



An XRD study of the clay minerals from the altered Borovitzka caldera ignimbrites (Eastern Rhodopes)

Rositsa Ivanova, Yotzo Yanev

Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia; E-mail: rossiv@geology.bas.bg

Key words: clays, hydrothermal alteration, ignimbrites, Paleogene, Eastern Rhodopes

Abstract. The Borovitzka caldera was formed during the voluminous collision-related volcanism in the Eastern Rhodopes (Yanev, 1998). The Rupelian ash-flow eruptions resulting in Borovitzka caldera collapse were the most climactic explosive event in the area (Yanev, Bardintzeff, 1996). The erupted pyroclastic material filled within the caldera, generating a thick sequence of strongly welded ignimbrites and fall-out tuffs, and spread more than 40 km away, producing several outflow units of moderately to non-welded ignimbrites, deposited in shallow marine environment.

All clasts made of volcanic glass are altered and replaced by quartz, clay minerals \pm adularia in the proximal zone (caldera fill) and zeolites, clay minerals, opal-CT \pm adularia in the medial zone (outflow ignimbrites) (Yanev et al., 2006). The existence of a large low-temperature hydrothermal system (as de-

scribed by Hall, 1998), driven by the temperature gradient between the hot pyroclastic flow deposits and ambient marine water, has been proposed to explain the zeolitization of the outflow units (Yanev et al., 2006).

Different amounts of phyllosilicates are present in all secondary authigenic associations. Being possible clues for better understanding the alteration processes, they have been studied in detail in samples both from the caldera fill and outflow units. Dioctahedral illite is typical of the $<2\mu$ fraction obtained from the intracaldera ignimbrites. It is accompanied by random mixed-layered illite-smectite in the fiamme-bearing varieties. The clay phases in the corresponding outflow units are dominated by dioctahedral smectite or random illite-smectite mixed layer minerals.

XRD изследване на глинестите минерали от променените игнимбрити на Боровишката калдера (Източни Родопи)

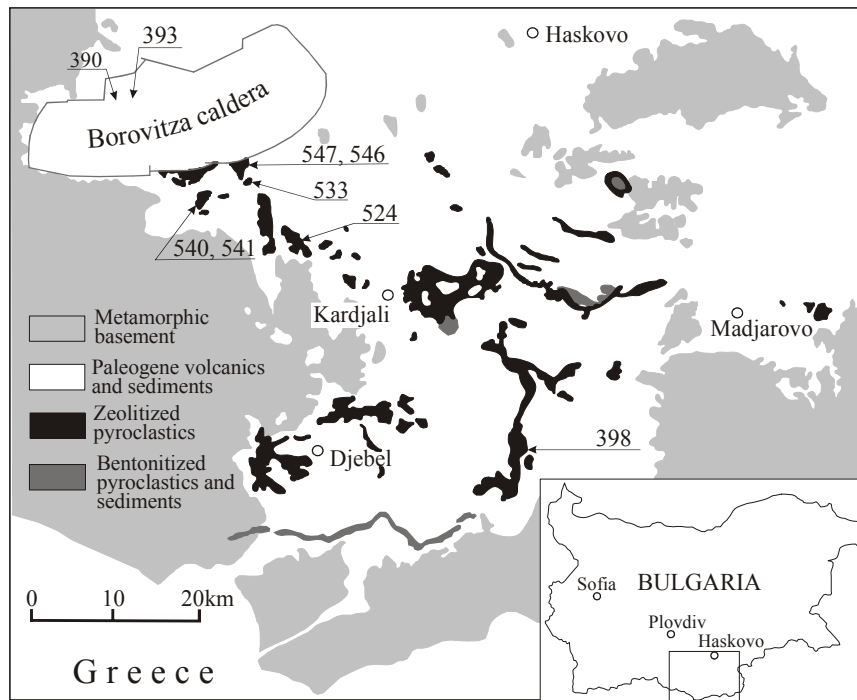
Росица Иванова, Йозо Янев

Въведение

Боровишката калдера е една от най-големите вулкански структури, възникнали по време на колизионния вулканизъм в Източните Родопи (Yanev, 1998). Тя е следствие на мощни експлозивни изригвания с рупелска възраст, които са най-катастрофалните събития във вулканската история на областта (Yanev, Bardintzeff, 1996). Пирокластичният материал, изхвърлен при тези изригвания, изпълва калдерата, формирайки дебела серия от силно спечени игнимбрити и пеплопадни туфи. Пирокластичните потоци, форми-

рани при изригванията, се разпространяват на повече от 40 км на югоизток от калдерата (фиг. 1), отлагайки в плиткоморска обстановка няколко средно- до неспечени игнимбритови единици (II кисел вулканизъм).

Вулканското стъкло в игнимбритите е променено и заместено от кварц, глинести минерали \pm адулар в проксималната зона (във въгъришността на Боровишката калдера) и зеолити, глинести минерали, опал-СТ \pm адулар в средната зона (игнимбритите южно от калдерата) (Yanev et al., 2006). Съществуването на голяма, ниско-



Фиг. 1. Схема на разпространението на изследваните игнимбрити (II кисел вулканизъм) (Yanev et al., 2006) с местата на опробване.

температурна хидротермална система (Hall, 1998), движена от градиента в температурата между горещите пирокласти и морската вода е вероятната причина за zeolitizatsiyata на игнимбритите извън калдерата (Yanev et al., 2006). Различни количества филосиликати присъстват във всички вторични автогенни асоциации. Като възможни индикатори за условията, в които протича промяната на вулканското стъкло те са изследвани подробно в проби от игнимбрити в проксималната (най-близко до източника — вътрешността на Боровишката калдера) и средната зона (южно от калдерата).

Материал и методи

Минералният състав на 9 валови прахови проби (кратка тяхна характеристика е дадена в таблица 1) е изследван с рентгенов дифрактометър PHILIPS (CuK α , 40 kV, 40 mA, стъпково сканиране). Глинестите фракции (<2 μ) са отделени с центрофугиране. Дифрактограмите на глинестите фракции са получени след различни въздействия на наситени с Са проби (наситане с К, последвано от ренасищане с Са, насищане с Li, насищане с пари на етилен гликол, нагряване до 350 и 500°C). За декомпозиция на някои от рефлексите е използвана програмата DECOMPXR (Lanson, 1997).

Резултати

Глинестите фракции, отделени от игнимбритите на Боровишката калдера, съдържат диоктаедри-

чен илит и/или илит-сметитови смесенослоести минерали (060 рефлексите на всички образци са около 1.50 Å), придружени от zeoliti (клиноптилолит, морденит), кварц, опал-СТ и фелдшпати (най-често адулар).

Илитът е характерен за вторичната минерална асоциация на игнимбритите от вътрешността на Боровишката калдера (образец 390, фиг. 2). Той е придружен от случайно смесенослоест илит-сметит в съдържащите фиаме игнимбрити (образец 393, фиг. 2). Непълното разширяване на сметита, наблюдавано след насищането на пробите с К свидетелства за присъствие на сметитови слоеве с различен заряд. За присъствието на хлорит или смесенослоест хлорит-сметит свидетелства наличието на рефлекс при 14 Å, който се установява само след термична обработка на пробите (фиг. 2). Известно количество каолинит (7.1 Å) също присъства. Съществено е присъствието на кварц и фелдшпат и в двете проби от игнимбритите от проксималната зона.

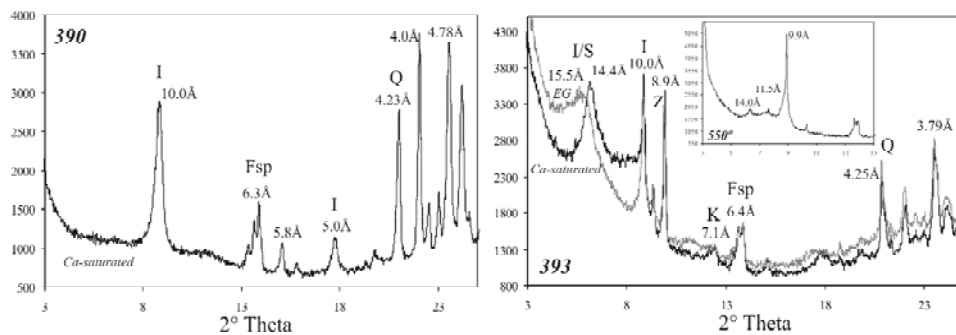
Глинестите фракции, отделени от игнимбритите, разположени на юг от Боровишката калдера, съдържат основно zeoliti (клиноптилолит и морденит) и случайно смесенослоести илит-сметитови минерали. За по-прецизно определяне на позицията на рефлекс 002 на наситени с етилен гликол проби са отделени (ръчно след многократно центрофугиране) богати на глина фракции от четири проби (фиг. 3).

Позиции на 002 рефлексите при около 8.5 Å (като при проби 546 и 540, фиг. 3) свидетелстват за присъствието на почти чист сметит (Moore,

Таблица 1. Характеристика на изследваните образци

№	Образец	Вулканско стъкло и променителни продукти		Пирогенни минерали и ксенокласти	Скални фрагменти
		Характер на кластите	Фази, заместващи вулк. стъкло		
390	силно променен сив игнимбрит, средни части на вътрешно калдерния разрез	отделни дребни Y- и I-образни класти до 0.3 mm (по-фините не са запазени), отделни пемзи	илит, кварц и адулар*, заместващи и кристалокластите	следи от фелдшпати 0.1-0.5 рядко до 3 mm	-
393	бежавокафяв игнимбрит с фиаме, средни части на калдерния разрез	Y- и I-образни класти до 0.4 mm, пемзови фрагменти	илит, I/S, каолинит, хлорит, зоолити, и по кристалокластите	променени фелдшпати; биотит, магнетит, < 2-3 mm	лавови класти с фелзитова структура
546	пъстри лапилиеви туфи, основата на игнимбритовия профил, < 1 km от калдерата	ъгловати стъклени класти (0.2-0.4 mm), влакнести пемзи (3-4 mm), по-рядко фрагменти от перлит	зоолити (клиноптилолит, морденит), смектит, илит, адулар	фрагменти и цели кристали от плагиоклаз, санидин, биотит, амфибол; < 2-3 mm	лавови фрагменти с фелзитова структура и плагиоклазови порфири (2-3 mm)
547	бежови до розови лапилиеви туфи, около 50 m над образец 546	ъгловати стъклени класти (< 0.8 mm), влакнести пемзи (< 5 mm), перлитни фрагменти (2-3 mm)	зоолити (клиноптилолит), смектит, опал-СТ	фрагменти от санидин, плагиоклаз, кварц, магнетит; < 3 mm	лавови фрагменти с фелзитова и сферолитова структура (≤ 6 mm)
533	пъстри лапилиеви туфи, около 1 km южно от калдерата	влакнеста памза (2-3 mm), ъгловати стъклени класти (0.2-0.4 mm), фини Y- и I-образни класти	зоолити (клиноптилолит, морденит), смектит	санидин, плагиоклаз, биотит, амфибол, кварц, магнетит; < 5 mm	лавови фрагменти с фелзитова структура и фелдшпатови порфири < 3 mm
540	пъстри лапилиеви туфи от основата на разреза, по-малко от 5 km южно от калдерата	ъгловати (0.5 mm) и по-фини I-образни стъклени класти (< 0.1 mm), рядко дребни късчета от влакнеста пемза (< 2 mm)	зоолити (клиноптилолит, морденит), смектит, адулар, опал-СТ	фини фрагменти от санидин, плагиоклаз, биотит, кварц; < 1 mm	лавови фрагменти с фелзитова структура; < 5 mm
541	розови лапилиеви туфи от средните части на прафила, < 5 km южно от калдерата	ъгловати (< 0.5 mm) и фини I-образни (< 0.1 mm) стъклени класти, влакнеста пемза (? 5 mm)	зоолити (клиноптилолит, морденит), смектит, опал-СТ	фрагменти от санидин, плагиоклаз, кварц, биотит; 2-2.5 mm	лавови фрагменти с фелзитова и сферолитова структура; < 3 mm
524	бял едрозърнест пепелен туф, повече от 12 km южно от калдерата	влакнеста пемза (< 2 mm), ъгловати стъклени фрагменти (< 0.5 mm), перлитни класти (? 0.5 mm)	зоолити (клиноптилолит, морденит), илит/смектит	фини фрагменти от санидин, плагиоклаз, биотит, кварц, < 1-1.5 mm	лавови фрагменти с фелзитова структура, < 1-1.5 mm
398	резедави пемзови лапилиеви туфи, 40 km югоизточно от калдерата	влакнеста пемза (? 1 cm), фини I-образни стъклени класти (? 0.2 mm)	зоолити (клиноптилолит, морденит), смектит, калцит	фини фрагменти (< 0.2 mm) и цели кристали (? 1.5 mm) от плагиоклаз, санидин, биотит, кварц	отделни лавови фрагменти с фелзитова или трахитова структура

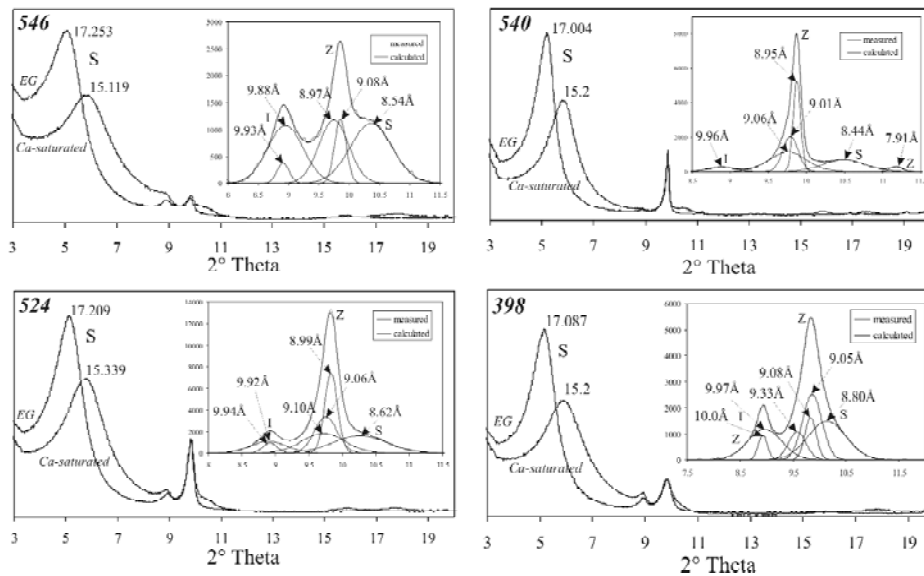
* Адулар, а в отделни случаи и вторичен кварц, също може да присъстват, но тъй като са рентгеново неотличими от първичните магматични санидин и кварц те са включени в таблицата само когато са директно наблюдавани.



Фиг. 2. Дифрактограми на фракциите < 2μ, отделени от игнимбритите от проксималната зона след насищане с Са; EG — след насищане с етилен гликол, 550° — след загряване до 550°C. I — илит, I/S — смесенослоест илит-смектит, Z — зоолити, Fsp — фелдшпат, Q — кварц, K — каолинит

Reynolds, 1997). Възможно е присъствието и на известно количество дискретен илит (10 Å). Изместването на 002 рефлексите на смектита към по-малките стойности на ъгъл 2θ (както при проби 524 и особено 398) се дължи на присъствието

на илитови (10 Å) слоеве. Непълното разширение на смектита след колапс на слоевете му вследствие насищането с К свидетелства за присъствието на слоеве както с нисък, така и с висок заряд, като количествата им варират значително



Фиг. 3. Дифрактограми на богатата на глина част от фракциите <math>< 2\mu</math>, отделени от игнимбритите южно от Боровишката калдера след насищане с Ca и етилен гликол (EG). Рефлексите в диапазона 8–11°2 θ са разложени с DECOMPXR (Lanson, 1997). S – смектит, I – илит, Z – зеолити.

в различните проби. Всички смектитови слоеве в проби 546, 547 и 533 се свиват до 10 Å и по-голямата част от тях не се разширяват нито след последващо насищане с етилен гликол, нито след повторно насищане с Ca. Смектитът в проби 540 и 541 съдържа слоеве, които не се свиват до 10 Å дори след нагряване на наситените с K проби. Регистрираното разширение на смектитовите слоеве до около 18 Å след насищане с етилен гликол на третираните с Li проби (398, 524, 541) означава, че зарядът на смектитовите слоеве се дължи главно на заместване в тетраедричния слой, както е при бейделита и нонтронита.

Изводи

1. Илит и/или смесенослоест илит-смектит са основните глинести минерали, възникващи при промяната на вулканското стъкло (и в известна степен на порфирите в проксималната зона) в игнимбритите от Боровишката калдера. Илитът доминира в образците от въгреността на калдерата.

Литература

Hall, A. 1998. Zeolitization of volcanoclastic sediments: the role of temperature and pH. — *J. Sedim. Res.*, 68, 739–745.
 Lanson, B. 1997. Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals. — *Clays and Clay Minerals*, 45, 132–146.
 Moore, D. M., R. C. Reynolds. 1997. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. New York, Oxford Univ. Press, 378 p.

2. Изменението в количеството на дискретния илит в образци с различно положение в разреза на игнимбритите от средната зона и разположени на различно разстояние от източника е трудно да се оцени в присъствието на морденит (с 020 рефлекс при 10 Å). Присъствието на илитовите слоеве в илит-смектитовите фази обаче изглежда по-съществено в по-богатите на пемзови класти разновидности (образци 524 и 398), независимо от разстоянието им източника (съответно около 12 и 40 km).

3. Смектитовият компонент във всички изследвани образци е нехомогенен, изграден от слоеве с различен заряд. Слоевете с висок заряд изглежда са особено характерни за образците, събрани в непосредствена близост до калдерния разлом (546, 547, 533).

4. Зарядът на смектита в три проби (398, 524, 541) се дължи предимно на заместването на Si⁴⁺ в тетраедрична позиция от Al³⁺ (бейделит) или Fe³⁺ (нонтронит).

Yanev, Y. 1998. Petrology of the Eastern Rhodopes Paleogene acid volcanics, Bulgaria. — *Acta Vulcanol.*, 10, 265–277.
 Yanev, Y., J.-M. Bardintzeff. 1996. Dynamismes éruptifs du volcanisme paléogène de collision des Rhodopes orientaux (Bulgarie). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 322, 437–444.
 Yanev, Y., J.-J. Cochemé, R. Ivanova, O. Grauby, E. Burlet, R. Pravchanska. 2006. Zeolites and zeolitization of acid pyroclastic rocks from paroxysmal Paleogene volcanism, Eastern Rhodopes, Bulgaria. — *N. J. Mineral*, 182, 265–283.