

УДК 549(477.870)

**В.А.Калюжний, Н.М.Сайко**  
*Львів. ІГТГК НАН України*

**ДО УМОВ ФОРМУВАННЯ АСОЦІАЦІЙ МІНЕРАЛІВ  
І ВЕРТИКАЛЬНОЇ ЗОНАЛЬНОСТІ НА КВАСІВСЬКОМУ  
РУДНОМУ ПОЛІ (ЗАКАРПАТТЯ)**

Квасівське рудне поле розташоване на півдні Закарпатської області і складає східну частину Берегівського рудного району, охоплюючи північно-східні схили Берегівського горбогір'я та долину р. Боржави. В цілому район пов'язаний з геологічними структурами склепінно-брилових піднять, які оточують з півночі Велику Угорську западину. На Квасівському рудному полі (як і на Берегівському) глибокими свердловинами розкриті теригенно-карбонатні породи донеогенового фундаменту, віднесені до мезозою. Породи неогену представлені потужною осадово-вулканогенною товщею, для якої властиве багатократне чергування алевролітів і аргілітів з ліпаритовими туфами, туфітами, діоритовими порфіритами, андезитами. В стратиграфічному розрізі виділяються два горизонти осадових порід: нижній (торгон) і верхній (сармат). Відносно них серед вулканітів розрізняють нижні, середні та верхні ліпаритові туфи та верхні андезити.

Потужні товщі ліпаритових туфів та інших вулканічних порід, складені матеріалом різного походження, відзначаються зовнішньою одноманітністю. Тому для їх стратиграфічного розчленування, поряд з іншими ознаками, можна використовувати первинні включення магматичного розплаву в мінералах. Наприклад, у фенокристалах кварцу з ліпаритових туфів, розкритих свердловиною № 297, розрізняють два типи включень: однофазові  $V$  та двофазові  $80V + 20G$  (цифри біля літерних позначень – приблизний відсотковий вміст скла  $V$  і газу  $G$ ). Перші присутні у всіх горизонтах товщі на глибинах від 400 до 200 м (включення  $V+G$  тут не знайдені). У приповерхневій зоні – навпаки – починаючи з глибини 110 метрів і вище в кварці трапляються лише двофазові включення. Вони характеризуються витриманим співвідношенням фаз і високими температурами гомогенізації ( $>1400^{\circ}\text{C}$ ). Деякі з включень мають ореоли розтріскування з дочірніми включеннями в залікованих тріщинах (рис. 1). Названі типи включень різняться між собою за вмістом  $\text{SiO}_2$  у магматичному склі, про що свідчать заміри його показників заломлення. В однофазових включеннях скло має  $n = 1,491$  (75%  $\text{SiO}_2$ ), у двофазових  $n = 1,505$  (69%  $\text{SiO}_2$ ) [3].

Відмінність у фазовому складі включень скла по св.297 свідчить про різні температурні умови кристалізації мінералу або ж про можливий вплив режиму охолодження вивержень. Однак останнє не підтверджується проведеними термометричними дослідженнями. Як свідчать результати аналізу, однофазовість не є наслідком загартування розплаву включень і вони не знаходяться в метастабільному стані. Ці питання детальніше висвітлюються нижче.

Серед магматичних включень знайдені й інші їх різновиди. В магматичному

кварці з гідротермально змінених, каолінізованих туфів, розкритих св. № 830с, переважають на всьому інтервалі глибин (900-70 м) однофазові та напівпрозорі девітрифіковані включення скла.

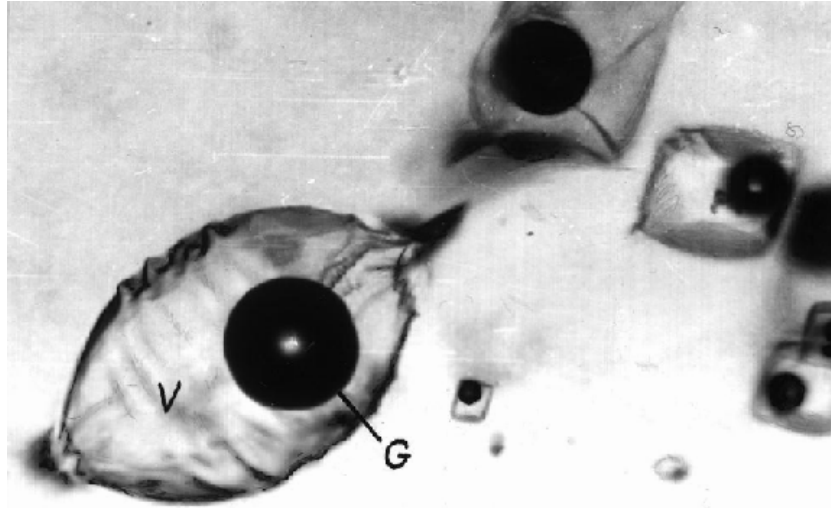


Рис. 1. Включення магматичного скла  $V+G$  з ореолами розтріскування в кварці з ліпаритового туфу.  $\times 170$

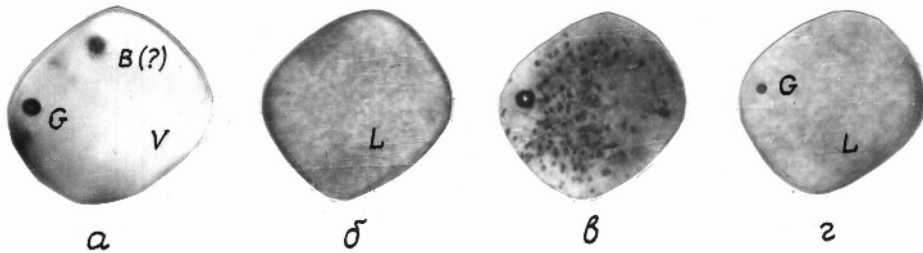


Рис. 2. Послідовність фазових змін у процесі нагрівання включення магматичного скла,  $^{\circ}C$ :

**а** –  $20^{\circ}C$  –  $V+G+B$  (?); **б** –  $420^{\circ}C$  – розплав  $L$  включення після першої гомогенізації його; **в** –  $570^{\circ}C$  – фазовий стан включення розплаву  $L+G$  після виникнення і поступового зростання об'єму газової фази (у вигляді мікро- і ультрамікропухирців) у межах температур  $420-570^{\circ}C$ ; **г** –  $790^{\circ}C$  – включення розплаву перед другою гомогенізацією ( $810^{\circ}C$ ).

Такі ж включення властиві для кварцу зі св. № 1215 (гл. 54 м). Лише у верхніх горизонтах брекчійованих туфів виявлені досить рідкісні включення специфічного наповнення. Звичайно у вакуолях спостерігається незначного об'єму газова фаза ( $G = 1-2\%$ ) або ж поряд з нею чи без її присутності – дуже дрібні темні виділення твердої(?) фази (рис. 2,а). Такі ж включення відзначаються рядом особливостей, які виявляються при проведенні термометричних аналізів:

1. Скло включень при  $400-420^{\circ}C$  набуває пластичних властивостей, бо тріщини,

які часом виникають в ньому при нагріванні, повністю зникають (заліковуються) в межах цих температур.

2. До складу включень входять додаткові компоненти і, в першу чергу, вода. Це підтверджується особливостями фазових змін при їхньому нагріванні. Наприклад, добре видимий при кімнатній температурі газовий пухирець поступово зменшується і при 400-420°C зникає. Однак з подальшим наростанням температури пухирець виникає знову і зростає в об'ємі. Особливо інтенсивно збільшується газова фаза в межах 500-650°C, після чого (670-690°C) вона починає скорочуватись і при 830- 840°C настає повна гомогенізація включення (див. рис. 2). У цьому випадку розчиняються непрозорі тверді мікровиділення (якщо вони були присутні у вакуолях). Поступове охолодження включень супроводжується: гетерогенізацією флюїду – 680°C; зростанням газового пухирця до максимального об'єму – 610°C (при цій температурі в деяких включеннях на контакт з пухирцем виникає тверда пластинчаста фаза); поступовим зменшенням пухирця і його зникненням – 610-520°C. Повного відновлення включення при зниженні температури до 20°C не відбувається, лише іноді зберігається тверда пластинчаста фаза або дуже дрібні точкові виділення газової фази (наслідок метастабільності, зумовлений пришвидшеним охолодженням препарату). У деяких включеннях біля твердої фази через кілька діб після охолодження виникає газовий пухирець зменшеного розміру. У ньому при великому збільшенні можна розрізнити дві фази: газову та рідку. Така двофазовість помітна іноді й до термоаналізу, хоча видимість фаз надзвичайно утруднена через мікроскопічність їх розміру. Подібні включення описані В.Б.Наумовим та ін. [5] як показник насиченості розплаву водою.

Незвичайний хід фазових змін описаного типу включень при їх нагріванні зумовлений різницею в об'ємному терморозширенні магматичного флюїду та мінералу-господаря (кварцу); леткі підсилюють контрастність цієї різниці. Відомо, що кварц порівняно з іншими мінералами має високий коефіцієнт термічного розширення; тому з підвищенням температури помітно зростає об'єм вакуолі. Крім того, для нього властива інверсія процесу при зміні поліморфних модифікацій, і інтенсивне розширення при нагріванні до 573°C (точка інверсії) змінюється поступовим, незначним скороченням об'єму після  $\beta$ - $\alpha$  переходу. Тому в нашому випадку саме до області температур, близьких до 573°C, належать найбільш активні порушення "нормального" ходу фазових змін. Рис. 3 ілюструє пов'язаність об'ємних змін модифікацій кварцу та фаз  $V+G$  у магматичних включеннях зі зміною температури.

Відзначена вище однофазовість включень у магматичному кварці з ліпаритових туфів (св. № 297) зумовлена саме особливостями термічної зміни об'ємів цього мінералу та захопленого ним розплаву (враховуючи варіації складу останнього). Даний висновок підтверджується особливостями змін фазового складу цих монофазних включень при їх нагріванні (рис. 3,II). У первинно прозорому склі включень поодинокі точкового вигляду газові пухирці виникають при 560°C. У межах 565-570°C, не беручи до уваги дуже повільне підвищення температури, відбувається інтенсивне виділення газових пухирців, розплав стає напівпрозорим. При температурі, близькій до 650°C, помітне зменшення точкових газових пухирців; повна гомогенізація включень настає при 770-780°C. Процес охолодження супроводжується змінами фазового складу в зворотній послідовності. При кімнатній температурі початковий стан включення, його монофазовість помітно

відновлюється.

Отже, аналітичні дані досліджень магматичних включень у фенокристалах кварцу дають змогу констатувати: 1) при оцінці температурного параметра слід враховувати широке коло факторів, які впливають на фазовий склад і температуру гомогенізації включень (поки що теорія термометрії за включеннями розплавів недостатньо обґрунтована); 2) умови вулканічної діяльності, що передували наступному формуванню гідротермальних жильних і метасоматичних утворень Квасівського рудного поля, відзначалися складним геохімічним і термічним режимами. Ліпарити та їх туфи в різні періоди нагромадження мали неоднакову насиченість леткими, відрізнялися температурами кристалізації мінеральних комплексів. Зокрема, високими температурами характеризувалися на деяких ділянках рудного поля виверження ліпаритових туфів приповерхневого горизонту ( $> 1400^{\circ}\text{C}$ ), тоді як розташовані гіпсометрично нижче породи такого ж складу мали температури нижчі.

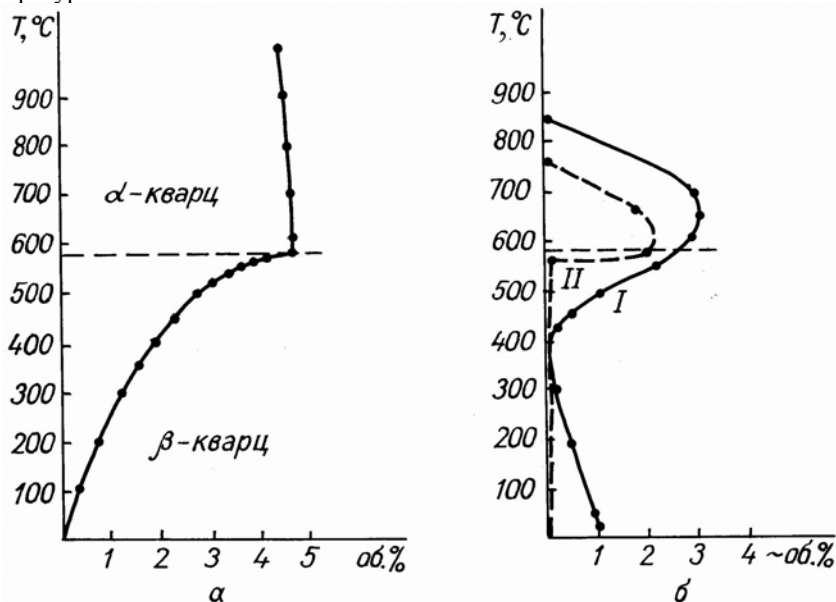


Рис. 3. Термооб'ємні зміни: а –  $\alpha$ - $\beta$ -кварцу (приріст - скорочення об'єму, % [6]); б – газової фази при нагріванні включення  $V+G$  у кварці зі св. № 1215 (I) та однофазових включень  $V$  зі св. № 297 (II); об.% газової фази визначався візуально; точність температурних вимірювань  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ .

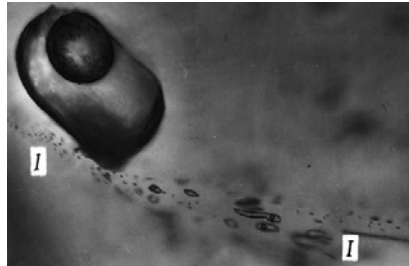


Рис. 4. Перенаповнення включення магматичного скла залікованої тріщини I-I.  $\times 250$

Наслідком активного впливу на вулканічні комплекси порід Квасівського рудного поля гідротермальних флюїдів різного складу й походження є суттєва зміна первинного складу і структури порід. Золото-срібна мінералізація в межах рудного поля пов'язана саме з такими змінами. Залежно від збереженості первинного мінерального складу, у вертикальному розрізі виділяють дві зони: приповерхневу (безсульфідну) та глибинну (сульфідну).

Перша зона (приповерхнева) простежується до глибини 100-120 м і характеризується повним руйнуванням виділень піриту й інших сульфідів. У порожнинах, що зберегли форму кристалів піриту, спостерігаються водяно-прозорі пластинчасті кристали бариту, оточені рожево-бурими виділеннями оксидів заліза. Як правило, такі реліктові порожнини з баритом знаходяться в центральних частинах жильних утворень, заповнених каолінітом (підтверджено рентгенометричними аналізами). Утворення безсульфідної зони пов'язані з діяльністю насичених киснем приповерхневих розчинів, в середовищі яких руйнувалися сульфідні та кристалізувався сульфат барію. В новоутвореному бариті знайдені лише дуже дрібні однофазові флюїдні включення. Це свідчить про низькотемпературні умови процесу.

З метою встановлення можливого концентрування рудних компонентів у продуктах руйнування піриту бурі та буро-рожеві облямівки порожнин, а також каолінітові прожилки аналізувалися кількісним спектральним методом. Крім переважаючих конституційних елементів, в оксидах заліза відзначається підвищений вміст міді (до 0,05 мас.%) та наявність берилію (0,0003 мас.%). У каолініті знайдені такі мікроелементи (мас.%):  $Sr - 3,8 \cdot 10^{-3}$ ;  $Zr - 3,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $V - 1,4 \cdot 10^{-3}$ ;  $As - 8,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $Y - 6,9 \cdot 10^{-4}$ ;  $Sc - 6,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $Yb - 5,6 \cdot 10^{-4}$ ;  $La - 5,2 \cdot 10^{-6}$ ;  $Ga - 4,3 \cdot 10^{-4}$ ;  $Cr - 2,1 \cdot 10^{-4}$ ;  $Be - 6,4 \cdot 10^{-5}$ . Свинець, цинк, золото і срібло в пробах не знайдені (аналітики Л.П.Дручок, В.Г.Гаєвський).

Друга зона (глибинна) містить різною мірою змінені вулканічні породи зі збереженими сульфідами. Пірит і сфалерит у ділянках метасоматичних змін нерідко інтенсивно імпрегнують породу або ж разом з іншими мінералами виповнюють прожилки. Мікроспектральні аналізи (лазерний аналізатор *LMA-10*) піриту, відібраного з різних глибин по керну свердловин (близько 50-ти проб), свідчать, що, по-суті, постійними мікродомішками в ньому є (мас.%): кальцій (0,1-0,01); титан (0,05-0,001), кобальт (0,01-0,007); значно рідше трапляються мідь (0,01-0,001), марганець (0,01), свинець, цинк, миш'як. Золото в жодній з досліджених проб не встановлено. Срібло є в поодиноких пробах, його вміст знаходиться в межах 0,001-0,01 мас.%. Спорадичність знаходження срібла в піриті, виявлена

локальним (точковим) аналізом, свідчить про виділення його у вигляді окремої фази або сполуки (мінералу).

Додатково були виконані кількісні спектральні аналізи сульфідів та деяких інших мінералів з метою детальнішого вивчення розподілу мікроелементів як безпосередньо в них, так і у вторинних похідних мінералах. При цьому використовували методи лазерного та звичайного кількісного аналізів. Вони в загальному підтверджують зроблені вище висновки. Дещо ширша розповсюдженість серед мікроелементів виявлена для міді, марганцю, титану. Загальноспектральним аналізом встановлені, крім зазначених вище, такі елементи (мас.%): *Zr* (0,001-0,007), *Cr* (0,0002-0,006), *Ga* (0,0001-0,0007), *Mo* (0,0001-0,004), *V* (0,001-0,01); *Zn* (0,001-0,007), *Y* (0,0001-0,002), *Sr* (0,0005-0,005). Золото в даних пробах не знайдено. Срібло виявлено лише в кількох пробах, його вміст становить 0,001-0,008 мас.%. Порівнюючи вміст срібла в близькосингенетичних галеніті та сфалериті, бачимо, що у галеніті більш високий вміст металу, ніж у сфалериті. Флюїдні суттєво водні включення встановлені в кварці фенокристалів і прожилкових виділень, а також у сфалериті, карбонатах і польовому шпаті. Їхні властивості відбивають геохімічні та термобаричні параметри процесу, накладеного на первинні асоціації мінералів. Переважна більшість включень – ранньо-вторинні, гомогенізуються в рідку фазу. Їх сім'ї розташовані в залікованих тріщинах. У фенокристалах кварцу такі тріщини іноді перетинають включення магматичного скла, і тоді останні змінюють свій склад. Речовина скла повністю (іноді частково) виноситься з вакуолі, а її місце заступає водний розчин, пов'язаний з залікованою тріщиною і газо-рідкими включеннями в ній (див. рис. 4). Це особливий тип перенаповнення вмісту включень [1]. Серед сингенетичних включень однієї сім'ї нерідко спостерігається їх різноманітність, що вказує на гетерогенний стан системи і, отже, на близькі значення визначуваних температур гомогенізації до дійсних умов кристалізації (якщо аналізуються включення гомогенного захоплення).

Температури гомогенізації газо-рідких включень у магматичному й гідротермальному кварці рідко досягають 300-270°C. Це відповідає відносно більшим глибинам відбору зразків. Розчинам таких включень відповідає вище значення температури евтектики і, ймовірно, хлоридний склад з перевагою іонів *Na*, *Ca*, *Mg*; концентрація солей відносно невисока (2,5-6,4% ваг. за *NaCl*-еквівалентом). У складі газової фази переважають *CO*<sub>2</sub> і *N*<sub>2</sub>. Помічена тенденція зниження температури гомогенізації зі зменшенням глибини відбору зразків кварцу певної генерації. Найнижчі  $T_{\text{гом}}$  відповідають 190-130°C. У кварці з ліпаритового туфа знайдені включення з мінералом-в'язнем *NaCl*. Це вторинні, більш пізні включення з високою концентрацією солей:  $T_{\text{гом}} = 210-170^\circ\text{C}$ . Включення в ясному сфалериті (клеюфані) мають доволі витримане наповнення й, відповідно, температури гомогенізації (210-190°C) (рис. 5). У пізнішій генерації темнозбарвленого сфалериту знайдено лише однофазові рідкі включення.

Рудна мінералізація звичайно локалізується в ділянках метасоматично змінених порід або концентрується в прожилкових формах виділень. Серед перших характерними є андезити, повністю заміщені низькотемпературним калішпатом – адуляром та супутніми йому піритом і сидеритом. Це дрібнозерниста порода сірого кольору з численними нерівномірно розміщеними виділеннями піриту та сидериту. Місцями

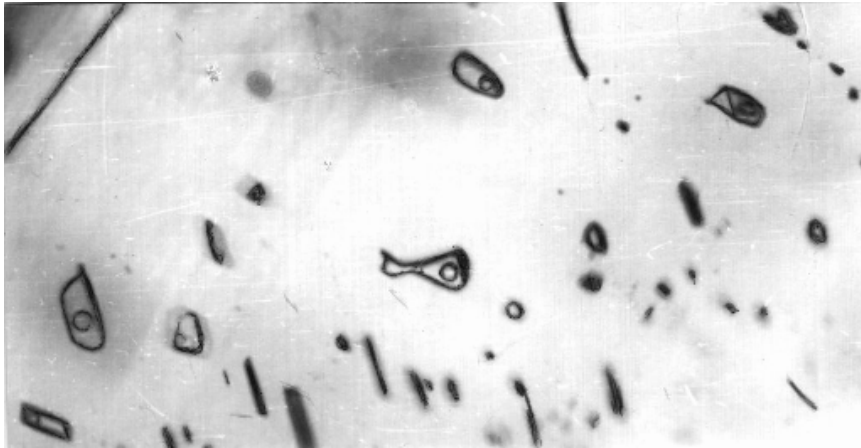


Рис. 5. Газо-рідкі включення в сфалериті (клейофані).  $\times 380$

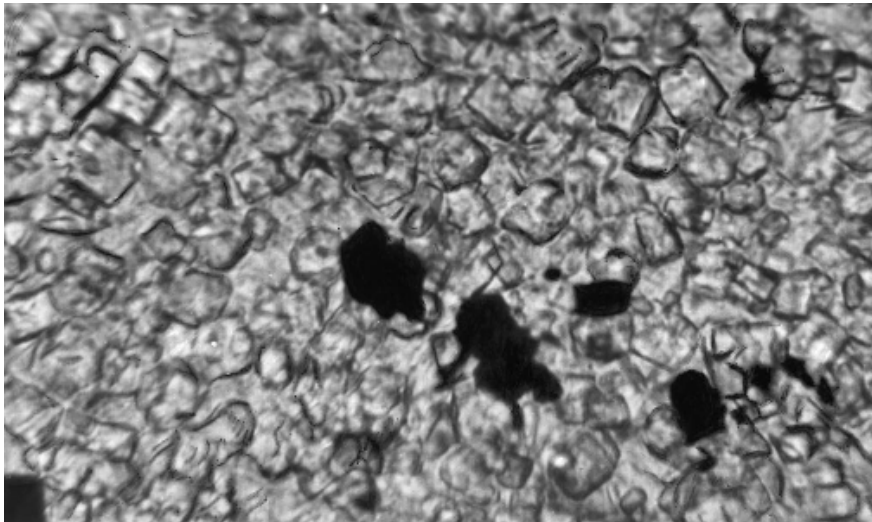


Рис. 6. Франколіт (карбонат-апатит) у мікропорожнинах метасоматично зміненого (адуляризованого) андезиту.  $\times 550$

адуляризит має грубокристалічні відосблення білого кольору – адуляр порожнинного виповнення. Подібним чином заповнює мікропростір між кристалами (або зернами) адуляру сидерит, який відносно першого є більш пізнім: його тонкі прожилки перетинають скупчення калішпату. Наслідком дії розчинів заключного етапу метасоматичного процесу є утворення порожнин, заповнених білим порошкоподібним матеріалом. Він складається з дрібних ( $< 10\text{-}20\text{ мк}$ ) добре індивідуалізованих кристалів, переважно прямокутних обрисів (рис. 6). Мінерал має низьке двозаломлення і  $n = 1,630 \pm 0,003$ . Його рентгенометрична характеристика повністю збігається з франколітом за В.І.Міхеєвим (таблиця) [4]; вона також

Таблиця

Рентгенометрична характеристика франколіту (карбонат-апатиту)

Проба	Франколіт з Квасово		Франколіт за [4]	
	$d/n$ (К $\alpha$ )	$I$	$d/n$ (К $\alpha$ )	$I$
1	4,08	7	-	-
2	3,39	4	3,160	1
3	3,05	6	(3,050)	3
4	(2,96)	2	(2,982)	1
5	2,79	10	2,789	10
6	2,69	7	2,694	6
7	2,60	4	2,622	3
8	(2,48)	3	2,507	1
9	2,28	2	2,289	1
10	2,24	3	2,242	2
11	2,13	4	2,131	1
12	2,05	2	(2,067)	1
13	2,02	2	(2,026)	1
14	1,928	6	1,931	3
15	1,872	2	1,880	1
16	1,835	6	1,836	3
17	1,790	3	1,795	2
18	1,752	2	1,764	2
19	1,637	5	1,632	1
20	1,537	1	1,528	1
21	1,498	2	1,517	1
22	1,471	2	1,465	2
23	1,451	3	1,452	1
24	1,426	3	1,420	2
25	1,340	2	1,337	1
26	1,305	1	1,306	1
27	1,274	1	1,272	2
28	1,255	1	1,254	2
29	1,231	3	1,232	2
30	1,211	2	1,211	2

*Примітка:* Мікрорентгенометричний аналіз виконаний Л.Й.Скульською та І.Л.Бобковою.

достатньо близька до дерніту. Франколіт (карбонат-апатит [2]) у досліджуваній породі своїм утворенням завдячує руйнуванню адуляру. Останній у місцях розвитку франколіту ізотропний і несе сліди резорбції.

У прожилках нерідко спостерігаються лінзоподібні порожнини з вільною кристалізацією мінералів. У таких відособленнях найбільш повно встановлюється послідовність утворення мінералів даної парагенетичної асоціації. Так, в одній з порожнин у ксенотуфі ліпариту (св. № 380с, гл. 580 м) встановлена асоціація



адуляр + кварц + пірит + барит + футляроподібний сидерит. Кварц представлений двома генераціями: ранньою та більш пізньою. Ідентифікація мінералів контролювалася кристалооптичними й рентгенометричними методами. У зальбандах жилок на поверхні їхніх стінок відкладались адуляр і дрібнозернистий кварц. Далі до центру порожнини вони розвивалися в добре організовані індивіди (рис. 7). Для адуляру характерна проста кристалографічна форма з розвиненими гранями  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{010\}$ . Кристали кварцу видовжені; пізня його генерація представлена дрібними двоголовими кристаликами, іноді вільно розміщеними на адулярі.

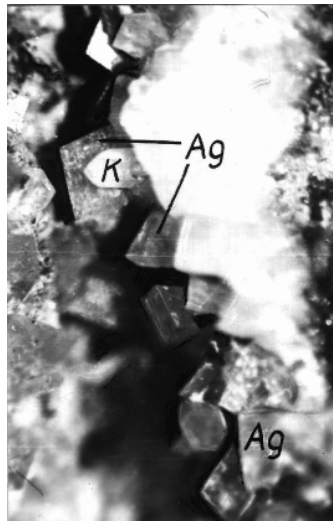


Рис. 7. Друза кристалів адуляру (*Ad*) і кварцу (*K*) в лінзоподібній порожнині прожилка серед ліпаритового ксенотуфу.  $\times 30$

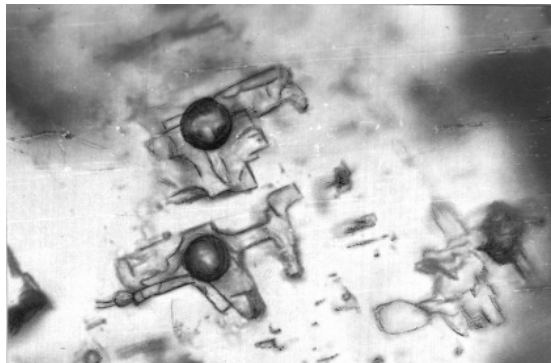


Рис. 8. Газо-рідкі включення в адулярі.  $\times 300$

Показники заломлення адуляру, виміряні методом обертаючої голки, становлять:  $n_g = 1,520 \pm 0,002$ ;  $n_p = 1,516 \pm 0,001$ . Включення водних розчинів у ньому газо-рідкі (рис. 8). Первинні з них гомогенізуються в рідку фазу при 240-300°C. Кріометрія свідчить про відносно високу концентрацію розчину ( $X = 12,3$  мас.% NaCl-екв.). У кристалах кварцу знайдені лише ранньо-вторинні включення витриманого наповнення; їх гомогенізація в рідку фазу відбувається при  $T_{\text{гом.}} = 180-190^\circ\text{C}$ ; концентрація розчину – 4,8 мас.% NaCl-екв.

Пірит представлений чудово ограненими кристалами кубічної та пентагондодекаедричної форми. Сфалерит не виявлений.

Масивні, іноді радіальної текстури виділення бариту перекривають зону друзоподібних кристалів попередніх мінералів. Даний барит, на відміну від описаного вище різновиду, не має кристалографічної огранки. Включення в ньому переважно однофазові рідкі, однак трапляються й газові, вторинні. Окремі незначні “гнізда” пізнього сидериту представлені футлярноподібними кристалами зональної будови.

Отже, гідротермальні пірит-баритові прожилки серед ліпаритових туфів відзначаються характерною послідовністю кристалізації мінералів: адуляр – кварц I – кварц II – пірит – жильний барит – футлярноподібний сидерит; температура та загальна концентрація розчинів знижувалися відповідно від 300 до 100°C і від 12,3 до 2,0 мас.%. Калішпатизація (адуляризація) передувала рудоутворенню і наступному етапові дії сульфатних розчинів, що проявилися в умовах більш або менш активного окисного середовища. Свідченням останнього є вертикальна зональність у розповсюдженні сульфідів і пов'язаної з ними золото-срібної мінералізації.

1. *Каложный В.А.* Основы учения о минералообразующих флюидах. К., 1982.
2. *Лазаренко С.К., Винар О.М.* Мінералогічний словник. К., 1975.
3. *Лодочников В.Н.* Главнейшие породообразующие минералы. М., 1955.
4. *Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.
5. *Наумов В.В., Коваленко В.И., Клокятти Р. и др.* Параметры кристаллизации и состава фаз расплавных включений в кварце онгориолитов // Геохимия. 1984. № 4.
6. *Справочник физических констант горных пород.* М., 1969.

V.A.Kalyuzhny, N.M.Saiko

#### ON THE CONDITIONS OF MINERAL ASSOCIATIONS AND VERTICAL ZONATION FORMING IN THE KVASOVO ORE FIELD (TRANSKARPATIAN)

Two types of zoning of local value are distinguished in the vertical section of mine field. The conditions of tuff formation are marked by wide temperature limits (from  $>1400^\circ\text{C}$  to  $800-900^\circ\text{C}$ ) and different magma saturation by volatiles components. Regime of phase changes in magmatic inclusions during heating essentially depends from ratio of thermovolumetric expansion (contraction) of magmatic melt in inclusions and quartz coefficients (taking account  $\alpha$ - $\beta$ -transition). Hydrothermal process is characterized by

decrease of temperature and general concentration of solutions (accordingly: 300-100°C, 12,3-2,0 vol.%). Francolite (carbonat-apatite) is a mineral of the finishing stage of this process.

*Стаття надійшла до редколегії 16.11.1994*