

УДК 549.6:552.313:552.16(477-924.52)

**Ірина Побережська¹, Наталія Білик², Євгенія Сливко³,
Світлана Войтович⁴, Яніна Мігунова⁵**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, Львів, Україна, 79005*

¹*iryna.poberezhska@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0000-0001-5020-8326>*

²*nataliya.bilyk@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0000-0002-9684-195X>*

³*emslivko@i.ua; <https://orcid.org/0000-0002-2731-0602>*

⁴*svitlana.voitovych@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0009-0005-0620-8990>*

⁵*yanina.mihunova@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0009-0009-9955-8285>*

ПІСЛЯМАГМАТИЧНІ ЗМІНИ В ОСНОВНИХ ВУЛКАНІТАХ РАХІВСЬКО-ЧИВЧИНСЬКОГО КОМПЛЕКСУ

Породи рахівсько-чивчинського магматичного комплексу тяжіють до зони насуву Мармароського масиву на флішові породи Рахівської зони. Серед досліджуваних вулканітів переважають metabазальти – масивні чи брекчієподібні породи з порфіровою структурою, мигдалекам'яною текстурою і кулястою окремістю. Головними мінералами metabазальтів є польові шпати (переважають мікроліти або лейсти плагіоклазу складу альбіт–бітовніт), хлорити, пумпеліт, карбонати, кварц, мусковіт. Мигдалини виповнені, головню, кварц-пумпеліт-хлорит-карбонатним агрегатом. Згідно з результатами мікроаналітичних досліджень, пумпеліт представлений Al-пумпелітом, хлорити – пікнохлоритом, діабантитом, брунсвігітом і рипідолітом. Визначено температуру мінералоутворення в процесі формування парагенезисів вторинних мінералів: за двопольовошпатовим геотермометром – 310–265 °С, за хлоритовим – 318–171 °С. На *PT*-діаграмі для метаморфічних фацій мінеральний парагенезис рахівсько-чивчинського комплексу потрапляє у поле преніт-пумпелітової фації.

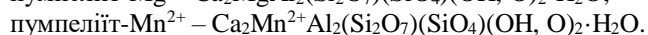
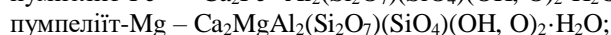
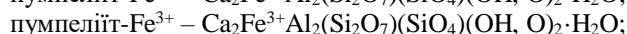
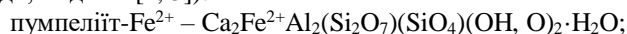
Ключові слова: metabазальти, післямагматичні зміни, польові шпати, пумпеліт, хлорит, мінералогічний геотермометр, рахівсько-чивчинський комплекс, Українські Карпати.

DOI: doi.org/10.30970/min.73.04

Вступ. Ми досліджували післямагматичні зміни в основних вулканітах рахівсько-чивчинського комплексу (*MZ*), які відслонені в басейні Кам'яного потоку (права притока р. Тиса) в Українських Карпатах. Породи представлені, головню, масивними й мигдалекам'яними базальтами й діабазами, у яких поширені різноманітні вторинні мінерали. Чи не найцікавішим серед них є пумпеліт.

Пумпеліт – це водний силікат кальцію й алюмінію з загальною формулою $\text{Ca}_2\text{XY}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH},\text{O})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, де $X - \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}$, $Y - \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{V}^{3+}$.

За даними [12, 20], вміст Mg, Fe та Al може значно відрізнятися. Залежно від елемента в позиціях X і Y, групу пумпелітів поділяють на кілька видів. Якщо в позиціях X та Y домінує залізо (> 50 %), то мінерал називають джувльгольдитом (More, 1971). Якщо в позиції Y домінує Al, то мінерал належить до серії пумпелітів. Залежно від елемента в X-положенні, розрізняють такі мінеральні види (затверджені як самостійні мінеральні види, згідно з [2, 3]):



Перша згадка про пумпеліт датована 1925 р.: мінерал виявили на мідному родовищі Кевінаван (штат Мічиган, США) і назвали на честь американського геолога Р. Пампеллі (R. Pumpelli) (1837–1923) [19]. Однак у праці [5] зазначено, що, за даними В. Соболева, пумпеліт відшукали значно раніше (1900 р.) у долині р. Лотру в Південних Карпатах на території Румунії. Дослідник Г. М. Мурґочі, який вивчав мінерал, назвав його за місцем знахідки лотритом (Murgoci, 1990). За “Мінералогічним словником” [4], лотрит – синонім пумпеліту. У словнику [3] терміна *лотрит* нема.

Згідно з численними літературними та електронними даними, пумпеліт описано в Австрії (Styria), Великій Британії (Корнволл, Шотландія), Німеччині (Hesse), Норвегії (Iveland), Італії (Південний Тіроль), США (штати Каліфорнія та Мічиган), Чехії (Královéhradecký kraj), Японії (острів Хонсю) та інших місцях.

Мета досліджень – на підставі аналізу результатів наших попередників і отриманих нами нових даних про вторинні мінерали із метабазальтів рахівсько-чивчинського магматичного комплексу Українських Карпат з’ясувати температурно-фаціальні умови процесу мінералоутворення.

Методи досліджень. Комплекс виконаних робіт охоплював геологічні спостереження у природних відслоненнях гірських порід та лабораторні петрографічні, мінералогічні й петрогеохімічні дослідження метабазальтів рахівсько-чивчинського комплексу. Мінеральний склад і структурно-текстурні особливості порід вивчали в прозорих шліфах під мікроскопом фірми “Olympus”.

Мікроаналітичні дослідження пумпеліту виконано в лабораторії фізичного факультету ЛНУ імені Івана Франка за допомогою растрового (сканувального) електронного мікроскопа РЕММА-102-02 (Суми, Україна), обладнаного енергодисперсійним аналізатором “EDAR”, аналітик Р. Серкіз. Досліджували поліровані зразки метабазальтів (аншліфи). Параметри проведення аналізу такі: прискорювальна напруга – 20 кВ, струм зонда – 1 нА, діаметр зонда – 0,1 мкм. Марка еталона, використаного для калібрування приладу, – НЭРМА. ГЕО1.25.10.74 ГТ; виробник – фірма “Geotechnology” (Україна). Для калібрування окремих елементів використано такі стандарти: Na – альбіт; Mg – периклаз; Al, Si, Ca – анортит; P – фтор-апатит; S – пірит; K – мікроклін; Ti – македоніт; Cr – есколаїт; Mn – манганіт; Fe – гематит; As – GaAs (синтетичний); Ba – барит; Sc, Co, Ni, Cu, Zr, Ag, Au – чисті елементи. Для опрацювання отриманих даних використано програмне забезпечення “Magallanes 3.2”.

Рентгеноструктурний аналіз виконано в рентгенівській лабораторії геологічного факультету ЛНУ імені Івана Франка на дифрактометрі ДРОН-3, аналітик А. Дворянський. Параметри аналізу: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання, напруга – 40 кВ, сила струму –

25 мА, швидкість обертання – 1 град/хв. Мінерали ідентифікували з використанням інтернет-ресурсів MINCRYST, Mindat і за допомогою програми Match (версія 9).

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. В Україні пумпеліт відомий в Українських Карпатах, Донбасі й Криму [5]. Уперше його виявив В. Соболев у шліфах змінених діабазів, діабазових порфіритів та їхніх туфів (вірогідно, J_3 або K_1) з району гір Попіван і Петрос у Закарпатті. Тут мінерал наявний у мигдалинах і прожилках разом з кварцом, хлоритом і альбітом, також він разом з карбонатами і пренітом замістив плагіоклаз. Мигдалини, виповнені пумпелітом, мають розмір до 2–3 мм.

Майже аналогічні форми прояву пумпеліту, описаного під назвою лотрит, зафіксувала З. Ляшкевич зі співавт. (1995) в основних ефузивах Мармароського масиву. Тут він є вторинним мінералом змінених діабазів, діабазових порфіритів і туфів діабазів. У діабазі лотрит представлений зернами розміром до 0,5 мм, які утворені внаслідок зміни великих ідіоморфних кристалів плагіоклазу і скла основної маси.

Пумпеліт виявлено також у змінених габро-діабазі і спілітах р. Уголька. Зокрема, В. Калюжний досить детально проаналізував післямагматичні зміни вулканітів, серед яких виділив процеси альбітизації спілітів і габро-діабазів та навколотріщинний метасоматоз, що належить до найбільш низькотемпературних стадій метаморфізму і з яким пов'язане утворення пумпеліту [5].

Пумпеліт відшукали також серед змінених вулканітів основного складу, розкритих свердловинами в межах Жаб'євської (Верховинської) западини серед порід еоценового флішу Скибових Карпат [1]. Тут він трапляється в сильно тріщинуватих здвійникованих фенокристалах піроксену, а також у мікромигдалинах разом з цеолітами і, можливо, хлоритом.

Узагальнену характеристику пумпеліту наведено в книзі “Мінерали Українських Карпат. Силікати” [5]. У ній зазначено, що пумпеліт із мезозойських магматичних порід легко діагностувати за зеленим або блакитно-зеленим кольором, іноді дуже яскравим, рідше він має жовто-зелене забарвлення і плеохроїзм. Серед голчастих різновидів пумпеліту трапляються безбарвні кристали. Пумпеліт із діабазів Рахівського масиву має $n_m = 1,690$, $n_p = 1,672$, двозаломлення – 0,020; $2V = 55\text{--}57^\circ$. У діабазових порфіритах кристали сферолітів загасають прямо, а прихованокристалічні й тонкозернисті агрегати майже ізотропні й забарвлені в рівномірний густо-синій колір або плямисті, що зумовлено різним орієнтуванням зерен. Для пумпеліту з діабазів потоку Квасний і габро-діабазів р. Уголька характерні дещо вищі показники заломлення ($n_g = 1,716$, $n_p = 1,696$), сильна дисперсія $g < v$, двозаломлення становить 0,020–0,022, $2V = 65^\circ$. У змінених вулканітах верхнього еоцену пумпеліт також добре діагностувати за яскравим зеленим забарвленням і плеохроїзмом від безбарвного до блідо-блакитного. Мінерал майже не загасає з аналізатором (сильна дисперсія оптичних осей), максимальний показник заломлення – 1,690, мінімальний – 1,670. Пумпеліт зачислено до післявулканічних (гідротермально-метасоматичних) утворень. Він тісно асоціює з хлоритом, альбітом, кальцитом, калієвим польовим шпатом, кварцом, пренітом. Формувався внаслідок заміщення плагіоклазу з утворенням по ньому псевдоморфоз, рідше заміщував піроксен. Його голочки проросли кварц, калієвий польовий шпат і карбонат, а безпосередніх контактів з пренітом не виявлено [5].

Геологічна позиція об'єкта досліджень. Ми досліджували мезозойські магматичні утворення, які досить детально схарактеризовані в монографіях [6, 7 та ін.]. Загалом тут виділяють чотири чи п'ять магматичних комплексів – рахівсько-чивчинський, тростянецький, угольський, закарпатський (і вульховчицький) (рис. 1).

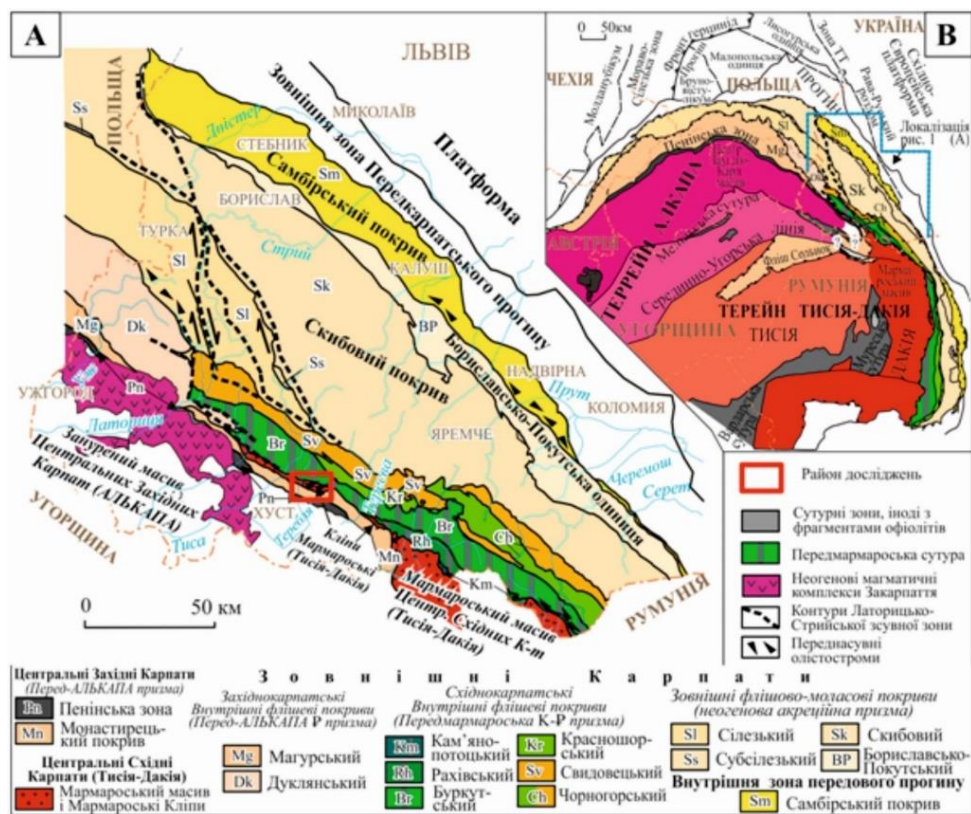


Рис. 1. Основні тектонічні одиниці (А) і тектонічне положення Українських Карпат (В), за даними О. Гнілка [8].

Породи рахівсько-чивчинського комплексу тяжіють до зони насуну Мармароського масиву на флішові породи Рахівської зони [15]. Звичайно це мигдалекам'яні базальти й діабаз. У басейні річок Сарата і Мала Шопурка (потоки Риноватий і Тевшак) відомі відслонення ультраосновних порід, які майже ідентичні до гіпербазитів угольського комплексу. Зрідка трапляються тіла габро-діабазів і габро-долеритів.

Результати досліджень вторинних мінералів із metabазальтів рахівсько-чивчинського комплексу. У басейні Кам'яного потоку (права притока р. Тиса) ефузивні породи виходять на поверхню на відстані понад 500 м. Це масивні й мигдалекам'яні базальти і діабаз з поодинокими округлими уламками й малопотужними (30–50 см) прошарками мармуризованих вапняків. Вірогідно, вапняки були захоплені базальтовим потоком у момент його виливання на поверхню й мармуризовані внаслідок температурного впливу лави. Серед відслонених вулканітів переважають metabазальти – зеленкувато-сірі, зеленкувато-фіолетові масивні або брекчієподібні породи з мигдалекам'яною текстурою і кулястою окремістю (рис. 2, 3).

У шліфах під мікроскопом видно порфірову структуру породи, а також гіалопілітову та спілітову структури основної маси (рис. 4).



Рис. 2. Відслонення мезозойських вулканітів у Кам'яному потоці.



Рис. 3. Метабазальти рахівсько-чивчинського комплексу (Кам'яний потік).



Породи складені мікролітами або лейстами плагіоклазу, іноді цілком заміщеного вторинними мінералами (рис. 5); виділення плагіоклазу містяться в склуватому мезостазісі, заміщеному хлоритом і карбонатом. Фенокристи представлені винятково плагіоклазом – це зерна таблитчастої (0,2–2,8 мм) і неправильної форми (до 1,3 мм).

У метабазальтах є багато рудних мінералів – титаномagnetит, магнетит, гематит (забарвлює породи в червоно-бурий колір) та ін. Характерні скелетні форми, які свідчать про швидке застигання магматичного розплаву.

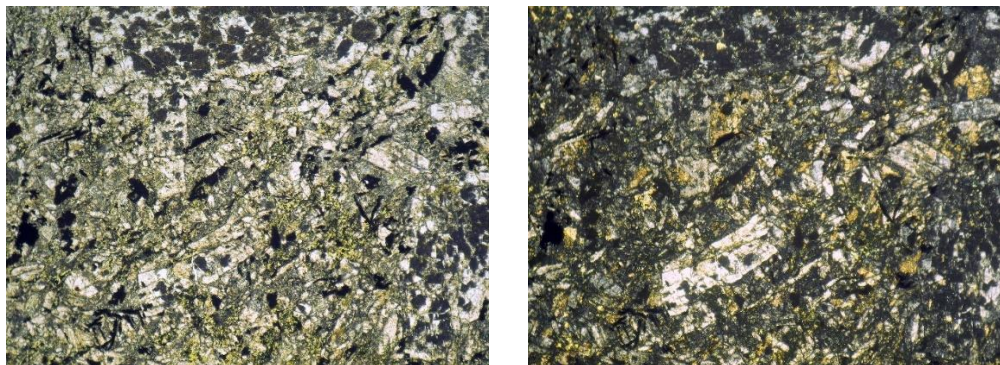
*a**б*

Рис. 4. Спілітова структура метабазальтів, поле зору – 2 мм:
a – без аналізатора, *б* – з аналізатором.

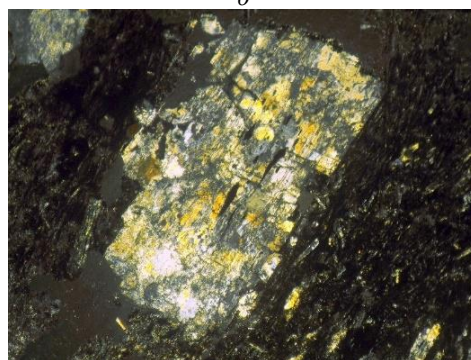
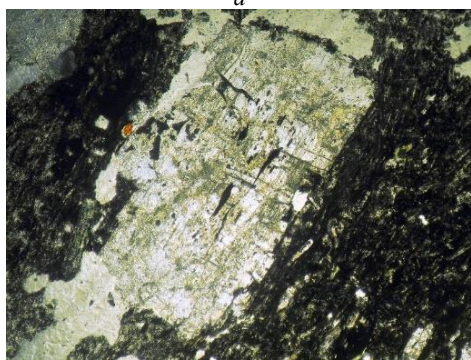
*a**б**в**г*

Рис. 5. Фенокристали зміненого плагіоклазу в метабазальтах, поле зору – 2 мм:
a, в – без аналізатора; *б, г* – з аналізатором. Вторинні мінерали – хлорит, пумпеліт, карбонат.

Мигдалини округлої й овальної форми розміром 0,2–1,0 мм виповнені вторинними мінералами – хлоритом, пумпелітом, сумішню хлориту й карбонату або хлориту і монтморилоніту (рис. 6).

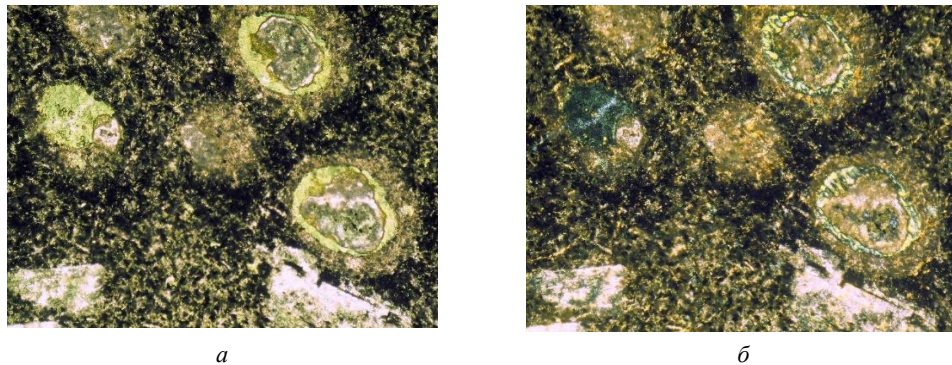


Рис. 6. Мигдалини в метабазальтах, виповнені вторинними мінералами (хлорит, пумпеліт, монтморилоніт, карбонат): *a* – без аналізатора; *б* – з аналізатором.

Хлорит у шліфах від майже безбарвного до густо-зеленого. Крім мигдалин, він також замістив основну масу породи з утворенням дрібнолускатих агрегатів, де з ним часто асоціюють пумпеліт, карбонат та інші вторинні мінерали (рис. 7). Карбонат у вигляді суцільних мас і часто в асоціації з мусковітом виповнює численні тріщинки потужністю від 0,05 до 1 мм.

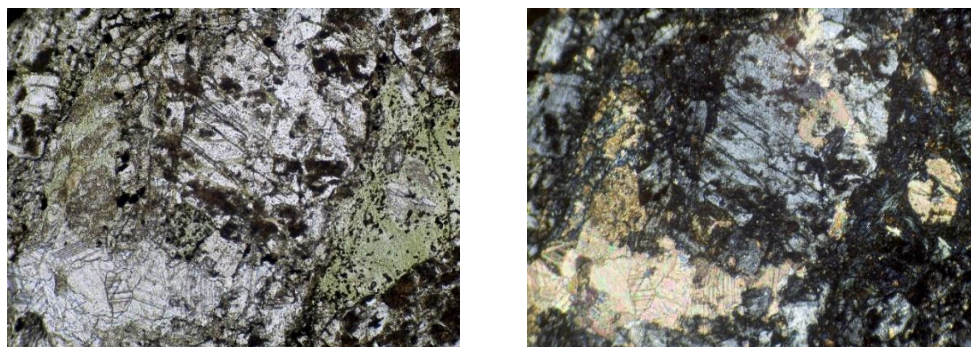
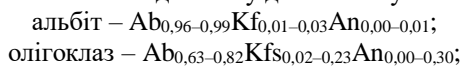


Рис. 7. Хлорит, пумпеліт і карбонат у метабазальтах, поле зору – 2 мм:
a – без аналізатора; *б* – з аналізатором.

У породах виявлені сліди тектонічного впливу – будини, тріщинуватість, уламки кристалів, роздроблені ділянки. Орієнтування будин, тріщин, лейст плагіоклазу в основній масі субпаралельне. Найвні лінзи, складені вторинними мінералами – хлоритом, мусковітом, карбонатами та ін. (рис. 8), іноді трапляються включення неправильної форми розміром до 3 мм, виповнені альбіт-карбонат-хлоритовим агрегатом.

За даними мікроаналітичних досліджень, головними мінералами метабазальтів є плагіоклази, кальцит, хлорит, мусковіт, пумпеліт, титаніт, кварц. У змінній кількості в різних відмінах метабазальтів є такі другорядні мінерали, як титаномагнетит, гетит, рутил, хромшпінеліди, змішаношаруваті утворення, апатит.

Склад **плагіоклазів** коливається від альбіту до бітовніту:



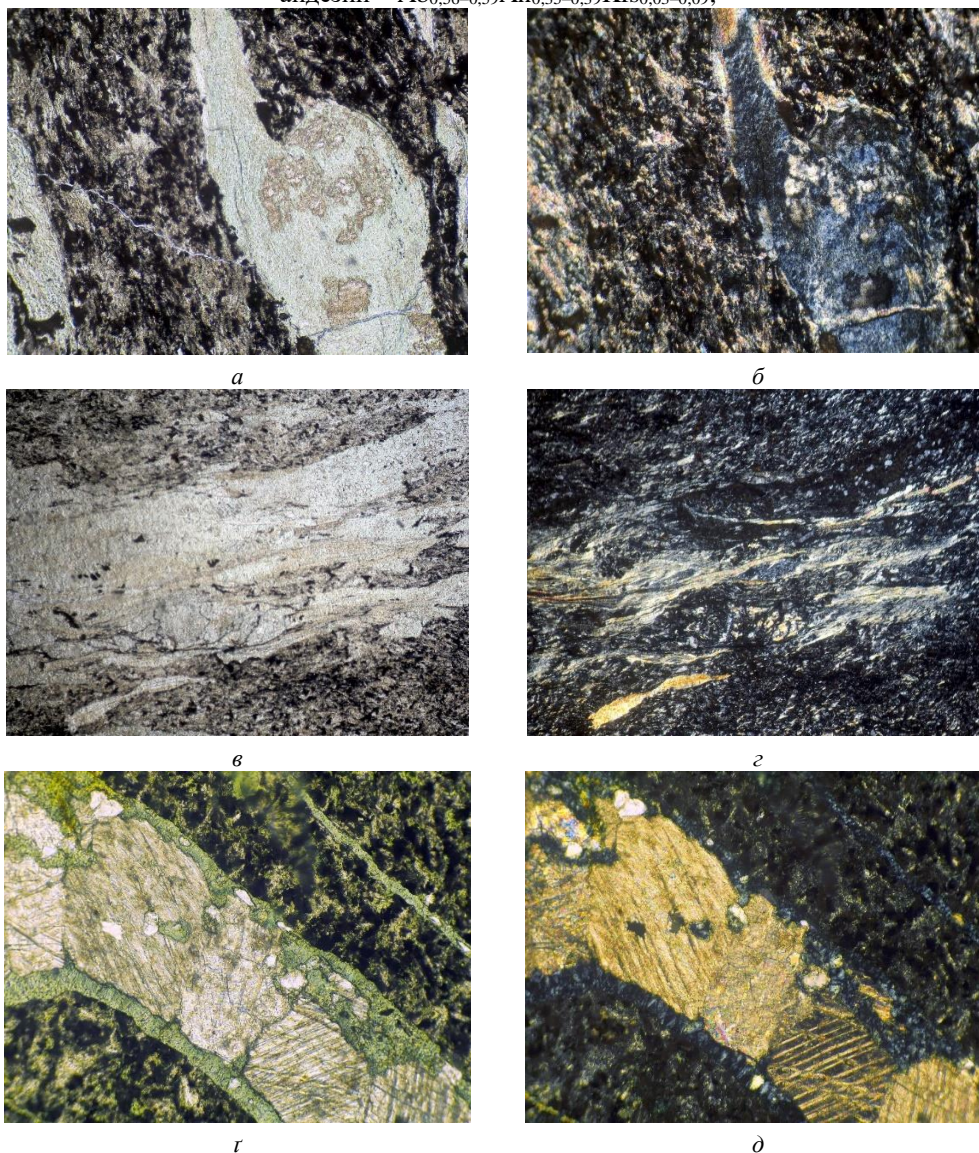
андезин – $Ab_{0,56-0,59}An_{0,35-0,39}Kfs_{0,03-0,09}$;

Рис. 8. Лінзи вторинних мінералів, складені хлоритом, пумпеліітом, карбонатом, мусковітом тощо в метабазальтах, поле зору – 2 мм:
а, в, г – без аналізатора; б, г, д – з аналізатором.

лабрадор – $An_{0,51-0,59}Ab_{0,40}Kfs_{0,01-0,03}$;бітовніт – $An_{0,86-0,90}Ab_{0,10-0,14}Kfs_{0,00}$.

Виявлено дві генерації плагіоклазу: мінерал першої генерації має більш основний склад, а пізніші виділення плагіоклазу, розвинуті по зернах першої генерації, більш кислі (рис. 9).

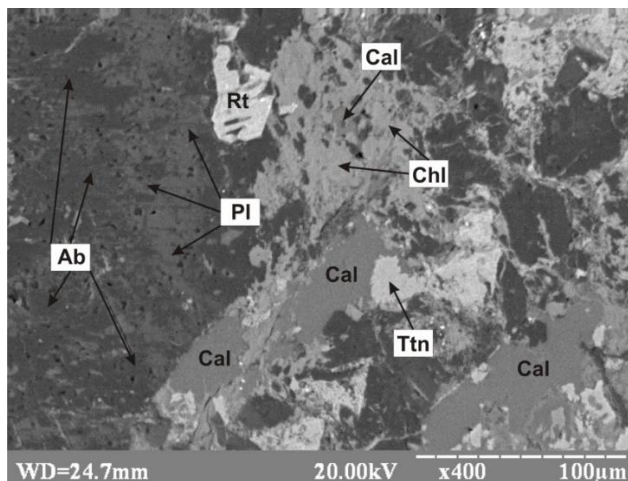


Рис. 9. Розвиток альбіту (Ab) по лабрадору (Pl); інші мінерали: Cal – кальцит, Ttn – титаніт, Rt – рутил, Chl – хлорит. BSE-зображення.

Породи інтенсивно змінені завдяки процесам хлоритизації й карбонатазації. **Хлорит** утворює облямівки навколо зерен плагіоклазу й кальциту і розвинутий по мікротріщинах спайності цих мінералів, а також формує витягнуті до голчастих виділення по тріщинах і в інтерстиціях мінералів розміром до 0,5 мм (рис. 8–10).

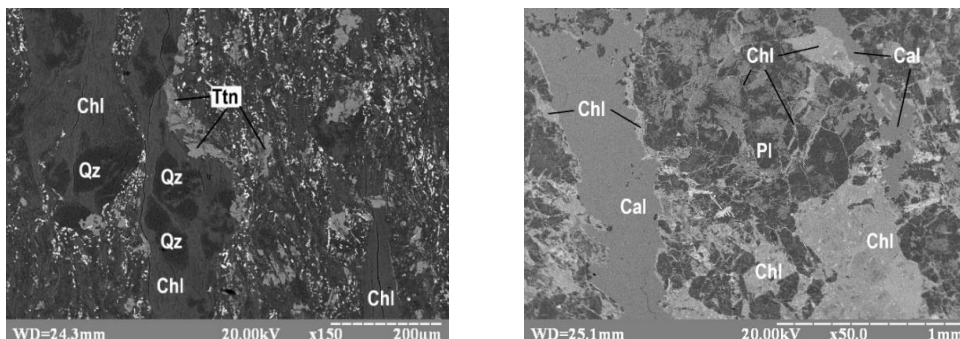


Рис. 10. Хлорит у metabазальтах (Qz – кварц). BSE-зображення.

Мікроаналітичні дослідження засвідчили, що в породах наявні септехлорити і ди-септехлорити (табл. 1). За результатами наведених у таблиці даних обчислено такі кристалохімічні формули хлориту:

- 1) $(Mg_{2,33} Al_{1,65} Fe^{2+}_{1,35} Ca_{0,03} Mn^{2+}_{0,03})_{5,40} (OH)_8 [Si_{3,22} Al_{0,78} O_{10}]$;
- 2) $(Mg_{2,72} Fe^{2+}_{1,53} Al_{1,47})_{5,73} (OH)_8 [Si_{2,97} Al_{1,03} O_{10}]$;
- 3) $(Al_{2,00} Mg_{1,89} Fe^{2+}_{1,23} Mn^{2+}_{0,01})_{5,13} (OH)_8 [Si_{3,36} Al_{0,65} O_{10}]$;
- 4) $(Mg_{2,17} Fe^{2+}_{2,41} Al_{0,87} Ca_{0,08} Mn^{2+}_{0,02})_{5,55} (OH)_8 [Si_{3,14} Al_{0,87} O_{10}]$;
- 5) $(Fe^{2+}_{2,55} Mg_{2,08} Al_{1,09} Ca_{0,08} Mn^{2+}_{0,05})_{5,86} (OH)_8 [Si_{3,08} Al_{0,92} O_{10}]$;
- 6) $(Fe^{2+}_{2,88} Mg_{1,74} Al_{1,27} Ca_{0,03} Mn^{2+}_{0,05})_{5,97} (OH)_8 [Si_{2,77} Al_{1,21} Ti_{0,02} O_{10}]$;
- 7) $(Mg_{1,96} Al_{1,38} Fe^{2+}_{2,21} Mn^{2+}_{0,01})_{5,56} (OH)_8 [Si_{3,44} Al_{0,56} Ti_{0,02} O_{10}]$;

8) $(\text{Fe}^{2+}_{3,10}\text{Mg}_{1,57}\text{Al}_{1,29}\text{Ca}_{0,01})_{5,98}(\text{OH})_8[\text{Si}_{2,72}\text{Al}_{1,26}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_{10}]$;

Таблиця 1

Хімічний склад (мас. %) та формульні коефіцієнти хлориту
з метабазальтів рахівсько-чивчинського комплексу

Компоненти	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	31,17	29,77	33,85	32,15	28,79	24,85	34,65	23,68	28,27	31,94	30,76
TiO ₂	0	0,03	0,01	0	0	0,27	0,23	0,27	0	0,07	0
Al ₂ O ₃	19,96	21,26	22,64	17,36	15,98	18,86	16,43	18,82	19,12	21,44	20,11
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,12	0
FeO	15,67	18,40	14,80	29,51	28,52	30,90	26,65	32,29	33,89	17,89	18,03
MnO	0,35	0	0,17	0,29	0,6	0,49	0,06	0,04	0,32	0,09	0,03
MgO	15,13	18,28	12,76	14,93	13,05	10,49	13,27	9,16	11,14	18,70	18,47
CaO	0,30	0,04	0	0,76	0,69	0,22	0	0,12	0,16	0,14	0,24
Na ₂ O	0,38	0,15	0,68	0,57	0,36	0	0,17	0	0	0	0,65
K ₂ O	1,85	0,57	2,03	0,02	0,21	0	0	0	0,03	0,09	0,03
Сума	84,81	88,50	86,94	95,59	88,20	86,08	91,47	84,39	92,93	90,48	88,32
Si	3,22	2,97	3,36	3,14	3,08	2,77	3,44	2,72	2,92	3,08	3,06
Al	0,78	1,03	0,65	0,87	0,92	1,21	0,54	1,26	1,08	0,91	0,94
Ti ⁴⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00
Сума	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Al	1,65	1,47	2,00	0,87	1,09	1,27	1,38	1,29	1,24	1,53	1,42
Mg	2,33	2,72	1,89	2,17	2,08	1,74	1,96	1,57	1,71	2,69	2,74
Mn	0,03	0,00	0,01	0,02	0,05	0,05	0,01	0,00	0,03	0,01	0,00
Fe ²⁺	1,35	1,53	1,23	2,41	2,55	2,88	2,21	3,10	2,92	1,44	1,50
Ca	0,03	0,00	0,00	0,08	0,08	0,03	0,00	0,01	0,02	0,01	0,03
Cr ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сума	5,40	5,73	5,13	5,55	5,86	5,97	5,56	5,98	5,92	5,69	5,69
F, %	0,51	0,50	0,54	0,67	0,69	0,75	0,67	0,78	0,75	0,49	0,49
Al (IV)	0,78	1,03	0,65	0,87	0,92	1,21	0,54	1,26	1,08	0,91	0,94

П р и м і т к а: $F = [(\text{FeO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \dots + \text{NiO}) / (\text{FeO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \dots + \text{NiO} + \text{MgO})] \cdot 100\%$.

9) $(\text{Fe}^{2+}_{2,92}\text{Mg}_{1,71}\text{Al}_{1,24}\text{Ca}_{0,02}\text{Mn}^{2+}_{0,03})_{5,92}(\text{OH})_8[\text{Si}_{2,92}\text{Al}_{1,08}\text{O}_{10}]$;10) $(\text{Mg}_{2,69}\text{Al}_{1,53}\text{Fe}^{2+}_{1,44}\text{Ca}_{0,01}\text{Mn}^{2+}_{0,01})_{5,69}(\text{OH})_8[\text{Si}_{3,08}\text{Al}_{0,91}\text{O}_{10}]$;11) $(\text{Mg}_{2,74}\text{Fe}^{2+}_{1,50}\text{Al}_{1,42}\text{Ca}_{0,03})_{5,69}(\text{OH})_8[\text{Si}_{3,06}\text{Al}_{0,94}\text{O}_{10}]$.

На класифікаційній діаграмі М. Хейя [16] вони потрапляють у поля пікнохлориту, діабантиту, брунсвігіту й рипідоліту (рис. 11).

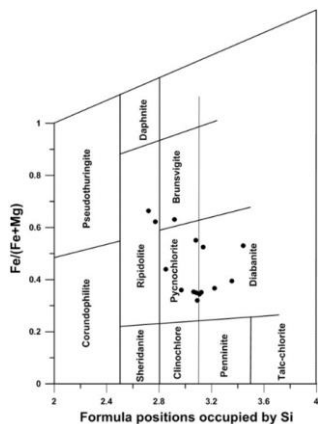


Рис. 11. Класифікаційна діаграма М. Хей для хлоритів [16].

Пумпеліт представлений зернами розміром від 0,01 до 0,60 мм. Найдрібніші зерна утворені внаслідок заміщення плагіоклазу з формуванням по ньому псевдоморфоз (разом з хлоритом, мусковітом, альбітом, карбонатом), а кристали пумпеліту більшого розміру містяться в мигдалинах і прожилках разом з кварцом, хлоритом і альбітом (рис. 12).

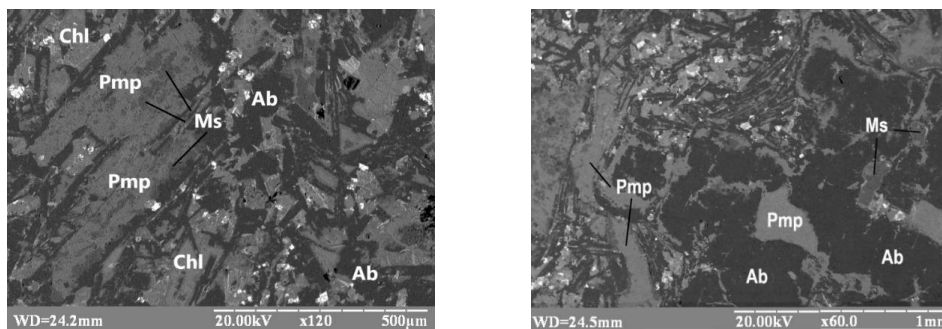


Рис. 12. Форми сегрегації пумпеліту (Pmp) у метабазальтах (Ms – мусковіт). BSE-зображення.

За результатами мікрондодового аналізу (табл. 2) обчислено такі кристалохімічні формули пумпеліту:

- 1) $\text{Ca}_{2,01}(\text{Fe}^{2+}_{0,46}\text{Mg}_{0,30}\text{Al}_{0,10}\text{Mn}^{2+}_{0,02})_{0,88}\text{Al}_{2,00}(\text{OH})_2[\text{Si}_{3,02}\text{O}_{11}]\cdot\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{Ca}_{2,00}(\text{Fe}^{2+}_{0,62}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{0,10}\text{Mn}^{2+}_{0,01})_{1,05}\text{Al}_{2,00}(\text{OH})_2[\text{Si}_{2,94}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{11}]\cdot\text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{Ca}_{1,83}(\text{Fe}^{2+}_{0,53}\text{Mg}_{0,32}\text{Al}_{0,14}\text{Mn}^{2+}_{0,02})_{1,00}\text{Al}_{2,00}(\text{OH})_2[\text{Si}_{3,03}\text{O}_{11}]\cdot\text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{Ca}_{1,97}(\text{Fe}^{2+}_{0,61}\text{Mg}_{0,28}\text{Al}_{0,07}\text{Mn}^{2+}_{0,01})_{0,98}\text{Al}_{2,00}(\text{OH})_2[\text{Si}_{2,98}\text{O}_{11}]\cdot\text{H}_2\text{O}$,

Таблиця 2

Хімічний склад (мас. %) та формульні коефіцієнти пумпеліту з метабазальтів рахівсько-чивчинського комплексу

Компоненти	1	2	3	4
SiO ₂	36,21	35,36	36,82	36,88
TiO ₂	0	0,13	0	0,13
Al ₂ O ₃	21,40	21,38	22,03	21,78
FeO	6,57	8,86	7,71	9,00
MnO	0,31	0,14	0,22	0,15

MgO	2,39	2,64	2,59	2,36
CaO	22,46	22,46	20,79	22,76
Na ₂ O	0,14	0	0,16	0,47
K ₂ O	0,10	0,05	0,50	0,08
Сума	89,58	91,02	90,82	93,61
Ca	2,01	2,00	1,83	1,97
Al	0,10	0,10	0,14	0,07
Fe ²⁺	0,46	0,62	0,53	0,61
Mg	0,30	0,33	0,32	0,28
Mn	0,02	0,01	0,02	0,01
Сума	0,88	1,05	1,00	0,98
Al	2,00	2,00	2,00	2,00
Si	3,02	2,94	3,03	2,98
Ti	0	0,01	0	0
Сума	3,02	2,95	3,03	2,98

Згідно з класифікацією, наведеною на сайті <http://webmineral.com/>, мінерал можна назвати Al-пумпелітом.

Рентгеноструктурним аналізом у досліджуваних метабазальтах визначено такі мінерали, Å: лабрадор – 3,76 ($I = 700$), 3,21 (700), 3,18 (1000), бітовніт – 4,03 (800), 3,75 (800), 3,21 (1000), клінохлор – 7,16 (450), 4,77 (400), 3,58 (100), епідот – 2,90 (400), 2,69 (300), 2,68 (300), мусковіт – 3,32 (1000), 2,57 (300), пумпеліт – 3,53 (310), 2,81 (320), 1,97 (340) (рис. 13).

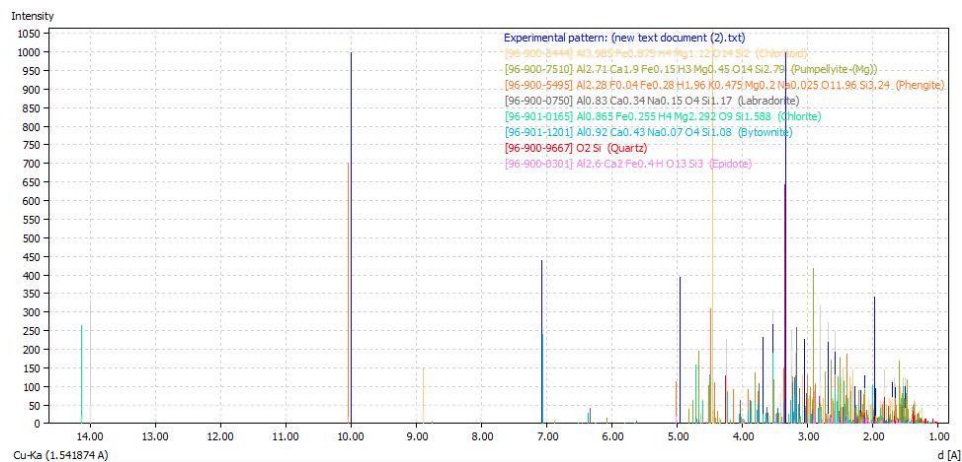


Рис. 13. Дифрактограма метабазальту з рахівсько-чивчинського комплексу, Å.

Температурно-фаціальні умови формування пумпелітовмісних парагенезисів у метабазитах рахівсько-чивчинського комплексу. Для визначення температури мінералоутворення вторинних мінералів ми використали двопольовошпатовий і хлоритовий геотермометри.

Оскільки в породах є плагіоклази (від альбіту до бітовніту) і лужний польовий шпат, то можна обчислити температуру мінералоутворення за двопольовошпатовим геотермометром. За даними різних авторів, вона становить 265 [13] і 310 °C [14], середнє значення – 288 °C.

Хлоритовий геотермометр уперше запропонували M. Cathelineau & D. Nieva [9], які виявили позитивну кореляцію між кількістю Al у четверній координації й температурою утворення мінералу. P. Kranidiotis & W. H. Maclean [17] дійшли висновку, що у хлориті кількість Al у четверній координації зростає зі збільшенням значення Fe/(Fe+Mg), і припустили, що кількість Fe і Mg залежить від температури. На цій підставі вони запропонували таку формулу:

$$T, \text{ } ^\circ\text{C} = 212 \{ \text{Al}^{\text{IV}} + 0,35[\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})] \} + 18.$$

Отже, температура мінералоутворення, обчислена за хлоритовим геотермометром, коливається від 171 до 318 $^\circ\text{C}$, середнє значення становить 245 $^\circ\text{C}$.

На підставі одержаних значень температури можна визначити належність порід до певних фацій метаморфізму: на *PT*-діаграмі метаморфічних фацій [21] metabазальти дослідженого магматичного комплексу потрапляють у поле преніт-пумпелітової субфації (рис. 14). Відсутність чітких асоціацій пумпеліт-актинолітової субфації свідчить про те, що тиск у системі мінералоутворення не перевищував 3 кб, або 300 МПа. Домінування преніту над пумпелітом є доказом того, що флюїди були багаті на воду. Проте, зазвичай, за даними [18], пумпеліт домінує, і рідини, збагачені CO_2 , призводять до утворення кальциту замість преніту, як це відбулося в нашому випадку.

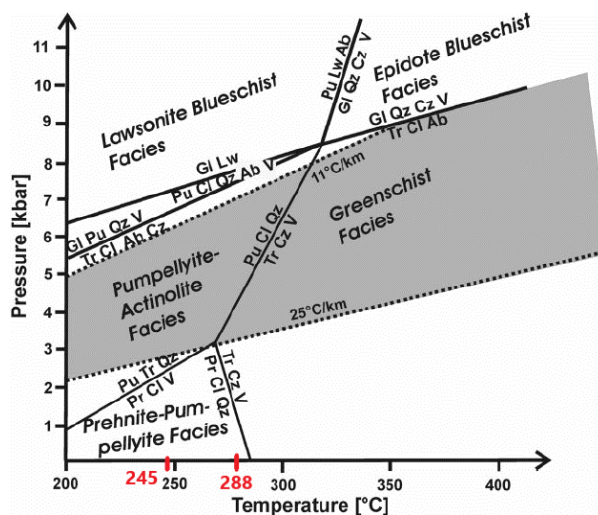


Рис. 14. Петрогенетична діаграма низькотемпературних фацій метаморфізму [21].

Мінерали: Lw – лавсоніт, Gl – глаукофан, Cl – клінохлор, Pu – Mg-пумпеліт, Cz – кліноцоїзит, Tr – тремоліт, Qz – кварц, Ab – альбіт, V – рідина H_2O , Pr – преніт. Сіра ділянка – поле метаморфічних градієнтів між 11 і 25 $^\circ\text{C}/\text{км}$.

Вторинні перетворення в мезозойських вулканічних породах Українських Карпат ми пов'язуємо з процесами метаморфізму низького ступеня. Автори праці [10] пов'язали подібні зміни у вулканітах і грауваках Нової Зеландії з метаморфізмом за умов цеолітової та преніт-пумпелітової фацій і зазначили, що їх можна вивчати так само, як і інші метаморфічні породи [10, 11]. Учені виділили в metabазальтах преніт-пумпелітової фації дві типові мінеральні асоціації: 1) преніт + кальцит + хлорит + кварц + альбіт; 2) преніт + пумпеліт + хлорит + кварц + альбіт. Перехід від цеолітової до преніт-пумпелітової фації відбувається за 250 $^\circ\text{C}$ на глибині 3–13 км. У

літературі є достатньо даних про те, що мінерали низьких ступенів метаморфізму можуть утворюватися за різних умов і в різних гірських породах: у зонах субдукції, на дні океану, в острівних дугах, у гнейсових комплексах, метадолеритах тощо.

Висновки. Комплексні дослідження вторинних мінералів із магматичних порід мезозойського рахівсько-чивчинського комплексу засвідчили таке. Типовою для них є порфірова структура і мигдалекам'яна текстура. Головні мінерали – це польові шпати, хлорити, пумпеліт, карбонати, кварц, мусковіт. Мигдалини зазвичай виповнені кварц-пумпеліт-хлорит-карбонатним агрегатом.

Серед польових шпатів наявні плагіоклази декількох генерацій (від альбіту до бітовніту), а серед хлоритів – септе- і дисептхлорити. Пумпеліт представлений двома морфологічними відмінами: 1) дрібними зернами, які утворилися внаслідок заміщення плагіоклазу з формуванням у ньому псевдоморфоз разом з хлоритом, мусковітом, альбітом, карбонатами; 2) дещо більшими кристалами в мигдалинах разом з хлоритом і альбітом. За хімічним складом мінерал належить до Al-пумпеліту.

За двома мінералогічними геотермометрами визначено температуру мінералоутворення в процесі формування парагенезисів вторинних мінералів у метабазальтах: за двопольовошпатовим геотермометром – від 265 до 310 °С, за хлоритовим – від 171 до 318 °С. На *PT*-діаграмі для метаморфічних фацій фігуративні точки мінеральних парагенезисів рахівсько-чивчинського комплексу містяться в полі преніт-пумпелітової фації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Габінет, М. П., Рипун, М. Б. (1977). Нові дані про верхньоеоценовий основний вулканізм у Радянських Карпатах. *Доп. АН УРСР. Сер. Б*, 9, 777–780.
2. Кульчицька, Г., Черниш, Д. (укл.). (2019). Словник українських назв мінеральних видів. *Затиски Укр. мінерал. т-ва*, 16, 7–446.
3. Кульчицька, Г., Черниш, Д., Сетая, Л. (2022). *Українська номенклатура мінералів*. Київ: Академперіодика.
4. Лазаренко, С. К., Винар, О. М. (1975). *Мінералогічний словник*. Київ: Наук. думка.
5. Матковський, О. (гол. ред.). (2011). *Мінерали Українських Карпат. Силікати*. Львів: ЛНУ імені Івана Франка.
6. Медведєв, А. П., Варичев, О. С. (2000). *Пра-Карпати (конструкція і деструкція)*. Львів: [б. в.].
7. Павлюк, М. І., Ляшкевич, З. М., Медведєв, А. П. (2013). Українські Карпати в структурі Карпат (магматизм і геодинаміка). *Геодинаміка*, 14 (1), 45–60. <https://doi.org/10.23939/jgd2013.01.045>
8. Третяк, К. Р., Максимчук, В. Ю., Кутас, Р. І. (заг. ред.). (2015). *Сучасна геодинаміка та геофізичні поля Карпат і суміжних територій*. Львів: Вид-во Львівської політехніки.
9. Cathelineau, M., & Nieva, D. (1985). Chlorite solid solution geothermometer: the Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91 (3), 235–244.
10. Coombs, D. S., Ellis, A. J., Fyfe, W. S., & Taylor, A. M. (1959). The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 17, 53–107. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(59\)90079-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(59)90079-1)

11. Coombs, D. S., Nakamura, Y., & Vuagnat, M. (1976). Pumpellyite-actinolite facies schists of the Taveyanne formation near Loech, Valais, Switzerland. *J. of Petrology*, 17, 440–471. <https://doi.org/10.1093/petrology/17.4.440>
12. Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman J. (2013). *An introduction to the rock-forming minerals*. 3rd Ed. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. <https://doi.org/10.1180/DHZ>
13. Green, N. L., & Usdansky, S. I. (1984). Mineral chemistry and crystallization conditions of Alabama tin belt granitoids. *Geol. Soc. of America. Abstracts with Programs*, 16, 142.
14. Green, N. L., & Usdansky, S. I. (1986). Ternary feldspar mixing relations and thermobarometry. *Amer. Min.*, 71, 1100-8.
15. Heneralova, L., Stepanov, V., Bilyk, N., & Slyvko, Ye. (2019). Serpentine as the indicators of geodynamic conditions of Mesozoic peridotites metamorphic transformations in the Marmarosh rocky zone (Inner Ukrainian Carpatians). *Geodynamics*, 2 (27), 39–47. <https://doi.org/10.23939/jgd2019.02.039>
16. Hey, M. H. (1954). A new review of the chlorites. *Mineral. Mag.*, 224, 277–292.
17. Kranidiotis, P., & Maclean, W. H. (1987). Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Econ. Geol.*, 82 (7), 1898–1911.
18. Liou, J. G., Maruyama, S., & Cho, M. (1987). Very low-grade metamorphism of volcanic and volcanoclastic rocks – mineral assemblages and mineral facies. In M. Frey (Ed.). *Low temperature metamorphism*. London: Blackie and Son, 59–113.
19. Palache, C., & Vassar, H. E. (1925). Some minerals of the Keweenaw copper deposits: pumpellyite, a new mineral; sericite; saponite. *Amer. Mineral.*, 10, 412–428.
20. Trzcieski, W. E., & Birkett, T. C. (1982). Compositional variations of pumpellyite along the western margin of the Quebec Appalachians. *Canadian Mineralogist*, 20, 203–209.
21. Willner, A. P., Sepulveda, F. A., Herve, F., Massonne, H.-J., & Sudo, M. (2009). Conditions and timing of pumpellyite–actinolite-facies metamorphism in the Early Mesozoic frontal accretionary prism of the Madre de Dios Archipelago (latitude 50°20' S; Southern Chile). *J. of Petrology*, 50 (11), 2127–2155. DOI: 10.1093/petrology/egp071

REFERENCES

1. Habinet, M. P., & Rypun, M. B. (1977). New data on the Upper Eocene basic volcanism in the Soviet Carpathians. *Reports of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Series B*, 9, 777–780. (in Ukrainian)
2. Kultchytska, H., & Chernysh, D. (Compilers). (2019). Dictionary of Ukrainian names of mineral species. *Proceedings of the Ukrainian Mineralogical Society*, 16, 7–446. (in Ukrainian)
3. Kultchytska, H., Chernysh, D., & Sietaia, L. (2022). *Ukrainian nomenclature of minerals*. Kyiv: Akadempriodyka. (in Ukrainian)
4. Lazarenko, Ye. K., & Vynar, O. M. (1975). *Mineralogical dictionary*. Kyiv: Naukova dumka. (in Ukrainian)
5. Matkovskiy, O. (Ed. in Chief). (2011). *Minerals of the Ukrainian Carpathians, Silicates*. Lviv: Ivan Franko National University of Lviv. (in Ukrainian)
6. Medvediev, A. P., & Varychev, O. S. (2000), *Proto-Carpathians (construction and deconstruction)*. Lviv. (in Ukrainian)

7. Pavliuk, M. I., Liashkevych, Z. M., & Medvediev, A. P. (2013). Ukrainian Carpathians in the structure of Carpathians (magmatism and geodynamics). *Geodynamics*, 14 (1), 45–60. (in Ukrainian) <https://doi.org/10.23939/jgd2013.01.045>
8. Tretiak, K. R., Maksymchuk, V. Yu., & Kutas, P. I. (General Ed.). (2015). *Modern geodynamics and geophysical fields of the Carpathians and adjacent territories*. Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House.
9. Cathelineau, M., & Nieva, D. (1985). Chlorite solid solution geothermometer: the Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91 (3), 235–244.
10. Coombs, D. S., Ellis, A. J., Fyfe, W. S., & Taylor, A. M. (1959). The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 17, 53–107. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(59\)90079-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(59)90079-1)
11. Coombs, D. S., Nakamura, Y., & Vuagnat, M. (1976). Pumpellyite-actinolite facies schists of the Taveyanne formation near Loech, Valais, Switzerland. *J. of Petrology*, 17, 440–471. <https://doi.org/10.1093/petrology/17.4.440>
12. Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman J. (2013). *An introduction to the rock-forming minerals*. 3rd Ed. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. <https://doi.org/10.1180/DHZ>
13. Green, N. L., & Usdansky, S. I. (1984). Mineral chemistry and crystallization conditions of Alabama tin belt granitoids. *Geol. Soc. of America. Abstracts with Programs*, 16, 142.
14. Green, N. L., & Usdansky, S. I. (1986). Ternary feldspar mixing relations and thermobarometry. *Amer. Min.*, 71, 1100–8.
15. Heneralova, L., Stepanov, V., Bilyk, N., & Slyvko, Ye. (2019). Serpentine as the indicators of geodynamic conditions of Mesozoic peridotites metamorphic transformations in the Marmarosh rocky zone (Inner Ukrainian Carpatians). *Geodynamics*, 2 (27), 39–47. <https://doi.org/10.23939/jgd2019.02.039>
16. Hey, M. H. (1954). A new review of the chlorites. *Mineral. Mag.*, 224, 277–292.
17. Kranidiotis, P., & Maclean, W. H. (1987). Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Econ. Geol.*, 82 (7), 1898–1911.
18. Liou, J. G., Maruyama, S., & Cho, M. (1987). Very low-grade metamorphism of volcanic and volcanoclastic rocks – mineral assemblages and mineral facies. In M. Frey (Ed.). *Low temperature metamorphism*. London: Blackie and Son, 59–113.
19. Palache, C., & Vassar, H. E. (1925). Some minerals of the Keweenaw copper deposits: pumpellyite, a new mineral; sericite; saponite. *Amer. Mineral.*, 10, 412–428.
20. Trzcienski, W. E., & Birkett, T. C. (1982). Compositional variations of pumpellyite along the western margin of the Quebec Appalachians. *Canadian Mineralogist*, 20, 203–209.
21. Willner, A. P., Sepulveda, F. A., Herve, F., Massonne, H.-J., & Sudo, M. (2009). Conditions and timing of pumpellyite-actinolite-facies metamorphism in the Early Mesozoic frontal accretionary prism of the Madre de Dios Archipelago (latitude 50°20' S; Southern Chile). *J. of Petrology*, 50 (11), 2127–2155. DOI: 10.1093/petrology/egp071

Стаття: надійшла до редакції 15.06.2023
прийнята до друку 12.12.2023

**Iryna Poberezhska¹, Nataliia Bilyk², Yevheniia Slyvko³,
Svitlana Voitovych⁴, Yanina Mihunova⁵**

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskoho St., Lviv, Ukraine, 79005*

¹*iryna.poberezhska@lnu.edu.ua; ²nataliya.bilyk@lnu.edu.ua;*

³*emslivko@i.ua; ⁴svitlana.voitovych@lnu.edu.ua; ⁵yanina.mihunova@lnu.edu.ua*

POST-MAGMATIC ALTERATIONS IN THE BASIC VOLCANITES OF THE RAKHIVSKO-CHYVCHYNSKYI COMPLEX

We studied the post-magmatic alterations in the basic volcanites of the Rakhivsko-Chyvchynskyi complex (MZ), which are exposed in the basin of the Kamianyi Stream (right tributary of the Tisza River) in the Ukrainian Carpathians. The rocks gravitate towards the thrust zone of the Maramureş Massif on the flysch rocks of the Rakhiv Zone. Metabasalts predominate among the studied volcanites – greenish-grey, greenish-purple massive or breccia-like rocks with a porphyritic texture, amygdaloidal structure and spheroidal parting.

According to the results of petrographic, microprobe and X-ray studies, it was determined that the main minerals of metabasalts are feldspars, chlorites, pumpellyite, carbonates, quartz, muscovite; titanite, titanomagnetite, goethite, rutile, chrome spinellides, mixed-layer formations, and apatite also occur. Amygdules in rocks are mainly filled with quartz-pumpellyite-chlorite-carbonate aggregate. Microliths or laths of plagioclase with a composition from albite to bitovnite prevail among the feldspars.

Pumpellyite, according to the results of microanalytical studies, is represented by Al-pumpellyite. There are two morphological variations of it: (1) small grains formed as a result of the replacement of plagioclase with the formation of pseudomorphoses in it together with chlorite, muscovite, albite, and carbonates; (2) slightly larger crystals in amygdules together with chlorite and albite. Among the chlorites, pycnochlorite, diabantite, brunsvigite and ripidolite were identified.

With the help of mineralogical geothermometers, the temperature of mineralization during the formation of paragenesis of secondary minerals in metabasalts was calculated: according to the two-feldspar geothermometer – 310–265 °C, according to chlorite one – 318–171 °C. On the *PT*-diagram for metamorphic facies, the mineral paragenesis of the Rakhivsko-Chyvchynskyi complex falls into the field of prehnite-pumpellyite facies.

Key words: metabasalts, post-magmatic alterations, feldspars, pumpellyite, chlorite, mineralogical geothermometer, Rakhivsko-Chyvchynskyi magmatic complex, Ukrainian Carpathians.