

УДК 553.22

І.М. Мисяк, Л.З. Скакун, Р.Я. Серкіз

Львівський національний університет імені Івана Франка
79005, м. Львів-5, Україна, вул. Грушевського, 4
E-mail: ivanna.misiak@yandex.ru

СТАДІЙНІСТЬ ГІДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У МІДЕНОСНИХ БАЗАЛЬТАХ ВОЛИНСЬКОЇ СЕРІЇ

Розглянуто структуру та склад ранньовендської вулканогенної товщі Волині та зв'язок з ними розташування самородномідного зруденіння. Досліджено мінеральний склад метасоматичних змін. Встановлено послідовність метасоматичних подій у базальтах лавових потоків. Зміни порід відбувались у процесі їх формування (надсолідусні заміщення мінералів). Основний етап метасоматозу пов'язаний з гідротермальними процесами, а ранній етап метасоматичних змін — з діяльністю гідротермальної системи, що призвела до самородномідного зруденіння в асоціації з кальцит-цеоліт-кварцовою мінералізацією. Зміни базальтів цього етапу відобразились у заміщенні вулканічного скла і плагіоклазу. Пізній етап гідротермальних метасоматичних перетворень пов'язаний з магматизмом ранньодевонського часу і призвів до нагромадження самородних олова, алюмінія, заліза, інтерметалідів (Fe, Cr, Ni, Ti), хлоридів олова та заліза, баделейту. Пізні гідротермально-метасоматичні зміни базальтів відобразились у заміщенні всіх породоутворювальних мінералів.

Вступ. Міденосні вулканічні породи трапової формації Волині нерівномірно метасоматично змінені. Максимальні зміни зафіксовано у лавокластичних брекчіях і мигдалекам'яних базальтах, менше змінені масивні відміни базальтів центральної частини лавових потоків. Відсутність видимих ознак метасоматичних перетворень у центральних частинах лавових потоків, де сконцентрована основна маса самородної міді, а також неоднозначна оцінка просторового поширення метасоматичних змін призвели до виникнення різних гіпотез щодо формування самородної міді: магматичної диференціації, автометасоматичних перетворень базальтів і кристалізації в ході гідротермального процесу [1–4].

Мета роботи — реконструювати послідовність метасоматичних подій у базальтах лавових потоків. Нова схема повинна пояснювати: 1 — надсолідусні заміщення породоутворювальних мінералів, спричинені явищами магматичної диференціації; 2 — субсолідусні (автометасоматичні) зміни, спричинені взаємодією мінералів породи з генетично спорідне-

ним флюїдом; 3 — метасоматичні зміни під впливом метеорних чи ґрунтових вод у процесі їх захоронення; 4 — метасоматичні зміни, пов'язані з діяльністю гідротермальної системи, що призвела до формування кальцит-цеоліт-кварцових мінеральних парагенезисів; 5 — можливі пізні гідротермальні метасоматичні перетворення, пов'язані з ранньодевонською магматичною активізацією.

Методика досліджень. Досліджено базальти з керну 20 свердловин (№ 1194, 4188, 4238, 4342, 4446, 4497, 4498, 4514, 4515, 4600, 4577, 5598, 8118, 8127, 8129, 8132, 8143, 8147, 8262, 8281). Зразки базальтів (шліфи та поліровані пластини) досліджено за допомогою оптичного та електронного мікроскопів. Ідентифікацію мінералів здійснювали за результатами рентгеноструктурних досліджень на дифрактометрі ДРОН-3 з наступними параметрами: Cu-антикатод; K_{α} -випромінювання, напруга — 40 кВ; сила струму — 25 мА; швидкість обертання — 1°/хв; інтервал знімання — 4–65°. Хімічний склад мінералів визначено енергодисперсним методом на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі *PEMMA* — 102-02 в лабораторії науково-технічного і

навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка.

Результати досліджень. У межах трапової формації всі вулканічні породи змінені: найістотніше — лавокластичні брекчії та високопористі базальти, тільки на мікрорівні — щільні масивні базальти.

Під час кристалізації основних породоутворювальних мінералів відбувається їх заміщення (внаслідок диференціації магми). Під впливом цих процесів тверді фази взаємодіють з фракціями залишкового розплаву, що призводить до надсолідусних змін мінералів. Найбільше надсолідусному заміщенню піддаються плагіоклази, передовсім у вкрапленниках. У результаті взаємодії Са-плагіоклазу з залишковим розплавом, збагаченим на Na і K, формуються альбіт (рис. 1) і калієвий польовий шпат.

Під впливом залишкових флюїдів у поровотріщинному просторі порід можливі субсолідусні зміни. Лави толейтового складу містять невелику кількість води: за розрахунками експериментального моделювання кристалізації базальтових лав максимальний вміст води в лаві на початку кристалізації не перевищує 2 ваг. %, наприкінці — 0,5 [5]. Такої кількості води недостатньо для інтенсивних змін породи. На цьому етапі тільки частково гідратизується вулканічне скло.

Подальші перетворення відбувались після повного остигання лави, свідченням чого є наявність строкатоколірних яшмоїдів, які формують гравітаційні рівні в нижніх частинах мигдалин. Це кременисті утворення, складені сцементованими кременистою масою вулканоміктовими уламками шаруватої будови (рис. 2), що сформувались внаслідок промивання порід холодними водами.

Метасоматичні зміни базальту пов'язані з існуванням гідротермальної системи і відбувались по двох субстратах — вулканічному склу та палагоніту.

Вулканічне скло та палагоніт відрізняються за хімічним складом та походженням. Перше виповнює інтерстиції між основними породоутворювальними мінералами (рис. 3), є продуктом швидкого остигання магматичного розплаву і складене, ат. %: Si — 60–70, Na — 7–15, K — 1–5. Наявність вулканічного скла в породі фіксується за дрібними кристалами апатиту та ільменіту.

Палагоніт — речовина змінного складу — виповнює дрібні (50–250 мкм) газові порожнини неправильної форми в основній масі породи (рис. 3), великі газові порожнини ізометричної форми і зони тріщинуватості. Він формується після остигання лави та фіксує момент повного насичення системи водою. Доказом постмагматичного походження палагоніту є знаходження його вище гравітаційних рівнів, складених яшмоїдами у газових порожнинах. До того ж, хімічний склад палагоніту в дрібних інтерстиційних порожнинах і великих газових порожнинах (мигдалинах) однаковий [3], ат. %: Si — 40–56, Na — до 5, K — до 3. Властиві великі значення вмісту Fe і Mg — до 35 і 15 ат. % відповідно.

Вулканічне скло і палагоніт як нестабільні продукти заміщуються смектит-хлоритовими агрегатами — магнезіальними та магнезіально-

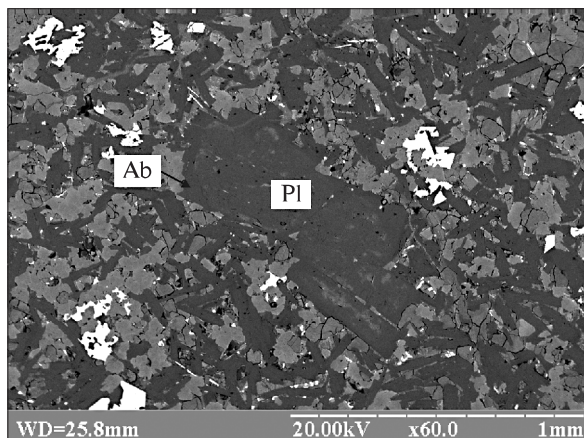


Рис. 1. Заміщення плагіоклазу (Pl) альбітом (Ab)
Fig. 1. Replacement of plagioclase (Pl) by albite (Ab)

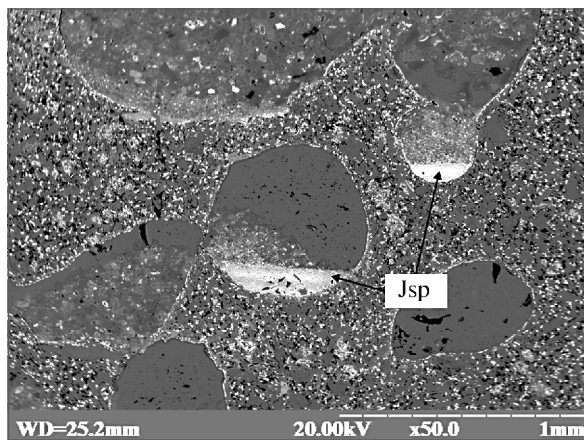


Рис. 2. Гравітаційні рівні в порожнинах базальту, складені яшмоїдами (Jsp)
Fig. 2. Gravitational levels in the cavities of basalt are consisted by jasper (Jsp)

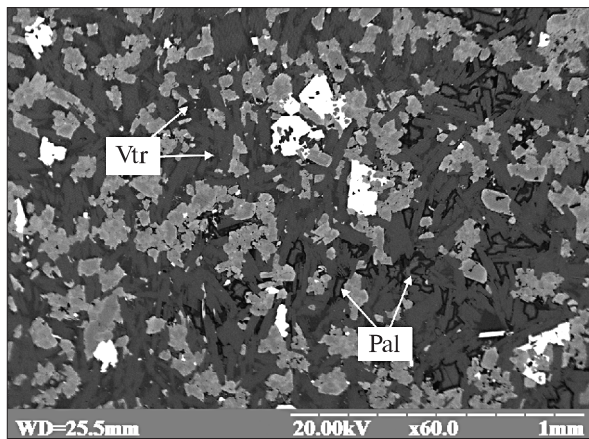


Рис. 3. Вулканічне скло (Vtr) в інтерстиціях базальту і палагоніт (Pal) у газових порожнинах неправильної форми

Fig. 3. Volcanic glass (Vtr) in the intersertal cavities of basalt and palagonite (Pal) in the gas cavities of irregular form

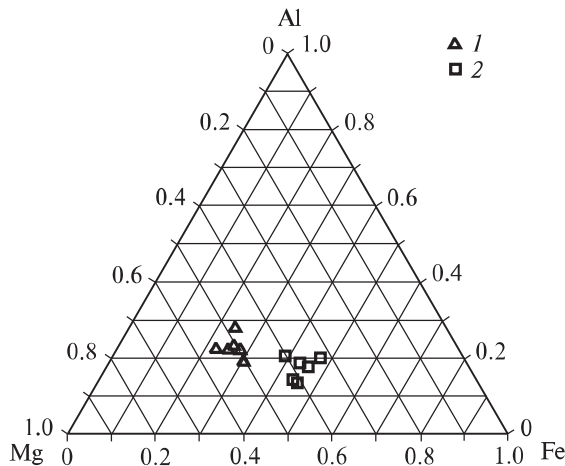


Рис. 4. Хімічний склад хлоритів: 1 — анальцимової, 2 — морденітової зони

Fig. 4. Chemical composition of chlorites: 1 — of analcime, 2 — of mordenite zone

залізистими хлоритами (переважно клінохлором) та смектитами (сапоніном і нонтронітом). Процес смектитизації та хлоритизації охоплює практично всю вулканогенну товщу. Подальші зміни порід фіксуємо за мінеральними асоціаціями, що заміщують смектит-хлоритові агрегати або формуються сингенно з останніми, складаючи єдину вертикальну метасоматичну колонку [3], представлену кальцит-цеоліт-кварцовою мінералізацією з самородною міддю. В межах колонки виділяються три основні асоціації: 1) кальцит-анальцим-стильбітова; 2) хлоритова ± стильбіт; 3) морденіт-кварцова.

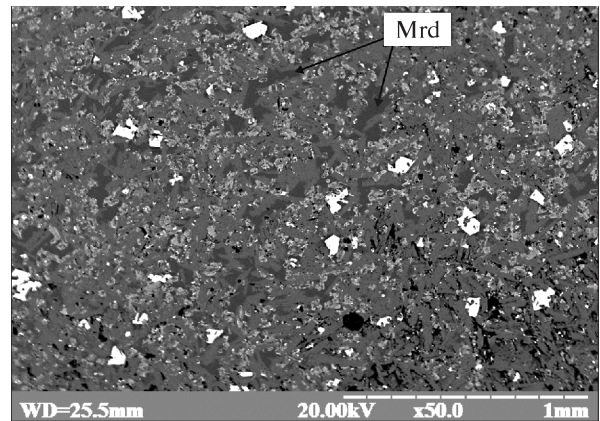


Рис. 5. Заміщення смектитизованого вулканічного скла морденітом (Mrd)

Fig. 5. Mordenite (Mrd) replaces volcanic glass

Кальцит-анальцим-стильбітова зона. Ця асоціація розвивається по хлоритах магнезійного складу (рис. 4): у відкритих порожнинах першим формується кальцит, на який наростає Са-цеоліт — стильбіт. Стильбіт відповідає кальцієвій відміні, однак відзначається дещо завищеним вмістом Na — до 6 ат. % і містить домішки Fe — до 1. У зоні поширення кальцит-стильбітової мінералізації інтенсивно розвинута гематитизація.

Анальцим, представлений кубічною відміною, у відкритих порожнинах розвивається по смектиту й утворює сингенні зростки з кальцитом. Хімічний склад його постійний і відповідає формульному.

У межах кальцит-анальцим-стильбітової зони зміна базальту проявлена у заміщенні вулканічного скла смектитами, магнезійними хлоритами й анальцимом. Плагіоклаз частково заміщується хлоритом і калішпатом, магнетит і піроксен практично незмінні.

Хлоритова зона. Як і в кальцит-анальцимовій зоні, вулканічне скло і плагіоклаз тут заміщуються на смектит-хлоритові агрегати.

Морденіт-кварцова зона. Відповідна асоціація розвивається по смектитах і хлоритах магнезійно-залізистого складу (рис. 4).

Морденіт метасоматично заміщує смектит і формує зростки з хлоритом. Особливістю морденіту є непостійний склад. Загалом, для морденітів Волині характерний підвищений вміст Na (до 11 ат. %) та різкі коливання значення Si/Al.

Ранній морденіт містить 4,0—6,05 ат. % Na; 3,20—3,56 — Ca; 1,22—1,75 — K; Si/Al ≈ 5.

Більш пізній морденіт асоціює з волокнистим халцедоном, утворює сингенні зростки з

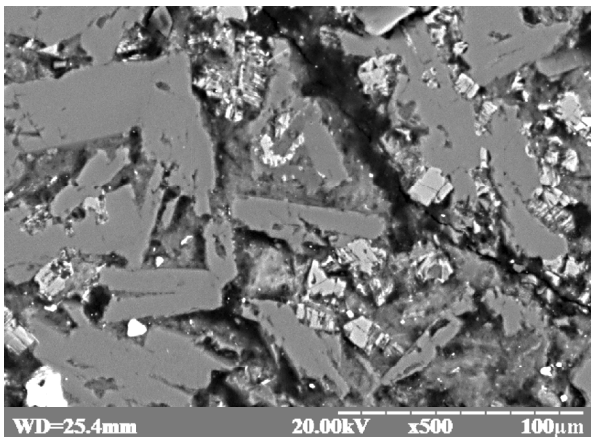


Рис. 6. Розчинення вулканічного скла
Fig. 6. Dissolution of volcanic glass

кварцом і має вищий вміст Na — від 7,10 до 11,2 ат. %. Відповідно, вміст Ca і K нижчий (від 2,06 до 3,02 та від 0,28 до 1,37 ат. %). Значення Si/Al становить 4,25—6,50.

У зоні поширення морденіт-кварцової мінералізації вулканічне скло заміщене смектитами, хлоритами магнезіально-залізного складу та, нерідко, морденітом (рис. 5). Плагіоклаз здебільшого заміщується на калієвий польовий шпат і хлорит; піроксен майже незмінений. У зонах поширення морденіту відбувається інтенсивне розчинення смектиту, внаслідок чого в базальті формуються високопористі ділянки (рис. 6).

Особливого значення в межах поширення морденіту набуває метасоматичне заміщення мінералів кварцом. Характерною рисою останнього є те, що у фронтальних зонах росту його індивідів росте самородна мідь. Ранні кварц-мідні агрегати ростуть сингенно з морденітом, більш пізні починають метасоматично заміщувати сингенний їм морденіт, а також усі супутні мінерали. Кварц із міддю заміщують новоутворені мінерали в порожнинах та породоутворювальні мінерали базальту. В мигдаликах та прожилках кварц-мідні агрегати розвиваються по хлориту, в зоні поширення кальцит-анальцимової мінералізації тільки по кальциту, псевдоморфно заміщуючи його. Кварц-мідне заміщення помітне й у основній масі породи, де кварц з міддю розвиваються переважно по смектит-хлоритизованому вулканічному склу і плагіоклазу.

У межах кальцит-цеоліт-кварцової метасоматичної колонки головні компоненти породи змінені різною мірою: максимально — вул-

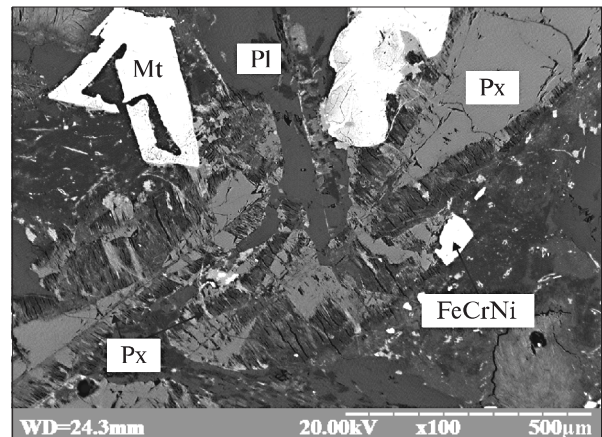


Рис. 7. Зміна піроксену (Px) і магнетиту (Mt), Pl — плагіоклаз

Fig. 7. Alteration of the pyroxene (Px) and magnetite (Mt), Pl — plagioclase

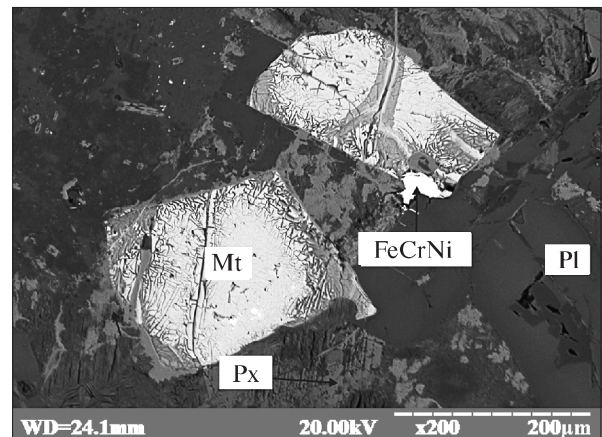


Рис. 8. Зміни базальту пізнього гідротермального етапу (Mt — магнетит, Pl — плагіоклаз, Px — піроксен)

Fig. 8. Alteration of basalt at the late hydrothermal stage (Mt — magnetite, Pl — plagioclase, Px — pyroxene)

канічне скло і частково — плагіоклаз, дещо менше — магнетит, майже незмінений піроксен.

Виявлено базальти зі специфічним характером змін, коли всі породоутворювальні мінерали — плагіоклаз, піроксен і магнетит — заміщуються на хлорит (рис. 7, 8), а вулканічне скло — на анальцим. З цими змінами пов'язані самородні олово, алюміній, залізо, інтерметаліди (Fe, Cr, Ni, Ti), хлориди олова і заліза, баделейт.

Обговорення результатів. Породам трапової формації властиве метасоматичне змінення. Метасоматичні зміни головних породоутворювальних мінералів базальту, що відбулись під час його формування, тобто ще до повного остигання лави (над- і субсолідусні зміни), проявлені слабо.

Головні метасоматичні події пов'язані з існуванням гідротермальної системи та відбувались після повного остигання базальтового потоку. Доказом цього є наявність гравітаційних рівнів у порожнинах, складених яшмоїдами, що свідчать про промивання вулканічної товщі холодними водами. Залишкові порожнини заповнював палагоніт, який фіксує етап повного насичення системи водою.

Гідротермальні зміни проявлені в майже повному заміщенні вулканічного скла та палагоніту на смектит-хлоритову та кальцит-цеоліт-кварцову мінералізацію. Змінені породи формують єдину метасоматичну колонку.

Аналіз послідовності формування мінералів свідчить про два етапи метасоматозу — прогресивний і регресивний [3], в реалізації яких брали участь два типи розчину. Текстурно-структурні особливості вулканогенної товщі сприяли циркуляції поверхневих і підземних вод. Водні розчини відрізнялись за температурою і складом. Поверхневі води, які проникали донизу товщі, характеризувались високими значеннями фугітивності вуглекислоти. Активність H_2O і SiO_2 в цей час у флюїді незначна. В умовах цього метасоматозу формуються кальцит і Са-цеоліти. Зростання активності натрію призводить до формування натрових цеолітів, зокрема анальциму, через що в тилувій зоні колонки по смектит-хлоритових агрегатах магнезійного складу формується кальцит-анальцим-стильбітова асоціація.

Глибинні розчини, які піднімалися угору, характеризувались високою активністю кремнезему, що сприяло утворенню висококремнеземистих цеолітів. У фронтальній зоні метасоматичної колонки формується морденіт-кварцова асоціація, що, на відміну від кальцит-анальцимової, розвивається по хлоритам з дещо більшим вмістом заліза.

Морденітова зона є нестабільною та фіксує фронт прогресивного етапу метасоматозу, тобто фронт змішування розчинів, де нагромаджувалась самородна мідь разом з кварцом. Нестабільність морденітової зони проявляється у тому, що ранні зародження морденіту сингенні з кварцом та самородною міддю, пізніші заміщуються їх агрегатом. Особливістю цієї асоціації є збагачення на калій, що проявляється у розвитку калішпату з кварцом.

З розвитком кварцу розпочинається регресивний етап метасоматозу. У морденітовій зо-

ні він проявляється у розчиненні смектиту, заміщенні смектиту, морденіту та плагіоклазу кварц-мідним агрегатом, а в кальцит-анальцимовій зоні кварц із самородною міддю розвиваються по смектит-хлоритових агрегатах і псевдоморфно заміщують кальцит.

Загалом, зміни в межах всієї кальцит-цеоліт-кварцової метасоматичної колонки характеризувались певною вибірковістю: інтенсивні стосувались тільки вулканічного скла і частково — плагіоклазу, меншою мірою — магнетиту, піроксен залишався практично незмінним.

Поруч наявні локальні зони зі специфічним характером змін, які не залежать від мінерального складу порід. Внаслідок такого метасоматозу вся маса породи піддається інтенсивній переробці: плагіоклаз, піроксен і магнетит заміщуються на хлорит, вулканічне скло — на анальцим. Цей процес продуктивний на самородні олово, алюміній, залізо, інтерметаліди (Fe, Cr, Ni, Ti), хлориди олова і заліза. Ці зміни вказують на інший тип метасоматозу, пов'язаний з магматизмом ранньодевонського часу.

Висновки. Головні метасоматичні події, які відбулись з базальтом, пов'язані з гідротермальними процесами.

Гідротермально-метасоматичні перетворення базальтів були відірвані в часі від становлення базальтового потоку.

Існують два різночасових етапи гідротермально-метасоматичних змін.

Ранній їх етап пов'язаний з діяльністю гідротермальної системи, що призвела до формування самородномідного зруденіння в асоціації з кальцит-цеоліт-кварцовою мінералізацією. Зміни базальтів цього етапу відобразились у заміщенні вулканічного скла і плагіоклазу, магнетит і піроксен залишилися незмінними.

Пізній етап гідротермальних метасоматичних перетворень пов'язаний з магматизмом ранньодевонського часу. Він призвів до нагромадження самородних олова, алюмінія, заліза, інтерметалідів (Fe, Cr, Ni, Ti), хлоридів олова та заліза, баделейту.

Пізні гідротермально-метасоматичні зміни базальтів відобразились у заміщенні всіх пороутворювальних мінералів, найінтенсивніші перетворення відбулись із піроксеном і магнетитом.

ЛІТЕРАТУРА

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. пр. Ін-ту фундам. досліджень. — 2006. — С. 46—55.
2. Квасниця І.В., Павлишин В.І., Косовський Я.О. Самородна мідь України. Геологічна позиція, мінералогія і кристалогенезис. — К. : Логос, 2009. — 171 с.
3. Скакун Л.З., Мисяк І.М. Місце самородної міді в процесі гідротермального перетворення базальтів Волинської серії // Мінерал. зб. — 2010. — № 60, вип. 2. — С. 75—88.
4. Bialowolska A., Bakun-Czubarow N., Fedoryshyn Y. Neoproterozoic flood basalts of the upper beds of the Volhynian Series (East European Craton) // Geol. Quart. — 2002. — 46 (1). — P. 37—57.
5. Moore J.G. Water content of basalt erupted on the ocean floor // Contribs Mineral. and Petrol. — 1970. — 28. — P. 272—279.

Надійшла 26.04.2012

И.М. Мисяк, Л.З., Скакун, Р.Я. Серкиз

СТАДИЙНОСТЬ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МІДЕНОСНИХ БАЗАЛЬТАХ ВОЛЫНСКОЙ СЕРИИ

Рассмотрены структура и состав вулканогенной толщи нижнего венда Волыни в контексте размещения самородномедного оруденения. Исследован минеральный состав метасоматических изменений. Установлена последовательность метасоматических событий в базальте лавовых потоков. Изменения пород происходили в ходе их формирования (надсолидусное замещение минералов). Основной этап метасоматоза связан с гидротермальными процессами, ранний этап метасоматических изменений — с деятельностью гид-

ротермальной системы, которая привела к самородномедному оруденению в ассоциации с кальцит-цеолит-кварцевой минерализацией. Изменения базальта этого этапа отобразились в замещении вулканического стекла и плагиоклаза. Поздний этап гидротермальных метасоматических превращений связан с раннедевонским магматизмом, приведшим к накоплению самородных олова, алюминия, железа, интерметаллидов (Fe, Cr, Ni, Te), хлоридов олова и железа, бадделейта. Поздние гидротермально-метасоматические изменения базальта отобразились в замещении всех породообразующих минералов.

I.M. Mysiak, L.Z. Skakun, R.Ya. Serkiz

STAGES OF THE HYDROTHERMAL-METASOMATIC ALTERATION IN COPPER-BEARING BASALT OF THE VOLYN SERIES

A structure and composition of Lower Vendian volcano-genic rocks of Volyn have been considered in a context localization of native copper mineralization. Mineral composition of metasomatic alteration has been investigated. The sequence of metasomatic events in basaltic flows has been set. The alteration of rocks took place during their forming (alteration of minerals above solidus). The basic stage of metasomatism is related to the hydrothermal processes. The early stage of metasomatic alteration is related to activity of the hydrothermal system that resulted in native copper ore in an association with calcite, zeolites, and quartz. The changes of basalt of this stage were represented in alteration of volcanic glass and plagioclase. The late stage of hydrothermal metasomatism alteration was related to magmatism of Early Devonian time and resulted in accumulation of native tin, aluminium, iron, intermetallics (Fe, Cr, Ni, Ti), chlorides of tin and iron, baddeleyite. Late hydrothermal-metasomatism changes of basalt were represented in alteration of all basaltic minerals.