

## Геохімічні особливості благороднометального зруденіння та умови фомування самородномідних руд в неопротерозойських трапах Волині

Ємець О. В., Пересадько М. П.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України, Київ

Викладені результати рудно-геохімічних та мінералогічних досліджень, а також термодинамічних розрахунків утворення самородномідних рудних асоціацій в неопротерозойських трапах Волині (Північно-Західна частина України). В рудних тілах передбачаються ділянки, збагачені на Ag, Au та Rh, які особливо сприятливі для пошуків економічно вигідних рудних ділянок. Спостерігається пряма залежність концентрацією Cu і вмістами Ag та Rh, що є наслідком генетичних зв'язків між накопиченням цих елементів і може бути використано для попереднього підрахунку ресурсів цих металів в рудних ділянках. Рудні тіла характеризуються підвищеною палладієністю (середній вміст 1,3 г/т). Здійснена інтерпретація умов утворення преніт-пумпелейтового міденосного парагенезису, парагенезису самородна мідь – самородне залізо, а також особливості співвідношень та взаємних заміщень мінералів системи Cu-Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> за температури 300°C і тиску 0,3 ГПа. Утворення самородної міді впродовж кристалізації преніту, ломонтиту і вайракіту могло відбуватися за тисків 0,6–0,001 ГПа та температур 360–180°C. За цих умов осадження самородного заліза при кристалізації самородної міді відображає найвідновніші умови мідєутворення за метастабільності води.

**Вступ.** Волинська мідна провінція пов'язана з неопротерозойською траповою формацією, і містить численні рудопрояви міді, які за мінеральним складом та геологічною позицією цілком можуть бути порівняні з відомими самородномідними родовищами в базальтах Мічигану в США. Відкриття наприкінці минулого століття родовища міді Жиричі поблизу м. Ратне підвищує перспективність трапових базальтів Північно-Західної України на виявлення нових крупних рудномідних об'єктів. У той же час ще досить слабо вивчена благороднометальна специфікація мідних родовищ Волині. Як відомо, наявність золота, срібла та платиноїдів у складі мідних руд є типовою рисою багатьох мідних родовищ світу. Вони можуть видобуватися супутньо, а отже, в залежності від їх концентрації, мідні родовища зазвичай стають джерелами дорогоцінних металів. Геохімічна поведінка цих елементів в рудоносних ділянках Жиричі та Рафалівській площі розглянуті в даній роботі і є важливою підставою як для пошукових робіт, так і для підрахунку запасів.

На сьогодні, на основі даних детальних мінералогічних та мінералого-геохімічних досліджень, які викладені у працях [5, 13], є необхідні передумови для оцінки умов мідєутворення як за даними експериментальних робіт по синтезу сингенетичних самородній міді алумосилікатів, так і шляхом розрахунку діаграм стабільності мінеральних фаз, які спостережені в асоціації з самородномідним зруденінням.

**Методика досліджень і розрахунків.** Зразки для виконання даної роботи були відібрані з керносховища ДРГП "Північукргеологія" в м. Ковель. Для виконання даної роботи були використані результати атомно-адсорбційного (АСА) та мас-спектрометричного (ІСР-МС) аналізів, які були проведені при університеті Науки та Технології (Краків, Польща). Були побудовані кореляційні діаграми та прослідковані залежності між вмістами металів.

Мікромінералогічні дослідження виконувалися з використанням рудного мікроскопу з виготовленням

аншліфів. Для визначення складу спостережених самородних металів та інтерметалідів на мікрорівні були виконані аналізи енергодисперсним аналізатором (режим YAGBSE, за напруги 20 кВ, струм емісії 10 000 нА).

Утворення самородних міді, заліза та срібла нерозривно пов'язане з відновленням-окисненням хімічних елементів. Для розрахунків з метою побудов діаграм стану хімічних елементів в координатах Eh-pH (діаграм Пубре) були використані відомі методики, які описані в багатьох публікаціях [1, 2, 4, 6, 7, 8, 10]. Коротко, для розрахунку співвідношень Eh-pH електрохімічних реакцій типу  $aA + bB = cC + dD + ne$  було використане рівняння:

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

де Eh – окисно-відновний потенціал за даної температури; E<sub>0</sub> – стандартний електродний потенціал; R – універсальна газова стала, T – температура; n – число електронів, які беруть участь у відновленні-окисненні елементів; F – число Фарадея; a – активність компонентів реакції.

$$E_0 = \frac{\Delta Z_{TP}}{nF}$$

де  $\Delta Z_{TP}$  – ізобарний потенціал Гібса реакції за температури T та тиску P.

Для реакцій обміну типу  $aA + bB = cC + dD$  був виконаний розрахунок pH виходячи з системи рівності:

$$\lg K_{TP} = \lg \left( \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right) = \frac{-\Delta Z_{TP}}{RT}$$

де K<sub>TP</sub> – константа рівноваги реакції за температури T і тиску P.

$$\Delta Z_{TP} = (\Sigma \Delta Z_{TP})_k - (\Sigma \Delta Z_{TP})_n$$

де  $(\Sigma \Delta Z_{TP})_k$  і  $(\Sigma \Delta Z_{TP})_n$  – суми ізобарних потенціалів Гібса кінцевих та початкових компонентів реакції відповідно.

Значення  $\Delta Z_T$  для 300°C і тиску 100 кПа були запозичені з праці [2]. Ізобарний потенціал води для заданих умов брався з табульованих розрахункових значень, наведених у праці [2]. Для інших речовин поправка на тиск  $\Delta^*$  розраховувалась з припущення про сталість мольних об'ємів твердих фаз та компонентів розчину з наростанням тиску:

$$\Delta Z_{TP} = \Delta Z_T + \Delta^*$$

$$\Delta^* = V^0 * (P_2 - P_1)$$

де  $V^0$  – парціальний мольний об'єм речовини (запозичено з праць [1, 8, 11]); а для газових фаз – як для ідеальних газів за наслідком рівняння Клапейрона-Менделєєва:

$$\Delta^* = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Інтерпретація температурного режиму та тисків, які супроводжували утворення мідного зруденіння була здійснена у відповідності до відомих параметрів стабільності вищеописаних сингенетичних самородної міді алюмосилікатів Са, орієнтовуючись на літературні дані по заміру температури гомогенізації флюїдних включень.

**Геохімічна поведінка благородних металів.** Дані АСА та ICP-MS аналізів з ділянки Жиричі та Рафалівської площі приведені в табл. 1. Проба зі свердловини С-60 з цієї таблиці характеризує долерит поза рудними ділянками. У цьому зразку визначено 65 г/т міді, що є близьким до кларкового вмісту в земній корі (47 г/т, а в основних породах нижньої частини земної кори – близько 100 г/т). У рудних тілах виявляються Ag (до 62 г/т), Au (до 2,9 г/т), Pd (до 2,8 г/т) і Rh (до 0,41 г/т). Такі концентрації не є постійними, однак для Ag і Rh встановлюється пряма залежність з вмістом Cu (рис. 1):  $C_{Ag} = 0,0047C_{Cu} - 5,0716$ ,  $R^2 = 0,8377$ ;  $C_{Rh} = 3 * 10^{-5}C_{Cu} - 0,019$ ,  $R^2 = 0,9746$  (С – вміст відповідного металу в г/т, а  $R^2$  – кореляційний коефіцієнт Пірсона), що дозволяє охарактеризувати ці елементи хоча б частково генетично спорідненими з самородною

рудю. За низького вмісту Au, концентрації Cu і Au характеризуються прямою залежністю (рис. 2), що свідчить про те, що в невеликій кількості золото осаджувалося впродовж міденакопичувальних процесів, але його концентрація була відірвана від них. У рудних тілах відмічається досить висока концентрація Pd, середній вміст якого в проаналізованих пробах становить 1,3 г/т, що свідчить про палладієносність рудних тіл. Між вмістами палладію та срібла спостерігається тенденція до прямої кореляції (рис. 3), однак за високих вмістів Ag ця залежність не справджується, характеризуючи занижкі вмісти Pd.

Згідно праці [3], розрізняється власне мідь, сріблеста мідь з вмістом Ag до 7,6 % і залізна мідь (Fe до 2,3 %). Результати енергодисперсного аналізу спостережених самородних елементів Рафалівської площі приведені в табл. 2. Згідно цих аналізів, вміст домішок Fe у досліджених виділеннях самородної міді змінюється від 0,71 до 0,97 %. У двох з трьох проаналізованих включень самородного заліза домішки були відсутні, окрім одного, в якому визначено 0,97 % Сг. За даними праці [9], у самородній міді визначалися домішки Ag (0,12 – 0,18 %), Pd (0 – 0,01 %) і Au (0 – 0,03 %), однак такі вмісти недостатні для створення вищезазначених концентрацій в рудних тілах. Необхідно також відмітити, що за аналізами, здійсненими ДРГП "Північукрагеологія", в рудах також присутня платина, хоча в проаналізованих зразках (табл. 1) цього елемента не виявлено.

**Мінеральні співвідношення.** У складі преніт-пумпелейтового мідь-вмісного парагенезису встановлені пумпелеїт, преніт, ломонтит і вайракіт. Всі ці мінерали відмічені у складі утворень сучасних гідротермально-вулканогенних систем [12], а окремі з них утворювалися у складі інших продуктів змін (часто з переважанням смектиту, який поширений серед вторинних мінералів у вулканітах Волині) вулканічних порід в результаті експериментів у геотермальних свердловинах Камчатки [7].

Пумпелеїт виповнює мигдаліни в базальтах у вигляді мікрористалічних світло-зелених агрегатів. Преніт заповнює прожилки і мигдаліни, формуючи друзові кристалічні, зливні, чи радіально-променисті халцедоновидні агрегати. В місцях інтенсивної пренітизації порід в базальтах залишаються масові псевдоморфози преніту по кристалах плагіоклазу, піроксену та олівіну. Магнетит і

Таблиця 1

Вміст металів в рудних тілах за даними індукційно-плазменної мас-спектрометрії (ICP-MS) та атомно-адсорбційного аналізу (ASA), г/т

Свердловина	порода	верстви	глибина, м	ICP-MS					ASA					ICP-MS				
				Au	Ag	Pb	Zn	Cu	Pd	Os	Ru	Rh	Re	Ir	Pt			
5846	базальт	бабинські	249,7-250,5	2,9	8	10	155	1588	2,8	0	0	0,034	0	0	0			
5816	базальт	бабинські	388-388,3	0,73	62	16	15	12300	0,96	0	0	0,41	0	0	0			
5863	базальт	ратненські	37,6-38,6	0,42	1	7	62	104	1,2	0	0	0	0	0	0			
4315	базальт	ратненські	130,6-130,9	0,43	0,5	12	143	2605	1	0	0	0,044	0	0	0			
5824	червоний туф	нижні туфи	219,5-220	0,23	3	4	119	2964	0,5	0	0	0,07	0	0	0			
5824	базальт	бабинські	202-202,5	0,21	6	3	94	2652	2	0	0	0,071	0	0	0			
5870	базальт	бабинські	446,5-446,7	0,15	3	11	83	1248	0,76	0	0	0,024	0	0	0			
5808	базальт	бабинські	524,7-525,2	0,14	0,3	7	97	754	1	0	0	0,016	0	0	0			
С60	долерит		104,3	0,13	0,3	3	136	65	0,55	0	0	0	0	0	0			
5816	зелений туф	нижні туфи	416-416,3	0,14	6	6	119	5748	1,2	0	0	0,13	0	0	0			

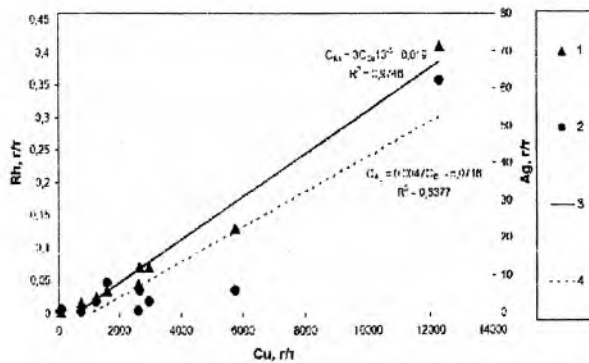


Рис. 1. Кількісна залежність Cu–Rh та Cu–Ag у рудних тілах ділянки Жиричі та Рафалівської площі: 1–фігуративні точки співвідношення Cu–Rh, 2 – фігуративні точки співвідношення Cu–Ag, 3 – тренд Cu–Rh, 4 – тренд Cu–Ag

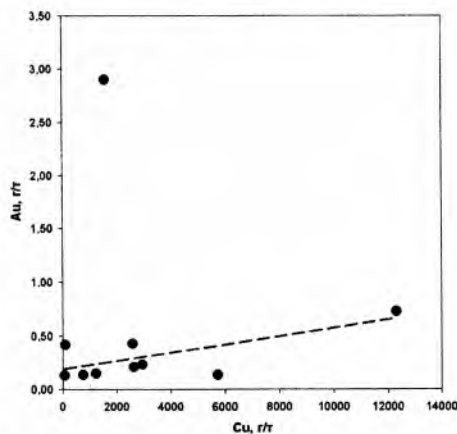


Рис. 2. Співвідношення вмістів Cu і Au у рудних тілах ділянки Жиричі та Рафалівської площі

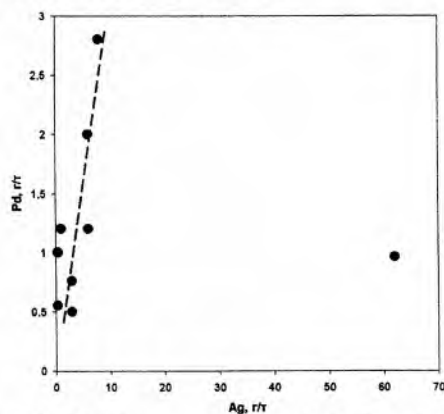


Рис. 3. Співвідношення вмістів Ag і Pd у рудних тілах ділянки Жиричі та Рафалівської площі

титаномagnetит, які є одними з основних породотворюючих мінералів базальтів, за процесу пренітизації розчиняються, а подекуди розпадаються із заміщенням гематитом і оксидами титану. Самородна мідь утворює тонкі радіальні фібри в радіально-променистому преніті (рис. 4, а) та кристали чи кристалічні агрегати в центральних частинах пренітових прожилків. Якщо фібри характеризують сингенетичне осадження самородної міді разом з пренітом, то кристали, які розташовуються вздовж міжзернових границь преніту, свідчать про пізнішу кри-

Таблиця 2

Результати енергодисперсних аналізів виділень самородної міді та самородного заліза, ваг. %%

Номер аналізу	Fe	Cu	Si	Cr	Al	S
317d-2-1	0,71	99,29	0	0	0	0
317c-2-2	0,86	97,48	1,22	0	0,27	0,17
317c-2-1	0,97	95,96	0,93	0	0,23	0,47
317b-2-1	0,9	97,2	0	0	0	1,9
317f-2-1	99,45	0	1,08	0	0	0
317b-5-1	99,03	0	0	0,97	0	0
317a-2-2	99,18	0	0,58	0	0,24	0

сталізацію самородної міді з заміщенням преніту. Ломонтит зустрічається в мигдалинах в базальтах і зрідка в туфах. Самородна мідь доповнює сектори периферійних частин гемісфер ломонтиту (рис. 4, б) та утворює вкрапленики та реліктові концентричні виділення всередині цих гемісфер. Такі форми виділень свідчать про перевідкладення міді у фронті росту гемісфер ломонтиту. Вайракіт формує кристали всередині пренітових прожилків, в мигдалинах базальтів та туфах, нерідко асоціюючи з окремими кристалічними індивідами самородної міді та їх агрегатами. Отже, сингенетичне утворення самородної міді з пренітом та ломонтитом можна вважати доказаним за мінералогічними спостереженнями [13]. Окрім того, в окремих випадках зустрічаються сингенетичні зростки самородної міді з натролітом у прожилках (виявлено ст.н.с. ІГМР НАНУ С. М. Бондаренком). Сингенетичність підтверджується наявністю індукційних границь між кристалічними індивідами самородної міді та нароліту.

Зростки самородної міді з пренітом відомі в Бойлстонському кар'єрі (Шотландія) в базальтових лавах візейського віку [14].

Самородна мідь формує дрібну вкрапленість в туфах та базальтах, разом з іншими гідротермальними мінералами виповнює мигдалини, утворює присипки на стінках тріщинок, зустрічається у вигляді окремих кристалів, їх агрегатів, самородків різної величини, прожилків та дендритоподібних агрегатів. В туфах та туфитах самородна мідь виповнює порожнини та заміщує кластичний матеріал, в базальтах – заміщує породотворюючі мінерали (переважно піроксени, кліноклор та подекуди магнетит і ін. мінерали), зрідка утворюючи псевдоморфози, чи наростає на них в порожнинах вилуговування.

В центральній частині деяких кристалів самородної міді як в пренітових прожилках, так і в рудних базальтах і туфах зустрічаються мікронні виділення самородного заліза, що доказано шляхом сканування полірованих поверхонь самородної міді у відбитих електронах по aFe (рис. 4, в). Окрім того, подекуди в туфах та базальтах дрібні виділення самородного заліза формують самостійну вкрапленість. Мікронні виділення самородного срібла спорадично наростають на виділення самородної міді, а в деяких випадках ці мінерали утворюють структури, подібні до структур розпаду твердих розчинів. Детальні дослідження позиції самородного срібла у трапах Волині викладені у праці [9].



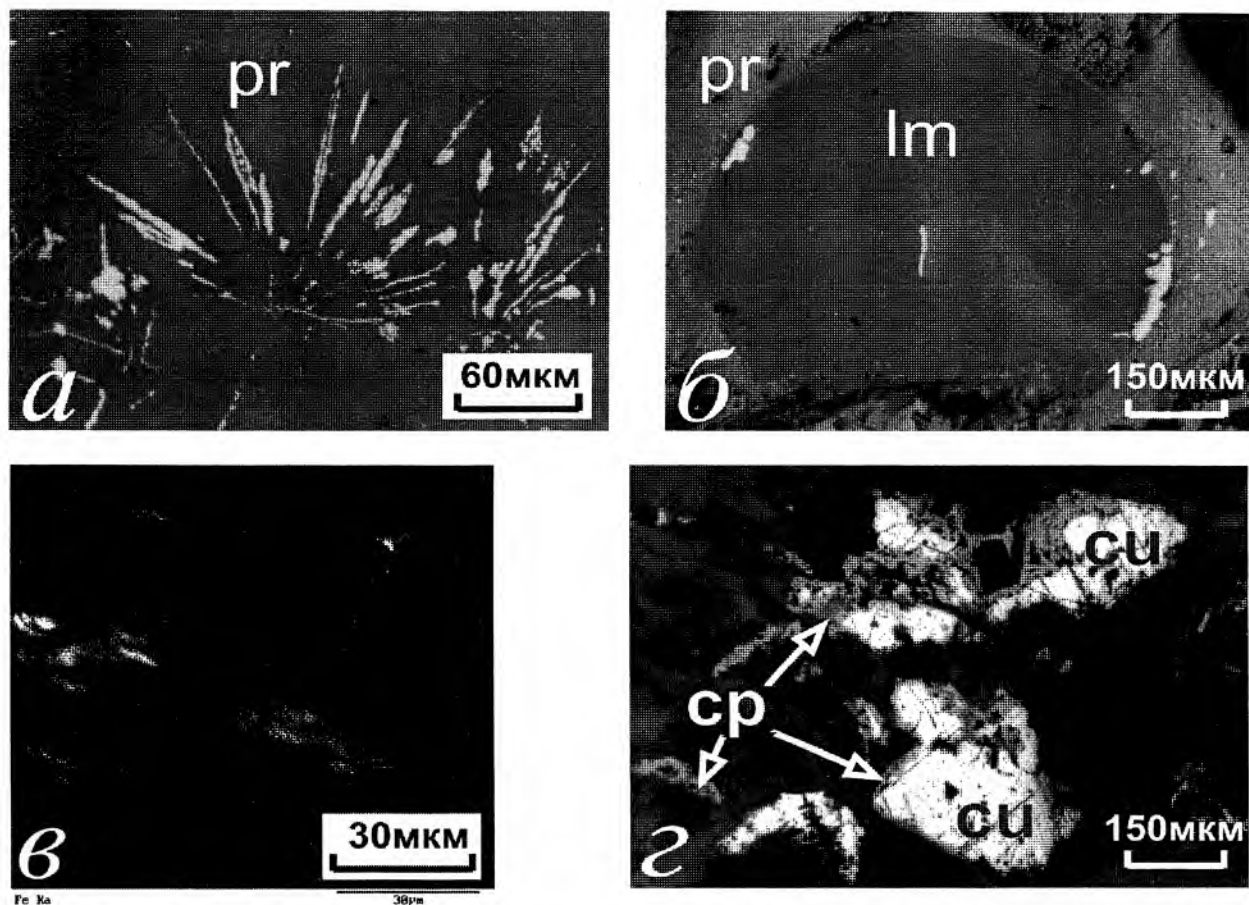


Рис. 4. Мінералогічні асоціації самородної міді з волинських трапів (родовище Жиричі): а – радіальні сингенетичні вrostки самородної міді в радіально-променистому преніті; б – сингенетичні вrostки самородної міді в ломонтиті; в – зображення включень самородного заліза (білі цятки) в самородній міді (чорний фон) у відбитих електронах по лінії  $\alpha_{Fe}$ ; г – куприт заміщує самородну мідь: cu – самородна мідь, pr – преніт, lm – ломонтит, cr – куприт

В рудних базальтах і туфах нерідко спостерігаються кайми заміщення та псевдоморфози куприту по самородній міді (рис. 4, г). Відокремлено від ділянок розвитку куприту, в зонах інтенсивної смектитизації та анальцимізації, самородна мідь розчиняється і заміщується сульфідами міді – халькозином, дігенітом, ковеліном, борнітом чи халькопїритом. Всі ці сульфїди потенційно можуть утворювати зони підвищеної концентрації, формуючи самостійне зруденіння, однак займають пізніше положення відносно преніт-пумпелєйтового парагенезису і їх утворення в даній роботі розглядатися не буде.

**Р-Т умови формування преніт-пумпелєйтового парагенезису.** Р-Т умови існування вищеописаних алюмосилікатів Са завдяки проведенню ряду експериментальних робіт з їх твердофазового синтезу вивчені достатньо детально [15]. Узагальнена діаграма результатів цих експериментальних робіт представлена на рис. 5. Згідно цієї діаграми, мінерали у послідовності пумпелєйт-преніт-ломонтит-вайракїт можуть формуватися в умовах охолодження системи та одночасного зниження тиску, або ж з випадінням окремих членів ряду за зниження обох параметрів окремо. Пумпелєйт кристалізується за умов від близько 0,7 до 0,3 ГПа і температурі від 420 до 220°C, преніт – від близько 0,45 до 0,18 ГПа і

від 420 до 280°C відповідно. Вайракїт утворюється в умовах найнижчих тисків (нижче 0,2 ГПа) за температури 370–200°C, а ломонтит – за найнижчих температур (в інтервалі близько 300–180°C) та тисків (менш, ніж 0,3 ГПа). Температури та тиски, за яких формуються ці мінерали, добре співвідносяться з положенням рідини на Р-Т діаграмі стану води (рис. 6). Ці значення також відповідають температурі гомогенізації флюїдних включень у вайракїті з вулканітів Волині – від 335 до 210°C [5]. Узагальнюючи викладений аналіз Р-Т діаграми та вищенаведений мінералогічний опис рудних агрегатів, формування самородної міді у складі преніт-пумпелєйтового парагенезису визначається положенням поля стабільності води за тисків і температур, які характеризують умови кристалізації преніту, ломонтиту і вайракїту – 0,6–0,001 ГПа та 360–180°C (рис. 6).

**Результати побудов діаграм Пубре.** Термодинамічні розрахунки виконані для температури 300°C і тиску 0,3 ГПа, що відповідає умовам кристалізації преніту з гідротермального розчину (рис. 5, 6).

Результати розрахунків для самородної міді та співіснуючих сполук у полі стабільності води за активності  $Cu^{+2}$  10<sup>-7</sup> відображенні на рис. 7. Згідно з цією діаграмою, з водного розчину самородна мідь може осаджува-

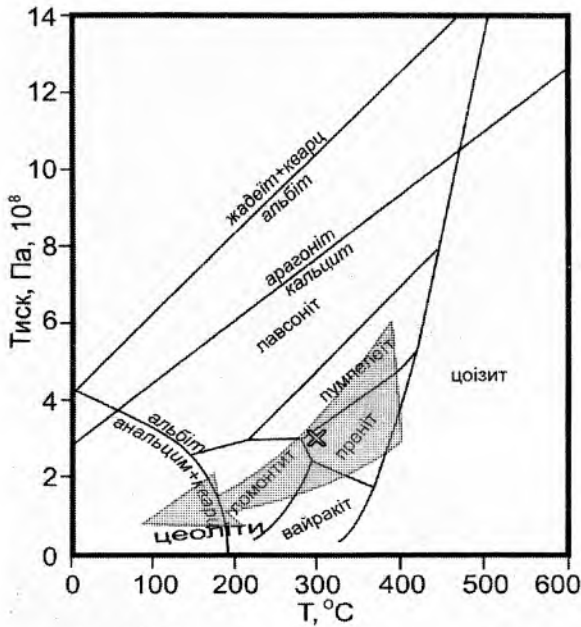


Рис. 5. P-T діаграма алюмосилікатів кальцію та інших мінералів [15]. Стрілкою вказана еволюція рудоутворювальної системи родовища Жиричі [13]. Хрестиком відмічені умови, для яких проведені термодинамічні розрахунки (див. текст)

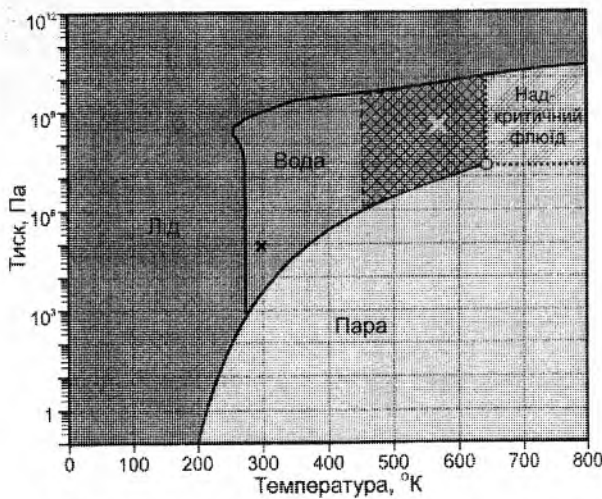


Рис. 6. P-T діаграма фазового стану води. Замальована в клітинку ділянка поля стабільності води відповідає області формування гідротермального преніт-пумпелеїтового парагенезису. Білим хрестиком відмічені параметри, для яких проведені термодинамічні розрахунки (див. текст), а чорним а стандартні умови

тись за широкої варіації рН, окрім сильно кислого середовища за рН < 3. При цьому зі зростанням лужності її поле зміщується у відновніші умови згідно лінії виділення водню з води від рН ~ 3 за Eh ~ -0,5 В до рН 12 за Eh -1,6 В. Ширина поля самородної міді вздовж осі Eh становить ~ 0,5 В. З зростом Eh поле стабільності самородної міді змінюється полем стабільності куприту, яке по осі Eh має ширину ~ 0,2 В, і, в свою чергу, довершує межують з полем стабільності тенориту за найокисніших умов поля стабільності води. З іншого боку, за рН нижче 6,8 поле стабільності куприту змінюється полем іону Cu<sup>+</sup>, яке та-

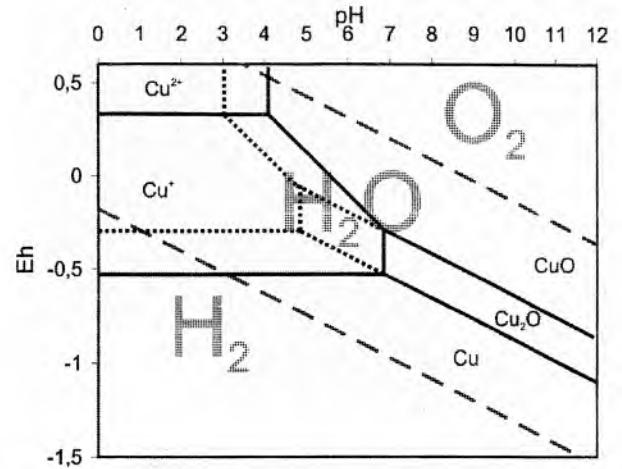


Рис. 7. Eh-pH діаграма для системи Cu-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. T=300°C; P=0,3 ГПа; a(Cu<sup>2+</sup>)=10<sup>-3</sup>. Точкова лінія показує межю полів стабільності для a(Cu<sup>2+</sup>)=10<sup>-3</sup>

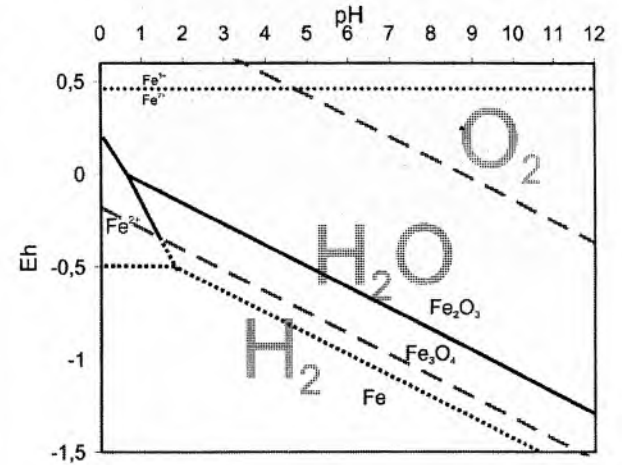


Рис. 8. Eh-pH діаграма для системи Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. T=300°C; P=0,3 ГПа; a(Fe<sup>2+</sup>)=10<sup>-6</sup>. Точкова лінія показує межю полів стабільності за метастабільності води у полі H<sub>2</sub>

кож межують з полем самородної міді за Eh ~ -0,5 В, та тенориту, поступово заміщуючи останній з підйомом поясу стабільності води відносно осі Eh. Поле стабільності іону Cu<sup>2+</sup> змінює поле Cu<sup>+</sup> за найокисніших умов за Eh > -0,4, і за рН < ~4 – поле тенориту. Відповідно, послідовність формування мінералів самородна мідь – куприт – тенорит є наслідком зростання окисних умов. Як самородна мідь, так і її окисли розчиняються в кислих умовах. Підвищення активності (концентрації) міді у водному розчині сприяє розширенню полів стабільності мінералів у кислих умовах (рис. 7).

Діаграма стану окислів заліза (рис. 8) відображає вихід поля самородного заліза за межю стабільності води у поле стабільності водню на Eh ~ 0,1 В. Згідно праці [4], вода за нестабільності відносно значення Eh може існувати на величину ~ ±0,5 В, що говорить про можливість утворення самородного заліза з гідротермального розчину за модельних умов. За нижчих Eh в полі стабільності води кристалізується магнетит, а за вищих

– гематит. Межа між цими мінералами проходить паралельно лініям стабільності води. Ширина поля стабільності магнетиту складає близько 0,25 В вздовж осі Eh у полі стабільності води. За сильно кислих умов стабільним є іон  $Fe^{2+}$ , межа поля якого з полями магнетиту й гематиту за активності заліза 10<sup>-6</sup> проходить діагонально від рН ~1,5 і Eh ~-0,3 від точки перетину з лінією вода–водень до рН = 0 за Eh = ~0,2.

За співставленням вищеописаних діаграм, за лужних умов поле самородної міді повністю перекриває поле магнетиту та частково захоплює поле стабільності гематиту. Поля тенориту і куприту перекриваються полем стабільності гематиту. За сильно кислих умов мінерали міді нестабільні в полях стабільності оксидів заліза.

**Висновки.** Рудні тіла ділянок Жиричі та Рафалівської площі локально характеризуються підвищенням вмістом Ag, Au, Rh, що підвищує перспективність пошуків рудних ділянок. Окрім того, рудні тіла характеризуються підвищеною палладієністю (середній вміст 1,3 г/т за максимально визначеного – 2,8 г/т). Мінеральні форми знаходження платиноїдів потребують детального вивчення.

P-T параметри формування самородномідного зруденіння в волинських базальтах відповідають умовам утворення гідротермального преніт-пумпелеїтового парагенезису, а саме умовам кристалізації сингенних самородній міді преніту, ломонтиту та вайракіту, і оцінюються за тиску 0,6–0,001 ГПа та температури 360–180°C, що підтверджує дані по замірах флюїдних включень у вайракіті.

Відкладення самородного заліза разом з самородною міддю свідчить про найвідновніші умови (при 300°C Eh ~ -0,5–1,5В за широкої варіації рН), які могли існувати за умов метастабільності води. В базальтах, як породах, що збагачені на залізо, та здатні буферувати розчини у відновних умовах, формування парагенезису самородна мідь – самородне залізо, є цілком вірогідним явищем.

Розчинення магнетиту за відкладення самородної міді у високозалізістому базальтовому середовищі може бути доказом зростання окисно-відновного потенціалу вище поля стабільності магнетиту у поле стабільності гематиту (рис. 7). Заміщення самородної міді купритом є продовженням процесу окислення середовища за стабільності гематиту.

1. Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. – Ленинград: Недра, 1974. – 186 с.
2. Булах А. Г., Кривовичев В. Г. Расчет минеральных равновесий. – Л.: Недра, 1985. – 184 с.
3. Вернадский В. И. Опыт описательной минералогии. – Т. 1: Самородные элементы. – М: Изд-во АН СССР, 1955. – 615 с.
4. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. – М: Мир, 1968. – 368 с.
5. Деревська К. І., Шумлянський В. О., Галецький Л. С. та ін. Геолого-генетична модель рудоутворюючої системи і пошукові ознаки самородномідного зруденіння в трапах Волині // Наукові праці інституту фундаментальних досліджень. Збірник „Мідь Волині” – К.: Знання України, 2002. – С. 74–85.
6. Дорогокупеч П. И., Карпов И. К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. – Новосибирск: Наука, 1984. – 185 с.
7. Карпов И. К. Экспериментальные исследования минералообразования в геотермальных скважинах. – М: Наука, 1976. – 172 с.
8. Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. – М.: Наука, 1968. – 144 с.
9. Квасниця В. М., Квасниця І. В., Косовський Я. О., Бондаренко І. М. Самородне срібло з вендських вулканітів Волині // Мінерал. журн. – 2004. – 26, № 4. – С. 10–18.
10. Мельник Ю. П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса. – К: Наук. думка, 1972. – 196 с.
11. Мельник Ю. П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. – К: Наук. думка, 1978. – 152 с.
12. Bird D. K., Schiffman T., Elders W. A., Williams A. E., McDowell S. D. Calc-Silicate mineralization in Active Geothermal Systems // Economic Geology, 1984. – 79. – p. 671–693.
13. Emetz A. V., Zagnitko V. M., Prykhod'ko V. L. Mineral compositions and genesis of the ore bodies of the Zhyrychi Cu deposit (North-Western Ukraine) // Мінерал. журн. (Mineralogichny Journal), 2005. – №1. – С. 77–91.
14. Hall A. J., Banks D., Fallick A. E., Hamilton P. J. An hydrothermal origin for copper-impregnated prehnite and analcime from Boylestone Quarry, Barrhead, Scotland // Journal of the Geological Society. – Vol. 146, № 4. – 1989. – P. 701–713.
15. Liou J. G. P-T stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite and related minerals in the system  $CaAl_2Si_2O_8-SiO_2-H_2O$  // Journal of Geology. – 1971. – 12. – P. 379–411.

Изложены результаты рудно-геохимических и минералогических исследований, а также термодинамических расчетов образования самородномедных рудных ассоциаций в неопротерозойских трапах Волины (Северо-Западная часть Украины). В рудных телах прогнозируются участки, обогащенные Ag, Au и Rh. Они наиболее благоприятны для поисков экономически интересных рудных участков. Наблюдается прямая зависимость между концентрацией Cu и содержаниями Ag и Rh, что отражает генетические связи в накоплении этих металлов и может быть использовано для предварительного подсчета ресурсов этих металлов на рудных участках. Рудные тела характеризуются повышенной палладієністю (среднее содержание 1,3 г/т). Осуществлена интерпретация условий образования преніт-пумпеллеїтового меденосного парагенезиса, парагенезиса самородная медь – самородное железо, а также особенности соотношений и взаимных замещений в системе Cu-Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> при температуре 300°C и давлении 0,3 ГПа. Образование самородной меди на протяжении кристаллизации преніта, ломонтита и вайракіта могло происходить при давлениях 0,6–0,001 ГПа и температурах 360–180°C. В этих условиях осаждение самородного железа при кристаллизации самородной меди отображает наиболее восстановительные условия медееотложения при метастабільности воды.



The paper provides results on mineralogical and geochemical investigations, and thermodynamic recalculations of formation of native copper ore assemblages in the Neoproterozoic traps of the Volhyn Province (North-Western Ukraine). The parts enriched in Ag, Au and Rh have been predicted in the ore bodies and can be considered as the most interesting for prospecting of economic ores. Ag and Rh directly correlate with Cu content. This correlation is a reflection of genetic connections between accumulation of these metals and can be useful to calculate the metal reserves in the ore fields. Also the ore bodies contain increased content of Pd (1,3 ppm in average). The interpretations of some thermodynamic forming conditions of prehnite-pumpellyite Cu-bearing paragenesis, native copper – native iron paragenesis, as well as of some variations in interrelations and mutual replacements of minerals in the system Cu-Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> at 300°C and 0,3 GPa, have been done. Native copper precipitation during prehnite, laumontite and wairakite crystallization could occur at 0,6–0,001 GPa and 360–180°C. At this conditions, native iron precipitation during crystallization of native copper is a reflection of the most reduced ore-forming environment in metastable water.