МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 553.2

І.М. Мисяк, Л.З. Скакун, Р.Я. Серкіз

Львівський національний університет імені Івана Франка
79005, м. Львів, Україна, вул. Грушевського, 4
E-mail: mysiak10@gmail.com

НЕЗВИЧНІ АСОЦІАЦІЇ САМОРОДНИХ МЕТАЛІВ У ПЛАТОБАЗАЛЬТАХ ВОЛИНІ ТА УМОВИ ЇХ ФОРМУВАННЯ

Наведено результати досліджень з вивчення самородних Al, Sn, Fe, хлоридів стануму та феруму, сполук FeSiAl та FeCrNiTi, які виявлені *in situ* у базальтах ратненської світи волинської серії. Мінеральні фази знайдені у тріщинах, які перетинають зони розвитку кальцит-цеоліт-кварцової мінералізації зі самородними Cu і Ag. Виявлені самородні метали та сполуки у платобазальтах формують дві різновікові асоціації. Рання асоціація, сформована парагенезисом Cu та Ag, є продуктом функціонування гідротермальної системи у платобазальтах. Пізня асоціація, представлена самородними Fe, Sn, Al, хлоридами стануму та феруму, силіцидом феруму, природним сплавом FeCrNiTi, сформувалась без участі води в результаті конденсації з газу, який рухався по тріщинах породи. Свідченням того, що пізня асоціація Fe, Sn, Al та інших сполук це продукт пневматолітової системи, є наявність хлоридних сполук стануму та феруму. Незвична асоціація самородних металів у волинських платобазальтах пов'язана з газовими потоками, які, вірогідно, супроводжували формування девонської рифтової системи.

Ключові слова: самородні метали, мідь, срібло, залізо, олово, алюміній, хлориди стануму та феруму, природний сплав FeCrNiTi.

Вступ. Платобазальтам притаманна самороднометалева мінералізація. Мідь, срібло, залізо є їх типовими самородними металами. Інші самородні метали — Al, Zn, Sn, Pb тощо є більш рідкісними і інтерпретація їхньої появи в платобазальтах є достатньо складною.

У літературі дані стосовно самородних металів у платобазальтах часто обмежуються лише згадками про їх виявлення без детальної документації. Найбільш детально різноманітні металічні фази, виявлені у платобазальтах, описано у праці А. Округіна та ін. [13], де вказано на постійну присутність різних металів і металічних сполук у Сибірських трапах. Серед них є доволі екзотичні: Fe, Cu, Zn, Pb, Sn, Cd, Al, нікелиста мідь; металічні сполуки — цинкова мідь (α-латунь), інтерметалічні сполуки CuZn (β-латунь), SnSb (стистаїт), Al_2CuMg, силіцид магнію Mg_2Si. Саме в платобазальтах Сибіру вперше знайдено самородний алюміній. Однак більшість із цих мінеральних фаз (і алюміній в тому числі) були вилучені з різних фракцій штучних шліхів, тож інформації про зростки цих самородних металів і металічних сполук з іншими мінералами немає.

У платобазальтах Волині описано мідь та срібло [1, 4], які формують парагенезис, і є згадки про залізо [3, 4, 6] та золото [2, 9]. Ці самородні метали (Fe, Au) також були виявлені у штучних шліхах в результаті аналізу великих об'ємів породи. Тому позиція їх щодо парагенезису міді і срібла є незрозумілою. Ще менш інформативними щодо парагенезису з іншими мінералами та умов формування є знахідки самородних Zn, Sn, Pb, сплавів та інтерметалідів FeCu, FeZn, CuZn, Cu—Ni—Fe—Zn, Zn—Sn—Pb—Fe [7].

У цій статті ми наводимо результати досліджень з вивчення самородних Al, Sn, Fe, хлоридів стануму та феруму, сплаву FeCrNiTi, виявлених *in situ* у базальтах ратненської світи волинської серії.

Мета та актуальність роботи. Метою роботи є встановлення вікових і генетичних відносин виявлених самородних металів із мідним зруденінням. Актуальність роботи полягає у виявленні структурного контролю самороднометалевої мінералізації у товщі, тому необхідно на-

© І.М. МИСЯК, Л.З. СКАКУН, Р.Я. СЕРКІЗ, 2016

громаджувати і задокументовувати дані про знахідки нових металевих сполук у платобазальтах Волині.

Об'єктом дослідження є базальти ратненської світи волинської серії. Базальтові породи є гідротермальнозмінені. Гідротермальна мінералізація визначена текстурно-структурною неоднорідністю базальту і в цілому контролюється зональною будовою лавових потоків. У вертикальному розрізі лавового потоку (зверху вниз) від найбільш проникливих (лавобрекчії, мигдалекам'яні базальти) до менш проникливих порід (масивні базальти) змінюється послідовність парагенезисів мінералів. Існують вертикальна і латеральна мінералогічна зональність. Вертикальну мінералогічну зональність формує послідовна зміна мінеральних парагенезисів: кальцит + анальцим → хлорит±стильбіт → → морденіт + халцедон + кварц [14]. Латеральна мінералогічна зональність сформована послідовною зміною цеолітових парагенезисів [10]. Разом з тим виявлено тріщини, які перетинають зони розвитку кальцит-цеоліт-кварцової мінералізації та виповнені нетиповою для платобазальтів самороднометалевою мінералізацією зі супровідними своєрідними змінами у базальті.

Методика та методи досліджень. Під час комплексного вивчення базальтів волинської серії нами зафіксовано, що у базальтах зі св. 8127 та 8132 присутні самородні метали та інші металічні сполуки. Проби зі самороднометалевою мінералізацією виявлено у полірованих шліфах зразків базальтів св. 8127 на гл. і 112 і 133 м і 8132 на гл. 257 м. Зразки базальтів досліджували під оптичним та електронним мікроскопами. Хімічний склад мінералів визначили енергодисперсним методом на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-02-02 в лабораторії науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка. Спостереження поверхонь здійснювали у режимі вторинних (*SE*) та пружно-відбитих електронів (*BSE*): роздільна здатність в режимі *BE* не більше 5,0 нм; діапазон зміни збільшення, кратність: 10—300 000; діапазон зміни прискорювальних напруг 0,2—40 кВ.

Електропровідність зразків забезпечували напиленням їх вуглецем. Враховано небезпеку можливості забруднення проб технологічним матеріалом [16]. У ході дослідження виконано перевірку зразків на забруднення. У технологічній схемі обробки зразків самородних металів та інших сполук аналогічного складу не виявлено. Попередньо перед поліруванням зразки були залиті циакриновим клеєм. Для полірування використано алмазні пасти на олійній основі. Достовірність результатів досліджень підтверджена повторними зрізами і переполіруванням препаратів.

Результати досліджень. Асоціації самородних металів поширені у змінених базальтах. Зафіксовано дві асоціації самородних металів, кожна з яких пов'язана з різними типами змін у базальті. Зміни першого типу у базальтовій породі стосувались тільки вулканічного скла і частково плагіоклазу, меншою мірою — магнетиту, піроксен залишався практично незміненим. Решта новоутворених мінералів формувались у порожнинах базальту. Зміни другого типу проявлені в інтенсивній переробці базальту: плагіоклаз, піроксен і магнетит заміщуються на хлорит, вулканічне скло — на анальцим. Зі змінами першого типу пов'язана мінеральна асоціація срібла та міді. Зі змінами другого типу — заліза, олова, алюмінію, природного сплаву FeCrNiTi, хлоридів стануму та феруму, силіцидів феруму, баделеїту.

Асоціація I складена парагенезисом самородна Cu + самородне Ag. Мідь та срібло поширені в мигдалинах, прожилках вулканогенних порід в асоціації з кварцом, халцедоном, цеолітами, смектитами, хлоритами та кальцитом. Важливо зазначити, що без міді срібло в базальті не трапляється.

Срібло формує дрібні мікровиділення (розміром до 0,01 мм) ксеноморфної форми в мигдалинах, прожилках, а також присутнє як включення у самородній міді. Срібло знаходиться в одному парагенезисі зі смектитами, хлоритами, кальцитом, цеолітами, кварцом і самородною міддю.

Мідь — широко поширений мінерал у вулканітах Волині. Мідь формує виділення від дрібних (>1 мм) до великих (<2 мм) у пустотах основної маси базальту та в прожилках і мигдалинах породи. Морфологія виділень різноманітна — від неправильної дендрито-, дротоподібної, пластинчастої форми до правильних багатогранників з різними комбінаціями простих форм [4]. У хімічному складі міді виявлено незначні домішки Ag і Fe [15].

У вертикальному розрізі метасоматичної колонки мідь та срібло займають визначену по-

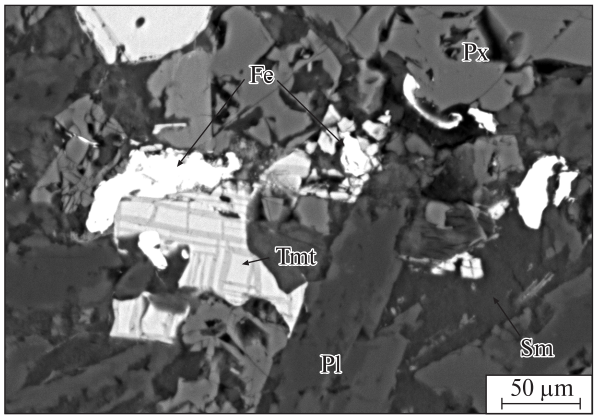

Рис. 1. Залізо (Fe), базальт св. 8127, гл. 112 м. Px — піроксен, Pl — плагіоклаз, Tmt — титаномагнетит, Sm — смектит

Fig. 1. Iron (Fe), basalt bh. 8127, depth 112 m. Px — pyroxene, Pl — plagioclase, Tmt — titanomagnetite, Sm — smectite

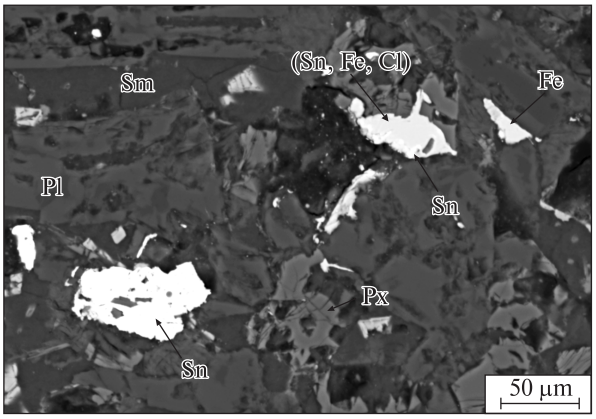

Рис. 2. Залізо (Fe) в асоціації з оловом (Sn) та хлоридами стануму і феруму (Sn, Fe, Cl), базальт св. 8127, гл. 112 м. Px — піроксен, Pl — плагіоклаз, Sm — смектит

Fig. 2. Iron (Fe) in association with tin (Sn), stanum and iron chlorides (Sn, Fe, Cl) in basalt bh. 8127, depth 112 m. Px — pyroxene, Pl — plagioclase, Sm — smectite

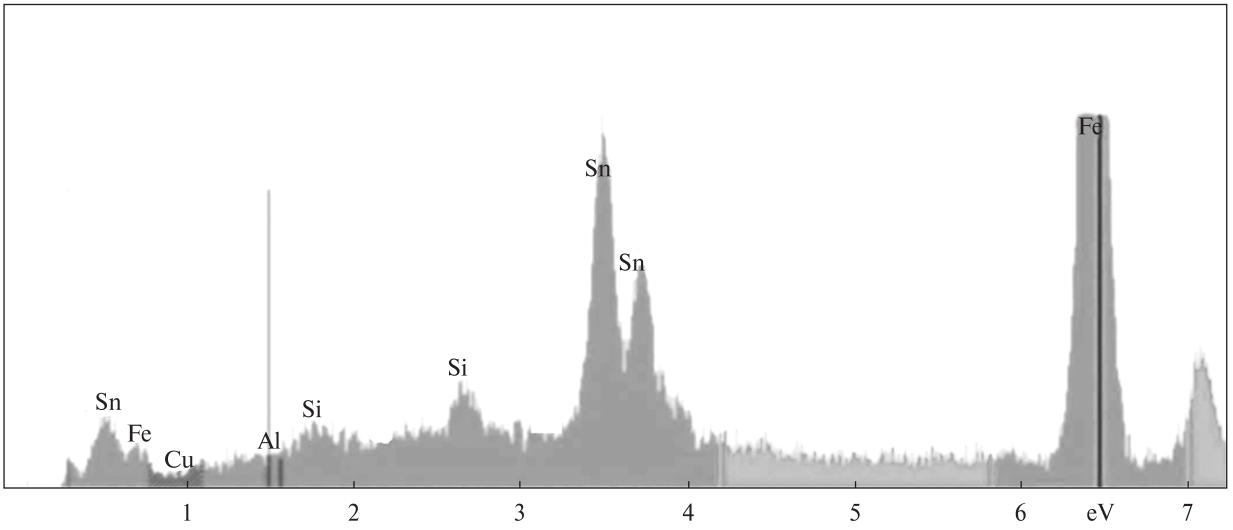

Рис. 3. Енергетичний спектр хлориду стануму та феруму

Fig. 3. The energy spectrum of stanum and iron chloride

зицію [14]. Існують два парагенезиси з міддю: I — смектит + хлорит + мідь; II — смектит + + хлорит + кварц + морденіт + халцедон + + мідь + срібло + калієвий польовий шпат в асоціації з кальцитом, анальцимом.

Асоціація II представлена самородними Fe, Sn, Al, хлоридами стануму та феруму, силіцидом феруму, природним сплавом FeCrNiTi.

Мінерали асоціації II встановлені в керні св. 8127, 8132, які розкривають розріз ратненської світи. Ці мінерали розвиваються у незаповнених тріщинах, що перетинають агрегати цеолітів у зміненому базальті і не належать до одного парагенезису з міддю та сріблом.

У базальті зі св. 8127 (гл. 112 м) залізо, олово, хлориди стануму та феруму змінного складу розвинені вздовж тріщини, що перетинає стильбіт-анальцим-кварцові мигдалини в базальті. Мінералізація в тріщині прослідкована на глибину до 4 мм.

Залізо виявлено у вигляді мікроскопічних зерен неправильної форми, часто віскерсів, інколи виповнює тріщини в титаномагнетиті (рис. 1). Розмір зерен до 0,05 мм. За хімічним складом залізо — відносно чистий мінерал із незначною домішкою Mn (до 0,5 ат. %), простежуються домішки Si (до 0,7 ваг. %). Розвивається мінерал у січних тріщинах базальту.

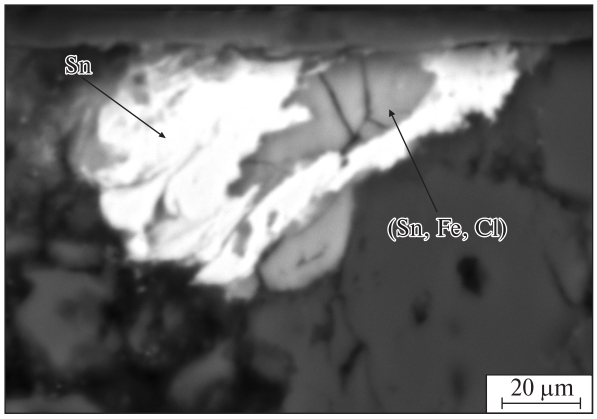

Рис. 4. Олово (Sn) та хлориди стануму і феруму (Sn, Fe, Cl) в базальті св. 8127, гл. 112 м

Fig. 4. Tin (Sn) and chlorides of stanum and iron (Sn, Fe, Cl) in basalt bh. 8127, depth 112 m

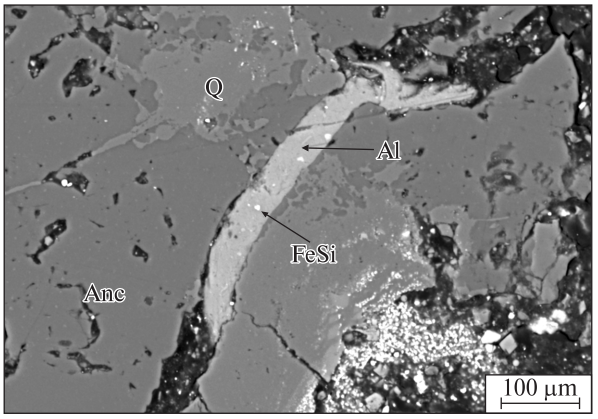

Рис. 5. Алюміній (Al) та силіцид феруму (FeSi) у тріщині, що перетинає анальцим-кварцовий агрегат базальту, св. 8132, гл. 257 м. Q — кварц, Anc — анальцим

Fig. 5. Aluminum (Al) and iron silicide (FeSi) in the fissure that crosses analcime-quartz aggregate in basalt bh. 8132, depth 257 m. Q — quartz, Anc — analcime

Знаходиться в асоціації з оловом, хлоридами стануму та заліза (рис. 2).

Хлориди стануму та феруму (рис. 3) зафіксовано у незаповнених тріщинах базальту в асоціації з залізом та оловом, вони утворюють неправильної форми виділення розміром до 50 мкм. По периферії окремих зерен містяться включення олова (рис. 2), частина зерен майже повністю розкладені на олово (рис. 4).

Олово виявлено у поодиноких виділеннях неправильної форми розміром до 0,05 мм в асоціації з залізом. У його хімічному складі — незначні домішки Fe (до 2 ат. %). Олово утворюється в результаті розпаду хлоридів стануму та феруму.

У базальті св. 8132 (гл. 257 м) виявлено алюміній із вростками силіциду феруму.

Алюміній виповнює тріщину у анальцим-кварцовому агрегаті гематитизованої лавобрекчії базальтів (рис. 5). У хімічному складі зафіксовані незначні домішки, ат. %: Mg — 2,2, Fe — 0,21, Ag — 0,20. В алюмінії простежуються дрібні включення силіциду феруму розміром до 0,005 мм.

У базальті св. 8127 (гл. 133 м) виявлено сполуку змінного складу FeCrNiTi (рис. 6, 7). Зерна металевої фази FeCrNiTi формують дрібні виділення розміром до 0,2 мм. Вони розвиваються у зоні дроблення базальту. У межах цієї зони поширюється ореол специфічних метасоматичних змін. Сполука має змінний склад, хімічний склад загалом відповідає середньому $Fe_{0,708}Cr_{0,202}Ni_{0,088}Ti_{0,003}$ зі вмістом Ti від 0,06 до 0,96 ваг. %. На фазовій діаграмі [20] (рис. 8) сполука потрапляє в поле природного сплаву

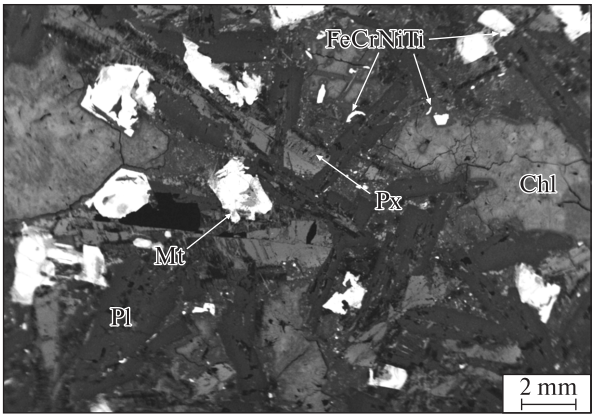

Рис. 6. Природний сплав FeCrNiTi у зміненому базальті. Інтенсивним змінам піддані магнетит та піроксен. Базальт св. 8127, гл. 133 м. Px — піроксен, Pl — плагіоклаз, Mt — магнетит, Chl — хлорит

Fig. 6. Native alloy FeCrNiTi in altered basalt. Magnetite and pyroxene are intensely altered. Basalt bh. 8127, depth 133 m. Px — pyroxene, Pl — plagioclase, Mt — magnetite, Chl — chlorite

γFeNi. Важливо згадати про присутність баделеїту ZrO_2 у цій асоціації.

Обговорення результатів дослідження. Самородні метали та металічні сполуки присутні у гідротермальнозмінених базальтах. Зміни базальтів проявлені у заповненні порожнин новоутвореними мінералами, зміною та заміщенням основних породоутворювальних мінералів і вулканічного скла. Варто зазначити, що перетворення базальтів відбувались нерівномірно. За вибірковістю змін мінералів базальту та інтенсивністю переробки породи чітко вирізня-

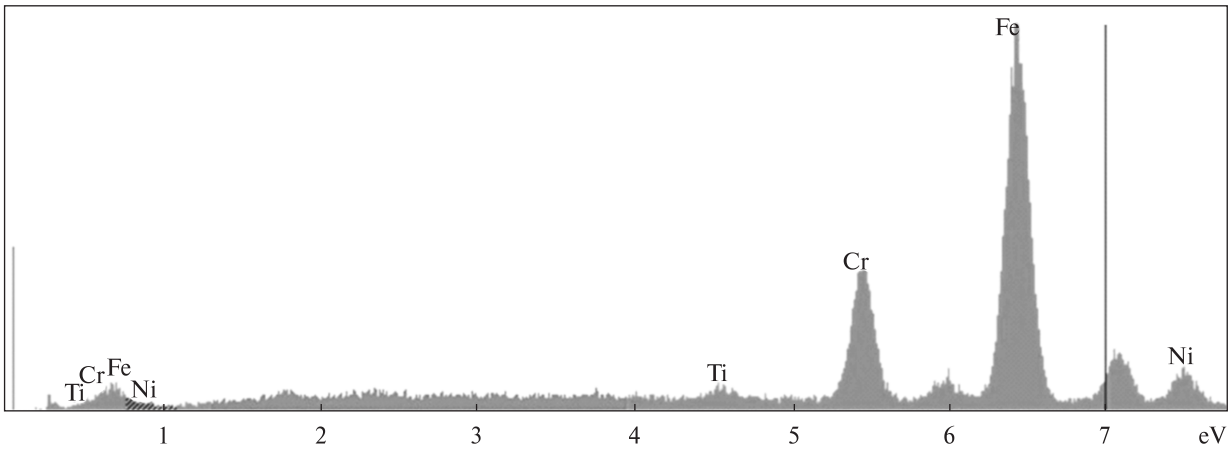

Рис. 7. Енергетичний спектр FeCrNiTi, базальт св. 8127, гл. 133 м
Fig. 7. The energy spectrum of FeCrNiTi, basalt bh. 8127, depth 133 m

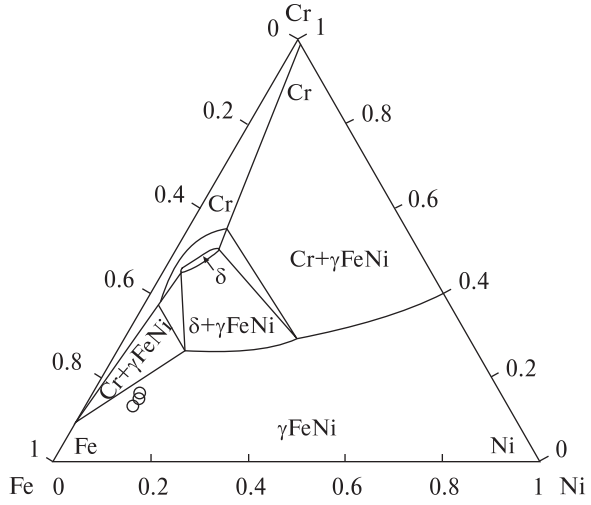

Рис. 8. Фазова діаграма системи Fe-Cr-Ni [20]. На діаграмі кружечками показано склад природного сплаву FeCrNiTi. Базальт св. 8127, гл. 133 м

Fig. 8. The phase diagram of the system Fe-Cr-Ni [20]. Circles on diagram show composition of alloy FeCrNiTi. Basalt bh. 8127, depth 133 m

ються два типи змін, які вказують на існування двох флюїдних систем.

І флюїдна система — гідротермальна. Новоутворені мінеральні агрегати гідротермальної системи формувались у результаті заміщення вулканічного скла і виповнення порожнин у базальті. У результаті гідротермальних перетворень сформувалась єдина кальцит-цеоліт-кварцова метасоматична колонка [14]. Загалом, зміни базальту в межах всієї кальцит-цеоліт-кварцової метасоматичної колонки характеризуються певною вибірковістю [11]: суттєві зміни відбувались тільки по вулканічному склу і частково плагіоклазу, магнетит і піроксен практично не піддавались змінам. Зі змінами першої флюїдної системи (гідротермальної) пов'язана асоціація срібла та міді (асоціація I). Мідь та срібло — типові продукти гідротермального процесу, доказом чого є тісний парагенетичний зв'язок міді та срібла з кварцом, смектитом, хлоритом, цеолітами та іншими мінералами.

Накопичення міді та срібла відбувалось у фронті змішування розчинів метеорного походження і розчинів глибинного походження з контрастними *T*, pH та окисно-відновним потенціалом [14].

II флюїдна система відрізняється від гідротермальної. Мінералізація другої флюїдної системи зафіксована у незаповнених тріщинах, які перетинають зони поширення кальцит-цеоліт-кварцової мінералізації, та відзначається специфічним характером перетворень мінералів базальту [11]. На відміну від гідротермальної системи, наслідком функціонування другої флюїдної системи є зміни, проявлені в інтенсивній переробці базальту: плагіоклаз, піроксен і магнетит заміщуються на хлорит, вулканічне скло на анальцим. Зі змінами другого типу пов'язана асоціація заліза, олова, алюмінію, природного сплаву FeCrNiTi, силіциду феруму, баделеїту (асоціація II). Поряд з металевими фазами трапляються хлоридні мінеральні фази — хлориди стануму та феруму — важливі індикатори умов формування цієї асоціації.

Мінеральні фази асоціації II є достатньо незвичними, зокрема сполука FeCrNiTi. Природний сплав подібного складу описано в роботі [21]. На трикутній діаграмі складу FeCrNi

досліджувана сполука потрапляє в поле природного сплаву γFeNi. Хоча зерна цієї мінеральної фази виявлено в гідротермально-метасоматично зміненому базальті, формування цього сплаву не могло бути реалізоване шляхом кристалізації з водного розчину. Щодо самородного Al, у праці [12] зібрано інформацію про знахідки природного алюмінію в породах. Проте однозначного пояснення появи Al в магматичних породах основного складу немає. Автори першої знахідки природного алюмінію у сибірських платобазальтах [13] стверджують про магматичне його походження. Разом із тим низка дослідників розглядають інший можливий механізм формування самородного алюмінію за участі летких сполук, (зокрема хлоридних) [5, 18, 19, 22] у відновних умовах [17].

Як зазначено вище, базальти Волині зазнали перетворень під впливом дії гідротермальних розчинів, свідченням чого є типові гідротермальні парагенезиси мінеральних новоутворень. Однак присутність дещо незвичних для базальту самородних Al, Sn, сплаву FeCrNiTi і, в першу чергу, *хлоридів стануму і заліза* вказує на те, що у перетвореннях базальту брали участь і інші флюїди, не лише водні розчини. Наявність виявлених мінеральних фаз у зміненому базальті, з одного боку, є парадоксальною, оскільки хлориди стануму і феруму, самородні Al, Sn, сплав FeCrNiTi не можуть формуватися у присутності води. З іншого боку, ці сполуки можуть формуватись із безводних газових потоків — в результаті функціонування пневматолітової системи. Крім того, в літературі зазначено, що перенесення Al, Sn, Fe краще відбувається у формі хлоридів у газові фазі, аніж у водному розчині [18, 22]. Стабільність перенесення металів у галогенній формі визначається залежністю пересичення тиску і температури та описується концепцією газотранспортних реакцій (*Chemical Vapor Transport Reactions* (*CVTR*)) [22]. Зокрема, стабільне перенесення Fe та Al у формі відповідно $FeCl_3$ та $AlCl_3$, Al_2Cl_6 у газовій фазі можливе тільки за високої температури (рис. 9). Sn може переноситись за нижчих значеннях температури у формі $SnCl_3$ газовими потоками.

Унікальні знахідки хлоридів стануму та феруму і поряд з ними самородних олова та заліза в базальті дають змогу стверджувати, що ці сполуки та самородні метали сформувались під впливом газових потоків. Метали у газовій

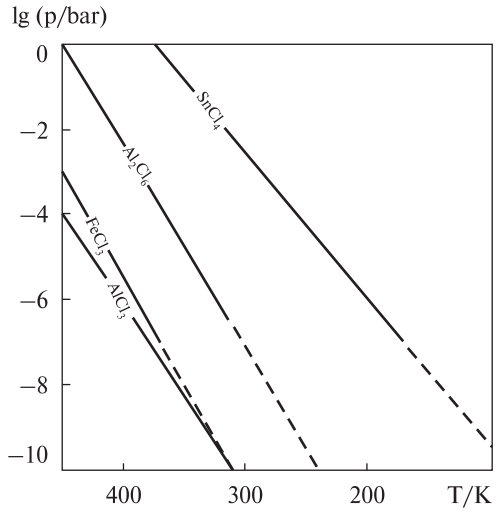

Рис. 9. Тиск насичення p/bar хлоридів металів за різних температур T/K. Графік побудовано за даними [18] та [22]

Fig. 9. Saturation pressure p/bar of metal chlorides at different temperatures T/K. Graph is built according to [18] and [22]

фазі переносились у вигляді хлоридних комплексів. У процесі розпаду хлоридів сформувалися самородні метали як метастабільні фази. Доказом останнього є зафіксовані нами зерна олова і заліза разом із реліктами хлоридів. Наявність комплексів хлоридів дає можливість стверджувати, що самородні метали Fe, Sn конденсувались з газу, який рухався по тріщинах без участі води. Також характерним індикатором формування металів внаслідок проходження газових потоків через товщу є наявність в асоціації баделеїту ZrO_2.

Самородний Al та сплав FeCrNiTi, очевидно, також є продуктами пневматолітової системи, оскільки Al і Cr легко переносяться в галогенній формі газовими потоками [22]. Включення силіциду феруму в алюмінії вказують на можливу присутність фторидних летких сполук, оскільки перенесення Si реалізується за участі фторидів [18].

Отже, самороднометалева мінералізація асоціації II є продуктом накладених процесів на більш ранні магматичні і гідротермальні. Вірогідно, самородні метали та інші сполуки асоціації II сформувались під впливом газових потоків.

Припускаємо, що асоціації I та II — різновікові. Асоціація I (Cu, Ag) — рання, пов'язана з вендським траповим вулканізмом. Асоціація II (Fe, Sn, Al та інші сполуки) — пізня, швидше

за все, пов'язана з газовими потоками, що супроводжували формування девонської рифтової системи [8].

Висновки. У платобазальтах Волині у зоні поширення кальцит-цеоліт-кварцової мінералізації виявлені мідь та срібло, які кристалізувались із гідротермального розчину. У незаповнених тріщинах, які перетинають зони розвитку кальцит-цеоліт-кварцової мінералізації з міддю та сріблом, виявлено металічні фази, такі як самородні Fe, Sn, Al, хлориди стануму та феруму, силіцид феруму, природний сплав FeCrNiTi, які не можуть кристалізуватись із гідротермального розчину. Наявність комплексів хлоридів як метастабільних фаз дає змогу стверджувати, що самородні метали Fe, Al, Sn конденсувались із газу, що рухався по тріщинах без участі води. Самородні Cu та Ag формують один парагенезис. Самородні Fe, Al, Sn не належать до цього парагенезису і формують іншу асоціацію. Асоціація I (Cu, Ag) пов'язана з функціонуванням гідротермальної системи у товщі платобазальтів. Асоціація II (самородні Fe, Sn, Al, хлориди стануму та феруму, силіцид феруму, природний сплав FeCrNiTi) пов'язана з функціонуванням пневматолітової системи, яка супроводжувала девонський рифтогенез.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Квасниця В.М., Квасниця І.В., Косовський Я.О., Бондаренко І.М.* Самородне срібло з вендських вулканітів Волині // Мінерал. журн. — 2004. — **26**, № 4. — С. 10—18.
2. *Квасниця І., Косовський Я.* Самородні метали західної Волині // Тези наук.-практ. конф. "Природа Західного Полісся та прилеглих територій" (22—24 верес. 2005). — Луцьк : Вежа (Волин. держ. ун-т ім. Лесі Українки), 2005. — 170 с.
3. *Квасниця І.В., Косовський Я.О., Бондаренко І.М.* Самородне залізо із вендських вулканітів Волині // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2006. — **3**. — С. 75—80.
4. *Квасниця І.В., Павлишин В.І., Косовський Я.О.* Самородна мідь України. Геологічна позиція, мінералогія і кристалогенезис. — К. : Логос, 2009. — 171 с.
5. *Купенко В.И.* К истории самородного алюминия // Докл. Междунар. науч. конф. "Творческое наследие В.И. Вернадского и современность". — Донецк : ДонНТУ, 2001. — С. 248—253.
6. *Лазаренко Є., Матковський О., Винар О., Шашкіна В., Гнатів І.* Мінералогія виверженних комплексів Західної Волині. — Львів : Вид-во Львів. нац. ун-ту, 1960. — 509 с.
7. *Лукин А.Е., Мельничук В.Г.* О природных сплавах в меденосных нижневендских базальтах Волыни // Доп. НАН України. — 2012. — № 1. — С. 107—116.
8. *Ляшкевич З.М., Завьялова Т.В.* Вулканизм Днепровско-Донецкой впадины. — Киев : Наук. думка, 1977. — 178 с.
9. *Мельничук В.Г., Приходько В.Л., Квасниця І.В., Скакун Л.З., Косовський Я.О., Матеюк В.В., Харчишин Ю.Д., Поліщук А.М.* Золотоносність чохла північної частини Волино-Подільської плити // Зб. наук. пр. УкрДГРІ. — 2012. — № 1. — С. 64—74.
10. *Мисяк І.М., Скакун Л.З.* Цеолітові парагенезиси в рудопроявах самородної міді у трапах Волині // "Мінералогія: сьогодення і майбуття" : Матеріали Восьмих наук. читань імені акад. Є. Лазаренка (Львів-Чинадієве, 11—14 верес. 2014) / Відп. ред. О.І. Матковський. — Львів : Вид-во Львів. нац. ун-ту, 2014. — С. 111—113.
11. *Мисяк І.М., Скакун Л.З., Серкіз Р.Я.* Стадійність гідротермально-метасоматичних перетворень у міденосних базальтах волинської серії // Мінерал. журн. — 2012. — **34**, № 2. — С. 112—117.
12. *Новгородова М.И.* Самородные металлы в гидротермальных рудах. — М. : Наука, 1983. — 288 с
13. *Округин А.В., Олейников Б.В., Заякина Н.В., Лескова Н.В.* Самородные металлы в траппах Сибирской платформы // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1981. — Ч. 110, вып. 2. — С. 186—204.
14. *Скакун Л., Мисяк І.* Місце самородної міді в процесах гідротермального перетворення базальтів Волинської серії // Мінерал. зб. — 2010. — № 60, вип. 2. — С. 75—88.
15. *Скакун Л., Мисяк І., Косовський Я., Бондаренко С., Грінченко О.* Неоднорідність внутрішньої будови та хімічного складу самородної міді Волині // Вісн. КНУ ім. Т. Шевченка. Сер. геол. — 2012. — Вип. 59. — С. 24—27.
16. *Соболев В.С.* Новая опасность дезинформации в результате загрязнения проб посторонними минералами и техническими продуктами // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1979. — **108**, вып. 6. — С. 691—695.
17. *Dekov V., Arnaudov V., Munnik F., Boycheva T., Fiore S.* Native aluminum: Does it exist? // Amer. Miner. — 2009. — **94**. — P. 1283—1286.
18. *Götze J., Schrön W., Möckel R., Heide K.* The role of fluids in the formation of agates // Chemie der Erde. — 2012. — Vol. **72** (3). — P. 283—286. — *doi*: 10.1016/j.chemer.2012.07.002.
19. *Korzhinsky M., Tkachenko S. Shmulovich K., Steinberg G.* Native Al and Si formation // Nature. — 1995. — **375**. — P. 544.
20. *Raynor G.V., Rivlin V.G.* Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys. — London : Inst. of Metals North Amer. Publ. Center, 1988. — **4**. — P. 477—485.

21. *Ren Yu-feng, Fang Qing-song, Bai Wen-ji, Yang Jing-sui, Rong He, Yan Bing-gang, Zhang Zhong-ming, Xu Zhi-qin*. The discovery of FeCrNi spherules from the main hole of CCSD // Acta Petrol. et Mineral. — 2005. — Is. 5. — P. 485—488.
22. *Schmidt P., Binnewies M., Glaum R., Schmidt M*. Chemical Vapor Transport Reactions-Methods, Materials, Modeling // Advanced Topics on Crystal Growth / Ed. S.O. Ferreira. — Rijeka, Croatia : Publ. InTech, 2013. — P. 227—305, *doi*: 10.5772/55547.

Надійшла 21.09.2016

REFERENCES

1. Kvasnytsya, V.M., Kvasnytsya, I.V., Kosovs'kyi, Ya.O. and Bondarenko, I.M. (2004), *Mineral. Journ. (Ukraine),* Vol. 26, No 4, Kyiv, UA, pp. 10-18.
2. Kvasnytsya, I. and Kosovs'kyi, Ya. (2005), *Tezy nauk.-prakt. konf. "Pryroda Zakhidnoho Polissia ta prylehlykh terytorii", 22-24 ver. 2005*, Volyn. Derzh. Univ. im. Lesi Ukrainky, Vezha, Luts'k, UA, 170 p.
3. Kvasnytsya, I.V., Kosovs'kyi, Ya.O. and Bondarenko, I.M. (2006), *Zap. Ukr. Mineral. tov.,* Vol. 3, Kyiv, UA, pp. 75-80.
4. Kvasnytsya, I.V., Pavlyshyn, V.I. and Kosovs'kyi, Ya.O. (2009), *Samorodna mid' Ukrainy. Heolohichna pozytsiia, mineralohiia i krystalohenezys,* Lohos, Kyiv, UA, 171 p.
5. Kupenko, V.I. (2001), *K istorii samorodnoho aliumiyniia,* Dokl. Mezhdunar. nauch. konf. *"Tvorcheskoe nasledye V.I. Vernadskoho i sovremennost",* DonHTU, Donetsk, UA, pp. 248-253.
6. Lazarenko, Ye., Matkovskyi, O.I., Vynar, O., Shashkina, V. and Hnativ, H. (1960), *Mineralohiia vyverzhenykh kompleksiv Zakhidnoi Volyni,* Vyd-vo I. Franko L'viv Nat. Univ., L'viv, UA, 509 p.
7. Lukyn, A.E. and Mel'nychuk, V.H. (2012), *Dop. Nat. Akad. Nauk Ukrainy,* No 1, Kyiv, UA, pp. 107-116.
8. Liashkevych, Z.M. and Zav'ialova, T.V. (1977), *Vulkanizm Dneprovsko-Donetskoi vpadiny*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 178 p.
9. Mel'nychuk, V.H., Prykhod'ko, V.L., Kvasnytsya, I.V., Skakun, L.Z., Kosovs'kyi, Ya.O., Mateiuk, V.V., Kharchyshyn, Yu.D. and Polishchuk, A.M. (2012), *Zb. nauk. prats' UkrDHRI*, No 1, Kyiv, UA, pp. 64-74.
10. Mysiak, I.M. and Skakun, L.Z. (2014), *Materialy 8 nauk. chytan' im. akad. Ye. Lazarenka, Lviv-Chynadiieve, 11-14 veres. 2014,* in Matkovskyi, O.I. (ed), Vyd-vo I. Franko L'viv Nat. Univ., L'viv, UA, pp. 111-113, available at: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Minzb_2014_64_1_19.
11. Mysiak, I.M., Skakun, L.Z. and Serkiz, R.Ya. (2012). *Mineral. Journ. (Ukraine),* Vol. 34, No 2, Kyiv, UA, pp. 112-117.
12. Novhorodova, M.Y. (1983), *Samorodnye metally v hydrotermal'nykh rudakh,* Nauka, Moscow, RU, 288 p.
13. Okruhin, A.V., Oleinikov, B.V., Zaiakina, N.V. and Leskova, N.V. (1981), *Zap. Vsesouyz. Mineral. ob-va*, Ch. 110, Vyp. 2, Moscow, RU, pp. 186-204.
14. Skakun, L. and Mysiak, I. (2010), *Mineral. zb.,* No 60, Vyp. 2, L'viv, UA, pp. 75-88.
15. Skakun, L., Mysiak, I., Kosovs'kyi, Ya., Bondarenko, S. and Hrinchenko, O. (2012), *Visnyk KNU im. T. Shevchenka, Ser. Heolohiia*, Vyp. 59, Kyiv, UA, pp. 24-27.
16. Sobolev, V.S. (1979), *Zap. Vsesouyz. Mineral. ob-va*, Vol. 108, Vyp. 6, Moscow, RU, pp. 691-695.
17. Dekov, V., Arnaudov, V., Munnik, F. and Boycheva, T., Fiore, S. (2009), *Amer. Miner.,* Vol. 94, pp. 1283-1286.
18. Götze, J., Schrön, W., Möckel, R. and Heide, K. (2012), *Chemie der Erde,* Vol. 72, pp. 283-286, doi: 10.1016/j.chemer.2012.07.002.
19. Korzhinsky, M., Tkachenko, S., Shmulovich, K. and Steinberg, G. (1995), *Nature*, Vol. 375, p. 544.
20. Raynor, G.V. and Rivlin, V.G. (1988), *Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys,* The Inst. of Metals, North Amer. Publ. Center, Vol. 4, London, pp. 477-485.
21. Ren Yu-feng, Fang Qing-song, Bai Wen-ji, Yang Jing-sui, Rong He, Yan Bing-gang, Zhang Zhong-ming and Xu Zhi-qin (2005), *Acta Petrol. et Mineral.,* Is. 5, pp. 485-488.
22. Schmidt, P., Binnewies, M., Glaum, R. and Schmidt, M. (2013), *Advanced Topics on Crystal Growth,* in Ferreira, S.O. (ed.), Publ. InTech, Rijeka, Croatia, pp. 227-305, doi: 10.5772/55547.

Received 21.09.2016

И.М. Мысяк, Л.З. Скакун, Р.Я. Серкиз

Львовский национальный университет имени Ивана Франко
79005, г. Львов-5, Украина, ул. Грушевского, 4
E-mail: mysiak10@gmail.com

НЕОБЫЧНЫЕ АССОЦИАЦИИ САМОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЛАТОБАЗАЛЬТАХ ВОЛЫНИ И УСЛОВИЯ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Изложены результаты исследований по изучению самородных Al, Sn, Fe, хлоридов олова и железа, соединений FeSiAl и FeCrNiTi, обнаруженных *in situ* в базальтах ратненской свиты волынской серии. Минеральные фазы найдены в трещинах, пересекающих зоны развития кальцит-цеолит-кварцевой минерализации с самородными Cu и Ag. Обнаруженные самородные металлы и соединения в платобазальтах формируют две разновозрастные ассоциации. Ранняя ассоциация, сформированная парагенезисами Cu и Ag — продукт функционирования гидротермальной системы в платобазальтах. Поздняя ассоциация, представленная самородными Fe, Sn, Al, хлори-

дами олова и железа, силицидом железа, естественным сплавом FeCrNiTi, сформировалась без участия воды в результате конденсации из газа, который двигался по трещинам породы. Свидетельством того, что поздняя ассоциация Fe, Sn, Al, и других соединений — это продукт пневматолитовой системы, служит наличие хлоридных соединений олова и железа. Необычная ассоциация самородных металлов в волынских платобазальтах связана с газовыми потоками, которые, вероятно, сопровождали формирование девонской рифтовой системы.

Ключевые слова: самородные металлы, медь, серебро, железо, олово, алюминий, хлориды олова и железа, природный сплав FeCrNiTi.

I.M. Mysiak, L.Z. Skakun, R.Ya. Serkiz

Ivan Franko Lviv National University
4, Hryshevsky Str., Lviv, Ukraine, 79005
E-mail: mysiak10@gmail.com

UNUSUAL ASSOCIATION OF NATIVE METALS IN THE PLATOBASALTS OF VOLYN AND CONDITIONS OF THEIR FORMATION

Here we present the results of investigations of native Al, Sn, Fe, stanum and iron chlorides, compounds FeSiAl and FeCrNiTi, which have been found *in situ* in the basalts of Ratno beds of Volyn series. Hydrothermally altered basalts with calcite-zeolite-quartz mineralization serve as the *object*. The mineral phases have been found in the fissures that cross zones of development of the zeolite-calcite-quartz mineralization with native Cu and Ag. *Results.* Native metals and compounds which have been identified form two associations. Association I is formed by Cu and Ag paragenesis in the zone of zeolite-calcite-quartz mineralization. Association II is presented by native Fe, Sn, Al, stanum and iron chlorides, iron silicide, alloy FeCrNiTi, which have been found in the fissures that cross zone of the zeolite-calcite-quartz mineralization. *Discussion*. Association I is a product of hydrothermal systems in platobasalts. Association II was formed without water as a result of condensation of gas that moved through fissures of rock. The presence of stanum and iron chlorides is a proof of that the association Fe, Sn, Al, FeCrNiTi, FeSi was formed from gas flows. *Conclusions.* Native metals and compounds which have been identified belong to the two associations of different ages. Early association (native Cu, Ag) was formed as the product of the hydrothermal systems in platobasalts. Late association (native Fe, Sn, Al, iron silicide, and ferric chloride, stanum and iron silicide, natural alloy FeCrNiTi) was formed in pneumatolytic system which probably was associated with gas flows that accompanied the formation of Devonian rift system.

Keywords: native metals, copper, silver, iron, tin, aluminum, stanum and iron chloride, natural alloy FeCrNiTi.