

## ПОЛЬОВІ ШПАТИ – ІНДИКАТОРИ УМОВ УТВОРЕННЯ ТУФОІГНІМБРИТІВ ІЗ ЦЕОЛІТОВИХ РОДОВИЩ І ПРОЯВІВ ЗАКАРПАТТЯ (УКРАЇНА)

*Методами оптичної мікроскопії, електронно-зондового мікроаналізу, рентгенівського аналізу, рентгенолюмінесценції та термобарогеохімії досліджено плагіоклази із туфоігнімбритів (нижній тортон неогену) цеолітового родовища Сокирниця та туфів із цеолітових проявів Водиця і Липча (Закарпаття), які є переважною фазою в їх мінеральному складі. Встановлено, що за хімічним складом та складом і концентраціями оптичноактивних центрів домішкових іонів  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  і  $Ce^{3+}$  водицькі і липчанські плагіоклази є більш основними порівняно з сокирницькими. Низька структурна упорядкованість ( $t, \rho = 0,52-0,59$ ) вказує на високу температуру їх утворення. Дослідження первинних включень скла в кварці і польовому шпаті, захоплених за температури 860 °С, дали змогу зробити висновок, що температура всередині тіла туфоігнімбриту була не вищою за цю температуру.*

*Ключові слова:* туфоігнімбрити, домішкові іони, плагіоклаз, упорядкованість, первинні включення, неоген, нижній тортон.

**Вступ.** Туфоігнімбрити ріоліт-дацит-андезитового складу на території Закарпаття (південно-східна частина Солотвинської западини) представлені кислими вулканітами новоселицької світи (прояви Водиця і Липча) та нанківського горизонту тересвинської світи (родовище Сокирниця) нижнього тортону неогену. Детальний геологопетрографічний опис району досліджень висвітлений у працях Є.Ф. Малєєва, В.С. Соболева, В.П. Костюка, Л.Г. Данилович, А.Ф. Гончарука та ін. [1—3, 6, 9, 11]. Ігнімбрити вперше виділила і докладно описала Л.Г. Данилович [2].

В районі сіл Сокирниця і Данилове спостерігаються потоки попільних і пемзових туфів з різним ступенем спікання [2]. Туфоігнімбрити, що збагачені на кристалокластичний матеріал, наявні у нижній частині цеолітових туфів родовища Сокирниця та проявів цеолітів Водиця і Липча (нижня частина розрізів Данилове-1, Сокирниця-1, Новоселиця), належать до ліпарит-дацитової ігнімбрито-попільної формації [2]. Кристалокластичний ігнімбритовий туф складається з уламків кварцу, плагіоклазу і безбарвного скла, що зазнало часткової розкristалізації з утворенням структур, близьких до мікрофельзитової.

Забарвлена фельзитова основна маса представлена мікрокристалічним агрегатом з плагіоклазу, кварцу і біотиту, зцементованих ізотропною речовиною. Породоутворювальні мінерали ігнімбритів — фенокристали плагіоклазу олігоклаз-андезинового та андезинового складу (№ 28—42), кварц, санідин, біотит, тридиміт; акцесорні — циркон, апатит, магнетит. Кристали плагіоклазу, кварцу та слюди виявляють ознаки пізньої деформації: 1) роздроблені кристали плагіоклазу та кварцу, зцементовані фельзитом; 2) фрагменти розколотих кристалів плагіоклазу, зміщені та розгорнуті один відносно одного; 3) вигнуті пластини біотиту, деформовані і розділені на окремі фрагменти [8]. Вторинні мінерали представлені адуляром, альбітом, анальцимом, карбонатами, мусковітом, селадонітом і рудними. Переважання плагіоклазу в мінеральному складі туфоїгнімбритів району досліджень є характерною регіональною ознакою, що відображує склад вихідних магм і їх зміну під час кристалізації розплаву [2]. Мікроскопічний розмір мінеральних індивідів, наявність скла і вторинних мінералів ускладнюють дослідження генетичної історії туфоїгнімбритів. Водночас фазовий склад і структурні параметри (ступінь упорядкованості) плагіоклазів, що залежать від температури утворення і швидкості охолодження вмісних порід, можуть надати важливу інформацію щодо їх генезису [5].

Плагіоклазові серії  $\text{Na}_y\text{Ca}_{1-y}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_{2+y}\text{O}_8$  ( $0 < y < 1$ ) — алюмосилікати натрію і кальцію утворюють безперервну серію від альбіту  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  до анортиту  $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$ . Структури членів цієї серії характеризуються триклінною симетрією і подібні до структури альбіту (просторова група  $C1$ ). Плагіоклази різного складу являють собою упорядковані серії, які містять безперервний ряд від повністю неупорядкованих високотемпературних плагіоклазів до частково або повністю упорядкованих низькотемпературних членів цієї серії. Ступінь їх упорядкованості визначають за характером розподілу кремнію і алюмінію в нееквівалентних тетраедричних позиціях:  $T_1o$ ,  $T_1m$ ,  $T_2o$  і  $T_2m$ . [7]. Всі високотемпературні плагіоклази належать до неупорядкованого структурного типу і утворюють безперервний ряд твердих розчинів. Атоми кремнію і алюмінію в них розподілені за тетраедричними позиціями у співвідношенні  $\text{Si} : \text{Al} = 3 : 1$ , що вказує на повністю неупорядковану структуру. Частково та повністю упорядковані низькотемпературні плагіоклази належать до різних структурних типів. Упорядкування в структурі відбувається через переміщення атомів алюмінію з тетраедричних позицій  $T_1m$ ,  $T_2o$  і  $T_2m$  в позицію  $T_1o$ . В процесі упорядкування зміна  $\text{Si}/\text{Al}$ -співвідношення супроводжується появою різних структурних типів плагіоклазу [7].

Е.Е. Сендеров вказує на суттєвий вплив швидкості охолодження на структурний стан польових шпатів [10]. Швидке охолодження ефузивних і гіпабісальних порід приводить до утворення неупорядкованого санідину та альбіту, що пояснюється нездатністю алюмінію і кремнію за незначний проміжок часу зайняти певні кристалографічні позиції. При цьому утворюються метастабільні фази. Однак вплив часу за незмінної температури зумовлює перехід кристала з метастабільного стану в більш упорядкований.

Мета роботи — дослідження кристалохімічних особливостей плагіоклазів — індикаторів умов формування туфоїгнімбритів.

**Об'єкти та методи дослідження.** Досліджували монофракції плагіоклазів із туфоїгнімбритів Сокирницького родовища (з прошарку аргіліту в туфах — зразок 30 і туфоїгнімбритів — зразки ЗК-79 і ЗК-95), проявів Водиця (з туфів — зразки В-231/3, В-231/8, В-231/9, В-231/11; В-11/48,9; В-8, В-12 і В-21) та Липча (зразок Л-3/94), що представлені тонкокристалічним матеріалом.

Склад плагіоклазів вивчали на мікроаналізаторі JXA-8200 (режим сканування (зйомки) — BSE, розділення — 6 нм) у Технічному центрі НАН України (аналітик В.Б. Соболев).

До досліджень структурно-хімічного складу плагіоклазів був залучений метод рентгенолюмінесценції (РЛ), який пов'язаний з дією іонізуючого збудження рентгенівського випромінювання в кристалах. Установка та методика сканування детально описані у статті [12]. Відомо [4, 13], що спектри РЛ польових шпатів дають важливу інформацію про ізоморфні заміщення та розподіл домішок по структурно-нееквівалентних позиціях у кристалах з виникненням оптично активних центрів активаторної природи; різні домішково-вакансійні угруповування з утворенням електронно-діркових центрів випромінювання на власних дефектах структури (граткових центрів); їх кількісні співвідношення концентрацій тощо. Спектри РЛ були зняті в діапазоні 200—1000 нм для природних зразків польових шпатів за кімнатної температури.

Структурну Si-Al упорядкованість та розподіл алюмінію в нееквівалентних тетраедричних позиціях  $T_{1o}$ ,  $T_{1m}$ ,  $T_{2o}$  і  $T_{2m}$  у плагіоклазах вивчали методом рентгенівського аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання). Сканування проводили в режимі  $\Theta/2\Theta$  в інтервалі  $29\text{—}32^\circ 2\Theta$  (швидкість сканування 0,25 град/хв, крок сканування 0,02 град/хв). Основні структурні характеристики плагіоклазів розраховували з використанням величини  $\Delta 2\Theta_{131} = 2\Theta_{131} - 2\Theta_{131}$ , яка визначає ступінь триклінності та упорядкованості плагіоклазів і впливає не тільки на розподіл алюмінію між нееквівалентними позиціями  $T_{1o}$  і  $T_{1m}$ , а й на вміст алюмінію в твердому розчині [5].

Для прецизійного визначення параметрів елементарної комірки зразків плагіоклазу сканування проводили із швидкістю 0,5 град/хв в інтервалі кутів  $20\text{—}56^\circ 2\Theta$ . Як еталон використовували високочистий кремній ( $a = 0,357$  нм).

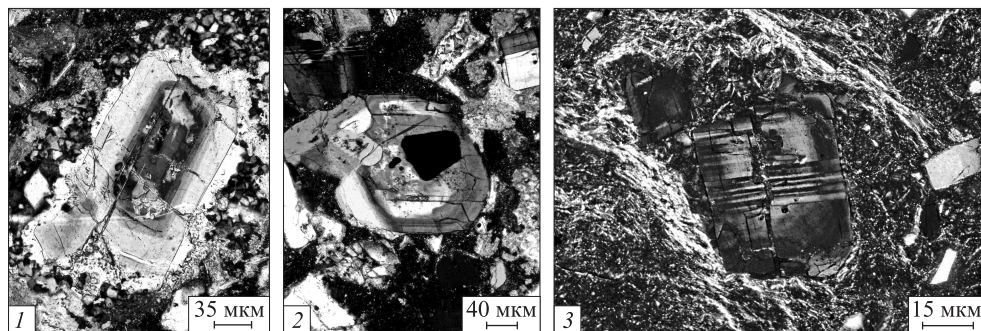
Монокристали плагіоклазу досліджували на рентгенівському приладі УРС-60 у камері фотографічної реєстрації РКВ-86. Це дуже дрібні прозорі кристали розміром 0,1—0,3 мм з туфів цеолітового прояву Липча.

Розплавні включення в плагіоклазі і кварці (6 пластинок) із туфоїгнімбритів Сокирницького родовища вивчали методом термобарогеохімії.

**Результати досліджень та обговорення. Оптичні дослідження.** Плагіоклаз  $(\text{Na}, \text{Ca})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  — головний мінерал туфоїгнімбритів Сокирницького родовища — складає більшу частину кластичного матеріалу в цеолітових туфах проявів Водиця і Липча.

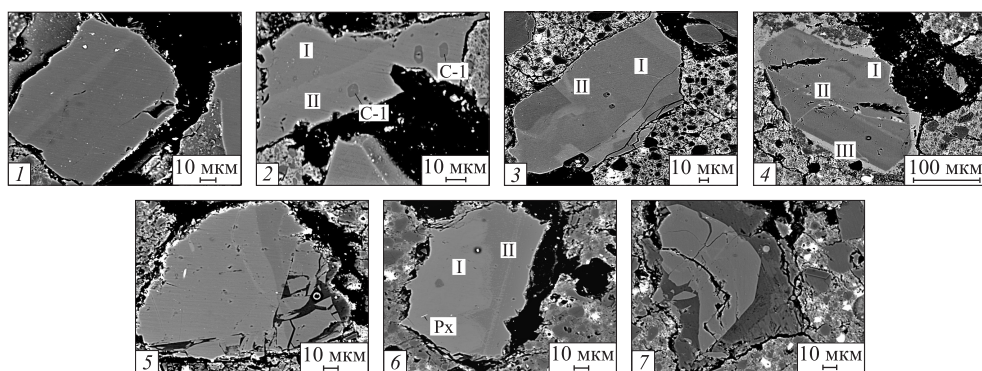
У розкриталізованому фельзиті голчасті мікрокристали і лейсти представлені олігоклазом. Зональні кристалокласти плагіоклазу трапляються не часто, як і двійники (рис. 1). Ядро кристала складене фельзитовим матеріалом та аморфною речовиною, можливо склом. Найімовірніше, фельзитовий матеріал запливав по тріщинах у кристалі. Переважають двійники за альбітовим законом, але найбільш поширені кристали без двійників або здвійникована лише одна частина кристала (рис. 1, 3). Іноді двійники представлені декількома широкими доменами.

Кристали плагіоклазу виявляють ознаки деформації, що виникали у них, очевидно, під час виверження вулкана або пізніше. Відірвані один від одного по тріщинах спайності кристали плагіоклазу зцементовані фельзитом. Інколи частини одного кристала зміщені паралельно одна відносно одної (рис. 1, 3). У кристалах спостерігаються крім тріщин по спайності також тріщини, що не мають певної кристалографічної орієнтації. На рис. 1, 3 видно, що первинні кристали зазнали потужного навантаження, а оточуючий матеріал був у мо-



**Рис. 1.** Зональні кристали плагіоклазу. Нік.  $\times$  : 1, 2 — зразок ЗК-79, туфоїгнімбрити Сокирницького родовища; 3 — прояв Водиця, св.11, гл. 59,4 м

**Fig. 1.** Zonal plagioclase crystals. Nik.  $\times$  : 1, 2 — sample ZK-79; tuff-ignimbrites of Sokyrnitsya deposit; 3 — ore-bearing zeolite deposit Voditsa, hole 11, depths 59.4 m



**Рис. 2.** Плагіоклаз із туфоїгнімбритів цеолітового родовища Сокирниця і туфів цеолітових проявів Водиця і Липча, за даними електронно-зондового мікроаналізу. Родовище Сокирниця: 1 — андезин (зразок ЗК-79-1), 2 — андезин з включенням кислого скла С-1 (зразок ЗК-79-2); прояв Водиця: 3 — олігоклаз-андезин (зразок В-21/94), 4 — олігоклаз-андезин (зразок В-231/3), 5 — олігоклаз (зразок В-231/8), 6 — лабрадор (зразок В-11, гл. 48,9 м); прояв Липча: 7 — олігоклаз-андезин (зразок Л-3/94). Римськими цифрами позначено ділянки зерна плагіоклазу, які мають різний склад

**Fig. 2.** Plagioclase of tuff-ignimbrites of Sokyrnitsya deposit and ore-bearing zeolite deposits Voditsa and Lypcha, microprobe analyse. *Sokyrnitsya deposit*: 1 — andesine (sample ZK-79-1), 2 — andesine with acid glass inclusion C-1 (sample ZK-79-2); *ore-bearing deposit Voditsa*: 3 — oligoclase-andesine (sample V-21/94), 4 — oligoclase-andesine (sample V-231/3), 5 — oligoclase (sample V-231/8), 6 — labrador (sample V-11, depth 48.9 m); *ore-bearing deposit Lypcha*: 7 — oligoclase-andesine (sample L-3/94). The number indicates a plot of plagioclase grain with different composition

більшому стані. Можливо, середовище, в якому «плавали» фенокристали, мало особливі реологічні властивості.

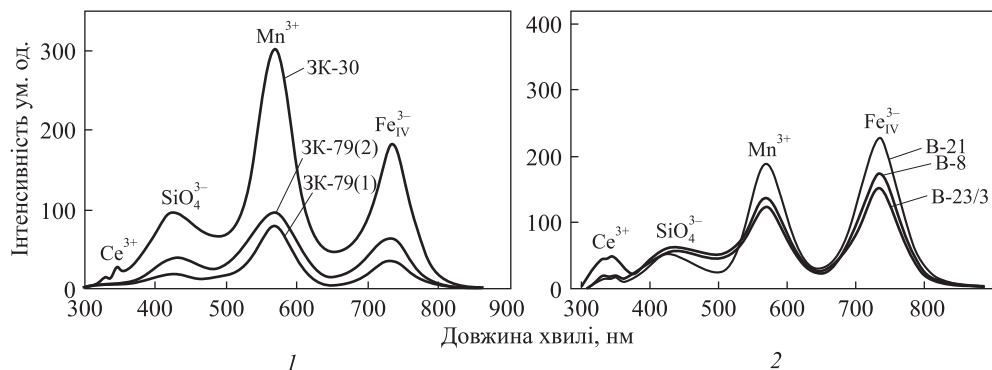
**Хімічний склад.** За даними електронно-зондового мікроаналізу, склад плагіоклазів із туфоїгнімбритів Сокирницького родовища змінюється від олігоклаз-андезину (зразок ЗК-79-3) до андезину (зразки ЗК-79-1, ЗК-79-2, ЗК-95 і ЗК-97) (табл. 1). Для більшості зразків характерна змінність складу в межах одного зерна. Наприклад, для зразка ЗК-79-2 склад плагіоклазу змінюється від 30 до 41 % An (рис. 2, 2). Подібна неоднорідність складу зерен плагіоклазу спостерігається і для зразків ЗК-79-3 (29—38 % An) і ЗК-97 (43—48 % An).

Таблиця 1. Результати електронно-зондового мікроналізу плагіоклазів з туфогнімбритів родовища Сокирниця і туфів целюлітових проявів Водича і Липча, %  
 Table 1. Microprobe results of plagioclases of tuff-ignimbrites of the Sokyrnytsya deposit and Voditsa and Lipcha tufts of ore-bearing zeolite deposit, %

Компонент	Родовище Сокирниця														Прояв Водича	
	ЗК-79-1 (рис. 2, 1)		ЗК-79-2 (рис. 2, 2)		ЗК-79-3		ЗК-95		ЗК-97		В-7/94	В-8/94				
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2				
SiO <sub>2</sub>	60,67	60,35	60,97	57,13	65,08	60,52	58,68	57,76	59,89	67,0	57,27	54,98				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,17	25,15	24,1	26,05	17,8	23,43	25,4	25,17	24,9	17,27	27,04	27,34				
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,0	0,0	0,0	0,02	0,0	0,01	0,0	0,01	0,0	0,02	0,0				
FeO	0,06	0,09	0,04	0,08	0,02	0,12	0,16	0,17	0,16	0,02	0,22	0,25				
MnO	0,00	0,0	0,01	0,0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03				
MgO	0,01	0,0	0,0	0,01	0,0	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,0				
CaO	6,79	6,73	5,93	8,34	0,13	5,69	7,76	7,45	6,83	0,0	9,70	10,0				
Na <sub>2</sub> O	7,43	7,38	7,35	6,40	0,02	7,38	6,80	6,86	7,17	0,04	5,90	5,73				
K <sub>2</sub> O	0,20	0,17	0,30	0,17	16,93	0,62	0,42	0,52	0,49	16,42	0,13	0,10				
SrO	—	—	—	—	—	0,07	0,00	0,08	0,05	0,0	0,06	0,04				
Сума	100,33	99,87	98,70	98,18	100,01	97,79	99,24	99,3	99,53	100,77	100,14	98,47				
<i>Кристалохімічні коефіцієнти</i>																
Si <sup>4+</sup>	2,689	2,687	2,737	2,602	3,016	2,747	2,643	2,638	2,684	3,082	2,566	2,515				
Al <sup>3+</sup>	1,314	1,319	1,274	1,397	0,972	1,253	1,347	1,354	1,312	0,889	1,427	1,473				
Ti <sup>4+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,001	0,0				
Fe <sup>2+</sup>	0,002	0,003	0,002	0,003	0,001	0,004	0,006	0,007	0,006	0,001	0,008	0,01				
Mn <sup>2+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,001	0,0	0,0	0,0	0,0	0,001	0,0	0,0	0,0				
Mg <sup>2+</sup>	0,001	0,0	0,0	0,0	0,0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002				
Ca <sup>2+</sup>	0,323	0,321	0,285	0,407	0,007	0,277	0,375	0,365	0,328	0,0	0,47	0,49				
Na <sup>+</sup>	0,639	0,637	0,639	0,565	0,001	0,65	0,593	0,608	0,623	0,004	0,499	0,51				
K <sup>+</sup>	0,011	0,01	0,01	0,01	1,0	0,036	0,024	0,03	0,03	0,915	0,008	0,006				
№ PI	33	33	30	41	—	29	38	36	33	—	44	49				

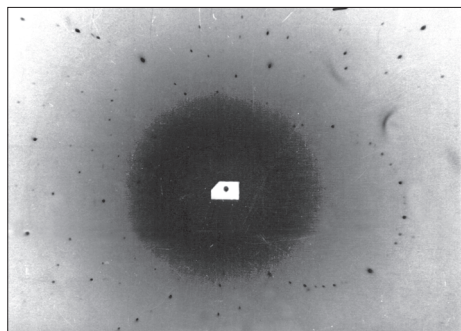
Компонент	Проєв Водця												Проєв Липча ЛІ-3/94 (рис. 2, 7)
	В-21/94 (рис. 2, 3)			В-231/3 (рис. 2, 4)			В-231/8 (рис. 2, 5)		В-231/9		В-11, гл.48,9 м (рис. 2, 6)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2	1	2	
SiO <sub>2</sub>	63,47	60,22	56,29	61,39	58,72	56,29	63,52	55,16	60,34	60,7	53,4	49,1	61,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,67	24,87	27,82	23,88	25,78	27,82	22,43	27,56	25,06	17,8	29,2	32,2	24,5
TiO <sub>2</sub>	0,0	0,01	0,0	0,01	0,01	0,0	0,0	0,0	0,0	0,02	0,01	0,0	0,01
FeO	0,09	0,13	0,21	0,16	0,24	0,21	0,11	0,23	0,25	0,03	0,36	0,41	0,22
MnO	0,02	0,02	0,0	0,02	0,03	0,0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,02	0,02
MgO	0,0	0,0	0,0	0,01	0,02	0,0	0,0	0,02	0,02	0,0	0,0	0,0	0,0
CaO	4,25	6,64	9,93	5,67	7,98	9,93	4,35	10,3	6,91	11,8	12,2	15,6	6,08
Na <sub>2</sub> O	8,48	7,32	5,45	7,75	6,61	5,45	8,45	5,37	4,29	8,37	4,38	2,47	7,33
K <sub>2</sub> O	0,34	0,20	0,03	0,21	0,15	0,03	0,13	0,01	0,21	0,3	0,06	0,03	0,31
BaO	0,03	0,08	0,03	0,07	0,0	0,03	0,13	0,0	0,0	—	—	—	—
Сума	99,35	99,49	99,76	99,17	99,54	99,76	99,13	98,66	97,09	99,03	99,66	99,83	99,77
<i>Кристалохімічні коефіцієнти</i>													
Si <sup>4+</sup>	2,819	2,693	2,531	2,746	2,634	2,531	2,824	2,513	2,685	2,793	2,425	2,252	2,727
Al <sup>3+</sup>	1,186	1,31	1,474	1,258	1,363	1,474	0,175	1,479	1,313	0,965	1,562	1,735	1,282
Ti <sup>4+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,001	0,0	0,001	0,0	0,0	0,0
Fe <sup>2+</sup>	0,003	0,005	0,008	0,006	0,009	0,008	0,012	0,009	0,009	0,001	0,014	0,016	0,008
Mn <sup>2+</sup>	0,001	0,001	0,0	0,001	0,001	0,0	0,001	0,001	0,001	0,0	0,0	0,0	0,0
Mg <sup>2+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,001	0,001	0,0	0,004	0,001	0,001	0,0	0,003	0,001	0,001
Ca <sup>2+</sup>	0,202	0,35	0,479	0,272	0,384	0,479	0,207	0,504	0,329	0,582	0,595	0,766	0,29
Na <sup>+</sup>	0,7	0,573	0,5	0,672	0,575	0,5	0,728	0,474	0,629	0,747	0,386	0,219	0,632
K <sup>+</sup>	0,019	0,011	0,005	0,012	0,009	0,005	0,029	0,006	0,012	0,018	0,0	0,002	0,018
№ PI	22	38	49	28	40	49	21	51	34	44	61	—	29

Примітка. Аналізи виконані в Технічному центрі НАН України на приладі JXA-8200 (аналітик В.Б. Соболев).



**Рис. 3.** Спектри рентгенолюмінесценції плагіоклазів: 1 — з прошарку аргіліту в туфах (зразок ЗК-30) і з туфоїгнімбритів (зразки ЗК-79-1, ЗК-79-2) цеолітового родовища Сокирниця; 2 — із туфів цеолітового прояву Водиця (зразки В-231/3, В-8, В-21)

**Fig. 3.** Roentgen luminescence spectrum of plagioclase: 1 — argillite interlayer in zeolite tuff (sample ZK-30) and tuff-ignimbrite (samples ZK-79-1 and ZK-79-2) of Sokyrnitsya deposit; 2 — of tuffs of ore-bearing deposit Voditsa (samples V-231/3, V-8 and V-21)



**Рис. 4.** Лауєграма андезину із туфу цеолітового прояву Липча (зразок Л-10/94)

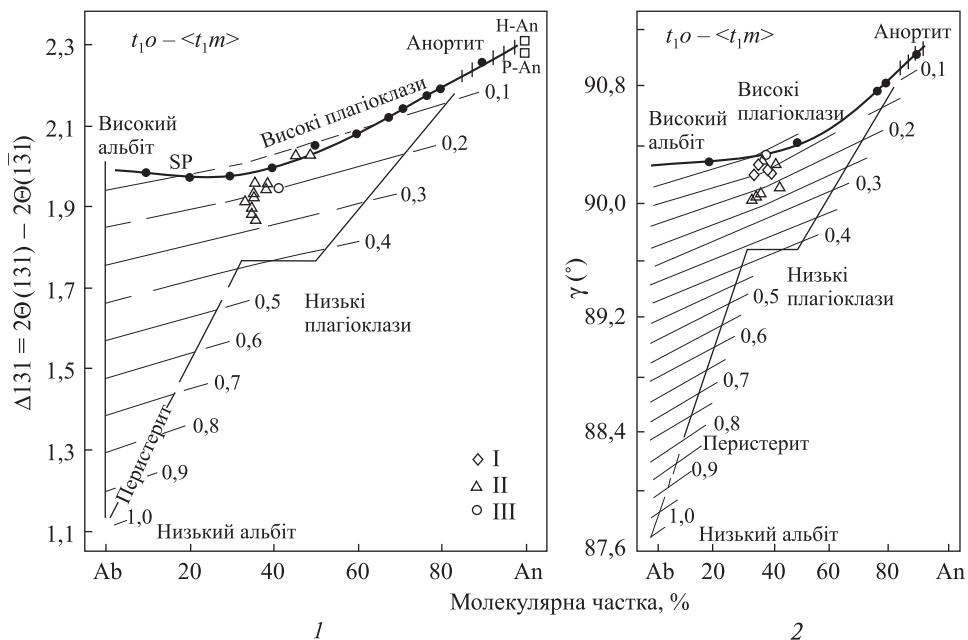
**Fig. 4.** Laue pattern of andesine of ore-bearing zeolite deposit Lypcha (sample L-10/94)

Плагіоклази із туфів цеолітових проявів Водиця і Липча мають переважно андезиновий склад (зразки В-7, В-8, В-231/3 та Л-3/94, рис. 2, 2—4). У прояві Водиця олігоклаз трапляється рідко (зразок В-231/8, рис. 2, 5), а на глибині 48,9 м наявний лабрадор (№ 61) (св. 11, зразок В-11/48,9, рис. 2, 6). У зернах плагіоклазу зразків В-231/3 (рис. 2, 4) і В-231/9 склад змінюється від олігоклазу (№ 28—34) до андезину (№ 40—49, рис. 2, 4) і лабрадору (зразок В-231/9).

За результатами електронно-зондового мікроаналізу деякі зразки плагіоклазу із туфоїгнімбритів Сокирницького родовища (зразки ЗК-79-2 і ЗК-95) містять включення кислого скла (С-1), багатого на калій (див. табл. 1). Для зразка В-231/9 виявлено включення скла середнього складу (С-2), багатого на натрій і кальцій (табл. 1).

Слід зазначити, що для всіх досліджуваних зразків плагіоклазу характерний низький вміст оксидів заліза (0,02—0,32 %), мангану (0,01—0,02 %) і магнію (0,01—0,02 %). Кількість домішок SrO не перевищує 0,08 %.

**Рентгенолюмінесценція.** Отримані спектри РЛ являють собою типові спектри, що притаманні для середніх плагіоклазів [4, 13]. У спектрах плагіоклазів із туфоїгнімбритів родовища Сокирниця і туфів із прояву Водиця поєднуються смуги випромінювання центрів домішкових іонів —  $\text{Ce}^{3+}$  (смуги 320 і 340 нм),  $\text{Mn}^{2+}$  (смуга 570—580 нм) і  $\text{Fe}^{3+}$  (смуга 745—748 нм) і ґраткових центрів —  $\text{SiO}_4^{3-}$  (смуга 410 нм) [4, 13]. Проте в плагіоклазах прояву



**Рис. 5.** Діаграми залежності параметра  $\Delta 2\Theta_{131}$  (1) і кута  $\gamma$  (°) (2) від вмісту анортитової складової в плагіоклазах із туфоїгнімбритів родовища Сокирниця і туфів проявів Водиця і Липча: I — Сокирниця, II — Водиця, III — Липча; SP — крива синтетичних плагіоклазів [14]

**Fig. 5.** Diagram of the parameter  $\Delta 2\Theta_{131}$  (°) (1) and lattice angle  $\gamma$  (°) (2) as a function of mole percent anorthite in plagioclases of tuff-ignimbrites of Sokyrynitsya deposit and ore-bearing zeolite deposits Voditsa and Lypcha: I — Sokyrynitsya, II — Voditsa, III — Lypcha; SP — synthetic plagioclases [14]

Водиця (рис. 3, 2) зафіксовані всі вищенаведені центри, а в плагіоклазах родовища Сокирниця наявність центрів  $\text{Se}^{3+}$  є вибірковою (рис. 3, 1). Центри  $\text{Mn}^{2+}$  і тетраедрично координовані центри  $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$  властиві усім зразкам вивчених плагіоклазів, але їх концентрації у водицьких плагіоклазах із туфів прояву Водиця, порівняно з сокирницькими, вищі (у 3—5 разів). Ще чіткіше різняться між собою плагіоклази прояву Водиця і родовища Сокирниця за співвідношенням концентрації центрів  $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$  і  $\text{Mn}^{2+}$  — параметра  $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}/\text{Mn}^{2+}$ : для водицьких плагіоклазів цей параметр є практично сталою величиною і більшою за одиницю ( $\sim 1,2$ — $1,3$ ), для сокирницьких він варіює і завжди менший за одиницю (0,5—0,8).

**Рентгенівський аналіз.** На лауєграмах окремих кристалів плагіоклазу з цеолітового туфу прояву Липча (зразок Л-10/94) спостерігаються рефлекси добре окристалізованого і нездвійникового андезину (рис. 4).

За параметрами елементарної комірки та ступенем упорядкованості плагіоклази із туфоїгнімбритів Сокирницького родовища і туфів проявів Водиця і Липча належать до неупорядкованих високотемпературних утворень (рис. 5, 1, 2). Параметр  $\Delta 2\Theta_{131}$  змінюється від 1,81 до 1,93° для сокирницьких плагіоклазів і від 1,8 до 2,0° — для водицьких і липчанських (див. табл. 2). Концентрація алюмінію в тетраедрах для всіх досліджуваних зразків плагіоклазу змінюється:  $t_1 = 0,52$ — $0,59$ ;  $t_1m = 0,25$ — $0,32$ , що відповідає неупорядкованому плагіоклазу (табл. 2). На діаграмі залежності параметра  $\Delta 2\Theta_{131}$  від вмісту анортитової складової (An) (рис. 5) точки досліджуваних зразків плагіоклазу лежать у полі високотемпературних плагіоклазів (діаграма Г. Кроль і

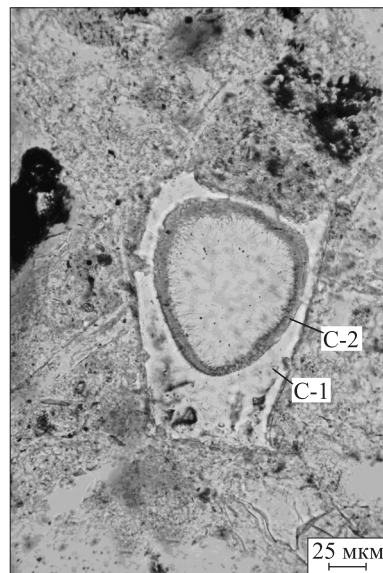


Таблиця 2. Основні структурні характеристики плагіоклазів із туфоїгнібригів родовища Сокирниця та проявів Водичя і Липча

Table 2. The main structure plagioclase characteristics of the Sokyrnitsya deposit and Voditsa and Lypcha tufts of ore-bearing zeolite deposits

Номер зразка	a, нм	b, нм	c, нм	$\alpha^\circ$	$\beta^\circ$	$\gamma^\circ$	V, нм <sup>3</sup>	$\Delta 2\Theta_{131}$	№ Pl	$t_{10}$	$t_{1m}$	$t_{10} - t_{1m}$	$\Sigma A1$
<i>Родовище Сокирниця</i>													
3К-30-1	0,8175 (3)	1,2861 (2)	0,7110 (2)	93,541 (2)	116,45 (2)	90,16 (2)	0,6676	1,93	41	0,52	0,30	0,22	1,41
3К-30-3	0,8155 (2)	1,2859 (2)	0,7102 (2)	93,33 (2)	116,331 (2)	90,174 (2)	0,6660	1,86	38	0,56	0,27	0,28	1,38
3К-30-4	0,816 (2)	1,2875 (2)	0,7107 (2)	93,365 (3)	116,157 (2)	90,201 (3)	0,6687	1,89	39	0,54	0,28	0,25	1,39
3К-79	0,8207 (3)	1,2866 (2)	0,7121 (3)	93,349 (3)	116,447 (2)	90,128 (4)	0,6717	1,81	35	0,59	0,25	0,33	1,35
3К-85	0,8194 (2)	1,2893 (2)	0,7122 (2)	93,547 (2)	116,395 (2)	90,125 (2)	0,6723	1,89	39	0,54	0,28	0,25	1,39
<i>Прояви Водичя і Липча</i>													
В-4	0,8176 (2)	1,2874 (2)	0,7112 (2)	93,442 (2)	116,318 (2)	90,214 (2)	0,6694	1,93	41	0,52	0,30	0,22	1,41
В-7	0,8179 (2)	1,2886 (2)	0,7123 (2)	93,460 (2)	116,386 (2)	90,077 (2)	0,6709	1,93	41	0,52	0,30	0,22	1,41
В-8	0,8183 (2)	1,2878 (2)	0,7120 (2)	93,384 (2)	116,403 (2)	90,225 (2)	0,6705	1,87	38	0,56	0,27	0,28	1,38
В-12	0,815 (3)	1,2885 (2)	0,7111 (3)	93,511 (3)	116,214 (3)	89,873 (3)	0,6684	1,83	36	0,57	0,26	0,31	1,36
В-21	0,8188 (2)	1,2881 (2)	0,7121 (2)	93,451 (3)	116,348 (2)	90,005 (3)	0,6716	1,82	36	0,57	0,26	0,31	1,36
В-231/3	0,8182 (2)	1,2887 (2)	0,7122 (2)	93,480 (2)	116,361 (2)	90,083 (3)	0,6713	1,83	36	0,57	0,26	0,31	1,36
В-231/8	0,8156 (2)	1,2884 (2)	0,7118 (2)	93,367 (2)	116,348 (1)	90,386 (2)	0,6687	1,93	41	0,52	0,30	0,22	1,41
В-231/9-1	0,8135 (2)	1,2881 (2)	0,7105 (2)	93,316 (2)	116,186 (2)	90,209 (2)	0,6667	1,99	44	0,48	0,32	0,155	1,44
В-231/9-2	0,8135 (2)	1,2881 (2)	0,7105 (2)	93,316 (2)	116,186 (2)	90,209 (2)	0,6667	1,8	35	0,59	0,25	0,33	1,35
В-231/11	0,8169 (2)	1,2888 (2)	0,7124 (2)	93,469 (2)	116,336 (2)	90,003 (2)	0,6706	2,0	45	0,47	0,32	0,147	1,45
Л1-3/94	0,8178 (2)	1,2875 (2)	0,7119 (2)	93,364 (2)	116,318 (2)	90,222 (2)	0,6704	1,87	38	0,56	0,27	0,28	1,38

Рис. 6. Мікроглобула скла С-2 у склі С-1. Нік. ||  
 Fig. 6. Microglobula of glass C-2 in glass C-2. Nik. ||



П. Ріббе [14]). Для всіх зразків плагіоклазу значення  $t_{1,0} - \langle t_{1,m} \rangle$  змінюється від 0,15 до 0,3, що узгоджується з даними табл. 2. Відомо, що для триклінних польових шпатів кут  $\alpha$  чутливий до змінення складу плагіоклазу, а кут  $\gamma$  — до упорядкованості кремнію і алюмінію в їх структурі. На діаграмі залежності кута  $\gamma$  ( $^\circ$ ) від вмісту An точки досліджуваних плагіоклазів потрапляють у поле високотемпературних плагіоклазів, а значення  $t_{1,0} - \langle t_{1,m} \rangle$  у них змінюється від 0,15 до 0,3 [14].

На діаграмах (рис. 5) фігуративні точки досліджуваних плагіоклазів лежать нижче кривої їх синтетичних аналогів (крива SP, за даними Г. Кроль і П. Ріббе [14]), що вказує на їх вищу упорядкованість. Зміна параметрів елементарної комірки плагіоклазів із туфоїгнімбритів Сокирницького родовища та проявів Водиця і Липча лежить в межах:  $a = 0,8155\text{—}0,8207$  нм ( $\Delta a = 0,005$  нм);  $b = 1,2859\text{—}1,2887$  нм ( $\Delta b = 0,003$  нм);  $c = 0,7102\text{—}0,7123$  нм ( $\Delta c = 0,002$  нм);  $\alpha = 93^\circ 33'\text{—}93^\circ 54'$  ( $\Delta\alpha = 0^\circ 21'$ );  $\beta = 116^\circ 16'\text{—}116^\circ 45'$  ( $\Delta\beta = 0^\circ 29'$ );  $\gamma = 90^\circ 0'\text{—}90^\circ 22'$  ( $\Delta\gamma = 0^\circ 22'$ ). Найбільших варіацій зазнає параметр  $a$  ( $\Delta a = 0,005$  нм), що вказує на змінність складу досліджуваних плагіоклазів. Параметри  $b$  і  $c$  змінюються несуттєво. Це і зрозуміло, тому що ступінь упорядкованості зразків плагіоклазу з туфоїгнімбритів Сокирницького родовища та проявів Водиця і Липча майже однаковий.

**Термобарогеохімічні дослідження.** Включення в плагіоклазі. Первинні розплавні включення у плагіоклазі із туфоїгнімбритів Сокирницького родовища мають середній розмір від 3—5 до 21—36 мкм і представлені:

1) склуватими включеннями з газовою бульбашкою або без неї. Скло С-1, яке складається з різнобарвних газових глобул (бульбашок), має вміст  $\text{SiO}_2 > 75\%$ ;

2) частково розкристалізованими включеннями, в яких добре розрізняються ділянки гомогенного безбарвного і розкристалізованого бурого скла, незакономірно розміщеного в об'ємі включення;

3) зональними розплавними включеннями, центральна частина яких виповнена розкристалізованим склом коричневого кольору С-2, збагаченим на FeO і CaO. Коричневе скло у включеннях облямовується по краях безбарвним склом. Іноді бура маса з'єднується між роздувами за типом пісового годинника жолобом того самого складу або тільки безбарвним склом. Скло С-2 розкристалізоване і утворює два типи текстур: а) глобулярну «скло в склі» (рис. 6) подібно структурі «рідина в рідині», що є ознакою ліквіації (незмішуваності рідин); б) ламінарну, що являє собою чергування (перешарування) скла С-1 і С-2, де тонке скло С-2 є фельзитовим цементом для скла С-1. Співіснування цих двох типів скла засвідчує незмішуваність розплавів кислого і середнього складу в магматичній камері [8].

У процесі нагрівання включень до температури 1190  $^\circ\text{C}$  спостерігається оплавлення контурів кристалів. Більшість склуватих включень зникають. У розкристалізованих включеннях відбувається розділення на газову складову і

скло. Для деяких частково розкристалізованих включень за температури 1198—1199 °С відзначається процес гомогенізації.

**Включення у кварці.** Для кварцу із туфоїгнімбритів Сокирницького родовища виділяють три типи включень: 1) розплавні включення мікрогетерогенної структури, що були захоплені до ліквідації; 2) розплавні включення скла, в яких наявні або відсутні газові глобулі; двофазна система (силікатний розплав + газова фаза) формувалася за температури 1180—1190 °С; 3) включення глобулів скла С-2 з тонкою поверхнею поділу темного кольору; гомогенізується цей тип включень за температури 1200 °С.

Таким чином, ліквідація силікатного розплаву відбувалась за температури 1200—1300 °С, а кристалізація кристалокластів кварцу і плагіоклазу — за нижчої температури повної гомогенізації [8]. Слід вважати, що це була температура магми у вулканічній камері до її викиду на поверхню. Оскільки в кварці виявлені первинні включення скла, які були захоплені за температури 860 °С, температура всередині тіла туфоїгнімбриту була не вища за зазначену.

**Висновки.** За хімічним складом зразки плагіоклазу із туфоїгнімбритів Сокирницького родовища та проявів Водиця і Липча належать до олігоклазандезинів та андезинів. Більш основний склад властивий водицьким і липчанським плагіоклазам — це андезини, а іноді й лабрадори. Неоднорідність складу в межах одного зерна — характерна ознака усіх зразків плагіоклазу. Виявлені значні варіації параметра  $a$  плагіоклазів підтверджує це.

Склад і концентрації центрів РЛ домішкових іонів  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  і  $Ce^{3+}$  у плагіоклазах добре узгоджуються зі змінами основного складу плагіоклазів залежно від фізико-хімічних умов утворення і ступеня диференціації вмісних магматичних порід (кислого і середнього складу).

Плагіоклази із туфоїгнімбритів Сокирницького родовища та проявів Водиця і Липча є більш упорядкованими, ніж плагіоклази, синтезовані за температури 1100 °С (крива SP, рис. 5, 1, 2 [14]), а їхня температура утворення дещо нижча. Повністю неупорядкована структура високотемпературних плагіоклазів характеризується співвідношенням  $Si : Al = 3 : 1$  ( $t_{1,0} = 0,75$ ), у досліджуваних зразках плагіоклазу концентрація алюмінію в  $t_{1,0} = 0,52—0,59$ . Цей факт підтверджується дослідженнями первинних включень скла у плагіоклазі й кварці, що були захоплені за температури 860 °С.

Температура гомогенізації первинних включень скла у плагіоклазі й кварці із туфоїгнімбритів Сокирницького родовища та проявів Водиця і Липча, що становить 1200 °С, свідчить про такі самі температури магми у вулканічній камері до викиду її на поверхню [8, 15]. При цьому встановлено, що кристалокласти плагіоклазу перебували у завислому стані та зазнавали розтріскування і пластичної деформації (див. рис. 1, 3) [8]. Імовірно, що тиск при цьому не був гідростатичним і перевищував модуль Юнга мінералу. Можливо, мобільне середовище складалося з окремих твердих часточок (мікросфер), між якими не було механічного зв'язку [8]. Це пояснює не тільки руйнування мінералів, а й проникнення фельзитового матеріалу в тріщини кристалів (див. рис. 1, 1, 3). Причиною утворення мікросфер може бути незмішуваність двох силікатних розплавів різного складу. Існування двох типів скла — безбарвних сфероїдальних уламків скла кислого складу (С-1) і мікроглобулів фельзиту (С-2) більш основного складу — підтверджує це. Розплав, що переважав, утворював глобулі (мікроглобулі) в кислому склі. Під час виверження мікроглобулярна рідина зразу ж охолоджувалась і розпадалась. З часом літостатичне навантаження і висока температура сприяли ущільненню первинно-глобулярного матеріалу, що зумовило перетворення його у частково розкриста-

лізований фельзит. У результаті туфоігнімбрити в процесі утворення зазнавали не спікання, а ліквіацію (розшарування). Як показали результати дослідження первинних включень скла в кварці і польовому шпаті, температура всередині тіла туфоігнімбриту на Сокирницькому родовищі не перевищувала 860 °С.

Таким чином, дослідження польових шпатів комплексом методів (рентгєнівська дифрактометрія, рентгєнолюмінесценція, термобарогєохимія) дали змогу пояснити змінність складу досліджуваних плагіоклазів, ступеня кристалічності та упорядкованості їх структури залежно від умов формування туфоігнімбритів Сокирницького родовища.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гончарук А.Ф. Эндогенное оруденение андезито-базальтовой формации Закарпатья. — Киев: Наук. думка, 1982. — 165 с.
2. Данилович Л.Г. Кислый вулканизм Карпат. — Киев: Наук. думка, 1976. — 146 с.
3. Костюк В. П. Геолого-петрографічний нарис магматизму Карпат. — К., 1961. — 157 с.
4. Кузнецов Г.В., Тарацан А.Н. Люминесценция минералов гранитных пегматитов. — Киев: Наук. думка, 1988. — 178 с.
5. Лавес Ф., Чэйссон У. Рентгєнографическое исследование соотношений между высоко- и низкотемпературным альбитами // Полевые шпаты / Под ред. Д.С. Белянкина: Сб. статей. — М.: Иностран. лит., 1952. — С. 64—77.
6. Малєєв Е.Ф. Неогєновый вулканизм Закарпатья. — М.: Наука, 1964. — 252 с.
7. Марфунин А.С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение // Тр. Ин-та геологии руд. м-ний, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР. — 1962. — Вып. 78. — 275 с.
8. Мельников В.С., Грєчановська О.Є., Дьомєнко Д.П. та ін. Мікромінералогія та генезис ігнімбритів цеолітового родовища Сокирниця (Закарпаття) // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. — 2006. — Т. 3. — С. 99—102.
9. Науменко В.В., Гончарук А.Ф. Вулканизм и эндогенное оруденение неотектонического этапа Карпато-Паннонского региона / АН УССР. Ин-т геохимии и физики минералов. — Препр. — Киев, 1981. — 48 с.
10. Сендеров Э.Э., Бычков А.М. Физико-химические условия образования структурных модификаций щелочных полевых шпатов при петрогенезисе // Сов. геология. — 1979. — № 9. — С. 33—45.
11. Соболев В.С., Костюк В.П., Бобриєвич А.П. и др. Петрография неогєновых вулканических и гипабиссальных пород Советских Карпат. — Киев, 1955. — 252 с.
12. Тарацан А.Н., Красильщикова О.А., Платонов А.Н. Рентгєнолюмінесценция природного флюорита // Конституция и свойства минералов. — 1975. — № 9. — С. 111—120.
13. Тарацан А.Н. Люминесценция минералов. — Киев: Наук. думка, 1978. — 296 с.
14. Kroll H., Ribbe P. Determinative diagrams for Al, Si order in plagioclases // Amer. Mineral. — 1980. — V. 65. — P. 449—457.
15. Melnikov V., Lazarenko E., Grechanovskaya E. Immiscibility in rhyolite-dacitic magma fixed in ignimbrites of Sokirnitsya deposit (Transcarpathians, Ukraine) // Mitt. Österr. Miner. Ges. — 2009. — V. 155. — P. 100. — (Min Pet 2009 & 4<sup>th</sup> Mineral Sci. in the Carpath. Joint conf., an Eotvos Workshop in Sci. Meeting (Sept. 7—11, 2009). — Budapest, Hungary, 2009. — P. 100.

Надійшла 26.04.2013

*Е.Е. Гречановская, Е.Е. Лазаренко, Т.Н. Лупашко*

ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ — ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ  
ОБРАЗОВАНИЯ ТУФОИГНИМБРИТОВ ИЗ ЦЕОЛИТОВЫХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ПРОЯВЛЕНИЙ ЗАКАРПАТЬЯ (УКРАИНА)

Методами оптической микроскопии, электронно-зондового микроанализа, рентгеновского анализа, рентгенолюминесценции и термобарогеохимии исследованы плагиоклазы из туфоигнимбритов (нижний тортон неогена) цеолитового месторождения Сокирница и туфов из цеолитовых проявлений Водица и Липча, как преобладающая фаза в составе пород. Показано, что по химическому составу и концентрациям оптически активных центров примесных ионов  $Fe^{3+}_{IV}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Ce^{3+}$  водицкие и липчанские плагиоклазы более основные по сравнению с сокирницкими. Низкая структурная упорядоченность ( $t_1o = 0,52—0,59$ ) указывает на высокую температуру их образования. Исследование первичных включений стекла в кварце и полево шпате, захваченных при температуре 860 °С, позволяет сделать вывод, что температура внутри тела туфоигнимбрита не превышает указанной температуры.

*Ключевые слова:* туфоигнимбриты, примесные ионы, плагиоклаз, упорядоченность, первичные включения, неоген, нижний тортон.

*O.Ye. Grechanovska, O.Ye. Lazarenko, T.M. Lupashko*

FELDSPARS — INDICATORS OF CONDITIONS  
OF FORMATION OF TUFF-IGNIMBRITES FROM ZEOLITE DEPOSITS  
AND MANIFESTATIONS OF TRANSCARPATIA (UKRAINE)

Plagioclase, the predominant phase in composition of tuff-ignimbrites of the Sokyrynitsya deposit and Voditsa and Lypcha tuffs of ore-bearing zeolite deposits (Novoselitskaya and Teresvinskaya suites of Neogen) are investigated by methods of optical microscopy, microprobe and x-ray analysis, roentgen luminescence and termobarogeochemistry. Chemical composition and composition and concentration of optically-active centers of impurity ions  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}_{IV}$  and  $Ce^{3+}$  in plagioclases of Voditsa and Lypcha tuffs are more basic, compared to plagioclase of tuff-ignimbrites of the Sokyrynitsya. Low structural Si/Al ordering in plagioclases ( $t_1o = 0.52-0.59$ ) points to the high temperature of their formation. It is shown by the results of study of primary inclusions in quartz and plagioclase that tuff-ignimbrite strata are formed at the temperature of 860 °C.

Two varieties of glass observed in quartz and plagioclase in tuff-ignimbrites: 1) the glass-1 (C-1) is a fraction of gas bubbles, they are colorless and  $SiO_2$ -rich (>75 %); 2) the glass-2 is brown and enriched with FeO and CaO. The glass-2 (C-2) is devitrified and forms two texture types: a) globular one represents drops of glass-2 in glass-1; b) laminar one represents interlayering of these glasses. Thin glass-2 creates felsitic cement for the fractions of the glass-1. The co-existence of two glass types in ignimbrite allows one to suggest that melt immiscibility in the magma chamber took place. Homogenization of these type inclusions occurred at a higher temperature than 1200 °C. Thus, immiscibility of silica melt was in the range of 1200-1300 °C.

*Key words:* tuff-ignimbrites, impurity ions, plagioclase, ordering, primary inclusion, neogen, lower tornton.