

## **РОЛЬ БИТУМОВ В ФОРМИРОВАНИИ МЕДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ТЕРРИГЕННО-ВУЛКАНОГЕННЫХ ПОРОДАХ**

**К.В. Руденко<sup>1</sup>, Е.И. Деревская<sup>2</sup>**

*(Рекомендовано д-ром геол.-минерал. наук Л.С. Галецким)*

<sup>1</sup> *Национальный научно-природоведческий музей НАН Украины, Киев, Украина,*

*E-mail: rena-li@ukr.net*

*Научный сотрудник.*

<sup>2</sup> *Национальный научно-природоведческий музей НАН Украины, Киев, Украина,*

*E-mail: zimkakatya@gmail.com*

*Доктор геологических наук, заведующий отделом «Геологический музей».*

Анализ формирования месторождений самородной меди Волыни, Китая и США (шт. Мичиган) позволил установить роль битумов в процессах формирования медной минерализации. Описанные минеральные ассоциации указывают на изменения геохимических условий в ходе формирования битумной и медной минерализаций. Тектонические процессы, которые происходили в рифтовых условиях, создавали благоприятные условия для миграции рудоносных растворов. Можно предполагать, что первоначально перенос меди и углеводородов осуществлялся во флюиде, и в породах медь и битумы формировались одновременно. При эпигенетическом процессе отложение меди из растворов происходит в результате восстановительного процесса под действием газов ( $C_{org}$ ,  $CH_4$ ).

*Ключевые слова:* битум, самородная медь, п-ов Кивино, песчаник, эпигенетическое минералообразование, формация Копер Харбор, базальтовая провинция Емейшан, Волынь.

## **THE ROLE OF BITUMEN IN THE COPPER MINERALIZATION FORMATION IN TERRIGENOUS-VOLCANIC ROCKS**

**K.V. Rudenko<sup>1</sup>, E.I. Derevska<sup>2</sup>**

*(Recommended by doctor of geological-mineralogical sciences L.S. Galetskiy)*

<sup>1</sup> *National Museum of Natural History of NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine, E-mail: rena-li@ukr.net*

*Scientific researcher.*

<sup>2</sup> *National Museum of Natural History of NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine,*

*E-mail: zimkakatya@gmail.com*

*Doctor of geological sciences, head of department «Geological museum».*

The role of bitumen in the copper mineralization formation was found by analysis of the native copper deposits formation of in Volhyn, China and USA (Michigan) have established. Described mineral assemblages indicate changes

in geochemical conditions during the bitumen and copper mineralization formation. Tectonic processes, which occurred in the rift environment, created favorable conditions for the ore-bearing solutions migration. It can be assumed that the original copper and hydrocarbons transfer carried in the fluid, and copper and bitumen in the rocks were formed at the same time. Epigenetic process of copper deposition from solutions occurred as a result of the reduction process under the action of gases ( $C_{org}$ ,  $CH_4$ ).

*Key words:* bitumen, native copper, redox conditions, Keweenaw peninsula, sandstone, epigenetic mineralization, Copper Harbor formation, basalt province Emeishan, Volhyn.

# РОЛЬ БІТУМІВ У ФОРМУВАННІ МІДНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ У ТЕРИГЕННО-ВУЛКАНОГЕННИХ ПОРОДАХ

К.В. Руденко<sup>1</sup>, К.І. Деревська<sup>2</sup>

*(Рекомендовано д-ром геол.-мінерал. наук Л.С. Галецьким)*

<sup>1</sup> Національний науково-природничий музей НАН України, Київ, Україна,  
E-mail: rena-li@ukr.net  
Науковий співробітник.

<sup>2</sup> Національний науково-природничий музей НАН України, Київ, Україна,  
E-mail: zimkakatya@gmail.com  
Доктор геологічних наук, завідувач відділу «Геологічний музей».

Аналіз формування родовищ самородної міді Волині, Китаю та США (шт. Мічиган) дозволив встановити роль бітумів у процесі формування мідної мінералізації. Описані мінеральні асоціації вказують на зміни геохімічних умов у процесі формування бітумної та мідної мінералізації. Тектонічні процеси, які відбувалися у рифтових умовах, створюють сприятливі умови для міграції рудоносних розчинів. Можна припустити, що початкове перенесення міді та вуглеводнів відбувалося у флюїді, і в породі мідь та бітум формувалися одночасно. При епігенетичному процесі відкладання міді з розчинів відбувається у результаті відновлення під дією газів ( $C_{org}$ ,  $CH_4$ ).

*Ключові слова:* бітум, самородна мідь, окисно-відновні умови, п-ів Ківіно, пісковик, епігенетичне мінералоутворення, формація Копер Харбор, базальтова провінція Ємейшан, Волинь.

## Вступление

В последние годы получено много новых данных о поведении углеводородов в эндогенных процессах. Природные битумы и углеводородные газы установлены в эндогенных месторождениях золота, ртути, флюорита и др., которые приурочены не только к осадочным образованиям, но и к изверженным и метаморфическим комплексам пород [Шумлянський, 1983].

В Украине самородномедный геолого-промышленный тип оруденения оценивается как один из перспективных. Перспективными считаются проявления самородной меди в вулканогенных и терригенно-вулканогенных образованиях Волини, которые обнаружены в пределах Припятско-Днестровской структурно-металлогенической зоны. Терригенно-вулканогенная формація Волини содержит также проявления битумной минерализации и отнесена к перспективным на выявление промышленных месторождений углеводородов.

Имеющиеся на Волини меденосные площади характеризуются значительными масштабами, но низким содержанием металла. Они относятся к Волино-Днестров-

ской металлогенической субпровинции. Самородная медь приурочена к амигдалоидным базальтам, разнообразным брекчиям, туфам, а также гравелито-песчаникам, залегающим в подошве волинской серии. К перспективным структурам в регионе можно отнести зоны Чарторыйского и Велико-Осницкого разломов. Это субпараллельные разломы северо-западного направления, вдоль которых выявлены относительно богатая вкрапленная минерализация самородной меди, а также прожилки и мелкие жилы различного состава как с самородномедным, так и с медно-сульфидным оруденением.

Генезис самородной меди на Волини до сих пор остается дискуссионным, поскольку несет черты как магматических, гидротермальных, так и осадочных образований.

На сегодня мировая промышленная добыча меди данного геолого-промышленного типа проводится только на месторождениях северной части шт. Мичиган (США) [Шумлянський та ін., 2006; Bornhorst, Varon, 2011]. Известным научным фактом есть то, что проявления самородной меди Северной Америки тесно связаны с битумами.

Подобные самородномедные месторождения формировались также в базальтовой провинции Емейшан (северо-западный Китай). В 2002 г. В. Zhu et al. [Zhu et al., 2003] установили, что медная руда в базальтах приграничного региона Юннань-Гуйчжоу тесно связана с битумами. Здесь сегодня проводятся интенсивные поисково-разведочные работы.

Авторами статьи получен каменный материал из рудоносных «нижних» песчаников, которые залегают под сланцами Нонсач и заканчивают разрез толщи Копер Харбор. Это самый нижний горизонт, который несет медное оруденение в районе Вайт Пайн. Для определения роли битумов в процессах рудообразования и формирования медной минерализации в терригенно-вулканогенных породах было проанализировано формирование месторождений самородной меди Воьлини, Китая и США, а также проведены комплексные минералогическо-геохимические исследования (петрографические, микрорентгеноспектральные, микророзондовые и т.д.) формации Копер Хабор (Мичиган).

### **Краткая геологическая характеристика рудной провинции северной части шт. Мичиган**

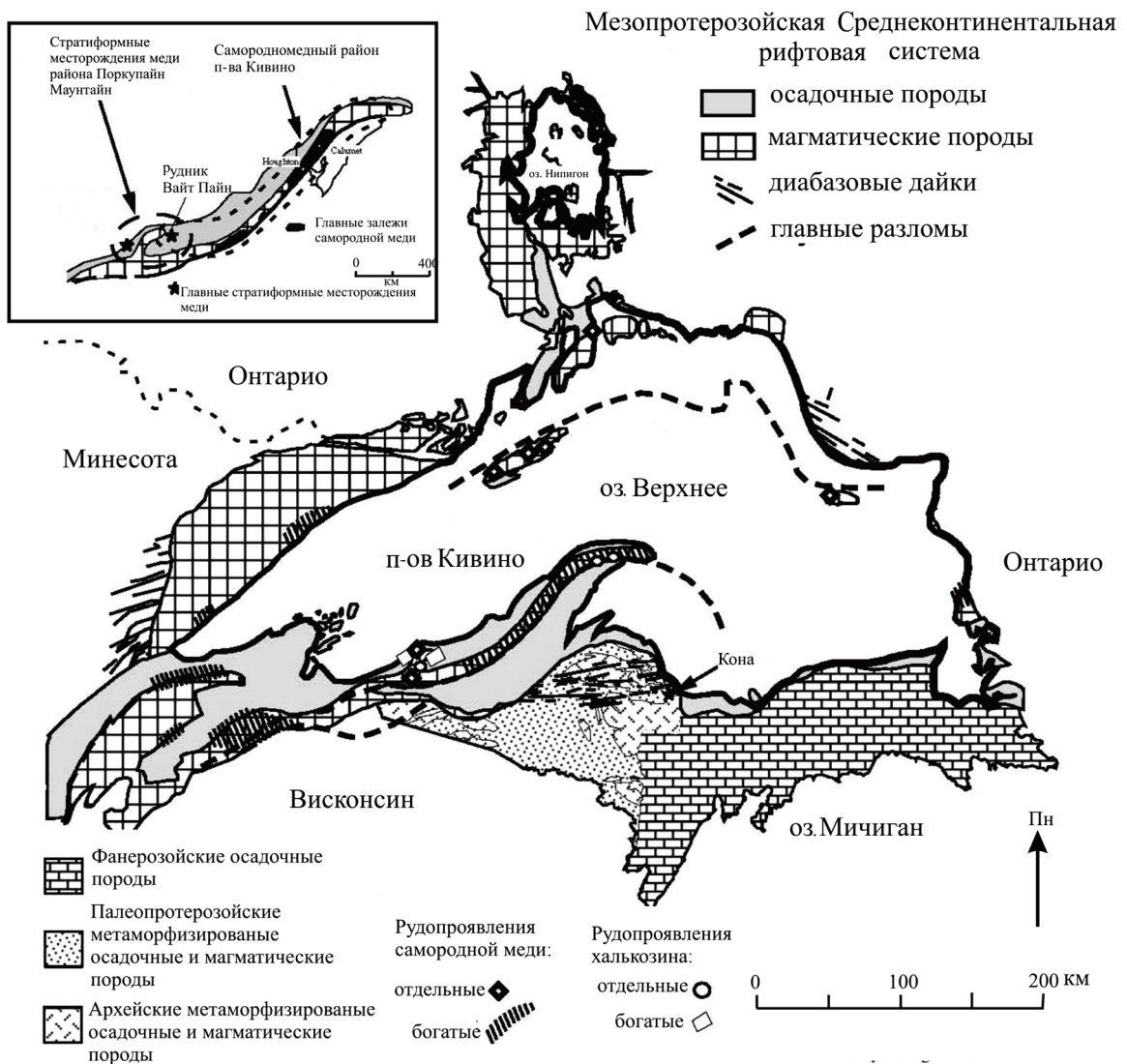
Полуостров Кивино (оз. Верхнее, Мичиган) хорошо известен геологам благодаря концентрации медных месторождений, которые сосредоточены в мезопротерозойских породах Срединноконтинентальной рифтовой зоны (СКРЗ) (рис. 1). Стратиформные проявления меди приурочены к палеопротерозойским осадочным породам (супергруппы Маркетт Рендж и Кона Доломит), образование которых началось 2,3 млрд лет назад на эродированном архейском фундаменте рифтовой континентальной окраины, которая была погружена в океан (рис. 2). Медная минерализация сосредоточена в 6-метровой толще аргиллитов, которые перекрыты кварцитами. Она распространена в виде мелкозернистой рассеянной сульфидной минерализации (халькозин, борнит, халькопирит), которая сосредоточена в карбонатном цементе [Bornhorst, Barron, 2011; Nicholson et al., 1997].

СКРЗ простирается больше чем на 2000 км от г. Канзас через территорию

Великих озер к Мичигану. Её возраст составляет 1,15-1,0 млрд лет. Рифтовая зона заполнена вулканическими породами супергруппы Кивино (оз. Верхнее). Это преимущественно базальты и обломочные породы, мощность которых составляет больше 25 км и 8 км, соответственно (рис. 2). После затихания вулканической активности в регионе рифтовая зона продолжает опускаться и заполняется кластическими осадками группы Оронто. На последнем этапе развития Срединноконтинентального рифта происходило сжатие как результат коллизионной обстановки вдоль зоны Гренвилль (1,06 млрд лет). Это привело к координальной перестройке рифтовой зоны и образованию новых разломов, смещений и к складкообразованию. Разлом Кивино отсекает часть вулканической последовательности вдоль п-ова Кивино. В это же время песчаники Джакобсвилль (более 3 км) быстро заполняют рифтовую зону (1,06–1,02 млрд лет) (рис. 2) [Bornhorst, Barron, 2011].

Медное оруденение распространено в породах среднего и верхнего Кивино (за исключением формации Фреда) в толще мощностью примерно 7000 м. На п-ове Кивино оно образует рудоносный пояс шириной 3-6,5 км и длиной 160 км, из которых 42 км были высокопродуктивными. Оруденения локализованы в базальтах, валунных конгломератах (фельзитовых агломератах), песчаниках и сланцах. В пределах месторождения Вайт Пайн меденосными выступают песчаники и сланцы. Большинство рудных залежей имеет пластовую форму [Уайт, 1972; Bornhorst, Barron, 2011].

Рудоносные последовательности месторождения Вайт Пайн (песчаники, алевролиты, сланцы) сосредоточены в базальной пачке мощностью 18 м сланцевой толщи Нонсач, а также в «нижних песчаниках» в кровле конгломератов Копер Харбор (рис. 2) [Уайт, 1972; White, 1968; Bornhorst, Barron, 2011]. Породы последней представлены красноватыми и серовато-белыми алевролитами. Наибольшее содержание меди (до 4,5%) приурочено к зоне переслаивания черных глинистых сланцев с темно-серыми алевролитами и песчаниками. Общая мощность отложений – около 0,35 м. В базальных отложениях сланцевой толщи Нонсач медь приурочена к темно-серым мас-



**Рис. 1.** Схематическая карта п-ова Кивино (Мичиган) и Среднеконтинентальной рифтовой системы оз. Верхнее. Схема расположения рудных медных районов [Bornhorst, Barron, 2011]

**Fig. 1.** Schematic map of the Keweenaw Peninsula (Michigan) and Midcontinent rift system of Lake Superior. Arrangement of copper ore districts [Bornhorst, Barron, 2011]

сивным алевролитам мощностью 0,3-0,35 м (1-2,5%) и к интервалу (0,6 м) тонкого переслаивания темно-серых алевролитов с черными сланцами, в подошве которого установлены тонкозернистые песчаники. Среднее содержание меди в интервале составляет 1-3%. Характерной чертой является наличие в породах углерода органического происхождения, содержание которого не превышает 0,5%. В песчаниках цемент содержит хлорит, кальцит, кварц, местами – черное углеродистое вещество, иногда с самородной медью.

У.С. Уайт [Уайт, 1972; White, 1968] считает, что самородная медь месторождений лавовой серии Портедж Лейк является эпигенетической и образовалась в базальтах и конгломератах после того, как они были перекрыты более молодыми песчаниками Фреда. Последние прорываются риолитовыми силлами, дайками и штоками с K-Ar возрастом ( $978 \pm 40$ ) млн лет, который рассматривают как возможный возраст самородномедного оруденения. Но существуют признаки того, что меденосные растворы участвовали в образовании

Четвертичные ледниковые отложения		Фанерозойские осадочные породы	
Супергруппа Кивино	Группа Байфилд	Формация Джакобсвилл	Красноцветные хорошо сцементированные песчаники, алевролиты, а также конгломераты
	Группа Оронго (до 6 км)	Формация Фреда	Красно-коричневые песчаники, алевролиты и аргиллиты
		Формация Нонсач	Озёрная формация сложена черно-серыми алевролитами, сланцами, карбонатными породами и серыми тонкозернистыми песчаниками. Характерная черта – наличие органического углерода, содержание которого не превышает 0,5%
	Группа Берленд	Формация Копер Харбор	Красноцветные конгломераты и песчаники. В нижней части формации отмечается переслаивание субархальных лавовых потоков (Lake Shore Traps) и терригенных образований
	Группа Милл	Формация Портадж Лейк	Извержения базальтовых лав происходило в субархальных условиях из линейных трещинных жерл в центральной части рифтовой зоны. Типичный лавовый поток сложенный массивными в середине и амитдалоидными и брекчированными на поверхности потока породами. Мощность его от 10 до 20 м, длина неизвестна. Выше находится слой обломочных пород, сложенный красноцветной галькой, валунами, песком, алевролитами (до 40 м). Содержание вулканических продуктов до 5%. Общая мощность толщи достигает 5 км
Группа Поупер		Состоит из основных вулканитов Сименс Крик, которые представлены базальтами, андезитобазальтами, иногда пикритами и андезитами, а также вулканитами Калладер Крик (от базальтов до риолитов)	
		Домезопротерозойские породы фундамента	

Стратиформные месторождения меди

Месторождения самородной меди

**Рис. 2.** Геологические формации в пределах мезопротерозойской Срединноконтинентальной рифтовой системы (составлено с использованием [Bornhorst, Barron, 2011; Уайт, 1972; Nicholson et al., 1997])

**Fig. 2.** Geologic formations within the Mesoproterozoic Midcontinent rift system (with using [Bornhorst, Barron, 2011; Уайт, 1972; Nicholson et al., 1997])

стратиформных гидротермально-осадочных залежей халькозина в черных сланцах свиты Нонсач – (1046±46) млн лет. Использование Rb-Sr метода для эпигенетических минералов (кальцита, эпидота, полевого шпата, хлорита), которые выполняют миндалины, позволило установить, что возраст самородномедной минерализации п-ова Кивино составляет от 1060 до 1047 млн

лет (±20 млн лет). Этот возраст немного моложе (на 5-70 млн лет) возраста пика вулканической активности с образованием вмещающих базальтов (в пределах 1086-1098 млн лет) и отвечает другим геологическим доказательствам относительно возраста образования самородномедной минерализации [Bornhorst et al., 1988].

### **Краткая геологическая характеристика рудной провинции северо-запада Китая**

Самородномедная минерализация в базальтовой провинции Емейшан широко распространена на северо-западе Китая – в приграничных районах провинций Юннань, Гуйчжоу и Сичуань и занимает более 300 тыс. км<sup>2</sup>. Эта провинция была сформирована в рифтовых условиях на западной окраине кратона Янцзы, на трех блоках (Янцзы, Катаазия и Индокитая) в начале поздней перми. Породы относятся к континентальным покровным базальтам и могут иметь отношение к мантийному плюму Емей [Zhu et al., 2007; Zhu et al., 2003]. Общая мощность формации Емейшан составляет более 1 км. С ними связаны многочисленные находки медной минерализации, рудопроявления и мелкие месторождения меди в основных вулканах. Установлено, что породы были битуминизированы. Битумы встречаются в ассоциации с самородной медью и заполняют полости в пузырчатых лавах, вулканических брекчиях, испеченных туфах и карбонатных аргиллитах, образуя мелкие вкрапления, линзы или прожилки. Для таких пород характерно содержание меди более 8%. Большая часть битумов светло-серая или коричневая, имеет мозаичную структуру или с элементами течения. Формирование самородной меди происходило одновременно с битумной минерализацией.

Согласно <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar датировкам возраст ламонтита, актинолита и гейландита из меденосных базальтов в районе Северо-Восточного Юннань составляет 226-228 млн лет, 235,7-238,6 и 134-149,1 млн лет, соответственно [Zhu et al., 2004]. U-Th-Pb изохронный возраст битума из медной руды определен в 136 млн лет [Zhu et al., 2004]. Этот возраст на 30 млн лет (до 120 млн лет) моложе возраста базальтов Емейшан (260 млн лет). Приведенные данные позволили авторам [Houmin Li et al., 2005] сделать предположение об эпигенетическом характере медной минерализации.

### **Результаты исследований терригенно-вулканогенных пород месторождения Вайт Пайн (шт. Мичиган)**

Собственные минералого-петрографические исследования терригенно-вулканогенной породы формации Копер Хабор месторождения Вайт Пайн (шт. Мичиган) позволили установить следующее. Макроскопически вмещающая порода представлена среднезернистым ясно-зеленовато-серым песчаником с мелкой вкрапленностью самородной меди. Содержание её непостоянное и в наиболее обогащенных участках концентрация достигает 3%. Наблюдается некоторая полосчатость, которая обусловлена чередованием осветленных прослоев породы, обогащенных самородной медью, с черным углеродистым веществом.

Петрографический анализ позволил установить, что песчаники по составу вулканомиктовые. Обломки окатанные или полуокатанные, вытянутые и округлые, размером 0,2-0,4 мм. Структура породы разнозернистая, текстура массивная или неясно-слоистая, сотоподобная. Практически все обломки оконтурены тонкой хлорит-гидрослюдистой пленкой.

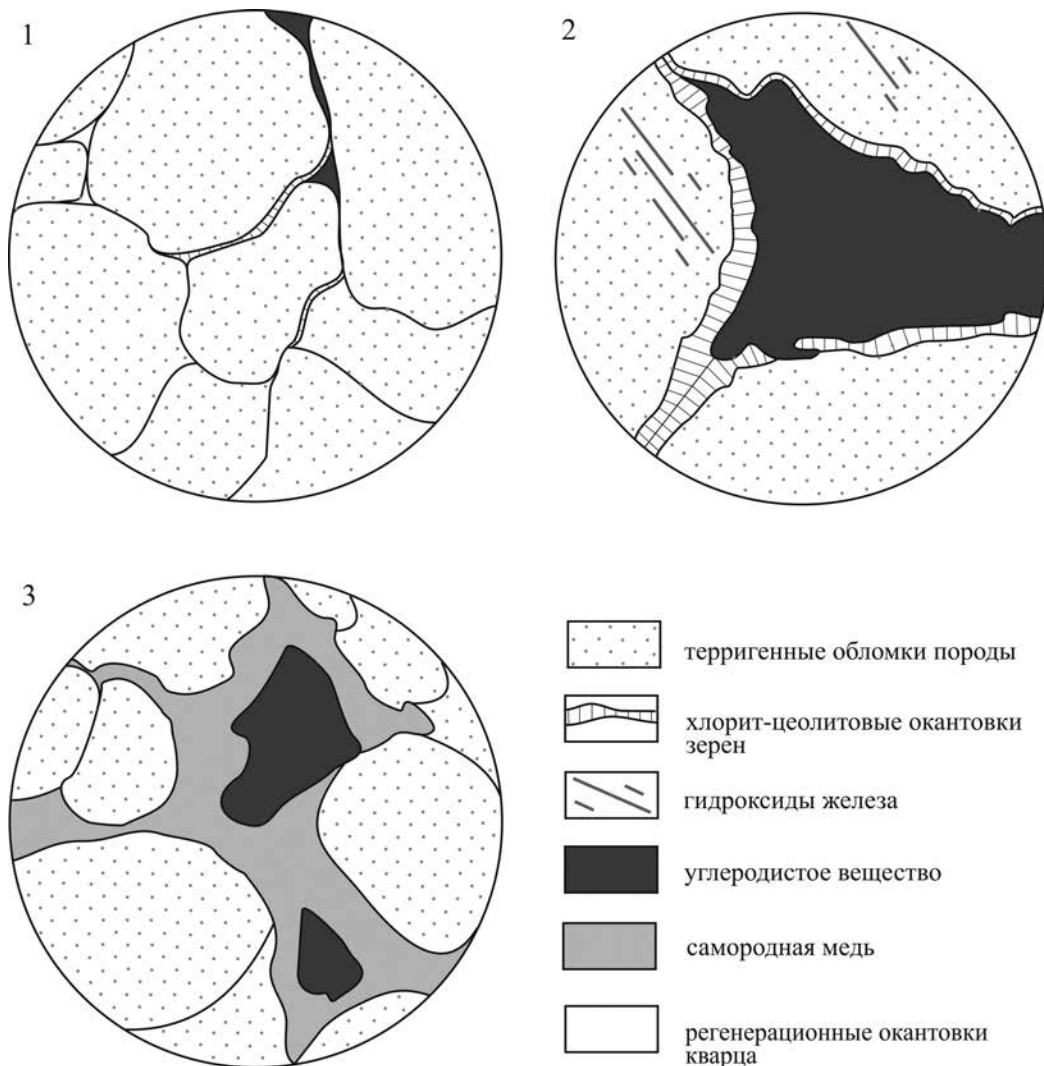
Обломки представлены: кварцем – 65-70%, калиевым полевым шпатом – 5-10%, плагиоклазом – 3-5%, измененными риолитами и роговиками – около 15%, акцессорными минералами (монацит, сфен) – около 2%. Обломки корродированные, катклазированные, часто разбиты микротрещинами с незначительным смещением. На зернах кварца сохраняются тонкие регенерационные каймы или шипы. Конформное замещение зерен составляет около 85%, инкорпорация слабовыраженная. Цементы около 15%. Тип его пленочный, реже поровый. Он представлен реликтами первичного глинисто-гидрослюдистого вещества, новообразованным альбитом, хлоритом, цеолитами и лейкоксеном, а также эпигенетическими выделениями черного углеродистого вещества и рудными минералами.

Первичный цемент составляет до 2%. В реликтах сохранился каолинит-диккитовый материал, среди которого развиваются новообразованные (катагенетические) зерна альбита и кварца. Они образуют скопления мелких гипидиоморфных кристаллов, ча-

стично замещенные углеродистым веществом. Кроме того, в цементе обнаружен измененный пепловый материал и палагонит (около 3% цемента). Хлорит и цеолит замещают первичный цемент, выполняют в нем поры, а также окаймляют зерна. Гидроксиды железа (первоначально песчаники были красноцветными) практически не сохранились, они обнаруживаются в редких

случаях вокруг обломков с реликтами первичного цемента. Вместе с новообразованным хлоритом и альбитом в цементе песчаника выявлен мелкокристаллический эпидот.

Подобные постдиагенетические изменения осадочных пород отвечают концу глубинного катагенеза – началу раннего метакатагенеза, что указывает на температурный режим до 200 °С (рис. 3).



**Рис. 3.** Взаимоотношения терригенных обломков и новообразованных минералов в вулканомиктовом песчанике (рисунок шлифа)

1 – конформное сочленение зерен достигает 85%, инкорпорация слабо выражена, ув. 135; 2 – углеродистое вещество заполняет межзерновое пространство, корродирует хлорит-цеолитовые каймы вокруг зерен, ув. 300; 3 – самородная медь, парагенетически связанная с битумами, формирует поровый и полубазальный цемент, корродирует терригенные обломки, ув. 135

**Fig. 3.** Relationships of clastic debris and secondary minerals in volcaniclastic sandstone (figure thin section)

1 – grain conformal joint reaches 85%, the incorporation of poorly expressed, x135; 2 – hydrocarbonaceous material fills the intergranular space, corrodes chlorite-zeolite rims around grains, x300; 3 – native copper, paragenetically associated with bitumen, forms the pore and polubazalny cement corrodes terrigenous debris, x135

Среди рудных минералов резко преобладает самородная медь, вместе с которой встречаются куприт и халькозин. Куприт выступает наиболее ранним минералом ассоциации. Он корродирует терригенные обломки, неравномерно их окаймляет, замещая при этом и первичный цемент. Зернистые агрегаты куприта тонкокристаллические. Они образуют кокардовые текстуры, иногда имеют зональное строение. Каймы куприта наблюдаются также вокруг углеродистого вещества. Кроме первичного куприта, присутствует и вторичный, который развивается по самородной меди.

Согласно У.С. Уайту [Уайт, 1972], медь образовывала ассоциацию с микроклином, хлоритом, эпидотом и пумпелеитом. Вместе с самородной медью установлено присутствие пренита, датолита, анкерита, кварца, кальцита и серебра. С медью тесно связано углеродистое вещество. Сфен и лейкоксен, вероятно, являются дорудными. Сфен частично лейкоксенизирован и образует крупные выделения, которые пространственно связаны с цеолитом. Лейкоксен распространен неравномерно и корродирует терригенные обломки.

Самородная медь замещает цемент песчаника, формирует сростки с кварцем и цеолитом. В отдельных случаях она корродирует обломки и заполняет микротрещины в них. Часто она содержит включения мелких идиоморфных кристаллов кварца. Практически повсеместно медь окаймлена купритом, который образовался ранее на стенках мелких полостей. Границы между купритом и медью ровные, без видимого замещения.

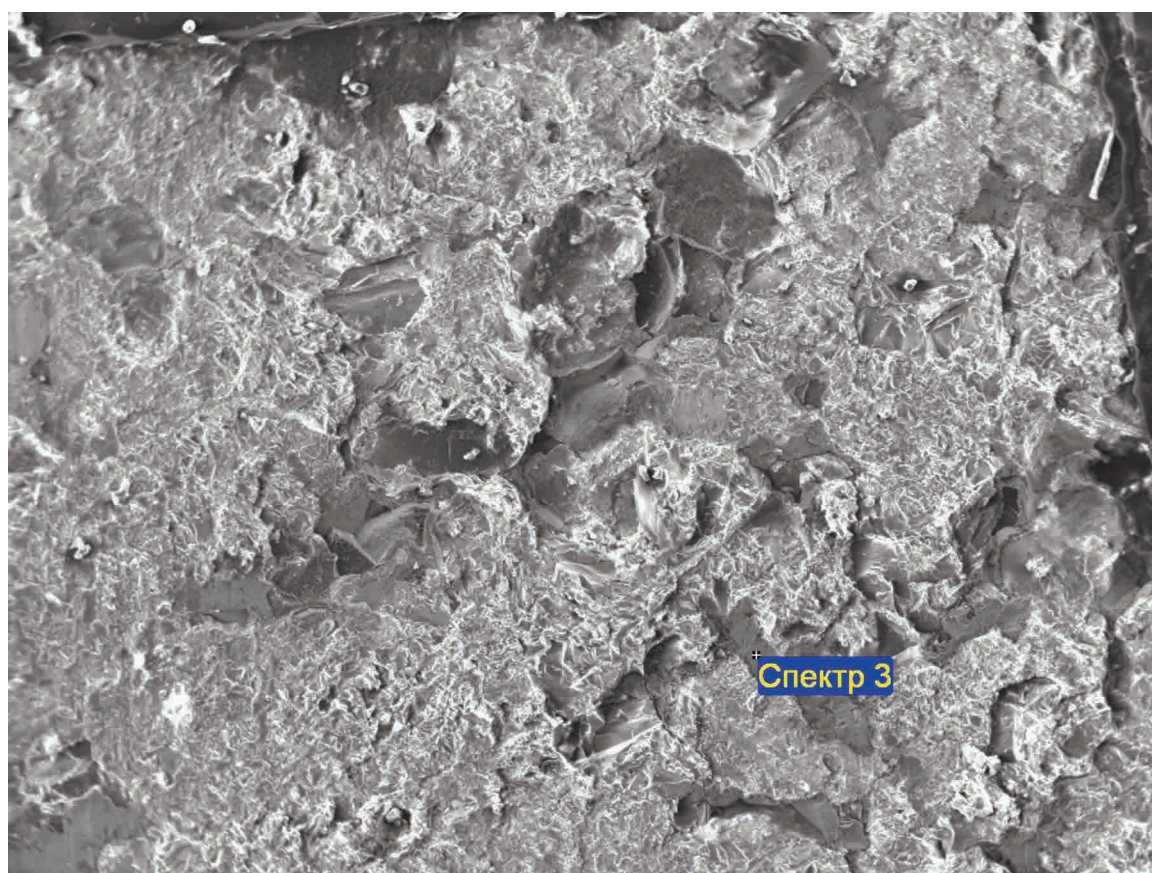
Самородная медь в цементе песчаника практически везде встречается вместе с темно-серым (в отраженном свете) изотропным углеродистым веществом. Самородная медь и углеродистое вещество выделялись практически одновременно или самородная медь немного позже, поскольку встречаются разбитые и растянутые обломки данного вещества, сцементированные самородной медью. Границы их срастания ровные и резкие, иногда слабоизвилистые. Выделения самородной меди в поровом пространстве песчаника достигают 0,5 мм. Иногда наблюдается удлиненность зернистых агрегатов меди вдоль определенных направлений.

Минераграфические исследования показывают, что углеродистое вещество черного цвета, непрозрачное, имеет стеклянный или смолистый блеск. Оно хрупкое, образует остроугольные обломки с раковистым изломом. Твердость 3. Вещество не растворяется в HCl, а в пламени накаляется и светится оранжевым цветом. После охлаждения опять становится черным. Углеродистое вещество очень хорошо полируется. В отраженном свете оно темно-серое со слабым коричневатым оттенком в тонких сколах. Отражательная способность несколько выше, чем у нерудных минералов. По комплексу физических свойств углеродистое вещество отвечает антраколиту или шунгиту. Подобные шунгиты «миграционного типа» описаны В.Ф. Пеньковым в протерозойских углеродосодержащих осадочных породах и палеобазальтах (диабазы) заонежской свиты в Карелии. Как указывает В.А. Шумлянский [Шумлянский, 1983], отложение битумов тех или иных классов зависит от начальной температуры образования углеводородно-водной эмульсии и отложение антраколита происходит при температуре 320-200 °С.

По мнению американских ученых [Bornhorst, Barron, 2011; Brown, 2006; Bornhorst et al., 1997; White, 1968], самородная медь и сопутствующая минерализация описываемой территории формировались при температуре 220-225 °С.

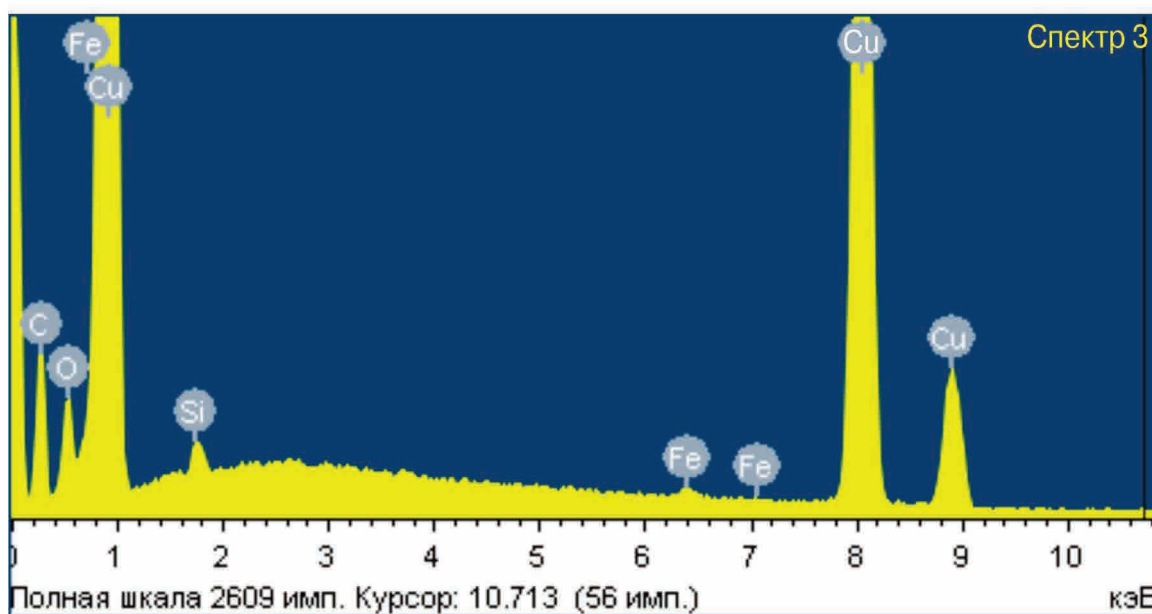
Химический состав зерен самородной меди из цемента песчаника определен с помощью микрорентгеноспектрального анализа (аналитик И.М. Бондаренко, лаборатория ИГМР НАН Украины). В первом зерне во внутренней части установлено (%): Cu – 99,83; Fe – 0,01; Ag – 0,028; As – 0,031; Au – 0,0 (сумма – 99,9%). Внешняя часть зерна содержит (%): Cu – 99,16; Fe – 0,455; Ag – 0,048; As – 0,039; Au – 0,0 (сумма – 99,9%). Второе зерно самородной меди имеет следующий химический состав (%): Cu – 99,84; Fe – 0,022; Ag – 0,048; As – 0,0; Au – 0,0 (сумма 99,91%). Был проанализирован образец самородной меди (сканирующий электронный микроскоп JSM-6490LV, аналитик В.О. Тиньков, Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины) из вулканомиктовых песчаников Мичигана и определено, что он содержит примеси Fe (0,21-0,6%) и Al (0,16-0,23%) (рис. 4).





1mm

Электронное изображение 1



**Рис. 4.** Самородная медь из вулканомиктовых песчаников и её состав по данным микрозондового анализа (Мичиган, США)

**Fig. 4.** Native copper from volcanoclastic sandstones and its composition according to microprobe analysis (Michigan, USA)

Таким образом, установлено, что самородная медь из цемента вулканомигтового песчаника чистая (Cu – 98,83-99,16%). Типичными примесями выступают Fe и Ag, которые обогащают внешнюю часть зерен.

Халькозин образует редкую вкрапленность одиноких зерен в цементе песчаника в сростках с самородной медью. Форма выделений халькозина пластинчатая, размеры около 0,1 мм. По данным [Уайт, 1972; Bornhorst, Barron, 2011], халькозин является главным рудным минералом в сланцевой свите Нонсач, где он тонко рассеянный в алеволитах и глинистых сланцах. Средний размер халькозина здесь составляет 2-20 мкм, тогда как в песчаниках встречаются отдельные выделения от 2 до 50 мм, вытянутые вдоль слоистости.

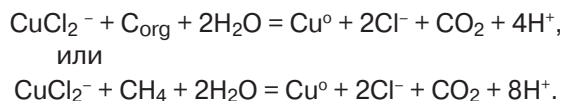
Другие сульфиды, которые встречаются в верхней части медной зоны, представлены борнитом, халькопиритом, ковелином, диагенимом, джарлеитом [Уайт, 1972]. Над медной зоной в терригенных породах установлен неравномерно рассеянный пирит. Он образует идиоморфные зерна размером 2-5 мкм (иногда до 1 мм). Количество пирита в черных сланцах достигает 2-3%, в серых алеволитах – 0,5-1%. В пиритизированных участках над рудной зоной встречаются гринокит, сфалерит и галенит, которые не образуют значительных концентраций.

Учитывая близкую температуру образования меди и битумной минерализации (в данном случае антраколита или шунгита), можно предполагать, что первоначально перенос меди и углеводородов осуществлялся во флюиде, и в породах медь и битумы формировались одновременно или близко к тому.

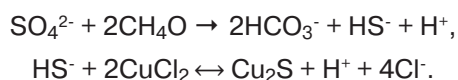
На следующем, гидротермальном этапе минералообразования, отложение меди из растворов происходит в результате восстановительного процесса под действием углекислого и/или углеводородного газов (C<sub>org</sub>, CH<sub>4</sub>). Наиболее вероятным является то, что медь находилась в форме хлоридных комплексов (CuCl<sub>2</sub> или CuCl(aq)) и транспортировалась в растворах, обогащенных хлором, в средних окислительно-восстановительных условиях. Формирование самородной меди происходило в безсульфидных условиях. Источником хлоридных

растворов, которые имели восходящий характер, считаются песчаники Копер Харбор.

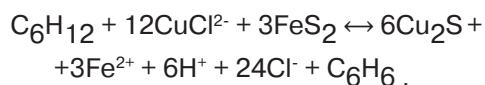
Формирование самородной меди, по данным [Mauk, Hieshima, 1992], можно представить в виде следующих реакций:



Последующее поступление в систему рудообразования серы способствует формированию богатой сульфидной минерализации. В случае присутствия серы в системе реакции имеют следующий вид:



В присутствии пирита и меденосных растворов в системе реакция может быть следующая:



### Обсуждение и выводы

Описанные минеральные ассоциации из терригенно-вулканогенных и вулканогенных формаций Волыни, Китая и Северной Америки указывают на изменения геохимических условий в ходе формирования битумной и медной минерализаций.

Накоплению самородной меди в рудоносных горизонтах способствовала проницаемость пород: большое количество трещин, пор, миндалин. Тектонические процессы, которые происходили в рифтовых условиях и отражены в породах, создавали благоприятные условия для миграции рудоносных растворов. Совпадение условий сжатия и образования глубинных погребенных руд, по мнению [Bornhorst, Barron, 2011; Bornhorst, 1997], может быть важным компонентом в генетической модели, которая отличает провинцию шт. Мичиган от других покровных базальтовых провинций мира.

Минералообразование происходило благодаря следующим процессам: 1) смешивание рудоносного флюида с более холодными, а также кислыми и разбавленными растворами; 2) взаимодействие типа

порода – раствор; 3) охлаждение рудного флюида. Источником большей части меди были базальты Портедж Лейк или обломки вулканических пород, которые содержатся в конгломератах Копер Харбор.

Резюмируя изложенное, можно предположить, что первоначально перенос меди и углеводородов осуществлялся во флюиде,

и в породах медь и битумы формировались одновременно или близко к тому. При последующем эпигенетическом процессе отложение самородной меди из растворов происходит в результате восстановительного процесса под действием углекислых и углеводородных газов ( $C_{org}$ ,  $CH_4$ ).

## Список литературы / References

1. Шумлянський В.А. Киммерийська металлогенетична епоха на території України. Київ: Наук. думка, 1983. 220 с.

*Shymlyansky V.A.*, 1983. Cimmerian ore-forming era of Ukrainian territory. Kiev: Naukova Dumka. 220 p. (in Ukrainian).

2. Шумлянський В.О., Деревська К.І., Безугла М.В., Дьяченко Г.І. Самородномідна рудна формація. Мідь Волині: Наукові праці Інституту фундаментальних досліджень. Київ: Знання України, 2006. С. 179-197.

*Shymlyansky V.O., Derevska K.I., Bezygla M.V., Dyachenko G.I.*, 2006. Native copper ore formation. Copper of Volhyn: *Proceedings of the Institute of Fundamental Studies*. Kyiv: Znannya Ukrainy, p. 179-197 (in Ukrainian).

3. Уайт У.С. Месторождения самородной меди в северной части штата Мичиган. В кн.: Рудные месторождения США. Москва, 1972. Т. 1. С. 457-481.

*White W.S.*, 1972. The native copper deposits of northern Michigan. In: *Ore deposits of the United States*. Moscow, vol. 1, p. 457-481 (in Russian).

4. Bornhorst T.J., Barron R.J. Copper deposits of the western Upper Peninsula of Michigan. *Field Guides*. 2011. № 24. P. 83-99.

*Bornhorst T.J., Barron R.J.*, 2011. Copper deposits of the western Upper Peninsula of Michigan. *Field Guides*, № 24, p. 83-99 (in English).

5. Bornhorst T.J., Paces J.B., Grant N.K., Obradovich J.D., Huber K.N. Age of native copper mineralization, Keweenaw Peninsula, Michigan. *Economic Geology*. 1988. Vol. 83. P. 619-625.

*Bornhorst T.J., Paces J.B., Grant N.K., Obradovich J.D., Huber K.N.*, 1988. Age of native copper mineralization, Keweenaw Peninsula, Michigan. *Economic Geology*, vol. 83, p. 619-625 (in English).

6. Brown A.C. Genesis of native copper lodes in the Keweenaw district, Northern Michigan: a hybrid evolved meteoric and metamorphogenic model. *Economic Geology*. 2006. Vol. 101. P. 1437-1444.

*Brown A.C.*, 2006. Genesis of native copper lodes in the Keweenaw district, Northern Michigan:

a hybrid evolved meteoric and metamorphogenic model. *Economic Geology*, vol. 101, p. 1437-1444 (in English).

7. Houmin Li, Jingwen Mao, Yuchuan Chen, Denghong Wang, Changqing Zhang, Hong Xu. Epigenetic hydrothermal features of the Emeishan basalt copper mineralization in NE Yunnan, SW China. *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge Proceedings of the Eighth Biennial SGA Meeting Beijing, China, 18–21 August 2005*. Vol. 1. P.149-152.

*Houmin Li, Jingwen Mao, Yuchuan Chen, Denghong Wang, Changqing Zhang, Hong Xu*, 2005. Epigenetic hydrothermal features of the Emeishan basalt copper mineralization in NE Yunnan, SW China. *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge Proceedings of the Eighth Biennial SGA Meeting Beijing, China, 18–21 August 2005*, vol. 1, p. 149-152 (in English).

8. Mauk J.L., Hieshima G.B. Organic matter and copper mineralization at White Pine, Michigan, U.S.A. *Chemical Geology*. 1992. № 99. P. 189-211.

*Mauk J. L., Hieshima G.B.*, 1992. Organic matter and copper mineralization at White Pine, Michigan, USA. *Chemical Geology*, № 99, p. 189-211 (in English).

9. Nicholson S.W., Shirey S., Schulz K.J., Green J.C. Rift-wide correlation of 1.1 Ga Midcontinent rift system basalts: implications for multiple mantle sources during rift development. *Can. J. Earth Sci.* 1997. Vol. 34. P. 504-520.

*Nicholson S.W., Shirey S., Schulz K.J., Green J.C.*, 1997. Rift-wide correlation of 1.1 Ga Midcontinent rift system basalts: implications for multiple mantle sources during rift development. *Can. J. Earth Sci.*, vol. 34, p. 504-520 (in English).

10. Zhu B., Hu Y., Zhang Z., Cui X., Dai T., Chen G., Peng J., Sun Y., Liu D., Chang X. Geochemistry and geochronology of native copper mineralization related to the Emeishan flood basalts, Yunnan Province, China. *Ore Geology Reviews*. 2007. Vol. 32. P. 366–380.

*Zhu B., Hu Y., Zhang Z., Cui X., Dai T., Chen G., Peng J., Sun Y., Liu D., Chang X.*, 2007. Geochemistry and geochronology of native copper mineral-

ization related to the Emeishan flood basalts, Yunnan Province, China. *Ore Geology Reviews*, vol. 32, p. 366–380 (in English).

11. Zhu B., Hu Y., Zhan Z., Chang X. Discovery of the copper deposits with feature of Keweenaw type in the border area of Yunnan and Guizhou provinces. *Science in China. Ser. D*. 2003. Vol. 46. P. 60-72.

Zhu B., Hu Y., Zhan Z., Chang X., 2003. Discovery of the copper deposits with feature of Keweenaw type in the border area of Yunnan and Guizhou

provinces. *Science in China. Ser. D*, vol. 46, p. 60-72 (in English).

12. White W.S. The native copper deposits of northern Michigan. In: *Ore deposits of the United States*. New York, 1968. Vol. 1. P. 303-325.

White W.S., 1968. The native copper deposits of northern Michigan. In: *Ore deposits of the United States*. New York, vol. 1, p. 303-325 (in English).

Статья поступила  
17.09.2014