

О. В. Усенко

## Условия образования месторождений самородной меди Волыно-Подольской плиты

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)

*Розглянуто фізико-хімічні умови, що необхідні для утворення самородної міді, та їх реалізацію в процесі формування толейтових базальтів Волыно-Подільської плити. Показано, що утворення парагідротермальних відкладів міді відбувалося на іншому етапі, ймовірно, девонському.*

**Условия, необходимые для образования эндогенных месторождений.** Концентрация полезных компонентов в месторождениях, связанных с магматическим и гидротермальным процессами, определяется физико-химическими взаимодействиями на кровле астеносферы [1]. Важными факторами являются:

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

2. Расположение кровли астеносферы, определяющее давление и температуру физико-химических взаимодействий, в том числе возможность фазовых переходов, направление химических реакций, состав активных компонентов и т. д.

3. Наличие в расплаве и растворенном в нем флюиде комплексообразователей, обуславливающих 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, начинающиеся на кровле астеносферы, приводящие к увеличению концентрации полезного компонента в фазе (силикатном расплаве, отделяющемся от него флюиде, ликвационных обособлениях “внутри” силикатного расплава и т. д.) и определяющие минеральную форму его нахождения в месторождении. К ним относятся: кристаллизационная дифференциация, отведение магм (эксталяций) к поверхности, разделение на фазы, окислительно-восстановительные реакции и т. д.

5. Возможность вынесения самого компонента в составе расплава (флюида, эксталяции) и осаждения (накопления), вызванного чаще падением температуры в поверхностных условиях, реже геохимическими, биохимическими, механическими и другими барьерами.

**Условия, необходимые для образования месторождений самородной меди.** Экстракция меди в расплав возможна 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, так как при повышении фугитивности кислорода происходит преимущественная экстракция и окисление железа непосредственно кислородом (например, в зеленокаменных структурах Приднепровского блока УЩ). При умеренной активности кислорода также подвижны калий и титан.

В условиях мантии медь подвижна в виде сульфидных комплексных соединений в присутствии умеренно окисленных водно-солевых флюидов. Среди солевых компонентов преобладают хлориды K, Na, Fe. В мантии подобные флюиды формируют метасоматические ассоциации, обогащенные флогопитом, джерфишеритом (сульфид железа и меди, содержащий хлор), K-амфиболом [2]. В составе подобных флюидов возможно перемещение меди в составе надастеносферных (отделяющихся с кровли астеносферы) жидкостях в пределах мантии, переотложение и накопление в ореолах флюидно-термального воздействия.

Таким образом, появление и дальнейшее передвижение меди в расплавах астеносферы и, в конечном итоге, формирования месторождений меди, будет определяться активностью серы и хлора, а форма нахождения (сульфидная или самородная) — устойчивостью металлической меди, которая обратно связана с устойчивостью сульфид-иона.

В формировании гидротермальных месторождений меди, участвуют гетерофазные флюиды, состоящие из высококонцентрированного раствора или расплава-рассола и парогазовой фазы. Водно-солевая фаза имеет хлоридно-сульфатный состав и высокие концентрации солевых компонентов (40–70% (мас.)). Подобные флюиды описаны в работе [3]. 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 (расплав-рассол) отвечает 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  $\text{CO}_2 > \text{N}_2 \gg \text{H}_2\text{S}$ .

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

**Месторождения самородной меди ВПП** детально описаны во многих работах [4, 5 и др.]. Стратиформные многокилометровые залежи приурочены к нижним частям базальтовых потоков заболотьевской, бабинской и ратненской свит. На гистеромагматическом этапе самородная медь образует редкие вкрапления в долеритах верхней толщи и в основной массе свежих базальтов обеих толщ. Затем следует этап “автометасоматоза”. Минералообразование происходит при падении температуры до 50–100 °С (образуется палагонит, гизингерит, опал). На следующем “парагидротермальном” этапе фиксируется повышение температуры до 335 °С (образуется кварц, вайрацит). Отложение самородной меди и хлорита максимально при смене палагонитизации окварцованием при температурах от 100 до 250 °С [5]. Минерализующие растворы содержат “магматическую” или “метаморфическую” воду, а изотопный состав углерода  $\text{CO}_2$  отвечает таковому для вулканических областей [5].

На ВПП медь находится в самородной форме в ассоциации с окислами железа. Для выяснения условий, при которых устойчива самородная медь и окислы железа воспользуемся аналогией поведения водных растворов в условиях поверхности и расплавов в *PT*-условиях мантии. Рассмотрим Eh и pH, обеспечивающие устойчивость самородной меди в водном растворе, содержащем железо и серу, при *PT*-условиях поверхности в системе Cu–Fe–S–O–H (медь-железо-вода-сера)<sup>1</sup> [6].

---

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

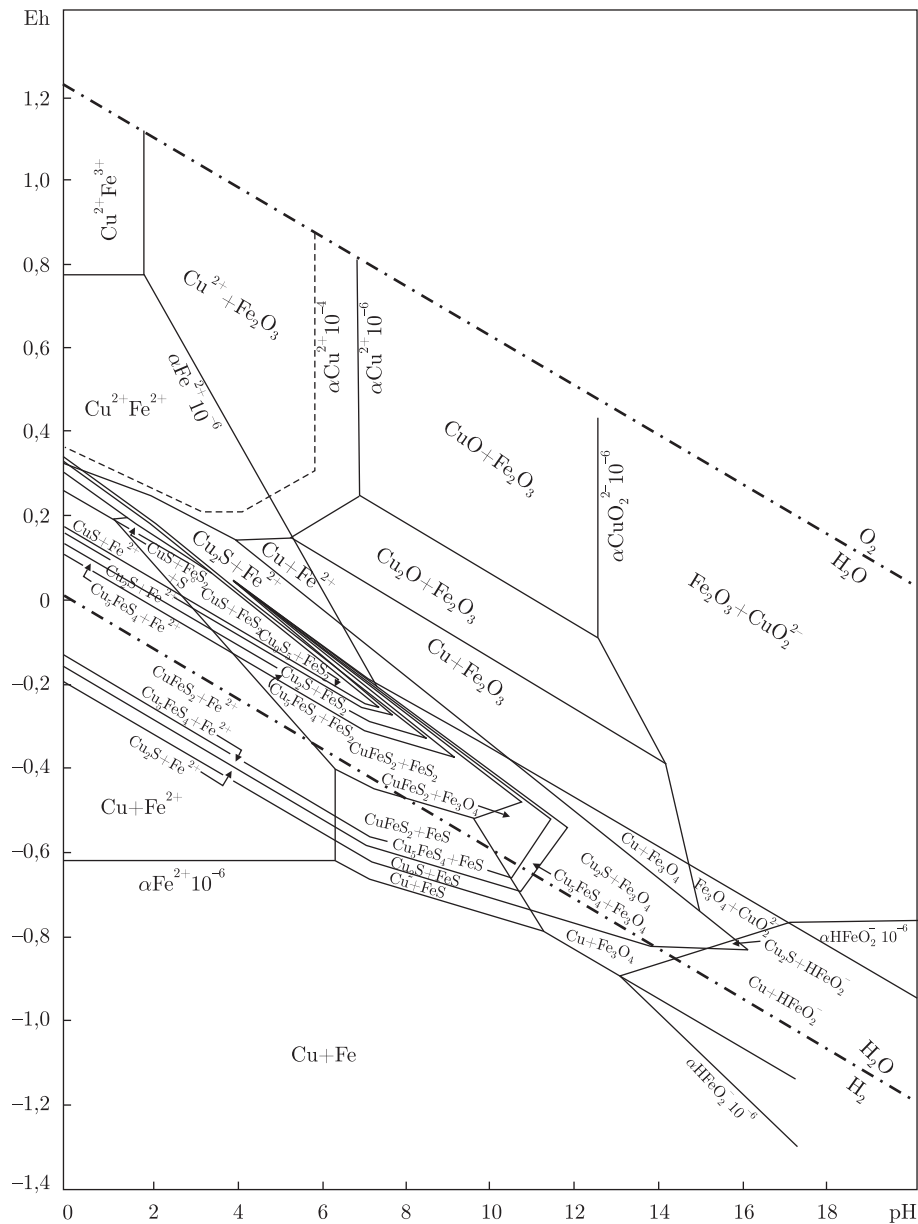


Рис. 1. Система Cu–Fe–S–O–H при 25 °С и 1 атм общего давления. Сумма растворенной серы  $10^{-4}$  моль/л [6]

Поле устойчивости меди в форме сульфида значительно шире поля устойчивости металлической меди. Для реализации ассоциации  $\text{Cu} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (самородная медь — гематит) необходим относительно высокий окислительный потенциал среды, что возможно при отсутствии влияния  $\text{CO}_2$  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 (рН от 7 до 14). В природных силикатных расплавах сопряжение высокой щелочности и высокого окислительного потенциала не реализуется. Повышение окислительного потен-

циала может быть вызвано только участием воды (метаморфической или поверхностной) с растворенными в ней NaCl и KCl (щелочи и хлор экстрагируются из расплава). Поэтому рассматриваемый парагенезис может быть реализован в расплаве (растворе) повышенной, но не высокой щелочности (соответствующей  $\text{pH} \sim 7\text{--}10$  водного раствора), что и происходит в толеитовых базальтах ВПП. В нейтральной среде трехвалентное железо также может замещать глинозем в составе плагиоклаза, что характерно для базальтов ратненской свиты [5].

В гидротермальной ячейке (непосредственно у поверхности) по мере подъема и падения температуры раствора, щелочность будет падать, а окислительный потенциал возрастать. Окисление гетерофазных флюидов от глубоких горизонтов к поверхности отмечено при изучении флюидных и расплавных включений в минералах гидротермальных месторождений [3]. 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). Очевидно влияние поверхностных вод при образовании этих парагенезисов.

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 [5]. 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 содержания фтора должны быть очень незначительны, а щелочность не очень высокая (нивелироваться присутствием водных щелочно-хлоридных флюидов). В реализации этих условий более проявлено влияние глубинных, преимущественно мантийных флюидов в образовании расплава-раствора.

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

1. Поле, расположенное выше нижней границы поля устойчивости воды может соответствовать магнезиально-железисто-кремнеземистым расплавам-растворам, образующимся при участии хлоридно-силикатно-водных флюидов. Например, вызывающих палагонитизацию в недифференцированных ультрабазитах и базальтах (ликвация), а также обеспечивающих накопление железа и меди, калия и кремнезема в конечных дифференциатах (железистый тренд дифференциации). Сами жидкости слабо щелочные, нейтральные. Сказывается участие поверхностных окисленных флюидов (воды, содержащейся в минералах коры).

2. В поле устойчивости  $\text{H}_2$  вероятна активность кальций-карбонатных (с фтором ?) более щелочных флюидов, сменяющихся хлоридно-натрий-калиевыми растворами гидротермального этапа. Образуют ассоциацию кальцит-цеолиты. Этот тренд также проявлен и в серо-зеленых туфах бабинской свиты [5]. Более щелочные условия (соответствующие образованию красных туфов с гематитом) не способствуют подвижности меди, поэтому ее содержания в силикатной фазе с большим количеством щелочей незначительны.

Рассмотрим последовательность физико-химических взаимодействий, приводящих к образованию магматической и гидротермальной меди на примере дифференциации базальтов ратненской толщи и образовании парагидротермальных скоплений меди.

В дифференциации расплавов, образующих ратненские базальты, сказывается участие воды и хлора, что приводит к образованию основных (кальциевых) плагиоклазов и авги-

та, накоплению натрия — повышению щелочности остаточного расплава (откадывается альбит). Активность натрия становится выше активности хлора и в водном флюиде, взаимодействующем с силикатно-глиноземистым расплавом. Это приводит к выпадению железа и меди из состава хлоридного комплекса. При этом высвобождается и хлор — происходит нейтрализация среды. Только в нейтральной среде возможно окисление серы до  $(\text{SO}_4)^{2-}$ . В ВПП на всех этапах образуются сульфаты. Даже в слабо кислой и слабо щелочной среде сера присутствует в форме  $\text{S}^{2-}$ , а медь образует сульфиды [7]. Затем медь восстанавливается 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. Избыток натрия отводится с водным флюидом к поверхности. Остаточный расплав содержит слабо щелочной хлоридно-калиевый водный флюид, обогащен железом, кремнеземом. Из остаточных расплавов-растворов образуются микроклины, пироксены обогащены железом. Из остаточных растворов откладываются халцедон и медь. Подобная последовательность отражается и в структурах базальтов [5]. Отчетливо этот процесс отражен в изменении состава пироксенов, ассоциирующих с кристаллами самородной меди, описанных в работе [5].

Таким образом, главными параметрами, отвечающими за окислительно-восстановительный потенциал и кислотность — щелочность при формировании месторождений самородной меди на ВПП, являются мольные концентрации хлора и щелочей, воды, а также Са и  $\text{CO}_2$ , обеспечивающие условия, соответствующие сульфид-сульфатному равновесию. Возможность образования самородной меди в магматических и гидротермальных породах связана с реализацией колебания окислительно-восстановительных условий возле нижней границы поля устойчивости воды, а кислотности-щелочности среды — от нейтральной до слабо щелочной в системе магматический расплав — флюид. Эта тенденция проявлена как в изменениях состава вулканогенных пород и туфов в разрезе (переслаивание известково-натриевых и калиевых туфов и базальтов), так и в последовательном изменении состава минералов базальтов ратненской свиты. Возможно, во всех случаях (на всех этапах) образования самородной меди на ВПП ключевым моментом является нейтрализация среды при смещении щелочных мантийных и поверхностных (коровых) водных флюидов.

Не вызывает сомнения привязка магматической меди ко времени формирования базальтов (500–600 млн лет назад). Активизация состояла из двух этапов, на каждом из которых кровля астеносферы располагалась на глубине  $\sim 35$  км.

Автометасоматическая медь связана с окисленными расплавами, содержащими железо, калий, избыток кремнезема, воду. Подобные расплавы формировались на конечных стадиях дифференциации ратненских базальтов, туфов перкальской толщи. 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. В Припятском прогибе в девоне формируются расплавы, дифференциация которых осуществляется при участии карбонатно-кальциевых на начальном этапе, а по мере контаминации веществом коры — хлоридных калиевых и натриевых водных растворов. Можно предполагать (но не утверждать), что формирование месторождений происходит в верхнем девоне, синхронно образованию вулканогенно-осадочной толщи Припятского прогиба.

1. 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.

2. Соловьева Л. В., Егоров К. Н., Маркова М. Е. и др. Мантийный метасоматизм и плавление в глубинных ксенолитах трубки Удачная, их возможная связь с алмазо- и кимберлитобразованием // Геология и геофизика. – 1997. – **38**, № 1. – С. 172–193.
3. Борисенко А. С., Боровиков А. А., Житова Л. М., Павлова Г. Г. Состав магматогенных флюидов, факторы их геохимической специализации и металлоносности // Там же. – 2006. – **47**, № 12. – С. 1308–1325.
4. Гурский Д. С., Есинчук 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.
5. Мідь Волині. Наук. праці Ін-ту фундамент. досліджень / Відп. ред. Л. В. Шумлянський. – Киев: Логос, 2006. – С. 6–22.
6. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. – Москва: Мир, 1968. – 368 с.
7. Мейер Ч., Хемли Д. Околорудные изменения вмещающих пород // Геохимия гидротерм. рудн. месторождений: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1970. – С. 148–211.

*Институт геофизики им. С. И. Субботина  
НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 13.08.2009*

**O. V. Usenko**

### **Conditions of the formation of a native copper mineralization of the Volhyn-Podolian plate**

*The physico-chemical conditions required for forming a native copper mineralization and their realization in the process of formation of flood basalts of the Volhyn-Podolian plate are considered. It is shown that the formation of a parahydrothermal copper mineralization occurred at a later stage of development.*