики флюидного режима метаморфизма пород. В третьей главе представлены результаты изотопного датирования времени метаморфизма пород. В четвертой и пятой главах представлены петрохимические критерии и термодинамический режим образования ставролита в метапелитах и в метабазитах соответственно.

Текстовый и иллюстративный материал изложен на 136 страницах и включает 53 рисунков, 13 таблиц в виде приложений. Список литературы состоит из 180 наименований.

Апробация результатов

Результаты исследования представлены в 14 публикациях, из которых 5 статей, входящих в ВАК, в том числе 4 – в научных изданиях, реферируемых в системах «Scopus» и «Web of Science», промежуточные результаты были представлены на различных геологических конференциях и опубликованы в виде 9 тезисов.

<u>Личный вклад автора</u> заключался в участии в полевых работах 2019-2021 гг., отборе проб, их камеральной обработке; петрографическом изучении исследуемых пород; подготовке проб для дальнейших геохимических и минералогических исследований; участии в проведении части измерений по определению химического состава минеральных фаз методом ЕРМА и флюидных включений на рамановском спектрометре; обработке и интерпретации полученных геохимических и минералогических данных; в проведении всех расчетов методом термодинамического моделирования.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и признательность своему научному руководителю – д.г.-м.н. Ш.К. Балтыбаеву, за доверие, всестороннюю помощь и поддержку в процессе работы над диссертацией. Благодаря научному руководителю за время совместной работы автором были получены важнейшие теоретические знания и практические навыки.

Автор выражает искреннюю благодарность коллегам за помощь, обсуждение результатов работы, проявленное внимание и интерес к исследованию: П.Я. Азимову, Д.В. Доливо-Добровольскому, И.И. Лиханову, А.И. Брусницыну, А.В. Юрченко; за помощь в аналитических исследованиях О.Л. Галанкиной, В.Н. Бочарову, Н.Г. Ризвановой, В.М. Саватенкову; за предоставленный материал Т.А. Мысковой. Также автор благодарит всех преподавателей СПбГУ, встретившихся автору на 6-летнем пути обучения в университете.

Отдельную благодарность автор выражает своим коллегам по лаборатории «Петро- и рудогенеза» ИГГД РАН Э.С. Вивдич, Р.Л. Анисимову, П.А. Кирилловой, М.Е. Петраковой за помощь в ходе полевых и лабораторных работ, за поддержку и дружбу.

Работа выполнена в рамках Государственных заданий ИГГД РАН №FMUW-2019-0013 (2019-2021 гг.) и № FMUW-2022-0002 (2022-2024 гг.).

Основные научные результаты

1. Комплексная характеристика ставролитсодержащих пород Северного Приладожья; по структурным и вещественным признаками впервые выделены три блока развития пород ставролитовой зоны (Борисова и др., 2024). Личный вклад составляет не менее 80%.

2. Впервые разработан метод выявления потенциально ставролитсодержащих пород с помощью использования расчетных «петрохимических модулей» в виде соотношения главных породообразующих химических компонентов в метапелитах (Борисова, Балтыбаев, 2021) и метабазитах (Борисова и др., 2023). Личный вклад составляет не менее 80%, все аналитические и численные вычисления выполнены лично автором диссертации.

Положения, выносимые на защиту

1. По особенностям химического состава пород, слагающих их минералов и метаморфического флюида фиксируется латеральная неоднородность ставролитовой зоны Северного Приладожья. Формирование ставролитсодержащих минеральных парагенезисов в метаморфическом комплексе по мусковит-хлоритовой ассоциации вместо хлоритоидных определяется геохимическими особенностями протолита, которые не были благоприятными для образования хлоритоида.

2. Образование ставролита в среднетемпературных метапелитах контролируется химическим составом протолита, количественными параметрами, позволяющими прогнозировать его появление являются соотношения петрогенных компонентов: $Al_2O_3/SiO_2 = 0.19-0.92$, CaO/(FeO_t+MgO) = 0.01-0.44, K₂O/(FeO_t+MgO) = 0.07-0.83, Na₂O/(FeO_t+MgO) = 0.02-0.34.

3. Устойчивость ставролита (конфигурация и количество P-T областей) в метабазитах при умеренных и высоких давлениях определяется величиной железо-магниевого отношения (FeO_t/MgO << 1, FeO_t/MgO ~ 1, FeO_t/MgO >> 1) в протолитах, а возможность образования ставролита в породах контролируется соотношениями петрогенных компонентов MgO/CaO, CaO/(FeO_t+MgO), Al₂O₃/(FeO_t+MgO), определенных для трех групп метабазитов.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовательская работа основана на изучении представительной коллекции образцов различных сланцев и гнейсов ладожской серии, отобранных автором в ходе летних полевых работ в составе группы лаборатории «Петро- и рудогенеза» ИГГД РАН в 2019-2021 г. (за счет средств ИГГД РАН). Более того, для полноты исследования были использованы коллекции образцов, шлифов и плоскополированных пластинок (ппш) предыдущих годов Ш.К. Балтыбаева (2000-2014 гг.) и Т.А. Мысковой (2004 г.), а также взяты данные из публикаций исследователей Северного Приладожья и других регионов.

Полевые работы проводились в Северном Приладожье на территории Южной Карелии. Выходы ладожских пород были прослежены на площади Питкярантского района от пос. Ляскеля до пос. Харлу и в Сортавальском районе на площади, обрамляющей Кааламскую интрузию, а также через пос. Рускеала до границы с Финляндией у пос. Вяртсиля и вдоль северо-западного побережья озера Янисърви. В ходе работ изучалось геологическое строение пород ладожской серии, выделялись разновидности пород и рассматривались их взаимоотношения. В итоге были составлены схемы коренных выходов пород, произведены отбор образцов и описание обнажений.

Всего в работе было использовано порядка 200 образцов ладожских пород. Для 25 образцов был сделан химический анализ пород на петрогенные оксиды и для 15 на малые элементы, также были взяты данные по химическому составу пород ладожской серии из коллективной монографии (Ладожская протерозойская..., 2020), всего 42 анализа. Кроме того, было выполнено более 400 локальных химических анализов минералов.

Для проведения комплексного исследования необходимо было провести ряд анализов проб пород и минералов различными *методами*:

Для петрографического анализа пород, отобранных автором в ходе полевых исследований, были изготовлены прозрачные шлифы в лаборатории пробоподготовки (минералогическая группа) ИГГД РАН. Петрографический анализ шлифов осуществлялся автором при помощи микроскопа «Olympus BX 53» для проходящего и отраженного света с цифровой камерой для микрофотографий в ИГГД РАН.

Содержание **петрогенных оксидов** (масс. %) было определено методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (XRF) на многоканальном спектрометре ARL-9800, содержание малых элементов с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) ELAN-DRC-6100 в центральной лаборатории в ФГБУ " Институт Карпинского" (г. Санкт- Петербург).

Состав минеральных фаз и микроизображения пород (BSE) были получены путем электронно-зондового анализа (EPMA) при помощи сканирующего электронного микроскопа

(СЭМ) JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 в ИГГД РАН (аналитик О.Л. Галанкина).

Флюидные включения в кварцевых пластинках изучались при помощи рамановского спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 в РЦ СПбГУ «Геомодель» (аналитик В.Н. Бочаров). Рамановская спектроскопия (Raman et. Al, 1928) представляет собой неразрушающий метод, который отлично анализирует жидкие и газообразные соединения, твердые фазы и растворенные вещества в жидких включениях. Одним из основных преимуществ является возможность определения химических и структурных характеристик образцов диаметром до 1 мкм, это разрешение, недоступное с помощью традиционной петрографии, микротермометрии и других спектроскопических методов (например, инфракрасной спектроскопии). Предполагается, что флюидные включения в синметаморфических кварцевых жилах из метапелитов ладожской серии отражают состав метаморфического флюида прогрессивного этапа свекофеннского метаморфизма.

Мультиравновесная минеральная геотермобарометрия проводилась в программе winTWQ версии 2.64 (Berman, 2007) с использованием баз данных JUN92.dat и Dec06.dat на основе химического состава равновесных минералов. Совместно с ней была использована вспомогательная программа TWQ_Comb (автор Д.В. Доливо-Добровольский http://www.dimadd.ru/), предназначенная для автоматической генерации всех возможных комбинаций из выбранных микрозондовых анализов разных минералов, сделанных в локальном участке образца, и их обработки в программах CMP.EXE и TWQ.EXE термобарометрического комплекса TWQ (Berman, 1991, 2007).

Термодинамическое моделирование, включающее в себя расчет полей устойчивости минералов, а также дополнительные P-T-X оценки образования пород были проведены в программе PERPLE_X v. 688 и 691 (Connolly, 2009-2019) с базой данных моделей твердых растворов hp02ver и hp62ver (Holland, Powell, 1998, 2011). Эта программа позволяет производить вычисление стабильного состояния природной минеральной системы в зависимости от давления, температуры и химического потенциала компонентов путем минимизации свободной энергии Гиббса химических реакций. Программа рассчитывает и отображает диаграммы фазовых равновесий и другие термодинамические диаграммы.

Вспомогательные программы для обработки материалов:

• Построение классификационных и вариационных диаграмм производилось с помощью программы GCDkit (Janoušek et al., 2000-2018). Программа GCDkit позволяет работать с обширным объемом данных: группировать отдельные анализы в когерентные группы, выполнять поиск по различным критериям. Данные могут быть нанесены на часто используемые

классификационные диаграммы, а также на различные пользовательские графики (бинарные и троичные, множественные графики, спайдер-диаграммы).

• Формулы минералов были рассчитаны с использованием программы MINAL-2 и MINAL-3 (автор Д.В. Доливо-Добровольский http://www.dimadd.ru/). Расчет формул минералов производился на основе результатов микрозондового анализа (состав минералов в массовых процентах оксидов и/или элементов). Главный акцент в этой программе сделан на быструю первичную обработку большого количества анализов, преимущественно для решения петрологических задач.

• Для создания текста, таблиц использовались программы из пакета Microsoft Office.

• Создание векторных изображений (карты, схемы, диаграммы) проводилось в программе CorelDRAW.

Для основных разделов исследовательской работы ниже приведено более подробное описание *методик* (Борисова, Балтыбаев, 2021; Борисова и др. 2023):

Термодинамическое моделирование минералообразования

Для оценки P-T-X условий образования минеральных парагенезисов в метапелитах было использовано компьютерное моделирование, основанное на минимизации энергии Гиббса. В нашей работе моделирование фазовых равновесий выполнялось с помощью программы PERPLE_X v. 6.88 и v. 6.90-6.91 (Connolly, 1990, с обновлениями до 2020 г.) с базой термодинамических данных минералов и твердых растворов биотита, плагиоклаза, амфиболов, хлоритов, граната, шпинели, ортопироксена, светлых слюд, хлоритоида, ставролита, кордиерита, ильменита hp02ver (Holland, Powell, 2011). Для расчетов была выбрана модельная система MnNCKFMASH (MnO-Na₂O-CaO-K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O), и взяты интервалы T и P: 300–900 C° и 1–10 (для метапелитовых систем) и 1–40 (для метапелитов ладожской серии, метапелитов и метабазитов из литературных данных (табл. 1, 2). Для расчетов, основанных на ладожских породах, предполагалось, что изучаемая система содержит водно-углекислотный флюид, мольная доля углекислоты (X_{CO2}) в котором принято равным 0.3 на основе изучения флюидных включений в синметаморфических кварцевых жилах, содержащихся в метапелитах (Балтыбаев и др., 2000). Для расчетов с метабазитами использовался чисто водный флюид.

Применение термодинамических данных, включая свойства характерных для метапелитов минералов, позволяет рассчитать пределы устойчивости минеральных ассоциаций в Р-Т пространстве. Такие расчеты обычно выполняются в относительно простых химических системах с ограниченным числом рассматриваемых фаз. Использованный в данной работе метод псевдосечений (Hensen, 1971; Powell et al., 1998) отображает только теоретически наиболее стабильную минеральную ассоциацию, независимо от ее дисперсии, при любом заданном

условии Р-Т для указанного состава породы. Ранее для моделирования метапелитов в основном использовалась система KFMASH (Ka₂O, FeO, MgO, Al₂O₃, SiO₂, H₂O) (например, Thompson, 1976; Pattison, Tracy, 1991; Spear, 1993), которая в первом приближении обеспечивает понимание последовательности появление различных минеральных ассоциаций при меняющихся Р-Т условиях. Однако в ряде исследований (Stowell et al., 2001; Vance and Mahar, 1998; Tinkham and Stowell, 2000, Tinkham et al., 2001) было показано, что использование более полной системы MnNCKFMASH наиболее достоверно отражает реальные составы минеральных ассоциации метапелитов. На настоящий момент система MnNCKFMASH является минимальным набором компонентов, необходимым для количественного применения метода псевдосечений к природным метапелитам (Tinkham et al., 2001). Стоит отметить, что эта система не позволяет моделировать такие фазы как карбонаты, сульфиды, графит, флюид СОН и фазы с Ti и Fe³⁺- содержащими конечными членами, но, несмотря на это все породообразующие минералы метапелитов могут быть смоделированы.

При использовании химических составов метаморфических пород для модельных построений в качестве составов протолитов важно учитывать степень их сохранности при наложенном метаморфизме. Для ладожских пород проводились методические работы с целью оценки влияния различного уровня метаморфизма на их исходный (дометаморфический) химический состав пород (Лобач-Жученко и др., 1972: Ронов и др., 1977). Авторы провели площадной отбор материала по определенной сетке, охватывающей все зоны метаморфизма в Северном Приладожье, и установили, что породы ладожской серии (формации) во всех зонах метаморфизма имеют практические идентичные составы. Результаты интерпретируется как отражение изохимического характера метаморфизма в отношении петрогенных компонентов.

Непетрогенные элементы в составе протолитов и их роль в составе и строении ставролита рассматривались в ряде работ. Например, было показано, что содержание Li обычно не коррелирует с модальным количеством ставролита в породе (Dutrov et al., 1986). В метапелитах с повышенным содержанием бора (с турмалином) не наблюдалось заметного изменения в свойствах и P-T параметрах возникающих в них ставролитовых парагенезисов (Henry, 1985).

Также исследовательская работа включает в себя авторскую методику по **расчету петрохимических модулей** образования ставролита как в породах метапелитового, так и метабазитового составов на основе метода термодинамического моделирования (Борисова, Балтыбаев, 2021; Борисова и др. 2023).

• Для пород метапелитового состава

Для того, чтобы выявить потенциально благоприятные для образования ставролита составы протолитов были использованы ставролитсодержащие породы Северного Приладожья, для которых петрографическими наблюдениями устанавливалась связь наличия ставролита с

особенностями химического состава породы. Кроме того, были проанализированы близкорасположенные сланцы и гнейсы без ставролита, чтобы выявить петро- и геохимические параметры, которые исключают образование ставролита, несмотря на наличие условий метаморфизма, благоприятных для его образования.

На основе наблюдаемого соответствия «состав породы – наличие / отсутствие ставролита», проводилось компьютерное моделирование минералообразования и было получено 100% соответствие наличия ставролита природным наблюдениям, а в бесставролитовых породах – он не воспроизводился. Благодаря этому появилась возможность для компьютерного моделирования использовать широкий диапазон возможных составов протолитов и предсказывать наличие или отсутствие этого минерала для различных «теоретических» составов протолитов.

В работе использовано 74 химических состава ставролитсодержащих метапелитов из разных регионов, 22 состава бесставролитовых пород в окружении ставролитсодержащих, а также 574 теоретических состава протолитов близких к метапелитовому составу. Из 47 пород Северного Приладожья – 25 со ставролитовыми парагенезисами, 22 – без них. При выборе 27 составов ставролитовых пород из 11 других регионов предпочтение отдавалась не количеству образцов из одного региона (они, как правило, близкого состава), а наоборот – региональному разнообразию, чтобы охватить как можно больший диапазон составов пород. Теоретические составы протолитов, для которых выполнялось моделирование минералообразования с целью определения граничных содержаний петрогенных элементов, критичных для появления ставролита, генерировались на базе реальных составов метапелитов.

Не использовались ставролитовые парагенезисы из метабазитовых метаморфических комплексов (обычно это высококальциевые и высокомагнезиальные породы) и из высокобарических обстановок. Соответственно, диапазон применимости петрохимический модулей должен быть ограничен метапелитовыми породами низко- и умеренно барических метаморфических комплексов (для метабазитов это не так, о чем будет сказано ниже).

• Для пород метабазитового состава

Для выявления составов протолитов, потенциально благоприятных для появления ставролита в метабазитовых породах, были использованы реальные составы амфиболитов, в которых однозначно диагностирован ставролит (Purttscheller, Mogessie, 1984; Enami, Zang, 1988; Gil Ibarguchi et al., 1991; Tsujimori, Liou, 2004; Faryad, Hoinkes, 2006) и около 150 теоретических составов метабазитов, представляющих собой модификацию реальных составов пород (табл. 7). Модифицированные составы позволяют точно установить пороговые значения содержаний различных петрогенных компонентов, критичных для образования ставролита в тестируемой породе.

Несмотря на то, что имеется большее количество публикаций, где отмечено присутствие ставролита в метабазитах, выбор был ограничен породами, строго отвечающими понятию «метабазит», т.е. химический состав должен отвечать составу основных пород, в которых содержание SiO₂ < 52 масс. %, CaO > 5 масс. %. Эти составы были приняты за «базовые».

Для установления диапазона составов протолитов метабазитов, в которых может образоваться ставролит, выбранные нами базовые составы модифицировались поочередным увеличением и уменьшением в них содержаний породообразующих элементов с переменным шагом до отклонения на 20% от их исходных значений. Для всех базовых и модифицированных составов пород моделировались псевдосечения в области $T = 500-800^{\circ}$ C при P = 1-38 кбар. Термодинамическое моделирование минералообразования с использованием реальных и теоретических химических составов образцов позволило выявить предельные содержания петрогенных компонентов, определяющих образование ставролитовых и бесставролитовых минеральных парагенезисов в заданной P-T области.

При моделировании фазовых минеральных равновесий с помощью программы PERPLE_X (Connolly, 1990) входными данными служили результаты химических анализов метабазитов (табл. 7). При решении прямой задачи моделирования, т.е. воспроизведения наблюдаемых в природе минеральных парагенезисов при заданном составе породы и P-T параметрах, предполагалось, что система содержит как чисто водный флюид, так и смесь воды и углекислоты. Во втором случае производились контрольные пересчеты фазовых диаграмм при пошаговом (по 0.2) добавлении CO₂ во флюид до максимальной мольной доли углекислоты 0.8. Выше этого значения ($X_{CO2} > 0.8$) ставролит перестает образовываться в породах всего спектра изученных составов.

Расчет плотности СО2 в флюидных включениях

Флюидные включения обычно представляют собой небольшие замкнутые объемы (диаметром <50 мкм), в которых давление и температура являются взаимозависимыми переменными. Оба параметра связаны уравнением состояния замкнутой жидкости, что приводит к почти линейной зависимости в Р-Т пространстве (изохоре). Следовательно, ключевым требованием для исследования и применения Р-Т-метрии является способность охарактеризовать состав и плотность флюида. Информацию об этих свойствах обычно получают с помощью петрографических и микротермометрических исследований (Poty et al., 1976). Но в последние годы для изучения флюидных включений стали применять более удобный и быстрый метод *рамановской спектроскопии* (Raman, Krishnan, 1928). Он представляет собой неразрушающий метод, который отлично анализирует жидкие и газообразные соединения, твердые фазы и растворенные вещества в жидких включениях. Одним из основных преимуществ является возможность определения химических и структурных характеристик образцов диаметром до 1

мкм, это разрешение, недоступное с помощью традиционной петрографии, микротермометрии и других спектроскопических методов (например, инфракрасной спектроскопии).

Ранние работы с флюидными включениями позволили признать H₂O, CO₂, CH₄ и N₂ основными компонетами метаморфического флюида. Также в некоторых влючениях в заметных количествах были обнаружены H₂S, COS, SO₂, CO, H₂, NH₃ и O₂ (Frezzotti et al., 2012).

По спектру CO₂ можно определить плотность углекислоты во включении. Рамановский спектр молекулярного CO₂ показывает две сильные полосы при 1285 и 1388 см⁻¹ и две симметричные слабые полосы ниже 1285 и выше 1388 см⁻¹, так называемые горячие полосы («hot band»). Также в спектре наблюдается небольшой пик при 1370 см⁻¹, относящийся к ¹³CO₂. Две резкие полосы появляются из-за резонансного эффекта, предложенного Ферми в 1931 г. для объяснения дублетной структуры в области симметричного валентного колебания CO₂. Расстояние между дублетом Ферми (Δ , в см⁻¹) пропорционально плотности жидкости. Плотность CO₂ можно определить в диапазоне от 0.1 до 1.24 г / см³ с точностью около 5% (Frezzotti et al., 2012).

ГЛАВА 1. СТАВРОЛИТОВАЯ ЗОНА В МЕТАМОРФИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ СЕВЕРНОГО ПРИЛАДОЖЬЯ (ПОЛОЖЕНИЕ, ВЕЩЕСТВЕННЫЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПОРОД)

В данной главе представлены общая информация о ставролите, краткая геологическая характеристика метаморфического комплекса Северного Приладожья, положение ставролитсодержащих пород в нем, подробное петрографическое описание пород, петрохимические особенности пород и их классификация. Также приведено описание породообразующих минералов с характеристиками их химического состава.

1.1. Общая информация о ставролите

Ставролит (от др.-греч. σταυρός – крест и λίθος – камень) является островным силикатом преимущественно алюминия и железа с дополнительными анионами. Наиболее распространенными являются железистые ставролиты, типичные для среднетемпературных метапелитов, а также магнезиальные ставролиты, которые иногда встречаются в различных метабазитах и метасоматитах. Существуют экзотичные разновидности ставролита, такие как люсакит (Co) (Skerl, Bannister, 1934), цинкоставролит (Juurinen, 1956), нордмаркит (Mn), ксантолит (Ca), они не рассматриваются в рамках данной работы.

Железистый ставролит обычно представлен в виде короткопризматических, хорошо ограненных кристаллов, крупных порфиробластов (до 10 см, редко до 70 см по длинной оси), часто образует крестообразные двойники, а также неправильные удлиненные зерна и зернистые агрегаты (Федькин, 1975). Кристаллы ставролита практически всегда имеют ситовидное (губчатое) строение, обусловленное наличием многочисленных включений кварца, иногда граната, углистого вещества, из акцессорных часто присутствуют ильменит, рутил, монацит и др. Выделяют несколько типов двойникования ставролита, самые распространенные: в виде прямого срастания, когда индивиды находятся по отношению друг к другу под прямым углом, и косого под углом 60° (рис. I-1-1), реже встречаются шестиконечные срастания из трех кристаллов (Федькин, 1975).



Рисунок I-1-1. Двойники ставролита (фото взято из электронного pecypca mindat.org).

Кристаллохимическая структура ставролита являлась предметом обсуждений более ста лет с конца 19 века. Ввиду трудности отбора и анализа чистого ставролита из-за большого количества микроскопических включений (преимущественно кварца), эмпирические формулы сильно различались по соотношению атомов в структуре ставролита. О первом структурном исследовании ставролита сообщил Кардозо в 1928 г. (Cardoso, 1928), он предложил ромибический тип пространственной группы Сстт для ставролита. В 1929 г. Нарай-Сабо (Náray-Szabó, 1929), используя эту же пространственную группу предложил химическую формулу ставролита Fe₄Al₁₆Si₈O₄₈H₈. Однако только в 1956 г. тщательное морфологическое и рентгенологическое исследование Хёрста (Hurst et al., 1956), подтвердив С-центрированную решетку ставролита, показало, что ставролит является не ромбическим, а моноклинным с симметрией пространственной группы C2/m. Наличие центра симметрии предполагалось ввиду отрицательного пьезоэлектрического эффекта. В это же время Юуринен (Juurinen, 1956) по химическим анализам высокого качества определил новую идеализированную формулу Fe₄Al₁₈Si₈O₄₈H₄ с зарядом +2, которая является электростатически нейтральной только в том случае, если половина железа трехвалентна. Новые данные привели к пересмотру ставролитовой структуры Нарай-Сабо (Náray-Szabó, Sasvari, 1958), показали, что их первичное определение структуры ставролита было в основном верным, но предложенная ромбическая группа симметрии оказалось псевдо-симметрией. И что правильная группа симметрии – моноклинная $C2/m c \beta \approx 90^{\circ}$, позже подтвержденная Смитом в 1968 г. и более поздними исследованиями. Смит (Smith, 1968) предложил более обобщенный подход к формуле: (7 октаэдрических позиций, в основном Al)~18(1 тетраэдрическая позиция, главным образом Fe)4 или <4(1 тетраэдрическая позиция, главным образом Si)₈O₄₈H₋₄, но он не смог определить абсолютные распределения анионов по позициям на основе рентгеноструктурных данных, поскольку некоторые позиции заполнены лишь частично, а химические элементы, входящие в структуру ставролита, многочисленны. Хоть принципиально структура ставролита была определена, оставался открытым вопрос о распределении всех анионов, входящих в структуру ставролита по позициям. Новые исследования позволили к 90 гг. определить большую часть позиций и схем замещений в ставролите (Hawthorne et al., 1993a, b, c; Holdaway et al., 1986, 1991, Lonker, 1983 и др.).

Структуру ставролита описывают в виде параллельно чередующихся слоев кианитового (Al₂SiO₅) типа и слоев железо-алюминиевого-оксида-гидроксида Al_{0.7}Fe₂O₃(OH)₂, сложенных из соединенных через вершины [FeO₄]-тетраэдров и [AlO₆]-октаэдров (Перчук и др., 2015). В элементарной ячейке находится 48 атомов кислорода, которые образуют плотнейшую кубическую упаковку. Помимо основных компонентов ставролита – Si, Al, Fe, Mg, H, O, в нем постоянно присутствует некоторое количество Ti, Mn, Fe³⁺ и др. Также состав ставролита осложняется присутствием легких элементов таких как Li, H, содержание которых сильно

варьируется в разных ставролитах. Также сложность заключается в распределении элементов по различным позициям: Al, Mg, Fe^{2+} и Fe^{3+} , малых элементов Ti, Cr, Zn, с иногда высоким содержанием Zn, Co и Li.





Изоморфизм в ставролите отличается большим разнообразием и сложностью. Близкие по ионному радиусу Fe²⁺ двухвалентные катионы металлов Zn²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ скорее всего занимают тетраэдрические Fe-вакансии, а Ca, Cr³⁺, V, Ti, Fe³⁺ – более крупные октаэдрические позиции. Также на позиции алюминия может входить Mg, что осложняет изоморфизм Fe²⁺ \leftrightarrow Mg, типичный для многих силикатов и в отличии от породообразующих железомагнезиальных амфиболов и пироксенов, ставролит не дает широких (абсолютных) диапазонов химического состава, т.е. он не является непрерывным твёрдым раствором (Hawthorne et al., 1993a, b, c).

Большинство изоморфных замещений в ставролите можно описать общей формулой: (Fe²⁺,Mg, □)₄^{VI}(Fe²⁺,Mg,Ti⁴⁺,Zn,Mn)₄^{IV}(Fe³⁺,Cr, Al)₁₈^{VI}(Al,Mg, □)₄^{VI}(Si,Al)₈^{IV}O₄₈(OH,F,O²⁻)_{4. Хотя} химия, структура и приблизительные расчеты валентности связей подтверждают представленные замещения, ставролит является очень сложным минералом, кристаллическая химия которого больше контролируется локальным балансом заряда, включающим вакансии в слое гидроксида железа, чем формальными заменами. Таким образом, эти замены следует рассматривать как приблизительные механизмы обеспечения зарядового баланса.

Железистый ставролит в основном встречается в высокоглиноземистых метапелитах с низким содержанием кальция (Федькин, 1975). В зонально-метаморфизованных комплексах выделяется ставролитовая (ставролит-андалузитовая) зона, представленная парагенезисом Qtz + Bt + Pl + St + Ms ± Grt. Переход к ставролитовой зоне (нижняя граница зоны – ставролитовая изограда) маркируется реакцией разложения хлоритоида, например, $Ctd + Qtz = St + Grt + H_2O$, при отсутствии хлоритоида ставролит образуется за счет разложения пары хлорит мусковит по с

Л

e

Парагенезис Fe-St + Qtz обладает определенным довольно узким полем стабильности при Д Ŧ \approx 500-650°С, Р \approx 2-10 кбар, которое ограничивается несколькими вышеуказанными моинеральными реакциями (рис. I-1-3). Благодаря ограниченному, в основном по температуре, полю стабильностью Fe-ставролит стал широко применяется в качестве индекс-минерала при ееологическом картировании метаморфической зональности с конца XIX века (по Barrow, 1893). В последнее время появляется все больше находок магнезиального ставролита в высокобарных эклогитовых и гранулитовых комплексах (см. главу 5). Р-Т-поле стабильности магнезиального ртавролита по экспериментальным данным значительно шире, чем железистого, и контролируется иными реакциями с участием таких глиноземистых фаз как корунд, кианит, алоритоид, диаспор и др. (Перчук и др., 2015) (рис. I-1-3).



r Рисунок І-1-3. Поля стабильности Fe- и Мg-ставролита по экспериментальным данным на P-Т диаграмме по Yardley (1989) и Fockenberg (1998).

- S
- t

В

t

1.2. Геологическое положение ставролитсодержащих пород

Территория Северного Приладожья представляет собой юго-восточную часть Раахе-Ладожской тектонической зоны Фенноскандинавского щита в зоне сочленения эпиархейского Карельского кратона и палеопротерозойского Свекофеннского подвижного пояса (Геологическое развитие..., 1970). В основании Раахе-Ладожской зоны находится архейский гранито-гнейсовый фундамент, переработанный вместе с палеопротерозойским вулканогенноосадочным чехлом в ходе свекофеннского орогенеза (рис. I-2-1) (Балтыбаев и др., 2009).

Рассматриваемая территория изучалась многими исследователями, которыми были сделаны важные выводы о строении и эволюции эндогенных процессов в палеопротерозое (Wegmann, 1928; Eskola, 1949; Судовиков, 1954, 1970; Нагайцев, 1965, 1974; Предовский и др., 1967; Великославинский, 1971, 1972; Саранчина, 1972; Казаков, 1976; Светов, Свириденко, 1992; Морозов, 2002; Балтыбаев и др., 2002, 2009; Гульбин, 2014 и т.д.).

В пределах Северного Приладожья выделяют архейские породы Карельского кратона и гранито-гнейсовых куполов фундамента, протерозойские метавулканогенно-осадочные и метатерригенные комплексы сортавальской, ладожской и лахденпохской серий, а также большое количество интрузий различного состава и возраста. По комплексу структурно-вещественных, тектонических и геофизических признаков Северное Приладожье разделяется на два крупных блока – Северный домен (СД) и Южный домен (ЮД), которые сочленяются по тектоническому шву, известному как зона Мейерского надвига (Балтыбаев и др., 1996).

Зональный высокоградиентный метаморфизм андалузит-силлиманитового типа проявлен в пределах СД, где степень метаморфизма нарастает с северо-востока на юго-запад от зеленосланцевой фации до высокотемпературной амфиболитовой с развитием мигматитов (рис. I-2-1). Последовательная низкотемпературных смена парагенезисов более прослеживается в метапелитах высокотемпературными отчетливо ладожской серии, занимающих большую часть территории СД (Судовиков и др., 1970). Ладожская серия слагает межкупольное пространство, перекрывая породы сортавальской вулканогенной серии, и в основном представлена ритмично-слоистыми метатерригенными породами (метатурбидитами), рассматривающихся в качестве аналога калевийских терригенных отложений Финляндии (Общая стратиграфическая..., 2002). Считается, что условия, в которых происходило осадконакопление, могут быть приравнены к обстановкам современных активных окраин (Huhma et al., 1991; Шульдинер и др., 1997).



Рисунок I-2-1. Схема геологического строения Северного Приладожья (по «Ладожская протерозойская..., 2020). 1, 2: архейские породы (1 – Карельский кратон, 2 – гранито-гнейсовые купола); 3, 4: палеопротерозойские супракрустальные породы (3 – вулканогенно-осадочная сортавальская серия, 4 – метатерригенная ладожская серия); 5, 6: интрузии (5 – мезопротерозойский Салминский массив гранитов-рапакиви, 6 – палеопротерозойские мафит-ультрамафитовые Калаамский и Велимякский массивы). Пунктирными линиями показаны изограды индекс-минералов (по Д.А. Великославинскому, 1971 и Ю.В. Нагайцеву, 1965), римскими цифрами указаны метаморфические зоны: І – биотитовая, ІІ – гранатовая, ІІІ – ставролитовая (показана штриховкой), IV – силлиманитовая, V – гиперстеновая. На схему нанесены точки отбора проб. На врезке: СД – Северный домен, ЮД – Южный домен (Балтыбаев и др., 2000). ФВ – флюидные включения.

В результате достаточно длительной истории изучения региона на настоящий момент существует целый ряд различных схем метаморфической зональности Северного Приладожья (Судовиков, 1954, 1970; Кицул, 1963, Нагайцев. 1965, 1974; Предовский и др., 1967; Великославинский, 1972 и др.). Принципиальная схема включает биотитовую, гранатовую, ставролитовую (ставролит-андалузитовую), силлиманит-мусковитовую, силлиманит-калиевошпатовую, гиперстеновую зоны согласно развитию соответствующих критических минеральных парагенезисов в метапелитах (рис. I-2-1).

Закономерное появление и последующее исчезновение ставролита с ростом температуры в зонально-метаморфизованных комплексах используется для выделения ставролитовой зоны, которая, наряду с другими метаморфическим зонами, отражает пространственное распределение температуры при формировании метаморфической зональности. Выделение ставролитовой фации метаморфических пород определяется совокупностью критических минеральных ассоциаций «ставролитовой» зоны метаморфизма, ограниченной от соседних зон другими «индекс-минералами» или их парагенезисами. Каждая фация метаморфизма может быть пространственно сопоставлена с определенной зоной или зонами в метаморфической зональности. В составе метаморфической фации, как правило, выделяется несколько минеральных субфаций, такая схема была предложена в свое время, в частности, С.П. Кориковским (1979), который при этом выделил ставролитовую фацию метаморфизма в самостоятельный ранг. Ставролитсодержащие парагенезисы образуются в метапелитах благоприятного химического состава при температуре ~500–650°C преимущественно за счет *Chl* + *Ms* (Hoschek, 1969).

В метаморфическом комплексе Северного Приладожья зона ставролита четко выделяется между изоградой ставролита, отделяющей ее от зон более низкого метаморфизма, и изоградой силлиманита, отделяющей ее от зон более высокого метаморфизма (Великославинский, 1972). Зона распространения ставролита занимает значительную территорию, ширина зоны меняется от 25 км западнее оз. Б. Янисъярви до 3 км на востоке, в районе западного контакта Салминского массива рапакиви. По результатам данного исследования, в пределах зоны можно выделить три блока развития ставролитсодержащих пород: Западный (от пос. Вяртсиля до пос. Рускеала и вдоль западного побережья оз. Б. Янисъярви), Центральный (от пос. Харлу до о. Мякисало) и Восточный (южнее пос. Суйстамо) (рис. I-2-1). Эти блоки отчетливо разделяются крупными разломами меридионального простирания. Различие выделенных блоков также прослеживается в химических составах пород и слагающих их минералов. Ставролитсодержащие породы всей зоны представлены ставролит-биотитовыми, гранат-ставролит-биотитовыми, ставролит-андалузит-биотитовыми разновидностями. При переходе в более высокотемпературную зону ставролитовые парагенезисы сменяются силлиманитовыми.

1.3. Геохимическая характеристика пород

Химические составы пород ладожской серии характеризуют осадочную природу протолита, при этом соотношения содержаний петрогенных элементов иные, в отличие от магматических пород. При SiO₂ 57–76 масс. % породы ладожской серии имеют повышенные содержания Fe₂O₃t (3.2–13.9 масс. %), MgO (0.5-6.9 масс. %), TiO₂ (0.26-2.07 масс. %), пониженные CaO (0.45-4.35 масс. %) и Na₂O (0.44–5.59 масс. %) и характеризуются преобладанием MgO над CaO (MgO/CaO=1–4) (Ладожская протерозойская..., 2020). В данной работе рассматриваются только бедные кальцием высокоглиноземистые метапелитовые породы с низким отношением Ca/(Al+Mg+Fe), благодаря чему в них не образуются эпидоты, кальциевые

22

роговые обманки, основные и средние плагиоклазы, богатые гроссуляром гранаты, клинопироксен и волластонит (Кориковский, 1979).

В результате полевых исследований был отобран ряд ставролитсодержащих и бесставролитовых пород из среднетемпературной ставролитовой (ставролит-андалузитовой) зоны (рис. I-2-1). Химические составы используемых в работе образцов пород приведены в таблице 1.

Отношения содержания главных петрогенных оксидов к кремнезему характеризуются отрицательными корреляциями, кроме отношений CaO/SiO₂ и Na₂O/SiO₂ (рис. I-3-1), что свойственно незрелым осадкам. По отношениям петрогенных оксидов к содержанию глинозема отчетливо видны положительные корреляции с TiO₂, Fe₂O₃, MgO и K₂O, (рис. I-3-2), что является отражением гранулометрической дифференциации материала и показателем невысокого химического выветривания пород (Ладожская протерозойская..., 2020).

Для классификации ладожских метапелитов и установления возможной первичной природы протолита составы пород ладожской серии нанесены на треугольную диаграмму Н.П. Семененко (Ефремова, Стафеев, 1985) (рис. I-3-3). Хотя координатами этого треугольника изначально автором были предложены отношения петрогенных элементов к сумме: CaO / (FeO + Fe₂O₃ + MgO + Al₂O₃ + K₂O + Na₂O), Al₂O₃ / (FeO + Fe₂O₃ + MgO + Al₂O₃ + K₂O + Na₂O), (FeO + HogO) / (FeO + Fe₂O₃ + MgO + Al₂O₃ + MgO + Al₂O₃ + K₂O + Na₂O), следует отметить избыточность операции деления всех числителей на один и тот же знаменатель. Вместе с тем, это не мешает использованию данной классификационной диаграммы для общего анализа составов пород.



Рисунок І-3-1. Бинарные вариационные диаграммы (SiO₂, масс. % – главные петрогенные оксиды, масс. %) для метаосадков ладожской серии ставролитовой зоны: 1 – Западный блок, 2 – Центральный блок, 3 – Восточный блок.



Рисунок І-3-2. Бинарные вариационные диаграммы (Al₂O₃, масс. % – главные петрогенные оксиды, масс. %) для метаосадков ладожской серии ставролитовой зоны: 1 – Западный блок, 2 – Центральный блок, 3 – Восточный блок.



Рисунок I-3-3. Диаграмма A-C-FM для пород среднетемпературной зоны метаморфизма Северного Приладожья. 1 – *Bt* и *Grt-Bt*, *Bt-Ms* сланцы, 2 – *St*, *St-Grt* сланцы, 3 – *Amph* сланцы. Название полей по Н.П. Семененко (Ефремова, Стафеев, 1985): I – алюмосиликатные, II – железисто-магнезиальноалюмосиликатные, III – щелочноземельно-алюмосиликатные орторяда, IV – известковоалюмосиликатные, V – глиноземисто-магнезиально-железисто-кремнистые, VI – железисто-кремнистые, VII – магнезиальные ультраосновные, VIII – щелочноземельно-малоглиноземистые ультраосновного орторяда, IX – щелочноземельно-глиноземистые основного орторяда, X – известково-карбонатные, XI – глиноземисто-известковые породы.

Нами были выделены 2 групп составов, отражающих разновидности пород ладожской серии. Метаморфические породы принадлежат полям алюмосиликатных и железистомагнезиально-алюмосиликатных пород (рис. I-3-3), при этом концентрируясь на границе этих двух полей. Заметно выбиваются из общего распределения ставролитовые сланцы, которые имеют более железисто-магнезиальный состав.

Также на диаграмме представлены несколько образцов амфиболовых сланцев сортавальской серии, которые резко отличаются повышенным содержанием CaO. Составы этих пород попадают в области щелочноземельно-алюмосиликатного и щелочноземельноглиноземистого основного орторяда. Протолит данных пород содержал большое количество вулканогенного материала основного состава, которым характеризуются вулканиты базитового состава сортавальской серии, залегающей на архейских породах (Ладожская протерозойская..., 2020). Данные сланцы были отобраны непосредственно из мест контакта пород ладожской и сортавальской серии, иногда породы этих двух серий сложно отличить при полевом наблюдении, но после петрографического и петрохимического анализа становится ясна метапелитовая, либо метавулканитовая природа изучаемых пород. Составы пород сортавальской серии не отвечают условиям образования ставролита, поэтому далее в работе они не рассматриваются.

Ввиду неоднородности ставролитовой зоны составы пород ладожской серии были рассмотрены в пределах трех групп, с соответствием принадлежности к тому или иному блоку зоны (рис. I-3-4).

На бинарных и тройных диаграммах состава видно, что химические составы пород каждого из трех блоков имеют свои отличительные черты. Группа пород Восточного блока характеризуется наиболее железистыми составами, вытягиваясь вдоль стороны Al₂O₃-Fe₂O₃t. Группа пород Центрального блока имеет наиболее широкие интервалы по содержанию главных петрогенных компонентов и характеризуется наибольшими содержаниями Al₂O₃ и Na₂O. Группа пород Западного блока занимает среднее положение и образует компактную область между группами Центрального и Восточного блоков. Таким образом, по химическому составу породы трех блоков ставролитовой зоны различаются.

По комплексу геохимических характеристик метаосадки ладожской серии относят к незрелым, исходя из чего можно полагать, что на концентрации химических элементов в породах не было оказано существенных изменений при литогенезе и, таким образом, содержания элементов в осадках отражают средневзвешенные их содержания в материнских породах (Ладожская протерозойская..., 2020).

По содержанию наименее подвижных редких и редкоземельных элементов можно оценить приблизительный вклад различных материнских пород в области сноса. По отношениям Cr/Ti – Hf/Yb оценка вклада кислых пород составляет 50-90 %, основных – 10-50 % и ультраосновных – до 10 % (Ладожская протерозойская..., 2020). Таким образом, источником сноса для образования ладожских осадков служили не только кислые породы архейского

25

гранито-гнейсового фундамента, но и протерозойские породы, представленные более зрелой континентальной корой, включая различные интрузии от ультраосновного до кислого состава.



Рисунок I-3-4. Тройные диаграммы составов пород среднетемпературной зоны метаморфизма Северного Приладожья: а) Al₂O₃-K₂O-Fe₂O₃t, б) Al₂O₃-MgO-Fe₂O₃t, в) Al₂O₃-Na₂O-Fe₂O₃t.

1.4. Петрографическая характеристика пород

Ставролит-биотитовые сланцы

(*Bt* – 30-35%, *Qtz* – 25-30%, *St* – 5-30%, *Pl* – 10-15%, *Ms* – 5-10%, *Chl* – 1-5%, акцессорные: *Ilm*, *Mz*).

Ставролит-биотитовые сланцы имеют порфиробластовую структуру: крупные кристаллы ставролита расположены в плагиоклаз-биотит-кварцевой основной массе. Цвет ставролита обычно коричневый до буро-черного, в шлифах желтый (рис. І-4-1). Порфиробласты ставролита сильно варьируются по размеру от первых миллиметров вплоть до 5 см (иногда больше) и по форме, встречаются как идиоморфные псевдогексагонально-призматические кристаллы, так и обычно ксеноморфные зерна. Ставролит представлен пойкилобластами, набитыми многочисленными включениями мелких зерен кварца, иголками ильменита. По ослабленным или краевым зонам ставролит замещается аггрегатами мусковита, хлорита и плагиоклаза. Иногда ставролит частично или полностью замещается андалузитом или силлиманитом. Для ставролита характерно крестообразное двойникование.



Рисунок І-4-1. Ставролит-биотитовый сланец.

По ставролиту часто образуются псевдоморфозы, он может быть частично или полностью замещен такими минералами как мусковит, хлорит, биотит, андалузит и силлиманит (рис. I-4-2). Процесс замещения происходит по трещинам в ставролите, либо по краевым зонам зерен.



Рисунок І-4-2. Псевдоморфозы и замещения по ставролиту.

Гранат-ставролит-биотитовые сланцы

Bt – 30-35%, *Qtz* – 25-30%, *St* – 5-30%, *Grt* – 5-10%, *Pl* – 10-15%, *Ms* – 5-10%, *Chl* – 1-5%, акцессорные: *Ilm*, *Mz*, *Ru*.

Характеризуются лепидо- и порфиробластовой структурой с мелкозернистым матриксом и линейно-сланцеватой текстурой (рис. I-4-3). Порфиробласты представлены крупными идиоморфными кристаллами ставролита и граната. Сланцеватость обусловлена однонаправленной ориентировкой зерен биотита, кварца, плагиоклаза и мусковита в основной массе. Часто кристаллы граната находятся как непосредственно в матриксе, так и в виде включений в ставролите. Ставролит обычно образует крупные порфиробласты (до 5 см) идиоморфного призматического, либо ксеноморфного облика, тогда как кристаллы граната обычно меньше по размерам (до 1 см) и в основном имеют изоморфный облик.





Ставролит-андалузит-биотитовые сланцы

Bt - 20-30%, Qtz - 20-30%, And - 10-15%, St - 10-15%, Pl - 10-15%, Ms - 5-10%.

Характеризуются порфиролепидобластовой текстурой, совместно со ставролитом и гранатом образуют крупные порфиробласты в кварц-слюдистой массе (рис I-4-4). Андалузит часто встречается в виде бесцветных идиоморфных призматических кристаллов с выраженной спайностью. Также андалузит образует псевдоморфозы по ставролиту, заменяя его частично или полностью, в таких случаях андалузит сохраняет внешний облик порфиробластов ставролита, обычно изометрической формы с многочисленными включениями кварца (рис. I-4-5).



Рисунок І-4-4. Ставролит-андалузит-биотитовый сланец.



Рисунок I-4-5. Андалузит-биотитовый сланец. Крупные порфиробласты андалузита – псевдоморфозы по ставролиту с включениями кристаллов граната.

1.5. Особенности составов минералов

Ставролит. Кристаллы ставролита имеют призматический уплощенный облик, размером до 2 см (иногда до 10 см). При микроскопическом изучении выделяется ситовидным строением, обусловленным обилием включений кварца, монацита, ильменита, по трещинам и слабым зонам развиваются вторичные минералы – мусковит, биотит, хлорит, плагиоклаз (рис. I-4-6). Железистость ставролита варьируется от 0.75 до 0.90, при этом наиболее железистые составы характерны для ставролита из пород Восточного блока ставролитовой зоны. В кристаллах ставролита от центра к краю заметно понижается титанистость (0.64-0.27 масс.% TiO₂), неравномерно повышается содержание цинка (0.09-0.9 масс.% ZnO), содержание марганца сильно варьирует (0.00-0.65 масс.% MnO) (рис. I-4-7, I-4-8). В целом по содержанию главных элементов ставролиты из трех блоков различаются. Для ставролитов из Западного блока характерны наибольшее содержание Al, повышенные содержания Mg, Mn при относительно пониженной железистости, ставролиты из Центрального блока характеризуются высокими содержаниями Zn, Mn, Mg, Ti, для ставролитов из Восточного блока – наоборот, понижены содержания Al, Mn, Zn, зато характерны наиболее высокие содержания Fe, в одно образце и Mg (рис. I-4-9). На бинарных диаграммах видно, что Al и Si образуют сильную отрицательную корреляцию, пары элементов Fe и Mg, Fe и Zn образуют слабую отрицательную корреляцию (рис. I-4-9). Мп и Fe не коррелируют между собой, также надо учитывать малую концентрацию Мп в ставролите.



Рисунок I-4-6. А) Замещение ставролита мусковитом, биотитом с выделением кварца и, плагиоклаза (обр. Б-05-177) (BSE). Б) Идиоморфный призматический кристалл ставролита с включениями кварца и ильменита. Подвержен замещению слюдой с выделением кварца. (Обр. Б-11-239-2) (BSE).



30

Рисунок І-4-7. Профиль состава ставролита (обр. Б-05-175).



Рисунок І-4-8. Тройная диаграмма состава ставролита из пород ладожской серии ставролитовой зоны.

Для ставролитов из разных частей ставролитовой зоны рассчитаны общие кристаллохимические формулы (по Федькину, 1975):

	٠	3	
a	•	Ц	
a	•	В	
Ð			
Ø			
p			
ÐI			
й			
Н			
ହା			
ЫЙ			
ğ			
б			
6			
Ø			
M			
F			



Рисунок I-4-9. Бинарные диаграммы состава ставролита., разным цветом показаны ставролиты из разных частей ставролитовой зоны.

Гранат. Порфиробласты граната чаще всего представлены довольно крупными кристаллами ромбододекаэдрического габитуса, иногда ксеноморфными зернами (от 0.2 до 1-2 см). Гранат содержит большое количество мелких включений кварца, ильменита и монацита. Для граната характерны S-образные структуры роста. В некоторых породах состав граната однородный, зональность проявлена крайне слабо: для граната из Восточного блока – *Alm* (0.86-0.89), *Sps* (0.00-0.2), *Prp* (0.04-0.09), *Grs* (0.03-0.05) (рис. I-4-10 а), для граната из Западного блока – *Alm* (0.75-0.76), *Sps* (0.09-0.12), *Prp* (0.09-0.11), *Grs* (0.03-0.05) (рис. I-4-11 а, б). Однако в смежных породах с идентичным минеральным составом в гранате часто проявляется зональность с выраженным «прогрессивным» характером – от центра к краю зерен заметно увеличивается содержание альмандинового и пиропового компонентов с уменьшением спессартинового и гроссулярового. В зональном гранате из Восточного блока содержание миналов меняется в следующих пределах: *Alm* (0.62-0.77), *Sps* (0.07-0.20), *Prp* (0.05-0.10), *Grs* (0.07-0.12) (рис. I-4-10 б), из Западного: *Alm* (0.61-0.70), *Sps* (0.14-0.21), *Prp* (0.05-0.08), *Grs* (0.08-0.15) (рис. I-4-11 в),

ярче всего зональность проявлена в гранате из Центрального блока: *Alm* (0.54-0.80), *Sps* (0.05-0.29), *Prp* (0.03-0.08), *Grs* (0.07-0.14) (рис. I-4-12).

В целом гранаты из Восточного блока более железистые, гранат из обр. Б-05-177 представлен практически чистым альмандином. Подобная тенденция наблюдается и для состава ставролита, ассоциирующего с гранатом. Гранат из Центрального блока отличается повышенным содержанием спессартинового компонента при относительно высокой железистости (рис. I-4-13).

Гранат подвержен вторичным замещениям ассоциацией плагиоклаз, биотит, кварц, а также мусковитом и хлоритом. Иногда встречаются полностью замещенные псевдоморфозами гранаты. В образце из Центрального блока (обр. Б-19-315) вокруг крупных ксеноморфных зерен граната наблюдаются довольно широкие лейкократовые плагиоклаз-кварцевые каймы (шириной 1-1.5 мм). На контакте ставролита и граната иногда наблюдается тонкая (~50 нм) кварцевая кайма с мелкими игольчатыми выделениями ильменита (рис. I-4-14). Взаимоотношения ставролита и граната по всей видимости только механические, нет признаков реакционного замещения/обмена компонентами.



Рисунок I-4-10. Кристаллы граната из Восточного блока в BSE и концентрационные профили по ним. А) обр. Б-05-177 Б) обр. Б-05-175.



Рисунок I-4-11. Кристаллы граната из Западного блока в ВSE и концентрационные профили по ним. А) Обр. Б-19-336, Б) Б-03-125, В) Б-03-120-2.



Рисунок I-4-12. Кристалл граната из Центрального блока в BSE и концентрационный профиль по нему (обр. Б-19-315).

33



34

Рисунок I-4-13. Тройные диаграммы состава гранатов из Grt-Bt (B-19-315, B-03-120-2) и Grt-St-Bt (B-19-336, B-05-177, B-05-175, B-03-125) сланцев.



Рисунок I-4-14. Кварцевая кайма с иголочками ильменита между порфиробластами граната и ставролита (обр. Б-05-177) (BSE).

Плагиоклаз. Присутствует в матриксе совместно с кварцем и биотитом, а также в лейкократовых зонах вокруг порфиробластов граната. Представлен олигоклаз-андезином (An₂₀₋₂₆) и андезином (An₃₀₋₄₀), в одном образце ставролит-биотитового сланца из Центрального блока (обр. Б-19-315) плагиоклаз наиболее основной – содержание анортитового компонента доходит до An₇₀ (рис. I-4-15).

Биотит представлен пластинчатыми кристаллами коричневого, бурого цветов, иногда замещенных хлоритом. Является главным минералом матрикса в сланцах, часто облекает порфиробласты граната и ставролита. По содержанию железа биотит на контакте с гранатом и биотит из матрикса не отличаются (X_{Fe} 0.58-0.62), при этом первый отличается пониженным содержанием TiO₂ (0.87-1.48 масс.%) относительно последнего (1.50-1.72 масс.% TiO₂). Биотит из Западного и Центрального блоков ставролитовой зоны отличаются повышенной титанистостью по сравнению с биотитом из Восточного блока (рис. I-4-16 а).

Согласно классификационной диаграмме (Deer, 1982) (рис. I-4-16 б) биотиты из сланцев ладожской серии представлены преимущественно сидерофиллитом, являющимся наиболее

глиноземистым и железистым представителем группы биотита. Биотит из одного образца Восточного блока (обр. Б-05-175) находится на границе истонит-сидерофиллит.



Рисунок І-4-15. Тройная диаграмма состава плагиоклаза из метапелитовых сланцев ставролитовой зоны.



Рисунок I-4-16. А - Бинарная диаграмма состава биотита. По оси абсцисс приведена железистость (X_{Fe} = (FeO+MgO)/FeO), по оси ординат содержание TiO₂ в масс.%. Б - Классификационная диаграмма биотита по (Deer, 1982).

Краткие выводы по главе

В среднетемпературной зоне метаморфического комплекса Северного Приладожья развиты различные сланцы и гнейсы преимущественно метапелитового состава, среди которых ставролитсодержащие разновидности представлены ставролит-биотитовыми, гранат-ставролит-биотитовыми, ставролит-андалузит-биотитовыми сланцами. В пределах ставролитовой зоны

выделяются три блока развития ставролитсодержащих пород: Западный, Центральный и Восточный, разделяющиеся крупными разломами меридионального простирания. Различие выделенных блоков также прослеживается в химических составах пород и слагающих их минералов. Причинами различия состава пород в выделяемых нами блоках могут быть: 1) разный эрозионный срез и складчатость, в результате которых на поверхность выходят слои метатурбидитов из разных мест толщи (предположительная мощность ладожской серии до 3 км); 2) возможно минералообразование определялось разным режимом кристаллизации, а также специфическим составом флюидов в пределах этих трех блоков. В коллективной монографии по геологии Приладожья (Ладожская протерозойская..., 2020) отмечается различие северных, центральных и южных разрезов ладожской серии по гранулометрическому составу. Северные разрезы сложены более сортированными осадками (от песчаников до пелитов), центральные и южные участки – менее дифференцированными разностями (от песчаников до алевролитов).

Химические составы пород каждого из трех блоков имеют свои отличительные черты. Группа пород Восточного блока характеризуется наиболее железистыми составами, группа пород Центрального блока имеет наиболее широкие интервалы по содержанию главных петрогенных компонентов и характеризуется наибольшими содержаниями Al₂O₃ и Na₂O, группа пород Западного блока занимает среднее положение и образует компактную область между группами Центрального И Восточного блоков. Составы главных минералов В ставролитсодержащих сланцах также отличаются в различных частях ставролитовой зоны: для ставролитов Западного блока характерны повышенные содержания Al₂O₃, TiO₂, MnO, ZnO при относительно пониженной железистости, тогда как ставролит и гранат из Восточного блока области наиболее железистые. Гранат из Центрального блока отличается повышенным содержанием спессартинового компонента при относительно высокой железистости. Биотиты из Западного и Центрального блоков отличаются повышенной титанистостью по сравнению с биотитом из Восточного блока.
ГЛАВА 2. Р-Т УСЛОВИЯ И ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОД СТАВРОЛИТОВОЙ ЗОНЫ СЕВЕРНОГО ПРИЛАДОЖЬЯ

В данной главе рассмотрены особенности ставролитсодержащих пород Северного Приладожья: представлены результаты эмпирических и модельных данных о проградных и ретроградных трансформаций ставролита от стадии образования, расширения устойчивости и последующего замещения этого минерала новообразованными минеральными агрегатами. Также рассмотрены характеристики флюидного режима метаморфизма среднетемпературной зоны комплекса.

2.1. Минеральная термобарометрия

Для определения P-T условий метаморфизма ладожских сланцев из ставролитовой зоны был использован метод мультиравновесной термобарометрии TWEEQU (Berman, 1991) с применением комбинационного подхода (Доливо-Добровольский, 2006а). Большинство расчетов были выполнены для парагенезиса $Qtz + Pl + Bt + Grt + Ilm \pm Ru$, где у граната 4 минала (*Alm*, *Prp*, *Sps*, *Grs*), и у биотита 4 (*Phl*, *Ann*, *Eas*, *Sid*). В расчетах участвуют 3 независимые реакции (IR), описывающие соотношения между компонентами минералов – твердых растворов и минералами постоянного состава:

- *1.* Alm + Phl = Prp + Ann
- 2. Ms + Grs + Alm = Ann + An
- 3. Sid + Qtz + Prp + Grs = Alm + An + Phl

Первая из этих реакций – обменная (Fe-Mg) реакция между гранатом и биотитом, широко применяемая как геотермометр, а вторая и третья являются реакциями смещенного равновесия. Критерием равновесности при мультиравновесной термобарометрии является сходимость реакций в одной точке на TWQ-диаграммах (Berman, 1991). Соответственно, в качестве результатов из всех расчетов были выбраны те, где такая сходимость наибольшая. Результаты представлены в таблице 3, на рисунке II-2-1 представлены результаты для образцов из каждого блока ставролитовой зоны.

По результатам мультиравновесной термобарометрии установлены P-T условия образования ставролитсодержащих и бесставролитовых сланцев ставролитовой зоны: для Западного блока T = 550–615°C, P = 3.7-5.2 кбар, для Центрального блока T=570-650°C, P = 4.1–4.8 кбар, для Восточного блока T=510-550°C, P = 3.7-5.5 кбар. В целом все оценки P-T условий метаморфизма пород ставролитовой зоны определяются в интервалах T = 510-650°C, P = 3-6 кбар, что соответствует оценкам других авторов для среднетемпературной ставролитовой зоны Северного Приладожья (Балтыбаев и др., 2000 и др.).

Стоит отметить, что для некоторых образцов (например, обр. Б-19-315) в парагенезисе не отмечено наличие мусковита, что ограничивает число независимых реакций до двух. Обменная реакция между гранатом и биотитом служит геотермометром — линия на Р-Т диаграмме субвертикальна, вторая реакция имеет субгоризонтальный наклон и принимается за геобарометр. Однако, стоит учитывать, что достоверная оценка методом мультиравновесной термобарометрии исходит из пересечений как минимум трех независимых реакций.



Рисунок II-2-1. ТWQ-диаграммы со сходящимися линиями минеральных реакций для парагенезиса $Pl + Bt + Grt + Qtz + Ilm \pm Rt$ из гранат-ставролит-биотитовых сланцев ставролитовой зоны. а) обр. Б-19-336 (Западный блок); б) обр. Б-19-315 (Центральный блок); в) обр. Б-05-177 (Восточный блок).

2.2. Термодинамическое моделирование

Применимость моделирования к природным образцам

В этой части главы приводятся примеры нескольких расчетов минеральных равновесий, основанных на образцах метапелитов ладожской серии. С помощью моделирования мы можем восстановить последовательность минералообразования, сменяющуюся в ходе метаморфизма исходных пород. Был протестирован ряд образцов ладожских метапелитов, отобранных в ходе полевых исследований, результат показал отличную воспроизводимость наблюдаемых в природе среднетемпературных минеральных парагенезисов. *Образец Б-05-177* представляет собой гранат-ставролит-биотитовый сланец из западного обрамления Коккасельского гранито-гнейсового купола (Восточный блок ставролитовой зоны). На P-T диаграмме низкотемпературная (< 500°C) область представлена ассоциацией $Qtz \pm Bt + Pl + Ms + Chl \pm Ilm \pm Tit \pm Ru$, а высокотемпературная (500–700°C) характеризуются появлением *Crd*, *St*, *Grt*. Самые высокотемпературные парагенезисы содержат *Opx*, *Sil*, в них исчезают водосодержащие минералы, появляется расплав за счет анатексиса пелитов (рис. II-2-1).

Ставролит появляется в области: T = 510-635°С, P > 2 кбар (рис. II-2-1 а, б). При увеличении T и P появляется Qtz + Bt + St + Pl + Ilm + Grt парагенезис, устойчивый в области: T = 550-630°С, P > 3.5 кбар. В Qtz + Bt + St + Pl + Crd + Chl + Ilm парагенезисе с увеличением P и T сначала исчезает *Chl*, появляется *Grt* (при 540–550°С), а затем исчезает *Crd*. С ростом P в парагенезисе Qtz + Bt + St + Pl + Ilm + Chl + And сначала исчезает *And*, появляется *Grt*, а затем исчезает *Chl* (Борисова и др., 2024).



Рисунок II-2-1. Результаты компьютерного моделирования минеральных составов метапелитов: а – Р-Т диаграмма полей устойчивости минералов (для состава обр. Б-05-177). Красной линией выделена область присутствия ставролита; б – детализация области существования ставролитсодержащих парагенезисов. Знаками «+» и «–» показано присутствие или отсутствие указанной стрелкой минеральной фазы в данной области.

Далее рассмотрим моделирование минералообразования на примере бесставролитового образца из того же Восточного блока. Несмотря на то, что образец двуслюдяного (Qtz + Bt + Ms + Pl) сланца *Б-05-176* находится в непосредственной близости от выше указанного (в пределах ставролитовой зоны), в нем не наблюдается развитие ставролита ни в самой породе, ни при моделировании (рис. II-2-2). В среднетемпературной зоне, где мог бы испытывать развитие ставролит, в данной породе воспроизводится Qtz + Bt + Ms + Pl парагенезис.

Для всех протестированных образцов ладожской серии термодинамическое моделирование воспроизвело наблюдаемые хорошо минеральные парагенезисы в среднетемпературной области: ставролит появляется в области: T = 510-635°C, P > 2 кбар. Если бы метаморфизм протекал при более высоких температурах, то вместо ставролитовых пород появились бы кордиерит- или силлиманитсодержащие, а при более низких – слюдяные сланцы с хлоритом.



Рисунок ІІ-2-2. Р-Т диаграмма полей устойчивости минералов (для состава обр. Б-05-176).

В литологических пачках, содержащих бесставролитовые породы (биотитовые, двуслюдяные, гранат-биотитовые гнейсы и сланцы и др.) моделирование последовательности метаморфического минералообразования показало хорошую воспроизводимость реальных парагенезисов: при тех же P-T условиях в этих породах (с отличающимся валовым составом) ставролит не образуется.

Результаты моделирования минералообразования

При моделировании фазовых минеральных равновесий с помощью программы PERPLE_X (Connolly, 1990) входными данными служили результаты химических анализов метапелитов (табл. 1,2). Для подробного анализа процессов минералообразования были выбраны наиболее контрастные составы ставролитсодержащих сланцев из трех зон ставролитовой зоны, чтобы оценить влияние состава породы на образование ставролита (Западный блок – обр. Б-19-336, Центральный – Б-2011-239-2, Восточный – Б-05-177). Выбранные составы отличаются по содержанию петрогенных оксидов и отражают вариации составов метапелитов в пределах всей ставролитовой зоны Северного Приладожья (рис. II-2-3). В данной части раздела рассмотрены проградные и ретроградные процессы преобразования ставролитовых парагенезисов в метапелитах. При решении прямой задачи моделирования, т.е. поиске наблюдаемых в природе минеральных парагенезисов при заданных составе породы и P-T параметрах, предполагалось, что система содержит водно-углекислотный флюид, мольная доля углекислоты в котором принята равной 0.3, по данным изучения флюидных включений в синметаморфических кварцевых жилах из метапелитов (Балтыбаев и др., 2000).



Рисунок II-2-3. Содержания петрогенных оксидов (масс. %) в контрастных по химическому составу ставролитсодержащих сланцев из трех блоков ставролитовой зоны (Б-19-336, Б-2011-239-2, Б-05-177).

Проградные преобразования

Образование ставролита в метапелитах может происходить либо за счет хлоритоида (в ассоциации Cld + Qtz + Ms + Chl), либо за счет хлорита и мусковита (Qtz + Ms + Bt + Chl) (Hoschek, 1969). В Северном Приладожье в метапелитах зоны биотита, где ожидалось бы развитие хлоритоида, наблюдается полное отсутствие ассоциаций с ним, не смотря на широкое развитие ставролита в более высокотемпературных зонах (Великославинский, 1972). Ранее считалось, что образование ставролита в зональных метаморфических комплексах происходит только за счет хлоритоида, однако Хошек (Hoschek, 1969) показал, что хлоритоидные породы имеют еще более узкое поле химических составов, чем ставролитовые, а ставролит возникает не только за счет ассоциации Cld + Qtz + Ms + Chl, но и за счет ассоциации Qtz + Ms + Bt + Chl.

При термодинамическом моделировании в программе PERPLE_X (Connolly, 1990) в низко- и среднетемпературном диапазоне (< 520°C) для всех составов пород ладожской серии подтверждается отсутствие хлоритоида. Хотя для наиболее железистых и глиноземистых составов метапелитов других регионов хлоритоид воспроизводится (Baltatzis, 1979; Keller et al., 2005; Moynihan, 2012 и др.). При компьютерном моделировании с использованием широкого диапазона теоретических составов установлено, что для появления хлоритоида благоприятны

более глиноземистые и менее магнезиальные составы протолита с соотношениями (масс. %) оксидов $Al_2O_3/MgO > 10$ и FeOt/MgO > 5.

Таким образом, результаты моделирования подтверждают эмпирические наблюдения об отсутствии хлоритоида в метапелитах Северного Приладожья. Как можно увидеть на P-T диаграммах (рис. II-2-4) для базовых состав метапелитов Приладожья областям развития ставролитсодержащих парагенезисов предшествует парагенезис $Qtz + Bt + Pl + Ms + Chl + Ilm \pm Grt$.



Рисунок II-2-4. Р-Т диаграммы минеральных парагенезисов метапелитов: (а) для обр. Б-19-336 из Западного блока, (б) для обр. Б-2011-239-2 из Центрального блока, (в) для обр. Б-05-177 из Восточного блока, (г) блоки ставролитовой зоны на схеме Северного Приладожья. Кроме указанных минералов во всех полях присутствуют Qtz, Bt, Pl, для упрощения не показаны акцессорные минералы Ilm, Tit, Ru.

Ставролит появляется при T \approx 510–620°С, P = 2-8 кбар (рис. II-2-4). С увеличением температуры вместо ставролита в качестве алюмосиликатной фазы образуется либо силлиманит, при P > 4 кбар, либо кордиерит при P < 4 кбар. Например, с увеличением P-T параметров: в

ставролитсодержащем парагенезисе Qtz + Bt + St + Pl + Crd + Chl + Ilm сначала исчезает *Chl*, появляется *Grt* с последующим исчезновением *Crd*. При увеличении температуры метаморфизма до 670–700°С в породе появляются первые выплавки вещества.

Андалузит сосуществует со ставролитом в маленьком P-T окне при P = 2.2-3 кбар, T = 510-530°C. Если бы давление при метаморфизме достигало >6 кбар, то вместо ставролита, в породе образовался бы кианит. В качестве титаносодержащей фазы моделируется ильменит, который повсеместно встречается в реальных образцах метапелитов в матриксе и в качестве включений в породообразующих минералах.

Стоит отметить, что конфигурация P-T областей ставролитсодержих парагенезисов зависит от валового состава породы, например, для образца из Центрального блока (рис. II-2-4б) с повышенной известковистостью моделируется наиболее узкая область стабильности ставролита. Для этого состава метапелита область ставролита находится при тех же температурах T = 510-620 °C, но при этом ограничена по давлению P = 2.5-6.2 кбар. Повышенное содержание CaO в метапелитовом протолите приводит к увеличению областей стабильности граната и цоизита, сопровождающееся уменьшением области стабильности ставролита. Также отличием является отсутствие мусковита и силлиманита в парагенезисе со ставролитом. Однако принципиально P-T сетки ставролитсодержащих ладожских пород почти не различаются.

Влияние магнезиальности породы

Одним из критичных параметров, определяющих появление *St*, является магнезиальность протолита: $X_{Mg} = Mg/(Fe + Mg)$. Учитывая, что в ладожских метапелитах содержания MgO и FeO широко варьируют (табл. 1, 2), были проанализированы бинарные диаграммы, которые демонстрируют минеральные парагенезисы в зависимости от X_{Mg} породы (рис. II-2-5). Приведенная для примера диаграмма показывает ставролитсодержащие парагенезисы в координатах T- X_{Mg} при P = 4 кбар, предполагаемом для этих пород (Балтыбаев и др., 2000).

На бинарной диаграмме положение образца с $X_{Mg} = 0.18$ (обр. Б-05-177) показано на оси X_{Mg} стрелкой. Для этого состава с ростом температуры наблюдается смена парагенезисов: $Qtz + Bt + Pl + Ms + Chl + Ilm \pm Ru \pm Tit \rightarrow + St (560°C) \rightarrow - Ms (565°C) \rightarrow + Grt (550-570°C) \rightarrow - Chl (580°C) \rightarrow + Crd, - St, + Sil (620°C) \rightarrow частичное плавление (> 670°C).$

Если бы протолитом была порода другого состава, например, более магнезиальная с X_{Mg} = 0.3, то по сравнению с актуальным составом область устойчивости *St* сильно бы сузилась, а исчезновение *Chl* и появление *Grt* происходило бы в более высокотемпературной области; при этом с ростом температуры не появляется *Als*.

Для более железистого протолита (напр., с $X_{Mg} = 0.1$) с ростом температуры наблюдается смена парагенезисов: $Qtz + Bt + Pl + Ms + Chl + Ilm \rightarrow + Grt$, - $Chl (550-555^{\circ}C) \rightarrow + St$, - Ms (560–565°C) \rightarrow - St, + $Sil (600-605^{\circ}C) \rightarrow$ частичное плавление (> 660°C). При данном составе

область устойчивости *St* наиболее широкая, хотя магнезиальность породы для образования *Crd* недостаточна.

Для разнообразных протолитов по X_{Mg} в РТ-координатах наблюдается близкая к прямоугольной форме область существования ставролита (0 < X_{Mg} < ~ 0.3) в узком диапазоне температур от ~ 550 до ~ 605°С (рис. II-2-5). С ростом магнезиальности породы X_{Mg} > 0.3 это ставролитовое поле довольно быстро сужается и выклинивается.



Рисунок II-2-5. Бинарная диаграмма $T(^{\circ}C)-X_{Mg}$, моделирующая минеральные парагенезисы в зависимости от магнезиальности породы и меняющейся температуры при P = 4 кбар. Оранжевая линия – появление *St*, красная – *Grt*, желтая – *Ms*, зеленая – *Chl*, синяя – *Crd*, голубая – *Als* (*Sil*). Положение образца Б-05-177 с $X_{Mg} = 0.18$ показано на оси X_{Mg} стрелкой.

Ретроградные преобразования

Ставролит подвержен изменениям на посткристаллизационной стадии. Замещение ставролита, например, мусковитом описано в некоторых работах (напр., Grew, Sandiford, 1984). Этот процесс зафиксирован на регрессивном этапе метаморфизма при $T = 300-370^{\circ}$ С, P = 3-5 кбар, когда вместе с мусковитом в ставролит-тальк-хлорит-корундовой породе появляются клиноцоизит, маргарит, пумпелиит (Grew, Sandiford, 1984). В Северном Приладожье, например, ставролит местами замещается кварц-мусковитовой, либо мусковит-хлоритовой минеральным ассоциациям, а также андалузитом до образования почти полных псевдоморфоз. Обычно не составляет труда распознать замещение ставролита наложенными минералами по характерным структурным и текстурным признакам.

Влияние активности воды во флюиде

Для оценки влияния состава флюида на поля устойчивости ставролита производились пересчеты при доле H₂O в углекислотно-водном флюиде, равной 0.2–1.0 (рис. II-2-6). Для пород среднетемпературной зоны метаморфического комплекса Северного Приладожья установлен углекислотно-водный состав метаморфического флюида, при этом соотношение H₂O: CO₂ было принято за 0.3-0.4: 0.7–0.6 (цветные области на диаграмме) по данным изучения оптически видимых флюидных включений (Балтыбаев и др., 2000).

Выявлено, что при повышении доли 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 = 550–650°C, тогда как при снижении доли H₂O до 0.2 он равен 450–530°C, что на ~ 100°C ниже.

Однако, стоит отметить, что характер изменения конфигурации поля стабильности ставролита зависит и от валового состава породы. Например, для низкокальциевых метапелитов (обр. Б-19-336) с изменением X(H₂O) размер Р-Т поля устойчивости ставролит-содержащих парагенезисов практически постоянен (рис. II-2-6 а), а для более кальциевых составов (обр. Б-2011-239-2) при повышении X(H₂O) Р-Т область устойчивости ставролита сильно сужается (рис. II-2-6 б).

Наряду с H₂O-CO₂ 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.



Рисунок II-2-6. Изменение положения поля ставролит-содержащих парагенезисов от содержания X(H₂O) в углекислотно-водном флюиде: (а) обр. Б-19-336 из Западного блока; (б) обр. Б-2011-239-2 из Центрального блкоа. Цветом выделены области, соответствующие природным образцам при доле H₂O = 0.6.

2.3. Флюидный режим метаморфизма

Для характеристики метаморфического флюида среднетемпературной зоны Северного Приладожья было проведено изучение флюидных включений в кварце из синметаморфических (синдеформационных) жил пород ладожской серии. Помимо состава флюида, который по данным изучения оптически видимых флюидных включений принимается за углекислотноводный (Балтыбаев и др., 2000), важна плотность CO₂ во включениях, которая в свою очередь является зависимой функцией от P-T условий метаморфизма. Благодаря этому определение плотности CO₂ является важным независимым методом оценки P-T условий процесса захвата флюида.

Были отобраны образцы кварцевых жил из пород ладожской серии ставролитовой зоны, которые предположительно сформировались одновременно с метаморфическими и/или тектоническими процессами преобразования пород (рис. II-3-1). Кварц представляет собой идеальный минерал для изучения флюидных включений, т.к. он присутствует почти во всех метаморфических породах и устойчив при широком диапазоне параметров метаморфизма, а также он прозрачен, что позволяет вести наблюдения даже за микроскопическими включениями. Кварц химически инертен в отношении захваченного флюида, т.е. не способен к катионному обмену с компонентами, растворенными в водных флюидных включениях.



Рисунок ІІ-3-1. Фото кварцевых синдеформационных жил в породах ставролитовой зоны.

Флюидные включения в кварцевых пластинках были изучены на рамановском спектрометре в РЦ СПбГУ «Геомодель». Для анализа были предпочтительны первичные включения, которые образовывались одновременно с веществом минерала-хозяина, т.к. нас интересует флюид прогрессивной стадии метаморфизма. Но стоит учитывать, что ввиду очень маленьких размеров включений и неоднозначности определения первичности захвата вещества, могли быть проанализированы и вторичные (образование которых происходило после

формирования кристалла в результате наложенных процессов, например, на регрессивной стадии метаморфизма), и первично-вторичные включения.



Рисунок II-3-2. Карта фактов. Крестиками показаны точки отбора образцов кварцевых жил. В сносках обобщенный состав включений и интервал плотности углекислоты для каждого образца

В результате были проанализированы 9 кварцевых пластинок из разных областей среднетемпературной ставролитовой зоны (рис. II-3-2, табл. 4). Далее представлены микрофотографии включений в разных пластинках (рис. II-3-3), Рамановские спектры (рис. II-3-4–7), относительные концентрации газов в смесях и плотность CO₂.

Обр. Б-19-315 из Центрального блока: Во включениях в составе газов преобладающую роль играет CO₂ 92–94 %, также имеются примеси азота 5-6 % и метана 1–1.5 % (рис. II-3-4 а). В некоторых включения была зафиксирована только вода (рис. II-3-4 б). Плотность CO₂ была определена в интервале 0.58–0.76 г/см³.



Рисунок II-3-3. Микрофотографии флюидных включений.



Рисунок II-3-4. Рамановские спектры флюидных включений в обр. 315. А – в газовой смеси CO₂, N₂, CH₄; Б – водное включение.

Обр. Б-04-177 из Восточного блока. Состав газов во включениях практически полностью углекислотный CO₂ (98-100 %) с небольшой примесью метана (0.3–2 %) (рис. II-3-5). Плотность CO₂ была определена равной 0.42 и 0.62 г/см³. Также было зафиксировано интересное трехфазное углекислотное включение: внутренняя область с плотностью CO₂ 0.27 г/см³, центральная область с более высокой плотностью CO₂ 0.67 г/см³, а во внешней области присутствуют растворенные в воде ионы HCO₃ и CO₃²⁻ (рис. II-3-6). Помимо углекислотных был обнаружен ряд чисто метановых включений.



Рисунок ІІ-3-5. Рамановские спектры углекислотных включений из обр. Б-05-177.



Рисунок II-3-6. Рамановские спектры трехфазного включения из обр. Б-05-177. В составе внешней области включения присутствуют растворенные в воде HCO₃ и CO₃²⁻.

49

Обр. Б-22-524 из Западного блока. В данном образце зафиксированы преимущественно азотные (68.5–84 %) включения с метаном (11–26.5 %) и небольшой примесью водорода (5%) (рис. II-3-7).

В обр. Б-21-505 из Западного блока проанализированы включения с составом газовой фазы, преимущественно состоящим из CO₂ (85–94 %) с примесями N₂ (6–15 %). Во включениях этого образца плотность CO₂ понижена относительно включений из других частей ставролитовой зоны и оценивается в 0.29–0.44 г/см³.



Рисунок ІІ-3-7. Рамановские спектры (фрагменты) включений в обр. Б-22-524.

Определение давления

Плотность CO₂ была определена по расстоянию между дублетами рамановского спектра углекислоты согласно методикам, приведенных в следующих статьях (Frezzotti et al., 2012; Burke, 2001; Wanga et al., 2011). Подробное описание методики представлено в разделе «Фактический материал, методы и методика исследования». Ввиду того, что плотность CO₂ в газово-жидких включениях является функцией, зависимой от P-T условий захвата включения, можно рассчитать один из параметров, зная два других.

Для включений из пород всей ставролитовой зоны фиксируются разные значения плотности CO₂, где минимальное значение 0.42 г/см³, а максимальное – 0.82 г/см³. Принимая температуру метаморфизма среднетемпературной зоны зонально-метаморфизованного комплекса Северного Приладожья равной 500-600 °C, то при данных значениях плотности CO₂ давление соответствует интервалу 1–3 кбар (рис. II-3-8). Полученные значения мы принимаем за заниженные, т.к. по методам классической минеральной термобарометрии и по литературным данным (Балтыбаев и др., 2000, 2009) давления метаморфизма в изучаемом комплексе должны были быть около 4–5 кбар. Причинами занижения значений давления могли послужить: 1) при анализе не была захвачена вода, при ее присутствии плотность CO₂ была бы выше, и, следовательно, получили бы более высокие давления; 2) были проанализированы включения регрессивного этапа метаморфизма, который характеризуется пониженными P-T условиями (Борисова и др., 2024).



Рисунок II-3-8. Диаграмма зависимости плотности CO₂ от давления и температуры. При плотности CO₂ во включении равной 0.58-0.76 г/см³ и T = 500-600 °C (среднетемпературная зона), P = 2-3 кбар.

2.4. Проверка условий образования ставролита и хлоритоида в метапелитах

Природные данные (Кориковский, 1979; Ballèvre et al., 1989; Chopin et al., 2003 и др.), а также экспериментальные калибровки (Comodi et al., 2002 и др.) дают информацию о

стабильности ставролитсодержащих парагенезисов в интервале давлений от 1-2 до ~ 32 кбар и температур от 450 до $\sim 700^{\circ}$ С. Температурная область устойчивости ставролита и его парагенезисов наиболее широкая в интервале от 3 до 8 кбар, а при повышении более 10-11 кбар она быстро сужается, и состав минерала сдвигается в сторону магнезиального члена этого твердого раствора. Именно благодаря узкой Р-Т области устойчивости ставролита, этот минерал удобно использовать при геологическом картировании метаморфических комплексов, составлении карт и схем метаморфической зональности. Собственно, по этой причине еще в конце XIX века появилось такое понятие, как ставролитовая зоны метаморфизма (Barrow, 1893).

Метаморфические зональные комплексы, в которых встречается ставролит, широко описаны в литературе и известны во многих местах (Abu El-Enen et al., 2004; Baltatzis, 1979; Corrie, Kohn, 2008; Garcia-Casco, Torres-Roldan, 1999; Keller et al., 2005; Lal, Shukla, 1970; Liu et al., 2020; Moynihan, 2012; Pattison, Vogl, 2005; Pattison, Tinkham, 2009; Ugwuonah et al., 2017; Wang et al., 2018 и др.). Учитывая, что метаморфизму подвергаются породы различного состава, возникает проблема соотнесения выделяемых зон метаморфизма с его степенью. В этой связи важно найти критерии для достижения тех или иных P-T параметров, несмотря на отсутствие каких-то индикаторных минералов, в частности ставролита. Узкая температурная область устойчивости этого минерала, с одной стороны, и хорошие возможности современного термодинамического моделирования, с другой стороны, позволяют успешно применять критерии для оценки возможности появления/отсутствия ставролита для установления границ распространения пород ставролитовой фации (или субфации) метаморфизма.

Образование ставролита может происходить за счет разложения хлоритоида по реакции $Cld + Qtz = St + Grt + H_2O$ (Whitney et al., 1996). При наличии хлорита также протекает реакция $Grt + Chl + Ms = St + Bt + Qtz + H_2O$, которая продолжается до тех пор, пока не будет израсходован один из трех реагентов (Yardley, 1989). В случае расходования, например, фазы граната, реакция прекращается, и в дальнейшем ставролит может быть получен путем непрерывной реакции с участием оставшихся фаз: $Chl + Ms = St + Bt + Qtz + H_2O$ при более высокой температуре по сравнению с вышеуказанной прерывистой реакций (Yardley, 1989). Однако хлоритоид может и не появиться, если устойчив Grt-Chl парагенезис при более низких температурах. Этому способствует, например, повышенное содержание в породе Mn, расширяющее область устойчивости граната при низких температурах (Karabinos, 1985).

Хлоритоид описан во многих метаморфических комплексах, в которых он появляется в метапелитах при низких и средних давлениях как в обедненных, так и обогащенных Al породах. В метапелитах при высоких давлениях породы часто отличаются и более высоким содержанием Mg. P-T условия стабильности хлоритоидсодержащих метапелитов варьируют от зеленосланцевой фации до средней части амфиболитовой фации ставролит-кианитовой зоны. В

фации зеленых сланцев хлоритоид является обычным минералом, связанным с хлоритом и мусковитом в породах, содержащих железа и алюминия больше, чем необходимо для стабильности парагенезиса *Chl-Ms* (Turner, Verhoogen, 1960; Albee, 1983; Johnson et al., 2003).

Типичен хлоритоид для метапелитов, подвергшихся HP-HT метаморфизму. На ранних стадиях субдукции этот минерал образуется совместно с хлоритом, тальком и/или кианитом за счет распада карфолита в условиях нижней фации голубых сланцев при 12–16 кбар и 450–550°C (Bucher, 2005; Palin, Dyck, 2021). При увеличении степени метаморфизма до эклогитовой фации (> 20 кбар и >600°C) хлоритоид распадается с образованием магнезиального граната (пиропа) и кианита, также может проходить образование магнезиального ставролита в особенно богатых алюминием протолитах (Palin, Dyck, 2021).

По мнению большинства исследователей, хлоритоидсодержащие породы представляют собой переотложенные и метаморфизованные продукты древних кор выветривания "латеритного" или "каолинитового" типа (например, Franceschelli et al., 2003). Подобный метаморфизм характеризуется образованием пирофиллита из каолинита при температуре около 300°C, а в ассоциациях, богатых хлоритом, пирофиллит может, в свою очередь, замещаться хлоритоидом, и окончательное разложение пирофиллита до кианита происходит при 400°C. Приблизительно при 500°C разложение хлоритоида приводит к образованию ставролита и граната, что знаменует переход к амфиболитовой фации (Bucher, Grapes, 2011).

В системе КFMASH существуют характерные прогрессивные последовательности минеральных ассоциаций в зависимости от химического состава протолита. Железистая серия характеризуется сменой парагенезисов: Chl + Cld, Grt + Cld, Grt + St, Grt + Ky, Grt + Sil, без развития Bt. В магнезиальных породах – Chl + Prl, Chl + Ky, Bt + Ky, Bt + Sil, при этом не развиваются гранат, ставролит или хлоритоид. Самой железистой ассоциацией с биотитом является Grt + St + Bt, где X_{Fe} (max) = 0.88. При этом низкотемпературная граница стабильности этих фаз (560°C) на 10°C выше максимальной температуры стабильности хлоритоида (Richardson, 1968; Bucher, Grapes, 2011). На петрогенетических сетках парагенезис с хлоритоидом (зона хлоритоидов) при определенных условиях может рассматриваться как в зоне, аналогичной зоне биотита (Spear, 1993). В системе KFMASH хлоритоид + биотит стабильны в узком температурном интервале при относительно низком давлении (Harte, Hudson, 1979), хотя другие исследователи (Spear, Cheney, 1989; Wang, Spear, 1991) указывают значительно больший диапазон P-T параметров в качестве условий стабильности.

Влияние парциального давления кислорода на появление ставролита по реакции $Cld + O_2$ $\leftrightarrow St + Mgt + Qtz$ показало, что повышение давления кислорода от величины, создаваемой Ni–NiO буфером, до величины, создаваемой магнетит-гематитовым буфером, снижает температуру образования ставролита от $635\pm15^{\circ}$ С до $580\pm10^{\circ}$ С при $P_{\rm oбщ}=P_{\rm H2O}=10$ кбар (Ganguly, 1968; Ganguly, Newton, 1968).

Область устойчивости ставролита в системе Fe–Al–Si–O–H при гидротермальном синтезе в присутствии кварц-фаялит-магнетитового буфера установлена при P > 1.5–3.0 кбар и 530– 700°С (Richardson, 1967, 1968). Получены близкие условия образования ставролита: 540°С при 4 кбар и 565°С при 7 кбар в ходе реакции $Chl_{40} + Ms \leftrightarrow St + Bt + Qtz + H_2O$ в присутствии кварцфаялит-магнетитового буфера при $P_{oбщ} = P_{H2O}$ (Hoschek, 1969). А верхний температурный предел устойчивости ставролита в присутствии мусковита и кварца в реакции $St + Ms + Qtz \leftrightarrow Als + Bt$ $+ H_2O$ определен как 575°С при 2 кбар и 675°С при 5.5 кбар (Hoschek, 1969). Естественно, что в условиях, когда $P_{oбщ} > P_{H2O}$, температура образования и разложения ставролита (поскольку реакции идут с высвобождением воды) будет снижаться. Так, по расчету Г. Хошека (Hoschek, 1969), при давлении на твердые фазы 5 кбар температура образования ставролита при $P_{oбщ} = P_{H2O}$ снизится примерно на 100°С и составит около 450°С (Нагайцев, 1974).

В Северном Приладожье в метапелитах доставролитовой зоны (биотитовой) не встречен хлоритоид (Великославинский, 1972). Ранее считалось, что образование ставролита в зональных метаморфических комплексах происходит только за счет хлоритоида, однако Г. Хошек (Hoschek, 1969) показал, что хлоритоидные породы имеют еще более узкие вариации химических составов, чем ставролитовые, а ставролит возникает не только за счет ассоциации Cld + Qtz + Ms + Chl, но и за счет ассоциации Qtz + Ms + Bt + Chl. На треугольных диаграммах состав–парагенезис AKF, ACF и AFM Г. Хошека с полями хлоритоид- и ставролитсодержащих пород, составы ставролитовых пород Северного Приладожья не попадают в поле состава хлоритоида. Таким образом, можно считать, что причиной отсутствия хлоритоида в Северном Приладожье является неподходящий состав пород, при этом основное отличие их от хлоритоидных пород заключается в повышенном содержании магния и кальция (Великославинский, 1972).

При термодинамическом моделировании в программе PERPLE_X (Connolly, 1990) в низко- и среднетемпературном диапазоне (< 520°C) для составов пород ладожской серии подтверждается отсутствие хлоритоида. Хотя для наиболее железистых и глиноземистых составов метапелитов других регионов хлоритоид воспроизводится. При компьютерном моделировании с использованием широкого диапазона теоретических составов установлено, что для появления хлоритоида благоприятны более глиноземистые и менее магнезиальные составы протолита с соотношениями (масс.%) оксидов Al₂O₃/MgO > 10 и FeO/MgO > 5.

2.5. Влияние Zn²⁺ в ставролите на его стабильность

Хотя большинство природных ставролитов содержат больше железа по сравнению с другими металлами, в нем почти всегда присутствуют малые количества Ti, Mn, Cr и V (Smith,

1968; Griffen, Ribbe, 1973). Считается, что эти металлы практически не влияют на кристаллохимию минерала. Чаще в ставролите встречаются относительно большие концентрации Mg и Zn. Богатые Zn ставролиты были найдены в метапелитах, метаморфизованных при довольно высоких температурах (например, Guidotti, 1970), и необычно высоком давлении (Ashworth, 1975), в среднетемпературных метабазитах магматического происхождения (Gibson, 1978), в высокобарической среднетемпературной метаграувакке (Hollister, 1969), в пегматитах и гидротермальных жилах (Tarnovskii, 1973; von Knorring et al., 1979) и в низкотемпературных и высокобарических метабокситах (Feenstra et al., 2009). Содержание ZnO в ставролите может колебаться от нуля до ~ 7 масс. %, но обычно содержание варьируется в пределах 0.1-2.0 масс. % (Griffen, 1981).

Данные по Guidotti (1970) и Ashworth (1975) предполагают, что вхождения Zn в структуру ставролита расширяет его стабильность (относительно безцинкового ставролита) в сторону более высоких температур. Эксперименты по синтезу Zn-ставролита и железо-магниевого ставролита при P = 30 кбар и T = 750°C (Griffen, 1981) показали, что кристаллохимия ставролита не ограничивает вхождение цинка в кристаллическую решетку. Таким, образом содержание Zn в природных ставролитах является результатом доступности цинка в различных геологических средах, либо термодинамических ограничений стабильности Zn-содержащих ставролитов.

В изученных нами ставролитах содержание цинка варьируется в пределах 0-1.6 масс. % ZnO. Хотя и считается, что вхождение цинка в структуру ставролита расширяет его стабильность, на данный момент не существует термодинамических моделей цинкового компонента ставролита, благодаря которым можно было бы оценить его влияние при расчете P-T сеток. Это касается и остальных малых компонентов таких как Ti, Cr, V, которые могут входить в структуру ставролита. Учитывая в целом невысокие содержания ZnO в ставролите ладожских метапелитов, а также умеренные параметры метаморфизма пород, согласующиеся по результатам классической термобарометрии и модельных расчетов, мы принимаем, что влияние цинкового компонента в ладожских ставролитах является не существенным.

Краткие выводы по главе

При термодинамическом моделировании минералообразования ставролитсодержащих и бесставролитовых пород ладожской серии установлена отличная воспроизводимость реальных (природных) минеральных парагенезисов.

Моделирование минералообразования подтверждает отсутствие хлоритоида в метаморфическом комплексе Северного Приладожья для условий доставролитовой зоны. Установлено, что для появления хлоритоида благоприятны более глиноземистые и менее магнезиальные составы протолита с соотношениями оксидов Al₂O₃/MgO > 10 и FeO/MgO > 5. Принципиальная схема проградного минералообразования ладожских пород представляет собой последовательность: $(Qtz + Bt + Pl \pm Ilm) + Chl + Ms \rightarrow St \pm Grt \rightarrow Sill/Crd + Grt.$

По результатам мультиравновесной термобарометрии установлены P-T условия образования ставролитсодержащих сланцев: для Западного блока T = 550–615°C, P = 3.7–5.2 кбар, для Центрального блока T = 645–650°C, P = 4.1–4.9 кбар, для Восточного блока T=510–550°C, P = 3.7–5.5 кбар.

Состав газовой части флюидных включений в синметаморфических кварцевых жилах из пород ставролитовой зоны преимущественно углекислотный и метановый, в Восточном блоке в составе часто встречается азот с примесями метана и водорода. Во включениях из пород ставролитовой зоны все значения плотности CO_2 и оценки по ним давления метаморфизма (P = 1–3 кбар) пород оказались заниженными по сравнению с данными по классической термобарометрии (P = 4–5 кбар). Предполагается, что кварцевые жилы (или включения в них) возникли на поздних регрессивных этапах метаморфизма пород ставролитовой зоны.

Повышение доли CO₂ во флюиде приводит к смещению в сторону более низких температур и давлений. положение многих метаморфических реакций, в том числе ставролитобразующих.

ГЛАВА 3. ИЗОТОПНОЕ ДАТИРОВАНИЕ ВРЕМЕНИ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ СОБЫТИЙ

В данной главе приводятся результаты изотопного датирования времени формирования ставролитсодержащих парагенезисов в породах ладожской серии. Ладожская серия представляет собой метатурбидиты перикратонной части Карельского кратона, соответственно, нижним ограничением по времени формирования серии – начало накопления турбидитовых отложений, является минимальный возраст детритового циркона, оцениваемый в 1898±8 млн лет (Ладожская протерозойская..., 2020). Отложения, подобные ладожским, широко распространены в Финляндии, для низов вулканогенно-осадочных толщ пояса Тампере существуют датировки 1904±4 и 1889±5 млн лет (Kähkönen et al., 1989). За верхний возрастной рубеж формирования ладожской серии принимается возраст, составляющий 1892 ± 5 млн лет, цирконов из монцодиоритов Велимякской интрузии, прорывающих ладожскую серию (Ладожская протерозойская..., 2020).

3.1. U-Pb датирование монацита

Для установления времени формирования ставролитсодержащих минеральных парагенезисов было выполнено U-Pb (ID-TIMS, ИГГД РАН) датирование монацита из глиноземистых гнейсов и сланцев, включая изученные нами ставролитсодержащие.

Монацит в метаморфических породах широко применяется в качестве минералахронометра для датирования процессов метаморфизма. Главными преимуществами этого минерала при датировании являются, во-первых, высокое содержание Th и U и низкая скорость диффузии катионов (Cherniak et al. 2004), во-вторых, образование и исчезновение монацита в системе происходит путем твердофазных реакций, в-третьих, температура закрытия U-Pb системы в монаците довольно высокая и оценивается обычно выше 700°С и до 800–850°С, что означает, что в породах гранулитовой фации и ниже монацит фиксирует возраст, близкий к пиковой температуре метаморфизма (Hölttä, 2019). Однако, монацит чувствителен к изменениям P-T параметров и флюидного режима, в результате чего зерна в одном образце могут представлять либо прогрессивную, либо ретроградную стадию, либо обе стадии одновременно (Hölttä, 2019).

U-Pb датирование метаморфогенных монацитов из метаморфических породах Северного домена выявило возраст 1.80–1.79 млрд лет (рис. III-2-1, табл. 5).

Конкордантный (с вероятностью 0.58 при 95%-ном уровне значимости) возраст монацита в гранат-андалузит-ставролитовом гнейсе (проба Б-03-125) составляет 1787 ± 5 млн лет. Для гранат-ставролитового гнейса (Б-03-126) получен конкордантный возраст монацита 1787 ± 5 млн лет (с вероятностью 0.18 при 95%-ном уровне значимости). Монацит гранат-биотитсиллиманитового гнейса (проба Б-03-132) имеет конкордантный (с вероятностью 0.81 при 95%ном уровне значимости) возраст 1794 ± 5 млн лет.



Рисунок III-2-1. Диаграмма с конкордией для монацитов из метаморфических пород Северного домена. Номера эллипсов (1-3) соответствуют порядковым номерам проб в таблице 5.

3.2. Sm-Nd датирование

Считается, что редкоземельные элементы, к которым относятся Sm и Nd, остаются малоподвижными в ходе регионального метаморфизма, гидротермальных изменений и химического выветривания, поэтому изучаемые нами метаморфические породы могут быть надежно датированы Sm–Nd-методом. Также установлено, что результаты Sm–Nd датирования являются удовлетворительными для сравнительно древних пород, поскольку малое отношение Sm/Nd в породах и минералах не способствует эффективному накоплению радиогенного ¹⁴³Nd (Радиоизотопные методы..., 2012). Для оценки возраста породы Sm–Nd методом строят одну или несколько изохрон по Sm-Nd отношению в валовом составе породы, в минералах, в нашем случае в гранате, плагиоклазе и ставролите (рис. III-2-1).

Гранат является одним из самых распространенных минералов метаморфических пород, он не только успешно применяется при термобарометрии, но также является одним из минералов-хронометров метаморфических процессов (Griffin, Brueckner, 1985 и др.). Высокая входимость HREE в кристаллическую решетку граната по сравнению с LREE способствует применению этого минерала для Sm-Nd датирования (Thöni, 2003). Этот метод изотопного датирования основан на распаде радиоактивного изотопа ¹⁴⁷Sm с образованием ¹⁴³Nd. Однако, интерпретация Sm-Nd данных о возрасте граната не всегда проста и сопровождается рядом проблем, таких как 1) влияние включений, содержащих высокое количество LREE; 2) изотопное неравновесие как между гранатом и минералами матрикса, так и между гранатовым матриксом и включениями в нем; 3) неопределенность относительно температуры закрытия изотопной системы (T_c) (Thöni, 2003). Эмпирические оценки температуры закрытия для диффузии неодима сильно варьируются 480-900°C, такие оценки могут быть результатом кристаллизации граната на продолжении длительного времени (Smit et al., 2013).

Sm-Nd датирование граната и других минералов из ставролитсодержащих пород ладожской серии выявило возраст 1793 млн лет (рис. III-2-1, табл. 6), который в пределах погрешности методов совпал с оценкой возраста по U-Pb в монаците. Sm-Nd возраст был получен путем построения минеральной изохроны Sm-Nd граната для гнейсов, находящихся в близости от точек опробования вышеприведенных монацитов.

Таким образом, можно считать, что формирование метаморфических минеральных парагенезисов в изученных нами породах имело место около 1790-1800 млн лет назад. Аналогичные геохронологические данные известны для других пород района Северного Приладожья (Ладожская протерозойская..., 2020 и ссылки в ней).



Рисунок III-2-1. Sm-Nd изохрона с использованием изотопного состава зерен граната, плагиоклаза, ставролита и вала по породе.

Краткие выводы по главе

Оба примененных метода датирования – U-Pb датирование метаморфогенных монацитов и Sm-Nd датирование гранатов и других минералов из метаморфических породах Северного домена, выявили время метаморфизма 1.80–1.79 млрд лет. Полученные данные согласуются с другими геохронологическими данными по региону (Ладожская протерозойская..., 2020 и др.).

ГЛАВА 4. ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОБРАЗОВАНИЯ СТАВРОЛИТА В МЕТАПЕЛИТАХ

В данной главе представлены определение и обоснование диапазонов отношений ключевых петрогенных компонентов в метапелитах, помогающих в решении вопроса о выделении ставролитовой зоны и фации метаморфизма как в Северном Приладожье, так и других регионах, где развиты среднетемпературные метаморфические комплексы. Данные главы содержатся в публикации автора диссертации (Борисова, Балтыбаев, 2021).

4.1. Проблема выделения ставролитовой изограды

Изучению зонально-метаморфизованного комплекса Северного Приладожья было посвящено немало работ, начиная с середины прошлого столетия (Судовиков, 1954; Нагайцев, 1965, 1974; Кицул, 1963; Предовский и др., 1967; Судовиков и др., 1970; Великославинский, 1972; Балтыбаев и др., 2000, 2009) и, даже несмотря на хорошую изученность региона с проведением детального площадного геологического картирования, выделение ставролитовой изограды в северной части метаморфического комплекса оказалось неоднозначным. Практически одновременно в 70-е годы XX века были предложены различные варианты схемы метаморфической зональности (рис. IV-1-1 a, б), их отличия особенно ярко видны при определении низкотемпературной границы ставролитовой зоны – ставролитовой изограды (и, соответственно, фациальной принадлежности пород) на этой площади.

При картировании метаморфической зональности Ю.В. Нагайцевым (1965, 1974) и Д.А. Великославинским (1972) метаморфические минеральные изограды были определены по петрографическим данным – появлению критических минеральных ассоциаций при смене мусковитовых парагенезисов более высокотемпературными биотит-ставролитовыми:

 $Ms + Chl \rightarrow Bt + And \pm St + Qtz + H_2O;$

 $Ms + Chl \pm Mgt \rightarrow Bt + St + Qtz + H_2O.$

А.А. Предовским с коллегами (1967) граница появления ставролита была проведена севернее – в более низкотемпературной зоне, основываясь на своих наблюдениях геологического строения и вещественного состава толщ в этом регионе (рис. IV-1-1б).

Более поздние геологические работы при выполнении работ по ГДП-200, сопровождаемые составлением карты метаморфизма (Геологическое строение..., 1989ф) также не внесли ясности в этот вопрос, приведя к появлению еще одной схемы метаморфической зональности, в которой положение пород ставролитовой субфации отличается от указанных выше (рис. IV-1-1в).

Неоднозначная интерпретация положения ставролитовой изограды объясняется, с нашей точки зрения, особенностью появления ставролита: кроме необходимых Р-Т условий для его

образования требуется также подходящий химический состав исходных пород. При отсутствии ставролита в породе, ее относили к зоне более низкотемпературного метаморфизма, считая, что температуры здесь не достигались уровня появления ставролита, хотя должного анализа состава протолита при этом не производилось.



Рисунок IV-1-1. Схемы метаморфической зональности Северного Приладожья: а – по Ю.В. Нагайцеву (1965, 1974), б – по А.А. Предовскому с соавторами (1967), в – по (Геологическое строение..., 1989). Название метаморфических зон: І – биотитовая, II – гранатовая, III – ставролит-андалузитовая, IV – силлиманит-мусковитовая (-альмандиновая) и биотит-силлиманитовая, V – ультраметаморфизма. Фации метаморфизма: ЗСФ – зеленосланцевая, ЭАФ – эпидот-амфиболитовая (зона ставролита), АФ – амфиболитовая. На схеме (в) при выделении фаций метаморфизма использовалась схема фаций по Н.Л. Добрецову (1969), эпидот-амфиболитовая фация в которой по Р-Т параметрам соответствует ставролитовой фации по С.П. Кориковскому (1979). Неоднозначность проведения низкотемпературной границы ставролитовой зоны отчетливо видна при сравнении рисунков (а) и (б).

Ввиду того, что появление ставролитсодержащих парагенезисов зависит не только от температуры метаморфизма (□500–650°С в Fe-Mg метапелитовых системах), но и от химического состава протолита (благоприятны высокоглиноземистые протолиты, имеющие ряд особенностей), нами предлагается способ выявления потенциально ставролитсодержащих пород с помощью использования расчетных «петрохимических модулей». Значения этих модулей рассчитаны таким образом, чтобы предсказывать присутствие ставролита в

среднетемпературных метаморфических толщах, содержащих породы широкого химического состава (Борисова, Балтыбаев, 2021).

Петрохимические модули могу служить объективными и количественно однозначными параметрами метаморфизованных пород в виде соотношения главных породообразующих химических компонентов, ориентируясь на которые можно определить возможность образования ставролита при достижении определенного порога температуры и давления (Борисова, Балтыбаев, 2021). Важно, что наличие метаморфического ставролита возможно только в весьма узком диапазоне температур, хотя при этом площади распространения ставролитсодержащих пород в зональных комплексах занимают десятки или первые сотни км². Предложенный способ, кроме уточнения границ зоны, должен помочь также при определении уровня метаморфизма ставролитовой фации (субфации), даже если этот минерал не наблюдается. Очевидно, что ошибочное отнесение пород, не содержащих ставролит, к доставролитовой зоне оказывает сильное влияние на отражение границ на метаморфизма в Северном Приладожье (Нагайцев, 1965, 1974; Предовский и др., 1967; Великославинский, 1972, Геологическое строение..., 1989ф).

4.2. Термодинамическое моделирование

При моделировании фазовых минеральных равновесий с помощью программы PERPLE_X (Connolly, 1990) входными данными служили результаты химических анализов метапелитов (табл. 1). При решении прямой задачи моделирования, т.е. поиске наблюдаемых в природе минеральных парагенезисов при заданном составе породы и P-T параметрах, предполагалось, что система содержит водно-углекислотный флюид, мольная доля углекислоты в котором принята равной 0.3 по данным изучения флюидных включений в синметаморфических кварцевых жилах из метапелитов (Балтыбаев и др., 2000). Производились контрольные пересчеты для части фазовых диаграмм при CO₂ в водно-углекислотном флюиде, равным 0.1 и 0.6, но существенного изменения фазовых минеральных соотношений в рассматриваемой среднетемпературной области диаграмм не наблюдалось.

Термодинамическое моделирование позволило определить точные границы составов протолита для образования по ним ставролита. Сначала была протестирована выборка всех существующих составов метапелитов. Затем составы ладожских метапелитов, названные нами «базовыми составами», модифицировались поочередным изменением в них содержаний и соотношений элементов. При модификации «базовых составов» метапелитов пределы изменяемых петрогенных компонентов определились по неравномерным сеткам с шагом 0.1–0.5 масс.% на соответствующих прямоугольных и треугольных диаграммах, чтобы точнее

62

оконтурить границы ставролитовых и бесставролитовых пород. Для всех таких составов моделировались различные псевдосечения в среднетемпературной области 500–650°С, при 2–10 кбар. Обработка реальных и теоретических химических составов образцов позволила уточнить пороговые значения петрогенных компонентов, определяющих вероятность образования ставролитовых и бесставролитовых минеральных парагенезисов в заданной Р-Т области (Борисова, Балтыбаев, 2021).

4.3. Верификация результатов моделирования на других объектах

Ставролитовые породы из некоторых регионов мира прошли проверку на соответствие описанных в них ставролитовых парагенезисов результатам компьютерного моделирования. Фигуративные точки составов этих пород нанесены на рис. IV-4-1 (Борисова, Балтыбаев, 2021).

Ставролитовые сланцы пояса Табо. Метаморфический пояс Таба является одним из четырех панафриканских метаморфических поясов Синайского полуострова, образующих северное продолжение Восточноафриканского орогена. Критические метаморфические минеральные ассоциации в метапелитах свидетельствуют о региональном метаморфизме в условиях амфиболитовой фации и образуют зональность: $(Qtz + Pl + Ilm) + Grt + Bt \pm Ms \rightarrow St +$ $Grt + Bt \pm Ms \rightarrow Sil / And + St + Grt + Bt \rightarrow Crd + St + Grt + Bt \pm Ms \pm And$. Пиковый метаморфизм в регионе определяется условиями: T \approx 590–640°C и P = 5–6 кбар, а регрессивный этап: T = 560–590°C и P = 4.5–5 кбар (Abu El-Enen et al., 2004).

Ставролитосодержащие метапелиты восточного Далрадиана в Шотландии. Данные сланцы являются классическим объектом, т.к. на их основе выделены типы метаморфической зональности (Barrow, 1893). Породы ставролитовой зоны характеризуются минеральной ассоциацией: St + Grt + Bt + Ms + Pl + Qtz, и встречаются как в метаморфических породах типа Барроу, так и Бьюкена. Для данного объекта условия метаморфизма оцениваются при T = 540–580°C, P = 8–11 кбар. (Baltatzis, 1979).

Ставролитовые сланцы метаморфического пояса южных Аппалачей. Метапелиты группы Грейт-Смоки-Маунтинс, метаморфизованные при Таконском оргенезе (450 млн лет назад), в настоящее время являются частью надвига Западного Голубого хребта, самого западного метаморфического пояса южных Аппалачей. Степень метаморфизма увеличивается, начиная с хлоритовой зоны на северо-западе, через биотитовую, гранатовую и ставролитовую к кианитовой зоне на юго-востоке. Пиковые условия метаморфизма определяются как 600°C, 6–8 кбар (Corrie, Kohn, 2008).

Метапелиты толщи Торрокс пояса Бетик-Риф (Южная Испания). Данные метапелиты содержат минеральные ассоциации: (1) $St + Bt + Grt + And \pm Crd$ для андалузитовых; (2) St + Bt + Grt + Fib + $And \pm Crd$ для фибролитовых; (3) St + Bt + Grt + Ky + Fib + $And \pm Crd$ для

кианитовых сланцев. Метаморфизм связан с процессом растяжением коры в P_3 - N_1 , с последующей быстрой изотермической декомпрессией, в результате которой минеральные ассоциации высоких P, заменились ассоциациями низких. Пиковые условия метаморфизма определяются как 600°C, 6–8 кбар (Garcia-Casco, Torres-Roldan, 1999).

Парагнейсы Монте-Роза. Гнейсы слагают один из верхних покровов Западных Альп, состоящий из высокоградных метапелитовых гнейсов по осадочному протолиту, которые на позднеальпийского стадии метаморфизованы в условиях амфиболитовой фации. Р-Т условия определены в диапазоне от 9 до 12 кбар при 595–755°С (Keller et al., 2005).

Докембрийские ставролитсодержащие сланцы района Кишангарх (Индия). Породы, метаморфизованные в ставролит-кианитовой зоне амфиболитовой фации, представляют собой отдельную литологическую единицу и ассоциируют со слюдистыми кварцитами, кальцикатами, графитовыми сланцами с мрамором, амфиболитами и некоторыми другими породами (Lal, Shukla, 1970). Предполагаемые условия образования ставролита T = 500-675°C при умеренных давлениях.

Метапелиты комплекса Вутай. Комплекс расположен в средней части Транс-Северо-Китайского орогена, в основном состоит из метаморфизованных вулканогенно-осадочных пород и позднеархейских гнейсов тоналит-трондьемитовой серии. Здесь выделяют тренд метаморфизма по часовой стрелке: от стадии P = 3-7 кбар, T = 570-630°C, через 9–10 кбар, 615– 660°C до 6–9 кбар, 655–680°C, проходившем 1.97–1.80 млрд лет назад. Метапелиты преимущественно состоят из *Grt, St, Bt, Fib, Pl* и *Qtz* (Liu et al., 2020).

Метапелиты юго-востока Юкона. Метапелиты область Хайленд ривер, входят в толщи, состоящие из обширной группы сланцев и гнейсов, покрывающих батолит Логан и восточную сторону батолита горы Биллингс. Метапелиты данной группы содержат: $Qtz + Pl + Bt + Ilm + St + Als (Sil и / или And) \pm Ms \pm Grt \pm Sp$. Условия формирования пород оцениваются T $\approx 550-575$ °C, P = 3–4 кбар (Moynihan, 2012).

Ставролитсодержащие метапелиты в ореоле батолита Нельсона. Указанный батолит юрское крупное интрузивное тело на юго-востоке Британской Колумбии, окруженное контактовым ореолом шириной 0.7–1.8 км, развитым в графитовых глинистых породах. Контрастные прогрессивные последовательности минеральных ассоциаций развиваются вокруг ореола закономерно отражают изменение давления. Ставролитсодержащие метапелиты развиты в широкой зоне, для них оценены P-T условия: 3.5–4 кбар 500–650°C (Pattison, Vogl, 2005; Pattison, Tinkham, 2009).

Метапелиты района Кеффи (Нигерия). Метаморфические комплексы, содержащие метапелиты, являются частью Панафриканского Транссахарского пояса и принадлежат к так называемому Большому сланцевому поясу Нигерии. Для ставролитсодержащих сланцев (*Grt* +

Bt + St + Ms + Pl + Qtz + Ilm) условия метаморфизма оценены как P = 6.4–7.7 кбар и T = 570–615°C, что близко к пиковым условиям (Ugwuonah et al., 2017).

Метапелиты архейской группы Янпо. Данные метапелиты относятся к недавно выделенному комплексу Чжунсян (Южный Китай) и являются продуктом разрушения пород кратона Янцзы. Метапелиты состоят из минеральных ассоциаций амфиболитовой фации с постоянным минеральным составом, включая *Qtz, Bt, Pl, Kfs* и меньшее количество *Sil, Grt, St* и *Ms*. Точные РТ-параметры метаморфизма не приводятся, но судя по минеральным парагенезисам они соответствуют низам амфиболитовой фации андалузит-силлиманитовой фациальной серии (Wang et al., 2018).

Определение в вышеперечисленных породах минеральных парагенезисов с помощью программы PERPLE_X показало для PT-диапазона 500–650°C и < 9 кбар однозначное соответствие с реальными парагенезисами – во всех этих объектах ставролитовые парагенезисы воспроизводились.

4.4. Петрохимические модули для метапелитов

Анализ полей устойчивости ставролитовых парагенезисов для широкого диапазона составов метапелитов показал, что наиболее информативными при описании особенностей химических составов являются отношения оксидов главных петрогенных элементов: Al_2O_3 / SiO_2 , CaO / FM (где FM = FeO + Fe₂O₃ + MgO), K₂O / FM, Na₂O / FM (рис. IV-4-1) (Борисова, Балтыбаев, 2021).

Для уточнения пределов величин этих отношений все имеющиеся химические составы ставролитсодержащих пород рассматривались как некие базовые составы. Эти базовые составы затем модифицировались путем добавления до 10 масс. % каждого петрогенного компонента в тех или иных рассматриваемых проекциях составов. Таким способом был искусственно расширен диапазон возможных составов метапелитов, чтобы в каждом из таких составов путем моделирования определить возможность появления ставролита. Если ставролит не воспроизводился моделированием, то состав протолита менялся таким способом, чтобы найти предельное содержание компонента, влияющего на появление / исчезновение этого минерала. Величина прибавки не более 10 масс. % для каждого компонента выбрана для того, чтобы новые валовые составы протолита не выходили за пределы, характерные для группы метапелитов.

Анализ результатов моделирования показал, что ставролит может образовываться только в таких метаморфических породах пелитового состава, в которых отношения масс. % оксидов петрогенных элементов находятся в следующих диапазонах (рис. IV-4-2):

 $1. Al_2O_3 / SiO_2 = 0.19 - 0.92$, при том, что сумма FeO + Fe₂O₃ + MgO (далее сокращенная как FM) находится в диапазоне 7-17 масс. %;

- 2. CaO / FM = 0.01-0.44;
- 3. $K_{2}O / FM = 0.07 0.83;$
- 4. $Na_2O / FM = 0.02 0.34$.

Также следует учитывать, что сумма щелочей не должна превышать 6-6.5 масс. %, что обычно для метапелитов.

Можно расширить список таких применяемых модулей, используя, например, отношения компонентов CaO / K₂O, CaO / Na₂O или Al₂O₃ / FM и т.д., но эти отношения уже будут линейно зависимыми между собой и принципиально новых результатов не дадут.



Рисунок IV-4-1. Диаграммы САFM (CaO–Al2O3–(FeOt +MgO)), КСFM (К2O–CaO–(FeOt + MgO)), NCFM (Na2O–CaO–(FeOt + MgO)) для ставролитовых пород Северного Приладожья и других регионов мира. Средние составы метапелитов ладожской серии: 1 – по данным авторов, 2 – (Материалы ..., 1964), 3 – (Предовский, 1967). Составы метапелитов в других регионах: 4 – (Lal, 1970) Индия, 5, 6 – (Baltatzis, 1979) Шотландия, 7 – (Garcia-Casco, 1999) Испания, 8 – (Abu El-Enen, 2004) Египет, 9 – (Keller, 2005) Западные Альпы, 10 – (Corrie, 2008) Северная Каролина, США, 11 – (Pattison, 2009) Британская Колумбия, 12 – (Moynihan, 2012) Юкон, США, 13 – (Ugwuonah, 2017) Нигерия, 14 – (Wang et al., 2018) Южный Китай, 15 – (Liu, 2020) Северный Китай. Светло-розовым цветом показано поле для теоретических составов пород (514 образцов), в которых возможно появление ставролита при достижении P-T условий его образования; область точек с реальными составами ставролитовых пород Северного Приладожья и других регионов мира (74 образца) выделена полем темно-зеленого цвета.

Таким образом, ставролит является весьма информативным минералом для решения широкого круга задач. Знание закономерностей его образования повышает достоверность определения фациальной принадлежности пород, помогает обоснованно провести границы между зонами с разным уровнем метаморфизма. Разнообразие возможных составов протолитов, по которым образуется ставролит, можно охарактеризовать достаточно узкими диапазонами (рис. IV-4-1, IV-4-2) (Борисова, Балтыбаев, 2021).



Рисунок IV-4-2. Диаграммы с диапазонами составов протолитов, в которых можно ожидать образования ставролита при достижении условий метаморфизма 500–650°С при умеренных и низких давлениях. а – диапазоны возможных содержаний компонентов в оксидной форме, б – пределы величин петрохимических модулей.

4.5. Положение ставролитсодержащих пород в схеме метаморфических фаций

Выделение ставролитовой фации метаморфических пород определяется совокупностью критических минеральных ассоциаций ставролитовой зоны метаморфизма, ограниченной от соседних зон другими индекс-минералами или их парагенезисами. Каждая фация метаморфизма может быть пространственно сопоставлена с определенной зоной или зонами в метаморфической зональности. В составе метаморфической фации, как правило, выделяется несколько минеральных субфаций, такая схема была предложена, в частности, С.П. Кориковским (1979), который выделял ставролитовую фацию метаморфизма в самостоятельный ранг.

Положение ставролитсодержащих пород в схеме метаморфических фаций обсуждалось неоднократно. Г. Рамберг (Ramberg, 1952) и Г.Х. Френсис (Francis, 1956) относят ассоциацию *St* + *Qtz* к эпидот-амфиболитовой фации, с замещением её андалузитовыми и кианитовыми ассоциациями при усилении метаморфизма. Н.Г. Судовиков (1964), А.А. Предовский (1967), Ю.В. Нагайцев (1974) относят ставролит-андалузитовую субфацию совместно с силлиманитальмандиновой к амфиболитовой фации. По данным В.С. Соболева (Фации метаморфизма, 1970), ставролитовые породы при невысоких давлениях устойчивы в эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фациях, а при высоких – в фации кианитовых сланцев (аналоге эпидотовых амфиболитов).

Одна из новейших петрогенетических решеток для железисто-глиноземистых метапелитов в системе KFMASH была разработана И.И. Лихановым с соавторами (Лиханов и др., 2005). Установлено, что средне- и высокотемпературные области большинства известных диаграмм для метапелитов практически идентичны, отличия же проявляются на низких и средних ступенях метаморфизма при T < 570°C. Причина противоречий возникновения тех или иных минеральных ассоциаций состоит, главным образом, в определяющем влиянии

химического состава метапелитов (например, Hoschek, 1969), при этом большую роль играют железистость и глиноземистость сосуществующих минералов. Согласно петрогенетической решетке (Лиханов и др., 2005), область устойчивости ассоциации St + Bt и Bt + Als характеризуется узким интервалом температур, при этом минеральный парагенезис St + Bt сменяется Bt + Als парагенезисом с ростом температуры, который в свою очередь сменяется Grt + Bt + Als ассоциацией, устойчивой в широком диапазоне давлений.

В Северном Приладожье ставролитсодержащие сланцы пространственно тесно связаны с диопсидовыми мраморами и андалузитовыми сланцами, которые относят к амфиболитовой фации (Кицул, 1963; Нагайцев, 1974). Это позволяет считать более правильным вывод Н.Г. Судовикова (1964), что появление ставролита при прогрессивном метаморфизме находится вблизи высокотемпературной границы эпидот-амфиболитовой, хотя в основном область его устойчивости лежит в низкотемпературной части амфиболитовой фации (Предовский, 1967). Стоит отметить что, несмотря на некоторые различия в подходах, все исследователи указывают на прямую связь выделяемых метаморфических зон с соответствующими им фациям и субфациям метаморфизма (Борисова, Балтыбаев, 2021).

Краткие выводы по главе

Зонально-метаморфизованные комплексы, где представлены метапелиты с различным уровнем метаморфизма, встречаются по всему миру, одним из таких комплексов является Северное Приладожье. Одной из нерешенных проблем здесь являлась неоднозначность положения ставролитовой изограды, которая интерпретировалась различными авторами поразному. Ввиду того, что появление ставролитсодержащих парагенезисов зависит не только от температуры метаморфизма, но и от химического состава протолита, нами предлагается способ выявления потенциально ставролитсодержащих пород с помощью использования расчетных «петрохимических модулей».

На основе природных и теоретических составов протолитов метапелитов были количественно охарактеризованы диапазоны содержаний петрогенных элементов, указывающих на появление ставролита в заданном интервале температур и давлений. Предложенные четыре петрохимических модуля Al_2O_3 / SiO_2 , CaO / (FeOt + MgO), K_2O / (FeOt + MgO), Na_2O / (FeOt + MgO) представляют собой соотношения главных породообразующих химических компонентов в метапелитах, значения которых определяют потенциальную возможность образования ставролита. Новый методический подход применим при составлении карт и схем метаморфизма.

ГЛАВА 5. ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОБРАЗОВАНИЯ СТАВРОЛИТА В МЕТАБАЗИТАХ

Учитывая множественность факторов, контролирующих появление ставролита, целью данной главы является освещение наиболее значимых петрогенных компонентов породы, определяющих образование магнезиального ставролита, а также уточнение P-T-X условий кристаллизации этого минерала в метаморфических породах основного состава. Предпринятое термодинамическое моделирование ставролитового минералообразования и вывод петрохимических модулей базируются на природных объектах, достаточно разносторонне и полно охарактеризованных в геологической литературе (Борисова и др., 2023).

Наряду с широко распространенным железистым ставролитом, характерным для среднетемпературных высокоглиноземистых метапелитов, существует ряд находок магнезиального ставролита в метаморфизованных породах основного состава – метабазитах (Ríos et al., 2014 и ссылки в ней). Метабазиты амфиболитовой фации метаморфизма состоят в основном из роговой обманки, плагиоклаза и ±кварца, однако они могут также содержать хлорит, гранат, минералы группы эпидота и, что более необычно, ставролит. В амфиболитах, богатых железом, обычно преобладают минеральные ассоциации ставролита с гранатом, тогда как более богатые магнием их аналоги содержат хлорит и кордиерит. Иногда ставролит в виде акцессорного минерала присутствует совместно с кианитом в корундовых амфиболитах.

Применение петрохимических модулей Al_2O_3 / SiO₂, CaO / (FeOt + MgO), K₂O / (FeOt + MgO), Na₂O / (FeOt + MgO) в виде соотношения главных компонентов породы позволяет определить потенциальную возможность образования железо-магнезиального ставролита в метапелитах в заданном интервале температур и давлений (Борисова, Балтыбаев, 2021). Поскольку петрохимические модули в метапелитах показали свою перспективность в прогнозировании ставролитовых минеральных парагенезисов, естественным образом возник вопрос об использовании подобных модулей для прогнозирования ставролита в породах базитового состава. В данной работе путем термодинамического моделирования анализируется появление ставролита в метабазитах при изменении состава метаморфического флюида и вариациях содержания петрогенных оксидов в протолите. На основе анализа P-T-X условий ставролитового минералообразования предлагаются количественные соотношения петрогенных элементов в породе (петрохимические модули), благоприятные для появления преимущественно магнезиального ставролита в метабазитах (Борисова и др., 2023).

Основным методом анализа парагенезисов ставролита является компьютерное моделирование минералообразования методом минимизации энергии Гиббса с помощью программы PERPLE_X v.6.91 (Connolly, 1990, с обновлениями до 2021 г. www.PERPLE_X.ethz.ch). В расчетах используется база термодинамических данных минералов

и твердых растворов hp62ver.dat (Holland, Powell, 2011) в системе MnNCKFMASH (MnO–Na₂O–CaO–K₂O–FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O–CO₂).

Для выявления составов протолитов, потенциально благоприятных для появления ставролита в метабазитовых породах, были использованы амфиболиты (6 образцов), в которых диагностирован ставролит (Purttscheller, Mogessie, 1984; Enami, Zang, 1988; Gil Ibarguchi et al., 1991; Tsujimori, Liou, 2004; Faryad, Hoinkes, 2006) и около 150 дополнительных составов метабазитов (SiO₂ < 52 масс. %, CaO > 5 масс. %), расширяющих диапазон реальных образцов амфиболитов (рис. V-1.) Эти дополнительные составы позволяют точно установить пороговые значения содержаний различных петрогенных компонентов, критичных для образования ставролита в тестируемой породе. Применимость такого подхода была апробирована нами ранее (Борисова, Балтыбаев, 2021).



Рисунок V-1. Составы ставролитсодержащих метабазитов на диаграммах MgO–SiO₂, FeO_t–SiO₂, CaO–SiO₂, Al₂O₃–SiO₂. Точки соответствуют реальным составам пород, на основе которых получены теоретические составы, диапазон которых показан вертикальными и горизонтальными линиями.

При моделировании фазовых минеральных равновесий входными данными служили результаты химических анализов метабазитов (табл. 7). При решении прямой задачи моделирования, т.е. воспроизведения наблюдаемых в природе минеральных парагенезисов при заданном составе породы и P-T параметрах, предполагалось, что система содержит как чисто водный флюид, так и смесь воды и углекислоты. Во втором случае производились контрольные пересчеты фазовых диаграмм при пошаговом (по 0.2) добавлении CO₂ во флюид до максимальной мольной доли углекислоты 0.8. Выше этого значения (X_{CO2} > 0.8) ставролит перестает образовываться в породах всего спектра изученных составов.

Результаты моделирования представлены для 3 групп протолитов базитового состава с различной магнезиальностью: 1) FeO/MgO << 1 (в качестве стандарта этой группы принят состав обр. 80 из работы Gil Ibarguchi et al., 1991), 2) FeO/MgO ~ 1 (в качестве стандарта для группы выбран состав обр. LMG из работы Tsujimori, Liou, 2004, 3) FeO/MgO >> 1 (в качестве стандарта – состав обр. Lm-185 из работы Faryad, Hoinkes, 2006). Как показали результаты моделирования минералообразования, выделение таких групп метабазитов весьма перспективно для выявления закономерностей образования ставролита и его парагенезисов (Борисова и др., 2023).

5.1. Природные находки ставролита в метабазитах

Ниже дается описание метабазитов, составы которых приняты как базовые. Отметим, что из литературных данных использованы составы амфиболитов, в которых присутствие ставролита установлено прямыми наблюдениями и подтверждается термодинамическим моделированием минералообразования. Разнообразие тектонических обстановок, в которых были обнаружены ставролитовые метабазиты, определило большой Р-Т диапазон их формирования (Борисова и др., 2023).

• Обр. Lm-185 (Faryad, Hoinkes, 2006) – высокоглиноземистый амфиболит из комплекса Спейк в Восточных Альпах, содержащий сосуществующие кианит, ставролит, гранат и кальциевый амфибол. Структурные особенности минералов, минеральная термобарометрия и термодинамическое моделирование указывают на проградный метаморфизм амфиболитовой фации высоких давлений (P = 11 - 12 кбар, T = 580°C) с дальнейшей декомпрессией до 5 кбар. Эта порода была обнаружена в средней части метабазитового пояса комплекса Спейк, но неясно, имеет ли высокое содержание алюминия первичное происхождение или это результат гидротермального изменения породы до метаморфизма амфиболитовой фации. Если предполагать магматическое происхождение породы, то она соответствует составу габбро. Это крупнозернистая порода с крупными гранатовыми порфиробластами; в местах сдвиговых деформаций гранат отсутствует. Порода состоит из амфибола (около 58 об.%), граната (14 об.%), клиноцоизита (6 об.%), плагиоклаза (5 об.%), маргарита + мусковита (8 об.%), хлорита (5 об.%), кианита (4 об.%) и акцессорного ставролита и других минералов в виде включений в гранате. Структурные взаимоотношения свидетельствуют о четырёх стадиях минералообразования, одна из них проградная (Grt + Ky + St + Kfs? + Rt + Tur + Ap + Amph + Ep + Ms?), остальные три – ретроградные. Отсутствие кордиерита в этой породе указывает на то, что максимальная температура при декомпрессии до 6.5 кбар была ниже 590°С (Faryad, Hoinkes, 2006).

Ставролит, обнаруженный в амфиболите, богат Fe с $X_{Mg} = 0.21-24$. Содержание ZnO очень низкое, от 0.13 до 0.47 масс. %, Что соответствует 0.013–0.046 а.е.м. Мп и Ti всегда присутствуют в незначительных количествах, не превышающих 0.4 масс. %.

• *Обр. S-5* (Purttscheller, Mogessie, 1984) – ставролитсодержащий гранатовый амфиболит (*St* + *Hbl* + *Grt* + *Ky*) из пород Эцтальских Альп, подверженных герцинскому метаморфизму при P = 3-4 кбар, T = 670°C. Считается, что протолит этих пород однозначно имел магматическое происхождение. В породе ставролит находится в виде мелких игольчатых кристаллов (2–10 нм) в виде включений как в роговой обманке, так и в гранате, но преимущественно на границе этих двух минералов. Магнезиальность ($X_{Mg} = 100 \text{ Mg/(Mg + Fe)}$) ставролита 0.32, что выше, чем у метапелитовых ставролитов ($X_{Mg} = 0.21$). По остальным характеристикам химического состава ставролиты из метабазитов и метапелитов особо не различаются.

• *Обр. TS-03* (Епаті, Zang, 1988) – гранат-корундовая порода, содержащая магнезиальный ставролит ($X_{Mg} = 0.68-0.74$), наблюдается в виде отдельных блоков в комплексе ультрамафических пород, интрудирующих докембрийские пелитовые гнейсы в районе Дунхай провинции Цзянсу Восточного Китая. Порода преимущественно состоит из граната, корунда, некоторого количества цоизита и натриевого флогопита, а также вторичных: Mg-ставролита, хлорита, глиноземистого паргасита, клиноцоизита и магнезиального алланита. В корунде отмечают включения мелкокристаллических агрегатов диаспора, маргарита, доломита и кальцита (<0.03 мм). Для первичной ассоциации равновесные условия определяются в *T* = 800–850°C, *P* = 11–30 кбар. Мg-ставролит представляет собой игольчатые и / или призматические кристаллы и образует псевдоморфозы по гранату и корунду с хлоритом по реакции *Grt* + *Crd* = Mg-*St* + *Chl*. Для ставролита равновесное давление определяется в более чем 11 кбар, тогда как равновесная температура чуть ниже, чем у первичного парагенезиса.

Химический состав породы характеризуется очень высоким соотношением Al₂O₃/SiO₂, низким содержанием FeOt (4.7 масс. %), что делает этот состав близким к составу диаспорового боксита. Также в породе довольно высокие содержания MgO и CaO, которые авторы связывают с доломитами и известняками, ассоциирующими с бокситами. Рассматриваемые гранат-корундовые породы считаются метаморфизованными смесями бокситов и карбонатных пород.

• *Обр. LMG* (Tsujimori, Liou, 2004) – кианит-ставролитсодержащий эпидотовый амфиболит из толщи метакумулата перевала Фуко пояса Оэяма, юго-запад Японии. Здесь выделяют три стадии метаморфизма: реликтовая гранулитовая фация $Cpx + Pl + Spl \pm Opx$ (M1), высокобарическая эпидот-амфиболитовая фация $Hbl + Czo + Ky + St + Pg + Rt \pm Ab \pm Crn$ (M2), регрессивная, которая характеризуется псевдоморфозами маргарита, парагонита, мусковита, хлорита и иногда плагиоклаза (M3). Для M2 пик метаморфизма определяется при P = 11-19 кбар, $T = 550-800^{\circ}$ С. Порода представляет собой лейкократовое метагаббро, преимущественно
состоящее из клиноцоизита и кианита с подчиненным количеством роговой обманки, маргарита, парагонита, ставролита, рутила, хлорита, цоизита и мусковита, в качестве акцессорий встречается ильменит и апатит. Крупнокристаллический клиноцоизит (до 15 мм) содержит все минералы M2 в виде включений. Ставролит имеет $X_{Mg} = 0.16-0.29$ и содержание ZnO = 0.9–2.0 масс. %

• *Обр. 80* (Gil Ibarguchi et al., 1991) – кианит-ставролитсодержащие ультрамафические породы найдены в виде линз размером до 10 х 1 м в эклогитах (состав близок к N-MORB) из комплекса Кабо Ортегал северо-западной Испании. Условия метаморфизма эклогитовой фации оцениваются в $T = 800^{\circ}$ С, P > 17 кбар. Кианит-ставролитсодержащие породы имеют минеральную линейность, характеризующуюся удлиненными кристаллами амфибола, цоизита и кианита, совпадающую с линейностью (удлиненные зерна омфацита) в эклогитах. Кроме роговой обманки, цоизита и кианита, в качестве первичных фаз выделяются гранат, ставролит и шпинель. Необычно, что в этой породе кианит и ставролит обогащены Cr (до 4.35 масс. % и до 6.4 масс. %, соответственно). Магнезиальность ставролита варьирует от 0.58 до 0.74.

5.2. Влияние содержания петрогенных компонентов в базитовом протолите на образование ставролита

Результаты моделирования показали сильную зависимость минерального состава метабазитовых пород от исходного химического состава протолита. Выявлены различия как по количеству моделируемых P-T областей парагенезисов со ставролитом, так и по конфигурациям и размерам этих областей. С целью обобщения результатов и выявления главных закономерностей минералообразования составы метабазитов были сгруппированы по содержанию ключевых петрогенных компонентов, влияющих на устойчивость ставролита. Ниже приводятся сведения об особенностях минералообразования как для исходных составов вышеуказанных пород, так и для различных модификаций этих составов в пределах 3 групп метабазитов (Борисова и др., 2023).

Протолит с повышенной магнезиальностью (FeO/MgO << 1). Для исходного состава обр. 80 моделируются 3 области ставролитсодержащих минеральных парагенезисов (рис. V-2-1, поля серого цвета): первая, самая высокобарическая (~ P = 26-29 кбар, T = 630-690°C) характеризуется наличием таких высокобарных минералов, как омфацит и лавсонит, включая акцессорный рутил: $St + Grt + Amph + Cpx + Bt \pm Tlc \pm Chl \pm Ky \pm Lws \pm Zo \pm Rt$; вторая область – среднебарическая, сильно вытянута вдоль оси давлений (~ P = 11-20 кбар, T = 670-700°C), характеризуется преобладанием в составе талька и отсутствием высокобарных минералов, но появляется мусковит: $St + Grt + Amph + Zo \pm Bt \pm Tlc \pm Chl \pm Ms \pm Ky$; третья область –

низкобарическая, наименьшая по площади (~ P = 8-10 кбар, T = 690-730°C), характеризуется наличием плагиоклаза: $St + Grt + Amph + Pl \pm Chl \pm Ms$.



Рисунок V-2-1. Изменение конфигурации полей стабильности ставролитовых парагенезисов на *P-T* диаграммах при изменении содержания петрогенных компонентов в протолите. За базовый состав метабазита принят состав образца $80. a - Al_2O_3$, $6 - FeO_t$, B - CaO, $\Gamma - MgO$. Где «+10», «+20», «-10», «-20» означают увеличение или уменьшение соответствующего компонента на 10 % или 20 % от исходного состава породы соответственно. Серым цветом показаны *St* области при исходном составе породы, зелеными линями - поля при добавлении 10 % компонента, синими – 20 %, красными – при убавлении компонента на 10 %, темно-красными – на 20 %.

Изменение содержания Al_2O_3 резко влияет на конфигурацию *P*-*T* поля устойчивости ставролита в породе базитового состава и является важнейшим критерием стабильности ставролита. При увеличении содержания Al_2O_3 (от -10Al до +20Al) поля стабильности ставролита сильно расширяются и объединяются в одно. При уменьшении содержания Al_2O_3 на 10% от исходного состава поле стабильности ставролитсодержащих парагенезисов сильно уменьшается и при дальнейшем уменьшении ставролит не образуется.

При увеличении содержания **FeOt** (от -10Fe до +20Fe) высоко- и среднебарические *St* поля испытывают небольшое смещение относительно исходных положений, а низкобарическое исчезает при +10 Fe. В целом, изменение содержания FeOt на положение и размеры полей устойчивости ставролита в *P*-*T* поле не так сильно сказывается в сравнении с изменением содержания глинозема.

Изменение содержания в породе **CaO** заметно сказывается на конфигурации полей устойчивости ставролита. При незначительном увеличении содержания кальция *St* поле расширяется в высокобарической области, но с определенного порога содержания кальция ставролит престает образовываться. Снижение содержания кальция менее критично для изменения устойчивости ставролита, хотя намечается тенденция к исчезновению *St* в низкобарической части *P-T* диаграммы.

И уменьшение, и увеличение содержания **MgO** в породе на 10% приводят к заметному уменьшению областей стабильности ставролита и его количественного содержания. При -20Mg, +20Mg ставролит в породе не образуется.

Протолит с магнезиальностью FeO/MgO \approx **1.** Для состава образца амфиболита LMG (Tsujimori, Liou, 2004) область ставролитсодержащих минеральных парагенезисов наблюдается при высоких давлениях (P = 25-37 кбар, T = 610-720°C), она характеризуется наличием таких высокобарных минералов как омфацит, лавсонит и кианит: $St + Grt + Cpx + Ms + Rt \pm Bt \pm Lws \pm Amph \pm Crn \pm Zo \pm Ky$ (рис. V-2-2 а-г).

Увеличение содержание Al_2O_3 на 10% от исходного состава породы приводит к увеличению содержания ставролита в породе с 4 до 7 об. % и появлению корунда. При этом не наблюдается изменений состава минералов в парагенезисе. При дальнейшем увеличении Al_2O_3 ставролит в породе не образуется. Уменьшение содержание Al_2O_3 на 10% приводит к исчезновению ставролита, при этом в породе появляются лавсонит и коэсит.

Увеличение содержания **FeOt** на 10% приводит к увеличению количества ставролита с 4 до 6.5 об. %, при этом уменьшается его магнезиальность При дальнейшем увеличении содержания FeOt на 20% количество ставролита сильно уменьшается до 0.12 об. %, но увеличивается количество граната до 70 об. %. Других критичных качественных и количественных изменений в парагенезисе нет. При уменьшении содержания FeOt на 10% количество ставролита в породе также сильно уменьшается с 4 до 0.6 об. %, также уменьшается количество граната, исчезает биотит и появляется лавсонит. Магнезиальность ставролита и граната немного возрастает. При дальнейшем уменьшении содержания FeOt в породе ставролита и не образуется.

И уменьшение, и увеличение содержания **CaO** в породе на 10% приводят к практически полному исчезновению областей стабильности ставролита.

Увеличение содержания **MgO** на 10% приводит к небольшому увеличению количества ставролита до 3.7 об. %, уменьшению количества биотита и исчезновению мусковита. Изменений в составе минералов практически нет. При увеличении MgO на 20% от исходного также немного возрастает количество ставролита, появляется амфибол, в клинопироксене становится больше жадеитовой компоненты.



Рисунок V-2-2. Изменение конфигурации полей стабильности ставролитовых парагенезисов на *P-T* диаграммах при изменении содержания петрогенных компонентов в протолите. За базовый состав метабазита принят состав образца LMG. а – Al_2O_3 , б – FeO_t , в – CaO, г – MgO. Другие обозначения такие же, как на рис. V-2-1 а-г.

Протолит с пониженной магнезиальностью (FeO/MgO >> 1). Для состава метабазита LM-185 моделируется область ставролитосодержащих парагенезисов при P = 25-32 кбар, T = 610-680°C. В точке P = 26 кбар и T = 630°C, приблизительно отвечающей центральной части St области, наблюдается: St (2.3 об. %) + Grt (63.3 об. %) + Cpx (18.5 об. %) + Ms (12.2 об. %) + Ky (2.5 об. %) + Rt (<1 об. %) (рис. V-2-3 а-г).

В целом, при увеличении содержания **Al**₂**O**₃ в породе сильно растет содержание ставролита (с 1 до 17.4 об. %), содержание граната и клинопироксена, наоборот, уменьшается, исчезает кианит и появляется биотит. При дальнейшем росте Al₂O₃ в породе исчезает мусковит, но при этом образуется амфибол. Уменьшается магнезиальность ставролита (с $X_{Mg-St} = 0.76$ до 0.72) и граната (с *Prp* = 0.42 до 0.27). При уменьшении содержания Al₂O₃ в породе ставролит не образуется, вместе с лавсонитом и тальком появляется кварц.

При увеличении в породе содержания **FeOt** увеличивается количество ставролита (с 1 до 7 об. %) за счет исчезновения кианита и уменьшения доли мусковита. Также немного уменьшается магнезиальность граната и ставролита. При значительном увеличении FeOt в

породе развивается биотит. При уменьшении FeOt область ставролитсодержащих парагенезисов сильно уменьшается, развивается амфибол, появляются плагиоклаз и кварц.

При увеличении содержания **CaO** увеличивается поле стабильности *St* парагенезисов и увеличивается количество ставролита с 1 до 7.8 об. %, исчезает кианит, биотит и появляется цоизит. Ставролит становится менее магнезиальным, в гранате уменьшается количество пиропа, за счет увеличения гроссуляра. При уменьшении содержания CaO *St* парагенезисы стабильны при низких давлениях, где развиты парагенезисы с преимущественным содержанием амфибола и плагиоклаза (анортита), и меньшим содержанием граната. Ставролит в низкобарической области заметно более железистый: $X_{Mg-St} = 0.46$.

При увеличении содержания **MgO** в породе увеличивается количество ставролита (с 1 до 5–6 об. %), исчезает кианит, появляются биотит и, что существенно – магнезиальный хлоритоид (до 5.6 об. %). Уменьшается содержание пиропа в гранате, а состав ставролита практически не меняется. При уменьшении содержания MgO в породе ставролит не образуется.



Рисунок V-2-3. Изменение конфигурации полей стабильности ставролитовых парагенезисов на *P-T* диаграммах при изменении содержания петрогенных компонентов в протолите. За базовый состав метабазита принят состав образца Lm-185. а – Al₂O₃, б – FeO_t, в – CaO, г – MgO. Другие обозначения такие же, как на рис. V-2-1 а-г.

Последовательность минералообразования и изменение магнезиальности минералов

Общая характеристика минеральных парагенезисов и их смены с изменением температуры и давления приведена ниже на примере состава амфиболита, в котором содержания железа и магния примерно равны (обр. Lm-185, рис. V-2-4).



Рисунок V-2-4. Диаграммы, характеризующие минеральные парагенезисы, последовательность минералообразования и изменение магнезиальности минералов для выбранного P-T диапазона и тренда. (а) – P–T диаграмма (псевдосечение) полей устойчивости минералов для состава обр. Lm-185. Красной линией оконтурена St-область. Знаками "+" и "–" показано наличие или отсутствие минеральной фазы в указанной стрелкой области. Зеленой пунктирной линией показан P-T тренд, по которому анализируется изменение содержания минералов и их магнезиальность; (б) – содержание минералов (об. %) в породе для выбранного P-T тренда; (в) – изменение магнезиальности железо-магнезиальных минералов по указанному P-T тренду.

Смена минеральных парагенезисов рассмотрена для Р-Т диапазона, проходящего через ставролитовую область (рис. V-2-4 б). С увеличением температуры и давления для данного псевдосечения моделируется появление фазы ставролита после исчезновения таких Fe-Mg минералов как хлорит и амфибол. Несколько раньше исчезает тальк, что затем знаменуется

появлением кианита. При этом в ставролитовом парагенезисе присутствует значительное количество граната, мусковита.

Характерно, что магнезиальность ставролита выше, чем у граната (рис. V-2-4 в), что соответствует ранее приведенным данным о таком соотношении при высоких давлениях (Koch-Müller, 1997). Отмечается слабая отрицательная корреляционная зависимость между магнезиальностью ставролита и магнезиальностью клинопироксена и граната, а также содержанием селадонитовой молекулы в мусковите (рис. V-2-4 в).

Таким образом, из рассмотренного примера следует, что повышенная магнезиальность ставролита в амфиболитах закономерно наследуется от высокомагнезиальных минералов, преимущественно хлорита, разложение которых привело к его появлению (Борисова и др., 2023).

5.3. Влияние состава метаморфического флюида на образование ставролита в метабазитах

Для оценки влияния состава флюида было произведено термодинамическое моделирование минералообразования при разном соотношении H_2O и CO_2 во флюиде. Состав флюида менялся от чистого водного до водно-углекислотного путем добавления CO_2 с шагом 0.2: $X(CO_2) = 0.0-0.8$. При этом анализе использовались составы образцов метабазитов: 80 (Gil Ibarguchi et al., 1991), LMG (Tsujimori, Liou, 2004) и LM-185 (Faryad, Hoinkes, 2006), которые, кроме высокого содержания глинозема, существенно отличаются друг от друга отношением Fe/Mg, что оказалось критичным для образования ставролита (рис. V-3-1) (Борисова и др., 2023).

Для образца 80 минеральные парагенезисы с участием чистого водного флюида были охарактеризованы выше (рис. V-2-1). С повышением во флюиде доли углекислоты до 0.8 поля стабильности ставролитсодержащих парагенезисов сильно расширяются и смещаются в сторону низких температур и давлений (рис. V-3-1 а). Например, при повышении $X(CO_2)$ на 0.2 происходит смещение границ *St* полей на 20–30°С и ~1 кбар. Стоит отметить, что при $X(CO_2) = 0.6$ высокобарическое и среднебарическое поля сливаются в одно, которое максимально расширяется при $X(CO_2) = 0.8$ в области P = 7.6–30 кбар, T = 530–630°С. Качественных минеральных изменений при этом не наблюдается.

Для образца амфиболита LMG, в котором при водном флюиде моделируется довольно широкая P-T область ставролитсодержащих минеральных парагенезисов (рис. V-3-1 б), при повышении доли X(CO₂) *St* поле смещается в сторону более низких температур, расширяясь по оси давления. При X(CO₂) = 0.8 ставролит стабилен в диапазоне P = 20-41 кбар, $T = 520-610^{\circ}$ С, однако при P = 23-26 кбар поле сильно сужается по оси температуры: $T = 540-560^{\circ}$ С. Качественных минеральных изменений не наблюдается.

Для образца LM-185 наблюдается сильная разница между положением полей устойчивости ставролитсодержащих парагенезисов при чистом водном флюиде и водноуглекислотном (рис. V-3-1 в). При X(CO₂) = 0.2 поле стабильности ставролитсодержащих парагенезисов смещается на ~1.5 кбар в сторону более высоких давлений и на ~20°C в сторону низких температур. При X(CO₂) = 0.4 площадь высокобарического поля уменьшается и смещается в сторону более высоких давлений и низких температур. При X(CO₂) = 6.6.5 кбар, T = 620-635°C, где развиты парагенезисы ставролита с амфиболом, плагиоклазом и кварцем. При X(CO₂) = 0.6 высокобарическое *St* поле сильно уменьшается и смещается в сторону высоких давлений P = 32-34 кбар и низких температур T = 580-600°C. Низкобарическое поле, наоборот, расширяется и смещается в сторону более низких р и *T*. При X(CO₂) = 0.8 остается только низкобарическое поле, которое расширяется и смещается в сторону низких температур: P = 4.5-8 кбар, T = 500-530°C.

Таким образом, с повышением доли углекислоты в водно-углекислотном флюиде поля стабильности ставролитовых парагенезисов систематически смещаются в сторону более низких температур. Для части метабазитов (образцы 80 и LMG) с увеличением $X(CO_2)$ поля стабильности ставролита расширяются как по давлению, так и по температуре, тогда как в случае с образцом LM-185 высокобарическое поле, наоборот, уменьшается, сильно смещаясь вверх по давлению. Низкобарическое поле, где развиты парагенезисы ставролита с *Amph, Pl, Qtz*, появляется только при $X(CO_2) = 0.4$ и при дальнейшем увеличении доли углекислоты во флюиде, расширяется. (Борисова и др., 2023).

Отмеченные особенности изменения конфигурации ставролитовых полей при разном содержании CO₂ во флюиде можно объяснить изменением активности воды во флюиде, уменьшение которой с ростом X(CO₂) приводит к сокращению температурной стабильности водосодержащих минералов, включая ставролит, вместо которых образуются «сухие» минеральные виды (Борисова и др., 2023).



Рисунок V-3-1 Изменение конфигурации полей стабильности ставролитовых парагенезисов в зависимости от доли CO₂ в углекислотно-водном флюиде. Серым цветом показано положение *St* поля при чистом водном флюиде, различными линиями - при вариации X(CO₂) во флюиде от 0.2 до 0.8. а – моделирование для состава образца 80, б – для образца Lm-185, в – для образца LMG.

5.4. Оценка влияния Fe²⁺/Fe³⁺ в породе на стабильность ставролита в метабазитах

Ранее моделированием минералообразования было выявлено (White et al., 2000), что при анализе устойчивости ставролита необходимо учитывать содержание трехвалентного железа в породе. Хотя часто затруднительно достоверно судить о величине отношения Fe^{2+}/Fe^{3+} в породе в рассматриваемый этап минералообразования, но если предположить, что FeO/Fe₂O₃ в базитах было равным 0.15 (Brooks, 1976) или 0.20–0.25 (Hughes, Hussey, 1979), то выявляется некоторое небольшое увеличение области стабильного существования ставролита по сравнению с составом, где FeOt = FeO. При учете железа в форме Fe^{3+} (рис. V-4-1 б) 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.

Учитывая слабую изученность термодинамических свойств силикатов, содержащих трехвалентное железо, следует с осторожностью относиться к результатам таких расчетов. По этой причине мы придерживались схемы расчетов без учета Fe³⁺.



Рисунок V-4-1. Изменение конфигурации полей стабильности ставролитовых парагенезисов в зависимости от содержания Fe^{3+} в породе для состава образца LMG. а – моделирование при $FeO_t = FeO$, δ – при $FeO_t = FeO + Fe_2O_3$.

5.5. Проверка условий образования минеральных фаз ставролитсодержащих парагенезисов в метабазитах

Для высокобарических метабазитов характерен набор породообразующих минералов, состоящий из граната, клинопироксена, амфиболов, талька с небольшим количеством слюды и хлоритов. Акцессорная часть может быть представлена такими минералами как кианит, цоизит, лавсонит, рутил и ставролит. В целях проверки адекватности полученных нами результатов по моделированию минеральных фаз в метабазитах нами рассмотрены условия образования некоторых минералов, представленных в литературных источниках.

Ставролит. Широкое разнообразие природных минеральных ассоциаций в метабазитах указывает на сильную зависимость числа фаз и их соотношений от P-T условий, валового химического состава горных пород и состава флюид. Содержание Al в породе имеет решающее значение и контролирует возникновение роговой обманки и ставролита. Такой вывод согласуется с данными Дж. Арнольда с соавторами (Arnold et al., 2000) о том, что в породе с содержание $Al_2O_3 = 35$ масс. % от общего количества $Al_2O_3 + FeO + MgO + CaO + Na_2O$, ставролит образуется при температурах выше 550°C, а роговая обманка - выше 595°C. При этом X_{Mg} ставролита находится в диапазоне от 0.2 до 0.7. Термодинамическое моделирование в программе THERMOCALC (Powell, Holland, 1988) показало, что парагенезисы со ставролитом и роговой

обманкой могут возникать в диапазоне давлений 4–10 кбар при температурах 560–650°С. В таких породах, за исключением более глиноземистых и богатых железом составов, ставролитовые парагенезисы занимают узкое окно давления-температуры. (Arnold et al., 2000). Аналогично, Т. Цуджимори и Ж. Лиу (Tsujimori, Liou, 2004) считают, что ассоциация $Hbl + Czo + Ky \pm St + Pg + Ab \pm Crn$ в богатых алюминием метабазитах характерна для метаморфизма эпидотовой амфиболитовой фации высокого давления.

Хотя присутствие ставролита в «типичных» амфиболитах может указывать на метаморфизм при относительно высоком давлении, в более глиноземистых составах их интерпретация менее однозначна. Из-за высокой вариативности ставролитсодержащих ассоциаций, последовательность формирования минералов во время метаморфизма в целом не ясна (Arnold et al., 2000; Faryad, Hoinkes, 2006).

Затруднения с определением места ставролита в минеральных парагенезисах метабазитов связаны с тем, что этот минерал описан в них много реже, чем в метапелитах. Одним из объяснений (Purttscheller, 1984) этого является сложность идентификации *St* фазы в амфиболитах из-за небольшого размера зерен.

Хотя ставролит и кианит встречаются в породах амфиболитовой фации и обычно ассоциируются с парагонитом и гранатом, однако, амфибол может отсутствовать в некоторых богатых Al метабазитах (Faryad, Hoinkes, 2006). Присутствие ставролита задокументировано в метабазитовых породах, содержащих ортоамфибол - жедрит (Spear, 1977, 1978, 1980).

Из сказанного выше следует, что появление St в породах метабазитового состава контролируется многими факторами, а не только высокой глиноземистостью. На образование ставролита и кианита сильно влияет содержание в породе Fe и Mg (Arnold et al., 2000; Faryad, Hoinkes, 2006). Иногда заметную роль играет и K₂O. Низкое содержание K₂O сдерживает образование калиевого полевого шпата, в таком случае, при наличии избыточного Al, который ограниченно входит в плагиоклаз, при высоком содержании Fe, возникают условия, благоприятные для появления ставролита.

Данные Ш. Фаярда и Г. Хойнкеса (Faryad, Hoinkes, 2006) показывают, что ставролит в высокоглиноземистых метабазитах может образовываться при $T = 570^{\circ}$ С, P > 10 кбар с клиноцоизитом или при $T = 540-450^{\circ}$ С, P = 7-8 кбар с плагиоклазом. Отсутствие хлоритоидов в изученных авторами образцах предполагает либо его полное замещение, либо *P-T* тренд прогрессивного метаморфизма вне поля хлоритоидов (Faryad, Hoinkes, 2006).

Для метабазитов характерен более магнезиальный ставролит по сравнению со ставролитами из метапелитов. В 1980-х годах в метаморфических породах высокого давления впервые был обнаружен ставролит, в котором значительное количество Fe²⁺ замещается магнием (Schreyer et al., 1984). Затем были выявлены и другие находки магнезиального ставролита в

метабазитовых породах (например, Enami, Zang 1988; Gil Ibarguchi et al., 1991). Один из первых исследованных магнезиальных ставролитов ($X_{Mg} = 0.965$) из массива Дора-Майра в западных Альпах (Simon et al., 1997; Simon, Chopin, 2001) характеризуется высоким содержанием H, и считается, что он был образован при метаморфизме сверхвысокого давления при $T = 700^{\circ}$ С и P = 30 кбар (Simon et al., 1997; Simon, Chopin 2001).

Ставролиты с X_{Mg} до ~ 0.4-0.6 были обнаружены в различных типах пород, метаморфизованных при высоких давлениях (Schreyer et al., 1984; Ward, 1984, Grew, Sandiford, 1984; Nicollet, 1986). Часто богатые магнием ставролиты сосуществуют с корундом. Это указывает на то, что недонасыщенная кремнеземом среда является одним из факторов образования богатых магнием ставролитов (например, Schreyer, 1967; Grew, Sandiford, 1984).

В. Шрейер (Schreyer, 1967) предположил, что отсутствие природного магнезиального ставролита в верхней мантии, где достигаются *P-T* условия, необходимые для образования магнезиального ставролита (т.е. выше 11 кбар), связано с отсутствием высокоглиноземистых пород. Он также предположил, что магнезиальный ставролит и кварц несовместимы из-за появления кианита или других силикатов магния. Действительно, кианит и другие глиноземистые минералы типичны для эклогитов высокого давления (например, Dawson, 1980), а разрушение этих минералов при понижении температуры может привести к образованию богатого магнием ставролита.

Обсуждая проблему источника высокой глинземистости пород на мантийном уровне, высказано предположение, что ставролит может появляться при высокобарическом метаморфизме основных породах с примесью материала субдуцированных толщ коры, отличающихся богатым содержанием глинозема (Hellman, Green, 1979).

Экспериментально доказано (Hellman, Green, 1979) образование ставролита в породе основного состава при высоком давлении в водной среде. Эксперименты по определению устойчивости Mg-ставролита в системе MgO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O (Fockenberg, 1995) при разном давлении воды показали стабильность минерала при P = 12-66 кбар и T = 608-918°C. Как правило, содержание H в Mg-ставролите увеличивается с увеличением давления (Holdaway et al., 1995; Fockenberg, 1995).

Есть немногочисленные примеры образования Mg-ставролита при весьма высоких температурах (> 900–1000°C), как, например, в Центральной Зоне комплекса Лимпопо в Южной Африке (Schreyer et al., 1984, Tsunogae, Van Reenen, 2010), где магнезиальный ($X_{Mg} = 0.44-0.58$) ставролит встречается в парагенезисе с сапфирином и кварцем. Другая находка сделана на юге Индии в (Tsunogae, Santosh, 2003; Santosh et al., 2004; Shimpo et al., 2006), где вместе с магнезиальным ($X_{Mg} \sim 0.58$) акцессорным ставролитом в породе встречаются гранат, жедрит, сапфирин, корунд, шпинель и рутил.

Ставролит может иметь X_{Mg} меньше 0.3, что оказывается ниже, чем у сосуществующих силикатных минералов: (например, Deer et al., 1982; Enami, 1988). Но хорошо известно, что KD^{Fe-Mg} у ставролита, например, в паре с гранатом имеет точку инверсии с ростом давления (Koch-Müller, 1997). Ставролитсодержащие породы, бедные К (без мусковита и калиевого полевого шпата) иногда характеризуются специфическими парагенезисами с жедритом и кордиеритом, в них предельная магнезиальность *St*, *Grt* при тех же *P-T*, что и в окружающих *Ms*-содержащих метапелитах значительно повышена. Также известно из наблюдений, что реакции проградного образования и разложения *St* совершенно иные – например, наблюдаются кордиеритовые каймы вокруг ставролита (Mezger, Passchier, 2003).

Магнезиальный ставролит был синтезирован при условиях T = 700-950°C и P > 11 кбар (Schreyer, 1967; Schreyer Seifert, 1969). Богатый магнием ставролит (X_{Mg} = 0.53-0.57) экспериментально получен из оливинового толеита в условиях T = 740-760°C и P = 24-26 кбар (Hellman, Green, 1979).

Эти и другие экспериментальные работы предполагают, что богатый Mg ставролит может встречаться в богатых Mg и Al метаморфических породах, которые образовывались при высокой температуре и давлении, что согласуется с результатами нашего моделирования.

Лавсонит. Среди высокобарических минералов, которые нередко моделируются вместе со ставролитом в метабазитах, встречается лавсонит CaAl₂(Si₂O₇)(OH)₂ · H₂O. Лавсонит является типичным минералом метабазальтов и богатых кальцием метаграувакк и считается минералом-индикатором высокобарического низкотемпературного метаморфизма. В голубосланцевой фации лавсонит кристаллизуется в условиях от 0.3 до 1.0 ГПа и 150 до 400°C (Diessel et al. 1978). В метабазитах обычно находится в ассоциации с глаукофаном, хлоритом, альбитом и слюдой, близкой по составу к фенгиту. Лавсонит имеет значительное количество воды, связанной в его кристаллической структуре, которая высвобождается только во время его распада на более плотные минералы в результате прогрессивного метаморфизма.

Результаты экспериментов в системе CASH (Schmidt, Poli 1994; Pawley 1994) показали, что лавсонит стабилен до 1040–1080°C и 92–94 кбар, а условия стабильности чистого лавсонита доходят до 120 кбар (что эквивалентно 350 км глубины) и 960°C (Schmidt 1995). Эти условия соответствуют условиям, определяемым для субдукционных слэбов. Таким образом, лавсонит может оставаться стабильным в процессе субдукции в опускающейся океанической коре до давлений, превышающих 120 кбар, а его разрушение может способствовать рециркуляции воды в мантии над субдукционными плитами на глубины более 200 км (Poli, Schmidt 1995).

В природе лавсонит обычно встречается в породах голубосланцевых террейнов, метаморфизованных в условия высокого давления и низкой температуры, (в основном 3–15 кбар, см. Evans, Brown, 1986 и ссылки там), также может встречается в базальтовых ксенолитах в

85

кимберлитах (Watson, Morton, 1969), происшедших из глубинных пород (> 25 кбар) (Helmstedt, Schulze, 1988). Поли и Шмидт (1995) экспериментально показали, что лавсонит встречается в базальтовых и андезитовых составах: до 780 °C при 60 кбар в базальте и до 900 °C при 77 кбар в андезите. Относительно холодные термические режимы в зонах субдукции позволяют лавсониту, сформированному в условиях голубосланцевой фации, сохраняться в погружаемой коре на глубину более 240 км.

Высокое содержание воды в лавсоните как в виде молекул H_2O , так и в виде OH-групп (11.5 масс. %), а также условия его стабильности указывают на то, что этот минерал способен переносить значительное количество воды на глубину при погружении океанической литосферы (Kerrick, Connolly, 2001; Scambelluri, Phillipot, 2001; Hacker et al., 2003) наряду с другими фазами, содержащим OH, такими как антигорит, магнезиохлоритоид, тальк, фенгит, ставролит и эпидот. Однако лавсонит является переносчиком не только H_2O , но и геохимически важного микроэлемента Sr (среди прочего) в породах высокого и сверхвысокого давления, где он контролирует химический баланс Sr в породе в целом (Tribuzio et al. 1996; Zack et al. 2002; Spandler et al. 2003).

Несмотря на близкое химическое сходство с анортитом, лавсонит имеет большую плотность (3.09 вместо 2.76 г/см3) и другую координацию Al: октаэдрическую в лавсоните и тетраэдрическую в анортите. Результаты изучения изменения структуры лавсонита при высоких P и T указывают на то, что хотя лавсонит может быть устойчивым даже на больших глубинах при P-T режимах, характерных для субдукционных плит, он может становиться неустойчивым в процессе эксгумации. По этим причинам лавсонит редко сохраняется и обычно встречается в виде реликта в клиноцоизите (Comodi, Zanazzi, 1996).

Примером лавсонитсодержащих пород являются метаморфические породы пенсантайнской толщи хребта Пенсантайн (Добрецов, 1974; Русин, 2020 и др.). Возраст метаморфизма – не позже 40 млн лет и не раньше 94 ± 2 млн лет. Для этих пород существует проблема локальности распространения лавсонита в разрезе метаморфических образований. Здесь ассоциация лавсонитсодержащих пород представлена альбитом, лавсонитом, мусковитом, хлоритом и кварцем. Лавсонит не встречается в ассоциации с эпидотом и щелочным амфиболом и приурочен к нижней части пенсантайнской толщи, занимая определенный горизонт (Русин, 2020), что требует своего объяснения в свете дискутируемой в геологической литературе проблемы лавсонитового парадокса (Clark et al., 2006).

Лавсонитовый парадокс заключается в том, что теоретически и экспериментально равновесие лавсонита определяют для широкого спектра P-T (Newton, Kennedy, 1963; Liou, 1971 и др.), развивающегося во время субдукции, однако ассоциации, содержащие лавсонит, в природе встречаются редко. Например, лавсонитовые эклогиты обнаружены только в нескольких

высокобарических и низко-Т террейнах (Zack et al., 2004; Tsujimori et al., 2006). В работе Кларка и др. (2006) парадокс лавсонита рассматривается в двух проблемах: 1) почему породы, содержащие лавсонит мало распространены? 2) и что способствует сохранению лавсонита? Авторы считают, при повышенном давлении затрудненно участие высокого содержания воды, необходимое для образования минеральных парагенезисов, содержащих лавсонит. Также для сохранения лавсонитовых голубых сланцев и лавсонитовых эклогитов требуется эксгумация со значительным охлаждением, что сильно ограничивает образование пород по тектоническому режиму. Результат моделирования авторов показывает, что с гораздо большей вероятностью сохранятся эклогиты, чем лавсонитсодержащие голубые сланцы, ввиду характера содержания воды в минеральных ассоциациях природных фации голубых сланцев и эклогитовой фации.

Таким образом, Р-Т параметры образования одного из «спутников» высокобарического минерала – лавсонита вполне корректно воспроизводятся при моделировании минералообразования и полученные результаты находятся в согласии с природными наблюдениями и экспериментальным данными об условиях образования этого минерала.

5.6. Петрохимические модули для метабазитов

Составы метабазитов, благоприятных для образования ставролита, наиболее полно характеризируют количество в них Al_2O_3 , MgO, FeOt, CaO, а так как содержания других петрогенных компонентов меньше или близки к единице, их вариации практически не влияют на образование ставролита. Исходя из этого, петрохимическими модулями нами были выбраны следующие отношения: MgO/CaO, CaO/FM, Al_2O_3 /FM. Учитывая особенности полей устойчивости ставролита в протолитах разной железистости, эти петрохимические модули рассчитаны раздельно для трех групп составов метабазитов, контрастно отличающихся по величине отношения FeOt/MgO (табл. 8, рис. V-6-1) (Борисова и др., 2023).

По величине предложенных петрохимических модулей можно ориентировочно спрогнозировать возможность появления ставролита по базитовому протолиту при метаморфизме средних и высоких давлений. Также можно спрогнозировать количественные изменения содержания ставролита (об. %) в метабазитах в зависимости от изменения содержания таких петрогенных компонентов как Al₂O₃, FeO_t, MgO, CaO (рис. V-6-2) (Борисова и др., 2023).



Рисунок V-6-1. Диапазоны содержаний компонентов (Al₂O₃, FeO_t, MgO, CaO) базитовых протолитов, в которых можно ожидать образование ставролита при метаморфизме средних и высоких давлений.



Рисунок V-6-2. Изменение содержания ставролита (об. %) в метабазитах в зависимости от изменения содержания петрогенных компонентов (Al₂O₃, FeO_t, MgO, CaO) на ± 10 и ± 20 % для различных исходных составов протолита.

Краткие выводы по главе

Несмотря на то, что ставролит является типичным метаморфическим минералом метапелитов, существует ряд находок этого минерала в породах метабазитового состава, в основном представляющих собой амфиболиты с повышенной глиноземистостью. Большое разнообразие в метабазитах минеральных ассоциаций со ставролитом указывает на то, что на

образование его парагенезисов влияет множество факторов: Р-Т условия метаморфизма, валовый химический состав протолитов и состав флюида (Борисова и др., 2023).

Для понимания общих закономерностей формирования ставролита в группе метабазитов следует выделять подгруппы пород с различной магнезиальностью: FeOt/MgO << 1, FeOt/MgO ~ 1, FeOt/MgO >> 1, т.к. соотношение этих компонентов по-разному влияет на конфигурацию и количество P-T областей, в которых устойчив ставролит. Эта особенность характерна для метабазитов и не свойственна для метапелитов.

Ключевые факторы, которые контролируют появление ставролита в метабазитах:

1. Средне- и высокобарический уровень метаморфизма.

2. Содержание глинозема в метабазитах имеет решающее значение для возникновения парагенезисов со ставролитом, оно также прямо контролирует конфигурацию поля(ей) устойчивости ставролита в P-T пространстве.

3. Увеличение содержания FeOt в породе закономерно снижает магнезиальность ставролита. При значительном уменьшении FeOt вместо ставролита, развиваются амфибол и/или биотит.

4. Существует предельное количество кальция в породе, когда ставролит перестает образовываться. При незначительном увеличении CaO ставролитовое поле расширяется в высокобарическую область. С ростом CaO магнезиальность ставролита уменьшается. Снижение содержания кальция менее критично для устойчивости ставролита: при низких давлениях развиваются его парагенезисы с амфиболом и плагиоклазом с подчиненным количеством граната.

5. Роль количества магния в метабазитах проявляется в том, что при уменьшении MgO содержание ставролита резко падает, также одновременно уменьшается его магнезиальность.

6. Увеличение мольной доли CO₂ в водно-углекислотном флюиде приводит к смещению ставролитовых полей на P-T диаграммах в область более низких температур и повышенных давлений.

Обзор экспериментальных и природных данных по минералам, которые можно считать «спутниками» существенно магнезиальных «высокобарических» ставролитов, в частности, лавсонита, подтверждает результаты хорошей воспроизводимости при моделировании их совместных парагенезисов, т.е. полученные результаты находятся в согласии с природными наблюдениями и экспериментальным данными об условиях этих минералов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное комплексное петрографическое, петрохимическое, минералогическое, геохронологическое исследование ставролитсодержащих пород метаморфического комплекса Северного Приладожья позволяет достаточно полно охарактеризовать ставролитовую зону и выделить особенности образования ставролита в метапелитах.

Ставролитсодержащие разновидности пород Северного Приладожья представлены ставролит-биотитовыми, гранат-ставролит-биотитовыми, ставролит-андалузит-биотитовыми сланцами. По набору структурных (региональные разломы и складчатость) и вещественных (химический состав пород и минералов) признаков в пределах ставролитовой зоны можно выделить три блока развития ставролитсодержащих пород: Западный, Центральный и Восточный. По результатам мультиравновесной термобарометрии и термодинамического моделирования установлены Р-Т условия образования ставролитсодержащих и бесставролитовых сланцев в этих блоках.

минералообразования Адекватность термодинамического моделирования подтверждается однозначной воспроизводимостью реальных минеральных парагенезисов в ставролитсодержащих и бесставролитовых породах ладожской серии. Кроме этого, моделирование минералообразования подтверждает отсутствие хлоритоида в метаморфическом комплексе Северного Приладожья для условий доставролитовой зоны. Установлено, что для появления хлоритоида благоприятны более глиноземистые и менее магнезиальные составы протолита с определенными соотношениями оксидов Al₂O₃/MgO и FeO_t/MgO. Принципиальная минералообразования схема проградного ладожских представляет собой пород последовательность: $(Qtz + Bt + Pl \pm Ilm) + Chl + Ms \rightarrow St \pm Grt \rightarrow Sill/Crd + Grt.$

Состав газовой фазы флюидных включений в синметаморфических кварцевых жилах из пород ставролитовой зоны преимущественно углекислотный, метановый, в Западном блоке преобладает азот с метаном. Оценка давления по плотности CO₂ во включениях показывает, что кварцевые жилы, и/или включения в них, возникли на поздних стадиях регрессивного этапа метаморфизма пород ставролитовой зоны. Моделирование минералообразования показало, что повышение доли CO₂ во флюиде приводит к смещению в сторону более низких температур и давлений положения многих метаморфических реакций, в том числе ставролитобразующих.

U-Pb и Sm-Nd датирование метаморфогенных минералов из метаморфических пород ставролитовой зоны выявило время метаморфизма 1.80–1.79 млрд лет, что согласуются с другими результатами датированиями по региону, где развиты породы ладожской серии.

Для решения проблемы неоднозначности положения ставролитовой изограды в зональнометаморфизованном комплексе Северного Приладожья предложен способ выявления потенциально ставролитсодержащих пород с помощью использования расчетных «петрохимических модулей» в виде соотношения главных породообразующих химических компонентов в метапелитах. Петрохимические модули являются объективными параметрами протолитов метаморфических пород, ориентируясь на которые можно прогнозировать ставролитсодержащие парагенезисы для определенного порога температур и давлений и тем самым точнее оконтурить границы низко- и среднетемпературных метаморфических зон (фаций и субфаций) при составлении метаморфических карт или схем.

На образование ставролитовых парагенезисов в метабазитах влияет множество факторов: средне- и высокобарические условия метаморфизма, химический состав протолитов с повышенным содержанием глинозема и состав флюида. Для понимания общих закономерностей формирования ставролита в группе протолитов базитового состава следует выделять подгруппы пород с различной магнезиальностью: FeOt/MgO << 1, FeOt/MgO ~ 1, FeOt/MgO >> 1, т.к. соотношение этих компонентов коренным образом влияет на конфигурацию и количество Р-Т областей, в которых устойчив ставролит. Эта особенность характерна для метабазитов и не свойственна для метапелитов.

Таким образом, термодинамическое моделирование минералообразования совместно с анализом петрологического материала дает возможность качественно и количественно установить ряд закономерностей образования ставролита в породах как метапелитового, так и в метабазитового состава. Знание закономерностей образования ставролита в протолитах широкого спектра составов является ключевым элементом при решении разнообразных геологических задач теоретического и прикладного значения.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Аb – альбит Alm – альмандин Amp, Amph – амфибол Als – минералы с формулой Al₂SiO₅ Ап – анортит And – андалузит Апп – аннит *Bt* – биотит BSE – обратно рассеянные электроны Cal – кальцит Cel – селадонит Chl-хлорит Cld – хлоритоид Crd-кордиерит *Сгп* – корунд Срх – клинопироксен Di – диопсид Dol-доломит Eas-истонит Еп – энстатит Ер – эпидот Fib-фибролит Fo – форстерит *Fsp* – полевые шпаты Grs-гроссуляр Grt – гранат *Hbl* – роговая обманка Нур – гиперстен Ilm – ильменит Kfs – калиевый полевой шпат Ку – кианит Lws – лавсонит *M* – melt – расплав Mgt – магнетит *Ms* – мусковит *Mt* – магнетит Орх – ортопироксен Or – ортоклаз Phl-флогопит Pl – плагиоклаз *Prp* – пироп *Qtz* – кварц *REE* – редкоземельные элементы *Ru/Rt* – рутил Ser – серицит Sid – сидерофилит Sil – силлиманит *Sp* – шпинель *Sph* – сфалерин St – ставролит Ta, Tlc – тальк Tit – титанит Тог – топаз *Trm* – тремолит

 X_{Fe} – железистость X_{Mg} – мгнезиальность Zo – цоизит

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балтыбаев Ш.К., Глебовицкий В.А., Козырева И.В. и др. Геология и петрология свекофеннид Приладожья. СПб: СПбГУ, 2000. 198 с.

2. Балтыбаев Ш.К., Левченков О.А., Левский Л.К. Свекофеннский пояс Фенноскандии: пространственно-временная корреляция раннепротерозойских эндогенных процессов. СПб: Наука, 2009. 328 с.

3. Борисова Е.Б., Балтыбаев Ш.К. Петрохимические критерии появления ставролита в метапелитах при среднетемпературном метаморфизме низких и средних давлений // Петрология. 2021. Т. 29. № 5. С. 536-551. (Borisova E.B., Baltybaev Sh.K. Petrochemical Criteria of Staurolite Stability in Metapelites at Medium-Temperature Lowand Medium-Pressure Metamorphism // Petrology. 2021. V. 29, No. 4. P. 336-350. DOI: 10.1134/S0869591121040020)

4. Борисова Е.Б., Балтыбаев Ш.К., Бочаров В.Н. Р-Т условия, флюидный режим и время формирования ставролитсодержащих парагенезисов в породах метаморфического комплекса Северного Приладожья // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2024 № 1. С. 74–88.

5. Борисова Е.Б., Балтыбаев Ш.К., Коннолли Дж. Ставролитсодержащие метабазиты: P-T-X условия образования и соотношение петрогенных компонентов в них как критерий // Петрология. 2023. T. 31. № 1. C. 29-48. DOI: появления ставролита 10.31857/S086959032301003X (Borisova E.B., Baltybaev Sh. K. and J. A. D. Connolly. Staurolite in metabasites: P-T-X conditions and the ratios of petrogenic components as a criterion of the appearance of staurolite // Petrology. 2022. V. 30. Suppl. 1. P. S53-S71. DOI: 0.1134/S0869591123010034)

6. Великославинский Д.А. Метаморфические зоны в Северном Приладожье и оценка температур метаморфизма кианитового и андалузитового типов регионального метаморфизма // Метаморфические пояса СССР. Л.: Наука, 1971. С. 61-70.

7. Великославинский Д.А. Сравнительная характеристика регионального метаморфизма умеренных и низких давлений. Л.: Наука, 1972. 190 с.

8. Геологическое развитие глубинных зон подвижных поясов (Северное Приладожье) под ред. Н.Г. Судовикова. Л.: Наука. 1970. 227 с.

Геологическое строение и полезные ископаемые Северо-Восточного Приладожья.
 / Объединенный отчет по Импилахтинскому объекту ПГО "Севзапгеология" и объекту 13 ЦОМЭ
 ВСЕГЕИ за 1984-89гг., отв. исп. Н.А. Артамонова, А.А. Духовский. Л., 1989. (фонды).

10. Гульбин Ю.Л. Р-Т тренды и моделирование эволюции минерального состава метапелитов Северного Приладожья в системе MnNCKFMASH // Записки РМО. 2014. Ч. 143. Вып. 6. С. 34-53.

11. Добрецов Н.Л. Глаукофансланцевые и эклогит-глаукофансланцевые комплексы СССР. Новосибирск. Наука. 1974. 412 с.

12. Доливо-Добровольский Д.В. О комбинационном подходе в геотермобарометрии. 2006a. URL:http://www.dimadd.ru/ru/Programs/o-kombinacionnom-podhode-v-geotermobarometrii

13. Доливо-Добровольский Д.В. Компьютерная программа TWQ_Comb. Версия 1.2.0.4. 2006б. URL: http://www.dimadd.ru/ru/Programs/twqcomb

14. Доливо-Добровольский Д.В. Компьютерная программа TWQ_View. Версия 1.2.0.22. 2006в. URL: http://www.dimadd.ru/ru/Programs/twqview

15. Ефремова С.В., Стафеев К.Г. Петрохимические методы исследования горных пород: Справочное пособие. М.: Недра, 1985. 511 с.

16. Казаков А.Н. Деформации и наложенная складчатость в метаморфических комплексах. Л.: Наука, 1976. 237 с.

17. Кицул В.И. Петрология карбонатных пород ладожской формации. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 171 с.

18. Кориковский С.П. Фации метаморфизма метапелитов. М.: Наука, 1979. 264 с.

19. Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и минерагения) / Отв. Ред. Н.В. Шаров. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2020. 435 с.

20. Лиханов И.И., Ревердатто В.В., Селятицкий А.Ю. Минеральные равновесия и Р-Т диаграмма для железистоглиноземистых метапелитов в системе KFMASH // Петрология. 2005. Т. 13. № 1. С. 81—92.

21. Лобач-Жученко С.Б, Чекулаев В.П., Афанасьева Л.И. Химический состав Ладожской формации Балтийского щита и вопрос о балансе вещества при метаморфизме и ультраметаморфизме // Геохимия. 1972. № 3. С. 355-362.

22. Материалы к изучению минералогии метаморфических пород северо-западного Приладожья. / В кн.: Минералогия и геохимия, вып. І. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1964. С. 131-156. Авт.: В.И. Лебедев, Ю.В. Нагайцев, В.Е. Потоцкая, Е.Д. Прудников, Ю.С. Шапкина, Г.М. Юрова.

23. Морозов Ю.А. Структурообразующая роль транспрессии и транстенсии // Геотектоника. 2002. № 6. С. 3-28.

24. Нагайцев Ю.В. К характеристике зональности метаморфизма ладожской формации. Л.: Вестн. ЛГУ, вып. 3, № 18. 1965.

25. Нагайцев Ю.В. Петрология метаморфических пород ладожского и беломорского комплексов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. 160 с.

26. Перчук А.Л., Плечов П.Ю., Сазонова Л.В., Сафонов О.Г., Тихомиров П.Л., Шур М.Ю. Основы петрологии магматических и метаморфических процессов. Учебное пособие. М.: КДУ, 2015. 472 с.

27. Предовский А.А., Петров В.П., Беляев О.А. Геохимия рудных элементов метаморфических серий докембрия (на примере Северного Приладожья). Л.: Наука, 1967. 139 с.

28. Радиоизотопные методы хронологии геологических процессов: учеб. пособие / С.В. Рассказов, И. С. Чувашова. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2012. 300 с.

29. Ронов А.Б., Мигдисов А.А., Лобач-Жученко С.Б. Проблемы эволюции химического состава осадочных пород и региональный метаморфизм // Геохимия. 1977. № 2. С. 163-186.

30. Русин А.И., Зворыгина А.А., Вализер П.М. Лавсонитовые эклогиты и метасоматиты Утарбаевской ассоциации максютовского комплекса // Литосфера. 2021. Т. 21. № 6. С. 867-883.

31. Саранчина Г.М. Гранитоидный магматизм, метаморфизм и метасоматоз докембрия (на примере Приладожья и других областей). Л., 1972. 128 с.

32. Светов А.П., Свириденко Л.П. Стратиграфия докембрия Карелии. Сортавальская серия свекокарелид Приладожья. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1992. 152 с.

33. Судовиков Н.Г. Тектоника, метаморфизм, мигматизация и гранитизация пород ладожской формации / Тр. ЛАГЕД АН СССР. 1954. Вып. 4. 198 с.

34. Судовиков Н.Г., Глебовицкий В.А., Сергеев А.С. и др. Геологическое развитие глубинных зон подвижных поясов (Северное Приладожье). М.: Изд-во АН СССР, 1970. 228 с.

35. Фации метаморфизма / Добрецов Н.Л., Ревердатто В.В., Соболев В.С., Соболев Н.В., Хлестов В.В. М.: Недра, 1970. Т. 1. 432 с.

36. Федькин В.В. Ставролит. М.: Наука, 1975. 272 с.

37. Шульдинер В.И., Балтыбаев Ш.К., Козырева И.В. Тектоно-метаморфическое районирование Приладожья // Вестн. С.-Петерб. ун-та. 1997 а. Сер. 7. Вып. 3. С.63-70.

38. Abu El-Enen M.M., Will T.M., Okrusch M. P-T evolution of the Pan-African Taba metamorphic belt, Sinai, Egypt: Constraints from metapelitic mineral assemblages // Journal of African Earth Sciences. 2004. V. 38. P. 59-78.

39. Albee A.L. Metamorphism of Pelitic Schists: Reaction relations of chloritoid and staurolite // Geolog. Soc. Amer. Bull. 1983. V. 11. P. 3249-3268.

40. Arnold J., Powell R., Sandiford M. Amphibolites with staurolite and other aluminous minerals: Calculated mineral equilibria in NCFMASH // Journal of Metamorphic Geology. 2000. V. 18. No. 1. P. 23-40.

41. Ashwonh J.R. Staurolite at anomalously high grade // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1975. V. 53. P. 281-291.

42. 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.

43. Baltatzis E. Staurolite-Forming Reactions in the Eastern Dalradian Rocks of Scotland // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1979. V. 69. P. 193-200.

44. 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.

45. Berman R.G. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications // Can. Mineral. 1991. V. 29. No. 4. P. 833-855.

46. Berman R.G. WinTWQ (version 2.3): A software package for performing internallyconsistent thermobarometric calculations // Geol. Surv. Canada. Open File 5462 (revised). 2007.

47. Brooks C.K. The Fe_2O_3/FeO ratio of basaltic analyses: An appeal for a standardized procedure // Bulletin of the Geological Society of Denmark. 1976. 25. P. 117-120.

48. Bucher K. Metamorphic rocks. Facies and Zones/Encyclopedia of Geology. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 402-409.

49. Bucher K., Grapes R. Petrogenesis of Metamorphic Rocks. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. 428 p.

Burke E. A.J. Raman microspectrometry of fluid inclusions // Lithos. 2001. V. 55. P. 139 158.

51. Cardoso G. M. Röntgenographische Feinbaustudien am Cyanit und Staurolith // Z. Kristallogr. 1928. V. 66. P. 485-487.

52. Cherniak D.J., Watson E.B., Grove M., Harrison T.M. Pb diffusion in monazite: A combined RBS/SIMS study // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. No. 4. P. 829-840.

53. Chopin C., Goffe B., Ungaretti L., Oberti R. Magnesio-staurolite and zinco-staurolite: mineral description with a petrogenetic and crystal-chemical update // Eur. J. Mineral. 2003. V. 15. P. 167-176.

54. Clarke G.L., Powell R., Fitzherbert. The lawsonite paradox: a comparison of field evidence and mineral equilibria modelling // J. metamorphic Geol. 2006. V. 24. P. 715-725.

55. Comodi P., Montagnoli M., Zanazzi P.F., Ballaran T.B. Isothermal compression of Staurolite: A single-crystal study // American Mineralogist. 2002. V. 87. P. 1164-1171.

56. Comodi P., Zanazzi P.F. Effects of temperature and pressure on the structure of lawsonite // American Mineralogist. 1996. V. 81. P. 833-841.

57. Connolly J.A. Multivariable phase-diagrams - an algorithm based on generalized thermodynamics // American Journal of Science. 1990. V. 290. P. 666-718.

58. Corrie S.L., Kohn M.J. Trace-element distributions in silicates during prograde metamorphic reactions: implications for monazite formation // J. metamorphic Geol. 2008. V. 26. P. 451-464.

59. Dawson J.B. Kimberlites and Their Xenoliths / Springer-Verlag. 1980. 252 p.

60. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-forming Minerals, Volume 1a, Orthosilicates / Halsted Press, New York. 1982. P. 1-936.

61. Diessel C.F.K., Brothers R., Black P.M. Coalification and graphitization in high-pressure schists in New Caledonia // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1978. V. 68. P. 63-78.

62. Dutrow B.L., Holdaway M.J., Hinton R.W. Lithium in staurolite and its petrologic significance // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1986. V. 94. P. 496-506.

63. Enami M., Zang Q. Magnesian staurolite in garnet- Crntndum rocks and eclogite from the Donghoi district, Jiangsu Province, Eas China // American Mineralogist. 1988. V. 73. P. 48-58.

64. Eskola P. The problem of mantled gneiss domes // Quarterly Journal of the Geological Society of London. 1949. V. 104. P. 461-476.

65. Evans B.W., Brown E.H. Blueschists and eclogites // Geological Society of America Memoir. 1986. V. 164. 423 p.

66. Faryad S.W., Hoinkes G. Reaction textures in Al-rich metabasite; implication for metamorphic evolution of the Easern border of the Middle // Lithos. 2006. V. 90. P. 145-157.

67. Feenstra A., Rhede D., Koch-Muller M., Wiedenbeck M., Heinrich W. Hydrogen zoning in zinc-bearing staurolite from a high-P, low-T diasporite (Samos, Greece): A combined EMP-SIMS-FIB-FTIR study // American Mineralogist. 2009. V. 94. No. 5-6. P. 737–745.

 Fockenberg T. Synthesis and chemical variability of Mg-staurolite in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O as a function of water pressure // European Journal of Mineralogy. 1995. V. 7. P. 1373-1380.

69. Franceschelli M., Puxeddu M., Gattiglio M. Geochemistry and origin of chloritoid schists from the Alpi Apuane, Italy: Evidence of a prevailing lateritic signature // Eur. J. Mineral. 2003. V. 15. P. 575-588.

70. Francis G.H. Facies boundaries in pelites at the middle grades of regional metamorphism // Geol. Mag. 1956. V. 93. No. 5. P. 353-368.

71. Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // Journal of Geochemical Exploration. 2012. V. 112. P. 1-20.

72. Fockenberg T. Synthesis and chemical variability of Mg-staurolite in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O as a function of water pressure // European Journal of Mineralogy. 1995. V. 7. P. 1373-1380. 73. Ganguly J. Analysis of the stabilities of chloritoid and staurolite and some equilibria in the system FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-O₂ // J. African Earth Sci. 1968. V. 266. № 4. P. 277-298.

74. Ganguly J., Newton R.S. Thermal stability of chloritoid at high pressure and relatively high oxygen fugasity // J. Petrol. 1968. V. 9. № 3. P. 444-166.

75. Garcia-Casco A., Torres-Roldan R.L. Natural metastable reactions involving garnet, staurolite and cordierite: implications for petrogenetic grids and the extensional collapse of the Betic-Rif Belt // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1999. V. 136. P. 131-153.

76. Gibson G.M. Staurolite in amphibolite and hornblendite sheets from the Upper Seaforth River, central Fiordland, New Zealand // Mineralogical Magazine. 1978. V. 42. V. 153-154.

77. Gil Ibarguchi J.I., Mendia M. Mg- and Cr-rich staurolite and Cr-rich kyanite in highpressure ultrabasic rocks (Cabo Ortegal, northwestern Spain) // American Mineralogist. 1991. V. 76. P. 501-511.

78. Grew E.S., Sandiford M. A staurolite- talc assemblage in tourmaline- phlogopite- chlorite schist from northern Victoria Land, Antarctica, and its petrogenetic significance // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1984. V. 87 P. .337-350.

79. Griffen D.T., Ribbe P. H. The crystal chemistry of staurolite // American Journal of Science. 1973. V. 273-A. P. 479-495.

80. Griffen D.T. Synthetic Fe/Zn staurolites and the ionic radius of ^{IV}Zn²⁺ // American Mineralogist. 1981.V. 66. P. 932-937.

81. Griffin W.L., Brueckner H.K. REE, Rb-Sr and Sm-Nd studies of Norwegian eclogites // Chem. Geol., Isot. Geosci. Sect. 1985. V. 52. P. 249-271.

82. Guidotti C.V. The mineralogy and petrology of the transition from the lower to upper sillimanite zone in the Oquossoc area, Maine // Journal of Petrology. 1970. V. 11. P. 277-336.

83. Hacker B.R., Peacock S.M., Abers G.A., Holloway S.D. Subduction factory 2. Are intermediate-depth earthquakes in subducting slabs linked to metamorphic dehydration reactions? // Journal of Geophysical Research. 2003. V. 108(B1), P. 2030. DOI: 10.1029/2001JB001129.

84. Harte B., Hudson N. Pelite facies series and the temperatures and pressures of Dalradian metamorphism in E. Scotland // Geol. Soc. London. Spec. Publ. 1979. V. 8. P. 323-337.

85. Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R., Caucia F., Callegari A. The crystal chemistry of staurolite. I. Crystal structure and site populations // The Canadian Mineralogist. 1993a. V. 31. P. 551-582.

86. Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R., Caucia F., Callegari A. The crystal chemistry of staurolite. II. Order – disorder and the monoclinic \rightarrow orthorhombic phase transition. // The Canadian Mineralogist. 1993b. V. 31. P. 583-595.

87. Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R., Caucia F., Callegari A. The crystal chemistry of staurolite. III. Local order and chemical composition // The Canadian Mineralogist. 1993c. V. 31. P. 597-616.

88. Hellman P.L., Green T.H. The high-pressure experimental crystallization of staurolite in hydrous marie compositions // Contr. Min. Petrol. 1979. V. 68. P. 369-372.

89. Helmstedt H., Schulze D.J. Eclogite-facies ultramafic xenoliths from Colorado Plateau diatreme breccias: Comparison with eclogites in crustal environments, evaluation of the subduction hypothesis, and implications for eclogite xenoliths from diamondiferous kimberlites. In D.C. Smith, Ed., Eclogites and eclogite facies rocks, 1988. P. 387-450. Elsevier Science, Amsterdarn.

90. Henry D.J. Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine // American Mineralogist. 1985. V. 70. P. 1-15.

91. Hensen, B. J. Theoretical phase relations involving cordierite and garnet in the system MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂ // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1971. V. 33. P. 191-214.

92. Holdaway M.J., Dutrow B.L., Shore P. A model for the crystal chemistry of staurolite // American Mineralogist. 1986. V. 71. P. 1142-1159.

93. Holdaway M.J., Mukhopadhyay B. Thermodynamic properties of stoichiometric staurolite H₂Fe₄Al₁₈Si₈O₄₈ and H₆Fe₂Al₁₈Si₈O₄₈ // American Mineralogist. 1995. V. 80.P. 520-533.

94. Holland T.J.B., Baker J., Powell, R. Mixing properties and activity-composition relationships of chlorites in the system MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O // European Journal of Mineralogy. 1998. V. 10. P. 395-406.

95. 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. metamorphic Geol. 2011. V. 29. P. 333-383.

96. Hölttä P., Huhma H., Lahaye Y., Mänttäri I., Lukkari S., O'Brien H. Paleoproterozoic metamorphism in the northern Fennoscandian Shield: age constraints revealed by monazite // International Geology Review. 2019. P. 1-28. DOI: 10.1080/00206814.2019.1611488

97. 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.

98. Hughes C. J., Hussey E. M. Standardized procedure for presenting Crnrected FejOj/ FeO ratios in analyses of fine-grained mafic rocks // Neues Jahrbuch fiir Mineralogie-Monatshefte, 1979. 12, P. 570-572.

99. Huhma H., Claesson S., Kinny P.D., Williams I.S. The growth of the Early Proterozoic crust: new evidence from Svecofennian detrital zircons // Terra Nova. 1991. V. 3. No. 2. P. 175-179.

100. Hurst V., Donnay J. D. H., Donnay, G. Staurolite twinning // Mineral. Mag. 1956. V. 31.P. 145-163.

 Janoušek V., Farrow C. M., Erban V. Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit) // Journal of Petrology. 2006.
 V. 47(6). P. 1255-1259.

102. Johnson T.M., Brown M., Solar G.S. Low-pressure subsolidus and suprasolidus phase equilibria in the MnNCKFMASH system: Constraints on conditions of regional metamorphism in western Maine, northern Appalachians // Amer. Mineral. 2003. V. 88. P. 624-638.

 Juurinen A. Composition and Properties of Staurolite // Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A, III GeoI. 1956.V. 47. P. 1-53.

104. Karabinos P. Garnet and staurolite producing reactions in a chlorite-chloritoid schist // Contrib. Mineral. Petrol. 1985. V. 90. P. 262-275.

105. Kähkönen Y., Huhma H., Aro K. U-Pb zircon ages and Rb-Sr whole-rock isotope studies of early Proterozoic volcanic and plutonic rocks near Tampere, southern Finland // Precambrian Research. 1989. Vol. 45. Iss. 1–3. PP. 27-43.

106. Keller L.M., Abart R., Schmid S.M., De Capitani C. Phase relations and chemical composition of phengite and paragonite in pelitic schists during decompression: a case study from the Monte Rosa Nappe and Camughera- Moncucco Unit, Western Alps // Journal of Petrology. 2005. P. 1-22.

107. Kerrick D.M., Connolly J.A.D. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling // Earth and Planetary Science Letters. 2001. V. 189. P. 19-29.

108. Koch-Müller M. Experimentally determined Fe-Mg exchange between synthetic staurolite and garnet in the system MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O // Lithos.1997/ V. 41. P. 185-212.

109. Krogh T.E. Improved accuracy of U-Pb zircon ages by the creation of more concordant systems using an air abrasion technique // Geochem. Cosmochem. Acta. 1982. V. 46. P. 637-649.

110. Lal R.K., Shukla R.S. Paragenesis of staurolite in pelitic schists of Kishangarh, District Ajmer, India // Mineralogical magazine. 1970. V. 37, No. 289. P. 561-567

111. Liou J. G. P-T stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite and related minerals in system CaAl₂-Si₂O₈-SiO₂-H₂O. Journal of Petrology. 1971. V. 12. P. 378-411.

112. Liu J.-H., Zhang Q.W.L., Lia Zhen M.G., Zhang Hui C.G., Chen Y-C., Wu Ch.-M. Metamorphic evolution and U-Pb geochronology of metapelite, northeastern Wutai Complex: Implications for Paleoproterozoic tectonic evolution of the Trans-North China Orogen // Precambrian Research. 2020. V. 350. P. 1-13.

113. Lonker S.W. The Hydroxyl Content of Staurolite // Contrib. Mineral Petrol. 1983. V. 84.P. 36-42.

114. Ludwig K.R. Isoplot/Ex : A geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Version 2.05.Vol. 1a. Berkeley Geochronology Center Special Publication. 1999. 49 p.

115. Ludwig K.R. PbDat for MS-DO S. Vers. 1.21 // U. S. Geol. Surv. Open-File Rep. 1991. No. 88-542.

116. Mezger J.E., Passchier C.W. Polymetamorphism and ductile deformation of staurolite-Crndierite schist of the Bossost Dome: indication for Variscan extension in the Axial Zone of the central Pyrenees // Geol. Mag. 2003.V. 140 (5). P. 595-612.

117. Moynihan D. P. A preliminary assessment of low pressure, amphibolite-facies metamorphism in the upper Hyland River area (NTS 105H), southeast Yukon // Yukon exploration and geology. 2012. P. 99-114.

118. Nárary-Szabó I. The structure of staurolite // Z. Kristallogr., 1929. V. 71. P. 109-116.

119. Nárary-Szabó I., Sasvári K. On the structure of staurolite HFe₂Al₉Si₄O₂₄ // Acta Crystallographica. 1958. V. 11. P. 862-865.

120. Newton R.C., Kennedy G.C. Some equilibrium reactions in the join $CaAl_2Si_2O_6-H_2O$ // Journal of Geophysical Research. 1963. V. 68. P. 2967-2983.

121. Nicollet C. Saphirine et staurotide riche en magnesium et chromedans les amphibolites et anorthosites i Crnindon du Vohibory Sud,Madagascar // Bulletin de Min6ralogie. 1986. V. 109. P. 599-612.

122. Palin R.M., Dyck B. Metamorphism of pelitic (Al-rich) rocks // Encyclopedia Geol. (Second Edition). Oxford: Academic Press, 2021. P. 445-456.

123. Pattison D. R. M., Tinkham D. K. Interplay between equilibrium and kinetics in prograde metamorphism of pelites: an example from the Nelson aureole, British Columbia // J. metamorphic Geol. 2009. V. 27. P. 249-279.

124. Pattison D.R.M., Vogl J.J. Contrasting sequences of metapelitic mineral-assemblages in the aureole of the tilted Nelson batholith, British Columbia: implications for phase equilibria and pressure determination in andalusite-sillimanite-type settings // Canadian Mineralogist. 2005. V. 43. P. 51-88.

Pattison, D.R.M., Tracy, R.J. Phase equilibria and thermobarometry of metapelites. In:
 D.M. Kerrick, Ed., Contact metamorphism // Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy.
 1991. V. 26. P. 105-206.

126. Pawley A.R. The pressure and temperature stability limits of lawsonite: Implications for H₂O recycling in subduction zones // Contrib. to Mineralogy and Petrology. 1994. V. 118. P. 99-108.

127. Poli S., Schmidt M.W. H₂O transport and release n subduction zones: Experimental constraints on basaltic and andesitic systems // Journal of Geophysical Research. 1995. V. 100. P. 22299-22314.

128. Poty B., Leroy J., Jachimowicz L. Fluid inclusions studies in quartz from fissures of western and central Alps // Schweizer Mineralogische und Petrographische Mitteilungen.1976. V. 54. P. 717-752.

129. Powell R., Holland T.J.B., Worley B. Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC // Journal of Metamorphic Geology. 1998. V. 16. P. 577-588.

 Purttscheller F., Mogessie A. Staurolite in gamet amphibolite from Sölden, Ötztal Old Crystalline Basement, Austria // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1984.
 V. 32. P. 223-233.

131. Raman C.V., Krishnan K.S. The optical analog of the Compton effect // Nature. 1928. V.121. P. 711.

132. Ramberg H. The origin of metamorphic and metasomatic rocks / Univ. Chicago press, 1952. 317 p.

133. Richardson S.W. Staurolite stability in a part of the system Fe-Al-Si-O-H // J. Petrol. 1968. V. 9. P. 467-488.

134. Richardson S.W. The stability of Fe-staurolite + quartz. Washington: Carnegie Institution of Washington Yearbook, 1967. V. 66. P. 398-402.

135. Ríos C.A., Castellanos O.M. First report and significance of the staurolite metabasites associated to a sequence of calc-silicate rocks from the Silgará Formation at the central Santander Massif, Colombia // Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 2014. V. 38. No. 149. P. 418-429.

136. Santosh M., Tsunogae T., Koshimoto S. First report of sapphirine-bearing rocks from the Palghat-Cauvery Shear Zone System, Southern India // Gondwana Research. 2004. V. 7. P. 620-626.

137. Scambelluri M., Phillipot P. Deep fluids in subduction zones // Lithos. 2001. V. 55. P. 213-227.

138. Schmidt M.W. Lawsonite: Upper pressure stability and formation of higher density hydrous phases // American Mineralogist. 1995. V.80. P. 1286-1292.

139. Schmidt M.W., Poli S. The stability of lawsonite and zoisite at high pressure: Experiments in CASH to 92 kbar and implications for the presence of hydrous phases in subducted lithosphere // Earth and Planetary Science Letters. 1994. V. 124. P. 105-118.

140. Schreyer W., Seifert F. High-pressure phases in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O // Amer. J. Science. 1969. V. 267- A. P. 407-443.

141. Schreyer W. A reconnaissance study of the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O at pressures between 10 and 25 kb // Carnegie Institution of Washington Year Book. 1967. V. 6. P. 380-392.

Schreyer W., Horrocks P.C., Abraham K. High-magnesium staurolite in a sapphirinegarnet rock from the Limpopo Belt, Southern Africa // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1984.V. 86. P. 200-207.

143. Shimpo M., Tsunogae T., Santosh M. First report of garnet-Crntndum rocks from Southern India: implications for prograde high-pressure (eclogite-facies?) metamorphism // Earth and Planetary Science Letters. 2006. V. 242. P. 111-129.

144. Simon G., Chopin C. Enstatite-sapphirine crack-related assemblages in ultrahighpressure pyrope megablasts, Dora-Maira massif, western Alps // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2001. V. 140. P. 422-440.

145. Simon G., Chopin C., Schenk V. Near-end-member magnesiochloritoid in progradezoned pyrope, Dora-Maira massif, western Alps // Lithos. 1997. V. 41. P. 37-57.

146. Skerl A.C., Bannister F.A. Lusakite, a cobalt-bearing silicate from Northern Rhodesia // Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society. 1934. V. 23. No. 146. P. 598-606.

147. Smit M.A., Scherer E.E., Mezger K. Lu-Hf and Sm-Nd garnet geochronology: Chronometric closure and implications for dating petrological processes // Earth and Planetary Science Letters. 2013. V. 38. P. 222-233.

148. Smith J.V. The crystal structure of staurolite // American Mineralogist. 1968. V. 53. P. 1139-1155.

149. Spandler C., Hermann J., Arculus, R. Redistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies; implications for deep subduction-zone processes // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2003. V. 146. P. 205-222.

150. Spear F., Cheney J. A petrogenetic grid for pelitic schists in the system SiO₂-Al₂O₃-FeO-MgO-K₂O-H₂O // Contrib. Mineral. Petrol. 1989. V. 101. P. 149-164.

151. Spear F.S. Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths: Monograph. Min. Soc. America, Washington, D.C. 1993. 799 p.

152. Spear F.S. Petrogenetic grid for amphibolites from the Post Pond and Ammonoosuc Volcanics // Carnegie Inst. Wash. Year Book. 1978. V. 77. P. 805-808.

153. Spear F.S. Phase equilibria of amphibolites from the Post Pond Volcanics, Vermont // Carnegie Inst. Wash. Year Book. 1977. V. 76. P. 613-619.

154. Spear F.S. The gedrite-anthophyllite solvus and the composition limits of orthoamphibole from the Post Pond Volcanics, Vermont // Amer. Mineral. 1980. V. 65. № 11-12. P. 1103-1118.

155. Stowell, H.H., Taylor, D.L., Tinkham, D.K., Goldberg, S.A., and Ouderkirk, K.A. Contact metamorphic P-T-t paths from Sm-Nd garnet ages, phase equilibria modeling, and thermobarometry // Journal of Metamorphic Geology. 2001. V. 19. P. 645-660.

156. Tarnovskii G. Zinc-containing staurolite from pegmatites and hydrothermal formations of eastern Siberia // Voprosy Mineralogii i Geokhimii, Mestorozhdenii Vostocbnoi Sibiri. 1973. V. 70-76.

157. Thompson, A.B. Mineral reactions in pelitic rocks: I. Prediction of P-T-X(Fe-Mg) phase relations. II. Calculation of some P-T-X(Fe-Mg) phase relations // Americal Journal of Science. 1976.
V. 276. P. 401-424, 425-454.

158. Thöni M. Sm-Nd isotope systematics in garnet from different lithologies (Eastern Alps): Age results, and an evaluation of potential problems for garnet Sm-Nd chronometry // [Chem. Geol. 185 (2002) 255-281]. Chemical Geology. 2003. V. 194. P. 353-379.

159. Tinkham D.K., Zuluaga C.A., Stowell H.H. Metapelite phase equilibria modeling in MnNCKFMASH: The effect of variable Al2O3 and MgO/(MgO+FeO) on mineral stability // Geological MateriAls Research. 2001. V. 3. No. 1. P. 1-42.

160. Tinkham, D.K., Stowell, H.H. Lack of evidence for loading during garnet growth: Southern Nason terrane, Cascades Crystalline Core, Washington // Geological Society of America, Cordilleran Section, 2000. V. 32. P. A-71.

161. Tribuzio R., Messiga B., Vannucci R., Bottazzi P. Rare earth element redistribution during high-pressure-low-temperature metamorphism in ophiolitic Fe-gabbros (Liguria, northwestern Italy): Implications for light REE mobility in subduction zones // Geology. 1996. V. 24. P. 711-714.

162. Tsujimori T., Liou J.G. Metamorphic evolution of kyanite-staurolite-bearing epidoteamphibolite from the Early Palaeozoic Oeyama belt, SW Japan // Journal of Metamorphic Geology. 2004. V. 22. P. 301-313.

163. Tsujimori T., Sisson V. B., Liou J. G., Harlow G. E., Sorenson S. S. Very low-temperature record in subduction process: a review of worldwide lawsonite eclogites // Lithos. 2006. DOI:10.1016/j.lithos.2006.03.054.

164. Tsunogae T., Santosh M. Sapphirine and Crntndum-bearing granulites from KaRtr, Madurai Block, Southern India // Gondwana Research. 2003. V. 6. P. 925-930.

165. Tsunogae T., van Reenen D.D. High-pressure and ultrahigh-temperature metamorphism in the Central Zone of the Limpopo Complex, southern Africa / Geological Society of America. 2010. Monograph.

166. Turner F.J., Verhoogen J. Igneous and Metamorphic Petrology. N.Y., USA: McGrawHill Book Co., 1960.

167. Ugwuonah E.N., Tsunogae T., Obiora S.Ch. Metamorphic P-T evolution of garnetstaurolite-biotite pelitic schist and amphibolite from Keffi, north-central Nigeria: Geothermobarometry, mineral equilibrium modeling and P-T path // Journal of African Earth Sciences. 2017. V. 129. P. 1-16. 168. Vance D., Mahar E. Pressure-temperature paths from P-T pseudosections and zoned garnets; potential, limitations and examples from the Zanskar Himalaya, NW India // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1998. V. 132. P. 225-245.

169. von Knorring O., Sahama Th.G., Siivola J. Zincian staurolite from Uganda // Mineralogical Magazine. 1979. V. 43. P. 4-16.

170. Wang K., Dong S., Li Z-X., Han B. Age and chemical composition of Archean metapelites in the Zhongxiang Complex and implications for early crustal evolution of the Yangtze Craton // Lithos. 2018. V. 320-321. P. 280-301.

171. Wang P., Spear F.S. A field and theoretical analysis of garnet + chlorite + chloritoid + biotite assemblages from the tristate MA, CT, NY area, U.S.A. // Contrib. Mineral. Petrol. 1991. V. 106. P. 217-235.

172. Wanga X., Choub I.-M., Hua W., Burrussc R.C., Sund Q., Songe Yu. Raman spectroscopic measurements of CO_2 density: Experimental calibration with high-pressure optical cell (HPOC) and fused silica capillary capsule (FSCC) with application to fluid inclusion observations // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011. V. 75. No. 14. P. 4080-4093.

173. Ward C.M. Magnesium staurolite and green chromian staurolite from Fiordland, New Zealand // American Mineralogist. 1984. V. 69. P. 531-540.

174. Watson K.D., Morton D.M. Eclogite inclusions in kimberlite pipes at Garnet Ridge, northeastem Arizona // American Mineralogist. 1969. V. 54. P. 267-285.

175. Wegmann C. E. Uber die Tektonik der jungeren Faltungin Ostfinnland // Geol. Surv. of Finland. Bull. 1928. Guide 37. P. 1-22.

176. White R.W., Powell R., Holland T.J.B., Worley B.A. The effect of TiO_2 and Fe_2O_3 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.

177. Whitney D.L., Mechum T.A., Kuehner S.M., Dilek Y.R. Progressive metamorphism of pelitic rocks from protolith to granulite facies, Dutchess County, N.Y., USA: Constraints on the timing of fluid infiltration during regional metamorphism // J. Metamorph. Geol. 1996. V. 14. № 2. P. 163-181.

178. Yardley B.W.D. An Introduction to Metamorphic Petrology // Geological Magazine.1989. V. 127. No. 1. P. 81-82.

179. Zack T., Foley S.F., Rivers T. Equilibrium and disequilibrium trace element partitioning in hydrous eclogites (Trescolmen, Central Alps) // Journal of Petrology. 2002. V. 43. P. 1947-1974.

 Zack T., Rivers T., Brumm R., Kronz A. Cold subduction of oceanic crust: Implications for a lawsonite eclogite from Dominican Republic // European Journal of Mineralogy. 2004. V. 16. P. 909-916.

приложения

T 6	1	0			()	`			
		Οποηγιοτικο	ΠΔΤΆΔΓΔΙΗΗ ΙΥ	DIDAMATITOD	INDOO VA	$h \mathbf{D} \mathbf{M} \Delta \mathbf{T} \mathbf{Q}$	TATITOV	TOTOMOLOU	CONTIL
гаолина	1. '	Солсожание	псполенных	JUNCHIOB	IMALL. 70		политах	лаложскои	CUMM.
1	. .	с од ор лини и		00101101000	(1110000.000.00	/ 2		индоли е поот	••••

Образец	Слане	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ t	MnO	Mg O	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Сумм а
Б-21-501	St	56.18	0.92	20.72	8.16	0.11	3.05	2.46	3.92	3.07	1.34	100.00
Б-21-506	St	74.02	0.46	12.33	4.74	0.06	1.21	2.50	2.21	1.50	0.79	100.00
Б-21-507	St	56.40	0.71	23.21	8.63	0.07	3.28	1.05	0.99	3.65	1.87	100.00
Б-21-508	St	63.49	0.57	19.42	6.53	0.03	2.54	0.88	0.97	4.04	1.76	100.00
Б-21-509	St	62.32	0.64	19.65	6.67	0.05	2.75	1.16	1.33	3.72	1.81	100.00
Б-21-510	St	58.77	0.68	20.59	8.26	0.04	3.10	1.83	1.17	4.10	1.52	100.00
Б-19-336	St-Grt	56.09	1.22	21.20	8.79	0.10	3.24	1.90	3.70	2.73	0.79	99.76
Б-05-177	St-Grt	67.25	1.08	12.98	9.85	< 0.01	2.22	0.45	1.52	2.84	1.75	99.93
Б-05-175	St-Grt	59.20	0.97	19.34	8.15	0.20	3.14	1.60	1.61	3.91	1.61	99.72
Б-05-174	Bt	60.03	1.07	16.53	9.41	0.04	4.18	0.45	1.53	3.48	3.08	99.81
Б-05-176	Bt-Ms	61.48	0.77	18.52	6.51	0.05	2.80	0.75	1.47	5.33	2.08	99.76
Б-05-179	Bt-Ms	59.22	0.86	18.96	8.24	0.05	3.10	0.90	2.18	4.90	1.48	99.89
Б-2011-227	Bt-Ms	58.09	0.74	19.45	7.50	0.08	3.20	1.24	2.29	5.02	2.05	99.65
Б-2011-239-2	St	61.11	0.95	17.22	8.21	0.04	2.72	4.35	1.40	2.51	1.47	99.99
10903/1	St	64.42	0.74	18.55	7.43	0.05	2.64	0.92	1.63	3.61	_	99.99
088/1b	Bt-Ms	56.62	0.55	25.00	6.40	0.05	2.31	0.90	2.12	6.05	_	100.00
088/1a	Bt-Ms	61.76	0.52	21.76	6.08	0.05	2.17	0.57	1.56	5.52	_	99.99
089/1a	Bt-Ms	61.87	0.48	22.06	5.95	0.07	2.02	0.51	1.75	5.28	-	99.99
089/1b	Bt-Ms	62.69	0.48	21.44	5.79	0.05	2.08	0.51	1.85	5.11	-	100.00
10803/1	Bt-Ms	64.34	1.14	17.04	8.37	0.05	2.93	0.89	1.54	3.71	-	100.01
091/3	Bt-Ms	64.37	0.83	17.57	7.60	0.06	3.00	0.82	1.61	4.13	-	99.99
092/1	Bt-Ms	65.25	0.70	16.95	7.14	0.05	2.58	1.15	2.44	3.74	-	100.00
090/1	Bt-Ms	67.55	0.56	16.00	6.05	0.07	1.96	1.60	2.49	3.73	-	100.01
087/1	Bt-Ms	69.86	0.64	14.50	6.49	0.14	1.90	1.11	1.64	3.72	-	100.00
083/1	Bt-Ms	73.57	0.58	13.68	4.56	0.05	1.42	0.80	2.63	2.71	-	100.00
091/2	Bt-Ms	74.00	0.64	12.62	4.90	0.04	1.68	1.07	2.70	2.36	-	100.01
086/1	Bt-Ms	74.04	1.07	11.07	5.86	0.06	1.90	1.59	2.37	2.04	-	100.00
091/1	Bt-Ms	75.92	0.59	11.97	3.80	0.05	1.21	1.97	3.11	1.39	-	100.01
10403/2	Bt-Ms	67.63	0.67	15.49	6.19	0.07	2.39	1.74	2.42	3.41	-	100.01
10303/1	Bt-Ms	70.94	0.58	15.00	5.17	0.05	1.76	1.24	1.44	3.82	-	100.00
10403/1	Bt-Ms	71.22	0.55	13.80	5.16	0.06	1.91	1.98	2.87	2.44	-	99.99
11003/1	Bt-Ms	72.58	0.55	13.31	4.80	0.07	1.79	1.44	3.04	2.41	_	99.99

	Реальн	ые составы пор андалузитов	оод из ставро ой зоны	лит-	ſ	Георетиче	ские составы	
Оксиды, масс. %	Материалы к изучению , 1964	Предовский и др., 1967	Данные авторов по Северном у Приладож ью	Другие регионы	Bce	<u>Макс</u> Мин	Только <i>St</i> - содержащи е	<u>Макс</u> Мин
SiO.	<u>56.65</u>	<u>58.94</u>	<u>58.96</u>	<u>57.14</u>	<u>57.92</u>	70.21	<u>58.27</u>	70.21
510_2	6.87	3.58	4.21	7.51	4.69	40.15	4.58	40.15
A1.O.	<u>18.39</u>	<u>19</u>	16.89	21.25	<u>20.55</u>	37.60	<u>20.55</u>	37.60
AI_2O_3	2.81	2.03	1.93	3.91	3.34	9.95	3.23	12.98
EaOt	<u>9.19</u>	<u>7.84</u>	10.07	8.53	<u>8.72</u>	23.50	<u>8.72</u>	23.20
reol	2.35	0.87	2.30	2.37	2.28	1.25	1.93	2.42
Mro	<u>0.12</u>	<u>0.09</u>	0.06	0.10	<u>0.10</u>	0.32	<u>0.10</u>	0.32
MIIO	0.06	0.04	0.07	0.03	0.04	0.01	0.04	0.01
MaQ	4.04	3.27	3.28	2.84	<u>2.75</u>	5.63	<u>2.85</u>	5.63
MgO	1.08	0.56	0.65	1.13	0.94	0.20	0.91	0.41
CaO	<u>1.81</u>	<u>1.51</u>	<u>1.82</u>	0.93	<u>1.44</u>	6.28	<u>1.31</u>	5.37
CaO	0.94	0.68	1.05	0.68	0.91	0.00	0.77	0.00
Na ₂ O	<u>2.35</u>	<u>1.8</u>	<u>1.66</u>	<u>1.33</u>	<u>1.66</u>	7.53	<u>1.63</u>	6.90
11420	0.84	0.96	0.71	0.85	0.68	0.00	0.66	0.00
K ₂ O	<u>3.25</u>	<u>3.67</u>	<u>3.03</u>	<u>3.39</u>	<u>3.52</u>	7.30	<u>3.45</u>	5.99
R ₂ O	0.62	0.46	0.39	1.28	0.81	0.00	0.79	0.00
P.O.	<u>0.16</u>	<u>0.11</u>	<u>0.10</u>	0.15	<u>0.93</u>	3.00	<u>0.94</u>	2.00
1 205	0.08	0.03	0.05	0.08	0.15	0.00	0.15	0.00
TiO.	<u>1.08</u>	0.87	1.05	1.04	0.14	0.46	<u>0.14</u>	0.46
1102	0.22	0.13	0.28	0.28	0.06	0.03	0.06	0.03
Число проб	7	10	8	27	57	4	514	

1	Габ	блина	2.	Co	лержание	петр	огенных	элементов	впо	ролах	группы	метапелитов.
1	L UI	лици		- $ -$	держание	nerp		551611100	D 110	родил	1 p y mind	meranesini ob.

Примечание. Для образцов в числителе дается среднее арифметическое значение, а в знаменателе – среднеквадратичное отклонение; для теоретических составов курсивом дается в числителе максимальное содержание компонента, в знаменателе - минимальное.

Τ Γ 1 Ρ			~			U
1 aonuna 4 Pesy	ИПЬТЯТЫ МИЛЬТІ	иравновесной те	nmooanomer	рии лля поі	ол из став	политовои зоны
тиолици 5. гоз	y JID I G I DI WI Y JID I P	ipubliobeenon ie	philooupomer	рин для по	род пэ став	position solibi.

Образец	Блок	Р, кбар	Т, °С	IR	Парегенезис
Б-03-125	Западный	4.8	615	3	Qtz+Bt+Pl+Grt+St+Ms+Ilm+Ru
Б-19-336	Западный	3.7–5.2	550–587	3	Qtz+Bt+Pl+Grt+St+Ms+Ilm
Б-03-120-2	Западный	2.6-3.1	520	2	Qtz+Bt+Pl+Grt+Ilm
Б-2019-315	Центральный	4.8	570	2	Qtz+Bt+Pl+Grt+Ilm
Б-05-175	Восточный	3.9-4.8	520-550	3	Qtz+Bt+Pl+Grt+Ms+Ilm
Б-05-177	Восточный	3.7-5.5	510-550	3	Qtz+Bt+Pl+Grt+St+Ms+Ilm

Блок	Образец	n	C	С	Ν	Н	ρ(CO ₂), г/см ³
		1				_	
		1			_	_	-
		1	-			_	-
		4	-		_	_	-
D		1			-	-	
восточныи		1			-	-	
		1			-	-	
		1			-	-	
		4	-		-	-	-
		5	—		-	_	—
		1				_	
		1		1.2	5.6	_	0.656
		1	92.2	3.1	4.7	_	0.7
		1	93.9	1.2	4.9	_	0.656
		1	93.6	—	6.4	-	0.7
		1	100	—	-	-	0.825
Центральный		1	87	13	-	_	0.47
		1	95.4	_	4.6	-	0.47
		5	-	100	-	-	-
		1	83	9	8	-	-
		1	88	4	8	-	-
		1	97.1	1.2	1.7	-	0.046
		1	-	100	-	_	-
		1	_	28	72	_	-
		1	-	10	90	-	-
				—		-	
				—		-	
Запалный				—		-	-
Sunuquibin		1	—	10	90	_	—
		1	—	7.5	91	1.5	—
		1	—	11	89	-	—
		1	—	11	84	5	—
		1	-	26.5	68.5	5	-

таолица 4. Относительные концентрации газов в смесях и плотность углекислоте
--

Таблица 5. Результаты U-Pb изотопных исследований монацита.

п/п	²⁰⁶ Pb ^a ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb ^a ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb ^a ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb ²³⁸ U	Rho	<u>Th</u> ⁵ U	Возраст ²⁰⁶ РЬ ²³⁸ U	. млн лет ²⁰⁷ Pb ²³⁵ U	²⁰⁷ Pb ²⁰⁶ Pb	Конкор- дантый возраст. млн лет	СКВО/Р
	Мпz, Б-03-125											
1	14750	1624	51760	4.814	0.3198	0.96	9.7	1788.7	1787.4	1785.8	1786.9±4.6	0.31/0.58
	Мпz, Б-03-126											
2	2904	330.3	12690	4.818	0.3204	0.9	12	1791.6	1788.1	1784.1	1787.3±4.7	1.8/0.18
	Мпz, Б-03-132											
3	6820	761.3	8710	4.848	0.3206	0.96	3.5	1792.7	1793.2	1793.8	1793.5±4.6	0.059/0.81

Примечание: а – изотопные отношения, скорректированные на фракционирование и бланк Pb; б – Th/U отношение, рассчитанное по изотопному составу Pb минерала и его возрасту. Mnz - монацит. Разложение минералов и выделение Pb и U проводилось по методике Кроу (Krogh, 1992). Уровень лабораторного загрязнения Pb не превышал 0.1 нг для монацита и 0.4 нг для силлиманита, а U – 0.01 нг. Изотопные измерения Pb и U выполнены на масс-спектрометре MAT-261. Ошибки измерения Pb/U изотопных отношений - 0.5% (2 σ). Все расчеты проводились по программам Ладвига (Ludwig, 1991, 1999).
Порода	Анализируемая фракция	Sm	Nd	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	+/-2s
Б-03-120	вал	7.2	41.1	0.1103	0.511468	15
	гр. е/з1	3.344	13.4	0.1569	0.512116	16
					0.512134	8
	гр. е/з2	4.08	15.85	0.1619	0.512144	19
					0.512149	8
	гр. е/з3	1.563	2.105	0.4669	0.515637	33
					0.515522	72
	гр_4е, выщ.	1.93	10.8	0.1286	0.511760	21
	гр_4е	1.50	2.1	0.4582	0.515649	9
	гр_4е	1.50	2.1	0.4565	0.515606	17
	гр_4е	1.50	2.1	0.4574	0.515633	21
	гр_5е	1.12	0.99	0.7129	0.518630	86
	гр_5е	1.12	1.00	0.7017	0.518461	30
	пл	0.19	0.76	0.1513	0.511826	66
	ставролит	5.69	29.50	0.1167	0.511553	45

Таблица 6. Результаты Sm-Nd изотопных исследований гранатсодержащего гнейса.

Примечание. гр. – гранат, пл – плагиоклаз, е/з – единичные зерна, выщ – выщелоки.

r ~ 7	$\overline{\alpha}$						~
$100\pi \pi \pi \pi \pi /$		matentitio	TOTROPOLIULIV	DIGMONTOR F	$\pi \alpha n \alpha \pi \alpha v$	DNUMBER	MOTODODITOD
\mathbf{I} AUTIVITA I	/	пжанис	пенных		s in n'n n'n a s	ппулны	
 I GOMILLGG /	. соде	pmanne	ne por emilia	June niemen ob L	лороди	I P y III DI	meraousiirob.
		1			1 ' '		

Оксиды,	Реальные сос	тавы ставролит метабазитов	содержащих		Теоретиче	еские составы	
масс. %	1 группа (Fe/Mg << 1)	2 группа (Fe/Mg ~ 1)	3 группа (Fe/Mg >> 1)	Bce	<u>Макс</u> Мин	Только St- содержащие	<u>Макс</u> Мин
SiO	<u>42.55</u>	<u>40.88</u>	<u>43.80</u>	<u>40.73</u>	48.73	<u>40.88</u>	48.73
5102	4.13	0.20	4.29	3.09	27.31	3.06	30.79
Λ_{1}	<u>22.67</u>	<u>21.31</u>	<u>23.84</u>	<u>24.11</u>	41.84	<u>24.20</u>	38.36
Al ₂ O ₃	6.10	0.68	1.63	4.17	16.14	4.11	16.14
FaOt	<u>6.19</u>	<u>10.21</u>	<u>10.19</u>	<u>7.80</u>	13.80	<u>7.60</u>	11.50
reot	1.57	1.29	0.79	2.18	3.66	2.16	3.66
FeOt MnO MgO	<u>0.15</u>	0.21	<u>0.18</u>	<u>0.16</u>	0.25	<u>0.16</u>	0.25
FeOt MnO MgO	0.05	0.05	0.07	0.05	0.07	0.05	0.07
Al ₂ O ₃ FeOt MnO MgO CaO	<u>13.61</u>	7.84	<u>3.49</u>	<u>9.95</u>	16.60	<u>10.05</u>	15.21
MgO	0.46	1.10	0.89	3.33	3.50	3.29	3.50
CaO	<u>12.06</u>	<u>11.64</u>	<u>9.91</u>	<u>12.22</u>	18.35	<u>12.14</u>	18.35
CaO	0.91	2.44	5.38	1.81	7.36	1.83	7.36
NapO	<u>0.90</u>	<u>1.52</u>	<u>0.83</u>	<u>1.12</u>	2.21	<u>1.08</u>	2.21
11020	0.42	0.32	0.08	0.45	0.12	0.43	0.12
K-O	<u>0.19</u>	<u>0.68</u>	<u>0.61</u>	<u>0.46</u>	1.89	<u>0.47</u>	1.89
K ₂ O	0.15	0.32	0.03	0.24	0.00	0.26	0.00
RO	<u>0.11</u>	0.08	0.04	<u>0.10</u>	0.33	<u>0.11</u>	0.33
F 205	0.11	0.03	0.03	0.08	Makc Только St-содержащие 73 48.73 40.88 99 27.31 3.06 11 41.84 24.20 7 16.14 4.11 20 13.80 7.60 8 3.66 2.16 6 0.25 0.16 15 0.07 0.05 15 16.60 10.05 13 3.50 3.29 22 18.35 12.14 11 7.36 1.83 2 2.21 1.08 5 0.12 0.43 6 1.89 0.47 4 0.00 0.26 0 0.33 0.11 8 0.00 0.08 5 0.78 0.44 7 0.02 0.28	0.00	
TiO	0.32	0.77	<u>0.76</u>	0.45	0.78	0.44	0.78
1102	0.27	0.01	0.26	0.27	0.02	0.28	0.02

Число проб	4	2	2	144	90	

Примечание. Для образцов в числителе дается среднее арифметическое значение, а в знаменателе – среднеквадратичное отклонение; для теоретических составов курсивом дается в числителе максимальное содержание компонента, в знаменателе - минимальное.

Таблица 8. Петрохимические модули для трех групп метабазитов, отличающихся по соотношению FeO/MgO.

Метабазиты	FeO/MgO	MgO/CaO	CaO/FM*	Al ₂ O ₃ /FM	
1 группа	<< 1	1.31	0.67	1.22	max
		1.11	0.58	1.21	min
2 группа	~ 1	1.21	0.52	1.37	max
		0.97	0.45	1.23	min
3 группа	>> 1	0.33	1.11	2.07	max
		0.29	0.97	1.77	min

Содержание петрогенных элементов и кристаллохимичские формулы в породообразующих минералах среднетемпературных метапелитов ладожской серии

Таблица 9. Микрозондовые анализы и рассчитанные по ним кристаллохимические коэффициенты ставролитов из метапелитов ставролитовой зоны.

Образец			Б-03-125]	5-03-126			
№ точки											
SiO ₂											
TiO ₂											
Al ₂ O ₃											
FeO											
MnO				-							
MgO											
ZnO		-				—					
Сумма											
Si ⁴⁺											
Ti ⁴⁺											
Al ³⁺											
Fe ²⁺											
Fe ³⁺											
Mn ²⁺				-							
Mg ²⁺											
Zn^{2+}		-			_	-					
Сумма											
XFe											

Примечание – $XFe = Fe^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+}+Mn^{2+}+Zn^{2+})$. Содержание главных элементов для всех таблиц представлено в масс. %, содержание миналов – в молекулярных %.

Образец	Б-03	5-126			Б-19-3	336			
№ точки									
SiO ₂									
TiO ₂									
Al ₂ O ₃									
FeO									
MnO									
MgO									
ZnO		-							
Сумма									
Si ⁴⁺									
Ti ⁴⁺									
Al ³⁺									
Fe ²⁺									
Fe ³⁺									
Mn ²⁺									
Mg ²⁺									
Zn ²⁺		-							
Сумма									
XFe									

Образец			Б-2	2011-239-2	2				Б-19-316	5	
№ точки											
SiO ₂											
TiO ₂											
Al ₂ O ₃											
FeO											
MnO											
MgO											
ZnO		-									
Сумма											
Si ⁴⁺											
Ti ⁴⁺											
Al ³⁺											
Fe ²⁺											
Fe ³⁺											
Mn ²⁺											
Mg ²⁺											
Zn ²⁺		—									
Сумма											
XFe											

Образец								Б-05-1	77				
№ точки													
SiO ₂													
TiO ₂													
Al ₂ O ₃													
FeO													
MnO	_	-	-	-	-	_				_	_		_
MgO													
ZnO													
Сумма													
Si ⁴⁺													
Ti ⁴⁺													
Al ³⁺													
Fe ²⁺						-	-	-	-				
Fe ³⁺													
Mn ²⁺	_	-	_	_	_	_		_		_	-	_	_
Mg ²⁺													
Zn ²⁺			—										
Сумма													
XFe													

Образец			I	5-05-175			
№ точки							
SiO ₂							
TiO ₂							
Al ₂ O ₃							
FeO							
MnO		-					
MgO							
ZnO							
Сумма							
Si ⁴⁺							
Ti ⁴⁺							
Al ³⁺							
Fe ²⁺							
Fe ³⁺							
Mn ²⁺		Ι	_				
Mg ²⁺							
Zn ²⁺							
Сумма							
XFe							

Таблица 10. Микрозондовые анализы и рассчитанные по ним кристаллохимические коэффициенты гранатов из метапелитов ставролитовой зоны.

Образец	Б-03-125															
№ точки	21	22	23	32	25	43	44	45	46	47	48	70	81	72	73	74
SiO ₂																
Al ₂ O ₃																
FeO																
MgO																
MnO																
CaO																
Сумма																
Si^{4+}	2.97	2.975	2.989	3.026	3.001	2.926	3.004	2.95	2.969	2.989	2.989	2.934	3.033	3.006	2.955	2.978
Al ³⁺	1.957	1.929	1.953	1.944	1.911	2.005	1.932	1.944	1.989	1.883	1.918	1.986	2.023	1.968	1.985	1.92
Fe ²⁺	2.126	2.168	2.172	2.27	2.197	2.097	2.181	2.138	2.196	2.161	2.197	2.119	2.193	2.208	2.126	2.156
Fe ³⁺	0.104	0.121	0.069	0.003	0.088	0.144	0.06	0.156	0.073	0.138	0.103	0.146	_	0.02	0.104	0.124
Mn ²⁺	0.401	0.332	0.321	0.328	0.348	0.377	0.361	0.342	0.34	0.337	0.37	0.388	0.343	0.33	0.345	0.374
Mg ²⁺	0.253	0.289	0.288	0.238	0.256	0.268	0.266	0.267	0.257	0.304	0.228	0.222	0.235	0.276	0.273	0.223
Ca ²⁺	0.19	0.186	0.208	0.19	0.2	0.183	0.196	0.203	0.175	0.188	0.194	0.205	0.173	0.192	0.212	0.225
Сумма	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Prp																
Alm																
Sps																
Grs																

Образец	Б-03-120-2														
№ точки															
SiO ₂															
Al ₂ O ₃															
FeO															
MgO															
MnO															
CaO															
Сумма															
Si ⁴⁺															
Al^{3+}															
Fe ²⁺															
Fe ³⁺				-											
Mn ²⁺															
Mg^{2+}															
Ca ²⁺															
Сумма															
Prp															
Alm															
Sps															
Grs															

Образец		Б-03-1	20-2						Б-19-	336			
№ точки													
SiO ₂													
Al ₂ O ₃													
FeO													
MgO													
MnO													
CaO													
Сумма													
Si ⁴⁺													
A1 ³⁺													
Fe ²⁺													
Fe ³⁺					-	_	-	-	-	-	-	-	—
Mn ²⁺													
Mg ²⁺													
Ca ²⁺													
Сумма													
Prp													
Alm													
Sps													
Grs													

Образец							Б	-19-336							
№ точки															
SiO ₂															
Al ₂ O ₃															
FeO															
MgO															
MnO															
CaO															
Сумма															
Si ⁴⁺															
Al ³⁺															
Fe ²⁺															
Fe ³⁺	-	-	-	—	-	-	—	—	—	-	_	-	-	-	
Mn ²⁺															
Mg ²⁺															
Ca ²⁺															
Сумма															
Prp															
Alm															
Sps															
Grs															

Образец				Б-05-	175				
№ точки									
SiO ₂									
Al ₂ O ₃									
FeO									
MgO									
MnO									
CaO									
Сумма									
Si ⁴⁺									
Al ³⁺									
Fe ²⁺									
Mn ²⁺									
Mg^{2+}									
Ca ²⁺									
Сумма									
Prp									
Alm									
Sps									
Grs									

Образец						Б-05-	-175						Б-05	-177	
№ точки															
SiO ₂															
Al ₂ O ₃															
FeO															
MgO													—		
MnO															
CaO															
Сумма															
Si ⁴⁺															
Al ³⁺															
Fe ²⁺															
Fe ³⁺	-	-	-	—	-	-		-	—	—	-		-	-	
Mn ²⁺													-		
Mg ²⁺															
Ca ²⁺															
Сумма															
Prp															
Alm															
Sps												_	_	_	
Grs															

Образец								Б-05-1	77							
№ точки																
SiO ₂																
Al ₂ O ₃																
FeO																
MgO					_	_										
MnO																
CaO																
Сумма																
Si ⁴⁺																
Al ³⁺																
Fe ²⁺																
Fe ³⁺	_	-	-	-	-				_	_	_	_	-	_	-	-
Mn ²⁺																
Mg ²⁺																
Ca ²⁺																
Сумма																
Prp																
Alm																
Sps					_	—	—	_					—	_	_	—
Grs																

Образец							Б-19-3	15						
№ точки														
SiO ₂														
Al ₂ O ₃														
FeO														
MgO														
MnO														
CaO														
Сумма														
Si ⁴⁺														
Al ³⁺														
Fe ²⁺														
Fe ³⁺	_	_	-	_	_	_	-	_	-	-	_		-	—
Mn ²⁺														
Mg ²⁺														
Ca ²⁺														
Сумма														
Prp														
Alm														
Sps														
Grs														

Образец							Б-19-	315					
№ точки													
SiO ₂													
Al ₂ O ₃													
FeO													
MgO													
MnO													
CaO													
Сумма													
Si ⁴⁺													
Al ³⁺													
Fe ²⁺													
Fe ³⁺	_	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn ²⁺													
Mg ²⁺													
Ca ²⁺													
Сумма													
Prp													
Alm													
Sps													
Grs													

Таблица 11. Микрозондовые анализы и рассчитанные по ним кристаллохимические коэффициенты плагиоклазов из метапелитов ставролитовой зоны.

Образец	Б-03-125												Б-05-126	
№ точки														
SiO ₂														
Al ₂ O ₃														
CaO														
Na ₂ O														
K ₂ O														
Сумма														
Si ⁴⁺														
Al^{3+}														
Ca ²⁺														
Na ²⁺														
K^{2+}														
Сумма														
An														
Ab														
Or														

Образец				Б-19	-336			
№ точки								
SiO ₂								
Al ₂ O ₃								
CaO								
Na ₂ O								
K ₂ O								
Сумма								
Si ⁴⁺								
Al ³⁺								
Ca ²⁺								
Na ²⁺								
K ²⁺								
Сумма								
An								
Ab								
Or								

Образец							Б-2	2011-239-	2						
№ точки															
SiO ₂															
Al ₂ O ₃															
CaO															
Na ₂ O															
K ₂ O	-	_	-		_	-	_	_	_	-	_	_	—	-	—
Сумма															
Si ⁴⁺															
Al ³⁺															
Ca ²⁺															
Na ²⁺															
K ²⁺	—	-	—	-	I	—	Ι	—	I	-	-	_	—	Ι	—
Сумма															
An															
Ab															
Or	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_

Образец							Б-19-	315					
№ точки													
SiO ₂													
Al ₂ O ₃													
CaO													
Na ₂ O													
K ₂ O		—	-	_		-	-	_	-	_	—		
Сумма													
Si^{4+}													
Al ³⁺													
Ca ²⁺													
Na ²⁺													
K ²⁺	_	—	—		—	—	—		—		—		
Сумма													
An													
Ab													
Or	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_		

Образец						Б-19-	-315				
№ точки											
SiO ₂											
Al ₂ O ₃											
CaO											
Na ₂ O											
K ₂ O		_	_			_					—
Сумма											
Si^{4+}											
Al ³⁺											
Ca ²⁺											
Na ²⁺											
K ²⁺		-	-	—	-	—	—	-			—
Сумма											
An											
Ab											
Or		_	_	_	_	_	_	_			_

Образец				Б-05-175						Б-05-	177			
№ точки														
SiO ₂														
Al ₂ O ₃														
CaO														
Na ₂ O														
K ₂ O	-	-	_	—	-	_	—				_			
Сумма														
Si ⁴⁺														
Al ³⁺														
Ca ²⁺														
Na ²⁺														
K ²⁺	-	-	-	-	-	-	-				-			
Сумма														
An														
Ab														
Or	_	_	_	_	_	_	_	_		_	_	_	_	

Таблица 12. Микрозондовые анализы и рассчитанные по ним кристаллохимические коэффициенты биотитов из метапелитов ставролитовой зоны.

Образец	Б-03-126															
№ точки																
SiO ₂																
TiO ₂																
Al ₂ O ₃																
Cr ₂ O ₃	_	_		_	Ι	-	1			Ι	1	_	_	1	-	_
FeO																
MnO																
MgO																
Na ₂ O		—										—				
K ₂ O																
Сумма																
Si ⁴⁺																
Ti ⁴⁺																
Al ³⁺																
Cr ³⁺	_	_		_	-	-	_		-	_	_	_	_	_	_	_
Fe ³⁺	_	_	_		-	-	-	_	1	-	-		-	-	_	_
Fe ²⁺																
Mn ²⁺		-	-													
Mg ²⁺																
Na ⁺		_										_				
K ⁺																
Сумма																
XFe																

						Б-03-120-2									
№ точки															
SiO ₂															
TiO ₂															
Al_2O_3															
FeO															
MnO		—			_				-						
MgO															
CaO	_	—	_	—		_				_		_	_		_
Na ₂ O		—									-			-	
K ₂ O															
Сумма															
Si ⁴⁺															
Ti ⁴⁺															
Al ³⁺															
Fe ³⁺	-	_	-	-	_	-	_	_	_	_	_	_	-		-
Fe ²⁺															
Mn ²⁺		—	—		—					—					
Mg ²⁺															
Ca ²⁺	—	—	—	—		-	—		-	—	-	—	—	-	—
Na ⁺		-							-		-			-	
K ⁺															
Сумма															
XFe															

Образец		Б-	2011-239	-2					Б-19-	-315		
№ точки												
SiO ₂												
TiO ₂												
Al ₂ O ₃												
FeO												
MnO	_	-			-	-	—	-				
MgO												
Na ₂ O	_				—							
K ₂ O												
Сумма												
Si ⁴⁺												
Ti ⁴⁺												
Al ³⁺												
Fe ²⁺												
Mn ²⁺	Ι	—			—	-	-					
Mg ²⁺												
Na ⁺	-				-							
K ⁺												
Сумма												
XFe												

Образец				Б-05-175							Б-05	-177			
№ точки															
SiO ₂															
TiO ₂															
Al ₂ O ₃															
Cr ₂ O ₃	_	_	-	_	_	_	_	_	_	_		_	_	_	_
FeO															
MnO	_	_	-	-	_	-	-	-	—	—	_				
MgO															
CaO	—	—	-		—		—	-	—	—		—	—	—	—
Na ₂ O													—	—	
K ₂ O															
Сумма															
Si ⁴⁺															
Ti ⁴⁺															
Al ³⁺															
Cr ³⁺	-	_	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
Fe ³⁺	_	_	-	-	_	_	_	_	_	_	_	_	_		_
Fe ²⁺															
Mn ²⁺	—	_	_	_	_	—	—	_	_	_	—		—	—	_
Mg ²⁺															
Ca^{2+}	_	_	_		_		_	_	_	_		_	_	_	_
Na ⁺													_		
INA V+															
K C															
Сумма															
XFe															

Таблица 13. Микрозондовые анализы и рассчитанные по ним кристаллохимические коэффициенты мусковитов из метапелитов ставролитовой зоны.

Образец					Б-03-125			Б-03		Б-19-336	Б-2011-		
№ точки													
SiO ₂													
TiO ₂													
Al ₂ O ₃													
FeO													
MnO		_	—	—	—	—	_	—			—		
MgO													
Na ₂ O													
K ₂ O													
Сумма													
Si ⁴⁺													
Ti ⁴⁺													
Al ³⁺													
Fe ²⁺													
Mn ²⁺	-	_	_	_	_	_				_	_	_	_
Mg ²⁺													
Na ⁺													
\mathbf{K}^+													
Сумма													

Образец	Б-	2011-239	9-2		Б-05-175					Б-05	-177				
№ точки															
SiO ₂															
TiO ₂															
Al_2O_3															
FeO															
MnO		-		-			—		-	_		-	—		—
MgO															
Na ₂ O															
K ₂ O															
Сумма															
Si ⁴⁺															
Ti ⁴⁺															
Al ³⁺															
Fe ²⁺															
Mn ²⁺	_	-	-	-		_	_	_	_	_		_	_	_	_
Mg ²⁺															
Na ⁺															
K ⁺															
Сумма															