

Меденосность и алмазосность северной части Волыно-Подольской плиты

© О. В. Усенко, 2011

Институт геофизики НАН Украины, Киев, Украина

Поступила 25 сентября 2009 г.

Представлено членом редколлегии В. В. Горгуенко

Визначено хімічні параметри, за яких можливе формування рудопроявів самородної міді Волино-Подільської плити (ВПП). Показано, що умови, сприятливі для формування магматичної міді, реалізовані в процесі диференціації та кристалізації розплавів, які сформували товщу толейтових базальтів венду. Накопичення аутометасоматичної міді пов'язане з розчинами-розплавами, збагаченими на кремнезем, калій та залізо. Подібні розплави формувались на кінцевих стадіях диференціації розплавів, з яких утворились ратненські базальти. Зіставлення фізико-хімічних параметрів формування мідних рудопроявів парагідротермального етапу та умов диференціювання розплавів Прип'ятського прогину в девоні дає змогу припускати, що відкладення міді відбувалося синхронно з нагромадженням вулканогенно-осадовою товщі прогину. В мантії ВПП представлені алмазовмісні парагенезиси, утворені 2,0—1,75 млрд років тому. В процесі активізації плити 0,5—0,6 млрд років тому на глибинах 150—200 км шар плавлення був відсутній. Тому можна припускати високу перспективність території (північна частина західного схилу Українського щита — Прип'ятський вал — північна частина ВПП) для пошуків корінних родовищ алмазу.

Estimation of chemical parameters of the medium has been done, under which ore manifestations of native copper of the Volyno-Podolian plate (VPP) could be formed. It has been shown that conditions favorable for magmatic copper formation were realized during differentiation and crystallization of melts of Vendian toleyite basalts. Accumulation of autometasomatic copper is related to solutions-melts enriched by silica, potassium, iron. Similar melts were formed during the final stages of melts differentiation, which form the ratna basalts. Comparison of physical-chemical parameters of formation of copper manifestations of para-hydrothermal stage and conditions of differentiation of the Prypiat Depression (PD) melts in the Devonian allows to make a suggestion that copper accumulation occurred synchronically with formation of volcano-genic-sedimentary strata of the Prypiat depression. Diamond-bearing parageneses, which were formed 2,0—1,75 Ga ago are represented in the mantle of VPP. During the process of VPP activation 0,5—0,6 Ga ago at the depth of 150—200 km the layer of melting was absent. Therefore we can speak about high promising territory (northern part of the western slope of the Ukrainian Shield — the Prypiat swell (PS) the northern part of VPP) for the search of indigenous deposits.

Введение. Руды представляют собой горные породы, при образовании которых естественные процессы сегрегации элементов были настолько интенсивны, что привели к возникновению повышенных концентраций полезных металлов. Условия, при которых происходит накопление металла в магматическом расплаве и гидротермальном растворе, определяются его химическими особенностями.

Для нахождения мест локализации рудопроявлений самородной меди предлагается установить:

- 1) последовательность процессов, *PT*-условия и химические параметры среды, которые обусловят накопление и восстановление меди;
- 2) условия накопления меди в магматических, гистеромагматических и парагидротермальных рудопоявлениях Волыно-Подольской плиты (ВПП);

3) время появления расплавов, дифференциация которых могла привести к образованию каждого типа рудопроявлений.

Решение этих задач позволит определить момент в геологической истории региона, когда эти процессы могли быть реализованы, и выявить тектонические структуры, в которых наиболее вероятно размещение рудопроявлений самородной меди.

ВПП также считается одним из наиболее перспективных регионов для поиска алмазов [Геотектоника ..., 1990; Цымбал, 2003 и др.]. Поскольку алмазы являются ксеногенными образованиями, вынесенными кимберлитовыми расплавами с глубины более 150 км на поверхность, необходимо установить наличие в мантии региона алмазоносных парагенезисов и вероятность сохранности алмазов на момент кимберлитового магматизма.

Условия, необходимые для образования месторождений самородной меди. Согласно представлениям, обоснованным в работе [Усенко, 2008], концентрация полезных компонентов в месторождениях, связанных с магматическим и гидротермальным процессами, в значительной мере определяется физико-химическими взаимодействиями в астеносфере. Важными являются следующие факторы.

1. Состав флюидов, сопровождающих начальное плавление в глубинной астеносфере, а также повышение степени плавления после перемещения частично расплавленного вещества в новые *PT*-условия. Флюид выступает в качестве растворителя и таким образом обуславливает состав компонентов, экстрагируемых из лерцолита мантии в расплав.

2. Расположение кровли астеносферы, определяющее давление и температуру, при которых осуществляются физико-химические взаимодействия. Состав флюида, направление химических реакций, состав плавящихся и кристаллизующихся минералов, возможность ликвации зависят от *PT*-условий при одинаковом наборе компонентов.

3. Наличие в расплаве и растворенном в нем флюиде комплексообразователей, отвечающих за подвижность компонента при данных *P* и *T*, окислительно-восстановительном потенциале (фугитивности O_2 (H_2O), CO_2) и кислотности-щелочности среды.

4. Физико-химические взаимодействия на кровле астеносферы, приводящие к увеличению концентрации полезного компонента в фазе (силикатном расплаве, отделяющемся от него флюиде, ликвационных обособлениях "внут-

ри" силикатного расплава и т. д.) и определяющие минеральную форму его нахождения в месторождении. К ним относятся: кристаллизационная дифференциация, отведение магм (эксгаляций) к поверхности, разделение на фазы, окислительно-восстановительные реакции и т. д.

5. Возможность вынесения самого компонента расплавом (флюидом) данного состава к поверхности и осаждения (накопления), вызванного чаще падением температуры, реже геохимическими, биохимическими, механическими и другими барьерами.

Экстракция меди в расплав происходит при участии щелочно-хлоридных флюидов в процессе плавления — растворения (при повышении степени плавления) лерцолита мантии. Необходима активность хлора как главного комплексообразователя при умеренной активности кислорода. При повышении фугитивности кислорода происходит преимущественная экстракция и окисление железа непосредственно кислородом (например, в зеленокаменных структурах Среднеприднепровского блока УЩ). При умеренной активности кислорода также подвижны калий и титан.

Перенос меди во всех случаях возможен в среде, близкой к нейтральной. Осуществляется в ассоциации с железом, серебром, золотом в составе хлоридных соединений; золотом, платиной, палладием — в составе соединений азота.

В условиях мантии медь подвижна в виде сульфидных комплексных соединений в присутствии умеренно окисленных водных хлоридно-калиевых флюидов, обогащенных FeO , TiO_2 , сульфидами железа. В ксенолитах литосферной мантии как кратонов, так и активизированных областей, широко распространены метасоматические ассоциации, образованные из подобных расплавов-растворов, фазовое состояние которых определяется *P*, *T*, составом. В мантии подобные флюиды формируют метасоматические ассоциации, обогащенные флогопитом, джерфишеритом (сульфид железа и меди, содержащий хлор), К-амфиболом. Они описаны в ксенолитах кимберлитовой трубки Удачная [Соловьева и др., 1994], а также в ксенолитах, вынесенных кайнозойскими калиевыми базальтами вулкана Шварын-Царам (Монголия) [Коваленко и др., 1986].

Как правило, месторождения меди связаны с известково-щелочными и толеитовыми сериями. Щелочность расплава должна быть изначально невысокой либо понижаться в процессе дифференциации.

В большей части месторождений медь отлагается из гидротермальных растворов в форме сульфида. Ювенильные сера и медь медно-порфириновых месторождений Аризоны отлагались из гидротерм. Первичная магма выделяла флюиды, обладающие соленостью выше ~ 5 мас % Cl^- . Изучение минералов-узников (галита и сильвина) в газовой-жидких включениях показало, что полученный авторами [Титли, Бин, 1984] концентрационный тренд мог образоваться при осаждении и отделении галита от первичных высокотемпературных магматических флюидов высокой солености. Такая эволюция должна была привести к уменьшению солености и повышению отношения KCl/NaCl во флюидах с низкими температурами гомогенизации. Изотопный состав водорода и кислорода соответствует смеси глубинных и поверхностных флюидов. Перенос меди и железа осуществляется в виде хлоридных комплексов, т. е. в водном флюиде, отделяющемся от расплава астеносферы (20 км) должны быть высокие концентрации K, Na и Cl.

В работе [Борисенко и др., 2006] изучены флюидные и расплавные включения в минералах магматических пород и связанных с ними рудно-метасоматических образований. Установлены фазовое состояние и состав флюидов, контролирующих состав и концентрации рудных компонентов. Сопоставление с составом магматических и гидротермальных образований ВПП, позволяет предполагать, что отложение самородной меди на парагидротермальном этапе происходило из окисленных гетерофазных флюидов, состоящих из высококонцентрированного раствора или расплава-рассола и парогазовой фазы. Водно-солевая фаза подобного флюида имеет хлоридно-сульфатный состав и высокие концентрации солевых компонентов (40—70 мас %). Среди солевых компонентов в водно-солевой фазе преобладают хлориды Na, K, Fe, Mn, Ca, сульфаты Ca и Na, сульфиды, а состав газов представлен $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{H}_2\text{S}$. Окислительно-восстановительный потенциал таких растворов (расплавов-рассолов) соответствует сульфид-сульфатному равновесию, о чем свидетельствует присутствие во включениях сульфидов и сульфатов, гематита, хлоридов двух- и трехвалентного железа. Газовая фаза содержит 5—7 мас % солевых компонентов, в составе газов преобладают $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{H}_2\text{S}$.

Таким образом, главными параметрами, отвечающими за окислительно-восстановитель-

ный потенциал и кислотность-щелочность при формировании месторождений самородной меди на ВПП, будут мольные концентрации хлора и щелочей, воды, а также Ca и CO_2 , обеспечивающие условия, соответствующие сульфид-сульфатному равновесию.

Рудопроявления самородной меди Волыно-Подольской плиты детально описаны во многих работах [Борисенко и др., 2006; Гурский и др., 2005 и др.]. Стратиформные многокилометровые залежи приурочены к нижним частям базальтовых потоков заболотьевской, бабинской и ратненской свит. Вблизи крутопадающих разломов распространены штоки вкрапленной и прожилково-вкрапленной минерализации, а также кварцевые прожилки с самородной медью. Наиболее богатые залежи, в которых медь представлена самородками, находятся в основании ратненской свиты.

На гистеромагматическом этапе самородная медь образует редкие вкрапления в основной массе свежих базальтов и в долеритах. Затем следует этап "автометасоматоза", который начинается палагонитизацией. Потоки базальтов, покровы туфов, туфолов и туфобрекчий под действием нагретых подземных вод и газов подвергаются наложенным изменениям. На следующем, парагидротермальном, этапе происходит отложение эпигенетических минералов в пустотах и трещинах из растворов, отделяющихся от предполагаемой интрузии основного состава.

Минералообразование в период автометасоматоза происходит при падении температуры до 50—100 °C (образуется палагонит, гизингермит, опал). На парагидротермальном этапе температура повышается до 335 °C (образуется кварц, вайрацит). Отложение самородной меди и хлорита максимально при смене палагонитизации окварцованием от 100 до 250 °C [Деревська та ін., 2006]. Минерализующие растворы содержат "магматическую" или "метаморфическую" воду, а изотопный состав углерода CO_2 соответствует таковому для вулканических областей [Шумлянський та ін., 2006 а].

Химические параметры среды при формировании рудопроявлений самородной меди ВПП. Рассмотрим условия, при которых самородная медь устойчива в водном растворе, содержащем железо и серу. Сопоставим их с кислотностью-щелочностью и окислительно-восстановительными условиями, установленными при изучении условий дифференциации магматических пород ВПП [Усенко,

2010]. Аналогия поведения силикатного расплава в *PT*-условиях мантии и водного раствора в *PT*-условиях поверхности рассмотрена в работе [Усенко, 2008]. Ее использование позволяет в первом приближении определить набор активных компонентов в расплавах и флюидах, обеспечивающих условия, при которых будет происходить накопление меди (в форме Cu^0) в силикатном расплаве (на гистеромагматическом этапе), в расплаве, обогащенном флюидом (на этапе автотемасоматоза), в гидротемальном флюиде, содержащем силикатную фазу (на парагидротермальном этапе).

Для формирования месторождений самородной меди необходимо: 1) выпадение меди из состава хлоридного комплекса; 2) пассивность сульфидной серы (сера в форме сульфата); 3) восстановление меди.

Выпадение меди из хлоридного комплекса возможно в слабощелочной среде. Высвобождается хлор и происходит нейтрализация среды. Только в нейтральной среде возможно окисление серы до $(\text{SO}_4)^{2-}$. На ВПП на всех этапах образуются сульфаты. В магматических породах ВПП присутствует барит, в экзгаляционных Припятского прогиба (ПП) — ангидрит, галит и калиевые соли. Ассоциация галит, карналлит, ангидрит характерна и для пермских отложений Кальмиус-Торецкой и Бахмутской котловин, в которых присутствует самородная медь. Даже в слабокислой и слабощелочной средах сера присутствует в форме S^{2-} , а медь образует сульфиды [Мейер, Хемли, 1970]. Возможно, во всех случаях (на всех этапах) образования самородной меди на ВПП ключевым моментом является нейтрализация среды при смешении щелочных мантийных и поверхностных (коровых) водных флюидов. Как только появляется свободная медь, не связанная ни с хлором, ни с серой, происходит восстановление меди железом. Двухвалентное железо присутствует как в магматических расплавах, так и в растворах. Его окислительный потенциал выше, чем меди, поэтому ее восстановление осуществляется на всех этапах от магматического до гидротермального.

В гидротермальном процессе оно происходит при низкой активности S^{2-} ($\lg f_{\text{S}_2} = -18$) и повышенной O^{2-} ($\lg f_{\text{O}_2} = -33$). Сера находится в виде $(\text{SO}_4)^{2-}$ в среде, близкой к нейтральной ($\text{pH} = 7,8$). Параметры (при $T = 250^\circ\text{C}$, мольной концентрации серы в водном растворе 0,1 моль) установлены для рудной ассоциации (самородная медь, халькопирит, халько-

зин, гематит) и околорудных изменений (цеолиты, хлорит, щелочные полевые шпаты, карбонаты) на месторождениях Мичигана [Мейер, Хемли, 1970]. Чем меньше концентрация серы в растворе, тем больше площадь полей устойчивости самородной меди [Гаррелс, Крайст, 1968].

На ВПП медь находится в самородной форме в ассоциации с оксидами железа. Возможность такого сочетания рассмотрена для нормальных условий в [Гаррелс, Крайст, 1968] (рис. 1). В системе $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S} - \text{O} - \text{H}$ (медь — железо — вода — сера) поле устойчивости меди в форме сульфида значительно шире. В кислых и нейтральных условиях она может находиться в парагенезисе с сульфидами железа, в щелочных — с магнетитом. Устойчивость сульфидной меди в более широком диапазоне условий, чем самородной, объясняет ее более широкое распространение в месторождениях. Для реализации ассоциации $\text{Cu} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (самородная медь — гематит) необходим более высокий окислительный потенциал среды, что возможно при отсутствии влияния CO_2 на расплав астеносферы, когда "избыточный" кислород тратится на окисление углерода. Ассоциация $\text{Cu} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ устойчива при окислительном потенциале выше нижней границы поля устойчивости воды при значительных колебаниях щелочности (pH от 7 до 14)¹. В природных силикатных расплавах сопряжение высокой щелочности и высокого окислительного потенциала не реализуется. Повышение окислительного потенциала может быть вызвано только участием воды (возможно поверхностной) с растворенными в ней NaCl и KCl (щелочи и хлор экстрагируются из расплава) в образовании расплава-раствора. Поэтому рассматриваемый парагенезис может быть реализован в расплаве (растворе) повышенной, но не высокой щелочности (соответствующей $\text{pH} = 7 + 9$ водного раствора), что и происходит в магматических породах ВПП. Железо в трехвалентной форме не обязательно формирует гематит, оно может замещать глинозем в составе плагиоклаза, что характерно для базальтов ратненской свиты [Шумлянський, Деревська, 2006]. В гидротермальных от-

¹ Повышение температуры смещает поля устойчивости в сторону более кислых растворов, а гидротермальный раствор содержит и другие компоненты, в частности кремнезем. Называемые значения pH и E_h нельзя буквально переносить на параметры рудообразующих расплавов либо растворов.

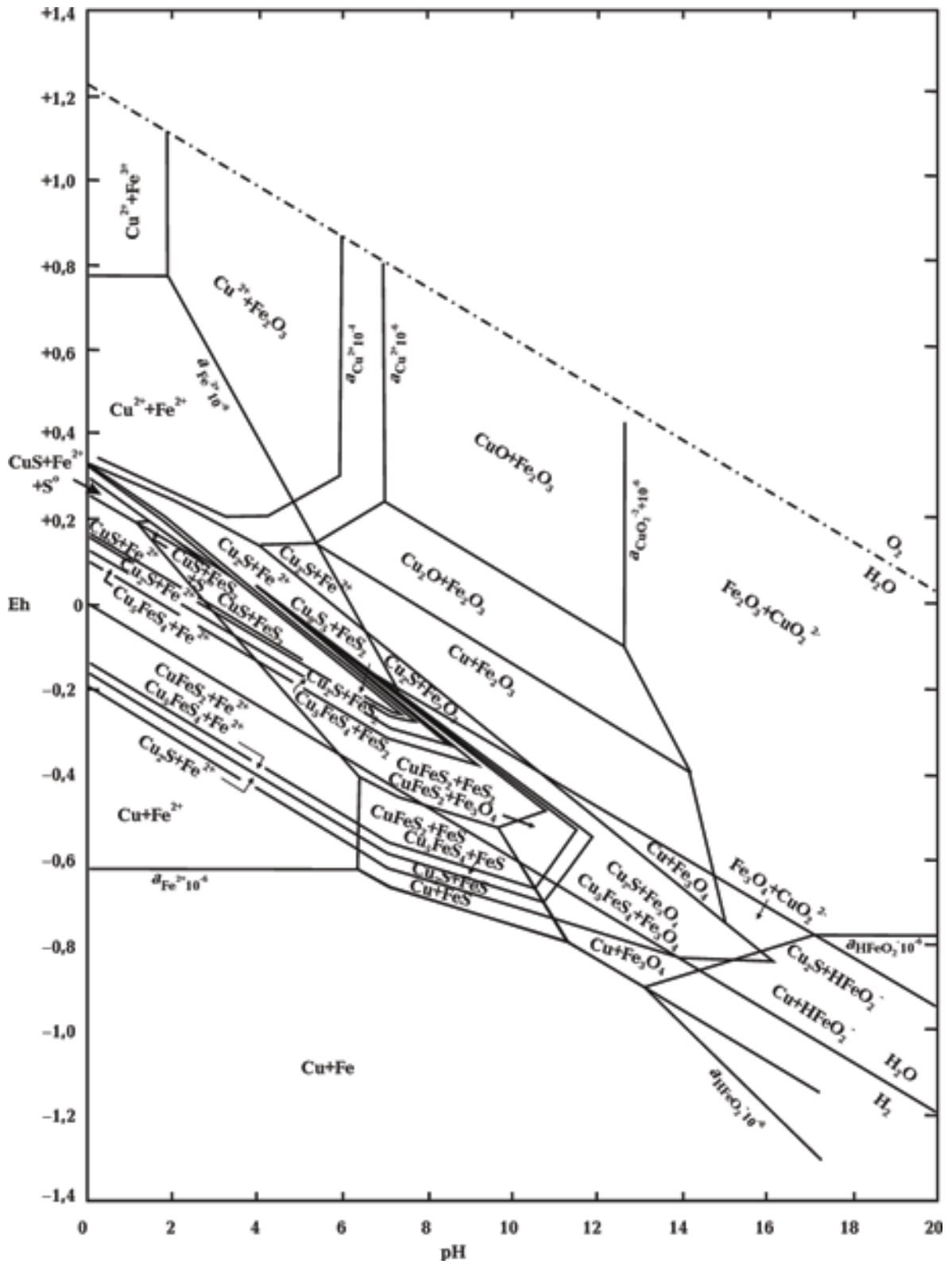


Рис. 1. Система Cu — Fe — S — O — H (медь — железо — вода — сера) при 25 °С и 1 атм общего давления. Сумма растворенной серы 10⁻⁴ моль/л [Гаррелс, Крайт, 1968].

ложениях по мере подъема к поверхности и падения температуры раствора щелочность будет падать, а окислительный потенциал возрастать. Соответственно, ближе к поверхности вероятна смена ассоциаций $\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ (самородная медь + магнетит) $\rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (самородная медь + гематит) $\rightarrow \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (куприт + гематит).

Парагенезис $\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ (магнетит) реализуется при более низком окислительном потенциале и при более высокой щелочности (от $\text{pH} = 10$ для водного раствора), чем $\text{Cu} + \text{Fe}_2\text{O}_3$. В ассоциации с магнетитом концентрации меди в туфах бабинской свиты более высокие. Вероятно, при их формировании в глубинном источнике сказывается влияние не только водных с хлором, но и карбонатных (с фтором?) флюидов на процесс дифференциации, происходит разделение на фазы, в одной из которых присутствует магнетит, в другой — гематит. Для сохранения подвижности меди содержание фтора должно быть очень незначительным, а щелочность не очень высокая (нивелироваться присутствием водных щелочно-хлоридных флюидов). В реализации этих условий более проявлено влияние глубинных, преимущественно мантийных флюидов.

Два поля устойчивости ассоциации самородная медь — магнетит могут характеризовать два парагенезиса, обнаруженные в гидротермальных образованиях ВПП.

1. Поле, расположенное выше нижней границы поля устойчивости воды может характеризовать магнезиально-железисто-кремнеземистые расплавы-растворы, образующиеся при участии хлоридно-силикатно-водных флюидов. Например, вызывающие палагонитизацию в недифференцированных ультрабазитах и базальтах, а также обеспечивающие накопление железа и меди, калия и кремнезема в конечных дифференциатах (железистый тренд дифференциации). Сами жидкости слабощелочные. Существенно участие поверхностных окисленных флюидов.

2. В поле устойчивости H_2 вероятна активность кальций-карбонатных (с фтором?) более щелочных флюидов, сменяющихся хлоридно-натрий-калиевыми растворами гидротермального этапа. Образуют ассоциацию кальцит-цеолиты. Карбонатные флюиды должны были быть глубинными, вынесенными в кору вместе со щелочным расплавом. Формирующиеся в коре будут более окисленными, их может характеризовать поле, находящееся выше нижней границы устойчивости

воды. Этот тренд проявлен и в серо-зеленых туфах бабинской свиты [Усенко, 2010].

Время формирования рудопроявлений самородной меди ВПП. Сопоставим условия, необходимые для образования самородной меди, с условиями, существовавшими при формировании толеитовых и субщелочных базальтов ВПП на двух этапах активизации (500—600 млн лет назад) по работе [Усенко, 2010].

Начальный тренд дифференциации базальтов ВПП обусловлен участием воды и хлора. Происходит выпадение из расплава (кристаллизация) основных (кальциевых) плагиоклазов и авгита, что приводит к накоплению натрия — повышению щелочности. В водном флюиде, взаимодействующем с силикатно-глиноземистым расплавом, активность натрия становится выше активности хлора — откладывается альбит. Повышение щелочности обуславливает высвобождение железа и меди из состава хлоридного комплекса, что сопровождается нейтрализацией флюида. Сульфидная сера переходит в сульфатную. Медь восстанавливается железом. Избыток натрия отводится с водным флюидом к поверхности. Остаточный расплав содержит железо, кремнезем, щелочной хлоридно-калиевый водный флюид. В конечных дифференциатах базальтов ратненской свиты образуются микроклины, обогащенные железом пироксены [Шумлянський, Деревська, 2006]. Из остаточных растворов откладываются халцедон и медь.

Подобная последовательность отражается и в структурах базальтов. "Зональность медных вкраплений и их тесная ассоциация не только с ильменитом, но и с позднемагматическими минералами и вулканическим стеклом свидетельствует о начале выделения меди в самородном виде в магматическую стадию и продолжение на поздних стадиях кристаллизации базальтового расплава после образования порообразующих минералов. В не до конца "консолидированных" базальтах и долеритах водонасыщенная часть их порообразующего расплава оставалась какое-то время мобильной и при активном флюидном режиме могла образовывать скопления, а также выполнять дегазационные каналы. В застывших базальтах это проявляется в постепенном переходе от позднемагматических обособлений хлорфейта, анальцима, халцедона в интерстициях к "теневым" прожилкам и четко проявленным прожилкам этих минералов" [Кузьменкова и др., 2006, с. 173]. Отчетливо этот процесс отражен в изменении состава

пироксенов, ассоциирующих с кристаллами самородной меди [Шумлянський, Деревська, 2006].

Не вызывает сомнения привязка магматической меди к времени формирования базальтов. Однако время образования аутометасоматической и парагидротермальной меди на данном этапе исследований однозначно установить невозможно. Рассмотрим условия, необходимые для формирования этих проявлений самородной меди, и попытаемся обнаружить сходные среди присущих разным периодам магматизма ВПП.

Аутометасоматическая медь связана с окисленными расплавами, содержащими железо, калий, избыток кремнезема, воду. Подобные расплавы формировались на конечных стадиях дифференциации ратненских базальтов, а также туфов перкальской толщи [Цимбал та ін., 2003].

Перкальские туфы образуются из расплава, который по составу более соответствует глубинному метасоматизирующему флюиду, вызывающему изменения, более соответствующие описанным в ксенолитах кимберлитовой трубки Удачная [Соловьева и др., 1994], нежели результату плавления недеплетированной мантии. Подобный флюид-расплав может получиться при растворении лерцолита окисленным (водным) флюидом, содержащим хлор, при высоком давлении. Стекла перкальских туфов содержат до 21 мас % MgO. Экстракция магния в расплав даже при участии окисленного флюида начинается при $P > 3$ ГПа, когда количество окисленного флюида лимитировано концентрацией минералов со структурной водой. Поэтому окислительный потенциал вряд ли выше нижнего поля устойчивости воды, а условия от нейтральных до слабощелочных. При $pH \approx 7$ у нижней границы поля устойчивости воды формируются сульфиды. Окисленный надастносферный флюид в PT -условиях мантии обогащен калием, железом и медью, но медь находится в сульфидной форме. В метасоматизированных ксенолитах распространены джерфишериты [Соловьева и др., 1994]. Поэтому условия, существовавшие при образовании туфов перкальской толщи, неблагоприятны для восстановления меди. Возможно, на этом этапе происходит накопление меди в астеносфере. В сульфидной форме она кристаллизуется из остаточных флюидов и расплавов в коре и мантии (в интервале глубин 20—70 км). При отсутствии "качелей" натриевая щелочность —

нейтрализация — калиевая щелочность (или наоборот) нет условий для ее восстановления и "доставки" к поверхности. Это предположение, так как существование отдельного этапа активизации, на котором образованы туфы перкальской толщи, на имеющемся материале можно только предполагать. Поэтому более вероятно, что скопления аутометасоматической меди связаны с конечными дифференциациями базальтов ратненской свиты.

Парагидротермальная медь откладывается из щелочных растворов, содержащих карбонат. Для дифференциации базальтов ВПП подобные флюиды не характерны, поэтому отложение меди не могло происходить при формировании вендских толеитовых базальтов. Активизация, более поздняя, чем вендская, фиксируется на ВПП однозначно. Расчет тепловой модели показывает, что для функционирования гидротермальной ячейки необходимо наличие интрузивных тел, а для появления слоя плавления в коре (достижения температуры солидуса пород амфиболитовой фации) — существование астеносферы под корой [Гордиенко, 2007]. В работе [Деревська та ін., 2006] указано, что магма имеет основной состав, отложение меди происходит из щелочных растворов, содержащих карбонаты, а изотопный состав углерода CO_2 отвечает таковому для вулканических областей.

Карбонатные расплавы и флюиды участвуют в формировании палеозойских пород Припятского прогиба (ПП) и Припятского вала (ПВ), к которым пространственно тяготеет и большинство месторождений меди. В ПП в девоне формируются расплавы, дифференциация которых осуществляется на начальном этапе при участии карбонатно-кальциевых, а по мере контаминации веществом коры — хлоридных калиевых и натриевых водных растворов [Усенко, 2010]. Можно предполагать (но не утверждать), что формирование месторождений происходит синхронно образованию вулканогенно-осадочной толщи ПП.

Активизация ПП в девоне включает два этапа [Усенко, 2010]. Формирование недифференцированных расплавов происходит при участии щелочных карбонатных флюидов, мантийных по изотопному составу углерода. После вендского этапа развития в интервале глубин 50—70 км развиты метасоматические парагенезисы, содержащие сульфиды меди, апатит, флогопит. В состав этих минералов может входить хлор. Происходит экстракция меди (железа, калия, а также серы и хлора),

нейтрализация флюида. Далее образуется слой плавления в коре. Контаминация веществом коры не приводит к обогащению расплава кремнеземом вследствие ее повышенной основности [Усенко, 2010]. Расплавы разбавляются водой. По проницаемым зонам разломов происходит подъем основных магм, от которых отделяются слабощелочные и нейтральные кальций-натриевые бикарбонатно-хлоридно-сульфатные гидротермальные растворы. По мере нейтрализации и падения температуры щелочные расплавы с глиноземом сменяются нейтральными с кварцем. Опять происходит нейтрализация щелочных (но в данном случае карбонатно-натрий-кальциевых, а на втором этапе и калиевых) растворов. Для появления самородной меди важна "конкуренция" хлоридно-калиевых и карбонатно-натриевых (с кальцием) трендов дифференциации в глубинном очаге. На поверхности отлагаются эксгаляционные карбонаты, ангидрит и галит, на втором этапе — и калийные соли. Таким образом, на протяжении двух этапов натриевая щелочность сменяется калиевой, а в промежутке образуются нейтральные хлоридно-натрий-калиевые растворы, выносящие медь.

Медь откладывается не в ПП, где щелочность расплавов очень высокая, а на периферии области активизации, где расплавы и отделяющиеся от них растворы менее агрессивны.

Условия образования алмазов и перспективы алмазоносности ВПП. Образование алмазов, в отличие от других полезных ископаемых, не связано с процессом дифференциации расплава астеносферы. В подавляющем большинстве случаев алмазы выносятся из мантии в составе ксенолитов мантийных пород кимберлитовыми или лампроитовыми магмами. Таким образом, их образование может быть связано с кристаллизацией расплава астеносферы после предыдущих активизаций.

Ксенолиты, содержащие алмазы, могут быть вынесены расплавами, образованными ниже верхней границы алмаз-пироповой фации. Чем больше глубина очага расплава, тем больше мощность слоя, который может содержать алмаз при одинаковом температурном разрезе. Наиболее алмазоносны кимберлитовые трубки, расплав которых образован на глубине 220 км (Мир, Премьер, трубки кратона Слейв). Следовательно, чем больше MgO и меньше CaO и Al₂O₃ содержит кимберлитовый расплав, тем

больше глубина его формирования и тем больше вероятность присутствия алмазов.

Время подъема кимберлитового расплава строго лимитировано скоростью стгорания алмазов. Температуры формирования алмазоносных парагенезисов соответствуют минимальным платформенным: от 1000—1100 °C при $P = 5 \div 5,5$ ГПа, до 1300 °C при 7 ГПа. При плавлении мантийного лерцолита при $P > 5$ ГПа происходит окисление углерод-содержащих фаз. Даже незначительные повышения температуры вследствие мантийного метасоматоза, сопровождающего появление расплава астеносферы, приведут к исчезновению алмаза. Поэтому очаг кимберлитовой магмы должен находиться не менее чем на 10 км глубже зоны захвата ксенолитов или появиться непосредственно перед подъемом расплава. Тогда ореол флюидно-термального воздействия этого этапа магматизма отсутствует (как, например, в кимберлитовой трубке Мир) либо проявлен слабо (в трубке Удачная).

Кроме того, в мантии региона (на момент кимберлитобразования) должны присутствовать следующие парагенезисы, в которые может входить алмаз [Pearson et al., 2005].

1. Низкотемпературные лерцолиты (гарцбургиты) равномернозернистые магнезиальные. Около 40 % породы представлено магнезиальным оливином, количество ортопироксена колеблется в широких пределах. Возможны высокохромитые хромшпинелиды, субкальциевые гранаты и клинопироксены: хромдипсид и юриитовый хромдипсид.

2. Магнезиальные дуниты с малокальциевым высокохромистым пиропом, хромитом. Оливин содержит не более 8 % фаялитовой молекулы, примеси Ni, Cr. Присутствуют малокальциевый и высокохромистый пироп, черный хромит, изумрудный хромдиопсид, сульфиды.

Эти разновидности ксенолитов представляют перидотиты, обедненные базальтоидной компонентой. Парагенезисы с алмазом часто содержат гранат и клинопироксен, обогащенные Na.

3. Эклогиты, сложенные омфацитом (пироксеном, обогащенным натрием) и пироп-альмандиновым гранатом. В некоторых трубках (Ягерсфонтейн) встречены парагенезисы шпинель + гранат ± корунд. Доля корунда колеблется в широких пределах. Акцессорные в эклогитах представлены кианитом, ильменитом, рутилом, санидином, коэситом, сульфидами, графитом, алмазом.

Эклогиты классифицируются по структурам. В группе I ограниченный гранат помещен в омфацитовую матрицу. Характерны высокие содержания Cr, Ca, Fe, Mn в омфациците. Гранаты высоконатриевые (0,1 мас % Na₂O) и высокомагнезиальные. В группе II гранат и омфацицит-проникающие. Гранаты — менее натриевые (0,05 мас % Na₂O), в клинопироксенах больше K₂O. Чаше содержат алмазы, чем группа I.

4. Ильменит-гранатовые лерцолиты. Ильменит отличается высокими содержаниями MgO и Cr₂O₃. Все силикаты обогащены Fe, Ti. В оливине содержится примесь Ca и Al, в ортопироксене — Ca и Na.

Обогащение гранатов и клинопироксенов щелочами, а оливина кальцием свидетельствует о высокобарных условиях образования. Так, экспериментально установлено, что содержание K в клинопироксене резко возрастает при $P = 7$ ГПа [Tsuruta, Takahashi, 1998]. Все парагенезисы объединяет высокие содержания в минералах хрома и магния. В эклогитах и ильменит-гранатовых гипербазитах повышены содержания глинозема, титана, часто — марганца.

Катализаторы процесса нуклеации и роста алмазов — Fe, Cr, Co, Ti и Al [Haggerty, 1999]. Для первых двух разновидностей алмазных парагенезисов характерно обогащение Cr, Co, для третьей и четвертой — Fe, Ti и Al. Вероятно, решающим при восстановлении углерода является сопряженное изменение степени окисления элементов с переменной валентностью — Cr, Fe, Ti.

Представим процесс образования алмазов. Включения в природных алмазах представлены сульфидами, K-Na-Ca карбонатами, K-Na хлоридами, силикатами [Klein-BenDavid et al., 2004], содержат H₂O⁻ и CO₂ флюиды. В работе [Schrauder, Navon, 1994] показано, что содержание главных элементов в этих флюидах варьирует, но в случае двух составляющих, карбонатная обогащена CaO, FeO, MgO и P₂O₅, а водосодержащая фаза — SiO₂ и Al₂O₃. Флюиды часто обогащены K, содержат аргон и галогены. Предложен состав алмазообразующего раствора-рассола: (K, Na)₈(Ca, Fe, Mg)₄SiO(CO₃)₄Cl₁₀(OH)_{28–44}. Эти предположения подтверждены результатами экспериментов. "Благоприятные условия для алмазообразования возникают в умеренно-окисленной щелочной флюидной фазе, а также H₂O- и CO₂-содержащих щелочных карбонатных, карбонатно-силикатных и силикатных расплавах" [Пальянов и др., 2005, с. 1299]. Оче-

видно, что карбонатно-водные флюиды чаще связаны с расплавом, обогащенным некогерентными компонентами, из которого в мантии кристаллизуются эклогиты и ильменитовые гипербазиты. Расплав, в конечном итоге формирующий лерцолиты и дуниты, включает меньшее количество некогерентных и флюида, содержащего больше водной и меньше карбонатной составляющей. Флюиды, в том числе CO₂ (CO), накапливаются в самых низкотемпературных остаточных расплавах-рассолах. Их кристаллизация осуществляется при самых низких температурах.

Состав и степень окисленности мантийных флюидов изменяются в широких пределах. В работе [Усенко, 2008] было высказано и обосновано предположение, что высвобождение кислорода (образование окисленного флюида) происходит при плавлении, а восстановление остаточного окисленного флюида — при кристаллизации расплава астеносферы. Причиной первого является деполимеризация кремнекислородных тетраэдров (образование SiO₂) при плавлении лерцолита мантии. При кристаллизации остаточных расплавов образование кремнекислородных тетраэдров (SiO₄)²⁻, необходимых для формирования структуры силикатов (оливина), требует извлечения кислорода из флюида. Вода восстанавливается до водорода, который вследствие малого объема может накапливаться в пустотах каркаса кристаллической структуры формирующихся силикатов. Из CO₂ формируется метастабильный графит, алмаз в условиях алмаз-пироповой фации.

При кристаллизации расплава астеносферы формируются наложенные (метасоматические) парагенезисы "раннего этапа" со структурно уравновешенным флогопитом, а также клинопироксеном ± сульфидами ± апатитом ± ильменитом ± графитом [Соловьева и др., 1994]. Подобные парагенезисы описаны в ксенолитах, вынесенных вулканом Лашайн (Танзания) и названы метасоматитами первого этапа [Dawson, 2002]. Клинопироксен, формирующийся из остаточных расплавов, — зеленый хром-диопсид. В восстановительных условиях титан не входит в состав пироксена, образует собственные минералы — ильменит, рутил. Обособление титана и его оксидов в остаточных расплавах, содержащих карбонатно-водные флюиды, способствует нуклеации алмаза.

При образовании дунитов и лерцолитов в остаточных расплавах наблюдается сопряжен-

ная активность щелочей, кальция и хрома. Соединения хрома также являются катализаторами процесса нуклеации алмазов, поэтому корреляция поведения щелочных флюидов и хрома в восстановительной среде может способствовать его появлению. В окисленных надстеносферных флюидах хром никогда не присутствует в щелочных (обогащенных Na) расплавах астеносферы, графит окисляется, образуя CO, CO₂, вместе с ильменитом кристаллизуется черный титан-авгит. Парагенезисы "позднего этапа" образуются из окисленных флюидов-расплавов, отделяющихся с кровли астеносферы. Их воздействие приводит к сгоранию алмаза и графита, особенно в щелочной среде.

Таким образом, наличие в ксенолитах метасоматических изменений "раннего этапа" свидетельствует об условиях, благоприятных для образования алмазов, а широкое развитие метасоматических парагенезисов "позднего этапа" снижает вероятность их сохранности.

Возраст ксенолитов эклогитов трубки Робертс Виктор составляет $2,7 \pm 0,1$ млрд лет, Удачной — $2,9 \pm 0,4$ млрд лет, включения сульфидов в алмазах трубок Коффифонтейн, Кимберли и Орапа сформировались ~ 3 млрд лет назад. Такие же возрасты (от 2,5 до 3,2 млрд лет назад) наиболее часты для мантийных перидотитов, вынесенных на кратонах. Реже встречаются перидотиты возрастом от 1,6 до 2 млрд лет. Очень редки перидотиты возрастом 3,5 млрд лет (по данным Re-Os изотопии, приведено по работе [Pearson et al., 2005]). Возраст самих кимберлитов от 1,75 до 0,3 млн лет. Можно сделать вывод (предположить), что условия для кристаллизации алмазов наиболее благоприятны после удаления избытка базальтоидной составляющей и воды при образовании недеплетированной мантии приблизительно 2,8—1,75 млрд лет назад.

Тогда алмазоносность региона определяется:

- наличием кимберлитовых трубок (или даек лампроитов), расплавы которых образованы в *PT*-условиях алмаз-пирровой фации глубинности;
- наличием в кимберлитах ксенолитов, в состав которых может входить алмаз и/или ксенокристаллы алмазоносных парагенезисов;
- отсутствием слоя плавления в мантии между временем формирования алмазов и проявления кимберлитового магматизма на глубине от 200 км до верхней границы стабильности алмаза;

- отсутствием интенсивного влияния окисленных надстеносферных флюидов.

Сопряжение кимберлитового и толеитового магматизма, характерное для Сибирской платформы (СП) и фиксируемое на ВПП, в последнем случае не в пользу сохранности алмазов. Кимберлиты СП образованы в палеозое—мезозое, самые алмазоносные трубки — преимущественно девонские. Кимберлиты появляются раньше пермских и триасовых щелочных ультраосновных пород и толеитовых базальтов на СП и в примыкающих активных регионах. На ВПП образование вендско-кембрийских магматических пород предшествует предположительно девонскому [Цымбал, 2003] этапу кимберлитобразования. Однако ксенолиты и ксенокристаллы, обнаруженные в брекчиепроявлениях, не несут следов окисленного метасоматоза и характеризуют недеплетированную мантию, метасоматические процессы в которой связаны с восстановленными флюидами в процессе остывания после 2,1—1,75 млрд лет [Шумлянський та ін., 2006 б].

Согласно принятой модели развития региона [Усенко, 2010], глубины размещения астеносферы во время активизации в венде на ВПП 30—100 км. Нижняя астеносфера располагается на глубине 200—220 км. Сами расплавы базальтов дифференцированы практически без участия CO₂ — углерод (в виде графита, алмаза) в мантии мог сохраниться.

На Припятском валу (центральная часть) в Кухотской зоне разломов обнаружены обломки кимберлитов и их индикаторных минералов (все данные приведены по работам [Цымбал и др., 1983; Цымбал, 2003]).

Состав кимберлитовой брекчии Кухотсково-вольского проявления указывает на глубинные условия образования расплавов. В кимберлите-цементе зафиксированы относительно высокие содержания MgO (24,7—29,5 мас %) и CaO (8,8—12,5 мас %), низкие — Al₂O₃ (1,8—4,5 мас %). Кимберлиты подобного состава образуются в результате плавления лерцолита (в присутствии CO₂) при $P \geq 6,5$ ГПа [Gudfinnsson, Presnal, 2005]. Часть флогопитов и магнетиты кимберлитов Кухотсково-вольского проявления содержат повышенные концентрации MgO и Cr₂O₃. Это указывает на глубинные условия дифференциации первичного расплава. Низкие содержания K и Ti, значение индикаторных отношений Zr/Nb, La/Nb, Ce/Y позволяет сопоставлять кимберлиты ПВ с кимберлитами группы IA и алмазоносными кимберлитами Архангельской провинции.

В работе [Цымбал, 2003] описаны ксенолиты Перкальского проявления: 1) перидотит (лерцолит) с хромшпинелидами и апатитом, 2) перидотит ильменитовый (ильменит обогащен Cr_2O_3 (до 1,5 %) и MgO (8 %)), 3) ксенолит слюдита, сложенный флогопитом (до 70—75 %) и оливином, 4) эклогиты магнезиально-железистые и магнезиальные (пироксен замещен).

В магнезиально-железистых эклогитах гранат представлен алмадин-пиропом с grosсуляровым компонентом. Присутствует апатит. Рутил обогащен ниобием и цирконием. Магнезиальный эклогит содержит пироп-алмадинный гранат и ильменит Cr_2O_3 (< 0,1 %) и MgO (1,8—2,3 %), рутил (с ниобием и цирконием). Минеральный состав и структуры ксенолитов эклогитов во многом соответствуют структурам алмазоносных ксенолитов платформ (кратонов). Пиропы магнезиальных эклогитов по химическому составу близки к гранатам из ксенолитов алмазоносных магнезиальных эклогитов кимберлитов СП [Jacob et al., 1994]. Обе разновидности эклогитов содержат графит. Можно предположить, что подобные породы на больших глубинах могут содержать алмаз.

Значительно шире характеризуют состав мантии северной части ВПП ксеногенные пиропы, образованные в широком диапазоне *P-T*-условий. Пиропы дунитового и гарцбургитового типов и содержат от 10 до 30 мол % кноррингитового компонента. Высокохромистые и субкальциевые ксенокристаллы пиропов дунитового и гарцбургитового типа, образованные в условиях алмаз-пироповой фации Кухотсковольского и Серховского проявлений по составу соответствуют пиропам алмазоносной ассоциации. Температура кристаллизации 1070—1180 °С.

Пиропы лерцолитового типа образованы при температуре от 790 до 1180 °С.

Также присутствуют пиропы ильменитовых, порфиридных и полнокристаллических лерцолитов. Они также характеризуют широкий спектр условий кристаллизации. В пироплах ильменитовых лерцолитов повышено содержание железа, а также — MgO , Cr_2O_3 и CaO . Можно утверждать, что они образованы из щелочного расплава в восстановительных условиях.

Распределение РЗЭ характеризуется минимумом в области легких лантаноидов. Могут представлять ильменитовые лерцолиты, содержащие алмазы. Температура образования 1350 °С.

На ВПП представлены пиропы с двумя минимумами распределения РЗЭ — в области легких и тяжелых лантаноидов. Они аналогичны пиропам из ксенолитов кимберлитов трубок Удачная, Робертс Виктор [Stachel et al., 1998]. В последней подобное распределение характеризует включения гранатов в алмазах. Распределение РЗЭ в пироплах верлитового типа, пикроильменитсодержащих лерцолитов, полнокристаллических лерцолитов соответствует распределению РЗЭ в гранатах Архангельской провинции.

В работе [Цымбал, 2003] описаны ксенокристаллы пикроильменитов из ильменит-пироповых перидотитов, содержащие Al_2O_3 , с повышенным количеством гематитового компонента и Cr_2O_3 и отмечено сходство распределения элементов-примесей в ильменитах ПВ и кимберлитовых трубках Южной Африки.

Ксенолиты и ксенокристаллы ПВ демонстрируют недеплетированную мантию платформенного региона. Состав ксеногенных минералов близок к минералам алмазоносных парагенезисов Южной Африки и СП. Не представлены ксенолиты и ксенокристаллы, испытавшие наложенные метасоматические изменения так называемого "позднего этапа", развитые, например, в девонских кимберлитоподобных породах в зоне Южно-Донбасского разлома.

В работе [Цымбал, 2003] указано, что образование пиропов дунитового и гарцбургитового типов происходило при *P* от 3 до 5,5 ГПа (100—170 км), лерцолитового — при *P* < 3 ГПа. Приведенные температуры характерны для глубин более 150 км при минимальном распределении температуры, характерном для платформы [Гордиенко, 2007]. Необходимы более точные определения *T* и независимые — *P*. Мощность литосферы в пределах центральной части ПВ, оцененная С. Н. Цымбалом по методу В. Л. Гриффина, составляет 200 км.

Совокупность характеристик как самих кимберлитов, так и вынесенных ими ксенокристаллов позволяет говорить о перспективности территории. Однако район возможного расположения девонских погребенных трубок на ВПП ограничен (рис. 2) фрагментом западной части региона.

Как утверждается в работе [Третьяченко, 2008] для, вероятно, синхронных украинским кимберлитов Зимнего берега Белого моря (Архангельская провинция) наиболее древние осадки, перекрывающие трубки, имеют верхневизейский возраст.

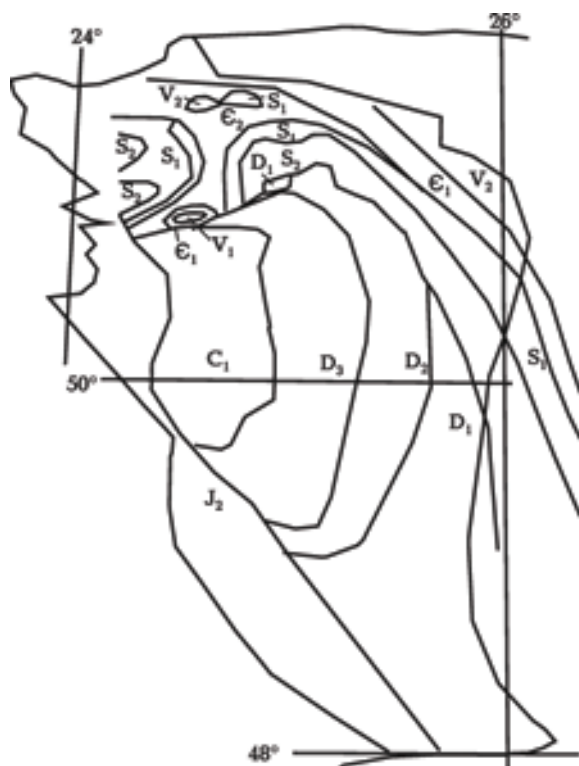


Рис. 2. Схема размещения домеловых пород чехла ВПП.

Сисок литературы

- Борисенко А. С., Боровиков А. А., Житова Л. М., Павлова Г. Г. Состав магматогенных флюидов, факторы их геохимической специализации и металлоносности // Геология и геофизика. — 2006. — 47, № 12. — С. 1308—1325.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. — Москва: Мир, 1968. — 368 с.
- Геотектоника Вольно-Подоліи / Ред. И. И. Чебаненко. — Киев: Наук. думка, 1990. — 244 с.
- Гордиенко В. В. Адвекционно-полиморфная гипотеза процессов в тектоносфере. — Киев: Корвін Пресс, 2007. — 172 с.
- Гурский Д. С., Есипчук К. Е., Калинин В. И., Кулиш Е. А., Нечаев С. В., Третьяков Ю. И., Шумлянський В. А. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Металлические ископаемые. Т. 1. — Киев; Львов: Центр Европы, 2005. — 785 с.
- Деревська К. І., Безугла М. В., Рагзівіл В. Я., Александров О. Л. Температурний режим формування мідної мінералізації трапах Волині // Мідь Волині. — Київ: Логос, 2006. — С. 142—149.
- Коваленко В. И., Соловова И. П., Наумов В. Б., Рябчиков И. Д., Ионов Д. А., Цепин А. И. Мантійное минералообразование с участием углекислотно-сульфидно-силикатного флюида // Геохимия. — 1986. — № 3. — С. 289—303.
- Кузьменкова О. Ф., Веретенников Н. В., Носова А. А., Котляров В. А. Медная минерализация в вулканогенной толще венда Беларуси // Мідь Волині. — Київ: Логос, 2006. — С. 171—178.
- Мейер Ч., Хемли Д. Околорудные изменения вмещающих пород // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. — Москва: Мир, 1970. — С. 148—211.

Выводы. Возможность образования самородной меди на ВПП связана с реализацией на протяжении нескольких этапов двух активизаций колебания окислительно-восстановительных условий возле нижней границы поля устойчивости воды, а кислотности-щелочности среды — от нейтральной до слабощелочной. Эта тенденция проявлена как в изменениях состава вулканогенных пород в разрезе, так и в последовательном изменении состава минералов базальтов ратненской свиты. Парагидротермальные скопления меди образованы в процессе более поздней активизации.

В мантии ВПП представлены алмазонасные парагенезисы, образованные 2,0—1,75 млрд лет назад. В процессе активизации ВПП 0,5—0,6 млрд лет назад на глубине 150—200 км слой плавления отсутствовал. Это могло обусловить сохранность алмазов. Поэтому можно говорить о высокой перспективности территории (северная часть западного склона Украинского щита — ПВ — северная часть ВПП) для поисков коренных месторождений алмазов. На ПВ известны обломки кимберлитовой брекчии, на ВПП кимберлитовые трубки могут быть погребены под слоем осадков, поэтому необходим их поиск.

- Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика. — 2005. — № 12. — С. 1290—1303.
- Соловьева Л.В., Владимирова Б.М., Днепровская Л.В., Масловская М.Н., Брандт С.Б. Кимберлиты и кимберлитоподобные породы: вещество верхней мантии под древними платформами. — Новосибирск: Наука, 1994. — 256 с.
- Титли С.Р., Бин Р.Э. Медно-порфировые месторождения // Генезис рудных месторождений. Т. 1. — Москва: Мир, 1984. — С. 245—333.
- Третьяченко В.В. Минерагеническое районирование кимберлитовой области Юго-Восточного Беломорья: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. — Москва, 2008. — 28 с.
- Усенко О.В. Глубинное развитие Припятского прогиба в девоне // Доп. НАН України. — 2010. — № 3. — С. 137—141.
- Усенко О.В. Глубинные процессы и магматизм Волино-Подольской плиты // Геофиз. журн. — 2010. — 32, № 3. — С. 66—77.
- Усенко О.В. Глубинные процессы образования расплавов в тектоносфере: Автореф. дис. ... д-ра геол. наук / НАН Украины. Ин-т геофизики им. С.И. Субботина. — Киев, 2008. — 41 с.
- Цымбал С.Н. Кимберлиты центральной части Припятского вала // Минерал. журн. — 2003. — № 5/6. — С. 40—56.
- Цымбал С.Н., Вуйко В.И., Иванов И.Н., Металиги С.В. Гранаты глубинных минеральных ассоциаций центральной части Припятского вала // Минерал. журн. — 1983. — № 2. — С. 67—78.
- Цимбал Ю.С., Квасниця В.М., Цимбал С.М., Тараско І.В. Незвичайні хромшпінеліди із туфів волинської серії нижнього венду північної частини Волино-Подільської плити // Минерал. журн. — 2003. — № 5/6. — С. 130—140.
- Шумлянський В.О., Деревська К.І., Нагальова Н.Б., Шумлянський Л.В., Москаленко О.І. Генетичні особливості самороднодіної мінералізації в базальтових туфах Волинської серії венду // Мідь Волині. — Київ: Логос, 2006а. — С. 142—149.
- Шумлянський Л.В., Ангреассон П., Мельничук В.Г., Деревська К.І. Вік формування базальтів Волинської трапової формації за попередніми результатами дослідження цирконів іон-іонним мікрозондовим методом // Мідь Волині. — Київ: Логос, 2006б. — С. 105—115.
- Шумлянський Л.В., Деревська К.І. Особливості хімічного складу основних породотвірних мінералів базальтів і долеритів вендських трапів Волині // Мідь Волині. — Київ: Логос, 2006. — С. 90—104.
- Dawson J.B. Metasomatism and partial melting in upper-mantle peridotite xenoliths from the Lashaine volcano, Northern Tanzania // J. Petrol. — 2002. — 43. — P. 1749—1777.
- Gudfinnsson G.H., Presnal D.C. Continuous gradations among primary carbonatic, melilitic, basaltic, picritic, and komatiitic melts in equilibrium with garnet lherzolite at 3—8 GPa // J. Petrol. — 2005. — 46. — P. 1645—1659.
- Haggerty S.E. A diamond trilogy: superplumes, supercontinents, and supernovae // Science. — 1999. — 285. — P. 851—860.
- Jacob D., Jagoutz E., Lowry D., Matthey D., Kudrjavtseva G. Diamondiferous eclogites from Siberia: Remnants of Archean oceanic crust // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1994. — 58, № 23. — P. 5191—5207.
- Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. Melting fluid evolution — a tale of one diamond // Lithos. — 2004. — 77. — P. 243—254.
- Pearson D.G., Canil D., Shirey S.B. Mantle Samples Included in Volcanic Rocks: Xenoliths and Diamonds. The Mantle and Core. — Oxford: Elsevier Ltd., 2005. — P. 171—276.
- Schrauder M., Navon V. Hydrous and carbonatic mantle fluids in hydrous diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1994. — 58. — P. 761—771.
- Stachel T.K., Viljoen St., Brey G., Harris J.W. Metasomatic processes in lherzolitic and harzburgitic domains of diamondiferous lithospheric mantle: REE in garnets from xenoliths and inclusions in diamonds // Earth Planet. Sci. Lett. — 1998. — 159. — P. 1—12.
- Tsuruta K., Takahashi E. Melting study of an alkali basalt JB-1 up to 12,5 GPa: behavior of potassium in the deep mantle // Phys. Earth Planet. Int. — 1998. — 107. — P. 119—130.