

УДК 553.98.2:551.24:552.5(477/7)

Н. В. БАЦЕВИЧ, І. М. НАУМКО, Л. К. БІЛИК

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, вул. Наукова, 3а, Львів, Україна, 79060, тел. +38(032)2636014, ел. пошта naumko@ukr.net

ПЕТРОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВУЛКАНІТІВ ТРАПОВОЇ ФОРМАЦІЇ ЗОНИ ЗЧЛЕНУВАННЯ ВОЛИНСЬКОГО ПАЛЕОЗОЙСЬКОГО ПІДНЯТТЯ І ВОЛИНО-ПОДІЛЬСЬКОЇ МОНОКЛІНАЛІ

Мета. Дослідження петрохімічних особливостей вулканітів як передумову встановлення причин локалізації промислової міднорудної мінералізації в певних ділянках окремих товщ і світ трапової формації Західної Волині. **Методика.** Для визначення горизонтів, збагачених самородною міддю, за вертикаллю, а також за латераллю (площею) відібрано і схарактеризовано 150 зразків з кожного стратиграфічного підрозділу різних потужностей від подошви до покрівлі потоків та проведено геохімічні і петрохімічні дослідження, а саме: здійснено валовий хімічний аналіз, за даними якого розраховано найпоширеніші петрохімічні ознаки, що визначають металогенічну оцінку базальтів (глиноземистість, лужність, магнезіальність, фемічність, коефіцієнт фракціонування тощо), визначено у водних витяжках вміст хлор-іону, встановлено ізотопний склад Карбону й Оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації. **Результати.** Встановлено стрибкоподібний характер зміни вмісту петрогенних оксидів за розрізом конкретної товщі/світи та загалом у вулканітах трапової формації, без виявлення чіткої картини кореляційних зв'язків між петрогенними оксидами, що доказує присутність процесів ліквідації під час формування трапів. Перенесення самородної міді у приповерхневі ділянки виливів відбувалося за наступними механізмами: газовими бульбашками, високотермобаричними потоками рідкого діоксиду вуглецю, у хлоридних комплексах типу $\text{CuCl}_{(\text{водн.})}$, CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-} в широкому інтервалі температури і тиску. Переважальним видається перенесення міді у складі сполук з хлором та її подальше відновлення до самородного стану на геохімічних бар'єрах. Відсутність органічної речовини унеможливує створення нею потужних окисно-відновних бар'єрів, як це проявилось на низці подібних родовищ у Світі. Натомість такими бар'єрами можуть бути місця змішування безкисневих і безсульфідних вод (з огляду на збідненість порід сіркою) з насиченими киснем водами, збільшений вміст кальцію у приповерхневих ділянках виливів, а також затверділі кірки загартування, на яких проходить зупинка флюїдів. **Наукова новизна.** Аналіз отриманих даних дав змогу дійти висновку, що неоднорідність у хімічному складі, а, отже, коливання вмісту практично всіх петрогенних оксидів, зумовлена процесами флюїдно-ліквідаційної взаємодії, оскільки ця характерна особливість власне й відображає ці процеси. Максимальні концентрації міді зосереджені у верхах виливів, отже, мідь у вигляді дрібних крапельки рудної рідини існувала у розплаві на момент становлення трапової формації, в процесі ліквідації крапельки міді відокремилися від силікатного розплаву, а потім зазнали перерозподілу і перенесення у верхні горизонти лавового утворення, де на геохімічних бар'єрах відбувалося відкладання міді. Це безпосередньо підтверджують проведені петрографічні та мінералофлюїдологічні дослідження. **Практична значущість.** За оцінками експертів, згідно зі законом України "Про затвердження Загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року", прогнозовані потреби України в міді наблизяться до 200 тис. тонн/рік [Гейченко, 2011]. З огляду на це, отримані результати складуть невід'ємну частину передбачуваного комплексу пошукових і пошуково-оцінювальних робіт на Рафалівському і Гірницькому рудних вузлах у зоні зчленування Волинського палеозойського підняття і Волино-Подільської моноклінали в межах Західної Волині (Ратно-Камінь-Каширська площа) – складовій Волинської міднорудної провінції, що має на меті підготовку перспективних рудопроявів (родовищ) до розвідки.

Ключові слова: петрохімічні особливості, вулканіти, самородна мідь, трапова формація, Західна Волинь.

Вступ

Незважаючи на багаторічні дослідження порід трапової формації Західної Волині, що узагальнені у працях [Лазаренко і ін., 1960; Мідь Волині, 2002; Приходько, 2005; Квасниця, 2006; Деревська, 2008; Квасниця і ін., 2009; Мельничук, 2010; Шумлянський, 2012; Наумко і ін., 2012 та ін.), низка питань геохімії і генезису трапових утворень, перспективних на самородномідне зруденіння промислового типу, залишається ще не з'ясованою. Зокрема, хоча загалом петрохімічні дослідження вулканітів

трапової формації здійснено в достатньому обсязі, однак ними ще не охоплено породно-рудних комплексів у зоні зчленування Волинського палеозойського підняття і Волино-Подільської моноклінали для виявлення нових важливих фактів і положень, які потребують належної уваги.

Мета

Дослідження петрохімічних особливостей вулканітів як передумову встановлення причин локалізації промислової міднорудної мінералізації в

певних ділянках окремих товщ і світ трапової формації Західної Волині.

Методика

Район дослідження просторово охоплює зону зчленування Волинського палеозойського підняття і Волино-Подільської моноклінали. Досліджувані відклади трапової формації ранньовендського віку залягають зазвичай на глибинах 150–400 м. У межах означеного району налічується понад 200 свердловин.

До уваги брали потужності виливів для окремих товщ і світ, що дало змогу повною мірою спостерігати повноту прояву процесів диференціації, виявляти маркери (ознаки), які визначають межі окремих виливів і стратифікованих одиниць (лавобекцій у підшві та покрівлі, зон загартування, ознаки руйнування пограничної поверхні тощо), встановлювати особливості морфології вулканічних лавових і туфових утворень, характер їхнього просторового поширення.

Фактологічним підґрунтям для написання цієї статті став керновий матеріал багатьох свердловин, який з максимальною повнотою характеризує особливості будови розрізу трапової формації:

– заболотівська світа (базальти): св. 8265, глибина 255–315,5 м, потужність 60,5 м, розріз максимальної потужності;

– бабинська світа (туфи): св. 4558, глибина 203–225 м, потужність 36 м, розріз максимальної потужності;

– лучичівська товща (базальти): св. 8262, глибина 234–277 м, потужність 43 м, розріз максимальної потужності, св. 8273, глибина 238–268 м, потужність 30 м, розріз середньої потужності; ін'єкції (гранофіри) лучичівської товщі із свердловин досліджуваного району;

– зорянська товща (туфи), св. 8282, глибина 157,2–178 м, потужність 21 м, розріз максимальної потужності;

– якушівська товща (базальти): св. 8273, глибина 185–221,1 м, потужність 36,1 м, розріз максимальної потужності; св. 8273, глибина 158,5–132,8 м, потужність 25,7 м, розріз середньої потужності; св. 8282, глибина 127 м, розріз мінімальної потужності.

Для встановлення горизонтів, збагачених самородною міддю, за вертикально а також за латералю (площею) відібрано і схарактеризовано 150 зразків з кожного стратиграфічного підрозділу різних потужностей від підшви до покрівлі потоків та проведено геохімічні та петрохімічні дослідження, зокрема, визначено валовий хімічний склад та вміст міді, нікелю і цинку (методом атомно-абсорбційного аналізу) (хімічна лабораторія відділу геохімії осадових товщ нафтогазоносних провінцій ІГГК НАН України, аналітики Л. К. Білик, В. Л. Крижевич). Результати аналізів гранофірів із лучичівської товщі люб'язно надані Я. О. Косовським.

Це дало змогу розрахувати найпоширеніші петрохімічні ознаки, що визначають металогенічну оцінку базальтів (глиноземистість (“al”)

$$al' = \frac{Al_2O_3}{(FeO + Fe_2O_3 + MgO)}, \text{ мас. \%};$$

відношення лугів Na_2O/K_2O , мас. %; магнезійність (“fm”)

$$fm = 100(MgO + FeO + 2Fe_2O_3)/SiO_2, \text{ мас. \%};$$

фемічність (“f”)

$$f = FeO + Fe_2O_3 + MgO + TiO_2, \text{ мас. \%};$$

коефіцієнт фракціонування (“k.fr”)

$$k.fr. = (Fe_2O_3 + FeO) \cdot 100 / (Fe_2O_3 + FeO + MgO), \text{ мас. \% тощо}.$$

Хімічні аналізи та результати петрохімічних показників винесені на класифікаційні діаграми з використанням програм Excel, STATISTICA, доступних для вільного користування.

Вміст хлор-іону визначали у водних витяжках (застосовували 0,1 Н. розчин $AgNO_3$, індикатор – $KCrO_4$) (хімічна лабораторія ЛВ УкрДГРІ, аналітик І. Б. Губич).

Ізотопний склад Карбону і Оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації визначали на мас-спектрометрі МІ-1201 з точністю $\pm 0,2\%$ з приведенням значень $\delta^{13}C$ – до PDB (чіказький стандарт Г. Крейга), $\delta^{18}O$ – до SMOW (середній ізотопний склад Оксигену і Гідрогену сучасної океанічної води) (ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ, аналітики В. С. Мороз і Л. І. Проскурко).

Район дослідження

Досліджувана територія входить до складу крупної крайової структури Східноєвропейської платформи (СЄП) – Балтійсько-Придністровської зони перикратонних прогинів [Зиновенко, 1986].

Ареал поширення трапової формації утворює найбільшу в межах СЄП магматичну провінцію, яка займає значну територію на сході Польщі, південному заході Білорусі, північному заході України (Волинь і Поділля), у вигляді вузького “язика” заходить у межі Молдовського Придністров'я, протягуючись з півночі – північного заходу на південь – південний схід майже на 800 км при ширині в центральній частині близько 300 км.

Загальна площа поширення лише ефузивних і гіпабісальних порід досягає 140 тис. км², а разом з широкою зоною сучасного поширення піроклістичних порід (туфів, туфитів), що облямовує цей ареал з півночі, сходу і півдня, вона становить близько 200 тис. км² [Бирюлев, 1969; Ушакова, 1962].

Південно-західною межею поширення нижньовендської трапової формації вважають границю між Східно- та Західноєвропейською платформами.

Площа наших досліджень (Ратно–Камінь-Каширська) становить 1200 км² – це зона зчленування Волинського палеозойського підняття і Волино-Подільської моноклінали (рис. 1).

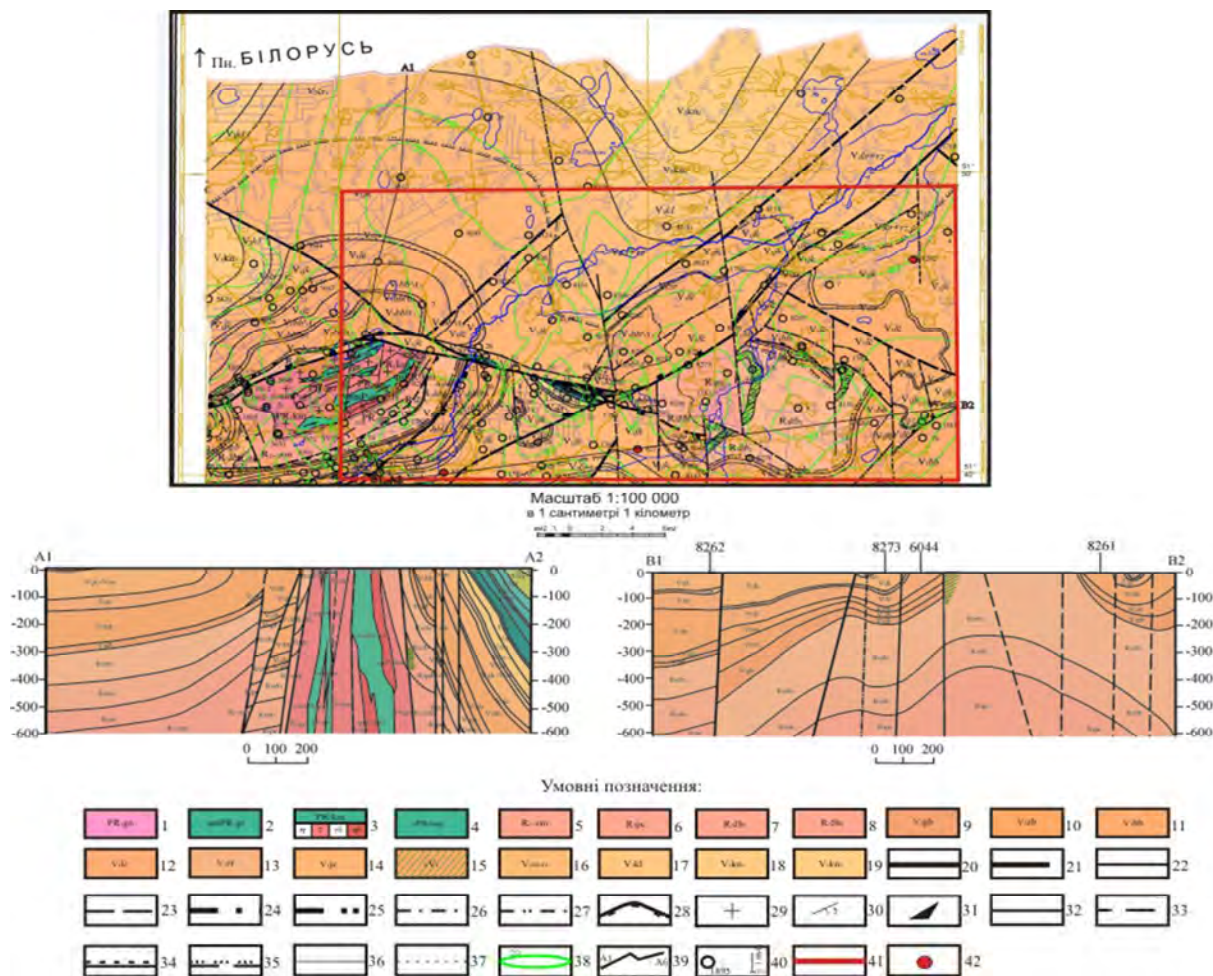


Рис. 1. Геологічна карта домезозойських утворень та поперечні геологічні перетини А1–А2 та В1–В2 на площі дослідження (М–35–V, Ратно–Камінь-Каширська площа).

Умовні позначення до рис. 1. Геологічна основа за [Мельничук, 2010]

Ранньопротерозойські відклади (1–4): 1 – гнейси біотитові, амфібол-біотитові та зрідка кристалосланці, 2 – Гірницька асоціація ортоамфіболітів, 3 – Комаровська асоціація гнейсоподібних гранітоїдів. Лейкограніти (ly), граніти (γ), гнейсуваті гранодіорити (γδ), Кварцові діорити (qδ), 4 – дайкова асоціація мікрогабро; Поліська серія (5–8); 9 – Горбашівська світа, 10 – Заболотівська світа, 11 – Бабинська світа, 12 – Лучичівська товща, 13 – Зорянська товща, 14 – Якушівська товща, 15 – Ранньовендські інтрузивні утворення, 16 – Чарторійська та розницька світи (нерозчленовані), 17 – Колківська світа: 18 – Канилівська світа (18–19) 18 – Нижня товща, 19 – Верхня товща. Розривні порушення (20–28); 28 – скиди (амплітуда зміщення та кут нахилу зміщування). Площинні та лінійні структурні елементи залягання (29–31): 29 – горизонтальне, 30 – нахилене та кут нахилу, 31 – метаморфічна смугастість, гнейсуватість. Границі стратиграфічних і нестратифікованих підрозділів (32–33): 32 – достовірні, 33 – імовірні; Границі незгідного залягання стратиграфічних підрозділів (34–35): 34 – достовірні, 35 – імовірні; Границі всередині стратиграфічних і нестратифікованих підрозділів (36–37): 36 – між різновіковими утвореннями, 37 – між одновіковими утвореннями (фаціальні), 38 – ізогіпси рельєфу домезозойської поверхні; 39 – лінії геологічних розрізів; 40 – бурові свердловини та їхні номери на карті, розрізі (внизу глибина в м); 41 – площа досліджень; 42 – свердловини, з яких відбирають ядерний матеріал

Fig. 1. Geological map before Mesozoic formations and geological cross sections A1–A2 and B1–B2 on the area of study (M–35–V, Ratno–Kamin’-Kashirska area). Legend for Figure 1.

The geological basis for [Melnichuk, 2010]

Early Proterozoic sediments (1–4): 1 – biotite gneiss, biotite-amphibole and rare krystallo slates, 2 – association ortoamphibolites of the Girnyk, 3 – Komarowska association like gneiss granitoids. Leykogranite (ly), granite (γ), gneiss granodiorite (γδ), quartz diorites (qδ), 4 – dike mikrohabro Association; Poliska series (5–8); 9 – Gorbashivska suite, 10 – Zabolotivska suite, 11 – Babinska suite, 12 – Luchychivska thickness, 13 – Zoryanska thickness, 14 – Yakushivska thickness, 15 – Earlier Vendian intrusive formation, 16 – Czartoryski and Roznytska suite (undifferentiated), 17 – Kolkivska suite, 18 – Kanylivska suite (18–19): 18 – Lower strata, 19 – upper strata. Faults (20–28); 28 – discharges (amplituda offset and angle of dislocation). Plate and linear structural dip (29–31): 29 – horizontal, 30 – inclined and the angle of inclination, 31 – metamorphic banding, gneiss. The boundaries of stratigraphic units and unstratigraphic (32–33): 32 – credible, 33 – likely; Borders discordant occurrence stratigraphic units (34–35): 34 – credible, 35 – likely; The boundaries within of stratigraphic and unstratigraphic units (36–37): 36 – between the ages entities, 37 – between even-aged formations (facial). 38 – contour line of the relief before mezozoic surface; 39 – Line of geological sections; 40 – drilling wells and their numbers on the card, cut (bottom depth in meters); 41 – the area of research; 42 – well, of which pick over core material

У межах Волино-Подільської плити на метаморфічних і вивержених породах кристалічного фундаменту розвинені відклади верхнього протерозою, палеозою, а також мезо-кайнозойські відклади (рис. 2).

Породи кристалічної основи зараховують до архею і нижнього протерозою.

В утвореннях фундаменту виділено клесівську серію (лептити, гнейси), дайковий (габро, габродіабази) й осницький (граніти, гранодіорити, діорити) комплекси, а також комплекс основних і ультраосновних порід (габро, габро-амфіболіти, амфіболіти) [Бирюлев, 1968].

Глибини залягання фундаменту різні: від 150–200 м (у межах окремих блоків горстової зони) до 2200 м із загальним зануренням на південний захід.

Платформий чохол складено розмаїтими за фаціально належністю, речовинним складом і віком товщами порід. З різкою кутовою і стратиграфічною незгідністю на нижньопротерозойському фундаменті залягає рифейська червоноколірна теригенна формація, яка утворює потужний (до 600 м) розріз пісковиків поліської серії (R2-3pl).

На домезозойську поверхню породи поліської серії виступають у межах Гірницького та Хотешівського підняття. Поліська серія перекривається, своєю чергою, утвореннями волинської серії.

Осадково-вулканогенна товща волинської серії нижнього венду об'єднує чотири світи (знизу догори): горбашівську – базальну грубоуламково-теригенну (до 50 м), заболотівську, бабинську і ратнівську – виключно вулканогенну (сумарна потужність понад 450 м) [Приходько і др., 1993].

Ратнівська світа складається із лучичівської (кілька (до чотирьох) покривів толейтових базальтів, розшарованих пачками лавокластичних брекчій), зорянської (вулканоміктові теригенні породи: пісковики, алеволіти, туфіти), якушівської (численні потоки (до семи) базальтів з шлейфами лавокластичних брекчій, місцями між ними залягають агломератові псефітові туфи, у верхній частині розрізу наявна верства туфоконгломератів) товщ (див. рис. 2).

Вище за розрізом із стратиграфічною незгідністю залягають відклади могилів-подільської і канилівської серій венду.

Палеозойську частину чохла становлять теригенні, теригенно-карбонатні і карбонатні породи з віковим інтервалом від кембрію до карбону включно та сумарною потужністю понад 500 м.

З різкою кутовою незгідністю докембрійські (зокрема фундамент) і палеозойські утворення плащеподібно перекриваються мергель-крейдовою товщею верхньої крейди потужністю 100–200 м.

Результати дослідження

Із урахуванням даних попередників і власних мінералогічних, мінералофлюїдологічних, петрографічних досліджень [Наушко і ін., 2012] у цій

статті зосередили увагу на петрохімічних особливостях вулканітів від підосви до покрівлі ефузивних потоків, що сприятиме поясненню причин локалізації промислової міднорудної мінералізації в певних ділянках окремих товщ і світ. Саме тому важливого значення набуває встановлення хімічного складу порід. За хімічним складом незмінених порід можна, до прикладу, говорити про склад магми. Хімічний склад магматичної породи, порівняно з її мінеральним складом, менше залежить від умов застигання магми і приблизно відображає речовинний склад останньої.

З огляду на це, ми провели детальне дослідження петрохімічних особливостей вулканітів усіх світ і товщ у розрізах різної потужності породно-рудних комплексів трапової формації, розкритих свердловинами на дослідженій території. Результати аналізів, параметри розподілу хімічних компонентів та петрохімічних параметрів у базальтах, туфах та гранофірах наведено в таблиці на прикладі лучичівської товщі максимальної потужності, яку найповніше розкрито свердловинами.

Із результатами хімічних аналізів по всіх світах і товщах можна ознайомитися в праці [Нестерович, 2014].

Згідно з класифікаційними діаграмами вулканічних порід “кремнезем – луги” (TAS) [за Cox et al, 1979; Le Bas et al 1986; Middlemost 1985 та ін.] хімічний склад трапової формації, головню, відповідає базальтам, невелика кількість аналізів попадає в поле гаваїтів та муджіеритів, поодинокі проби – в поле базанітів, тефритів, андезитів, андезито-базальтів, дацитів (рис. 3).

Встановлено стрибкоподібний характер зміни вмістів петрогенних оксидів у межах товщі/світи та загалом у траповій формації, без виявлення чіткої картини кореляційних зв'язків між петрогенними оксидами (рис. 4).

Лише зазначаємо незначну кореляцію CaO та вмісту міді у лучичівській товщі, але цей зв'язок можна вважати парастеричним. Характер зміни вмістів петрогенних оксидів свідчить про те, що умови формування товщі були такими, що утруднювали процес диференціації. Петрографічним свідченням є рівномірний розподіл магнетиту (титаномагнетиту) у розрізах базальтових порід різної потужності. Інакше кажучи, цей мінерал, який є індикатором нагромадження у розплаві заліза, кристалізувався одночасно по всьому об'єму розплаву.

Вміст MgO дещо вищий у заболотівській світі, як у найбільш глибинному горизонті. Немає закономірності зміни вмісту головних петрогенних оксидів від підосви до покрівлі в межах світи/товщі (зменшення вмісту MgO, FeO, TiO₂ та зменшення лугів і CaO).

Породи з найменшим вмістом SiO₂ (41,56 %) зараховують до олівінових габро-діабазів, які, очевидно, є продуктом певної диференціації базальтової магми. Треба зазначити, що певне зниження вмісту SiO₂ супроводжується незначним підвищенням MgO.

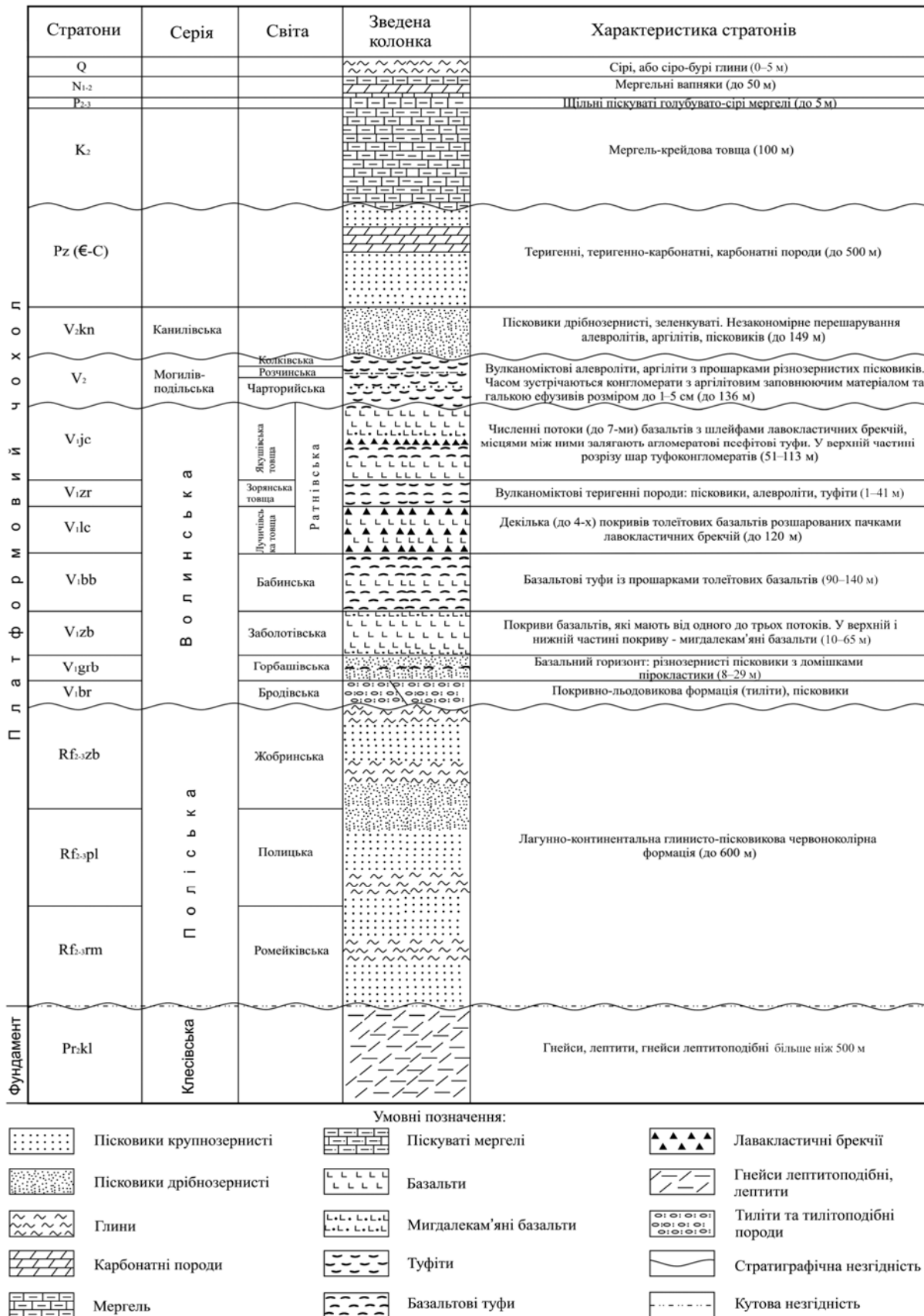


Рис. 2. Схематичний зведений розріз дотрапової основи і трапової формації Волино-Поділля (за даними [Мельничук, 2010]). Масштаб 1 : 10 000

Fig. 2. Schematic consolidated cut before trappean basis and trap formation Volyn-Podollia (according to [Melnichuk, 2010]). Scale 1: 10 000

Хімічний склад та петрохімічні параметри базальтів і гранофірів породно-рудних комплексів трапової формації

№ проби	Глибина, м	Вміст оксидів у мас. %											Cu, г/т	Ni, г/т	Zn, г/т	all	Na ₂ O/K ₂ O	f	К.ф	Fm			
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅									H ₂ O	впш	Сума
лучинівська товща, св. 8262 (розріз з максимальною потужністю 43 м)																							
1	234,0	49,01	1,13	14,39	8,26	3,03	10,70	4,96	0,24	0,95	3,87	0,24	1,50	1,93	100,21	150	130	250	0,89	4,07	17,38	69,48	50,01
2	235,0	48,19	1,12	13,00	9,03	3,51	9,69	6,84	0,20	0,76	4,51	0,25	0,28	2,96	100,34	200	150	220	0,67	5,93	20,5	64,71	58,95
2a	235,0	48,78	1,03	14,64	9,89	3,08	9,57	5,26	0,26	0,76	2,95	0,24	0,61	2,63	99,70	160	140	250	0,80	3,88	19,26	71,15	57,65
3	236,0	46,50	1,03	14,22	13,18	2,60	8,46	3,75	0,15	0,56	5,16	0,24	0,50	3,99	100,34	70	120	120	0,73	9,21	20,56	80,80	70,34
4	237,0	48,51	1,33	12,50	9,32	3,16	7,04	7,29	0,15	0,66	5,29	0,31	1,71	2,64	99,91	90	100	100	0,63	8,02	21,1	63,13	59,97
5	238,0	46,63	1,33	13,78	9,08	3,43	7,08	7,13	0,25	0,54	5,05	0,25	1,04	4,35	99,94	210	130	310	0,70	9,35	20,97	63,70	61,59
6	239,0	48,17	1,12	14,29	9,19	3,34	14,62	2,61	0,23	0,74	3,44	0,24	1,31	0,96	100,26	240	140	250	0,94	4,65	16,26	82,76	50,51
7	240,0	49,05	1,15	14,07	7,94	3,66	12,32	5,05	0,25	0,49	3,33	0,26	1,57	0,88	100,02	380	170	280	0,85	6,80	17,8	69,67	50,13
8a	241,0	49,57	1,12	13,45	8,91	3,18	12,09	4,52	0,14	0,84	3,77	0,24	1,68	0,88	100,39	540	150	170	0,81	4,49	17,73	72,79	51,48
8b	241,0	48,12	1,26	13,01	9,51	3,28	12,60	4,03	0,25	0,62	3,76	0,27	2,15	1,15	100,01	1220	120	300	0,77	6,06	18,08	76,04	54,72
9a	242,0	47,78	1,38	12,61	8,84	3,55	9,27	6,86	0,19	0,66	4,65	0,26	2,15	1,43	99,63	280	110	140	0,66	7,05	20,63	64,36	58,79
9b	242,0	48,22	1,38	12,11	9,44	3,41	8,73	7,49	0,29	0,74	4,39	0,30	2,36	1,40	100,26	220	110	140	0,60	5,93	21,72	63,18	61,76
10	243,0	47,83	1,10	12,55	10,49	3,26	10,34	6,02	0,21	0,82	3,73	0,25	2,53	1,24	100,37	290	160	180	0,63	4,55	20,87	69,55	63,27
11	244,0	47,95	1,15	13,48	8,75	3,36	10,39	6,46	0,20	0,91	3,93	0,24	1,63	1,46	99,91	1180	190	190	0,73	4,32	19,72	65,21	56,98
12	245,0	49,14	0,79	13,31	9,31	3,48	9,22	6,96	0,25	0,89	3,70	0,24	1,10	1,84	100,23	80	140	100	0,67	4,16	20,54	64,76	59,14
13	246,0	48,10	1,06	12,73	10,44	2,61	10,06	6,24	0,18	0,91	4,09	0,23	2,47	1,20	100,32	120	160	100	0,66	4,49	20,35	67,65	61,81
14	247,0	49,86	1,18	14,02	9,78	2,87	10,00	6,44	0,22	0,58	3,05	0,24	1,58	0,54	100,36	160	90	90	0,73	5,26	20,27	66,27	57,90
15	248,0	48,98	1,16	14,05	9,73	3,01	10,49	6,03	0,17	0,49	3,12	0,22	1,59	1,06	100,10	150	90	160	0,75	6,37	19,93	67,87	58,19
лучинівська товща, св. 8262 (розріз з максимальною потужністю 43 м)																							
16	248,5	48,88	1,16	14,43	9,77	3,12	10,59	5,76	0,24	0,70	2,81	0,21	1,38	0,77	99,82	100	110	130	0,77	4,01	19,81	69,12	58,14
17	249,0	47,67	1,05	12,49	9,95	3,48	10,54	6,18	0,29	0,88	4,29	0,20	2,23	1,10	100,35	240	160	100	0,64	4,88	20,66	68,49	62,01
18	249,5	48,02	1,06	14,55	10,97	2,34	10,23	5,99	0,15	0,63	3,07	0,24	1,93	0,70	99,87	160	110	130	0,75	4,87	20,36	68,96	63,04
19	250,0	48,49	1,11	13,88	9,29	3,63	9,69	6,82	0,21	0,62	3,02	0,23	1,87	0,83	99,69	310	150	90	0,70	4,87	20,85	65,45	59,87
20	252,5	47,84	1,03	13,75	12,88	2,25	10,11	5,64	0,15	0,62	2,41	0,16	1,83	1,03	99,70	190	100	90	0,66	3,89	21,8	72,85	70,34
21a	264,5	46,95	1,15	12,37	10,93	2,58	6,58	7,22	0,22	0,73	4,74	0,25	1,45	4,69	99,86	110	90	110	0,60	6,49	21,88	65,17	67,43
21b	264,5	45,40	1,24	13,03	12,08	2,68	6,61	7,12	0,22	0,62	4,43	0,25	1,83	4,74	100,25	60	80	440	0,60	7,15	23,12	67,46	74,80
22	265,0	44,80	1,01	13,67	10,65	2,25	6,72	8,44	0,18	0,51	4,58	0,26	2,10	5,14	100,31	60	100	130	0,64	8,98	22,35	60,45	71,41

Продовження табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
23	266,0	48,86	0,99	13,02	10,66	2,63	6,88	5,94	0,21	1,35	4,94	0,23	0,70	3,15	99,56	80	80	100	0,68	3,66	20,22	69,11	61,17
24	267,0	48,26	1,09	13,56	10,80	2,42	6,12	6,60	0,17	0,86	6,13	0,24	0,91	2,68	99,84	80	120	80	0,68	7,13	20,91	66,70	63,45
25	269,0	47,25	1,33	12,56	9,73	4,04	7,60	7,69	0,28	0,37	4,54	0,27	0,86	3,57	100,03	90	110	100	0,59	12,27	22,79	64,17	66,01
26	270,0	47,64	1,28	12,09	9,33	3,49	9,84	7,08	0,26	0,67	4,04	0,26	1,72	2,36	100,06	80	110	180	0,61	6,03	21,18	64,42	61,36
27	272,0	48,24	1,15	12,67	9,45	3,73	10,20	7,48	0,23	0,78	3,48	0,32	1,27	1,39	100,39	80	110	100	0,61	4,46	21,81	63,79	62,42
28	273,0	47,90	1,22	13,25	9,40	3,54	9,92	6,93	0,21	0,75	4,28	0,28	1,52	1,06	100,26	80	100	100	0,67	5,71	21,09	65,12	61,11
29	274,0	47,70	0,99	14,41	10,02	3,27	10,42	6,40	0,19	1,00	3,13	0,21	1,41	1,09	100,24	90	140	120	0,73	3,13	20,68	67,50	62,29
30	275,0	47,12	1,06	14,08	10,18	3,38	10,62	6,44	0,21	0,75	3,71	0,23	1,77	0,80	100,35	110	140	100	0,70	4,95	21,06	67,80	64,05
31	276,0	46,79	0,92	14,92	10,43	3,06	10,82	5,98	0,25	0,97	3,65	0,24	1,42	0,92	100,37	90	130	200	0,77	3,76	20,39	69,29	63,90
32	277,0	51,13	0,87	14,18	9,17	0,60	4,48	4,44	0,10	1,70	6,15	0,44	2,14	4,10	99,50	60	80	260	1,00	3,62	15,08	68,75	45,73
лучницька товща, св. 8273 (розріз зі середньою погужністю 30 м)																							
18	241,5	47,48	1,25	14,48	8,68	3,02	9,86	8,1	0,26	0,52	3,12	0,25	2,02	1,12	100,2	110	130	130	0,73	6,00	21,05	59,09	59,98
19	242,2	49,56	0,86	12,81	10,38	2,59	9,71	2,24	0,15	4,53	3,01	0,23	1,41	2,15	99,63	90	90	100	0,84	0,66	16,07	85,27	51,63
20	247	47,41	0,83	14,37	8,27	2,72	10,07	7,65	0,14	0,55	2,76	0,22	2,69	1,84	99,52	60	90	80	0,77	5,02	19,47	58,96	56,76
21	248	46,25	1,28	14,05	10,26	3,75	11,83	6,46	0,26	0,51	2,87	0,25	1,12	1,42	100,4	120	100	100	0,69	5,63	21,75	68,44	66,44
22	249	46,35	0,95	14,02	10,03	3,2	13,44	4,35	0,16	0,68	3,43	0,23	1,39	1,54	99,77	100	120	80	0,80	5,04	18,53	75,26	59,57
23	257	46,26	1,26	13,46	8,58	4,38	13,7	4,68	0,18	0,64	3,35	0,25	1,67	1,15	99,56	130	120	130	0,76	5,23	18,9	73,47	56,68
24	266	47,64	0,95	13,98	9,98	3,21	10,08	7,45	0,17	0,58	2,92	0,21	1,58	0,87	99,62	90	110	120	0,68	5,03	21,59	63,91	64,27
25	264	46,1	1,1	14,37	9,63	4,05	14,32	4,27	0,22	0,58	2,86	0,24	1,43	1,06	100,2	80	80	150	0,80	4,93	19,05	76,21	59,83
26a	267,5	47,57	1,39	11,33	8,26	3,42	12,64	2,95	0,24	0,66	2,56	0,18	2,68	6,06	99,94	210	120	100	0,77	3,88	16,02	79,84	48,12
26b	268	48	0,95	14,8	9,41	2,65	10,08	7,85	0,6	0,49	2,82	0,21	1,17	0,87	99,9	160	130	220	0,74	5,76	20,86	60,57	61,08
лучницька товща (гранофіри з ін'єкціями)																							
4351/2	180,40	77,00	0,92	4,72	5,88	2,17	1,34	2,41	0,06	2,25	0,79	0,04	-	1,97	99,56	-	-	-	0,45	0,35	11,38	76,96	21,22
4404/3i	27,00	71,29	1,00	6,59	6,69	2,52	1,19	3,68	0,08	2,04	1,59	0,07	-	3,25	100,00	-	-	-	0,51	0,78	13,89	71,45	27,47
4408/2	20,70	68,41	1,41	6,63	4,90	5,17	1,43	5,34	0,09	1,67	1,02	0,14	-	3,67	99,9	-	-	-	0,43	0,61	16,82	65,35	29,69
4408/3	35,80	70,23	1,04	6,29	5,80	3,58	1,31	4,48	0,09	2,31	0,89	0,08	-	3,78	99,9	-	-	-	0,45	0,39	14,90	67,68	27,99
4430/1	37,50	74,02	0,50	9,19	4,41	0,69	0,65	1,11	0,02	6,38	1,00	0,03	-	1,90	99,95	-	-	-	1,48	0,16	6,71	82,13	14,35
4467/1	28,50	70,39	1,46	7,04	4,32	3,58	1,92	4,10	0,12	2,52	1,12	0,09	-	3,24	99,9	-	-	-	0,59	0,44	13,46	65,83	23,19
4410/1	34,00	73,89	1,24	5,96	4,40	2,63	1,20	3,87	0,05	2,93	0,51	0,08	-	3,09	99,87	-	-	-	0,55	0,17	12,14	64,50	20,71
5903/2	13,60	63,72	1,31	9,33	6,17	2,88	2,13	4,53	0,09	3,76	0,78	0,14	-	4,78	99,64	-	-	-	0,69	0,21	14,89	66,64	30,99
4351/1	169,00	66,59	0,99	7,41	7,57	3,61	1,58	3,42	0,07	4,13	1,18	0,08	-	3,19	99,83	-	-	-	0,51	0,29	15,59	76,58	33,29
4401/1	13,00	74,05	1,16	6,05	4,62	3,23	0,53	3,62	0,05	2,97	0,40	0,03	-	3,27	99,99	-	-	-	0,53	0,13	12,63	68,44	21,73

Примітка: “-” – вміст не визначали

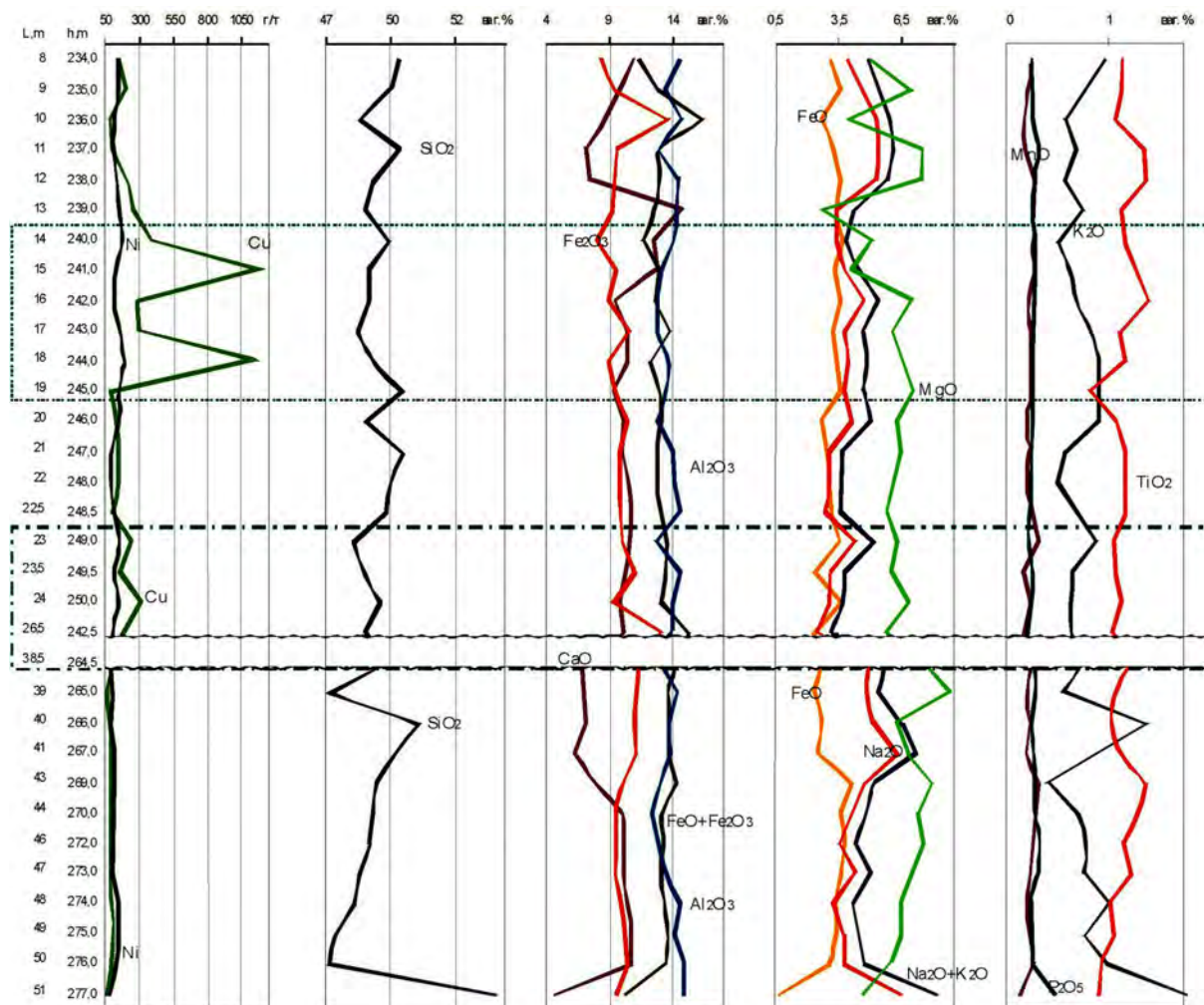


Рис. 4. Варіації вмісту з глибиною міді, нікелю, петрогенних компонентів, петрохімічних параметрів базальтів лучичівської товщі за розрізом св. 8262 (розріз максимальної потужності)
Fig. 4. Variations content with the depth of copper, of nickel, of major components, of the petrochemical parameters Luchychiv basalt strata for the well section 8262 (maximum power cut)

За коефіцієнтом глиноземистості
 $(al' = Al_2O_3 / (Fe_2O_3 + FeO + MgO))$,

що добре корелює з відносною кількістю кольорових і лейкократових мінералів у гірських породах [Ефремова, 1985], усі досліджувані проби базальтової і туфової товщ належать до двох відмін: низькоглиноземисті ($al' < 0,75$) та помірно-глиноземисті ($al' = 0,75 - 1$). Лише дві проби лучичівської товщі середньої потужності та одна проба заболотівської світи потрапляють у поле високоглиноземистих, одна проба заболотівської світи – у поле досить високоглиноземистих. Базальти цих проб сильно змінені (рис. 5, а).

За значеннями петрохімічного показника на основі вмісту лугів (Na_2O/K_2O) досліджувані породи можна об'єднати у три групи:

1) $Na_2O/K_2O > 4$ мас. % – домінуюча група базальтів натрієвої серії (частина заболотівської світи, більша частина бабинської світи, лучичівської товщі, частина якушівської товщі максимальної потужності);

2) $Na_2O/K_2O = 1 - 4$ мас. % – калієво-натрієва (в це поле потрапляють аналізи з усіх товщ і світ);

3) $Na_2O/K_2O < 1$ мас. % (частина лучичівської товщі мінімальної потужності, гранофіри, якушівської середньої та мінімальної потужності) (рис. 5, б).

Такий великий розкид за цим показником можна пояснити тим, що луги дуже рухливі компонент, їхній вміст може різко змінюватися.

За коефіцієнтом фемічності

$$(f' = FeO + Fe_2O_3 + MgO + TiO_2),$$

що відображає в породах загальну кількість фемічних оксидів, досліджувана трапова формація переважно меланократова ($f' = 21 - 23$) та мезократова ($f' = 16 - 21$), лише окремі проби – лейкократові ($f' < 16$) (це поодинокі проби заболотівської і бабинської світи та лучичівської товщі) (рис. 5, в).

З порівняння величин коефіцієнта фракціонування (залізистості)

$$(K.f. = (Fe_2O_3 + FeO) \cdot 100 / (Fe_2O_3 + FeO + MgO), \text{ мас. \%})$$

впливає, що найменш фракціонованими є базальти заболотівської світи.

Загалом коефіцієнт фракціонування для всіх світ і товщ становить 55–85 мас. % (рис. 5, з).

Для більшості проб трапової формації загальна магнезіальність

$$(fm = 100(\text{MgO} + \text{FeO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2, \text{ мас. \%})$$

становить $fm = 40\text{--}80$ мас. % (рис. 5, д).

За даними хімічного складу базальтів і туфів побудовано трикутну діаграму $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{MgO} - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ [за Wager, Deer, 1939], аналіз якої показує, що процеси дифереціації базальтової магми проявилися неповною мірою. Окреслилася незначна тенденція еволюції вулканізму в напрямі від вапняково-лужних основних порід до толейтових з нагромадженням заліза в залишкових розплавах порід якушівської товщі (рис. 6).

Для усього розрізу трапової формації властивий надзвичайно нерівномірний розподіл мідної мінералізації на невеликих інтервалах.

Вміст міді в межах заболотівської світи незначний, середні значення коливаються в межах 50–100 г/т; в межах туфової товщі бабинської світи він варіює від 70 до 4800 г/т, значні концентрації міді приурочені до туфів зеленого кольору, туфи бурого кольору – менш збагачені міддю.

Вміст міді в межах лучичівської товщі максимальної потужності коливається від перших десятків г/т до 1200 г/т – у припокрівельній частині (в інтервалах від 16–18 до 20 м від покрівлі) (св. 8262) (див. рис. 4). На глибині 16–19 м від покрівлі вміст міді становить 200–540 г/т (найстабільніший інтервал відносно міденості порівняно з усіма іншими). На глибині із підвищенням вмістом міді також чітко спостерігаються високі вмісти CaO. Відзначається загальна тенденція збільшення інтенсивності мідного зруденіння вгору за розрізом. У межах лучичівської товщі середньої потужності мідні концентрації змінюються від 60 до 210 г/т; у межах туфової зорянської товщі – від 100 до 280 г/т; у межах якушівської товщі максимальної потужності – від 50 до 560 г/т, причому максимальні потужності приурочені до центральної частини товщі; у межах якушівської товщі середньої потужності – від 40 до 400 г/т.

Аналіз концентрацій міді проведено з розрахунку, що її кларк у трапах становить 110 г/т [Shand, 1943].

На цій підставі можна стверджувати, що мідь у вигляді дрібних крапель рудної рідини існувала у розплаві на момент становлення трапової формації, під час ліквідації крапельки міді відокремилися від силікатного розплаву, а потім зазнали перерозподілу і перенесення у верхні горизонти лавового утворення за наступними можливими механізмами: газовими бульбашками, високотемпературними потоками рідкого діоксиду вуглецю, у хлоридних комплексах типу $\text{CuCl}_{(\text{водн.})}$, CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-} в широкому інтервалі температури і тиску та локалізації на геохімічних бар'єрах.

Відсутність органічної речовини унеможливило створення нею потужних окисно-відновних

бар'єрів, як це проявилось на низці подібних родовищ у Світі. Натомість такими бар'єрами можуть бути місця змішування безкисневих і безсульфідних вод (з огляду на збідненість порід сіркою) з насиченими киснем водами, збільшений вміст кальцію у приповерхневих ділянках виливів, а також затверділі кірки загартування, на яких проходить зупинка рудоносних флюїдів.

Найвірогіднішим видається перенесення міді у складі сполук з хлором, оскільки встановлено високий вміст хлор-іону (Cl^-) у водних витяжках з порід трапової формації досліджуваної площі, який коливається в межах 266,3 до 568,0 мг/кг, і спостерігається майже повсякчасна кореляція вмістів хлор-іону і міді: із збільшенням вмісту хлор-іону (Cl^-) збільшується і вміст міді (рис. 7). Проте, в деяких випадках кореляція відсутня, що може бути спричинено тим, що хлор – дуже активний іон, який безпосередньо утворює хімічні сполуки з усіма елементами періодичної системи, а за вулканічних вивержень він у складі фумарол виділяється з лави.

Магматичний розплав та розчинена у ньому газова складова, перебуваючи під великим тиском вищезалеглої земної кори, перебуває в стані рівноваги. Однак, за зменшення тиску розчинені в магмі гази починають переходити в газоподібний стан, що супроводжується значним збільшенням об'єму. Тому гази магми є її рухомою силою [Раст, 1982]. До складу вулканічних газів входять пара H_2O , HCl , HF , H_2 , H_2S , CO , CO_2 , N_2 .

На високій здатності Cl^- екстрагувати метали із алюмосилікатних розплавів наголошено у праці [Малинин, Хитаров 1984]. Cl^- утворює з багатьма металами-компонентами сполуки. Показана експериментальними дослідженнями практично універсальна роль Cl^- у перенесенні металів поряд з постійною участю хлоридів у глибинних магматичних системах зумовлює розглядати поведінку рудних елементів у нерозривному зв'язку з поведінкою Cl^- .

Внаслідок низької розчинності CO_2 і хлоридів у магмі порівняно з водою ранньомагматичні розсоли – це дуже концентровані хлоридні розсоли, які за своїми характеристиками (складом, густиною тощо) прирівнюються до розплавів. Їх часто називають розплави-розсоли (солянки) або силікатно-сольові розплави. На певному етапі еволюції цих розчинів співвідношення компонентів змінюються і вони перетворюються на істотно вуглекислі розчини, а на завершальних етапах вже мають склад водних флюїдів. Мідь, як і інші халькофільні метали (Zn , Sn , Au), а також Fe , може екстрагуватися високотемпературними хлоридними розчинами з формуванням надалі крупних промислових родовищ [Барсуков, Рябчиков, 1980]. Леткі компоненти, розчинені в мантійних магмах, можуть виділятися із них за гіпабісальних умов і відігравати важливу роль у перенесенні рудної речовини.

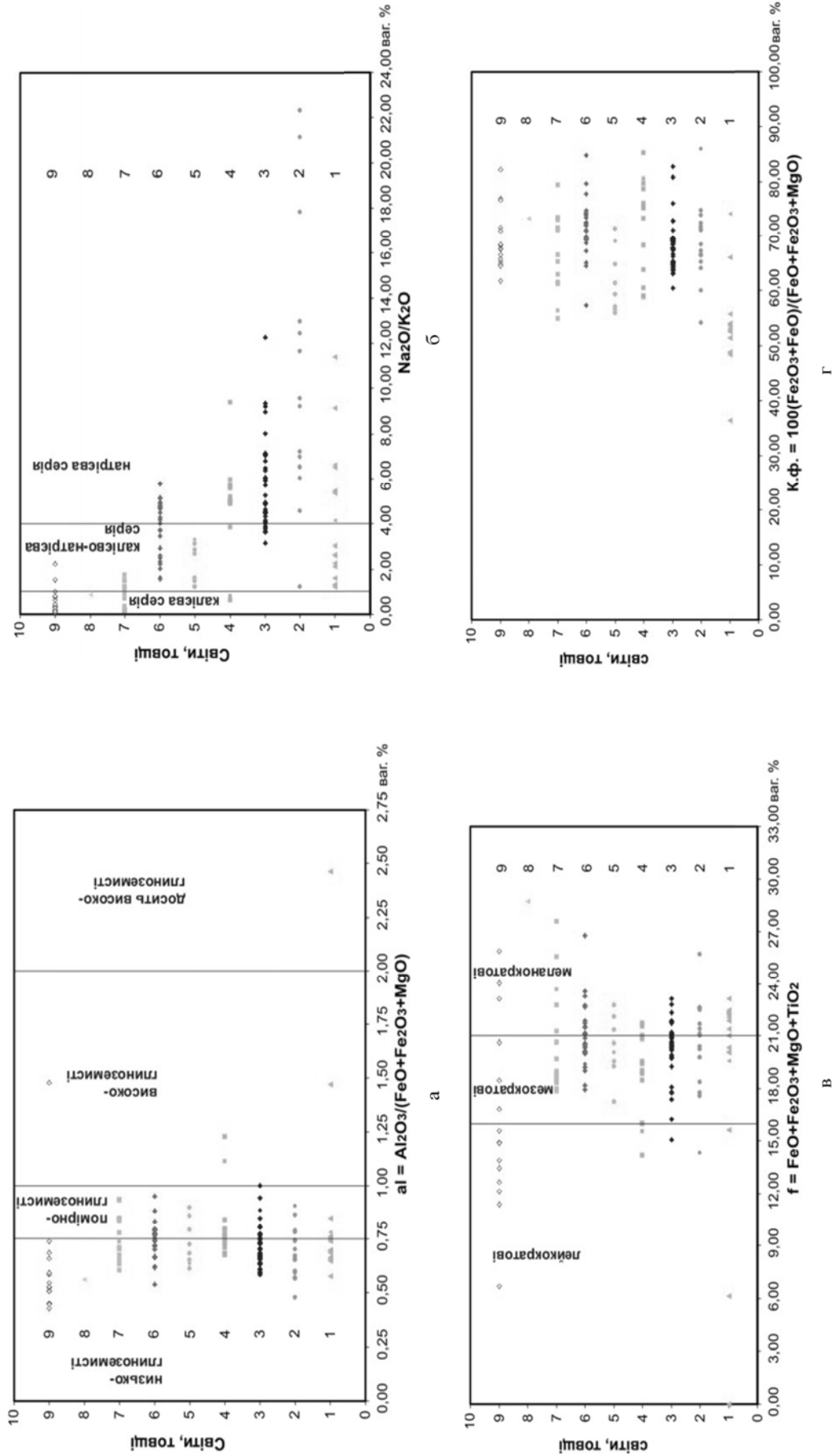


Рис. 5. Поділ базальтів, туфів, гранофірів усіх стратифікованих підрозривів різної поужності трапової формації за петрохімічними показниками глиноземистості (а), Na_2O/K_2O (б), фемічності (в), коефіцієнта фракціонування (г), магнєзальності (д), мас. %

Fig. 5. Separation of basalts, tuffs, granophires all stratified cuts in various saparities for petrochemical indicators aluminous, Na_2O / K_2O , femical, fractionation factor, magnesia, wt. %

Рис. 5. Поділ базальтів, туфів, гранофірів усіх стратифікованих підрозрівів різної потужності трапової формації за петрохімічними показниками глиноземистості (а), $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ (б), фемічності (в), коефіцієнта фракціонування (г), магнезіальності (д), мас. %

Примітка: 1 – базальти заболотівської світи (V_{1zb}) максимальної потужності, 2 – туфи бабинської світи (V_{1bb}), 3 – базальти лучичівської товщі (V_{1lc}) максимальної потужності, 4 – базальти лучичівської товщі (V_{1lc}) середньої потужності, 5 – туфи зорянської товщі (V_{1zt}) максимальної потужності, 6 – базальти якушівської товщі (V_{1jk}) максимальної потужності, 7 – базальти якушівської товщі (V_{1jk}) середньої потужності, 8 – базальти якушівської товщі (V_{1jk}) мінімальної потужності, 9 – гранофіри лучичівської товщі (V_{1lc})

Fig. 5. Separation of basalts, tuffs, granophires all stratified cuts in various capacities for petrochemical indicators aluminous, $\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$, femical, fractionation factor, magnesia, wt. %

Note 1 – basalts Zabolotiv suite (V_{1zb}), maximum power, 2 – tuffs Babino suite (V_{1bb}), 3 – basalts Luchychiv thickness (V_{1lc}) maximum power, 4 – basalts Luchychiv thickness (V_{1lc}) average power, 5 – tuffs Zoryan thickness (V_{1zt}) maximum capacity, 6 – basalts Yakushiv thickness (V_{1jk}) maximum power, 7 – basalts Yakushiv thickness (V_{1jk}) average power, 8 – basalts Yakushiv thickness (V_{1jk}) minimum power, 9 – granophire Luchychiv thickness (V_{1lc})

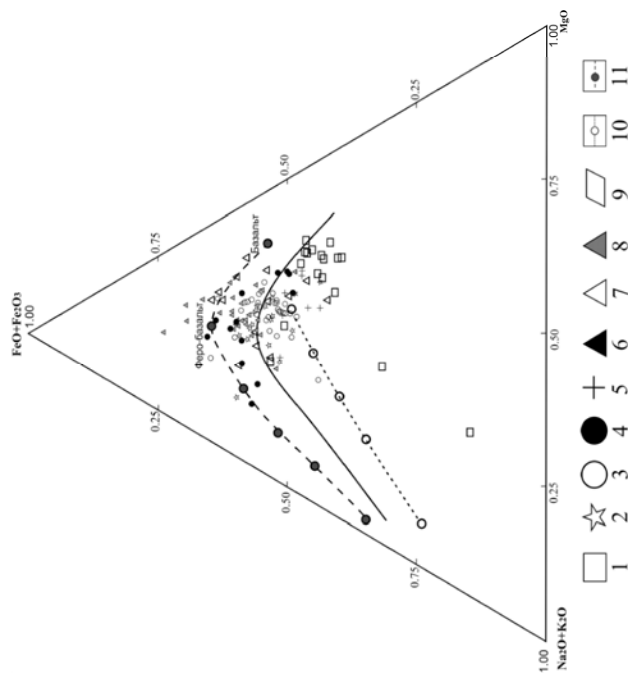
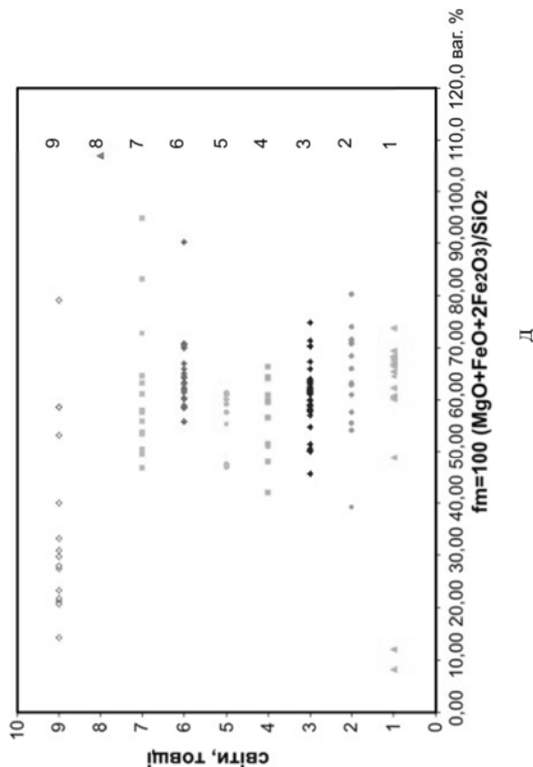


Рис. 6. Просторовий розподіл значень основних петрогенних оксидів для базальтів і туфів трапової формації Ратно-Камінь-Каширської площі

в системі AFM ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$)

Умовні позначення: 1 – заболотівська світа, 2 – бабинська світа, 3 – лучичівська товща (максимальна потужність), 4 – лучичівська товща (середня потужність), 5 – зорянська товща, 6 – якушівська товща (мінімальна потужність), 7 – якушівська товща (середня потужність), 8 – якушівська товща (максимальна потужність), 9 – гранофіри, 10 – тренд вапняково-лужної серії, 11 – тренд толеїтової серії

Fig. 6. Spatial distribution of basic values of major oxides basalts and tuffs of Ratno-Kamin'-Kashirska trap formation

in the system AFM ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$)

Legend: 1 – Zabolotiv suite, 2 – Babino suite, 3 – Luchychiv thickness (maximum capacity), 4 – Luchychiv thickness (average power), 5 – Zoryan thickness 6 – Yakushiv thickness (minimum power) 7 – Yakushivka thickness (average power) 8 – Yakushiv thickness (maximum capacity), 9 – granophire 10 – trend limestone-alkaline series 11 – trend tholeiite series

Для відтворення джерел і шляхів мігравальних флюїдів, встановлення їхньої глибинності та фізико-хімічних умов еволюції мінералогенезу провели дослідження ізотопного складу Карбону і Оксигену карбонатів прожилково-вкрапленої мінералізації у вулканітах трапової формації. Згідно з отриманими даними (рис. 8.) ізотопний склад Карбону і Оксигену кальциту з мигдалин, жил і прожилків заболотівської світи, лучичівської та якушівської товщ такий: доволі різноманітний за величинами $\delta^{13}\text{C}$ (від -6,58 до -20,71 ‰) та одноманітний – за величинами $\delta^{18}\text{O}$ (в межах +21,31 ÷ +22,69 ‰). Загалом легкий вуглець властивий розсіяним сполукам відновленого вуглецю вивержених порід.

За величинами $\delta^{13}\text{C}$ спостерігається незначна кореляція із глибиною залягання і просторовим розташуванням прожилку (див. рис. 8). Так, значення $\delta^{13}\text{C}$, яке дорівнює -20,71 ‰, відповідає меншій глибині і значнішому впливу вмісних порід на склад Карбону утвореного кальциту, а $\delta^{13}\text{C}$ величиною -6,58 ‰ – більшій глибині утворення з активною тектонічною ситуацією і меншому впливу вмісних порід. Ці глибинні флюїди збагачені крапельками самородної міді, оскільки спостерігаються досить значні її концентрації на цих інтервалах, а флюїди менш глибинні сприяли відкладанню сульфідів без концентрації самородно-мідної мінералізації.

Флюїдогенераторами водної складової, а, отже, й Оксигену (за його ізотопним складом у кальциті), для жильно-прожилкових утворень були, переважно, вмісні породи, віддаючи у тріщини порові розчини, продукти дегідратації мінералів, подібно до механізму, запропонованому в [Братусь, Ломов, 1996].

Ці дані загалом збігаються з узагальненими матеріалами [Квасниця, 2006] щодо ізотопного складу Карбону й Оксигену кальциту прожилків (див. рис. 8).

На підставі результатів проведених ізотопно-геохімічних досліджень можна дійти висновку про змішаний тип джерел розчинів, але рудоносною слід вважати їхню глибинну складову.

Те, що вихідним джерелом рудоутворювальних компонентів у трапах є суперглибинні флюїди, зазначено у праці [Лукин, Мельничук, 2012].

Флюїди рудних стадій, перебуваючи в гетерогенному стані, були складені відлікованою рудною речовиною і розплавом, збагаченим N_2 , CO_2 , H_2 , CO , Cl_2 . Ці компоненти сприяли ліквідації упродовж всього часу становлення трапової формації і відігравали основну роль під час перерозподілу, перенесення і відкладання самородної міді.

Локалізація максимальних концентрацій самородномідного зруденіння на встановлених глибинних інтервалах у межах окремих лавових утворень зумовлена, на нашу думку, надмірною флюїдо-насиченістю базальтового розплаву, що призвело до розвитку процесу за принципом пінної флоатації, злипання та злиття мікроскопічних виділень самородної міді.

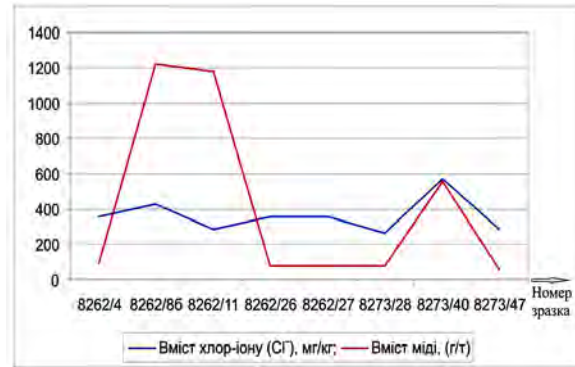


Рис. 7. Графік зміни вмісту хлор-іону (Cl) та міді в межах лучичівської та якушівської товщ

Fig. 7. Graph changes chlorine ion (Cl) and copper within Luchychiv and Yakushiv thicknesses

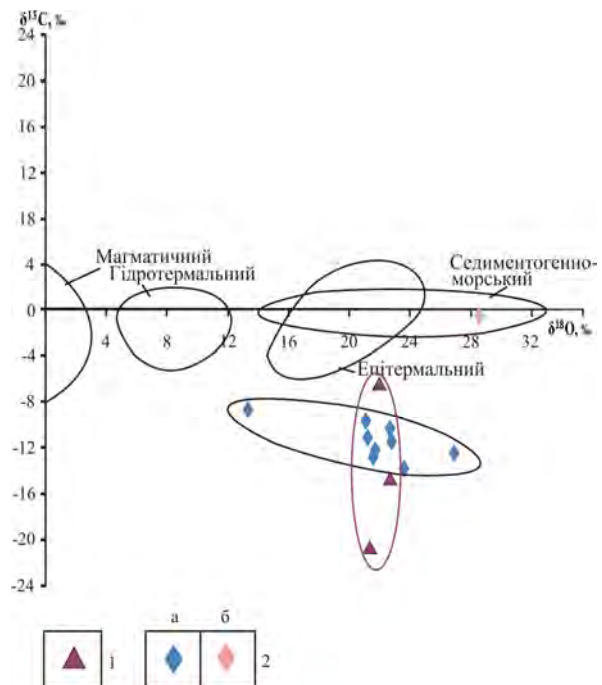


Рис. 8. Ізотопний склад Карбону та Оксигену кальциту із самородномідних проявів трапових формацій

1 – з мигдалин, жил і прожилків заболотівської світи, лучичівської та якушівської товщ трапової формації Волино-Поділля; 2 – з ратнівської світи, ділянка Рафалівка: 2 (а) – з жеод і прожилків у базальтах, лавобрекчіях, туфобрекчіях; 2 (б) – з карбонатної брекчії, за даними [Квасниця, 2006]

Fig. 8. The isotopic composition of Carbon and Oxygen with calcite from native copper display of trappean formations

1 – from tonsils, veins and veinlets Zabolotiv suit, Luchychiv and Yakushiv thickness trap formation of Volyn-Podillja; 2 – from Ratne suite Rafalivka section 2 (a) – from geode and veins in basalts, lavobreccias, tufobreccias; 2 (b) – from carbonate breccia, according to [Kvasnytsya, 2006]

Таку можливість доведено не лише експериментально [Класен, Мокроусов, 1952, Овчинников, 1967], її теоретично обґрунтували [Коржинский, 1974] і спостерігали на природних об'єктах [Левашов, Округин, 1984].

За узагальненими даними [Борисенко и др., 2006] найбільш металоносними є гетерофазні флюїди гіпабісального рівня генерації.

Становлення базальтових виливів у докристалізаційний період супроводжувалося інтенсивною дегазацією, яка згодом змінилася ретроградним кипінням.

Базальтовий розплав характеризувався високою флюїдонасиченістю і зазнав розщеплення на силікатну частину (матриця базальтів) і флюїдно-силікатну (ін'єктивно-глобулярна частина базальтів). Зосередження основної частини самородномідної мінералізації у флюїдно-силікатній частині зумовлено здатністю магматичного флюїду екстрагувати рудні елементи, водночас найефективніше цей процес відбувається на докристалізаційній стадії розплаву та безпосередньо у процесі кристалізації [Прокопцев, 1979].

Наукова новизна і практична значущість

На підставі аналізу отриманих результатів петрографо-петрохімічних, мінералогічних, мінералофлюїдологічних досліджень у межах досліджуваної площі виділено рудоносні та безрудні горизонти і пояснено причини локалізації у певних ділянках трапової формації промислової міднорудної мінералізації, зумовлені процесами ліквідації, екстракції і перенесення міді у верхи виливів та відкладання розсіяних виділень самородної міді на відповідних геохімічних бар'єрах у єдиній флюїдній мідевісній магматично-гідротермальній системі, що може бути використано під час прогнозу і пошуків нових самородномідних об'єктів.

За оцінками експертів, згідно з законом України "Про затвердження Загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року", прогнозні потреби України в міді наблизяться до 200 тис. тонн/рік [Гейченко, 2011]. З огляду на це, отримані результати становитимуть невід'ємну частину передбачуваного комплексу пошукових і пошуково-оцінювальних робіт на Рафалівському і Гірницькому рудних вузлах у зоні зчленування Волинського палеозойського підняття і Волино-Подільської монокліналі в межах Західної Волині (Ратно-Камінь-Каширська площа) – складовій Волинської міднорудної провінції, що має на меті підготовку перспективних рудопроявів (родовищ) до розвідки.

Висновки

1. Неоднорідність у хімічному складі, а, отже, й коливання вмісту практично всіх оксидів, зумовлена процесами ліквідації, тому ця характерна особливість власне і відображає процеси ліквідації.

2. Усю трапову формацію можна розглядати як продукт недиференційованої або слабо диференційованої магми, що приблизно однаково зазнала фракціонування у напрямку від вапняково-лужних до толейтових порід.

3. Виявлені в межах базальтів лучичівської товщі гранофіри свідчать про наявність ліквідації, завдяки якій утворюються розплави, сильно збагачені кремнеземом і лугами, які подібні до залишкових розплавів, що виникають у разі фракційної кристалізації.

4. Доказано, що мідь у вигляді дрібних крапель рудної рідини існувала у розплаві на момент становлення трапової формації, в процесі ліквідації крапельки міді відокремилися від силікатного розплаву, а потім зазнали перерозподілу і перенесення у верхні горизонти лавового утворення за наступними можливими механізмами перенесення і локалізації: газовими бульбашками, високотермобаричними потоками рідкого діоксиду вуглецю, у хлоридних комплексах типу $\text{CuCl}_{(\text{водн.})}$, CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-} в широкому інтервалі температури і тиску. Переважальним видається перенесення міді у складі сполук з хлором, оскільки встановлено, що вміст хлор-іону (Cl^-) в породах трапової формації коливається від 266,3 до 568,0 мг/кг.

5. Відсутність органічної речовини унеможливує створення нею потужних окисно-відновних бар'єрів, як це проявилось на низці подібних родовищ у Світі. Натомість такими бар'єрами можуть бути місця змішування безкисневих і безсульфідних вод (з огляду на збідненість порід сіркою) з насиченими киснем водами, збільшений вміст кальцію у приповерхневих ділянках виливів, а також затверділі кірки загартування, на яких проходить зупинка рудоносних флюїдів.

6. Згідно із проведеними ізотопними дослідженнями Карбону і Оксигену, доповненими літературними даними, мінералоутворювальні флюїди мали змішаний тип джерел, але рудоносною слід вважати їхню глибинну складову.

Література

- Барсуков В. Л. Об источнике рудного вещества / В. Л. Барсуков, И. Д. Рябчиков // Геохимия. – 1980. – № 10. – С. 1439–1449.
- Бирюлев А. Е. Распространенность продуктов вендского вулканизма в юго-западной части Русской платформы / А. Е. Бирюлев // Доклады АН СССР. – 1969. – Т. 189. – № 2. – С. 366–368.
- Бирюлев А. Е. О стратиграфии волинской серии (верхний докембрий) Волини / А. Е. Бирюлев // Сов. геология. – 1968. – № 3. – С. 23–33.
- Братусь М. Д. Умови мінералоутворення та ізотопна природа компонентів флюїдів в жилах серед осадових порід Складчастих Карпат / М. Д. Братусь, С. Б. Ломов // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1996. – № 1–2 (94–95). – С. 85–96.

- Гейченко М. В. Загальнодержавна програма розвитку мінерально-сировинної бази на період до 2030 року вступила в дію / М. В. Гейченко // Мінеральні ресурси України. – 2011. – №. 2. – С. 3–5.
- Деревська К. І. Палеогеотермальний режим літогенезу та гіпогенного рудоутворення в межах Балтійсько-Дністровської перикратонної зони прогинів в рифей-фанерозої: автореф. дис. ... д-ра геол. наук: спец. 04.00.21 – “літологія” / ІГН НАН України // К. І. Деревська – Київ, 2008. – 35 с.
- Ефремова С. В. Петрохимические методы исследования горных пород: справочное пособие / С. В. Ефремова, К. Г. Стафеев – М. : Недра, 1985. – 511 с.
- Зиновенко Г. В. Балтийско-Приднестровская зона перикратонных опусканий / Г. В. Зиновенко // Под ред. Р. Г. Гарецкого. – Мн.: Наука и техника, 1986. – 215 с.
- Квасниця І. В. Кристалогенезис самородної міді України: автореф. дис. ... канд. геол. наук: спец. 04.00.20 – “мінералогія, кристалографія” / КНУ ім. Тараса Шевченка // І. В. Квасниця. – Київ, 2006. – 25 с.
- Квасниця І. Про походження самородної міді з вендських вулканітів Західної Волині / І. Квасниця // Геолог України. – 2006. – № 3. – С. 40–51.
- Квасниця І. В. Самородна мідь України: геологічна позиція, мінералогія і кристалогенезис. / І. В. Квасниця, В. І. Павлишин, Я. О. Косовський. – К.: Логос, 2009. – 171 с.
- Класен В. И. Введение в теорию флотации / В. И. Класен, В. А. Мокроусов. – М.: Госгортехиздат, 1959. – 636 с.
- Коржинский Д. С. Взаимодействие магм с трансмагматическими флюидами / Д. С. Коржинский // Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва. – 1974. – Ч. 103. – Вып. 2. – С. 173–178.
- Левашов В. К. Оценка физических условий формирования сегрегаций самородного железа в базальтовом расплаве / В. К. Левашов, А. В. Округин // Геохимия и минералогия базитов и ультрабазитов Сибирской платформы. – Якутск : ЯФ СО АН СССР, 1984. – С. 54–62.
- Лукин А. Е. О природных сплавах в меденосных нижневендских базальтах Вольни / А. Е. Лукин, В. Г. Мельничук // Доп. НАН України. – 2012. – № 1. – С. 107–116.
- Малинин С. Д. Рудные и петрогенные элементы в системе магматический расплав-флюид / С. Д. Малинин, Н. И. Хитаров // Геохимия. – 1984. – № 2. – С. 183–196.
- Мельничук В. Г. Геологія та міденосність нижньо-вендських трапових комплексів південно-західної частини Східноєвропейської платформи: автореф. дис. ... д-ра геол. наук: спец. 04.00.01 – “загальна та регіональна геологія” / ІГН НАН України // В. Г. Мельничук. – К., 2010. – 36 с.
- Мідь Волині: Наук. праці ін-ту фундамент. досліджень / Відп. ред. В. О. Шумлянський. – Київ, 2002. – 112 с.
- Мінералогія вивержених комплексів Західної Волині / [С. К. Лазаренко, О. І. Матковський, О. М. Винар та ін.]. – Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 1960. – 507 с.
- Наумко І. Вплив ідей академіка Євгена Лазаренка на розвиток досліджень особливостей флюїдного режиму мінералогенезу мідевмісної трапової формації нижнього венду Західної Волині / І. Наумко, Ю. Федоришин, Н. Нестерович // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 2. – С. 4–17.
- Наумко І. М. Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових паранезисів): автореф. дис. ... д-ра геол. наук: спец. 04.00.02 – “геохімія” / ІГГК НАН України // І. М. Наумко. – Львів, 2006. – 52 с.
- Нестерович Н. В. Геохімія флюїдів середовища формування міденосних парагенезів у вулканітах трапової формації зони зчленування Волинського палеозойського підняття і Волино-Подільської монокліналі: автореф. дис. ... канд. геол. наук (привірюється до доктора філософії): спец. 04.00.02 “Геохімія” / ІГГК НАН України. – Львів, 2014. – 20 с.
- Овчинников Л. Н. Экспериментальное исследование процессов эндогенного рудообразования / Л. Н. Овчинников // Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного рудообразования. – Л.: Наука, 1967. – С. 153–162.
- Приходько В. Л. Перебудова структурного плану та етапи трапового вулканізму Волино-Поділля в пізньому протерозої: автореф. дис. ... канд. геол. наук: спец. 04.00.01 “Загальна та регіональна геологія” / В. Л. Приходько. – К., 2005. – 36 с.
- Приходько В. Л. Перспективы меденосности вулканогенных образований вольнской серии Луковско-Ратновской горстовой зоны / В. Л. Приходько, Я. А. Косовский, И. Н. Иванов // Геол. журн. – 1993. – № 4. – С. 138–143.
- Прокопцев Н. Г. О механизме рудно-силикатной ликвации базальтовой магмы / Н. Г. Прокопцев, В. А. Вахрушев, Г. Н. Прокопцев // Доклады АН СССР. – 1979. – Т. 246. – № 5. – С. 1206–1210.
- Раст Х. Вулканы и вулканизм / Х. Раст; пер. с немецкого канд. геол.-мин. наук Е. Ф. Бурштейна. – М.: Мир, 1982. – 343 с.
- Состав магматогенных флюидов, факторы их геохимической специализации и металлогенности / А. С. Борисенко, А. А. Боровиков, Л. М. Житова, Г. Г. Павлова // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47. – № 12. – С. 1308–1325.
- Шумлянський Л. В. Петрологія та геохронологія породних комплексів північно-західного району українського щита та його західного схилу: автореф. дис. ... д-ра геол. наук: спец. 04.00.08

- “Петрологія” / ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України // Л. В. Шумлянський. – К., 2012. – 35 с.
- Ушакова З. Г. Нижнепалеозойская трапповая формация западной части Русской платформы / З. Г. Ушакова // Труды ВСЕГЕИ. – 1962. – Т. 30. – 108 с.
- A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram / M. J. Le Bas, R. W. Le Maitre, A. Streckeisen & Zanettin // Journal of Petrology. – 1986. – Vol. 27. – P. 745–750.
- Cox K. G. The Interpretation of Igneous Rocks / K. G. Cox, J. D. Bell & R. J. Pankhurst. – London (George Allen & Unwin), 1979. – 450 p.
- Middlemost E. A. K. Naming materials in the magma/igneous rock system / E. A. K. Middlemost // Earth Sci. Rev. 37, 1985. – P. 215–224.
- Shand S. J. Eruptive rocks. Their genesis, composition, classification, and their relation to ore-deposits with a chapter on meteorite / S. J. Shand // 2nd edition. John Wiley & Sons, New York, 1943. – 444 p.
- Wager L. R. Geological investigations in East Greenland, Part 3 / L. R. Wager, W. A. Deer // The Petrology of the Skaergaard intrusion Kangerdlugssaug, East Greenland. – Medd. Gronland, 1939. – Bd. 105. – No. 4. – 355 p.

Н. В. БАЦЕВИЧ, И. М. НАУМКО, Л. К. БИЛЫК

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины, ул. Научная, 3а, Львов, Украина, 79060, тел. +38(032)2636014, эл. почта naumko@ukr.net

ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ТРАППОВОЙ ФОРМАЦИИ ЗОНЫ СОЧЛЕНЕНИЯ ВОЛЫНСКОГО ПАЛЕОЗОЙСКОГО ПОДНЯТИЯ И ВОЛЫНО-ПОДОЛЬСКОЙ МОНОКЛИНАЛИ

Цель. Исследование петрохимических особенностей вулканитов как предпосылки установления причин локализации промышленной меднорудной минерализации в определенных участках отдельных толщ и свит трапповой формации Западной Волыни. **Методика.** Для определения горизонтов, обогащенных самородной медью, по вертикали, а также по латерали (площади) отобрано и охарактеризовано 150 образцов с каждого стратиграфического подразделения различных мощностей от подошвы к кровли потоков и проведено геохимические и петрохимические исследования, а именно: осуществлен валовой химический анализ, по данным которого рассчитаны распространенные петрохимические признаки, определяющие металлогеническую оценку базальтов (глиноземистость, щелочность, железистость, магниальность, фемичность, коэффициент фракционирования и т.д.), определено в водных вытяжках содержание хлор-иона, установлен изотопный состав углерода и кислорода кальцита прожилково-вкрапленной минерализации. **Результаты.** Установлен скачкообразный характер изменения содержания петрогенных оксидов по разрезу конкретной толщи / свиты и в целом в вулканитах трапповой формации, без выявления четкой картины корреляционных связей между петрогенными оксидами, что доказывает присутствие процессов ликвации при формировании траппов. Перенос самородной меди в приповерхностные участки излияний происходил по следующим механизмам: газовыми пузырьками, высокотермобарическими потоками жидкого диоксида углерода, в хлоридных комплексах типа $\text{CuCl}_{(\text{водн.})}$, CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-} в широком интервале температуры и давления. Преобладающим представляется перенос меди в составе соединений с хлором и ее последующее восстановление до самородного состояния на геохимических барьерах. Отсутствие органического вещества исключает возможность создание ею мощных окислительно-восстановительных барьеров, как это проявилось на ряде подобных месторождений в Мире. Вместе с тем такими барьерами могут быть места смешивания бескислородных и безсульфидных вод (учитывая тот факт, что породы обеднены серой) с насыщенными кислородом водами, увеличение содержание кальция в приповерхностных участках излияний, а также затвердевшие корки закалки, на которых проходит остановка флюидов. **Научная новизна.** Анализ полученных данных позволил сделать вывод, что неоднородность в химическом составе, а, следовательно, колебания содержания практически всех петрогенных оксидов, обусловлена процессами флюидно-ликвационного взаимодействия, поскольку эта характерная особенность собственно и отражает данные процессы. Максимальные концентрации меди сосредоточены в верхах излияний, следовательно медь в виде мелких капель рудной жидкости существовала в расплаве на момент становления трапповой формации, в процессе ликвации капельки меди отделились от силикатного расплава, а затем подверглись перераспределению и переносу в верхние горизонты лавового образования, где на геохимических барьерах происходило отложение меди. Это непосредственно подтверждают проведенные петрографические и минералофлюидологические исследования. **Практическая значимость.** По оценкам экспертов, согласно закону Украины “Об утверждении Общегосударственной программы развития минерально-сырьевой базы Украины на период до 2030 года”, прогнозные потребности Украины в меди могут приближаться к 200 тыс. тонн/год [Гейченко, 2011]. Учитывая это, полученные результаты составят неотъемлемую часть предполагаемого

комплекса поисковых и поисково-оценочных работ на Рафаловском и Горницком рудных узлах в зоне сочленения Волынского палеозойского поднятия и Волино-Подольской моноклинали в пределах Западной Волины (Ратно–Камень-Каширская площадь) – составляющей Волынской меднорудного провинции с целью подготовки перспективных рудопроявлений (месторождений) к разведке.

Ключевые слова: петрохимические особенности, вулканиты, самородная медь, трапповая формация, Западная Волинь.

N. V. BATSEVYCH, I. M. NAUMKO, L. K. BILYK

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine, 3-a, Naukova str., Lviv, Ukraine, 79060, tel. +38(032) 2636014, e-mail naumko@ukr.net PETROCHEMICAL

FEATURES OF THE VOLCANIC TRAPPEAN FORMATION OF AREAS OF JUNCTION OF THE VOLYN PALEOZOIC UPLIFT WITH THE VOLYN-PODILLYA MONOCLINE

Goal. Research petrochemical features of volcanites as a precondition for establishing the causes of the localization industry copper-ore mineralization in certain areas strata and suites trappean formation of Western Volyn. **Method.** To determine the horizons enriched of native copper, vertically as well as lateral (area) selected and characterized 150 samples from each stratigraphic unit different capacities from the base to the roof flows and conducted geochemical and petrochemical research, namely: made gross chemical analysis, according to which were calculated the most common petrochemical features, that define the metallogenic evaluation basalts (aluminous, alkalinity, magnesiumity, femical, fractionation factor, etc.) determined in aqueous extracts chlorine ion, set the isotopic composition of carbon and oxygen of calcite veinlet-impregnated mineralization. **Results.** Established abrupt character of change pathogenic oxide content for a particular cut thicker/suites and a total of volcanites trappean formations, without identifying clear picture of major correlation between petrogenic oxides, which proves the presence of phase separation processes in the trappean formation. Transfer of native copper in near-surface areas eruptions occurred on the following mechanisms: gas bubbles, high thermal-baric flows of liquid carbon dioxide, in chloride complexes such as $\text{CuCl}_{(\text{водн})}$, CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-} a wide range of temperature and pressure. Predominant seems to be carrying copper compounds consisting of chlorine and its subsequent restoration to native state on geochemical barriers. The lack of organic matter it impossible to create powerful redox barriers, as demonstrated on a number of such deposits in the World. Instead, such barriers may be the place of mixing anoxic and unsulfide waters (given impoverished sulfur species rocks) with oxygenated water, increased calcium content in near-surface areas of spills and and hardened skin tempering, which is stopping fluids. **Scientific novelty.** Analysis of the data made it possible to conclude that heterogeneity in chemical composition, and therefore fluctuations content of almost all of major oxides caused by fluid-liquation interaction, since this characteristic also reflects the fact these processes. Maximum concentrations of copper are concentrated at the top outpourings, therefore copper in the form of small droplets of ore fluid existed in the melt at the time of formation of trappean formation, in the liquation drops of copper separated from the silicate melt and then subjected to redistribution and transfer to the upper layers of lava formations, where the geochemical barriers was laying copper. This directly confirmed petrographic and mineralofluidological conducted studies. **The practical significance.** According to experts, under the law of Ukraine “On Approval national program of mineral resources of Ukraine till 2030”, the forecast of Ukraine’s move toward copper 200 ths. tons/year [Heychenko, 2011]. In view of this, the results constitute an integral part of the alleged complex search and search and appraisal work on Rafalivka and Girnyk ore mining sites in the junction between of junction of the volyn paleozoic uplift with the Volyn-Podillya monocline of the Western Volyn (Rathno–Kamin’-Kashyrska area) – component of copper-ore Volyn province, which aims to prepare prospective ore (deposits) to exploration.

Key words: petrochemical features, volcanites, native copper, trappean formation, Western Volyn.

REFERENCES

- Barsukov V. L., Rjabchikov I. D. *Ob istochnike rudnogo veschestva* [On the source of ore material]. *Geokhimiya*, 1980, No. 10, pp. 1439–1449 (in Russian).
- Biryul’ev A. E. *Rasprostranennost’ produktov vendского vulkanizma v jugo-zapadnoj chasti Russkoj platformy* [Proliferation of products Vendian volcanism in the south-western part of the Russian Platform]. *Doklady AN SSSR*, 1969, vol. 189, No. 2, pp. 366–368 (in Russian).
- Biryul’ev A. E. *O stratigrafii volynskoj serii (verhnij dokembrij) Volyni* [On the stratigraphy of the Volyn Series (Upper Precambrian) Volyn]. *Sov. geologija*, 1968, No. 3, pp. 23–33 (in Russian).
- Bratus M. D., Lomov S. B. *Umovi mineraloutvorennya ta Izotopna priroda komponentiv flyujidiv v zhilah sered osadochnih porid Skladchastih Karpat* [Conditions of mineral formation and isotopic nature of components of fluids in veins of sedimentary rocks Folded Carpathians]. *Geology and Geochemistry of Combustible Minerals*, 1996, No. 1–2 (94–95), pp. 85–96 (in Ukrainian).

- Heychenko M. V. *Zagalnoderzhavna programma rozvitku mIneralno-sirovinnoyi bazi na period do 2030 roku vstupila v diyu* [State Program on the mineral resource base for the period of 2030 came into effect]. *Mineral Resources of Ukraine*, 2011, No. 2, pp. 3–5 (in Ukrainian).
- Derevs'ka K. I. *Paleogeotermalniy rezhim litogenezu ta gipogennogo rudoutvorenniya v mezhah Baltiysko-Dnistrovskoyi perikratonnoyi zoni proginiy v rifeii-fanerozoii* [Palaeothermal conditions of Riphean to Phanerozoic lithogenesis and ore formation within the Baltic-Dniester peri-cratonic belt]: *Thesis for a Dr. degree in Geology, 2014 (in Ukrainian), Sciences specials 04.00.21 – "lithology"*, 2008, 35 p (in Ukrainian).
- Efremova S.V. *Petrohimicheskie metody issledovaniya gornyh porod* [Petrochemical research methods of rock]. [Handbook]. M., Nedra, 1985, 511 p (in Russian).
- Zinovenko G. V. *Baltiysko-Pridnestrovskaya zona perikratonnykh opuskaniy* [Baltic-Transnistrian zone pericratonal subsidence]. Ed. RG Garetsky. Mn., *Science and technology*, 1986, 215 p (in Russian).
- Kvasnytsya I. V. *Kristalogenezis samorodnoyi midi Ukrayiny* [Crystallogenesis of native copper of Ukraine]: *Thesis for candidate of geological sciences degree in speciality 04.00.20 – Mineralogy, Crystallography*, 2006, 25 p (in Ukrainian).
- Kvasnytsya I. V. *Pro pohodzhennya samorodnoyi midi z vendskih vulkanitiv Zahidnoyi Volyni* [On the origin of native copper Vendian volcanics Western Volyn]. *Geologist Ukraine*, 2006, No. 3, p. 40–51 (in Ukrainian).
- Kvasnytsya I. V., Pavlyshyn V. I., Kosovskyj O. Ja. *Samorodna mid Ukrayiny: geologichna pozitsiya, mineralogiya i kristalogenezis*. [Native copper of the Ukraine: geological position, mineralogy and kristalogenes]. Kyiv: Logos, 2009, 171 p (in Ukrainian).
- Klassen V. I., Mokrousov V. A. *Vvedenie v teoriyu flotatsii* [Introduction to the theory of flotation], M.: Gosgortekhzdat, 1959, 636 p (in Russian).
- Korzhinskyj D. S. *Vzaimodejstvie magm s transmagmaticheskimi fljuidami* [Interaction of magma with trans magmatic fluids]. *Zap. Proc. mineral. of the Society*, 1974, Part. 103, Vol. 2, pp 173–178 (in Russian).
- Levashov V. K., Okrugin A. V. *Otsenka fizicheskikh uslovij formirovaniya segregatsiy samorodnogo zheleza v bazal'tovom rasplave* [Evaluation of the physical conditions of formation of segregations of native iron in basaltic melt]. *Geochemistry and mineralogy of mafic and ultramafic Siberian platform*. Yakutsk, 1984, pp. 54–62 (in Russian).
- Lukin A. E., Melnichuk V. G. *O prirodnykh splavah v medenosnykh nizhnevendskih bazal'tah Volyni* [About Natural alloy of low Vendian basalts of the Volyn]. *Dop. National Academy of Sciences of Ukraine*, 2012, No. 1, pp 107–116 (in Russian).
- Malinin S. D., Khitarov N. I. *Rudnye i petrogenne `elementy v sisteme magmaticheskij rasplav-fljuid* [Ore and major elements in the system of magmatic melt–fluid]. *Geochemistry*, 1984, No. 2, pp 183–196 (in Russian).
- Melnychuk V. G. *Geologiya ta midenosnist nizhnovendskyykh trapovykh kompleksiv pivdenno-zahidnoyi chastyny ShidnoEvropeyskoyi platformy* [Geolodgi and copper-bearing over-vendian trappean complexes of south-western part of the Easteuropean platform]. *Thesis for a Dr. degree in Geology, Sciences specials 04.00.01 – "General and Regional Geology"*, 2010, 41 p (in Ukrainian).
- Mid Volyni* [Copper of the Volyn]. *Proceedings Institute of Fundamental Research / Editor V. A. Shumlyansky. K.*, 2002, 112 p (in Ukrainian).
- Lazarenko E. K., Matkovskiy O. I., Vynar O. M., Shashkina V. P., Hnativ G. M. *MIneralogiya vyverzhennykh kompleksiv Zahidnoyi Volyni* [Mineralogy of igneous complexes of the Western Volyn], Lviv : Vyd-vo Lviv. Un-tu, 1960 (in Ukrainian).
- Naumko I. M. *Fluidnyi rezhym mineralogenezu porodno-rudnykh complexiv Ukrayiny (za vklyuchennyamy v mineralach typovykh paragenезysiv)* [Fluid regime of mineral genesis of the rock-ore complexes of Ukraine (based on inclusions in minerals of typical parageneses)] : *Thesis for a doctor's degree in Geology by speciality 04.00.02 – "Geochemistry"*, 2006 (in Ukrainian).
- Naumko I., Fedoryshyn Yu., Nesterovych N. *Vplyv idey akademika Evgena Lazarenka na rozvytok doslidzhen osoblivostey flyuyidnogo rezhimu mineralogenezu midevmisnoyi trapovoyi formatsiyi nizhnogo vendu Zahidnoyi Volyni* [Influence of the academician Yevgen Lazarenko's ideas on development of fluid regime mineralization of lower vendian Western Volyn copper containing basalt formation research]. *Mineral'nyy zbirnyk*, 2012, No. 62, Vol. 2, pp. 4–17 (in Ukrainian).
- Nesterovych N. V. *Geohimiya flyuyidiv seredovischa formuvannya midenosnykh paragenезiv u vulkanitah trapovoyi formatsiyi zony zchlenuvannya Volynskogo paleozoyskogo pidnyattya i Volyno-Podilskoyi monoklinali* [Geochemistry of fluids of formation medium of copper-bearing parageneses in volcanites of the trappean formation of areas of junction of the Volyn Paleozoic uplift with the Volyn-Podillya monocline] : *Thesis for a candidate's degree in Geology (equivalent to Philosophy Doctor) by speciality 04.00.02 – "Geochemistry"*, 2014 (in Ukrainian).
- Ovchinnikov L. N. *Eksperimental'noe issledovanie protsessov endogennoho rudoobrazovaniya* [Experimental study of the processes of endogenous ore formation]. *Problems of Crystal Chemistry of Minerals and endogenous ore formation*. L: Nauka, 1967, pp. 153–162 (in Russian).

- Prykhod'ko V. L. *Perebudova strukturnogo planu ta etapy trapovogo vulkanizmu Volyno-Podillya v piznomu proterozoyi* [Alteration of the structural plan and stages of trappean volcanism of Volhyn-Podillya in the Late Proterozoic]: *Thesis for candidate of geological sciences degree in speciality 04.00.01 – "Physical and Regional Geology"*, Kiev, 2005, 36 p. (in Ukrainian).
- Prykhodko V. L., Kosovskiy Ya. O., Ivaniv I. N. *Perspektivy medenosnosti vulkanogennyh obrazovaniy volynskoy serii Lukovsko-Ratnovskoy gorstovoy zony* [Prospects of copper-bearing volcanites of Volyn Series Lukowski Ratne horst zone]. *Geological journal*, 1993, No. 4, pp. 138–143 (in Ukrainian).
- Prokoptsev N. G. Vakhrushev V. A., Prokoptsev G. N. *O mehanizme rudno-silikatnoj likvatsii bazal'tovoy magmy* [On the mechanism of ore-silicate segregation basaltic magma]. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*, 1979, Vol. 246, No. 5, pp. 1206–1210 (in Russian)..
- Rast H. *Vulkany i vulkanizm* [Volcanoes and volcanism]. M: Mir, 1982, Translated from the German candidate geol.-min. Sciences E. F. Burstein, 343 p (in Ukrainian).
- Borisenko A. S., Borovikov A. A., Zhitova L. M., Pavlov G. G. *Sostav magmatogennyh fljuidov, faktory ih geohimicheskoy spetsializatsii i metallonosnosti* [The composition of magmatic fluids, factors of their geochemical specialization and metal content]. *Geology and Geophysics*, 2006, Vol. 47, No. 12, pp. 1308–1325 (in Russian)..
- Shumlyansky L. V. *Petrologiya ta geohronologiya porodnyh kompleksiv pivnichno-zahidnogo rayonu ukrajinskogo schita ta yogo zahidnogo shilu* [Petrology and geochronology of rock complexes of the north-west region of the Ukrainian shield and its western slope]. *Thesis for candidate of geological sciences degree in speciality 04.00.08 – Petrology*, Kyiv, 2012, 35 p (in Ukrainian).
- Ushakova Z.G. *Nizhnepaleozojskaja trappovaja formatsija zapadnoj chasti Russkoj platformy* [Lower Paleozoic trap formation of western part of the Russian Platform]. *Trudy VSEGEI*, 1962, Vol. 30, 108 p (in Russian).
- Le Bas M. J., Le Maitre R. W., Streckeisen A. & Zanettin A. chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram // *Journal of Petrology*, 1986, Vol. 27, P. 745–750 (in English).
- Cox K. G., Bell J. D. & Pankhurst R. J. *The Interpretation of Igneous Rocks* // London (George Allen & Unwin), 1979, 450 p (in English).
- Middlemost E. A. K. Naming materials in the magma/igneous rock system // *Earth Sci. Rev.* 37, 1985, pp. 215–224 (in English).
- Shand S. J. *Eruptive rocks. Their genesis, composition, classification, and their relation to ore-deposits with a chapter on meteorite* // 2nd edition. John Wiley & Sons, New York, 1943, 444 p (in English).
- Wager L. R., Deer W. A. *Geological investigations in East Greenland, Part 3 // The Petrology of the Skaergaard intrusion Kangerdlugssaug, East Greenland*. Medd. Gronland, 1939, Bd. 105, No. 4, 355 p (in English).

Надійшла 12.03.2016 р.