

УДК 549.2:553.2

Л. Скакун, канд. геол.-мінералог. наук,
І. Мисяк, асп., Я. Косовський, пров. геолог,
С. Бондаренко, канд. геол.-мінералог. наук,
О. Грінченко, канд. геол.-мінералог. наук

НЕОДНОРІДНІСТЬ ВНУТРІШНЬОЇ БУДОВИ ТА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ САМОРОДНОЇ МІДІ ВОЛИНИ

(Рекомендовано членом редакційної колегії д-ром геол.-мінералог. наук, проф. В.М. Загнітком)

Самородна мідь Волині характеризується неоднорідною внутрішньою будовою. Неоднорідність будови виявлено за результатами досліджень форм структурного травлення і хімічного складу міді. Встановлено ознаки скелетного росту, осциляційної ростової зональності, розщеплення та блокової будови кристалів. Ростові форми корелюються із варіаціями співвідношення Ag/Fe в міді. Ростова та хімічна неоднорідність пояснюється в рамках моделі змішування розчинів із різним редокс-потенціалом.

The native copper of Volyn is characterized by heterogeneous inner structure. Heterogeneity of the structure has been found on the results of structural etching and analysis of chemical composition of copper. Features of skeletal growth, oscillation growth zonality, splitting and block structure of crystals are established. Growth shapes show correlation with value of Ag/Fe ratio in copper. Growth and chemical inhomogeneity can be explained according to the model of fluid mixing with different redox potential.

Вступ та постановка проблеми. Морфологія і внутрішня будова мінералу несуть у собі важливу інформацію про особливості його зародження, росту, перетворення та руйнування. Морфологія кристалу, його поверхня є відображенням останнього етапу його формування [11] і щоб з'ясувати еволюцію кристала на попередніх етапах необхідно детально вивчити анатомію кристала.

Якщо морфологія кристалічних індивідів [3], [6] і мікроморфологія їх поверхні [5] є достатньо добре вивчені, то внутрішня будова міді розглянута в єдиній праці [4]. В цій роботі значна увага приділялась багатогранникам самородної міді і меншою мірою вивчались виділення міді неправильної форми в породі. Методом структурного травлення цими дослідниками виявлено ознаки двійникування кристалів міді. Варто відмітити, що анатомія самородної міді світових родовищ практично не досліджена. Свого часу були спроби дослідити внутрішню будову мічиганської самородної міді методом хімічного травлення. Результати досліджень наведені в роботі [12]. Однак дослідники згаданої праці акцентували увагу на структурах ритмічного осадження вторинних продуктів на поверхні шліфа, не звертаючи уваги на явні ознаки зональної будови чи двійникування, що спостерігаються на наведених у статті ілюстраціях. Труднощі в інтерпретації даних, отриманих за результатами структурного травлення мінералів, викликані, в першу чергу, у використанні різних об'єктів для структу-

рного травлення (багатогранник-монокристал чи кристалічний агрегат). Тут варто пам'ятати, що на відміну від багатогранника, у полірованій пластині кристалічного агрегату ми маємо справу з кристалографічно різноорієнтованими перерізами мінералу. Важливим моментом є підготовка зразків до застосування методу [2], недотримання певних вимог може призвести до отримання помилкових результатів.

У представленій роботі ми наводимо результати досліджень структурного травлення по вивченню дрібних виділень самородної міді в первинному розташуванні в породі: в основній масі базальту, в прожилках та мигдаликах базальтових порід, у лавобрекчіях та туфах. Структурне травлення дозволяє виявити ростову зональність, секторіальність, перекристалізацію, скелетну, блокову будову індивідів. Знаючи особливості анатомії індивіду можна об'єктивно судити про причини варіацій хімічного складу.

Методика досліджень. Дослідження внутрішньої будови самородної міді здійснювали методом структурного травлення. Структурне травлення виконували у свіжополірованих пластинах із зразків базальтів, туфів і лавобрекчій зі самородною міддю, відібраних із свердловин та Рафайлівської каменоломні. Попередньо виконана ретельна підготовка зразків з дотриманням вимог [2]. Поверхня зразків була якісно відполірована. Протравлювали свіжо відполіровані зразки. Для травлення використовували два реактиви [8]: 30 % перекись

водню (H_2O_2) і нашатирний спирт ($(NH_4)OH$) у співвідношенні 1:1. Травлення проводили нанесенням реактиву на полірований зразок і зануренням полірованої поверхні в реактив. Тривалість процесу травлення складала 10–15 хв. Зразки досліджувались під оптичним та електронним скануючим мікроскопами.

Хімічний склад самородної міді досліджувався за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу методом ЕДС (електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА – 102 – 02, лабораторія науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка) та ХДС (мікрозондовий аналізатор JXA-5, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення, НАН України). Виконано 46 аналізів хімічного складу міді, з них 27 аналізів – на протравленій поверхні зразків, досліджуючи склад самородної міді в різних елементах внутрішньої будови. Попередньо перед дослідженнями хімічного складу протравленої міді протравлені зразки були повторно відполіровані з метою одержання достовірних результатів хімічного складу. Поліровка була виконана таким чином, щоб зняти протравлений шар і при цьому максимально зберегти усі ознаки неоднорідності будови. Детально проаналізовано ділянки різної інтенсивності протравлення і ділянки, що майже не піддались хімічному травленню.

Результати досліджень. Особливості внутрішньої будови самородної міді за результатами структурного травлення. Досліджувались крупні (понад 5 мм) виділення самородної міді, відібрані із різних асоціацій: включення в інтерстиціях базальту, у хлорит-кварцових прожилках, гнізда в туфах і лавобрекчій. У більшості зразків самородна мідь асоціює з кварцом і входить з останнім до одного парагенезису [10].

Робота спрямована на виявлення внутрішньої будови (анатомії, за Г.Д. Григор'євим) індивідів, використовуючи метод структурного травлення. Внаслідок нерівномірного розчинення поверхні формується рельєф, що відображає зональність, секторіальність, двійникову будову. Внутрішня структура зерен підкреслюється зміною забарвлення поверхні внаслідок взаємодії реактиву з поверхнею самородної міді.

Вся вибірка досліджених зерен самородної міді ділиться на дві групи. Одна, в яку попадають переважно

дрібні зерна, характеризується однорідним травленням. Різні зерна різняться тільки інтенсивністю травлення, не виявляючи ростових форм.

Другу групу складають великі (від 0,5 до 3 см) зростки, котрі виявляють, після травлення, складну внутрішню будову як агрегату в цілому, так і окремих індивідів. Саме в таких виділеннях міді виявлено різноманітні ростові форми, що формують складну анатомію індивідів: елементи скелетного росту, ростову зональність, форми розщепленого та блокового росту.

Елементи скелетного росту проявляються у вигляді вершинних форм розростання і відвершинного розвитку нависаючих шарів [1] (рис. 1,а). Характер скелетного росту змінювався в часі: від неправильних дендритовидних або власне скелетних форм росту до заростання порожніх секторів росту. Виділяється декілька зароджень скелетних індивідів. У ранніх зародженнях проявлені різноорієнтовані фрагменти ростової зональності та неправильні зовнішні контури, що дозволяє вважати, що власне скелетному росту передувало формування розгалуженого дендриту. Пізні скелетні зародження характеризуються чітко вираженою ростовою зональністю осциляційного та розщеплено-пошарового типів. Скелетна ж будова підтверджується виразно проявленими відвершинними нависаючими шарами, що є продовженням ростової зональності індивіду.

Ростова зональність осциляційного типу виявляється у чергуванні смуг (зон) з різною інтенсивністю протравлення з чіткими прямими границями (рис. 2,а), що ритмічно чергуються. Зональність описує кристаломорфологію індивідів міді і вказує на незмінність цієї кристаломорфології в процесі їх росту.

Значна частина індивідів характеризується ростовою зональністю, ускладненою розщепленням плоского фронту росту. Елементи розщеплення проявляються у вигляді різноорієнтованих відгалужень від одного індивіду, віялоподібних (рис. 1, б) і зазубрених ростових елементів. Розщеплені зони поступово змінюються ділянками з дрібно-блоковою будовою.

В інтенсивно протравлених ділянках виявлені великі виділення самородного срібла (до 30 мкм) (рис. 2,б), тоді як на границях зон спостерігаються самотні дрібні виділення (1-2 мкм).

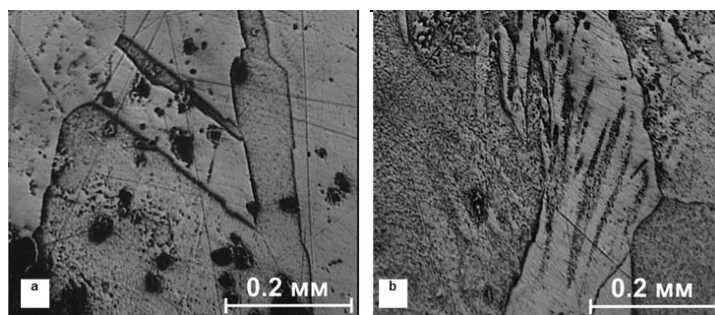


Рис. 1. Оптичні зображення:

а – елементу скелетного росту самородної міді. Св. 5540, гл. 418,7 м;
б – елементу розщеплення самородної міді. Зразок Св. 5540, гл. 418,7 м

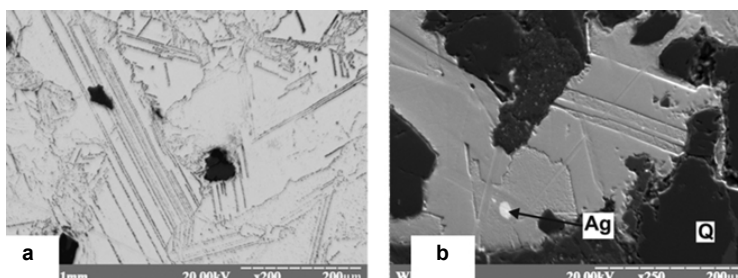


Рис. 2. Зональність самородної міді. У верхньому правому куті видно полісинтетичні двійники. Св. 4580, гл. 221 м. Зображення BSE – а. Срібло в самородній міді. Рафайлівська кам. Зображення SE – б

Хімічний склад самородної міді. Неодноразово зазначалось, що самородна мідь Волині хімічно є дуже чистою [7,9]. Головні елементи-домішки у складі міді – Ag і Fe. Вміст цих елементів є непостійний і коливається від 0.0 до 0.52 ваг.% Ag та від 0.0 до 0.57 ваг.% Fe.

Дане дослідження включає аналізи, виконані із зон із різним характером травлення у великих індивідах міді та аналізи, виконані на непротравлених дрібних зернах. Ділянки з різним ступенем протравлення виразно різняться за хімічним складом. Світлі ділянки, які слабо

піддалися хімічному травленню характеризуються тенденцією швидкого зростання вмісту Ag (до 0,4 ваг.%) за незначних коливань вмісту Fe (до 0,1 ваг.%) (рис. 3). На протипагу, інтенсивно протравлені ділянки виділяються протилежною тенденцією зростання вмісту Fe (до 0,19 ваг.%), при вмісті Ag в межах чутливості аналізу (до 0,07 ваг.%).

Виявлені тенденції залежності між Ag та Fe ще більш виразно проявилися при аналізі всієї вибірки хімічних аналізів самородної міді.

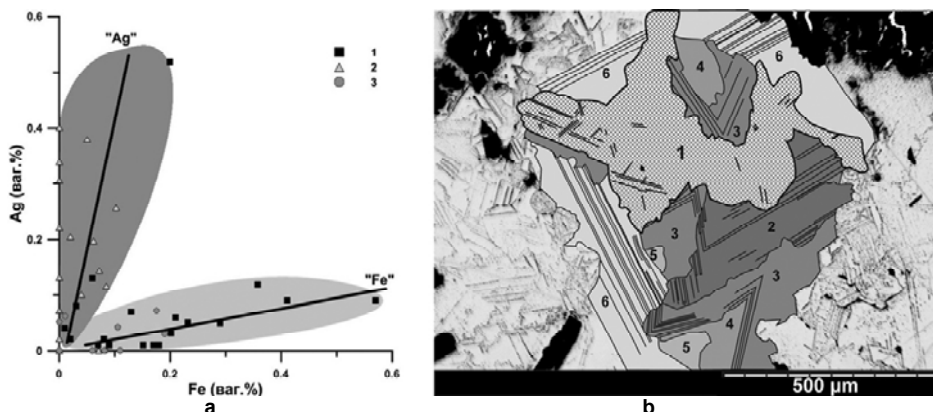


Рис. 3. (а) Варіації хімічного складу самородної міді:

1 – аналізи із непротравлених зерен; 2 – аналізи із світлих зон протравлених зерен; 3 – аналізи із темних зон протравлених зерен.
 (b) Схема внутрішньої будови індивіду самородної міді. Св. 4580, гл. 221. Комп'ютерна обробка зображення.
 Цифрами показані різні фази росту у формуванні індивіду: 1 – скелетно-дендритовий ріст; 2 – скелетний ріст;
 3, 4, 5, 6 – послідовні фази (зародження) заростання порожніх секторів росту скелетних індивідів

Обговорення результатів досліджень. Дослідження внутрішньої будови індивідів самородної міді свідчить про те, що ріст більшості кристалів був дифузійно-контрольованим [13]. Проявом цього є скелетні та осциляційно-зональні ростові форми. В часі відбувався поступовий перехід до поверхнево-контрольованого росту кристалів, що спричинило зміну плоскогранного росту на розщеплений, а потім формування однорідних індивідів.

Умови кристалізації також характеризувалися просторовими варіаціями. Виділяються два крайні типи внутрішньої будови індивідів самородної міді, що займають різні позиції у виявленій нами мінералогічній зональності зон поширення самородної міді [10].

Перший тип індивідів характерний для фронтальних кварц-морденітових зон. Їх ріст відбувається за умов зменшення перенасичення розчину стосовно міді при відсутності зміни дифузійного опору середовища. Ілюстрацією індивідів такого типу слугує одне із зерен міді в складі пластинчатого агрегату в кварцовому прожилку (рис. 3,б). Процес формування цього індивіду характеризувався переривами в рості, що проявляється у відсутності поступових переходів між різновіковими зонами. На ранніх етапах розвитку індивідів самородної міді переважав дифузійно-контрольований ріст, що призвів до формування розгалужених дендритовидних утворень у центральній частині індивіду. Наявність останніх підтверджується різноорієнтованою фрагментальною зональністю, яка характерна для окремих субіндивідів (зона 1 на рис. 3,б). Ці елементи внутрішньої будови могли б розглядатися як прояв полісинтетичного двійникування. Однак, такий тип двійникування можливий лише при поліморфних перетвореннях [13], які для кристалів міді не властиві. Пониження перенасичення розчину призвело до зміни дендритового росту скелетним із розвитком відвершинних форм з нависаючими шарами [1]. Цей складний індивід сформований декількома послідовними зародженнями, що послідовно епітаксично наростають на попередниках, поступово заповнюю-

чи порожні сектори раннього скелетного індивіду. В ряду зароджень 2-5 поступово зникає осциляційна зональність, а для зародження 5 характерною є мозаїчно-блокова будова. Ріст скелетних індивідів міді змінюється плоско-шаровим ростом з добре вираженою осциляційною зональністю (ділянка 6 на рис. 3,б).

Другий тип індивідів характерний для тлиових анальцим-карбонатних зон. Для цього типу характерним є зміна скелетного росту розщепленим та блоковим.

Різні періоди росту індивідів самородної міді виразно різняться за хімічним складом сформованих зон. Аналіз сукупності даних, хімічного складу міді вказує на два типи залежності між вмістом Ag та Fe у міді (див. рис. 3,а). Для "Ag"-тренду, характерного для зон, сформованих за умов дифузійно-контрольованого росту (скелетних та осциляційно-зональних) властива тенденція швидкого зростання вмісту Ag при незначному збільшенні вмісту Fe.

"Fe"-тренд характерний для зон, сформованих за умов поверхнево-контрольованого росту (розщеплений, блоковий ріст із утворенням індивідів, що швидко травляються), проявляється у різкому збільшенні вмісту Fe при незначному збільшенні вмісту Ag.

Припускаючи, що коефіцієнти фракціонування Ag та Fe в системі розчин-самородна мідь не змінювалися, вважаємо, що відмінності між трендами, відображають зміну концентрації Ag і Fe в розчині та зміну режиму живлення кристалів, що ростуть. Перехід "Ag"-тренд → "Fe"-тренд супроводжується зникненням осциляційної зональності та появою вростків самородного срібла в міді. Висока концентрація Ag в перенасиченому розчині могла підтримувати кінетичною заборонаю на формування зародків самородного срібла. Зміна параметрів системи, що призвела до початку зміни дифузійно-контрольованого росту поверхнево-контрольованим супроводжувалась зняттям заборони на формування кристалів срібла, що призводить до різкого зниження концентрації Ag у розчині до рівня рівноваги кристал-

розчин. Тому в зонах росту міді, де присутня фаза срібла ми фіксуємо нижчі вмісти Ag в міді, в свою чергу зони росту, в яких немає самородного срібла відзначаються підвищеним вмістом Ag. Кристалізація срібла супроводжується різким збільшення концентрації Fe в самородній міді, що може спричинюватися збільшенням концентрації Fe^{2+} у розчині.

Висновки. Структурне травлення та дослідження варіацій хімічного складу дозволило виявити внутрішню неоднорідність зерен самородної міді та з'ясувати динаміку росту її індивідів. Ступінь проявлення внутрішньої неоднорідності зерен визначається тривалістю їх росту. Однорідні дрібні виділення міді росли протягом відносно короткого проміжку часу. Великі виділення складної будови формувалися тривалий час, на протязі якого змінювались умови кристалізації. Зміни ростових форм контролювались:

- варіаціями пересичення розчину стосовно міді, що спричинило зміну скелетного росту розщепленим та блоковим;

- співвідношенням дифузійного та інфільтраційного потоків, що відобразилось в послідовній зміні дендрит – скелет – плоскогранний кристал

Крім того, на кристалізацію впливали два фізико-хімічні чинники:

I чинник стимулює кристалізацію срібла та сприяє росту концентрації Fe^{2+} в розчині, а відповідно, входженню Fe в структуру міді. Ріст кристалічного Ag буферує концентрацію Ag в розчині на низькому рівні. Зростання його впливу корелюється із зменшенням дифузійного опору середовища.

II чинник інгібує зародкоутворення срібла і стимулює прогресивне зростання концентрації Ag в розчині. Він функціонує за умов високого дифузійного опору середовища.

Ці чинники логічно вписуються в модель формування самородної міді, описану нами раніше [10]. Ця модель ґрунтується на гіпотезі змішування відновних гідротермальних розчинів та окисних поверхневих розчинів. Вона передбачає два етапи кристалізації міді: 1) прогресивний за умов розширення області впливу гідротермальних розчинів із кристалізацією міді у фронтальній зоні шляхом заміщення смектитових агрегатів;

2) регресивний – при звуженні області впливу гідротермальних розчинів до найбільш проникних зон із кристалізацією міді у тилівій зоні, переважно шляхом заміщення кальциту. дозволяє конкретизувати вищезгадані чинники. Перший чинник відповідає ролі гідротермального відновного розчину глибинного походження, другий – окисного розчину метеороного походження. Зростання відновного потенціалу розчину активізує входження Fe в структуру міді і навпаки – низькі вмісти Fe в міді можуть вказувати на зростання окисненості розчину. Часова зміна домінування другого чинника першим характеризує прогресивний етап із витісненням поверхневого розчину гідротермальним, що проявляється у формуванні індивідів із скелетним ядром та периферією розщепленої будови. На регресивному етапі формуються однорідні індивіди із блоковою будовою. Індивіди ритмічно-осциляційної будови фіксують момент зміни прогресивного на регресивний етап або ділянки із стабільними умовами.

1. Бакуменко І.Т. Про граничні форми скелетного й антискелетного росту // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. – 1999. – № 49, Вип. 2. – С. 31-44.
2. Вархомєєв С.А. Посібник з мінераграфії. – Львів, 1959.
3. Квасниця В.М., Квасниця І.В., Косовський Я.О. та ін. Кристаломорфологія самородної міді із вулканітів Волині // Мінерал. журн. – 2001. – Т. 23, № 4. – С. 109-115.
4. Квасниця І.В., Косовський Я.О., Шунько В.В. Внутрішня будова виділень самородної міді із вендських вулканітів Волині // Вісник Київ. ун-ту. Геологія. – 2006. – Вип. 36. – С. 32-34.
5. Квасниця І.В. Мікроморфологічний аналіз поверхні кристалів волинської самородної міді // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. – 2007. – № 57, Вип. 1. – С. 65-71.
6. Квасниця І.В. Морфологічні типи виділень самородної міді України // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. – 2004. – № 54, Вип. 1. – С. 24-29.
7. Квасниця І.В., Павлишин В.І., Косовський Я.О. Самородна мідь України. Геологічна позиція, мінералогія і кристалогенезис. – К., 2009.
8. Коваленко В.С. Металлографіческие реактивы. Справочник. – М., 1981.
9. Лазаренко Є.К., Матковський О.І. Винар О.М. та ін. Мінералогія вивержених комплексів Західної Волині. – Львів, 1960.
10. Скакун Л.З., Мисяк І.М. Місце самородної міді в процесах гідротермального перетворення базальтів Волинської серії // Мін. збір. – 2010. – № 60, Вип. 2. – С. 75-88.
11. Шафрановський І.І. Кристалли минералов. Кривогранные, скелетные и дендритные формы. – М., 1961.
12. Drier R.W. Arsenic and native copper // Economic Geology. – 1954. – V. 49. – P. 908-911.
13. Sunagawa I. Crystals growth, morphology, and perfection. – Cambridge, 2005.

Надійшла до редколегії 29.06.12