

УДК 549.623.7/8(477.82)

**МІНЕРАЛЬНИЙ СКЛАД ТА ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ
СМЕКТИТ-ХЛОРИТОВИХ АГРЕГАТІВ
У МИГДАЛИНАХ ВЕНДСЬКИХ БАЗАЛЬТІВ ВОЛИНИ**

О. Цільмак, Л. Скакун

*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Лавові потоки базальтів волинської серії зазнали постмагматичних гідротермальних змін. Ці зміни виявляються, передусім, у заміщенні найбільш нестійких компонентів породи (вулканічне скло, палагоніт) глинистими мінералами (хлорити, смектити), цеолітами, самородною міддю, кальцитом, кварцом. Рентгенометричними, електроннографічними та оптичними дослідженнями з'ясовано, що мінеральний склад глин є неоднорідним, однак переважно він відповідає змішаношаруватим смектит-хлоритовим агрегатам. Переходи між цими мінералами та їхнє кількісне співвідношення в мигдалинах не завжди є сталим, воно може змінюватись як у розрізі, так і в кожній окремо взятій мигдалині. Дослідження засвідчують, що хлорит заміщує смектит, причому перекристалізація може відбуватися від периферії до центру мигдалини та в зворотному напрямі залежно від характеру флюїодинамічних умов.

Ключові слова: палагоніт, смектит-хлоритові агрегати, змішаношаруваті силікати, мигдалини, базальти, Волинь.

Вендські трапові базальти Волині є унікальним геологічним утворенням на території України з погляду формування та завдяки зруденінню самородної міді, що в них міститься. Проблемою формування цього зруденіння є парадоксальна ситуація, коли тонкі вкраплення самородної міді тяжіють до масивних або смугастих палагонітованих базальтів, у яких головні мінерали – плагіоклаз, піроксен і магнетит – не виявляють видимих гідротермальних змін. Поряд з цим мигдалини і тріщини, виповнені палагонітом, мають широкі варіації гідротермальних змін (цеолітизація, розвиток халцедону, хлоритів). Поширення цих змін у вулканогенній товщі дуже нерівномірне і залежить від багатьох чинників, а саме: від температури флюїду, активності певних компонентів, ступеня віддаленості від джерел води й тепла, проникності середовища. Проникність, а відповідно, і швидкість фільтрації флюїду, підпорядковані структурно-петрографічним характеристикам порід. На підставі фактичного матеріалу, отриманого під час буріння картувальних і розшукових свердловин, виявлено мінералогічну зональність гідротермальних новоутворень [10], згідно з якою туфити та лавобрекчії, які розділяють лавові потоки, найбільш хлоритизовані, цеолітовані та гематитизовані. В базальтових потоках від підшови та покрівлі до центра потоку формується зональність типу анальцим → анальцим+хлорит → морденіт+халцедон+смектити. З останньою зоною збігається зона мінералізації самородної міді. Зональність фіксована за характером виповнення мигдалини і

тріщин, первинно порожніх (тільки в межах анальцимової зони) або ж виповнених палагонітом.

Детальне вивчення перетворень у палагонітових агрегатах може дати важливу інформацію щодо фізико-хімічних параметрів, кінетики та динаміки формування анальцим+хлоритової та морденіт+халцедон+сметитової (+Cu) зон мінералогічної зональності. Останнім часом актуальним є використання сметит-хлоритових переходів як геотермометрів [16].

Геологічна позиція району досліджень. Комплекс вулканогенних порід волинської серії є результатом пізньодокембрійської тектонічної активізації західної окраїни Східноєвропейської платформи. Вулканічні породи виходять на поверхню або розкриті свердловинами на території Східної Польщі, Південної Білорусі та простягаються широкою смугою через Західну Україну аж до Молдови.

Стратиграфічно вулканіти волинської серії залягають на відкладах поліської серії (середній і верхній рифей), яка представлена, головню, пісковиками, рідше аргілітами й алевролітами. Порооди власне волинської серії так чи інакше пов'язані з вулканізмом. Це базальти та лавобрекчії заболотівської, туфи і туфобрекчії бабинської та лаво-, туфоконгломерати і брекчії ратненської світ. Перекрита волинська серія вендськими вулканокластичними породами, що утворюють могилів-подільську одиницю. Отже, стратиграфічне положення волинської серії свідчить про нижньовендський вік її утворення. Абсолютний вік визначений у межах 625–590, тоді як перекривних осадових порід за К-Аг методом – 591–546 млн. років, неопротерозой III (NPR_3) [15].

Ефузивні породи поширені не суцільно, а утворюють низку окремих ділянок. На цих ділянках базальти залягають головню у вигляді декількох покривів, які чергуються з туфами та туфо- і лавобрекчіями. Потужність покривів змінюється від перших до десятків метрів.

Петрографічні дослідження довели, що базальти – це щільні дрібно- до тонкозернистих породи. Колір їх переважно темно-сірий до чорного, іноді з бурватим і зеленкувато-синім відтінком. Структура, здебільшого, афірова, текстура основної маси – смугаста, іноді плямиста. За текстурними особливостями базальти поділяють на породи масивної та мигдалекам'яної текстур. Ці текстурно-структурні особливості можуть дещо змінюватись у межах покривів. За геохімічними особливостями породи мають базальтово-андезитовий склад, їхній нормативний CIPW-склад відповідає кварцовому толеїту [15].

Сметит-хлоритові агрегати як продукт перетворення палагоніту. У петрографічному описі базальтів волинської серії часто згадано палагоніт, представлений агрегатами зелено-коричневого кольору, що виповнює інтерстиції між кристалами плагіоклазу, утворює облямівки навколо зерен піроксену або заповнює міжзерновий простір. Утворюється палагоніт унаслідок гідротермальної зміни порід, передусім вулканічного скла і частково піроксенів [8, 15]. Об'ємний вміст палагоніту в базальтовій матриці (за [8]) сягає 5–7, рідше 12–13 %.

Палагоніти сучасних підводних та аеральних базальтів вивчені мало. Згадаємо рентгенодифракційні дослідження палагоніту наземних базальтів Еглетона і Келлера (1982), що виявили лише слабкі силікатні шари, та вивчення мінерального і хімічного складу палагоніту підводних базальтів [21], коли з'ясовано формування в них діоктаедричного сметиту зі значним вмістом Mg в октаедричних шарах.

Палагонітоподібні агрегати часто виповнюють порожнини в базальті; це спричинило появу гіпотези, що палагоніт може бути утворенням пізньомагматичного генезису, своєрідним затверділим і по-різному розкристалізованим залишковим магматичним гелем, часто збагаченим лугами (Na). Найменш зміненими утвореннями такого типу є виділення гізингериту – аморфної склоподібної речовини складу ($m\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n\text{SiO}_2 \times p\text{H}_2\text{O}$) з незначними домішками Ca, Mg, Na [2]. У тонких відколах гізингерит має буро-зелений, бурий, іноді червоно-бурий колір, смоляний або жирний полиск, раковистий злом. Часто на його поверхні добре помітні тріщини всихання. Він виповнює мигдалини розміром до 3 мм та простежується у прожилках потужністю до 2 см. У разі розкристалізації палагоніту, який має дуже нестійкий хімічний склад і фізичні властивості, утворюються різні хлоритові та смектитові мінерали [8].

Виповнення мигдалин дуже різноманітне. Переважно вони заповнені зеленим і коричневим хлоритом, халцедоном, цеолітами, хлорфеїтами [8], часто мають облямівки і кірки гетиту [10, 15]. Хлорфеїтами названо проміжні члени між хлоритом і силікатами нонтроніт-бейделіт-монтморилонітового ряду (тобто змішаношаруваті хлорит-смектити), які виповнюють порожнини до 15–20 см, на свіжому зломі чорні, в'язкі, їх легко різати ножом. Головною відмінністю хлорфеїтів від хлоритів є підвищений вміст кремнезему, окисного заліза й адсорбційної води за зниженої кількості конституційної води [8].

Вивчення сучасних гідротермальних систем засвідчують високу інформативність хлорит-смектитових співвідношень у продуктах перетворення вулканічного скла та поширення змішаношаруватих смектит-вермикуліт-смектитових мінералів як проміжних продуктів таких перетворень.

Ці дослідження [17–19] дають змогу виділити три типи смектит-хлоритової зональності:

1) неперервна серія змішаношаруватих хлорит-смектитів (Ісландія, геотермальна система Нес'ялвеір);

2) перервний (ступінчастий) смектит-коренсит-хлоритовий тип (кевенаванські метабазити низьких фацій метаморфізму, Мінесота). Характер такого переходу можна широко використовувати як чинник метафорфізованості порід і корелювати з температурними змінами (150–250°C);

3) одноактний перехід від чистого смектиту до хлориту (пікнохлориту) за температури 160–190°C (геотермальна система Чіпілапа, Сальвадор).

На підставі трьох типів смектит-хлоритових переходів зроблено висновок, що такі переходи формуються шляхом незворотних реакцій, що прогресують [18].

З'ясовано також, що характер смектит-хлоритової зональності залежить від термодинамічних умов взаємодії порода-флюїд та певним чином від кінетики процесу, термічного градієнта [17, 19].

Заповнення мигдалин. Мигдалини в базальтах волинської серії мають різноманітний склад, їхнє виповнення багатоетапне. Ми виявили три головні типи виповнення: 1) яшми та кременисто-уламкові утворення, що формують у мигдалинах гравітаційні рівні; 2) гізингерит-палагоніт та продукти їхнього перетворення – цеолітові, хлоритові й халцедонові агрегати; 3) анальцимові, кальцитові та кварцові інкрустаційні щітки в мигдалинах.

Поява порожнин у лавових потоках під час їхнього вистигання може бути зумовлена такими причинами: по-перше, зниженням розчинності газу, який був у силі-

катному розплаві, унаслідок зниження тиску під час виливання на поверхню; по-друге, появою газових пухирців унаслідок часткової кристалізації лави (ретроградне кипіння); по-третє, газові пухирці і труби з'являються під час виливання лави на породи, що дисоціюють (карбонатні, глинисті тощо) або обводнені [1].

Форма мигдалин у волинських базальтах переважно округла, еліпсоїдна, рідше лінзоподібна, іноді трапляється злипання (коалесценція) мигдалин. Це означає, що мигдалини формувалися в досить в'язкому розплаві, який майже не рухався. Розмір мигдалин переважно 10–15 мм, іноді до 3–5 см, причому великі мигдалини мають складну і неправильну форму.

Мигдалини частково чи повністю заповнені донними яшмами темно-червоного, сірого, жовтуватого або білого забарвлення (рис. 1). Уважають, що донні яшми можуть виникати в разі гідротермальної переробки й силіфікації попелового матеріалу або того “бруду”, який захоплюють газові порожнини під час виливання лави на обводнені породи. На думку А.Х. Хакімова, пізні розчини під час фільтрування крізь вмісні породи (базальти, лавобрекчії, туфи) збагачуються розтертим матеріалом і проникають у газові порожнини або замкнуті тріщини, тобто в застійні зони, сприятливі для седиментації підвішених частинок, і утворюють яшму [1]. Яшма осаджується у спокійних гідродинамічних умовах на дні мигдалин і утворює горизонтальні поверхні, за якими можна легко виявити орієнтацію лавового потоку в його первинному заляганні.

Уже після часткового чи повного вистигання лавовий потік зазнає впливу розчинів, які гідратизують нестійкий і реакційноактивний елемент породи – вулканічне скло. В результаті його заміщує палагоніт. Насичений водою палагоніт займає значно більший об'єм, ніж скло, і тому надлишок речовини переходить у розчин і утворює гелеподібну масу, збагачену кремнеземом, магнієм та залізом. Цей гель частково або повністю заповнює порожнини в породі, у тому числі й мигдалини. Унаслідок вистигання і затвердіння цього гелю утворюється аморфна сильно гідратована маса – гізингерит. Гізингерит самовільно переходить у палагоніт.

Отже, варто розрізняти палагоніт, який заміщує вулканічне скло в інтерстиціях зерен плагіоклазу і піроксену, та перевідкладений гізингерит-палагоніт, який осаджується в мигдалинах.

З часом палагоніт починає розкристалізовуватися, у ньому виникають алюмо-кремнекисневі шаруваті мотиви. На цьому етапі можливе привнесення або винесення мінералоутворювальних компонентів [21]. Структура стає подібною до структури смектитів – слабо зв'язані талькоподібні шари, в міжшаровому просторі яких залишається велика кількість гідратизованих катіонів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cs^{2+} , Ba^{2+}). Таке впорядкування вигідне для системи, адже в цьому разі зменшується її вільна енергія. Наступна стадія зміни порід може бути відокремлена в часі від попередньої. Породи знову зазнають дії термальних розчинів, проте іншого складу, з іншими фізико-хімічними параметрами. В результаті формується складна мінералогічна зональність [10].

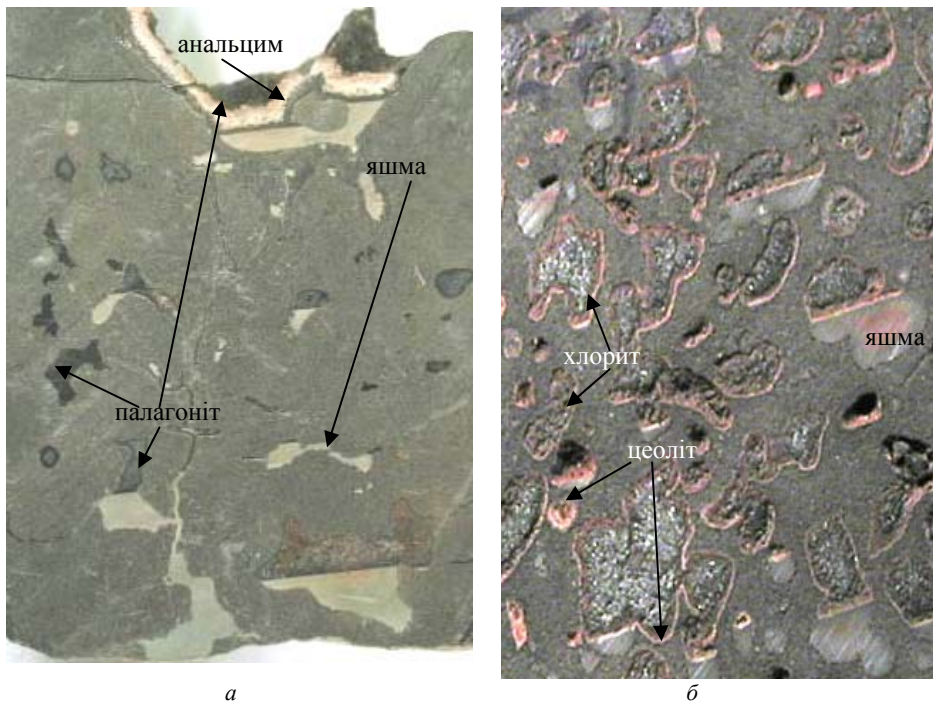


Рис. 1. Будова мигдалин з донними яшмами:

a – мигдалини та прожилки, частково виповнені ясно-сірою яшмою з характерними гравітаційними рівнями, порожнини в базальті дозаповнені хлорит-сметитовим агрегатом (св. 4238, гл. 71,9 м); *б* – часткове заповнення мигдалин сірими та бурими донними яшмами, агрегатами хлориту та цеолітів (світлі облямівки) (св. 8132, гл. 148,0 м).

Розвиток зональності дуже нерівномірний і залежить від фільтраційних параметрів стратифікованої вулканогенної товщі. Однією з перших стадій формування цієї зональності є масова хлоритизація, яка часто охоплює навіть масивні слабопроникні базальти. У цьому випадку утворюються складні агрегати смектит-хлоритового складу, які і є предметом нашого вивчення.

Для вивчення шаруватих силікатів використовують рентгенографічний і електронографічний аналізи. Ці дослідження ґрунтуються на здатності пакетів з малим зарядом до “розбухання” в разі входження в міжпакетний простір полярних органічних молекул (наприклад, етиленгліколю). Властивість “розбухання” характерна як для смектитів, так і для хлориту (хлорити, що розбухають). Описують також дефектні хлорити і хлоритизовані вермикуліти, у яких з підвищенням температури взірця послідовно зменшується товщина пакетів (відбувається дегідратація) [4, 5, 11].

Мінерали ряду смектит–вермикуліт–хлорит є дуже схожими структурно, оскільки їхній скелет утворюють талькові шари; відрізняються лише заповненням та впорядкованістю міжшарового простору, що залежить від негативного міжплщинного заряду, який виникає у разі входження Al в тетраедричну позицію. Тому для розрізнення мінералів за сучасною номенклатурою смектитами вважають різ-

новиди з міжплощинним зарядом 0,25–0,60 (на одну формульну одиницю), а вермикулітами – з зарядом 0,6–0,9 [11, 22]. Вищий заряд мають хлорити.

Рентгеноструктурні дослідження насичених препаратів дають змогу визначити мінал кожного мінералу у змішаношаруватих утвореннях, тобто відсотковий вміст пакетів кожного мінералу в вихідній речовині [17], незалежно від того, є структура регулярною, сегрегаційно регулярною чи хаотичною (рис. 2). Останніми роками поширене використання математичного моделювання для визначення типу і параметрів змішаношаруватих утворень [20].

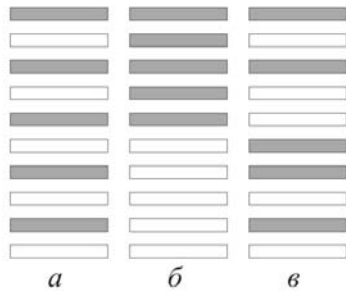


Рис. 2. Типи перешарування:

a – впорядкований; *b* – блоково-впорядкований; *c* – неупорядкований (змінено, за Мацеваном та Руїз-Амілем, 1975).

Ідентифікація шаруватих мінералів з мигдалин у базальтах складна, оскільки є велика кількість можливих мінеральних видів та переходів між ними.

Кам'яний матеріал ми відбирали зі свердловин, пробурених в околицях м. Ратне Волинської обл. Перед рентгенометричними та електронографічними аналізами весь палагонітовий матеріал, узятий з мигдалин, легко перетирали в агатовій ступці, щоб досягти його однорідності та, відповідно, рівномірного і повного насичення гліколем. Для рентгенометричного аналізу зі св. 4238 в інт. 69,2–110,0 м відібрано десять проб. Зі св. 8118 (гл. 141 м) взято три проби з різних частин однієї мигдалини.

Також палагонітовий матеріал відібрано з тріщини в базальті (св. 8253, гл. 299,5 м), яка виповнена ясно-сірою тонкозернистою масою (проба 299,5-1) і дрібнозернистим зеленим агрегатом (299,5-2).

Дифрактограми знімали в три стадії: 1) повітряно-сухий (природній); 2) насичення гліколем; 3) нагрівання до 600°C. Для трьох проб зі св. 8118 дифрактограми знімали після нагрівання до 200, 300, 500 і 600°C, щоб простежити різні ступені зв'язаності води в структурі діоктаедричних (монтморилоніт, бейделіт, нонтроніт) і триоктаедричних (сапоніт, ректорит) смектитів, вермикулітів і хлоритів.

Рентгенометричний аналіз виконували на приладі ДРОН-3 за таких параметрів: Si-антикатод; K_{α} -випромінювання; напруга 40 кВ; сила струму 25 мА; швидкість обертання 1 °/хв; інтервал знімання 4–60°.

Для електронографічних досліджень шаруватих силікатів відібрано дві проби з гл. 69,2 м (св. 4238). Аналіз проводили на електронному мікроскопі ПЕМ-100 за збільшення 4 000 разів. З метою з'ясування морфології агрегатів, характеру меж між окремими зернами палагонітові агрегати вивчали в прозорих та полірованих шліфах під мікроскопом ПОЛАМ Р-311.

Виявлено, що мигдалини виповнені хлоритом і змішаношаруватими неупорядкованими агрегатами змінного складу. Саме змішаношаруваті силікати становлять найбільший інтерес, оскільки детальна характеристика подібних утворень майже не наведена в літературі, за винятком хлорфеїту [8].

Під час мікроскопічних спостережень виявлено декілька типів виповнення мигдалин, зокрема, такі:

1) мигдалини заповнені хлоритовими агрегатами. Хлорит темно-зеленого до чорного кольору, утворює розщеплені та радіально-променисті, іноді паралельно-тичкуваті агрегати розміром до 0,5 мм;

2) мигдалини, у яких добре розкриталізовані хлоритові агрегати заміщують тонкозернисті неупорядковані змішаношаруваті мінерали (за рентгенофазовим аналізом – смектит-вермикуліт-хлоритові утворення). Досить часто до такого типу заміщення приурочені виділення самородної міді (рис. 3,*а*);

3) виразно зональні мигдалини, у яких центральна частина вивонена агрегатами змішаношаруватих мінералів, які під мікроскопом подібні до справжніх хлоритів; це розщеплені, радіально-променисті та лускуваті агрегати розміром 20–300 мкм. У напрямі до периферії мигдалини розмір агрегатів поступово зменшується. Максимальний розмір радіально-променистих зерен прямо пропорційний до розміру мигдалини. Наприклад, у мигдалинах розміром 5×5 мм максимальний розмір зерен – 0,15–0,16 мм, тоді як у мигдалинах розміром 10×6 мм простежено розщеплені агрегати розміром до 0,5 мм. По периферії мигдалини є світло-сіро-зелена облямівка (у відбитому світлі та схрещених ніколях яскраво-зелена) товщиною до 0,5 мм, ймовірно, складена смектитом (див. рис. 3,*б*). У мигдалинах такого типу часто на стінках нарастають зерна цеолітів правильної форми розміром 0,1–0,2 мм.

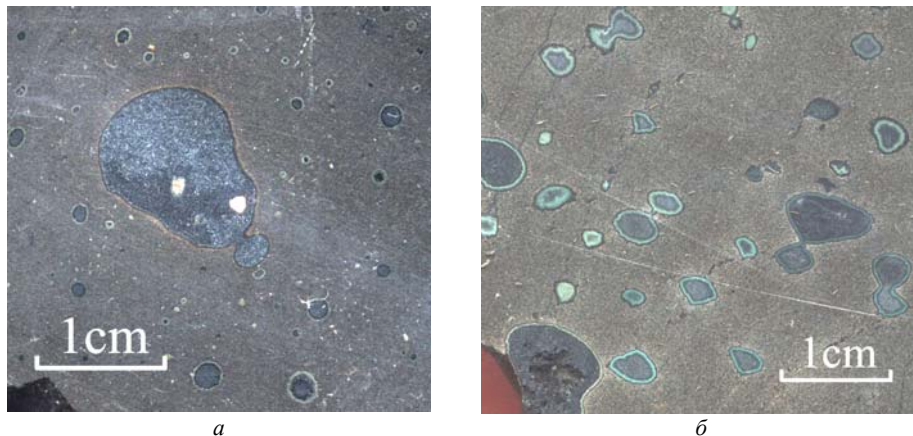


Рис. 3. Типи зональності в палагонітових мигдалинах:

а – мигдалина, в якій хлорит (верхня світліша ділянка) заміщує змішаношаруваті мінерали (чорні виділення в нижній частині). Такий тип перекристалізації відбувається в режимі постійної фільтрації розчинів. Білі виділення в мигдалині – самородна мідь. По периферії розташовані дрібні концентрично-зональні мигдалини. Св. 4238, гл. 110 м; *б* – концентрично-зональні мигдалини, смектит – периферійна світла зона, хлорит – центральна темна. У центрі нижньої мигдалини видно септарні тріщини. Св. 4238, гл. 82,3 м.

За рентгенометричним аналізом серед глинистих мінералів, які вивонюють мигдалини, виявлено чистий хлорит та змішаношаруваті мінерали. Хлорит ідентифікований за рефlekсами 14,0, 7,1, 4,77, 3,56 та 2,89 Å; за складом він належить до пенін-клінохлорового ряду [9, 13, 22].

З урахуванням зміни мінерального складу та коливання вмісту кожного компонента в змішаношаруватих утвореннях виділено два їхні типи: 1) двокомпонентні смектит-хлоритові різновиди, для рентгенограм яких характерна наявність, окрім хлоритових рефлексів, також піків 12,4 та 3,09 Å, які відповідають Na-смектиту. В разі наявності магнієвого чи кальцієвого різновиду смектиту 14 Å смектитовий і хлоритовий піки накладаються та підсилюють один одного; 2) змішаношаруваті мінерали, у складі яких виділяють три компоненти: хлоритовий, смектитовий і вермикулітовий. Вміст останніх двох компонентів змінюється майже в кожній пробі, проте сумарний їхній вміст зрідка перевищує кількість хлоритових шарів. Трикомпонентний склад можна пояснити так: на дифрактограмі повітряно-сухого взірця ідентифіковано хлорит з підвищеною інтенсивністю 14 Å піка. У разі насичення гліколем, крім 14 Å, з'являється пік 18 Å ($I = 60$), який відповідає смектиту. Після прожарювання до 600°C простежено рефлекс 9,4 Å ($I = 100$) (смектит + вермикуліт) та слабкий хлоритовий пік 14 Å ($I = 15$) (рис. 4)

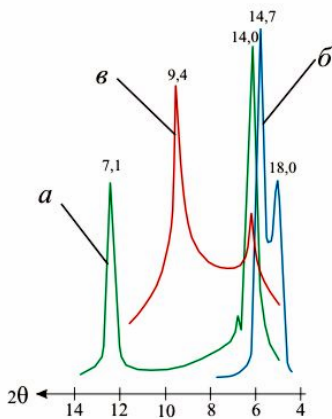


Рис. 4. Взаємне розміщення базальних рефлексів повітряно-сухого зразка (а), насиченого гліколем (б), та нагрітого до 600°C (в).
Проба відібрана з мигдаліни, св. 4238, гл. 69,2 м.

У чотирьох пробах виявлено хлорит, у якому в разі насичення частина шарів збільшувала міжплощинну відстань до 17 Å, а під час нагрівання ці шари дегідратували до 12 Å. Це пояснюють перешаруванням у хлориті нормальних шарів та шарів з аномально низькими для хлориту міжплощинними зарядами.

Склад октаедричного шару змішаношаруватих силікатів визначений за рефлексом d_{060} [11]. З'ясовано, що змішаношаруваті смектит-вермикуліт-хлорити (СВХ) є триоктаедричними – майже на всіх дифрактограмах значення $d_{060} = 1,540\text{--}1,545$. Також зазначимо, що на більшості рентгенограм зафіксовано досить високий фон – показник підвищеного вмісту заліза у взірцях.

Електронграфічний аналіз проводили з метою виявлення у структурі шаруватих силікатів надструктур, які характерні для змішаношаруватих мінералів [3, 6].

Зі збільшенням у 4 000 разів хлорит-смектитовий агрегат виглядає як луски та зерна з кутастими, рідше згладженими краями (рис. 5).

Як видно з таблиці, міжплощинні відстані 14,0 та 7,1 Å відповідають хлориту, 12,4 Å – Na-смектиту. Оскільки піки 21,4 та 36–37 Å не відповідають коренситу (упорядкованому змішаношаруватому хлорит-смектиту), то, ймовірно, вони утво-

рилися в разі нерегулярного підсумовування хлоритових і смектитових рефлексів. Тобто зразки представлені невпорядкованими шаруватими силікатами [3, 6].

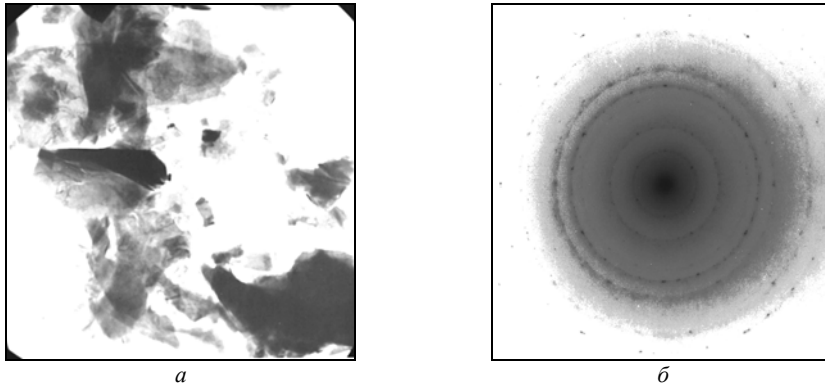


Рис. 5. Електронно-мікроскопічне зображення (а) та електронограма (б) змішаношаруватого невпорядкованого хлорит-смектитового мінералу. Проба 4238-69,2. $\times 4\ 000$.

Цікаві також зміни мінерального складу в межах однієї мигдаліни (св. 8118, гл. 141 м), яка міститься в темно-сірому масивному базальті. Ця мигдаліна складної еліпсоїдної форми, розміром 12–15 мм, її центральна частина виповнена темно-зеленою масою (проба 141-1), в напрямі до периферії простежуються дрібнолускуваті темно-зелені агрегати (141-2), зовнішня частина (2–5 мм) виповнена масивно світло-сіро-зеленою тонкозернистою масою (проба 141-3).

За рентгенограмами в усіх трьох пробах виявлено змішаношаруватий смектит-хлорит. Позиція головних хлоритових піків (001, 002, 003, 004, 005) та співвідношення їхніх інтенсивностей засвідчує, що хлорит представлений пенін-клінохлором, а смектит – Na різновидом ($d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$).

Головною відмінністю в трьох пробах є різне співвідношення інтенсивностей хлоритових і смектитових піків. Наприклад, у пробі 141-1 (центральна частина мигдаліни) хлоритові піки інтенсивніші, ніж смектитові, за різної температури нагрівання та насичення гліколем (рис. 6). На дифрактограмах з проби 141-2 смектитові піки є інтенсивнішими в разі “сухого” знімання та насичення гліколем; тоді як за різної температури нагрівання інтенсивність хлоритових і смектитових рефлексів приблизно однакова (рис. 7). У зовнішній частині мигдаліни переважає смектит (рис. 8).

Отже, у межах однієї мигдаліни простежено зональність, яка полягає у деякому збільшенні хлоритової компоненти від периферії до центра мигдаліни.

Міжплощинні відстані за електронограмами

4238-69,2(1)		4238-69,2(2)	
<i>I</i>	<i>d/n, \AA</i>	<i>I</i>	<i>d/n, \AA</i>
90	36,56	90	36,98
100	21,36	90	21,40
30	14,05	30	14,26
100	12,49	100	12,48
80	10,60	50	10,67
30	8,04	30	8,10
20	7,14	20	7,26

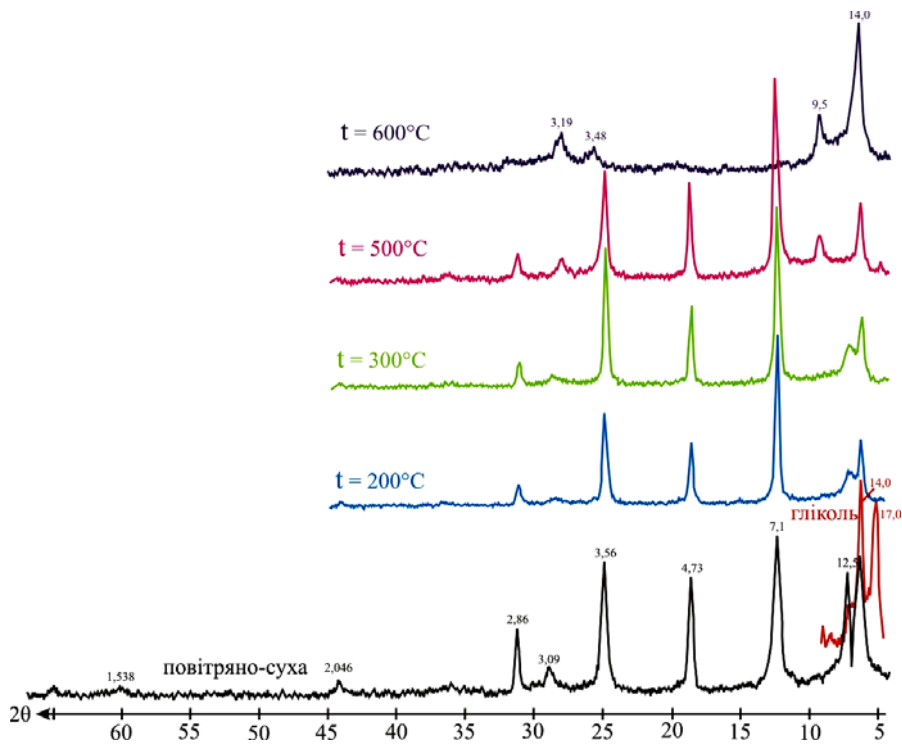


Рис. 6. Дифрактограми змішан шаруватого хлорит-сметити з центральної частини мигдаліни (проба 141-1).

Постадійне нагрівання шаруватих мінералів (св. 8118, гл. 141 м) дало змогу виявити, що, по-перше, інтенсивність сметитових піків щодо хлоритових зменшується з підвищенням температури; по-друге, виділення конституційної води у сметитів відбувається до температури 500°C, ознакою цього є зміщення рефлексу 12,4 Å до 9,4–9,6 Å на дифрактограмах зрізків після прожарювання до 500°C, така низька дегідроксилізація свідчить про високий вміст Fe у зрізках глин; по-третє, часткове виділення конституційної води з хлоритів відбувається в інтервалі температури 500–600°C, про що свідчить зникнення 7,1, 4,77, 3,56 Å та інших піків при 600°C. Проте структура хлориту в цьому разі ще повністю не руйнується – при 600°C є чіткий 14 Å рефлекс.

Рентгенометричному аналізу піддано дві проби, відібрані з керна св. 8253 (гл. 299,5 м). У цьому місці в керні є тріщина в базальті, заповнена трьома різними агрегатами: зеленим пухким дрібнокристалічним агрегатом з дрібними білими зернами (перша проба), ясно-зелено-сірою тонкокристалічною масою (друга проба) і бурим пластичним глинистим матеріалом. Ідентифікація цих проб виявилася значно легшою. Перша проба (зелений агрегат) – це сметит (~50%), клінохлор (~35%) і кварц (~15%), а ясно-сіра маса (друга проба) складена триоктаедричним сметитом (~35%), кальцитом (60%) і кварцом (до 5%).

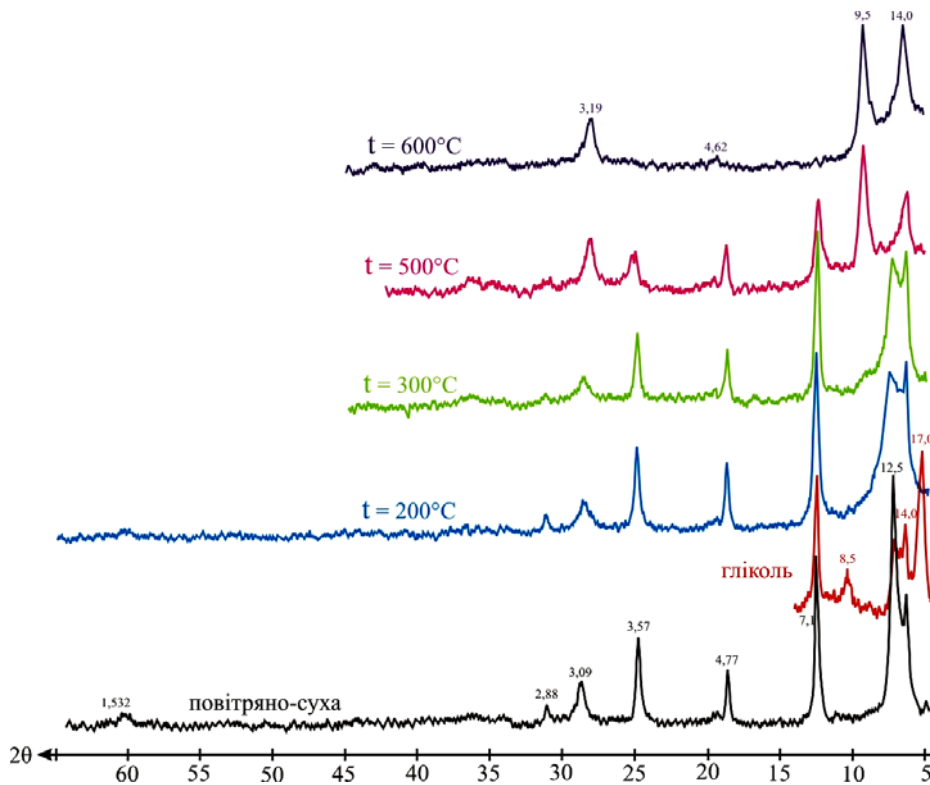


Рис. 7. Дифрактограми змішан шаруватого хлорит-сметкиту з середньої частини мигдаліни (проба 141-2).

Заміщення сметкиту хлоритом може відбуватися двома способами. В першому випадку потрібна велика кількість гідротермального розчину (тобто співвідношення об'єму породи до об'єму розчину (R/W) дуже мале). Інтенсивне заміщення відбувається від периферії мигдаліни до центра (рис. 9).

За другим механізмом, в умовах слабкої фільтрації розчин стягується в порожнини, заповнені сметкитом. Це відбувається завдяки когезії дрібних порцій розчину й адсорбції його глинистою масою [12]. Разом з розчином сметкит насичується і розчиненими в ньому компонентами (Al, Mg). Підвищена активність алюмінію стимулює входження його в тетраедричні шари. Виникає надлишковий негативний міжпакетний заряд, який зазнає компенсування впорядкуванням міжшарового простору (побудовою бруситових шарів) в напрямі сметкит → вермикуліт → хлорит.

У разі вибіркового насичення породи реакційноздатним розчином зміни відбуваються лише в мигдаліні, тоді як порода залишається "свіжою". Кожну мигдаліну в такому випадку можна розглядати як окрему відкриту систему, в якій виникає дифузійний обмін речовинами з навколишнім середовищем. Усталюється режим, за якого хлорит, передусім, формується в центрі мигдаліни, де й виявлено агрегати хлориту максимального розміру (наприклад, св. 4238, гл. 82,3 м). Тобто заміщення

сметиту хлоритом відбувається від центра до периферії (рис. 10), подібно до формування конкрецій.

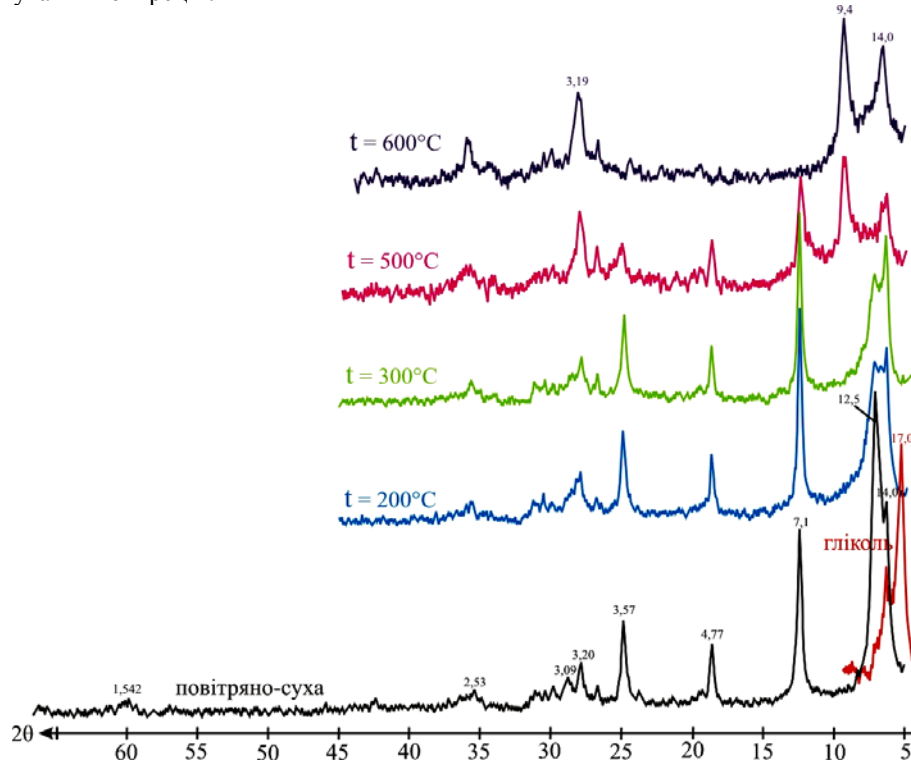


Рис. 8. Дифрактограми змішаношаруватого хлорит-сметиту з периферійної частини мигдаліни (проба 141-3).

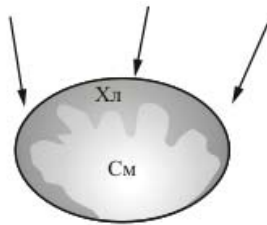


Рис. 9. Заміщення сметиту хлоритом за надлишку гідротермального розчину.

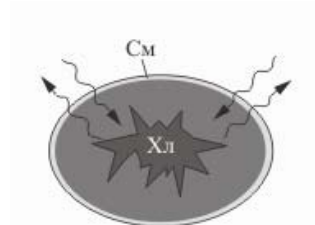


Рис. 10. Заміщення сметиту хлоритом дифузійним шляхом за незначної кількості розчину.

Перший механізм найчастіше виникає в пористому середовищі, через яке відбувається інтенсивна фільтрація розчину. Таким середовищем є піро- та лавокласичні породи, які розділяють лавові потоки, а також мигдалекам'яні базальти в зовнішній частині потоку.

У центральній частині потоку, де фільтрація розчину незначна, виникають умови, сприятливі для другого механізму. Тобто формується зональність, яка виявляється в різних типах хлорит-сметитових переходів і залежить, насамперед, від проникності середовища. У цьому разі перехід однієї зони в іншу нечіткий, в одних випадках він розмитий, в інших – зони накладаються одна на одну. За макроскопічним вивченням зразків базальтів, саме в зонах, де відбувається перехід від фільтраційного до дифузійного режиму фільтрації розчину, і простежуються виділення самородної міді (див. рис. 3).

Процеси, наслідком яких є формування складних хлорит-сметитових агрегатів, виникають у фронтальній частині гідротермальних змін і охоплюють великі об'єми порід, які відрізняються, передусім, фільтраційними властивостями. Унаслідок цього в певних ділянках породи усталюються різні умови. Перехід сметиту в хлорит потребує порівняно невеликих затрат енергії ($T \sim 150^\circ\text{C}$, підвищена активність Al), а тому цей процес по-різному охоплює як мигдалекам'яні базальти, так і слабкопроникні породи з поодинокими мигдалінами.

Інтенсивність хлоритизації, а відповідно, і механізм заміщення залежать від структурно-тектонічного положення лавових потоків та близькості чи віддаленості від джерел гідротермальних розчинів.

Отже, базальти волинської серії зазнали впливу низькотемпературних гідротермальних розчинів. Зміни, передусім, виявляються в хлоритизації речовини, що виповнює мигдаліни. Складні хлорит-сметитові, іноді хлорит-вермикуліт-сметитові агрегати, можуть формуватися за різними механізмами, які залежать від кінетичних параметрів середовища, швидкості фільтрації флюїду та проникності середовища.

Процес заповнення і перетворення речовини мигдалин відбувався у декілька етапів, розірваних у часі:

1) осадження донних яшм під дією метеорних вод під час вистигання лавових потоків;

2) розчинення вулканічного скла в базальтах та перевідкладення його в мигдалінах у вигляді гізингерит-палагонітової маси, яка з часом розкристалізовується в сметит;

3) утворення складних сметит-вермикуліт-хлоритових змішаношаруватих неупорядкованих мінералів, які формуються в асоціації з цеолітами, халцедоном, кальцитом і самородною міддю.

Хлоритизація є найбільш низькотемпературним процесом гідротермальних змін ($130\text{--}200^\circ\text{C}$ [14, 16, 17]), який відбувається у фронтальній частині гідротермальних потоків і тому охоплює велику частину товщі вулканогенних порід.

1. Годовиков А.А., Рипинен О.И., Моторин С.Г. Агагы. М., 1987.
2. Деревська К.І., Шумлянський В.О., Галецький Л.С. Геолого-генетична модель рудоутворюючої системи і пошукові ознаки самородномідного зруденіння в трапах Волині // Зб. наук. праць Ін-ту фундаментальних досліджень. К., 2002. С. 74–85.
3. Дриц В.А. Структурное исследование минералов методами микродифракции электронов и электронной микроскопии высокого разрешения // Труды ГИН. 1981. Вып. 352.

4. Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М., 1976.
5. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты. М., 1991.
6. Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., 1964.
7. Котельников Д.Д., Колюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. М., 1986.
8. Лазаренко Є.К., Матковський О.І., Винар О.М. та ін. Мінералогія вивержених комплексів Західної Волині. Львів, 1960.
9. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.
10. Скакун Л., Ткачук А., Мельничук В. Типи цеолітових асоціацій у гідротермальних утвореннях волинської серії // Мінерал. зб. 2003. № 53. Вип. 1–2. С. 4–13.
11. Франк-Каменецкий В.А. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). Л., 1983.
12. Царев Д. И. Метасоматоз и конвергенция в петрологии и рудогенезе. М., 1978.
13. ASTM. Powder diffraction file. Philadelphia, 1966.
14. Demant A., Münch P., Romeuf N., Morata D. Distribution and chemistry of secondary minerals (zeolites and clay minerals) from Hole 917A, Southeast Greenland margin // Proceed. of the Ocean Drilling Program. Sci. Res. 1998. Vol. 152. P. 417–424.
15. Bialowolska A., Bakun-Czubarow N., Fedoryshyn Yu. I. Neoproterozoic flood basalts of the upper beds of the Volhynian Series (East European Craton) // Geol. Quarterly. 2002. Vol. 46. N 1. P. 37–57.
16. Harvey C., Browne P. Mixed-layer clays in geothermal systems and their effectiveness as mineral geothermometers // Proceedings World Geothermal Congress-2000. Kyushu–Tohoku, Japan, 2000.
17. Robinson D., De Zamora A.S. The smectite to chlorite transition in the Chipilapa geothermal system, El Salvador // Amer. Miner. 1999. Vol. 84. P. 607–619.
18. Robinson D., Schmidt S.Th., De Zamora A. S. The smectite to chlorite transition in Icelandic and El Salvador geothermal systems: evidence for non-equilibrium reaction pathways // Clay Mineral Evolution, Basin Maturity and Mudrock Properties. Abstracts. Keyworth–Nottingham, UK, 1997.
19. Murakami T., Sato T., Inoue A. HRTEM evidence for the process and mechanism of saponite-to-chlorite conversion through corrensite // Amer. Mineral. 1999. Vol. 84. P. 1080–1087.
20. Reynolds R.C. Mixed layer chlorite minerals // Rev. Miner. 1989. Vol. 19. P. 601–629.
21. Zhou Z., Fyfe W., Tazaki K., Gaast S. The structural characteristics of palagonite from DSDP SITE 335 // Can. Miner. 1992. Vol. 30. P. 75–81.
22. WWW-МИНКРИСТ (новая редакция). Кристаллографическая база данных для минералов и их структурных аналогов. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php>.

**MINERAL COMPOSITION AND FEATURES OF FORMATION
OF SMECTITE-CHLORITE AGGREGATES FROM AMYGDULES
OF THE VOLYNIAN VENDIAN BASALTS**

O. Tsilmak, L. Skakun

*Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskogo St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Basaltic flows of Volynian series have been metamorphosed under the sub-green-schist facies conditions. Clay minerals (chlorite, smectite), zeolites, native copper, calcite and quartz replace the most unstable rock components (obsidian and palagonite). X-ray diffraction, electron diffraction and optical studies gave the possibility to identify, that mineral composition of clays is heterogeneous but corresponds mainly to mixed-layer smectites-chlorite aggregates. Transitions between these minerals and their quantitative ratio in amygdules are unstable; they can change in flows and in every one amygdule. Smectite is replaced by chlorite. Recrystallization can occurs in the direction from periphery to centre of amygdule and in the opposite direction. This process depends on the character of fluid-dynamical conditions.

Key words: palagonite, smectite-chlorite aggregates, mixed-layer silicates, amygdule, basalt, Volynian region.

Стаття надійшла до редколегії 25.10.2006

Прийнята до друку 01.11.2006