

УДК 549.281:553.065

МІСЦЕ САМОРОДНОЇ МІДІ В ПРОЦЕСАХ ГІДРОТЕРМАЛЬНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ БАЗАЛЬТІВ ВОЛИНСЬКОЇ СЕРІЇ

Л. Скакун, І. Мисяк

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

Досліджено гідротермальну мінералізацію по двох типах субстрату – вулканічному склу і палагоніту. Визначено послідовну зміну парагенезисів у вертикальному розрізі лавового потоку. Від лавокластичних брекчій до центральної частини послідовно змінювались такі парагенезиси: смектит + хлорит ± кальцит + анальцит + стильбіт; смектит + хлорит ± стильбіт; смектит + хлорит ± стильбіт + морденіт + халцедон + кварц + калішпат ± самородне срібло. Виявлено зв'язок міді з визначеними парагенезисами. Доведено взаємозумовлену кристалізацію самородної міді і кварцу. На підставі мінералогічних вивчень з використанням онтогенічних підходів реконструйовано процес, що привів до відкладення самородної міді. Накопичення самородної міді відбувалось у фронті змішування розчинів метеорного і глибинного походження, яким властиві контрастні значення T , рН та окисно-відновного потенціалу.

Ключові слова: самородна мідь, кварц, парагенезис, гідротермальний процес, базальти, Волинь.

Проблема мідного зруденіння у вулканогенних товщах Волинського регіону досі актуальна. На цьому об'єкті й надалі проводять дослідження, спрямовані на вивчення самородномідної мінералізації, характеру поширення самородної міді в лавових товщах, оцінки перспективності міденосних ділянок.

Початково самородну мідь Волині розглядали як продукт гідротермального походження [3]. Однак поширення невеликої кількості самородної міді в основній масі базальту, причому без видимих ознак зміни породи, дало підставу деяким дослідникам [6] трактувати розсіяно-вкраплену мідь у базальтах як продукт магматичного походження. У сучасній літературі, присвяченій вивченню мідної мінералізації волинської серії, з'явилась гіпотеза, за якою самородну мідь вважають первинно магматичною і вторинно гідротермальною [1]. Автори створили геолого-генетичну модель, у якій нагромадження самородної міді пов'язане з чотирма послідовними етапами: магматичним, автотетасоматичним, “парагідротермальним” і гідротермальним. Для кожного етапу виділено мінеральні асоціації самородної міді. Однак дослідники навели лише перелік мінералів без будь-яких їхніх парагенетичних взаємовідношень. Наприклад, у випадку магматичної кристалізації самородної міді нема аргументації стосовно одночасності росту самородної міді з основними породоутворювальними мінералами. У разі гідротермального походження самородної міді незрозумілим є зачислення до однієї парагенетичної асоціації з самородною міддю таких мінералів, як куприт, сульфід міді та самородне залізо.

З огляду на зазначене вище, генезис самородної міді й надалі є відкритим питанням. Тому варто переглянути мінеральні асоціації самородної міді, визначити парагенетичні взаємовідношення між мінералами і реконструювати процес, що привів до формування парагенетичних асоціацій та накопичення самородної міді.

Мідевісні відклади волинської серії виявлено у Східній Польщі, в південно-західній частині Білорусі та західних областях України (Волино-Подільський регіон). Максимальну потужність вулканогенних відкладів (до 400 м) зафіксовано в Підлясько-Брестській западині та Поліській сідловині [4]. Стратиграфічно породи волинської серії залягають на осадових відкладах поліської серії і перекриті відкладами могилів-подільської серії.

Волинська серія стратифікована на чотири світи (знизу вверх): горбашівська світа, складена аркозовими пісковиками з домішкою пірокластичного матеріалу (15–60 м); заболотівська світа, представлена базальтами з прошарками туфів (0–345 м); бабинська світа, переважно туфова з кількома потоками базальтів (90–235 м); ратненська світа, репрезентована перешаруванням базальтів, лавокластичних брекчій, туфів, туфитів і туфоконгломератів (50–195 м). Ратненську світу розділено на три товщі (знизу догори): лучичівську, зорянську та якушівську.

Мідна мінералізація в трапових товщах представлена головно самородною міддю. У межах зазначених стратифікованих одиниць виділяють декілька промислово перспективних горизонтів [5]: один – у заболотівській світі, три – у бабинській і два – у ратненській.

Відомо, що лавовий потік має текстурно-структурну зональність. Від периферії до центральної частини у вертикальному розрізі потоку простежено таку послідовність: лавокластичні брекчії → мигдалекам'яні базальти → базальти з невеликою кількістю мигдалин або флюїдально-смугасті → масивні базальти. Розвиток новоутворених гідротермальних мінералів визначений зональною будовою лавових потоків. На підставі дослідження виповнень мигдалин виявили зональність за мінеральним складом новоутворень [7]. Від периферії до центру потоку новоутворені мінерали розвинені так: у зоні максимальної проникності порід (лавобрекчій) сформувалась асоціація кальцит–анальцит, у проміжній зоні (мигдалекам'яні базальти) мінералізація представлена хлоритом, у зоні з мінімальною проникністю порід (масивні базальти) наявна морденіт–халцедонова асоціація. Стильбіт розвинутий у всіх зонах. На межі розвитку другої і третьої асоціацій фіксований максимальний розвиток самородномідного зруденіння.

Досліджено базальти з керн десяти свердловин (1 194, 4 188, 5 598, 8 127, 8 129, 8 132, 8 143, 8 147, 8 281, 8 282). Взірці базальтів вивчали мікроскопічно під оптичним та електронним мікроскопами. Ідентифікували мінерали на підставі рентгеноструктурних досліджень на дифрактометрі ДРОН-3 за таких параметрів: Си-антикатод, K_{α} -випромінювання; напруга – 40 кВ; сила струму – 25 мА; швидкість обертання – 1 °/хв; інтервал знімання – 4–65°. Хімічний склад мінералів визначали енергодисперсним методом на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА–102-02 у лабораторії науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка. Послідовність формування мінералів визначали під час мікроскопічних досліджень (у відбитому і прохідному світлі) та детального аналізу BSE-зображень. Основну увагу звертали на характер міжмінеральних меж, особливості заміщення та розчинення мінералів.

Сучасний мінеральний склад базальтових порід сформувався під час декількох процесів: магматичної кристалізації, автометасоматозу, гідротермального перетворення, екзогенних процесів та взаємодії з холодними підземними водами. Кожен з цих процесів залишав слід у вигляді мінеральних асоціацій. Унаслідок магматичної кристалізації сформувалася базальтова порода, мінеральний склад якої представлений плагіоклазом (від $An_{80}Ab_{18}Or_2$ до $An_{65}Ab_{34}Or_1$)*, піроксенном (від $Wo_{45}En_{41}Fs_{14}$ до $Wo_{11}En_{48}Fs_{41}$)** і титаномagnetитом (від $Ush_{70}Mag_{28}Hc_2$ до $Usp_{23}Mag_{75}Hc_2$ ***). До 15 % об'єму породи становить вулканічне скло.

Автометасоматична переробка базальту відобразилась в альбітизації і гематитизації породи.

Гідротермальна мінералізація була відірвана в часі від становлення лавового потоку. Це доведено на підставі детального вивчення будови газових порожнин і характеру їхнього виповнення [8]. Великі порожнини заповнені строкатоколірними яшмоподібними кременистими утвореннями, які формують у порожнинах палеовисні (рис. 1). Кременисті утворення складені дрібними вулканомітковими уламками, що зцементовані кременистою масою і вирізняються шаруватою будовою. Такі гравітаційні рівні розглядаємо як наслідок фільтрації поверхневих вод через систему великих порожнин у лавовому потоці. Порожнини, що залишились вільними, заповнювали палагоніт і гізингерит.

За літературними даними, палагоніт є або залишковим затверділим гелем магматичного походження [3], або продуктом гідротермальної переробки вулканічного скла і піроксенів [9].

Палагоніт виповнює інтерстиційні газові порожнини кутастої форми і мигдалини. В останньому випадку палагонітову речовину називають гізингеритом. За хімічним складом палагоніт в основній масі базальту і гізингерит у газових порожнинах не відрізняються (рис. 2).

Мікроскопічно палагоніт подібний до *гідратизованого вулканічного скла*. Однак вулканічне скло, на відміну від палагоніту, часто містить дрібні скелетні

кристалики апатиту й ільменіту. Хімічний склад вулканічного скла відрізняється від складу палагоніту (див. рис. 2). Гідратизоване вулканічне має суттєво кислий склад, ат. %: Si – 60–70, Na – 7–15, K – 1–5. У хімічному складі палагоніту виявлено високий вміст Fe (до 35 ат. %), Mg (до 15 ат. %), вміст Si становить 40–56 ат. % (табл. 1). Відмінність вулканічного скла і палагоніту відображена й у різних співвідношеннях натрію та

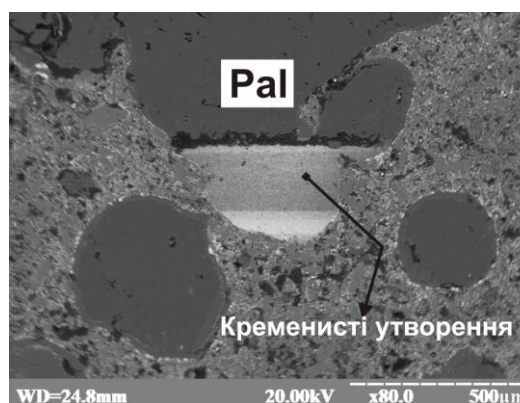


Рис. 1. Палеовисні в газових порожнинах, складені кременистими утвореннями.

* An, Ab, Or – анортитовий, альбітовий та ортоклазовий мінерали, відповідно.

** Wo, En, Fs – воластонітовий, енстатитовий та феросилітовий мінерали, відповідно.

*** Usp, Mag, Hc – ульвошпінелевий, магнетитовий і герцинітовий мінерали, відповідно.

Абревіатури мінералів наведено за [10].

алюмінію (рис. 3): вулканічне скло потрапляє в поле з високим вмістом натрію й алюмінію, тоді як палагоніт – з низькими значеннями Na і Al.

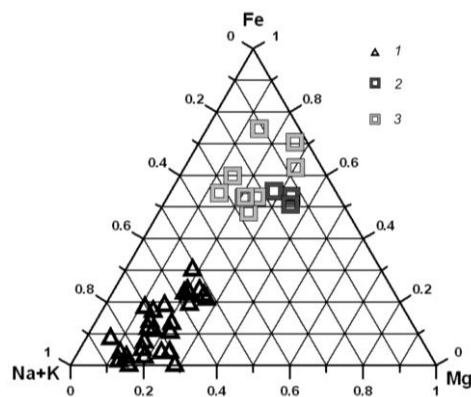


Рис. 2. Положення фігуративних точок складу вулканічного скла і палагоніту на трикутній діаграмі (Na+K)–Fe–Mg (AFM):

1 – вулканічне скло; 2 – палагоніт із мигдалин; 3 – палагоніт з інтерстиційних газових порожнин.

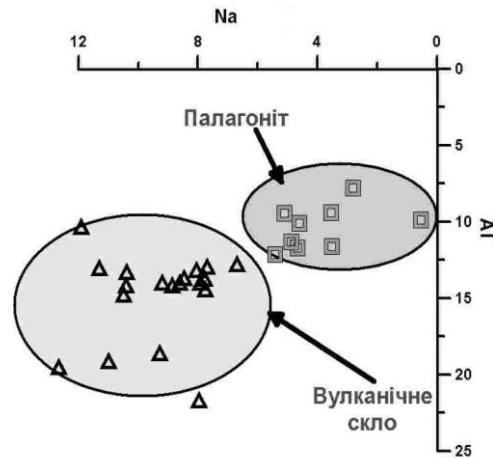


Рис. 3. Співвідношення Na і Al (ат. %) у вулканічному склі та палагоніті.

Палагоніт та інтерстиційне гідратизоване вулканічне скло заміщені шаруватими або змішаношаруватими силікатами смектит-хлоритового типу. Новоутворені мінерали формувалися в такій послідовності: смектити → змішаношаруваті силікати (смектит-вермикуліт-хлорит) → хлорити.

Смектити – це дисперсні, зрідка тонколукуваті утворення, які найчастіше виповнюють периферійні ділянки мигдалин. Смектит ідентифікований за рефlekсами 1,24 та 0,309 нм. У хімічному складі смектитів достатньо високий вміст Na (від 4 до 10 ат. %), Ca (до 3 ат. %), вміст Al – до 15 ат. % (табл. 2). На рис. 4 показано варіації складу смектитів на AFM-діаграмі. Смектити представлені сапонітом, вміст Fe коливається від 12 до 32 ат. %, вміст Mg – від 4 до 20 ат. %.

Таблиця 1

Хімічний склад вулканічного скла і палагоніту із базальтів, ат. %

Компоненти	Вулканічне скло				Палагоніт			
	1	2	3	4	5	6	7	8
Na	8,06	10,49	7,77	7,69	4,87	4,60	2,80	0,54
Mg	2,00	1,75	1,68	1,64	6,07	3,91	13,37	12,01
Al	13,33	14,94	14,57	13,10	11,33	10,08	7,78	9,86
Si	68,58	64,76	67,45	67,06	51,68	56,11	44,42	40,42
S	–	1,31	1,72	1,82	–	–	–	–
Cl	1,88	1,92	2,18	1,96	2,25	2,25	–	–
K	3,88	1,47	1,07	4,14	2,37	1,54	0,34	0,93
Ca	0,84	2,63	3,09	0,78	2,88	3,17	2,70	2,78
Ti	0,95	0,38	0,28	1,17	0,78	0,47	0,83	0,63
Cr	0,11	0,00	0,12	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,07	0,00	0,17	0,00	0,09	0,00

Fe	0,38	0,21	0,00	0,56	15,18	15,85	27,62	32,42
----	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

Примітки: 1-4 – св. 8 147, гл. 330 м; 5, 6 – св. 8 143, гл. 352,5 м; 7, 8 – св. 8 281, гл. 251 м.

Таблиця 2

Хімічний склад смектитів і хлоритів із базальтів, ат. %

Компоненти	Смектити				Хлорити			
	1	2	3	4	5	6	7	8
Na	4,74	5,68	4,57	5,89	0,78	0,74	1,55	1,07
Mg	15,81	15,25	14,94	15,29	18,55	17,15	26,27	25,86
Al	9,18	9,87	11,29	10,79	15,22	16,33	18,84	18,76
Si	40,82	39,68	40,48	42,47	36,60	36,62	30,03	30,58
K	0,98	0,73	0,17	0,68	0,11	0,06	0,13	0,00
Ca	2,26	1,99	1,89	2,60	0,40	0,31	1,08	0,72
Ti	0,01	0,33	0,02	0,00	0,12	0,00	0,03	0,11
Cr	–	–	–	–	0,02	0,05	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,25	0,03
Fe	25,91	26,46	26,20	22,29	28,06	28,60	21,63	22,87

Примітки: 1-4 – св. 8 147, гл. 330 м; 5, 6 – св. 8 143, гл. 352,5 м; 7, 8 – св. 8 281, гл. 251 м.

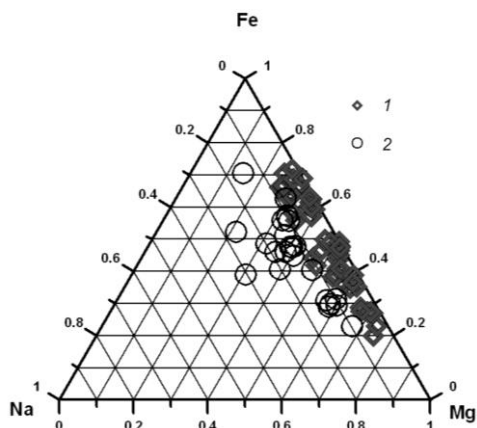


Рис. 4. Положення фігуративних точок складу хлоритів (1) і смектитів (2) на трикутній діаграмі Na-Fe-Mg.

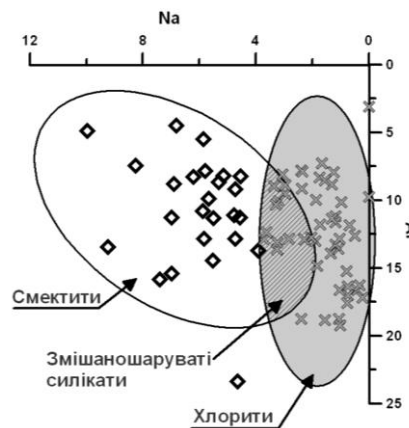


Рис. 5. Еволюція шаруватих силікатів.

За хімічним складом смектити і хлорити відрізняються лише вмістом Na. Основна особливість смектитів – високий вміст натрію, тоді як у складі хлориту його практично нема. Перетворення смектиту в змішаношаруваті силікати (смектит-вермикуліт-хлорит) і хлорити виявляється у зниженні вмісту натрію; вміст алюмінію в цьому разі є успадкованим від первинного складу смектиту (див. рис. 5). Якщо розглядати співвідношення Na і Al для окремої вибірки проб (рис. 7), то стає очевидним, що в ході перетворення смектиту в хлорит вміст Al незначно зростає, а вміст Na зменшується.

Поряд з хлоритами також можуть формуватися кальцит і цеоліти.

Смектитові утворення в мигдаликах заміщені стильбітом.

Стильбіт найчастіше має вигляд зернистих агрегатів, рідше – променисту будову; він нерідко пігментований гематитом. У хімічному складі стильбіту (табл. 3) дещо під-

вищений вміст натрію щодо кальцію й наявні домішки магнію (до 1,09 ат. %), титану, хрому (соті частки атомного відсотка).

Смектитові агрегати заміщені анальцимом.

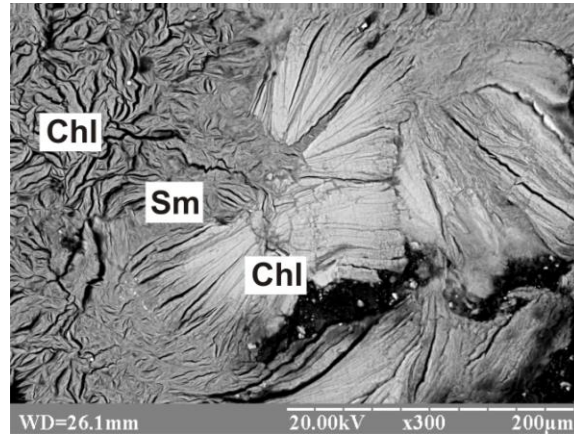


Рис. 6. Заміщення смектиту (Sm) хлоритом (Chl). Св. 4 238, гл. 71,9 м. BSE-зображення.

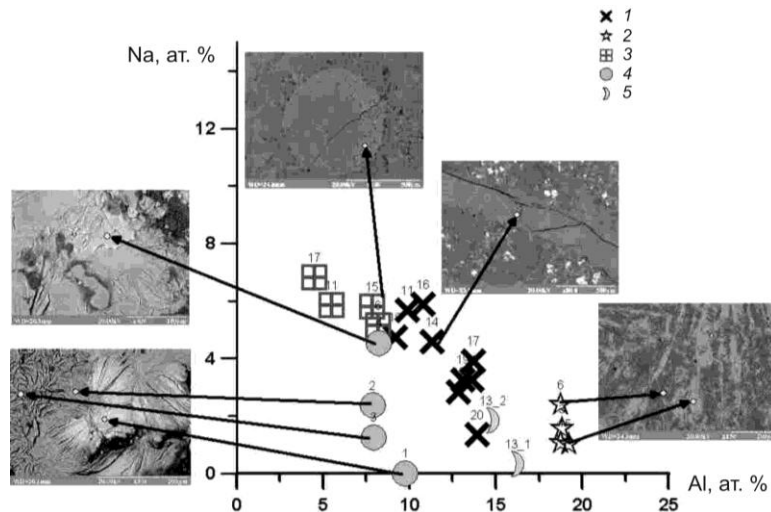


Рис. 7. Зміна співвідношення Al і Na як відображення перетворення смектит-хлорит.

Взірці: 1 – св. 8 143, гл. 330 м; 2 – св. 8 281, гл. 251; 3 – св. 8 262, гл. 299 м; 4 – св. 4 238, гл. 71,9 м; 5 – св. 8 132, гл. 147,2 м.

Анальцим формує зернисті маси або метакристали в смектиті і друзи в порожнинах. Хімічний склад анальциму відповідає формульному (див. табл. 3).

Часто периферійні ділянки мигдалини, що виповнені хлоритом, заміщені анальцимом, далі (у центральній частині мигдалини) анальцим утворює зростки з *кальцитом*. Анальцим і кальцит нерідко містять вrostки гематиту, які зумовлюють їхнє червоне забарвлення.

Простежено дещо інший парагенезис за участю морденіту.

Морденіт метасоматично заміщує смектит і формує зростки з хлоритом (рис. 8). Він утворює дрібнозернисті маси або тонкоголчасті агрегати променистої будови; пігментований гематитом. За хімічним складом морденіти достатньо строкаті: різні проби відріз-

няються за складом (див. рис. 9). Вміст Ca – близько 3 ат. %; Na – від 7 до 11 ат. %; K – до 2 ат. %. Змінним є і співвідношення Si/Al у морденіті – від 4,26 до 6,50, причому різкі коливання фіксують навіть у межах одного агрегату.

Таблиця 3

Хімічний склад цеолітів із мигдалин у базальтах, ат. %

Компоненти	Стильбіт, св. 8 143, гл. 352,5 м		Анальцим, св. 8 281, гл. 251,5 м		Морденіт, св. 8 262, гл. 289 м	
	1	2	3	4	5	6
Na	14,20	14,92	24,06	21,62	7,70	7,68
Mg	0,67	1,09	0,027	1,33	1,94	0,98
Al	20,41	23,23	27,3	28,09	12,72	11,59
Si	62,87	58,43	48,43	47,35	73,23	75,36
K	0	0,16	0,05	0,1	0,71	0,82
Ca	0,17	0,18	0,06	0,21	2,26	2,28
Ti	0,02	0,03	0,03	0,03	0,00	0,32
Cr	0,02	0,08	–	–	–	–
Mn	0,03	0,01	0	0,13	0,14	0,07
Fe	1,61	1,61	0,05	1,15	1,15	0,88
Формульні одиниці						
Na	0,68	0,77	0,99	0,91	0,53	0,51
Mg	0,03	0,06	0,00	0,06	0,13	0,07
Al	0,97	1,19	1,13	1,19	0,87	0,77
Si	3	3	2	2	5	5
K	0	0,01	0,00	0,00	0,05	0,05
Ca	0,01	0,01	0,00	0,01	0,15	0,15
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Cr	0,00	0,00	–	–	–	–
Mn	0,001	0,0004	0	0,01	0,01	0,00
Fe	0,08	0,08	0,00	0,05	0,08	0,06

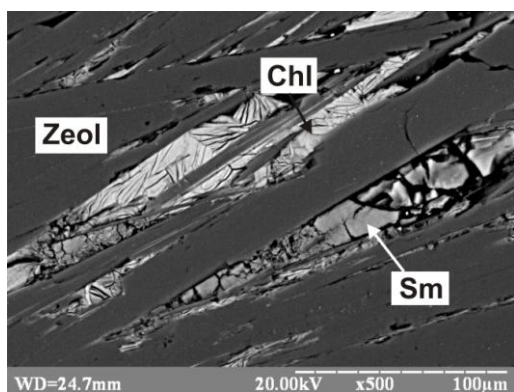


Рис. 8. Розвиток морденіту по смектиту в парагенезісі з хлоритом. Межа морденіт–хлорит індукційна. Св. 4 188, гл. 77 м. BSE-зображення.

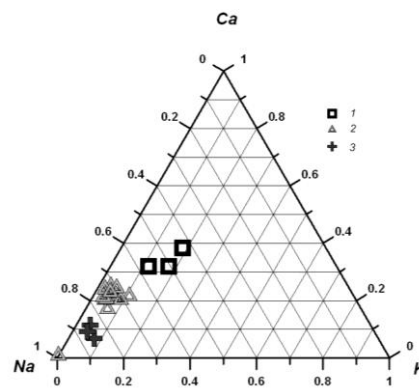


Рис. 9. Положення фігуративних точок складу морденіту на трикутній діаграмі Na–Ca–K.

Взірці: 1 – св. 8 147, гл. 126,1 м; 2 – св. 8 262, гл. 289 м; 3 – св. 4 188, гл. 77 м.

Характерною особливістю морденітових зон є інтенсивне розчинення смектиту в інтерстиціях базальту. Навколо мигдалин простежено виразну високопористу облямівку

(див. рис. 10), в якій у порожнинах виявлено релікти смектиту в оточенні морденіту. Морденіт тісно асоціює з волокнистим халцедоном і зернистим кварцом. Ранні зародження морденіту ростуть у парагенезисі з волокнистим халцедоном. Халцедон найчастіше виповнює центральну частину мигдалин, тоді як морденіт – периферійну ділянку. Пізні зародження морденіту метасоматично заміщені тонкозернистими суббіометричними індивідами кварцу (див. рис. 11). Розмір зерен кварцу в морденітовій зоні становить 20–50 мікронів.

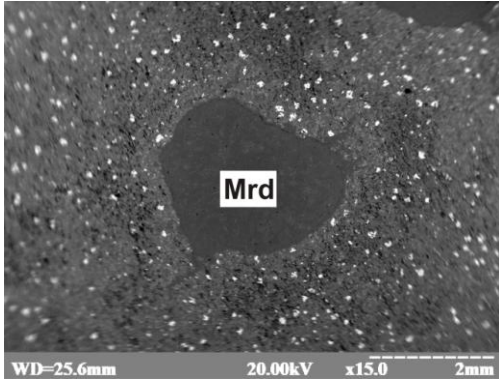


Рис. 10. Зони розчинення навколо морденітових мигдалин. Св. 8 262, гл. 289 м. BSE-зображення.

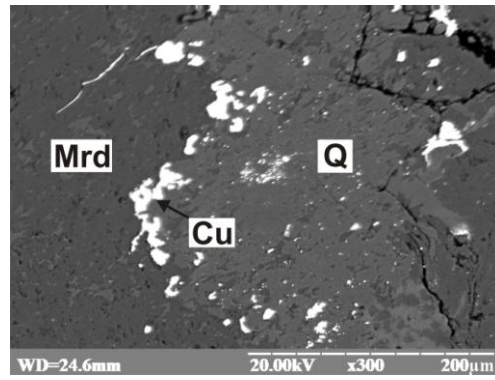
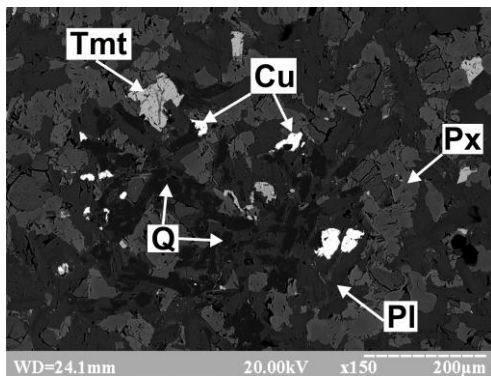
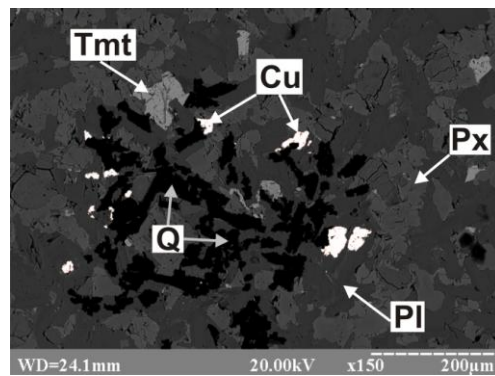


Рис. 11. Заміщення морденіту халцедоном з самородною міддю. Св. 8 262, гл. 289 м. BSE-зображення.

Метасоматичний кварц поширений у смектитових прожилках і в основній масі породи. У мигдалинах він трапляється локально. В основній масі базальту кварц заміщує плагіоклаз і смектиту в інтерстиціях, утворюючи об'ємні дендрити (див. рис. 12), та поодинокі індивіди, які часто розщеплені, снопоподібні (див. рис. 13).



a



б

Рис. 12. Кварц-мідний дендрит, св. 4 188, гл. 77 м (а) та комп'ютерна обробка BSE-зображення (б).

У смектитових прожилках кварц утворює поодинокі індивіди або їхні зростки, у мигдалинах формує масивні агрегати і заміщує хлорит-морденітові агрегати (див. рис. 14). У зоні розвитку анальциму кварц, передусім, заміщує кальцит (див. рис. 15), утворюючи псевдоморфози по ньому, причому псевдоморфози кварцу по кальциту зберігають індукційні межі між кальцитом і анальцимом.

Метасоматичний кварц перебуває в парагенезисі з калішпатом. Калішпат розвивається у вигляді тонких облямівок навколо альбітизованого плагіоклазу й анальциму (див. рис. 16), по палагонізованому вулканічному склу, заміщує смектит-хлоритові агрегати.

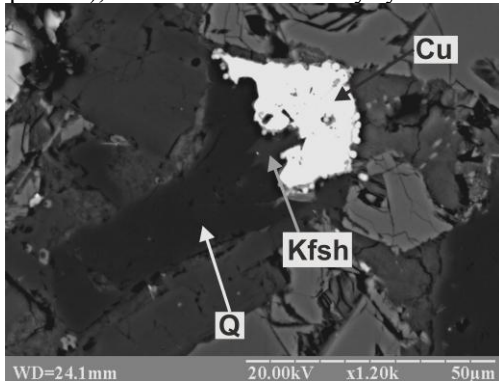


Рис. 13. Розщеплений індивід кварцу з самородною міддю. Межа кварц-самородна мідь індукційна. BSE-зображення.

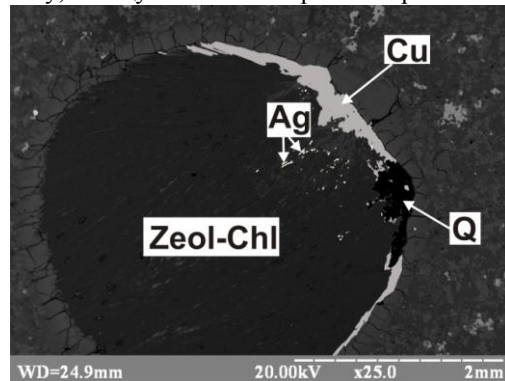


Рис. 14. Парагенезис самородної міді з кварцом і самородним сріблом у мигдаліні, св. 4 188, гл. 77 м. Комп'ютерна обробка BSE-зображення.

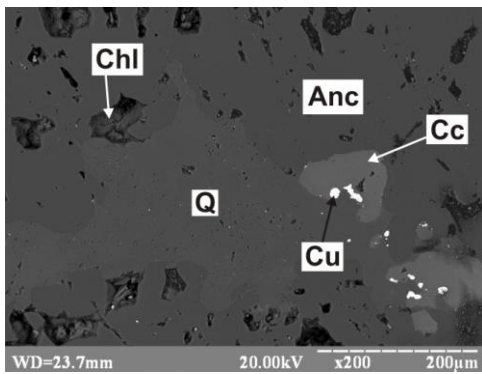


Рис. 15. Заміщення кальциту кварцом з самородною міддю. BSE-зображення.

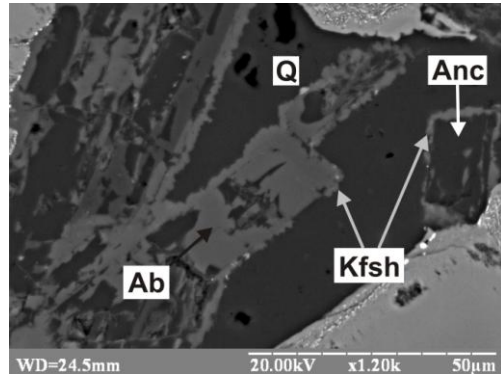


Рис. 16. Калішпатизація альбітизованого плагіоклазу і псевдоморфози анальциму по плагіоклазу. BSE-зображення.

Самородна мідь парагенетично пов'язана з халцедоном і метасоматичним кварцом. Вона міститься у фронті росту індивідів кварцу, звичайно в ділянці граней ромбоедра кварцу. Виділення міді блокують ріст кварцу, призводячи до розщеплення його індивідів.

Найбільше поширена самородна мідь у зоні розвитку морденіт-халцедонової мінералізації. Тут вона міститься у завершеннях гілок кварцових дендритів або халцедонових агрегатів. Кварц або халцедон із самородною міддю розвиваються по смектит-хлоритових агрегатах, по морденіту, нерідко в асоціації з самородним сріблом і калішпатом (див. рис. 14). Самородна мідь з метасоматичним кварцом розвивається по плагіоклазу, вулканічному склу, формуючи об'ємні кварц-мідні дендрити в основній масі породи. Виявлено кварц-мідні агрегати й у мигдалінах, виповнених анальцимом, кальцитом і

хлоритом. У мигдаликах кварц з самородною міддю заміщують кальцит, хлоритові утворення, не заміщуючи анальцим (див. рис. 15).

Осадження самородної міді парагенетично пов'язане з кварцом. Парагенезис кварц-самородна мідь сформувався на завершальному етапі фільтрації гідротерм крізь вулканогенну товщу.

Під час взаємодії гідротермального розчину з базальтом, передусім, активно реагують найбільш нестійкі компоненти породи – вулканічне скло і палагоніт (або гізінгерит). Це два основні типи субстрату, по яких відбувались гідротермальні перетворення. Першим відображенням взаємодії базальту з гідротермальним розчином є перетворення вулканічного скла і палагоніту в смектити і змішаношаруваті смектит-хлорити. В процесі заміщення смектитів змішаношаруватими силікатами типу смектит-вермикуліт-хлорит і хлоритами відбувалось перегрупування компонентів. У ході перетворень знижувався вміст Na, вміст Al успадковувався від первинного складу смектиту.

Структуру гідротермальної системи можна реконструювати за мінеральною зональністю цеолітів, що формує виразну зональну метасоматичну колонку, яка орієнтована вертикально в розрізі лавового потоку.

Виконані дослідження дали змогу визначити послідовну зміну парагенезисів у вертикальному розрізі лавового потоку. Зазначимо, що інтенсивність перетворень від лавобрекчій до центральної частини потоку ліпше виявлена зверху вниз, ніж знизу вгору. Від лавобрекчій до центральної частини потоку (або, як запропоновано [7], – від тилової до фронтальної зони) послідовно змінювались три основні парагенезиси:

- 1) смектит + хлорит ± кальцит + анальцим + стильбіт;
- 2) смектит + хлорит ± стильбіт;
- 3) смектит + хлорит ± стильбіт + морденіт + халцедон + кварц + самородна мідь + калішпат ± самородне срібло.

На підставі попередніх досліджень [7] з урахуванням нових результатів розвитку виявлених парагенезисів від тилової до фронтальної зони розглядаємо як синхронний. Про це свідчить сингенність хлориту зі стильбітом і анальцимом у тилій зоні, сингенність хлориту і стильбіту у проміжній зоні та сингенність хлориту з морденітом у фронтальній зоні. Сингенність цих мінералів підтверджена індукційними межами їхнього росту.

Однак у виявленому ряді парагенезисів зафіксовано порушення послідовності, пов'язане з кварцом і його парагенетичним зв'язком з мінералами. З одного боку, кварц сингенний з морденітом, що фіксоване за індукційними межами їхнього росту, з іншого боку, у зоні розвитку смектит-хлорит-кальцит-стильбіт-анальцимової асоціації кварц не утворює індукційних меж з мінералами цієї асоціації, натомість заміщує кальцит і смектит-хлоритові утворення.

Кристалізація кварцу відбувалась одночасно з кристалізацією морденіту. На ранній стадії морденіт кристалізувався одночасно (або синхронно) з волокнистим халцедоном (кварц I), надалі – з тонкозернистим субізометричним кварцом (кварц II). На початку кристалізації кварц II і морденіт були розділені в просторі, однак їхній ріст був синхронний і напрямлений назустріч один одному. Далі період кристалізації кварцу II перекривався з періодом кристалізації морденіту. Доказом цього є інтерстиційні виповнення морденіту в кварці та кварцу в морденіті (див. рис. 11). Згодом кристалізація морденіту припинилась, і кварц II почав заміщувати морденіт і хлорит, що часто призводило до формування суттєво монокварцових агрегатів і прожилків.

Кристалізація самородної міді за часом і місцем збігається з зоною зіткнення кварцу і мінералу, що ним заміщений. Характерною особливістю самородної міді є те, що вона формується у фронті росту кварцових агрегатів. Для окремих кварцових індивідів характерним є розвиток міді в ділянках граней ромбоедра, де спостерігають максимальне розщеплення індивідів.

Самородна мідь розвивається в зонах максимальної швидкості росту кварцу. Це спостерігають у зонах синхронного росту кварцу й морденіту та в ділянках заміщення кварцом більш ранніх утворень: хлоритів, цеолітів, магматичних мінералів (плагіоклазу), вулканічного скла. Підтвердженням того, що самородна мідь фіксує фронт інтенсивного росту кварцу, є нагромадження виділень міді на завершеннях гілок кварцових індивідів у базальті, які формують об'ємні мідно-кварцові дендрити в основній масі породи. Індукційні межі між кварцом і самородною міддю свідчать про одночасність їхнього росту.

У зоні розвитку кальцит-анальцимової асоціації найсприятливішим субстратом для осадження міді є кальцит. Кварц псевдоморфно заміщує кальцит, зберігаючи індукційні межі між кальцитом і анальцимом. На межі анальциму й кварцу відкладається самородна мідь. Характерною особливістю кварцу в кальцит-анальцимовій зоні є достатньо великий розмір його зерен – до 1 см, тоді як у морденіт-халцедонової розмір кварцових індивідів не перевищує 50 мікронів. Зі збільшенням розміру кварцових зерен зростає і розмір виділень самородної міді. Тому в зоні розвитку кальцит-анальцимової асоціації розмір самородків міді більший порівняно з самородками в морденіт-халцедонової асоціації.

У будові лавового потоку за мінералогічними особливостями можна виділити дві зони: зону активного розвитку анальциму та зону домінування кальцитової мінералізації. Важливою особливістю цих зон є те, що в межах поширення анальцимової мінералізації магнетит в основній масі базальту не зазнає гематитизації, тоді як у зоні поширення кальцитової мінералізації гематит максимально розвинений. Цей факт є підтвердженням існування двох типів розчину в гідротермальній системі: холодних, які перебували в рівновазі з гематитом (розчин А), та нагрітих ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, за даними [1]), які перебували в рівновазі з магнетитом (розчин В).

Тому вважаємо, що у гідротермальному перетворенні базальтів брали участь розчини метеорного і глибинного походження. Метеорні розчини просочувались углиб базальтової товщі, глибинні розчини, відповідно, під високим напором проникали догори. Вертикальна неоднорідність базальтових потоків визначала характер проходження гідротермальних розчинів і слугувала визначальним чинником у формуванні метасоматичних колонок.

На ранньому етапі гідротермального перетворення відбувалось розширення гідротермальної системи до моменту змішування розчинів – це *прогресивний етап* проходження гідротермальних розчинів. У цей період розчин А витісняв розчин В з вулканогенної товщі. На мінеральному рівні це відображалось у формуванні трьох основних типів метасоматичних колонок з послідовною зміною парагенезисів від тилової зони до фронту гідротермальної системи.

У тиловій зоні метасоматична колонка представлена смектит-хлорит-стильбіт-кальцит-анальцимовим парагенезисом. У проміжній зоні сформувалась смектит-хлорит-стильбітова колонка. У фронтальній зоні метасоматична колонка складена смектит-хлорит-стильбіт-морденіт-халцедоновою асоціацією. Морденіт-халцедонової парагенезис фіксує фронт змішування глибинних розчинів і розчинів метеорного походження.

Тобто морденіт-халцедоновий парагенезис обмежує у вулканогенній товщі зону максимального поширення розчину А. Самородна мідь у парагенезисі кварцом відкладалась у момент активного змішування розчинів, що фіксують на межі розвитку другого і третього парагенезисів (рис. 17).

У подальшому температура знижувалась, напір глибинних розчинів змінився, що спричинило зворотні процеси в гідротермальній системі – розчин В почав витісняти розчин А з вулканічної товщі. На цій стадії гідротермальна система поступово “загасала” – це *регресивний етап* проходження гідротермальних розчинів. Фронт активного змішування зміщувався в зону з максимальною проникливістю (зона анальцимової мінералізації). У цей період змінилась кислотність розчину, про що свідчать зони розчинення мінералів у морденіт-халцедоновому парагенезисі. Зросла активність SiO_2 , що виявилось у розвитку висококремнеземистого цеоліту (морденіту), збільшенні співвідношення Si/Al в цеоліті, а також значному поширенні халцедону, кварцу і калішпату. Підвищення кислотності сприяло кристалізації кварцу. Розчин з підвищеною кислотністю поступово проходив через усю метасоматичну колонку і повсюдно відкладав кварц з самородною міддю. Саме цим зумовлена наявність кварцу і самородної міді в асоціації з анальцимом. Ця асоціація не парагенетична, вона спричинена метасоматичним заміщенням кальциту і смектит-хлориту кварцом з самородною міддю. Унаслідок цього на регресивному етапі, на стадії “загасання” гідротермальної системи, самородна мідь з кварцом охопили всю гідротермальну систему, тому вони поширені в усіх метасоматичних колонках (рис. 18).

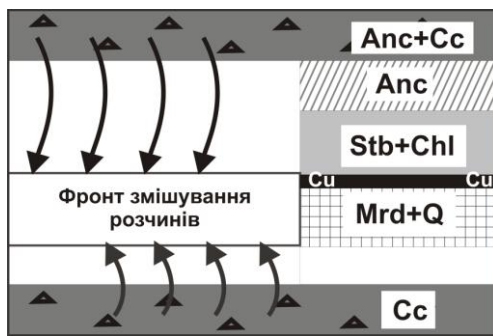


Рис. 17. Схема гідротермальної мінералізації в межах лавового потоку на прогресивному етапі існування гідротермальної системи.

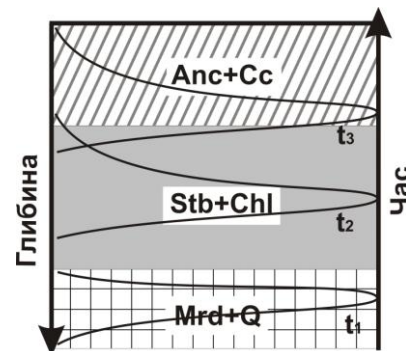


Рис. 18. Схема, що відображає зміщення фронту змішування розчинів і поширення метасоматичного кварцу на раніше утворені парагенезиси; t – час.

Отже, самородна мідь сформувалась у фронті змішування розчинів з контрастними значеннями T , pH та окисно-відновного потенціалу. Один розчин мав високу температуру і надходив з глибинної частини басейну; його формування, ймовірно, пов'язане з інтрузіями габро. Другий розчин мав низьку температуру, високий окисно-відновний потенціал і пов'язаний з метеорними водами, що фільтрувались через базальтову товщу, заповнюючи ділянки з підвищеною пористістю.

Самородна мідь почала кристалізуватися в парагенезисі з кварцом у фронті проникнення глибинних розчинів у момент досягнення гідротермальною системою точки максимального розвитку. Остигання системи і зміна напору розчинів спричинили переміщення фронту змішування всередині гідротермальної системи і накладання мідно-квар-

цового парагенезису на більш ранні утворення – цеоліти (за винятком анальциму), смектит-хлорити, плагіоклаз, вулканічне скло.

Наші дослідження засвідчують взаємозумовлену кристалізацію кварцу і самородної міді. Інтенсивність розвитку самородної міді контролювана динамікою процесів змішування розчинів і субстратом, по якому розвивався кварц-мідний парагенезис.

1. *Деревська К.І., Шумлянський В.О., Галецький Л.С.* та ін. Геолого-генетична модель рудоутворюючої системи і пошукові ознаки самородномідного зруденіння в трапах Волині // Наук. праці Ін-ту фундамент. досліджень. К.: Логос, 2006. С. 46–55.
2. *Кузьменкова О.Ф., Веретенников Н.В., Носова А.А., Котляров В.А.* Медная минерализация в вулканогенной толще венда Беларуси // Наук. праці Ін-ту фундамент. досліджень. К.: Логос, 2006. С. 171–179.
3. *Лазаренко Є.К., Матковський О.І., Винар О.М.* та ін. Мінералогія вивержених комплексів Західної Волині. Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 1960. 509 с.
4. *Махнач А.А.* Введение в геологию. Минск: Ин-т геол. наук НАН Беларуси, 2004. 198 с.
5. *Мельничук В.Г.* Геологія та міденосність нижньовендських трапових комплексів південно-західної частини Східноєвропейської платформи: Автореф. дис. ... канд. геол. наук. К., 2010. 36 с.
6. *Приходько В.Л., Косовский Я.А., Иванов И.Н.* Перспективы меденосности вулканогенных образований волинской серии Луковско-Ратненской горстовой зоны // Геол. журн. 1993. № 4. С. 138–143.
7. *Скакун Л., Ткачук А., Мельничук В.* Типи цеолітових асоціацій у гідротермальних утвореннях волинської серії // Мінерал. зб. 2003. № 53. Вип. 1–2. С. 127–137.
8. *Цільмак О., Скакун Л.* Мінеральний склад та особливості формування смектит-хлоритових агрегатів у мигдалинах вендських базальтів Волині // Мінерал. зб. 2006. № 56. Вип. 1–2. С. 127–141.
9. *Białowolska A., Bakun-Czubarow N., Fedoryshyn Yu.I.* Neoproterozoic flood basalts of the upper beds of the Volhynian Series (East European Craton) // Geol. Quarterly. 2002. Vol. 46. N 1. P. 37–57.
10. *Kretz R.* Symbols for rock-forming minerals // Amer. Miner. 1983. Vol. 68. P. 277–279.

POSITION OF NATIVE COPPER IN THE PROCESSES OF HYDROTHERMAL ALTERATION OF THE VOLYNIAN SERIES BASALTS

L. Skakun, I. Mysyak

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

Hydrothermal mineralization developed on two types of substrate (volcanic glass and palagonite) has been investigated. Consecutive changes of parageneses have been set in the vertical cut of lava flow (from lava-clastic breccia to the central part): smectite + chlorite ± calcite + analcime + stilbite; smectite + chlorite ± stilbite; smectite + chlorite ± stilbite + mordenite + chalcedony + quartz + K-feldspar ± native silver. Connection of copper with these

parageneses has been established, and specified crystallization of native copper and quartz has been proved. The process which resulted in the deposit of native copper has been reconstructed. The accumulation of native copper took place in the front of mixing of meteor solutions and solutions of deep origin under conditions of contrast temperature, pH and redox potential.

Key words: native copper, quartz, paragenesis, hydrothermal process, basalts, Volynian region.

МЕСТО САМОРОДНОЙ МЕДИ В ПРОЦЕССАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ БАЗАЛЬТОВ ВОЛЫНСКОЙ СЕРИИ

Л. Скакун, И. Мисяк

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
79005 г. Львов, ул. Грушевского, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Исследовано гидротермальную минерализацию по двум типам субстрата – вулканическому стеклу и палагониту. Установлено последовательное изменение парагенезисов в вертикальном разрезе лавового потока (от лавокластических брекчий к центральной части): смектит + хлорит ± кальцит + анальцит + стильбит; смектит + хлорит ± стильбит; смектит + хлорит ± стильбит + морденит + халцедон + кварц + калишпат ± самородное серебро. Определена связь меди с выявленными парагенезисами. Доказана взаимообусловленная кристаллизация самородной меди и кварца. На основании минералогических исследований с использованием онтогенического подхода реконструирован процесс, который привел к отложению самородной меди. Накопление самородной меди происходило во фронте смешивания растворов метеорного и глубинного происхождения, которые характеризовались контрастными значениями температуры, pH и окислительно-восстановительного потенциала.

Ключевые слова: самородная медь, кварц, парагенезис, гидротермальный процесс, базальты, Волынь.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2010
Прийнята до друку 09.11.2010