# ПЕТРОЛОГИЯ, ВУЛКАНОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ

**ISSN 1609-0691** 

УДК 551.72+551.21 (470.22) DOI: https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2024/1/74-88 Поступила в редакцию: 01.02.2024 Принята к публикации: 29.02.2024 Опубликована онлайн: 29.03.2024

> Р-Т условия, флюидный режим и время формирования ставролитсодержащих парагенезисов в породах метаморфического комплекса Северного Приладожья

©2024 Е.Б.Борисова<sup>1, 2 ⊠</sup>, Ш.К.Балтыбаев<sup>1, 2</sup>, В. Н. Бочаров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, д. 2, 199034, Санкт-Петербург, Российская Федерация <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Наук о Земле, Университетская наб., д. 7, 199034, Санкт-Петербург, Российская Федерация

## Аннотация

*Введение:* Для пород ставролитовой зоны метаморфического комплекса Северного Приладожья изучены Р-Т условия и особенности флюидного режима их формирования с оценкой времени метаморфизма методом U-Pb изотопного датирования монацита.

*Методика:* В работе применены мультиравновесная минеральная геотермобарометрия (winTWQ) пород, Рамановская спектроскопия флюидных включений из синметаморфических кварцевых жил, U-Pb (ID-TIMS) датирование монацита из ставролитсодержащих пород.

Результаты и обсуждение: В пределах ставролитовой зоны Северного Приладожья выделены три блока (подзоны), которые различаются Р-Т условиями формирования пород: Западный блок: Т = 585-615°С, Р = 3.7-5.2 кбар, Центральный: Т = 645-650°С, Р = 5.3-6.0 кбар и Восточный: Т = 510-592°С, Р = 3.7-6.5 кбар. Состав газовой части флюидных включений в синметаморфических кварцевых жилах ставролитовой зоны определяют преимущественно CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. В Восточном блоке часто встречается газовая фаза N2 с примесями CH4 и H2. Плотность CO2 флюидных включений (0.58-0.82 г/см<sup>3</sup>) и оценки по ним давления метаморфизма (1-3 кбар) ниже получаемых по данным термобарометрии пород (4-6 кбар). U-Pb возраст монацита из ставролитсодержащего сланца 1787 ± 5 млн лет. Заключение: Выявленные Р-Т параметры метаморфизма пород в разных частях ставролитовой зоны Северного Приладожья и особенности состава флюида в них отражают латеральную неоднородность: для пород Центрального блока зафиксированы более высокие Р-Т параметры, что может указывать на больший эрозионный срез пород этого блока со вскрытием нижележащих более высокотемпературных и, возможно, высокобарических пород. Состав флюидных включений в кварцевых жилах отражает специфику флюидного режима на поздних регрессивных этапах метаморфизма пород. Время формирования ставролитсодержащих парагенезисов (~ 1.79 млрд лет) соответствует этапу завершения орогенических событий в регионе.

Ключевые слова: ставролит, парагенезис, флюидный режим, метаморфизм

Источник финансирования: Исследование было поддержано госбюджетной темой ИГГД РАН № FMUW-2022-0002, спектроскопические исследования были выполнены в рамках НИР СПбГУ № 116234388.

Для цитирования: 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. DOI: https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2024/1/74–88

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

<sup>&</sup>lt;sup>™</sup> Борисова Евгения Борисовна, e-mail: jenyaborisova98@gmail.com

#### Введение

Железо-магниевый ставролит – один из важнейших «индекс-минералов» высокоглиноземистых пород, преимущественно метапелитов, закономерное появление которого в узком температурном интервале позволяет выделить в зонально-метаморфизованных комплексах «ставролитовую зону». соответствующую области низкотемпературной амфиболитовой фации метаморфизма. Эта особенность ставролита еще более двух веков назад послужила отправной точкой при картировании метаморфических комплексов и выделении «ставролитовой зоны», характеризующей условия среднетемпературного метаморфизма [1]. Благодаря широкому распространению этого минерала в метаморфических породах, стала очевидной перспективность выделения «ставролитовой изограды», определяющей низкотемпературную границу одноименной зоны метаморфизма во многих регионах, где развиты среднетемпературные метапелиты. Один из таких зонально-метаморфизованных комплексов расположен в Северном Приладожье (Южная Карелия), где широко развиты ставролитсодержащие породы, представляющие собой части разреза палеопротерозойских метаморфизованных осадков ладожской серии [2].

Ставролитовая зона в Северном Приладожье латерально не однородна: можно выделить три блока, отличающихся спецификой развития ставролитсодержащих сланцев. Однако в работах предшественников [3-10 и др.] ставролитовая зона рассматривалась как однородная в отношении состава протолита и условий метаморфизма, что, вероятно, объясняется недостаточной детальностью площадных геологических и петрологических исследований. Благодаря блоковому тектоническому строению Северного Приладожья и проявлению взбросо-сдвиговых тектонических перемещений могла возникнуть сложная конфигурация ставролитовой изограды с сильным смещением её к югу в Центральном блоке (рис. 1) относительно ее положения в двух соседних блоках. Проведенное нами дополнительный анализ геологического и петрологического материала, наряду с изучением флюидных включений в минералах ставролитовой зоны, показало необходимость выделения вышеуказанных блоков внутри ставролитовой зоны, что и является предметом настоящей публикации.

В этой связи необходимо уточнение и сравнение Р-Т параметров формирования ставролитсодержащих пород трех блоков, возможно, отражающих специфику формирования каждого из них. Для характеристики латеральной неоднородности ставролитовой зоны Северного Приладожья были рассчитаны Р-Т условия образования ставролитсодержащих пород, установлены особенности флюидного режима метаморфизма для пород каждого из выделяемых блоков, а также выполнено датирование монацита с целью оценки возраста метаморфизма. Знание площадных Р-Т-Х особенностей эволюции пород позволяет более обоснованно интерпретировать особенности геологического (тектонического) строения и, в частности, оценить роль меридиональных разломов, обеспечивающих блоковое строение пород региона.

## Краткая характеристика геологического строения региона

Северное Приладожье представляет собой юго-восточную часть Раахе-Ладожской тектонической зоны Фенноскандинавского щита, находящуюся на стыке эпиархейского Карельского кратона и палеопротерозойского Свекофеннского аккреционного орогена [2]. Архейские породы фундамента представлены гранитогнейсовыми куполами, между которыми залегают протерозойские супракрустальные образования: метавулканогенно-осадочные и метатерригенные породы сортавальской, ладожской и лахденпохской серий. По степени метаморфизма и тектоническому положению толщ в Северном Приладожье выделяют два домена – Северный и Южный, разделенных Мейерской надвиговой зоной [11, 12].

В пределах Северного домена проявлен зональный высокоградиентный метаморфизм андалузит-силлиманитового типа, степень метаморфизма нарастает с северо-востока на юго-запад от зеленосланцевой до высокотемпературной амфиболитовой фации с развитием мигматитов (рис. 1, метаморфические изограды показаны пунктирными линиями).

На этой площади распространены преимущественно метаосадочные породы ладожской серии, слагающие межкупольное пространство, перекрывая породы сортавальской преимущественно вулканогенной серии. Ладожская серия в основном представлена ритмично-слоистыми метатерригенными породами, рассматриваемыми как метатурбидиты [2, 11].

Последовательная смена низкотемпературных минеральных парагенезисов более высокотемпературными наиболее отчетливо прослеживается в метапелитах ладожской серии, занимающих большую часть территории домена [4]. Эти породы и стали основным объектом нашего внимания в рамках настоящей статьи.

В результате достаточно длительной истории изучения региона на настоящий момент существует целый ряд различных схем метаморфической зональности Северного Приладожья [3–10]. Принципиальная схема зональности включает биотитовую, гранатовую, ставролитовую (ставролит-андалузитовую), силлиманитмусковитовую, силлиманит-калишпатовую, гиперстеновую зоны, которые обосновываются критическими минеральными парагенезисами в метапелитах (рис. 1).

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 [10]. Зона распространения ставролита занимает значительную территорию: от 25 км западнее оз. Б. Янисъярви до 3 км на востоке, в районе западного контакта Салминского массива рапакиви. 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. 1). Эти блоки отчетливо разделяются крупными разломами меридионального простирания. Различие выделенных блоков также прослеживается в химических составах пород и слагающих их минералов.



Рис. 1. Схема геологического строения Северного Приладожья (по [3]): 1, 2: архейские породы (1 – Карельский кратон, 2 – гранито-гнейсовые купола); 3, 4: палеопротерозойские супракрустальные породы (3 – сортавальская серия, 4 –ладожская серия); 5, 6: интрузии (5 – Салминский массив гранитов-рапакиви, 6 –мафит-ультрамафитовые Кааламский и Велимякский массивы). Пунктирными линиями выделены метаморфические изограды: I – биотитовая, II – гранатовая, III – ставролитовая (красного цвета), IV – силлиманитовая, V – гиперстеновая. На схему нанесена карта фактов с точками отбора пород ладожской и сортавальской серий. СД – Северный домен, ЮД – Южный домен. Сноски разных цветов показывают состав газовой части флюидных включений. [Fig. 1. Scheme of the geological structure of the Northern Ladoga region (according to [3]): (1, 2): Archean rocks ((1) – Karelian craton,

(2) – granite-gneiss domes); (3, 4): Paleoproterozoic supracrustal rocks ((3) – Sortavala series, (4) – Ladoga series); (5, 6): intrusions ((5) – Salma granite-rapakivi massif, (6) – mafic-ultramafic Kaalamo and Velimyak massifs). Metamorphic isogrades are highlighted by dotted lines: I – biotite, II – garnet, III – staurolite (red), IV – sillimanite, V – hypersthene. The diagram shows a fact map with sampling points for the Ladoga and Sortavala series rocks.  $C \square$  – Northern Domain,  $IO \square$  – Southern Domain. Footnotes of different colours show the composition of the gas part of the fluid inclusions.]

#### Ставролитсодержащие породы

Изученные нами ставролит-содержащие породы представлены St<sup>1</sup>-Bt, Grt-St-Bt, And-St-Bt сланцами. Для целей минеральной термобарометрии наиболее подходящими являются породы, содержащие гранат и биотит. Grt-St-Bt сланцы характеризуются лепидо- и порфиробластовой структурой с мелкозернистым матриксом и линейно-сланцеватой текстурой (рис. 2). Порфиробласты представлены крупными идиоморфными кристаллами ставролита и граната, расположенными в плагиоклаз-биотит-кварцевой основной

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Alm – альмандин, Als – минералы с формулой Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Amph – амфибол, And – андалузит, Ann – аннит, Bt – биотит, Chl – хлорит, Crd – кордиерит, Eas – истонит, Fib – фибролит, Grs – гроссуляр, Grt – гранат, Ilm – ильменит, Ky – кианит, Ms – мусковит, Phl – флогопит, Pl – плагиоклаз, Prp – пироп, Qtz – кварц, Rt – рутил, Ser – серицит, Sid – сидерофиллит, Sp – шпинель, Sps – спессартин, St – ставролит.



**Рис. 2.** Микрофотографии ставролит-гранат-биотитового сланца. [**Fig. 2.** Microphotographs of staurolite-garnet-biotite shale.]

массе. 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.

St-Bt сланцы также имеют порфиролепидобластовую текстуру: крупные кристаллы ставролита расположены в плагиоклаз-биотит-кварцевой основной массе. Цвет ставролита обычно коричневый до буро-черного, в шлифах желтый. 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 ксеноморфные зерна. Ставролит обычно представлен пойкилобластами с многочисленными включениями мелких зерен кварца, иголками ильменита.

В St-And-Bt сланцах 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.

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

#### Методика

Мультиравновесная минеральная геотермобарометрия проводилась в программе winTWQ версии 2.64 [13] с использованием базы данных JUN92.dat и Dec06.dat на основе химического состава сосуществующих минералов. Совместно с ней была использована вспомогательная программа TWQ Comb [14], предназначенная для автоматической генерации всех возможных комбинаций из выбранных микрозондовых анализов разных минералов, сделанных в локальном участке образца, и их обработки в программах термобарометрического комплекса TWQ [13, 15]. В расчетах, как правило, участвуют три независимые минеральные реакции, описывающие соотношения между миналами твердых растворов и минералами постоянного состава. Критерием равновесности при мультиравновесной термобарометрии является сходимость реакций на диаграммах «давление-температура» или «давление-активность», «температура-активность» [15]. Соответственно, в качестве достоверных результатов из всех расчетов были выбраны те, где такая сходимость наибольшая.

Флюидные включения в кварцевых пластинках изучались при помощи рамановского спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. Рамановская спектроскопия [16] представляет собой неразрушающий метод, который используется для диагностики и анализа жидких и газообразных соединений, твердых минеральных фаз и растворенных веществ в жидких включениях. Одним из основных преимуществ является возможность определения химических и структурных характеристик образцов диаметром до 1 мкм, это разрешение, недоступное для анализа с помощью традиционной петрографии, микротермометрии и других спектроскопических методов. Предполагается, что флюидные включения в синметаморфических кварцевых жилах из метапелитов ладожской серии отражают состав метаморфического флюида.

По спектру CO<sub>2</sub> можно определить плотность углекислоты во включении. Рамановский спектр молекулярного CO<sub>2</sub> показывает две сильные полосы при 1285 и 1388 см<sup>-1</sup> и две слабые полосы ниже 1285 и выше 1388 см<sup>-1</sup>, так называемые горячие полосы («hot band»). Также в спектре наблюдается небольшой пик при 1370 см<sup>-1</sup>, относящийся к <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>. Две сильные полосы появляются из-за резонансного эффекта, предложенного Э. Ферми в 1931 г. для объяснения дублетной структуры в области симметричного валентного колебания CO<sub>2</sub>. Расстояние между дублетом Ферми ( $\Delta$ , в см<sup>-1</sup>) пропорционально плотности жидкости, чем больше это расстояние, тем больше плотность. Плотность CO<sub>2</sub> можно определить в диапазоне от 0.1 до 1.24 г / см<sup>3</sup> с точностью около 5 % [17].

#### Результаты минеральной термобарометрии

Для определения P-T условий метаморфизма ладожских сланцев из ставролитовой зоны методом мультиравновесной термобарометрии большинство расчетов было выполнено для парагенезиса Qtz + Pl + Bt + Grt + Ilm  $\pm$  Kfs  $\pm$  Rt, и только для образца из Центрального блока (Б-2011-239-2) в расчетах не участвовал гранат. В результате были установлены P-T условия образования ставролитсодержащих сланцев: для Западного блока T = 585–615°C, P = 3.7–5.2 кбар, для Центрального блока T = 645–650°C, P = 5.3–6.0 кбар, для Восточного блока T = 510–592°C, P = 3.7–6.5 кбар. Результаты представлены на рисунке 3 и в таблице 1. Химические составы использованных минералов приведены в таблице 2.



**Рис. 3.** ТWQ-диаграммы со сходящимися линиями минеральных реакций (система KCFMASTiH) из гранат-ставролит-биотитовых сланцев ставролитовой зоны. *a* – обр. Б-19-336 (Западный блок); *b* – обр. Б-2011-239-2 (Центральный блок); *c* – обр. Б-05-175 (Восточный блок).

[Fig. 3. TWQ diagrams with converging lines of mineral reactions (KCFMASTiH system) from garnet-staurolite-biotite schists of the staurolite zone. (a) – sample B-19-336 (Western Block); (b) – sample B-2011-239-2 (Central Block); (c) – sample B-05-175 (Eastern Block).]

**Табл. 1.** Результаты мультиравновесной минеральной термобарометрии для пород из ставролитовой зоны [**Table 1.** Results of multi-equilibrium mineral thermobarometry for the staurolite zone rocks]

Образец [Sample]	Блок зоны ставролита [Block of the staurolite zone]	Парагенезис [Paragenesis]	Р, кбар	T, ℃
Б-03-125	Западный [Western]	Qtz+St+Grt+Bt+Pl+Ms+Kfs	4.9	615
Б-19-336	Западный [Western]	Qtz+St+Grt+Bt+P1+Ms+I1m	4.5–5.3	585
Б-2011-239-2	Центральный [Central]	Qtz+St+Bt+Pl+Ms+Ilm	5.3-6.0	645-650
Б-05-175	Bосточный [Eastern]	Qtz+St+Grt+Bt+Pl+Ms+Kfs+Ilm +Rt	4.3	530-554
Б-05-177	Bосточный [Eastern]	Qtz+St+Grt+Bt+P1+Ms+I1m	3.7-5.5-6.5	510-557-592

## Результаты Рамановской спектроскопии флюидных включений

Для характеристики метаморфического флюида среднетемпературной зоны Северного Приладожья было проведено изучение флюидных включений в кварце из синметаморфических жил пород ладожской серии. Помимо состава флюида, который по данным изучения оптически видимых флюидных включений принимается за углекислотно-водный [12], важна плотность CO<sub>2</sub> во включениях, которая в свою очередь является зависимой функцией от P-T условий метаморфизма. Благодаря этому определение плотности CO<sub>2</sub> является важным независимым методом оценки P-T условий процесса захвата флюида.

				T <sup>5</sup> [Tab]	абл. 2. Co le 2. Comj	CTABЫ MH positions c	нералов і of mineral	из метапе. s from me	литов стан tapelites o	ponutor	ой зоны rolite zone					
Образец [Sample]	125	336	336	175	175	177	177	125	336	336	175	175	177	177	239-2	239-2
Минерал [Mineral]	Grt/23	Grt/5	Grt/68	Grt/11	Grt/82	Grt/2	Grt/39	Bt/29	Bt/39	Bt/55	Bt/19	Bt/78	Bt/77	Bt/82	Bt/33	Bt/44
SiO <sub>2</sub>	36.94	37.67	37.87	38.18	37.1	37.23	37.18	36.85	35.91	36.01	35.25	35.46	37.34	33.83	36.90	35.58
$TiO_2$	I	I	I	I	I	I	I	1.74	1.75	1.52	1.44	1.21	1.39	1.46	1.56	1.77
Al2O3	20.48	20.49	20.05	20.72	20.78	20.64	20.2	19.72	19.18	19.50	18.21	18.71	19.81	18.41	19.18	18.60
FeO	33.12	33.15	32.26	32.72	34.32	39.19	39.14	21.42	20.23	19.39	18.50	18.04	21.33	25.02	19.00	18.87
MgO	4.68	4.15	4.94	3.16	2.76	I	0.04	8.53	9.60	8.33	10.34	9.60	8.75	8.6	9.55	8.63
MnO	2.39	2.51	2.35	2.05	2.5	1.91	2.18	0.22	I	I	I	I	0.12	0.06	I	0.26
CaO	2.4	1.65	1.36	3.15	2.55	1.04	1.25	I	I	0.13	I	I	I	I	I	I
Na2O	I	I	I	I	I	I	I	0.05	I	0.15	0.23	0.18	0.16	I	I	0.19
$K_2O$	I	I	I	I	I	Ι	I	9.53	8.59	8.63	8.40	8.55	9.06	7.71	9.12	9.50
Cynma [Total]	100.01	99.62	98.83	99.98	100.01	100.01	66.66	96.86	95.26	93.66	92.37	91.75	97.96	95.09	95.31	93.40
Si <sup>4+</sup>	2.989	3.057	3.103	3.083	2.995	3.03	3.025	2.715	2.72	2.77	2.74	2.77	2.78	2.62	2.78	2.76
$T_{i}^{4+}$	Ι	I	I	I	I	I	I	0.1	0.10	0.09	0.08	0.07	0.08	0.09	0.09	0.10
A1 <sup>3+</sup>	1.953	1.96	1.936	1.972	1.977	1.98	1.937	1.77	1.71	1.77	1.67	1.72	1.74	1.68	1.70	1.70
Fe <sup>2+</sup>	2.172	2.25	2.211	2.21	2.285	2.668	2.648	1.364	1.28	1.25	1.20	1.18	1.33	1.30	1.20	1.22
$Fe^{3+}$	0.069	I	I	0.216	0.032	I	0.014	I	I	I	I	I	I	0.32	I	I
$\mathrm{Mn}^{2+}$	0.321	0.285	0.343	0.247	0.189	I	0.003	0.014	I	I	I	I	0.01	I	I	0.02
${ m Mg}^{2+}$	0.288	0.304	0.287	0.273	0.301	0.232	0.264	0.969	1.09	0.95	1.20	1.12	0.97	0.99	1.07	1.00
$Ca^{2+}$	0.208	0.143	0.119	8	0.221	0.091	0.109	I	I	0.01	I	I	I	I	I	I
$\mathrm{Na}^+$	I	I	I	I	I	I	I	0.007	I	0.02	0.03	0.03	0.02	I	I	0.03
$\mathbf{K}^+$	I	I	I	I	I	I	I	0.926	0.83	0.85	0.83	0.85	0.86	0.76	0.88	0.94
Cymma [Total]	8	8	8	8	8	8	8	7.87	7.74	7.70	7.77	7.74	7.79	7.76	7.72	7.77
Prp	10	10	10	75	7	8	6	I	I	I	I	I	I	I	I	-
Alm	73	76	75	7	71	89	88	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Sps	11	10	12	6	11	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Grs	7	5	4	11	11	8	4	I	I	I	I	I	I	I	I	-

Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2024, № 1, 74–88

Е.	Б.	Борисова,	Ш.	К.	Балтыбаев,	В.	Н.	Бочар	ров
					,				

е Табл. 2 Table 2]	239-2	Pl/31	58.90	I	26.06	I	I	I	8.34	7.16	I	100.85	2.61	I	1.36	I	I	Ι	0.40	0.62	I	5	39	61	0
олжени ontinued	177	Pl/74	66.26	I	21.99	I	I	I	2.9	9.58	0.02	100.8	2.91	I	1.14	I	I	I	0.14	0.82	0.001	5	14	86	0.14
Прод [С	177	Pl/58	65.18	I	22.07	Ι	I	I	3.38	9.03	0.08	66.66	2.89	I	1.15	Ι	I	Ι	0.16	0.78	0.005	5	17	82	1
	177	Pl/55	65.3	I	22.13	I	Ι	Ι	2.69	9.67	0.21	100	2.88	Ι	1.15	I	I	Ι	0.13	0.83	0.012	5	13	86	1
	175	Pl/79	58.45	I	26.26	Ι	I	Ι	8.21	6.87	I	100.00	2.62	I	1.39	Ι	I	Ι	0.39	09.0	I	5	40	60	0
	175	Pl/21	58.18	I	26.15	I	I	I	8.29	6.34	I	98.96	2.64	I	1.40	I	I	-	0.40	0.56	I	5	42	58	0
	336	P]/61	63.21	I	23.31	I	I	Ι	4.82	9.11	0	100.45	2.78	I	1.21	I	I	-	0.23	0.78	0	5	23	77	0
	336	Pl/11	64.13	I	23.52	I	I	-	4.60	8.91	0	101.16	2.81	I	1.22	Ι	I	-	0.22	0.76	0	5	22	78	0
	125	Pl/31	59.55	I	25.54	I	I	I	7.52	7.45	0.03	100.15	2.65	I	1.34	I	I	-	0.36	0.64	0.002	5	36	64	0
	239-2	Ms/58	46.99	0.50	35.92	1.20	0.05	0.7	I	0.38	10.34	96.08	3.09	0.02	2.73	0.07	I	0.07	I	0.05	0.87	6.95	I	I	I
	239-2	Ms/50	46.20	0.34	34.31	1.25	I	0.96	I	0.74	10.08	93.88	3.11	0.02	2.73	0.07	I	0.10	-	0.10	0.87	6.99	-	I	I
	177	Ms/89	46.72	0.31	35.94	0.74	0.05	0.37	I	1.51	8.92	94.56	3.10	0.02	2.81	0.04	I	0.04	-	0.19	0.75	6.95	-	I	I
	177	Ms/28	43.61	0.20	33.20	0.99	I	0.38	I	0.80	9.80	88.98	3.10	0.01	2.78	0.06	I	0.04	-	0.11	0.89	7.00	-	I	I
	175	Ms/75	48.15	0.43	37.24	0.84	0.09	0.75	I	1.03	9.23	97.76	3.09	0.02	2.81	0.05	I	0.07	-	0.13	0.75	6.93	-	I	I
	175	Ms/59	44.23	0.34	34.22	0.69	I	0.37	I	1.14	9.08	90.07	3.09	0.02	2.82	0.04	I	0.04	-	0.15	0.81	6.97	-	I	I
	336	Ms/36	44.50	0.65	35.04	0.87	0.04	0.30	I	1.24	9.26	91.90	3.05	0.03	2.83	0.05	I	0.03	-	0.17	0.81	6.98	-	I	I
	125	Ms/38	48.59	0.6	35.91	1.04	I	0.49	I	1.01	10.17	97.81	3.13	0.03	2.73	0.06	I	0.05	I	0.13	0.84	6.96	I	I	I
	Образец [Sample]	Минерал [Mineral]	SiO <sub>2</sub>	$TiO_2$	$Al_2O_3$	FeO	MnO	MgO	CaO	$Na_2O$	$K_2O$	Cymaa [Total]	Si <sup>4+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	$Al^{3+}$	$\mathrm{Fe}^{2+}$	$Mn^{2+}$	$\mathrm{Mg}^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Na^+$	$\mathbf{K}^+$	Cymma [Total]	An	Ab	Or

Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology. 2024, no. 1, 74-88

Были проанализированы 10 кварцевых пластинок из разных областей среднетемпературной ставролитовой зоны (рис. 1, сноски разных цветов показывают состав газовой части флюидных включений). Далее приведены описания составов включений для представительных образцов. Рамановские спектры газовой части включений, относительные концентрации газов в смесях и плотность углекислоты некоторых образцов показаны на рисунке 4.

Во включениях в образце из Центрального блока (Б-19-315) в составе газов преобладающую роль играет CO<sub>2</sub> 92–94 %, также имеются примеси азота 5–6 % и метана 1–1.5 %. В некоторых включениях была зафиксирована только H<sub>2</sub>O. Плотность CO<sub>2</sub> была определена в интервале 0.58–0.82 г/см<sup>3</sup>.

Состав газов во включениях в образце из Восточного блока (Б-05-177) практически полностью углекислотный СО<sub>2</sub> 98-100 % с небольшой примесью метана

0.3–2 %. Плотность CO<sub>2</sub> была определена равной 0.42 и 0.62 г/см<sup>3</sup>. Также было зафиксировано интересное трехфазное углекислотное включение: внутренняя область с плотностью CO<sub>2</sub> 0.27 г/см<sup>3</sup>, центральная область с более высокой плотностью CO<sub>2</sub> 0.67 г/см<sup>3</sup>, а во внешней области присутствуют растворенные в воде ионы HCO<sub>3</sub> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Помимо углекислотных был обнаружен ряд чисто метановых включений.

В нескольких образцах (напр., обр. Б-22-524) из Западного блока зафиксированы преимущественно азотные N<sub>2</sub> 68.5–84 % включения с CH<sub>4</sub> 11–26.5 % и небольшой примесью H<sub>2</sub> 5%. В других образцах (напр., обр. 505-1) из Западного блока газовая фаза состоит преимущественно из CO<sub>2</sub> 85–94 % с примесями N<sub>2</sub> 6–15 %. Во включениях данного образца плотность CO<sub>2</sub> понижена относительно включений из других частей ставролитовой зоны и оценивается в 0.29–  $0.44 \text{ г/см}^3$ .



**Рис. 4.** Рамановские спектры газовой части флюидных включений в кварце из синметаморфических жил ставролитовой зоны. [**Fig. 4.** Raman spectra of the gas part of fluid inclusions in quartz from synmetamorphic veins of the staurolite zone.]

### Определение флюидного давления

Ввиду того, что плотность CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>, где минимальное значение 0.44 г/см<sup>3</sup>, а максимальное – 0.82 г/см<sup>3</sup>. Принимая температуру метаморфизма среднетемпературной зоны зонально-метаморфизованного комплекса Северного Приладожья равной от 500°С до 600°С, можно заключить, что при полученных значениях плотности СО<sub>2</sub> флюидное давление соответствует интервалу 1–3 кбар. Приведенные значения давления мы принимаем как заниженные, т.к. по методам классической минеральной термобарометрии и по литературным данным

Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2024, № 1, 74–88

[12, 13] давления метаморфизма в изучаемом комплексе должны были быть выше - около 4-5 кбар. Причинами занижения значений давления могли послужить неучтенные компоненты, которые кроме СО2 могли быть в проанализированном флюидном включении. Например, если при образовании включения ранее также была захвачена вола, при ее присутствии плотность СО2 была бы выше, и, следовательно, были бы более высокие давления. Полярность, присущая молекулам воды, обеспечивает большую её диффузионную способность по сравнению с неполярными молекулами СО<sub>2</sub> [18], поэтому потенциально вода могла покинуть объем исследуемого включения. Более того, возможно, были проанализированы включения регрессивного этапа метаморфизма, который характеризуется пониженными Р-Т условиями.

## Изотопный возраст ставролитсодержащих минеральных парагенезисов по данным U-Pb датирования монацита

Монацит в метаморфических породах широко применяется в качестве минерала-хронометра для датирования процессов метаморфизма. Для установления времени формирования ставролитсодержащих минеральных парагенезисов было выполнено U-Pb (ID-TIMS, ИГГД РАН) датирование монацита из предварительно изученного нами минералого-петрологическими методами ставролитсодержащего сланца Северного Приладожья.

Для гранат-ставролитового гнейса (образец Б-03-126) получен конкордантный U-Pb возраст монацита 1787 ± 5 млн лет с вероятностью 0.18 при 95%-ном уровне значимости (рис. 5, табл. 3).



Рис. 5. Диаграмма с конкордией для изученных монацитов из метаморфических пород ставролитовой зоны Северного Приладожья. [Fig. 5. Concordia diagram for the studied monazites from metamorphic rocks of the staurolite zone of the Northern Ladoga region.]

**Табл. 3.** Результаты U-Pb изотопных исследований монацита (проба Б-03-126) [**Table 3.** U-Pb isotope studies of monazite (sample B-03-126)]

							Возраст	, млн лет [/	Age, Ma]	Конкордантый	
$\frac{\frac{206}{Pb^a}}{\frac{204}{Pb}}$	$\frac{\frac{207}{Pb^a}}{\frac{204}{Pb}}$	$\frac{\frac{208}{Pb}^{a}}{\frac{204}{Pb}}$	$\frac{207 \text{Pb}}{235 \text{U}}$	$\frac{206 \text{Pb}}{238 \text{U}}$	Rho	$rac{\mathrm{Th}^{\mathrm{b}}}{\mathrm{U}}$	206Pb 238U	$\frac{207 \text{Pb}}{235 \text{U}}$	$\frac{\frac{207}{Pb}}{\frac{206}{Pb}}$	возраст, млн лет [Concordant age, Ma]	CKBO/P
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

*Примечание:* <sup>а</sup> – изотопные отношения, скорректированные на фракционирование и лабораторное загрязнение Pb; <sup>b</sup> – Th/U отношение, рассчитанное по изотопному составу Pb минерала и его возрасту. *Мпz* – монацит. Разложение минералов и выделение Pb и U проводилось по методике Кроу [19]. 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% (2σ). Все расчеты проводились по программам Ладвига [20, 21].

[*Note*: <sup>a</sup> – isotope ratios corrected for fractionation and laboratory Pb contamination; <sup>b</sup> – Th/U ratio calculated from the Pb isotopic composition of the mineral and its age. *Mnz* – monazite. The decomposition of minerals and the isolation of Pb and U were carried out according to Crowe's method [19]. The level of laboratory contamination with Pb did not exceed 0.1 ng for monazite and 0.4 ng for sillimanite, and U – 0.01 ng. Isotopic measurements of Pb and U were performed on a MAT-261 mass spectrometer. Errors in measuring Pb/U isotope ratios – 0.5% ( $2\sigma$ ). All calculations were carried out using Ladwig's programs [20, 21].]

Таким образом, в результате датирования метаморфической породы из ставролитовой зоны Северного домена Приладожья выявлен возраст ~ 1.79 млрд лет. Эта оценка возраста согласуется с уже многочисленными геохронологическими данными, фиксирующими завершение орогенической стадии развития пород региона [3 и ссылки в ней].

#### Обсуждение результатов

Структурные особенности метаморфического комплекса Северного Приладожья в основном определяются наличием блоковых и складчатых форм в виде архейских окаймленных куполов и связанных с ними серий изоклинальных складок, накладывающихся как на породы межкупольного пространства – метатурбидиты ладожской серии и породы сортавальской серии, а также и на сами купола [11]. Складчатость наиболее явно проявлена в толщах пород ладожской серии, на территории установлены изоклинальные, опрокинутые, либо лежачие складки. Также выделяют более поздний этап деформации, в результате которого были сформированы простирающиеся в широтном и северозападном направлении складчатые структуры и сопряженные с ними зоны сдвиговых деформаций [11, 12].

Аналогичным образом, блоковое строение ставролитовой зоны Приладожья скорее всего обусловлено сдвиговыми деформациями, в результате которых, Центральный блок оказался сильно смещен к югу (рис. 1). Учитывая это, выявляемые различия в составах пород могут определяться различным эрозионным срезом и складчатостью, в результате которых на современной поверхности совмещены слои метатурбидитов из разных глубинных уровней (предположительная мощность ладожской серии до 3 км). Таким образом, фиксируемые более высокие Р-Т параметры в Центральном блоке могут указывать на больший эрозионный срез пород этого блока и, соответственно, вскрытие при этом нижележащих более высокотемпературных и высокобарических пород.

Полученные данные указывают не только на то, что минералообразование в пределах разных блоков определялось разным Р-Т режимом кристаллизации ставролитсодержащих пород, а также и специфическим составом флюидов в некоторых блоках.

В природе широким распространением пользуются Fe-Mg ставролиты, что определяется соответствующим широким Р-Т полем его стабильности [22]. Но устойчивость ставролита зависит не только от его катионного состава, но и от наличия и, в частности, ОН-, Н<sup>+</sup> групп в нем [23, 24]. Сложная зависимость содержания H<sup>+</sup> от величины давления и температуры отмечается для Fe-ставролитов [25], например, с ростом давления содержание водорода растет от 2.8 и > 4.6 ф.е., а температура обратно коррелирует с этим показателем. В этой работе также делается вывод о том, что расхождения Р-Т топологии реакций со ставролитами по экспериментальным и природным данным нужно объяснять разным содержанием H<sup>+</sup> в ставролитах. Эти и подобные данные говорят о важности учета флюидного режима ставролитового минералообразования при метаморфизме пород.

Состав газовой части флюидных включений в синметаморфических кварцевых жилах из пород ставролитовой зоны Приладожья преимущественно углекислотный и метановый, в Восточном блоке часто встречается азот с примесями метана и водорода. Значительную часть флюидной фазы включений (до 0.6 мольной доли) занимает H<sub>2</sub>O, наличие которой выявляется криометрическими и термометрическими методами [11].

Во включениях из пород ставролитовой зоны все значения плотности CO<sub>2</sub> и оценки по ним давления метаморфизма (P = 1-3 кбар) пород оказались заниженными по сравнению с данными по классической термобарометрии (P = 4-5 кбар). Наиболее вероятное объяснение этому, что кварцевые жилы (или включения в них) возникли на поздних регрессивных этапах метаморфизма пород ставролитовой зоны. Нельзя также исключить занижение плотности CO<sub>2</sub> в флюидных включениях за счет потери воды их них благодаря большей диффузионной способности полярных молекул H<sub>2</sub>O [18].

Влияние содержания воды в системе на устойчивость ставролита рассмотрено в работе [26], в которой путем экспериментального плавления метапелитов показано стабильное появление ставролита при T = 650–775°C, P = 6–14 кбар и 10 вес. % H<sub>2</sub>O. При отсутствии воды (T = 700–850°C, P = 4–10 кбар) ставролит появлялся спорадически. Этот ввод ставит под сомнение предложение, высказанное ранее [27, 28] о том, что из парагенезиса St + Ms + Qtz в сухих условиях продуцируется мигматитовый расплав. Такие данные не противоречат природным наблюдениям за верхней температурной границей ставролита в метаморфическом комплексе Северного Приладожья: ставролитовая изограда находится ниже температурной изограды зоны развития мигматитов.

Результаты термодинамического моделирования показывают, что соотношение  $H_2O$ - $CO_2$  в метаморфическом флюиде заметно влияет на положение многих метаморфических реакций, в том числе ставролитобразующих. При повышении доли  $CO_2$  во флюиде реакции смещаются в сторону более низких температур и давлений [29]. Так, при чистом водном флюиде, температурный интервал стабильности ставролита T = 550-650°C, тогда как при снижении доли  $H_2O$  до 0.2 он снижается до 450–530°C, что примерно на 100°C ниже. Поскольку наряду с  $H_2O$ - $CO_2$  в реальном флюиде встречаются примеси азота, метана, растворенных солей, они также должны учитываться как компоненты, снижающие активность воды во флюиде и, соответственно, влияющие на поле устойчивости ставролита.

Для любых оценок условий и уровня метаморфизма важное значение имеет химический состав протолитов метаморфических пород, а также степень сохранности этих составов при наложенном метаморфизме. Результаты анализа области устойчивости ставролитовых парагенезисов для широкого диапазона состава метапелитов [30] показали, что для образования ставролита помимо необходимых P-T условий требуется определенный химический состав протолита.

Для ладожских гнейсов и сланцев изучалось влияние уровня метаморфизма на исходный химический состав дометаморфических пород [31, 32]. Было установлено, что породы ладожской серии во всех зонах метаморфизма имеют схожие химические составы по содержанию петрогенных элементов в них. Это интерпретируется как отражение изохимического характера метаморфизма в отношении главных химических компонентов [31].

Зонально-метаморфические комплексы, где есть зона ставролита, распространены по всему миру. Образование ставролитсодержащих парагенезисов обычно соответствуют оценкам пикового метаморфизма. Ставролит характерен для метапелитов, образовавшихся в результате среднетемпературного метаморфизма средних и высоких давлений. Например, для ставролитовых сланцев пояса Табо Восточно-Африканского орогена (St + Grt + Bt  $\pm$  Ms + Pl + Qtz) пиковый метаморфизм определяется условиями:  $T \approx 590-640^{\circ}$ С и P =5-6 кбар [33]. Для ставролитосодержащих метапелитов восточного Далрадиана в Шотландии (St + Grt + Bt + Ms + Pl + Qtz) установлены T = 540–580°C, P = 8–11 кбар. [34]. Пиковые условия метаморфизма ставролитовых сланцев метаморфического пояса Южных Аппалачей определяются как 600°С, 6-8 кбар [35]. Для метапелитов толщи Торрокс пояса Бетик-Риф (Южная Испания) (St + Bt + Grt + Als  $\pm$  Crd) пиковые условия метаморфизма определяются T = 600°C, P = 6-8 кбар [36]. Метапелиты комплекса Вутай Северо-Китайского орогена (Grt, St, Bt, Fib, Pl, Qtz) образовались при P = 3-7 кбар и T = 570-630°С [37]. Для минеральных парагенезисов ставролитовой зоны среднетемпературных метапелитов воронцовской серии Воронежского кримассива (St+Bt+Ms±And±Chl+Qtz, сталлического St+Grt+Bt+Qtz и St+Grt+Bt+Ms+Pl+Qtz) условия проградного метаморфизма оцениваются  $T = 480-520^{\circ}C$ , P = 3.0-3.2 кбар [38]. Авторы отмечают, что при переходе от ставролитовой зоны к ставролит-силлиманитовой состав ставролитов резко меняется в сторону железистых конечных членов, при дальнейшем повышении температуры преобладают реакции прогрессивного разложения ставролита за счет пары Grt+Sill, наоборот, сопровождающиеся уменьшением железистости ставролита. В работе [39] рассматриваются характеристики палеопротерозойского метаморфизма архейских пород в северо-восточной Финляндии, включая ставролитсодержащие метаосадочные гнейсы (St + Ky + Grt + Bt + Pl + Qtz). Включения граната в некоторых зернах ставролита позволяют предположить, что ставролит в этих случаях был образован в результате реакции дегидратации  $Grt + Chl + Ms = St + Bt + H_2O$ . Условия образования ставролитсодержащего парагенезиса оцениваются: Т = 540-550°С, Р = 6 кбар.

Приведенные примеры с оценкой P-T условий образования ставролитовых парагенезисов согласуются с оценками для метапелитов Северного Приладожья, полученными в данной работе.

#### Выводы

В Северном Приладожье в пределах ставролитовой зоны можно выделить три блока развития ставролитсодержащих пород: Западный, Центральный и Восточный, отражающие латеральную неоднородность указанной зоны. По результатам мультиравновесной термобарометрии установлены Р-Т условия образования ставролитсодержащих сланцев: для Западного блока: T = 585– 615°C, P = 3.7–5.2 кбар, для Центрального блока: T = 645–650°C, P = 5.3–6.0 кбар, для Восточного блока: T = 510–592°C, P = 3.7–6.5 кбар.

Время формирование ставролитсодержащих минеральных парагенезисов Северного Приладожья оценивается по возрасту монацита как ~ 1.79 млрд лет, что отвечает завершающим стадиям свекофеннской орогении.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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. Vol. 19. P. 33–58.

2. Алексеев И. А., Амантов А. В., Амантова М. Г., Бабичев А. В., Балтыбаев Ш. К., Бугаенко И. В. Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и минерагения). Отв. ред. Н. В. Шаров, Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2020. 435 с.

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

4. Судовиков Н. Г., Глебовицкий В. А., Петров В. П., Сергеев А. С., Харитонов А. Л. Геологическое развитие глубинных зон подвижных поясов (Северное Приладожье). М.: Издво АН СССР, 1970. 228 с.

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

6. Нагайцев Ю. В. К характеристике зональности метаморфизма ладожской формации. Л.: Вестн. ЛГУ. Вып. 3. № 18. 1965.

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

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

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

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

11. Балтыбаев Ш. К., Глебовицкий В. А., Козырева И.В., Конопелько Д.Л., Левченков О.А., Седова И.С., Шульдинер В.И. Геология и петрология свекофеннид Приладожья. СПб: СПбГУ, 2000. 198 с.

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

13. Berman R. G. WinTWQ (version 2.3): A software package for performing internally-consistent thermobarometric calculations // *Geol. Surv. Canada*. Open File 5462 (revised). 2007.

14. Доливо-Добровольский Д. В. О комбинационном подходе в геотермобарометрии. [Электронный ресурс]: dimadd.ru: личный сайт, 2006. URL:http://www.dimadd.ru/ru/Programs/o-kombinacionnompodhode-v-geotermobarometrii (датаобращения 01.02.2024)

15. Berman R. G. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications // *Can. Mineral.* 1991. Vol. 29. No. 4. P. 833–855.

16. Raman C. V., Krishnan K. S. The optical analog of the Compton effect // *Nature*. 1928. Vol. 121. 711 p.

17. Frezzotti M. L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *Journal of Geochemical Exploration*. 2012. Vol. 112. P. 1–20.

18. Рёддер Э. Флюидные включения в минералах. Том 1. Москва: Мир, 1987. 560 с.

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. Vol. 46. P. 637–649.
 Ludwig K. R. Isoplot/Ex: A geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Version 2.05. Berkeley Geochronology Center, Special Publication. 1999. Vol. 1a. 49 p.

21. Ludwig K. R. Isoplot/Ex rev. 2.49. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Special Publication. 2001. No. 1a. 55 p.

22. Schreyer W., Horrocks P. C., Abraham K. High-magnesium staurolite in a sapphirine-garnet rock from the Limpopo Belt, Southern Africa // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1984. Vol. 86. P. 200–207.

23. Donnay J. D. H., Gabrielle D. The staurolite story // *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*. 1983. Vol. 31. No. 1–2. P. 1–15.

24. Grevel K.-D., Navrotsky A., Fockenberg T., Majzlan J. The enthalpy of formation and internally consistent thermodynamic data of Mg-staurolite // *American Mineralogist*. 2002. Vol. 87. No. 2. P. 397–404.

25. Holdaway M. J., Mukhopadhyay B. Thermodynamic Properties of Stoichiometric Staurolites  $H_2Fe_4Al_{18}Si_8O_{48}$  and  $H_6Fe_2Al_{18}Si_8O_{48}$  // *American Mineralogist*. 1995. Vol. 80. P. 520–533.

26. García-Casco A., Haissen F., Castro A., El-Hmidi H., Torres-Roldán R. L., Millán G. Synthesis of Staurolite in Melting Experiments of a Natural Metapelite: Consequences for the Phase Relations in Low-Temperature Pelitic Migmatites // Journal of Petrology. 2003. Vol. 44. No. 10. P. 1727–1757.

27. Thompson A. B., Connolly J. A. D. Melting of the Continental-Crust: Some Thermal and Petrological Constraints on Anatexis in Continental Collision Zones and Other Tectonic Settings // Journal of Geophysical Research. 1995. Vol. 100. P. 15565– 15579.

28. Spear F. S., Kohn M. J., Cheney J. T. P-T paths from anatectic pelites // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1999. Vol. 134. P. 17–32.

29. Борисова Е. Б., Балтыбаев Ш. К., Бочаров В. Н. Об устойчивости ставролита при изменении соотношения H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> во флюиде: термодинамический анализ минеральных парагенезисов. Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН, 2021. № 18. С. 69–73. https://doi.org/10.31241/FNS.2021.18.012

30. Борисова Е. Б., Балтыбаев Ш. К. Петрохимические критерии появления ставролита в метапелитах при среднетемпературном метаморфизме низких и средних давлений // Петрология. 2021. Т. 29. № 4. С. 1–16. DOI: 10.31857/S0869590321040026

31. 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.

32. 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. 33. 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 // *J. African Earth Sci.* 2004. Vol. 38. P. 59–78.

34. Baltatzis E. Staurolite–Forming Reactions in the Eastern Dalradian Rocks of Scotland // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1979. Vol. 69. P. 193–200.

35. Corrie S. L., Kohn M. J. Trace–element distributions in silicates during prograde metamorphic reactions: implications for monazite formation // *J. Metamorph. Geol.* 2008. Vol. 26. P. 451–464.

36. 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 // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1999. Vol. 136. P. 131–153. 37. Liu Jia–Hui., Zhang Qian W. L., Li Zhen M. G., Zhang Hui C. G., Chen Yi-Chao, Wu Chun-Ming. Metamorphic evolution and U-Pb geochronology of metapelite, northeastern Wutai Complex: Implications for Paleoproterozoic tectonic evolution of the Trans–North China Orogen // *Precamb. Res.* 2020. Vol. 350. P. 1–13.

38. Савко К. А. Зональность минералов и прогрессивные метаморфические реакции в среднетемпературных метапелитах воронцовской серии (Воронежский кристаллический массив)// Изв. АН СССР, сер. Геология. 1990. № 11. С. 79–87. 39. Hölttä P., Kivisaari T., Huhma H., Rollinson G., Kurhila M., Butcher A.R. Paleoproterozoic Metamorphism of the Archean Tuntsa Suite, Northern Fennoscandian Shield // Minerals. 2020. Vol. 10. P. 1034. doi:10.3390/min10111034

# PETROLOGY, VOLCANOLOGY, GEOCHEMISTRY

UDC 551.72+551.21 (470.22) DOI: https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2024/1/74-88 Received: 01.02.2024 Accepted: 29.02.2024 Published online: 29.03.2024 ISSN 1609-0691

# P-T conditions, fluid evolution, and time of formation of staurolite-containing parageneses in the rocks of the metamorphic complex of the Northern Ladoga region

©2024 E. B. Borisova<sup>1, 2</sup> , Sh. K. Baltybaev<sup>1, 2</sup>, V. N. Bocharov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, emb. Makarova, 2, 199034, St. Petersburg, Russian Federation <sup>2</sup>St. Petersburg State University, Institute of Geosciences, Universitetskaya embankment, 7, 199034 St. Petersburg,

## Abstract

*Introduction:* This paper presents the results of a study of the staurolite-bearing rocks of the Northern Ladoga metamorphic complex, including P-T conditions and fluid regime features of their formation, supplemented by data on the age of metamorphism of these rocks using the U-Pb isotope dating method of monazite.

*Methods:* The work used multi-equilibrium mineral geothermobarometry of rocks (winTWQ), Raman spectrometry of fluid inclusions from synmetamorphic quartz veins, U-Pb (ID-TIMS) dating of monazite from staurolite-bearing rocks.

*Results and discussion*: Within the staurolite zone of the Northern Ladoga region, three blocks (subzones) are distinguished, which differ in the P-T conditions of rock formation: Western block:  $T = 585-615^{\circ}C$ , P = 3.7-5.2 kbar, Central:  $T = 645-650^{\circ}C$ , P = 5.3-6.0 kbar and Eastern:  $T = 510-592^{\circ}C$ , P = 3.7-6.5 kbar. The composition of the gas part of fluid inclusions in symmetamorphic quartz veins of the staurolite zone is determined mainly by CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. In the Eastern block the composition often contains the gas phase N<sub>2</sub> with impurities CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>. The density of CO<sub>2</sub> fluid inclusions (0.58-0.82 g/cm3) and estimates of metamorphic pressure from them (1–3 kbar) are lower than those obtained from thermobarometric data of rocks (4–6 kbar). The U-Pb age of monazite from staurolite-bearing schists is 1787 ± 5 Ma.

*Conclusion*: The revealed P-T parameters of rock metamorphism in different parts of the staurolite zone of the Northern Ladoga region and the fluid composition features in them reflect lateral heterogeneity: higher P-T parameters were recorded for the rocks of the Central block, which may indicate a greater erosion of this block with the opening of underlying more high-temperature and high-pressure rocks. The composition of fluid inclusions in quartz veins reflects the specific fluid regime at the late regressive stages of rock metamorphism. The time of staurolite parageneses formation ( $\sim 1.79$  Ga) corresponds to the stage of completion of orogenic events in the region.

Keywords: staurolite, paragenesis, fluid regime, metamorphism

*Funding:* The study was supported by the State budget theme of the Institute of Precambrian Geology and Geochronology of the Russian Academy of Sciences No. FMUW-2022-0002. Spectroscopic studies were carried out as part of the research work of SPBU № 116234388.

For citation: Borisova E. B., Baltybaev Sh. K., Bocharov V. N. P-T conditions, fluid evolution, and time of formation of staurolite-containing parageneses in the rocks of the metamorphic complex of the Northern

The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

Evgenia B. Borisova, e-mail: jenyaborisova98@gmail.com

Ladoga region // Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya – Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology, 2023, no. 4, pp. 74–88. DOI: https://doi.org/10.17308/ge-ology/1609-0691/2023/4/74–88

*Conflict of interests:* The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

#### REFERENCES

1. 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, vol. 19, pp. 33–58.

2. Alekseev I. A., Amantov A. V., Amantova M. G., Babichev A. V., Baltybaev Sh. K., Bugaenko I. V. *Ladozhskaya proterozo-iskaya struktura (geologiya, glubinnoe stroenie i minerageniya)* [Proterozoic Ladoga structure (geology, deep structure and mineral genesis)]. Ed. Sharov N. V. Publisher Karelian Research Centre of the RAS publ., 2020, 435 p. (In Russ.)

3. Sudovikov N. G. *Tektonika, metamorfizm, migmatizaciya i granitizaciya porod ladozhskoj formacii* [Tectonics, metamorphism, migmatization and granitization of rocks of the Ladoga formation]. Trudy LAGED AS USSR publ., 1954, 198 p. (In Russ.)

4. Sudovikov N. G., Glebovickij V. A., Petrov V. P., Sergeev A. S., Haritonov A. L. *Geologicheskoe razvitie glubinnyh zon podvizhnyh poyasov (Severnoe Priladozh'e)* [Geological development of deep zones of mobile belts (Northern Ladoga region)]. Moscow, AS USSR publ., 1970, 228 p. (In Russ.)

5. Kicul V. I. *Petrologiya karbonatnyh porod ladozhskoj formacii* [Petrology of carbonate rocks of the Ladoga formation]. Moscow, AS USSR publ., 1963, 171 p. (In Russ.)

6. Nagajcev Yu. V. K harakteristike zonal'nosti metamorfizma ladozhskoj formacii [To characterize the zonality of metamorphism of the Ladoga formation]. *Vestnik Leningradskogo gosudarstvennogo universiteta – Proceedings of Leningrad State University*, Leningrad publ., 1965, vol. 3, no. 18 (In Russ.)

7. Nagajcev Yu. V. *Petrologiya metamorficheskih porod ladozhskogo i belomorskogo kompleksov* [Petrology of metamorphic rocks of the Ladoga and White Sea complexes]. Leningrad, LSU publ., 1974, 160 p. (In Russ.)

8. Predovskij A. A., Petrov V. P., Belyaev O. A. *Geohimiya rudnyh elementov metamorficheskih serij dokembriya (na primere Severnogo Priladozh'ya)* [Geochemistry of ore elements of Precambrian metamorphic series (on the example of the Northern Ladoga region)]. Leningrad, Nauka publ., 1967, 139 p. (In Russ.)

9. Velikoslavinskij D. S. *Metamorficheskie zony v Severnom Priladozh'e i ocenka temperatur metamorfizma kianitovogo i andaluzitovogo tipov regional'nogo metamorfizma* [Metamorphic zones in the Northern Ladoga region and assessment of the temperatures of metamorphism of kyanite and andalusite types of regional metamorphism] Metamorficheskie poyasa SSSR [Metamorphic belts of the USSR]. Leningrad, Nauka publ., 1971, pp. 61–70. (In Russ.)

10. Velikoslavinskij D. A. *Sravnitel'naya harakteristika regional'nogo metamorfizma umerennyh i nizkih davlenij* [Comparative characteristics of regional metamorphism of moderate and low pressures]. Leningrad, Nauka publ., 1972, 190 p. (In Russ.)

11. Baltybaev Sh. K., Glebovickij V. A., Kozyreva I. V., Konopelko D.L., Levchenkov O. A., Sedova I. S., Shuldiner V. I. *Geologiya i petrologiya svekofennid Priladozh'ya* [Geology and petrology of svecofennids of the Ladoga region]. Saint Petersburg, Saint Petersburg State University publ., 2000, 198 p. (In Russ.)

12. Baltybaev Sh. K., Levchenkov O. A., Levskij L. K. Svekofennskij poyas Fennoskandii: prostranstvenno-vremennaya korrelyaciya ranneproterozojskih endogennyh processov

[Svecofennian belt of Fennoscandia: spatiotemporal correlation of Early Proterozoic endogenous processes]. Saint Petersburg, Nauka publ., 2009, 328 p. (In Russ.)

13. Berman R. G. WinTWQ (version 2.3): A software package for performing internally-consistent thermobarometric calculations. *Geol. Surv. Canada*. Open File 5462 (revised), 2007.

14. Dolivo-Dobrovol'skij D. V. O kombinacionnom podhode v geotermobarometrii [On the combination approach in geothermobarometry]. 2006. Available at: http://www.dimadd.ru/ru/Programs/o-kombinacionnom-podhode-v-geotermobarometrii (accessed 1st February 2024)

15. Berman R. G. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Can. Mineral.*, 1991, vol. 29, no. 4, pp. 833–855.

16. Raman C. V., Krishnan K. S. The optical analog of the Compton effect. *Nature*, 1928, vol. 121, 711 p.

17. Frezzotti M. L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, vol. 112, pp. 1–20.

18. Rödder E. *Flyuidnye vklyucheniya v mineralah. Tom 1* [Fluid inclusions in minerals. Volume 1]. Moscow, Mir publ., 1987, 560 p. (In Russ.)

19. 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, vol. 46, pp. 637–649. 20. Ludwig K. R. Isoplot/Ex: A geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Version 2.05. Vol. 1a. *Berkeley Geochronology Center, Special Publication*, 1999, 49 p.

21. Ludwig K. R. Isoplot/Ex rev. 2.49. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center, Special Publication*, 2001, no. 1a., 55 p.

22. Schreyer W., Horrocks P.C., Abraham K. High-magnesium staurolite in a sapphirine-garnet rock from the Limpopo Belt, Southern Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1984, vol. 86, pp. 200–207.

23. Donnay J. D. H., Gabrielle D. The staurolite story. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 1983, vol. 31, no. 1–2, pp. 1–15.

24. Grevel K.-D., Navrotsky A., Fockenberg T., Majzlan J. The enthalpy of formation and internally consistent thermodynamic data of Mg-staurolite. *American Mineralogist*, 2002, vol. 87, no. 2, pp. 397–404.

25. Holdaway M. J., Mukhopadhyay B. Thermodynamic Properties of Stoichiometric Staurolites H<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Al<sub>18</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>48</sub> and H<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>Al<sub>18</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>48</sub>. *American Mineralogist*, 1995, vol. 80, pp. 520–533.

26. García-Casco A., Haissen F., Castro A., El-Hmidi H., Torres-Roldán R.L., Millán G. Synthesis of Staurolite in Melting Experiments of a Natural Metapelite: Consequences for the Phase Relations in Low-Temperature Pelitic Migmatites. *Journal of Petrology*, 2003, vol. 44, no. 10, pp. 1727–1757.

27. Thompson A. B., Connolly J. A. D. Melting of the Continental-Crust: Some Thermal and Petrological Constraints on Anatexis in Continental Collision Zones and Other Tectonic Settings. *Journal of Geophysical Research*, 1995, vol. 100, pp. 15565– 15579.

Spear F. S., Kohn M. J., Cheney J. T. P-T paths from anatectic pelites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1999, vol. 134, pp. 17–32.
 Borisova E. B., Baltybaev Sh. K., Bocharov V. N. Ob

ustojchivosti stavrolita pri izmenenii sootnosheniya H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> vo flyuide: termodinamicheskij analiz mineral'nyh paragenezisov [On the stability of staurolite when the H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> ratio in the fluid changes: thermodynamic analysis of mineral parageneses]. *Trudy Fersmanovskoj nauchnoj sessii GI KNC RAN* [Proceedings of the Fersman scientific session of the Geological Institute of the KSC RAS]. 2021, vol. 18, pp. 69–73 (In Russ.) DOI: 10.31241/FNS.2021.18.012

30. Borisova E. B., Baltybaev Sh. K. Petrochemical Criteria of Staurolite Stability in Metapelites at Medium-Temperature Lowand Medium-Pressure Metamorphism. *Petrology*, 2021, vol. 29, no. 4, p. 336–350. DOI: 10.1134/S0869591121040020

31. Lobach-Zhuchenko S. B., Chekulaev V. P., Afanas'eva L. I. Himicheskij sostav Ladozhskoj formacii Baltijskogo shchita i vopros o balanse veshchestva pri metamorfizme i ul'trametamorfizme [Chemical composition of the Ladoga formation of the Baltic shield and the question of the balance of matter during metamorphism and ultrametamorphism]. *Geohimiya – Geochemistry*, 1972, no. 3, pp. 355–362 (In Russ.)

32. Ronov A. B., Migdisov A. A., Lobach-Zhuchenko S. B. Problemy evolyucii himicheskogo sostava osadochnyh porod i regional'nyj metamorfizm [Problems of evolution of the chemical composition of sedimentary rocks and regional metamorphism]. *Geohimiya* – *Geochemistry*, 1977, no. 2, pp. 163–186 (In Russ.)

33. 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. *J. African Earth Sci.*, 2004, vol. 38, pp. 59–78.

34. Baltatzis E. Staurolite–Forming Reactions in the Eastern Dalradian Rocks of Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1979, vol. 69, pp. 193–200.

35. Corrie S. L., Kohn M. J. Trace–element distributions in silicates during prograde metamorphic reactions: implications for monazite formation. *J. Metamorph. Geol.*, 2008, vol. 26, pp. 451–464.

36. 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. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1999, vol. 136, pp. 131–153. 37. Liu Jia–Hui., Zhang Qian W. L., Li Zhen M. G., Zhang Hui C. G., Chen Yi-Chao, Wu Chun-Ming. Metamorphic evolution and U-Pb geochronology of metapelite, northeastern Wutai Complex: Implications for Paleoproterozoic tectonic evolution of the Trans–North China Orogen. *Precamb. Res.*, 2020, vol. 350, pp. 1–13.

38. Savko K.A. Zonal'nost' mineralov i progressivnye metamorficheskie reakcii v srednetemperaturnyh metapelitah voroncovskoj serii (Voronezhskij kristallicheskij massiv) [Zoning of minerals and progressive metamorphic reactions in medium-temperature metapelites of the Vorontsov series (Voronezh crystalline massif)]. *Izv. AN SSSR, ser. Geologija – Izv. USSR Academy* of Sciences, 1990, no. 11, pp. 79–87. (In Russ.)

39. Hölttä P., Kivisaari T., Huhma H., Rollinson G., Kurhila M., Butcher A. R. Paleoproterozoic Metamorphism of the Archean Tuntsa Suite, Northern Fennoscandian Shield. *Minerals*, 2020, vol. 10, 1034 p. DOI:10.3390/min10111034

Борисова Евгения Борисовна, м.н.с. лаб. петро- и рудогенеза, Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, аспирант кафедры Петрографии Института Наук о Земле, Санкт-Петербургский Государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: jenyaborisova98@gmail.com; ORCID 0000-0002-9774-502X

Балтыбаев Шаукет Каимович, д.г.-м.н., профессор, Институт Наук о Земле, Санкт-Петербургский Государственный университет, зав. лаб. петро- и рудогенеза, Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: shauket@mail.ru; ORCID 0000-0002-6484-2042

Бочаров Владимир Николаевич, специалист РЦ Геомодель Научный парк, Санкт-Петербургский Государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: w.bocharow@spbu.ru: ORCID 0000-0002-8233-9635

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

*Evgenia B. Borisova*, Research fellow in laboratory petro- and oregenesis of Institute of Precambrian Geology and Geochronology Russian Academy of Sciences, Graduate Student of Institute of Earth sciences of St. Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russian Federation; e-mail: jenyabor-isova98@gmail.com; ORCID 0000-0002-9774-502X

*Shauket K. Baltybaev*, Dr. habil. in Geol.-Min., Professor of Institute of Earth sciences of St. Petersburg State University, Chief of laboratory petro- and oregenesis of Institute of Precambrian Geology and Geochronology Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russian Federation; e-mail: shauket@mail.ru; ORCID 0000-0002-6484-2042

*Vladimir N. Bocharov*, specialist of Resource Center of Scientific Park, St. Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russian Federation; e-mail: w.bocharow@spbu.ru; ORCID 0000-0002-8233-9635

Authors have read and approved the final manuscript.