

Член-корреспондент НАН Украины А. Е. Лукин, В. Г. Мельничук

## О природных сплавах в меденосных нижневендских базальтах Волыни

*Среди дисперсных самородно-металлических частиц, которыми интенсивно заражены породы меденосной трапповой формации нижнего венда Волыни, установлены разнообразные природные сплавы, включая многокомпонентные. Определены их частицы со структурами твердофазного распада. Первичные ореолы дисперсных самородно-металлических частиц, большая часть которых принадлежит к природным сплавам, могут использоваться для поисков скрытого оруденения.*

На рубеже XX и XXI столетий кардинально меняются представления о закономерностях эндогенного рудообразования. Степень “нелинейности” металлогении (в понимании А. Д. Щеглова) резко возросла. Если раньше основная геодинамическая и флюидодинамическая активность связывалась с аномальной верхней мантией и астеносферой, то в свете современных геодинамических, геофизических, петрологических и геохимических данных на первый план в этом отношении выходит переходная зона между ядром и мантией — “нижняя астеносфера” по В. Е. Хаину [1, с. 823]. Она неразрывно связана с внешним жидким ядром и несопоставима с “верхней астеносферой” по энергетическому и геохимическому потенциалу. Появляется все больше данных, свидетельствующих об определяющей роли зарождающихся на границе ядра и мантии (слой D'') плюмов не только в магматических процессах (образование трапповых формаций — одно из наиболее ярких проявлений плюм-тектонического магматизма), но и в рудогенезе, а также нефтидогенезе, вплоть до связи с плюмами и их апофизами отдельных месторождений. Эта связь проявляется в существовании особых геофизических “меток” не только литосферы [2], но и глубинных геосфер [3]. Феномен гигантских рудных, углеводородных, битумных месторождений (с сопутствующими геохимическими, геотермическими и прочими геофизическими аномалиями) и проблемы энергетики эндогенного рудообразования, а также интенсивного нефтегазообразования получают наиболее приемлемое объяснение именно в свете современной плюмтектонической концепции. Особое значение имеют прямые признаки участия суперглубинных безводных поликомпонентных флюидов в указанных процессах, к которым, в частности, относятся дисперсные самородно-металлические частицы (ДСМЧ) [4, 5].

На протяжении последних 25 лет, в связи с резко возросшим аналитическим уровнем минералогических и геохимических исследований и, прежде всего, широким использованием высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, существенно увеличилось разнообразие природных самородно-металлических фаз, установленных в различных геологических объектах (горных породах, жилах, рудных телах, нефтегазоносных коллекторах и т. п.) в виде разных по размерам и химическому составу (от практически беспримесных металлов до природных сплавов, твердых растворов, интерметаллидов) включений. Оно, в свою очередь, отражает генетическое и физико-геохимическое разнообразие минералообразующих флюидов (от безводных поликомпонентных сверхсжатых газов до гидротерм и инфильтрационных вод), что имеет большое значение

для выяснения закономерностей рудообразования и совершенствования поисковых критериев.

Минерально-геохимическое разнообразие самородно-металлических фаз характерно также для нижневендских меденосных базальтов Волыни и, прежде всего, относится к самой самородной меди, доминирующей здесь, как и в знаменитых медных месторождениях в мезопротерозойских базальтах на оз. Верхнее (Северная Америка).

Самородная медь представлена различными формами кристаллизации [6, 7]: кристаллами-многогранниками (преимущественно ромбододекаэдрами и тетрагексаэдрами при второстепенной роли кубов и октаэдров), дендритами и разнообразными кристаллическими сростками, образующими рассеянно-вкрапленный, секреторно-мандельштейновый, желваково-самородковый, прожилковый и пластинчато-пленочный морфологические типы минерализации (оруденения) и их разнообразные комбинации. При этом в указанной последовательности морфотипов наблюдается повышение степени очистки самородной меди от примесей (Fe, Ag, Au, а также Zn, Cr, Ni, Sn, Pb и др.) Максимальные содержания примесей (Fe до 3,54%, Ag до 0,37%, Au до 0,03%) отмечены во вкрапленных кристаллах-многогранниках рассеянной самородной минерализации в базальтах. Практически беспримесная медь встречается в виде гипергенных пластинчато-пленочных образований на (гидро)оксидах железа (рис. 1). Что касается желваков (самородков), то они (при в целом низких содержаниях элементов и примесей) характеризуются гетерогенным характером их распределения, связанным с длительной “сборкой” при участии гидротермальных и гипергенных факторов в широком ( $\geq 335 \dots \leq 50$  °C) диапазоне палеотемператур [6–8]. О многофазности формирования медного оруденения на разных стадиях постмагматической литогеохимической эволюции траптовой формации свидетельствуют сопровождающие его разновозрастные минеральные ассоциации. Прежде всего, показателен состав акцессорных минералов меди, которые представлены сульфидами (в основном халькозином, реже ковеллином и халькопиритом), оксидами (куприт, тенорит), а также силикатами, сульфатами и фосфатами. Для вторично обогащенных медных руд характерен тот же минеральный парагенез (цеолиты, хлориты, пренит, пумпелиит, минералы SiO<sub>2</sub>, карбонаты), что и для упоминавшегося самого большого в мире месторождения самородной меди в базальтах формации Портедж Лейк Вулканик [9].

Широко распространено в меденосных траппах самородное железо, проявления которого также характеризуются большим диапазоном размеров (массы) минеральных индивидов, их морфотипическим разнообразием, широкими вариациями химического состава (начиная от практически беспримесного  $\alpha$ -Fe) и содержания различных элементов (Cu, Cr, Ni, Co, Mn, Ti, C, Si, возможно, Ca, Mg, PЗЭ и др.). Как и в самородной меди, его макровыделения связаны с постмагматическими процессами сегрегации и обогащения, хотя среди них возможно также присутствие ксенолитов из внешнего ядра [4].

Характеризуя в целом степень изученности закономерностей формирования медного оруденения нижневендских траппов Волыни, следует отметить, с одной стороны, достаточно высокий уровень изученности вклада различных постмагматических эпигенетических факторов в процессы перекристаллизации и агрегации самородной меди [6–8], а с другой — отсутствие четких представлений о первичных ее источниках и природе исходных ареалов аномально повышенных концентраций Cu (а также Ag, Au, Pd и других металлов), в пределах которых происходило многофазное рудообразование. Как уже отмечалось, помимо различных косвенных тектоногеохимических и геофизических данных, здесь особую ценность представляют результаты изучения ДСМЧ, в составе которых преобладают

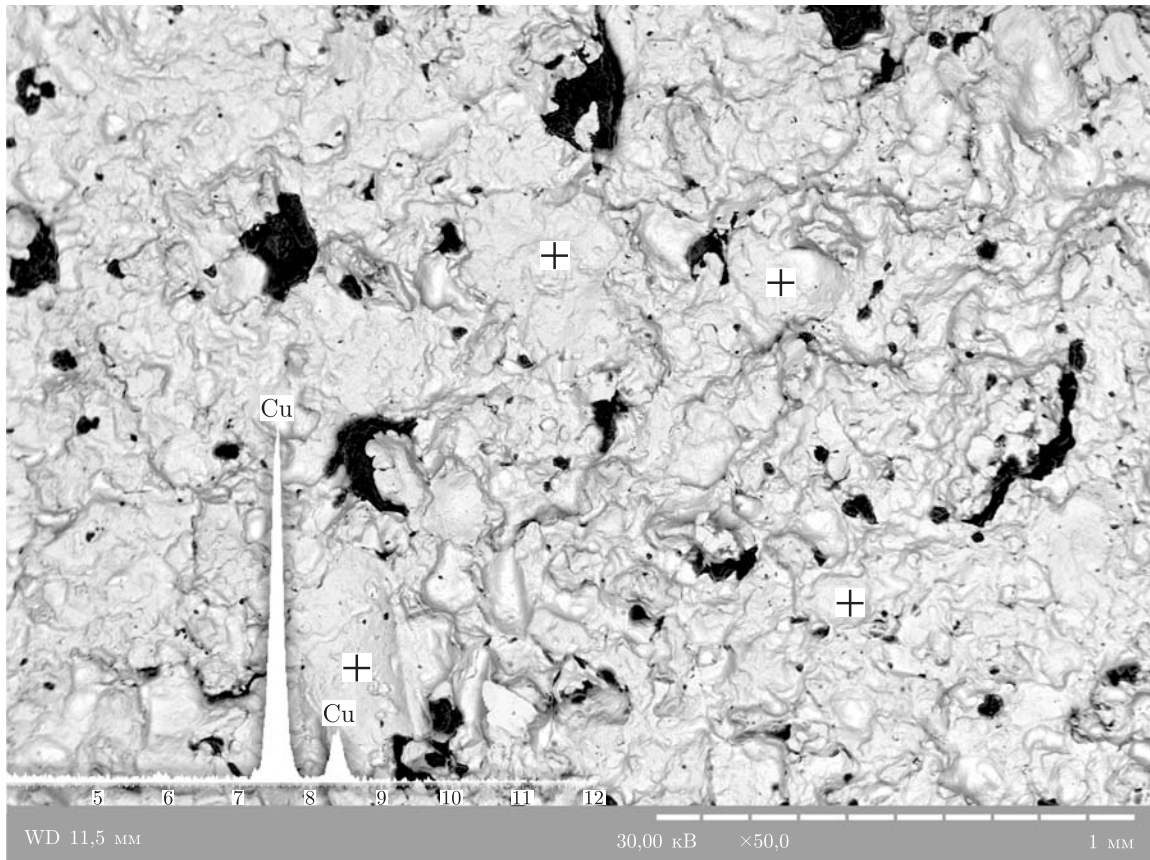


Рис. 1. Выделения вторичной самородной меди в виде пленки на окисно-железистом субстрате (темное), образованной при воздействии гипергенных Cu-содержащих растворов на окисное железо (гематит, гетит) в зоне окисления [скв. 8265, гл. 210,7 м, бабинская свита, горизонт 2А]. (Растровый электронный микроскоп с рентгеноспектральным зондом РЭМ-106.)

металлы с различными примесями и разнообразные природные сплавы (интерметаллиды, твердые растворы). С целью выявления этих важнейших индикаторов плюмтоктонических факторов рудообразования — трассеров (супер)глубинных флюидов [5] были осуществлены целенаправленные поиски<sup>1</sup> ДСМЧ. Они установлены в пробах разнообразных пород (эффузивы, лавобрекчии, шлаколавы, туфы базальтового состава и др.) нижневендской траптовой формации Волыни. Полученные данные свидетельствуют о: 1) высокой степени их зараженности микро- и наноразмерными самородно-металлическими частицами; 2) разнообразии морфологии (соответственно механизмов их формирования) и химического состава этих частиц. Наибольшим распространением в составе ДСМЧ пользуются Cu и Fe, а также Ag, Zn, Sn, Pb. Их содержание в изученных пробах варьирует в широких пределах (от долей процента до концентраций, определяемых рентгеноструктурным анализом). Присутствие самородной меди и железа по данным рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3) отмечено практически во всех изученных пробах. На некоторых дифрактограммах зафиксированы рефлексы самородного серебра, цинка и олова, а также латуни.

<sup>1</sup>Методика исследования и принципы интерпретации их результатов охарактеризованы в цикле работ [4, 5 и др.].

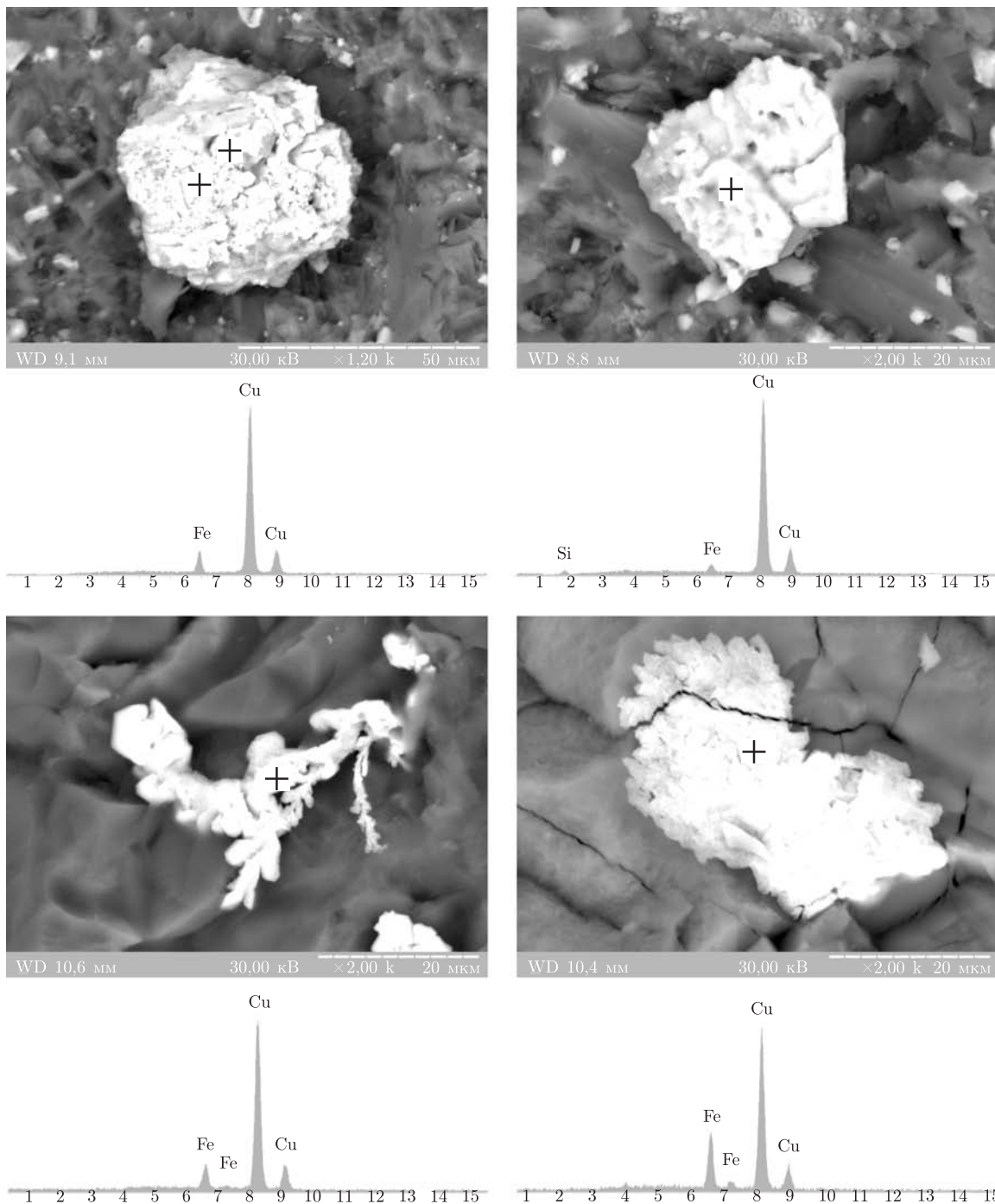


Рис. 2. Частицы Fe-содержащей меди (природная Fe-бронза). Лавокластическая брекчия с гидротермальным цементом в основании нижнего базальтового покрова (лучычицкие слои) (Большой карьер Иванчи)

В отличие от макровыделений самородной меди (пленки, прожилки, самородки), в ее микрочастицах постоянно присутствует Fe (содержание от 1–2 до 20–30%). Разнообразие природных сплавов на основе Fe и Cu (рис. 2) является характерной особенностью ДСМЧ волинских нижевендских базальтов.

До недавнего времени минералы, представленные природными сплавами Fe и Cu с близкими их содержаниями вообще не были известны. Единичная находка в 2005 г. однородной глобулы железомедного сплава с массовым содержанием Cu более 30% в золото-палладиевом оруденении Чудное на Северном Урале [10] была оценена как “совсем уникальная” [11, с. 177]. Действительно, трудно объяснить возникновение в литосфере и верхней мантии расплавов с неограниченной взаимной растворимостью Fe и Cu. В традиционных объектах исследования — вторично обогащенных медью макроминеральных агрегатах — природные сплавы такого состава не были обнаружены.

Сказанное относится и к другим природным сплавам (твердым растворам, интерметаллидам).

В частности, наряду с самородным цинком (рис. 3, *a*) здесь обнаружены его сплавы с Fe и Cu (см. *b*, *в*).

Сплав Fe и Zn (цинкистое железо) с содержанием Zn около 30% является, возможно, новым минералом. Частицы такого состава, насколько нам известно, не встречены ни в земных минеральных образованиях, ни в лунном грунте, ни в метеоритах. Правда, известен железистый цинк. По данным М. И. Новгородовой, в кимберлитах Якутии, “наряду с беспримесным цинком, установлены зерна этого минерала с содержанием железа около 8%” [13, с. 26]. Поэтому находка цинкистого железа представляет интерес как возможный признак присутствия латентных кимберлитовых трубок.

Цинкистая медь (природная латунь), в отличие от цинкистого железа, в последние годы установлена в самых различных земных объектах: кимберлитах Якутии и Бразилии (а также в составе металлических пленок на поверхности якутских и бразильских алмазов [12]), нефтеносных метасоматитах (на гранитоидном субстрате) уникального месторождения Белый Тигр (южно-вьетнамский шельф) с суперглубинными сейсмографическими метками [3, 5], карбонатных коллекторах-метасоматитах таких уникальных нефтяных и газоконденсатных месторождений, как Карачаганакское и Астраханское (Прикаспийская впадина), Куюмбинское (Восточная Сибирь) [5] и др., а также в составе лунного грунта. Это важный индикатор участия суперглубинных флюидов в рудообразовании и нефтидогенезе [4, 5]. Поэтому присутствие цинкистой меди в меденосных базальтах Волыни представляет особый интерес. Ранее здесь была известна единичная находка этого природного сплава. Согласно публикации [6], природная латунь определена в керне скв. № 5807 в интервале от 171,0 до 172,4 м среди базальтов самого верхнего эффузивного покрова, который относится к якушевским слоям нижнего венда. Здесь по трещинам отмечены многочисленные проявления полиминеральной сульфидной минерализации (халькопирит, пирит, марказит) в виде чешуйчатых и дендритовых выделений. В одной из проб дисульфида железа с необычным серебристо-металлическим блеском по данным рентгеноструктурного анализа установлена примесь латуни с содержанием Cu 62% и Zn 35% [6]. Данные электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа свидетельствуют о присутствии ее частиц в составе ДСМЧ (см. *в* на рис. 3).

Отмечены также частицы Cu с примесью Sn (см. *г* на рис. 3) и, вероятно, другие виды природной бронзы. Так, широко распространенная здесь Cu с примесью Fe фактически также представляет собой природную Fe-бронзу. Кроме того, здесь возможно присутствие и других ее разновидностей (включая сплавы Cu с Al, Si, P). Большой интерес представляют впервые установленные здесь частицы природных сплавов необычного поликомпонентного состава (Cu–Ni–Fe–Zn) (см. *д* на рис. 3) и Zn–Sn–Pb–Fe (см. *е*).

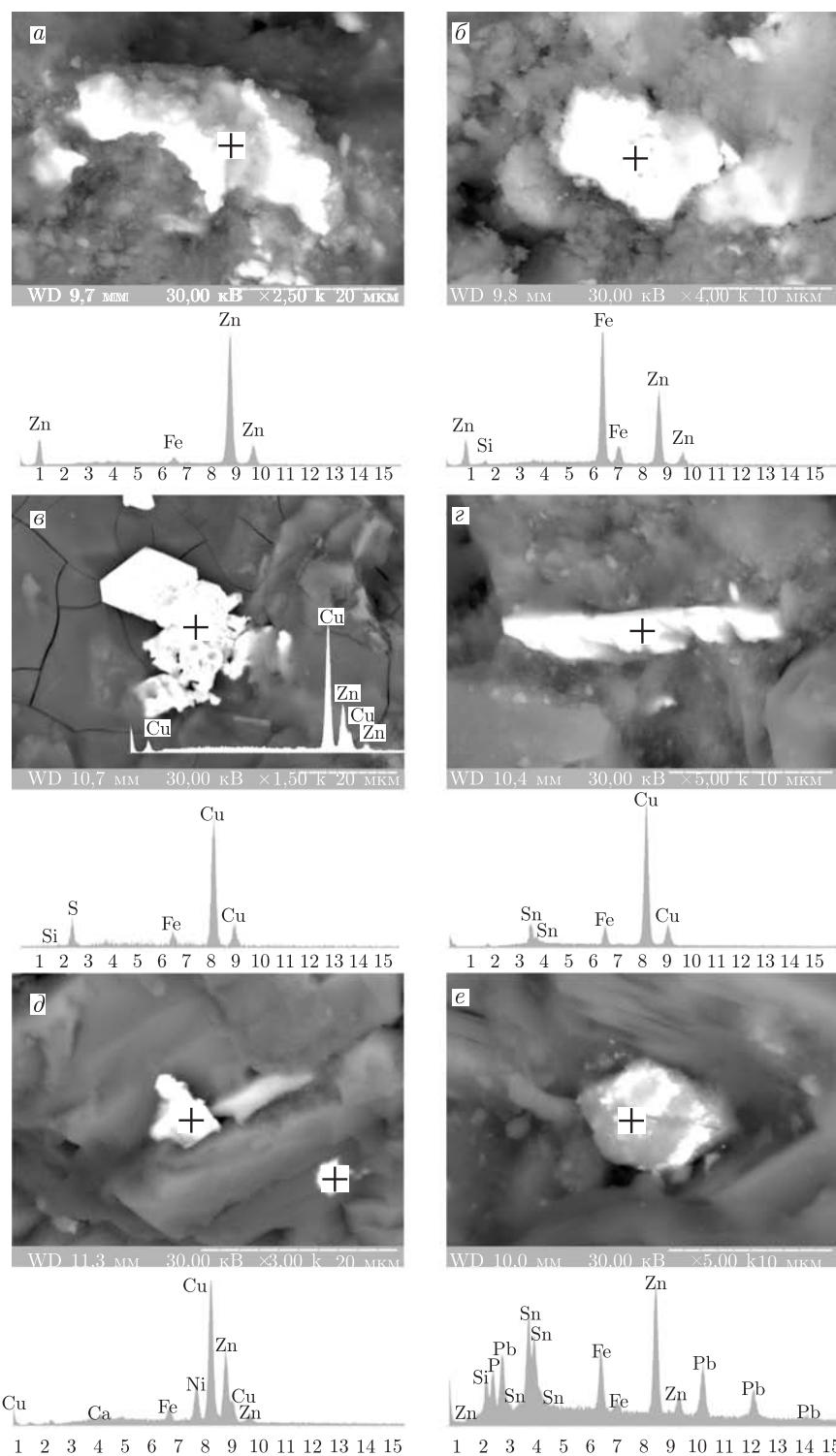


Рис. 3. Самородный цинк с примесью железа (а); цинкостое железо (б); цинкостая медь (природная латунь) в ассоциации с халькозином (в); железо-оловянная бронза (г); поликомпонентный (Zn–Fe–Ni–Cu) сплав (д); фосфатно-силикатный ксенолит с включениями поликомпонентного (Fe–Sn–Pb–Zn) сплава (е) [а, б — скв. 5514, гл. 272,0 м; в — Малый карьер Иванчи; г, д, е — скв. 5514, гл. 386,0 м]

ДСМЧ наряду с разнообразными однородными “крупинками” и микроагрегатными формами характеризуются разнообразными закономерно-упорядоченными металлографическими структурами твердофазного распада. Среди них особого внимания заслуживают частицы Fe с видманштеттеновой структурой (рис. 4, *a*).

Первоначально видманштеттеновы “фигуры” были установлены в начале XIX в. при изучении метеоритного железа, отличающегося от земного высоким содержанием Ni, которое при резком охлаждении распадается на высоконикелистую (тэнит) и низконикелистую (камасит) фазы [9, 13]. Однако в дальнейшем было установлено их широкое распространение в сильно перегретых или литых углеродистых сталях, в которых выделяющийся из аустенита (твердый раствор внедрения углерода в  $\alpha$ -Fe с объемно-центрированной кубической решеткой) избыточный феррит располагается вдоль октаэдрических плоскостей аустенитовых кристаллов [14]. Приведенный яркий пример указанной структуры (см. *a* на рис. 4), судя по отсутствию Ni и наличию существенной примеси C, представляют именно феррит-аустенитовый кристаллический сросток. Содержание Ni в самородном железе траппов Волыни обычно не превышает 1–1,5%, что недостаточно для образования типичных для метеоритного железа видманштеттеновых структур (фигур), образованных закономерными сростками тэнита и камасита. Впрочем, учитывая особенности химического состава ДСМЧ, их структурное разнообразие и предполагаемую связь части из них с захватом вещества из слоя D'' [4], здесь возможно присутствие также частиц железо-никелевых сплавов с указанными структурами твердофазного распада.

Как было показано ранее [4, 5], ДСМЧ нередко характеризуются ярко выраженными эвтектическими структурами. Их типичные проявления здесь пока не обнаружены, что объясняется недостаточной представительностью изученной выборки. Вероятно, к ним относятся струйчато-капельные выделения Fe (см. *b* на рис. 4) в ультрабазитовой (высокое содержание C, Mg, Ti, присутствие пластинчатых выделений хромсодержащего железа (см. *b*) составляющей изверженной породы. Такая структура могла сформироваться при одновременной кристаллизации компонентов, пользующихся неограниченной взаимной растворимостью в исходном железо-углеродно-силикатном расплаве. Возможно, аналогичный тип фазового обособления демонстрирует упоминавшийся фосфатно-силикатный микроагрегат с ликвационными (?) включениями сплавов Zn, Sn, Fe и Pb (см. *e* на рис. 3).

При дальнейших исследованиях (с привлечением современных методов наноминералогии), по всей вероятности, будут установлены и другие самородно-металлические фазы (в частности, Al, Ni, Cr и др.), природные сплавы и интерметаллиды (включая твердые растворы металлов в цеолитах и других минералах [5]), а также силициды и карбиды — “постоянные спутники самородных металлов” [13, с. 34]. Однако и полученные данные позволяют сделать принципиально важный вывод о связи металлогении нижневендской трапповой формации с суперглубинными флюидами, главным “потенциалзадающим” компонентом которых является H. Эти трансмагматические (в понимании Д. С. Коржинского) флюиды насыщали базальтовый расплав разнообразными металлами (в форме макро- и наночастиц, кластеров, элементарноорганических соединений), формируя те потенциальные рудоносные ареалы, в пределах которых на последующих этапах тектоногеодинамической эволюции при участии гипогенных, катагенных и гипергенных факторов происходило дальнейшее рудообразование.

Об иницирующей металлогенической роли суперглубинных флюидов свидетельствуют: 1) аномальная геохимическая ассоциация ДСМЧ (сидеро-, халько- и литофильные элементы); 2) преобладание среди них разнообразных сплавов, включая поликомпонентные; 3) на-

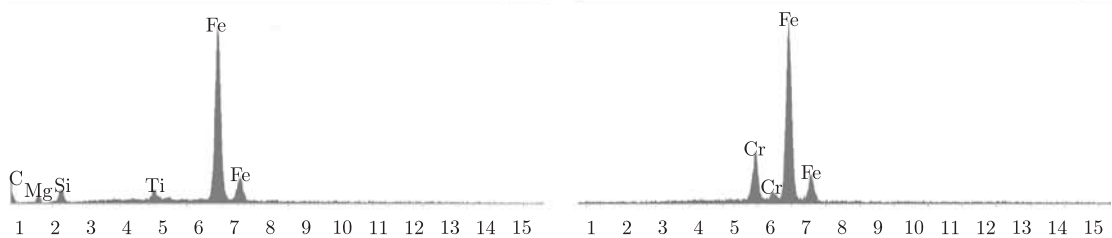
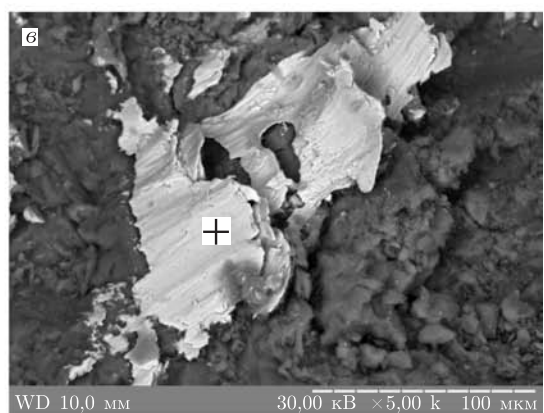
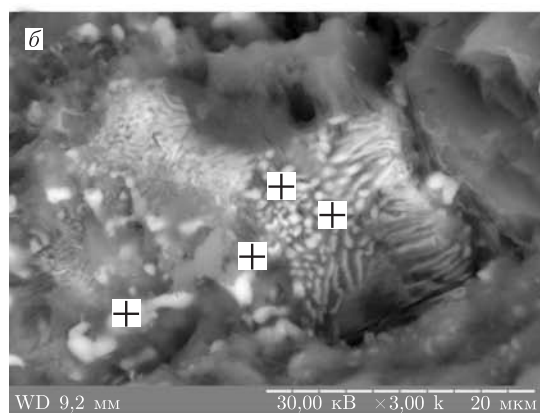
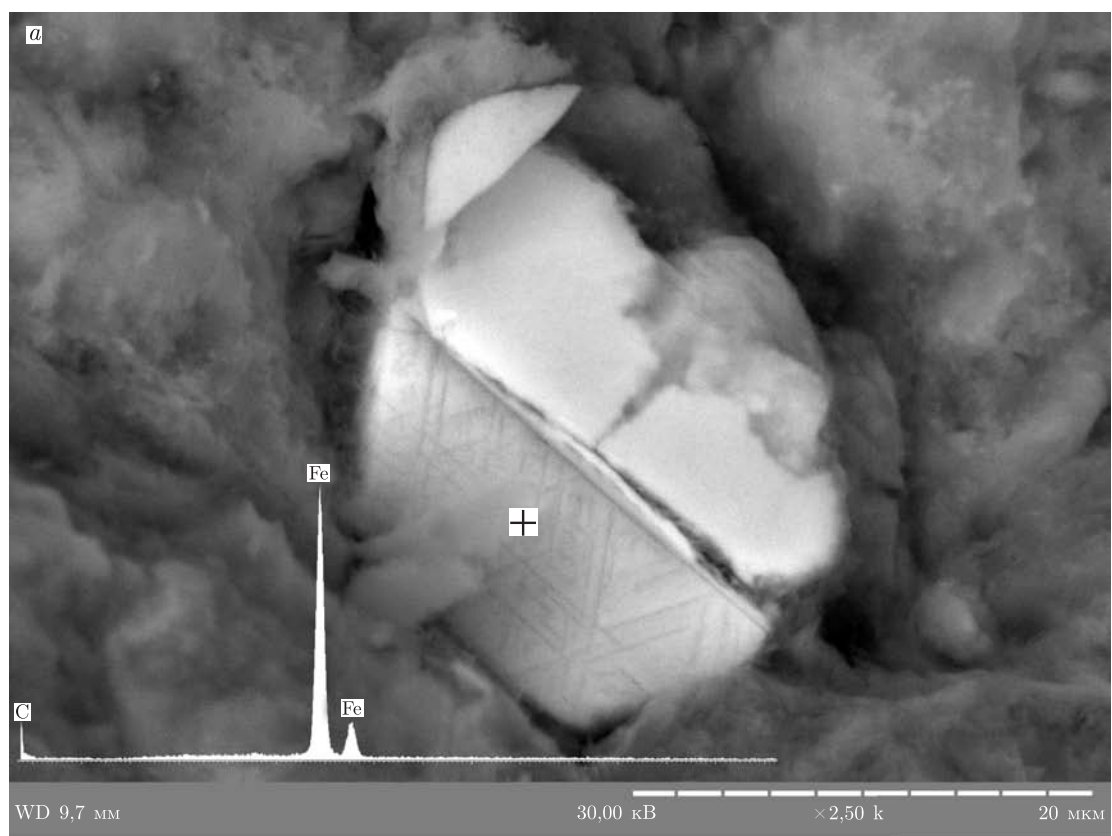


Рис. 4. Самородное железо с примесью углерода с видманштеттеновой структурой (а); ликвационные выделения самородного железа в силикатном матриксе (б); хромистое железо (в) [а — скв. 8265, гл. 210,7 м, бабинская свита, горизонт 2А; б — Большой карьер Иванчи; в — Малый карьер Иванчи]



личие разнообразных структур твердофазного распада. Таким образом, получает независимое, сугубо эмпирическое подтверждение “концепция взаимосвязи инверсий геомагнитного поля с формированием нижнемантийных суперплюмов и траппов (платобазальтов)” [15, с. 100].

В свете полученных данных именно суперглубинные флюиды являются исходным источником рудообразующих компонентов в траппах, хотя само рудообразование и, в частности, меденакопление носит многофазный характер. Это позволяет объяснить природу первичных ореолов ДСМЧ, сопровождающих медное (и благородно-металлическое) оруденение в нижневендских траппах Волыни, и использовать их как индикатор прогнозируемой рудоносности.

1. *Хачин В. Е.* Земля – уникальная планета Солнечной системы // Вест. РАН. – 2003. – **73**, № 9. – С. 827–829 с.
2. *Булдин Н. К., Щеглов А. Д., Егоркин А. В. и др.* Новые сейсмические метки литосферы районов размещения крупных углеводородных скоплений // Докл. АН. – 1999. – **364**, № 6. – С. 792–795.
3. *Старостенко В. И., Лукин А. Е., Цветкова Т. А. и др.* Об участии суперглубинных флюидов в нефтидогенезе (по данным изучения уникального нефтяного месторождения Белый Тигр) // Геофиз. журн. – 2011. – **33**, № 4. – С. 3–32.
4. *Лукин А. Е.* Самородные металлы и карбиды – показатели состава глубинных геосфер // Геол. журн. – 2006. – № 4. – С. 17–46.
5. *Лукин А. Е.* Самородно-металлические микро- и нановключения в формациях нефтегазоносных бассейнов – трассеры суперглубинных флюидов // Геофиз. журн. – 2009. – **31**, № 2. – С. 61–92.
6. *Квасниця І. В., Павлішин В. І., Косовський Я. О.* Самородна мідь України: геологічна позиція, мінералогія і кристалогенез. – Київ: ЛОГОС, 2009. – 171 с.
7. *Мельничук В. Г.* Геологія та міденосність нижньовендських трапових комплексів південно-західної частини Східноєвропейської платформи: Автореф. дис. ... д-ра геол. наук / НАН України. Ін-т геологічних наук. – Київ, 2010. – 37 с.
8. *Деревська К. І.* Палеогеотермальний режим літогенезу та гіпогенного рудоутворення в межах Балтійсько-Дністровської перикратонної зони прогинів в рифей – фанерозой: Дис. ... д-ра геол. наук. – Київ, 2008. – 329 с.
9. *Kewenaw copper Deposits of western upper Michigan / Ed. by T. J. Bornhorst // Zuidebook ser. – 1992. – 13. – P. 33–62.*
10. *Шумилов И. Х., Остащенко Б. А.* Аномальная минерализация месторождений золото-палладиевого типа (микроминералогический аспект) // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. – Санкт-Петербург: Наука, 2005. – С. 261–289.
11. *Беликова Г. И., Салихов Д. Н.* О самородном состоянии металлов (на примере железа): Материалы VII Межрегион. геол. конф. “Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий”, 19–21 нояб. 2008 г., Уфа. – Уфа: Б.и., 2008. – С. 177–180.
12. *Макеев А. Б.* Нанопленки и примазки на поверхности бразильских алмазов (кимберлитовое поле Жуина, Бразилия) // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. – Санкт-Петербург: Наука, 2005. – С. 301–336.
13. *Новгородова М. И.* Самородные металлы. – Москва: Знание, 1987. – 47 с.
14. *Шишляев В. Н.* Железоуглеродистые литейные сплавы. – Пермь: Изд-во Перм. техн. ун-та, 2005. – 162 с.
15. *Горбачев Н. С., Некрасов А. Н.* Изменение химизма и намагниченность платобазальтов, связь с плюм-тектоникой: Материалы Всерос. конф. “Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения северо-запада России”, 12–15 нояб. 2007 г., Петрозаводск. – Петрозаводск: Б.и., 2007. – С. 100–103.

*Институт геологических наук НАН Украины, Киев  
Национальный университет водного хозяйства  
и природопользования, Ровно*

*Поступило в редакцию 20.07.2011*

Член-кореспондент НАН України **О. Ю. Лукін, В. Г. Мельничук**

**Про природні сплави у міденосних нижньовендських базальтах Волині**

*Серед дисперсних самородно-металевих частинок, якими інтенсивно заражені породи міденосної трапової формації нижнього венду Волині, встановлено різноманітні природні сплави, включаючи багатоконпонентні. Визначено їх частинки із структурами твердофазного розпаду. Первинні ореоли дисперсних самородно-металевих частинок, більшість яких належить до природних сплавів, можуть використовуватися для пошуків прихованого зрудення.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. E. Lukin, V. G. Melnichuk**

**On natural alloys in copper-bearing Vendian basalts of Volyn**

*The rocks of the copper-bearing Lower Vendian trap formation of Volyn are intensively contaminated with dispersed native-metallic particles. Different natural alloys are discovered among them. The particles of such alloys with structures of solid-phase decay are revealed. Primary halos of dispersed native-metallic particles may be used as latent ore guides.*