



УДК 549.2:549.283

**В. М. Квасниця, О. В. Павлюк, І. В. Квасниця, Б. Л. Висоцький,
І. В. Гурненко**

Знахідка мікрокристалів самородного вольфраму в білокоровицьких протерозойських конгломератах Волині

(Представлено академіком НАН України Є. Ф. Штюковим)

*Мікрокристали самородного вольфраму виявлено на зернах самородного золота із білокоровицьких протерозойських конгломератів Волині. Вони представлені децю сплющеними досконалими октаедрами (?) розміром від 2 до 10 мк. Вольфрамові кристали є першою знахідкою багатогранників цього мінералу в Україні та, мабуть, другою в світі. Вони тісно асоціюють з нано- й мікрокристалами вторинного самородного золота, яке наростає на зерна первинного самородного золота. Мікрокристали вольфраму майже не містять домішок, лише іноді до 0,16% за масою хрому. Вірогідно, як і вторинне золото, кристали вольфраму утворені *in situ* при формуванні білокоровицьких конгломератів. Наведено порівняння за основними ознаками цього надзвичайно рідкісного мінералу, знайденого в різних геологічних середовищах.*

Ще в 1970-х роках у білокоровицьких конгломератах протерозойського віку на Волині геологами Житомирської експедиції була виявлена своєрідна асоціація самородних елементів — алмазу і самородного золота. Це не є рідкістю для таких давніх докембрійських теригенних утворень на кристалічних щитах Землі [1]. Найбільш відомі протерозойські конгломерати Вітватерсранду (2,4–2,35 млрд років тому) у Південній Африці, які містять надзвичайно багату золоту мінералізацію й алмаз, а також мінерали урану (уранініт, бранерит, тухоліт) і платиноїди.

Згодом самородне золото з білокоровицьких конгломератів було вивчено на тогочасному рівні досліджень. Так, наприклад, самородне золото з цих порід вивчалось мінералогами Львівського державного університету ім. Івана Франка, зокрема У. І. Феношин, Є. М. Сливко і О. І. Матковським [2, 3]. Однак детальних досліджень білокоровицького самородного золота не було проведено через недосконалість інструментальних можливостей.

Білокоровицькі конгломерати належать до олігоміктових різновидів [4]. Вони є середньо- й дрібнозернистими (рис. 1). Їх галька складена переважно кварцом, кварцитоподібни-

© В. М. Квасниця, О. В. Павлюк, І. В. Квасниця, Б. Л. Висоцький, І. В. Гурненко, 2014



Рис. 1. Зовнішній вигляд білокоровицького конгломерату (*a* — зразок 1 розміром по видовженню 11 см) та його аншліф (*б* — зразок 2 розміром по видовженню 14 см)

ми пісковиками, кварцитами, в меншій кількості яшмою, яшмоїдами, кварцовими порфірами та іншими породами. Цемент конгломератів є гідрослюдиисто-кварцовим. Вважається [4], що конгломерати утворилися в прибережних морських умовах формування осадків за рахунок розмиву кір вивітрювання кристалічних порід архейсько-нижньопротерозойського віку. Згідно з висновками Л. В. Шумлянського, формування відкладів Білокоровицької світи завершилося до 1,8 млрд років тому, виходячи з ізотопного віку теригенних цирконів.

Мікророзсіяні самородного вольфраму виявлено при дослідженнях самородного золота з білокоровицьких конгломератів. За допомогою методів растрової електронної мікроскопії і електронно-зондового аналізу вивчено морфологію і хімічний склад понад 150 зерен самородного золота. Дослідження проведено в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України на електронному мікроскопі JSM 6700F фірми “Jeol” (Японія) з енергодисперсійним аналізатором. Зерна золота мають переважно жовтий колір різної інтенсивності, частині з них властивий червонувато-мідний відтінок. Розмір вивчених золотин від 0,2 до 2–3 мм, а деяких — до 5 мм.

Переважає більшість зерен білокоровицького золота є ксеноморфними утвореннями, що зумовлено формою мікропорожнин або тріщинок, які воно виповнювало при кристалізації. Це масивні без певного вигляду або химерного обрису, а також пластинчасті й грудкоподібні золотини. На макрорівні ознаки росту золота у вільному середовищі, набуваючи кристалічних форм, є рідкісними. До них можна віднести незакономірні зростки численних відносно великих октаєдрів або окремі октаедри золота на ксеноморфних золотинах. Досить поширені золотини із автоепітаксійними наростами на їх поверхні так званого нового або вторинного мікро- й нанорозмірного золота у вигляді глобулярних кристалів, недосконалих за формою кристалів, ідеальних октаєдричних кристалів та їх двійників або скелетних октаєдричних кристалів.

Вторинним називають самородне золото, яке утворюється при випаданні металічного золота в осад із розчинених золотовмісних мінералів. У випадку попадання такого золота на первинні золотини відбувається автоепітаксійний ріст золота на золоті. В умовах пересичення розчинів золотом утворюється безліч мікро- й нанокристалів нового золота. Коли первинна золотина майже повністю покрита недосконалими мікро- й нанокристаломи зо-

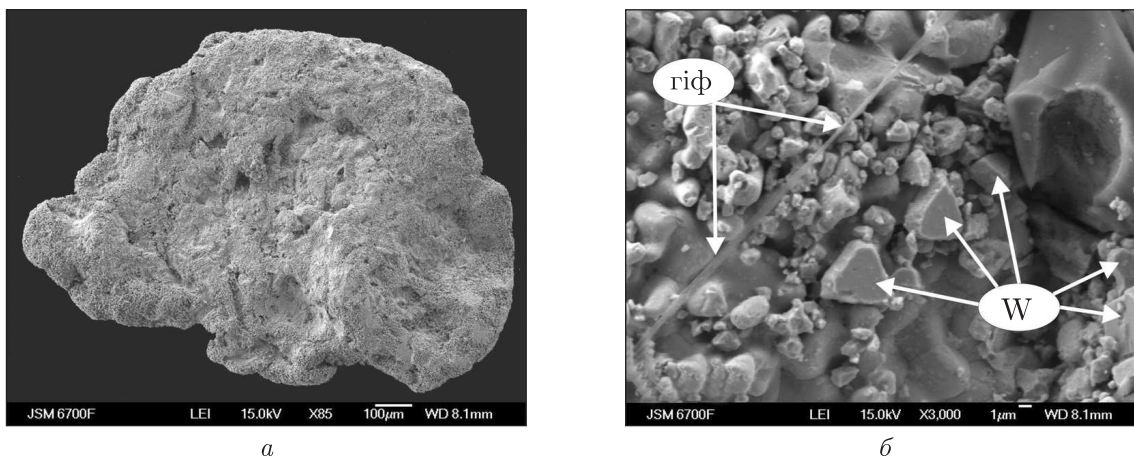


Рис. 2. Зерно самородного золота з білокоровицьких конгломератів (а) і наріст мікрочастин самородного вольфраму та мікро- й наночастин вторинного золота на ньому (б)

лота, тоді її поверхня нагадує губку. Ще один морфологічний тип золота — це відносно суцільні кулясті золотини, поверхні яких орнаментовані візерунками мікропор.

Основними домішками в зернах самородного золота з білокоровицьких конгломератів є срібло і мідь. Можна виділити золото з домішками срібла (до 85% аналізів), золото з домішками міді (до 50% аналізів) та золото з домішками срібла і міді (до 44% аналізів). Частина золотин містить також домішки заліза (до 3,5% за масою). Масовий вміст домішок срібла і міді дуже різний (у межах 1–44% Ag й 1–43% Cu).

Саме на зернах самородного золота із наростами вторинного золота спостерігаються мікрочастини самородного вольфраму (рис. 2). Останні трапляються разом з недосконало й досконало ограненими мікро- й наночастинами вторинного самородного золота і нерідко наростають на них. Вони поодинокі, розсіяні або утворюють групи з 2–3 частин. Їх розмір від 2 до 10 мк. За хімічним складом золотини з частини вольфраму відносно високопробні, містять домішки Ag й Cu (до 2–6,5% за масою срібла й до 1,5–8% за масою міді) (рис. 3). Мікрочастини вольфраму утворюють майже ідеальні октаедри (?) відповідно до належності мінералу до кубічної сингонії. Вершини деяких таких октаедрів притуплені мініатюрними гранями куба (?). Більшість вольфрамових октаедрів сплюснена вздовж потрійної осі. Часто площина сплюснення відносно субпаралельна поверхні первинного зерна золота, тобто в такому випадку можна говорити про епітаксію вольфраму на золоті. Зафіксовано також поодинокі нарости наночастин вторинного золота на вольфрамових частинках. Мікрочастини вольфраму майже чисті від домішок (рис. 4), в його окремих мікрочастинках встановлено лише незначні домішки хрому (до 0,16% за масою).

Обговорення результатів досліджень. Самородний вольфрам поки що належить до надзвичайно рідкісних знахідок і майже виключно до мінерального мікросвіту. За останні два десятиліття з'явилися публікації про знахідки самородного вольфраму в самих різних геологічних середовищах на Землі, а також на Місяці і в метеориті [5–11]. Однак тільки в деяких з них наведені відносно повні дані про цей мінерал (морфологія, хімічний склад, структура і рентгенометричні дані, мінеральні асоціації, генезис).

Так, мікрочастини самородного вольфраму діагностовано в камаситовій фазі металевих кульок мікропорфірових хондр у метеориті Кримка (LL3.1) [9]. Їх розміри досягають лише кілька мікрон, форма — від округлої до видовженої. Зерна самородного вольфраму лока-

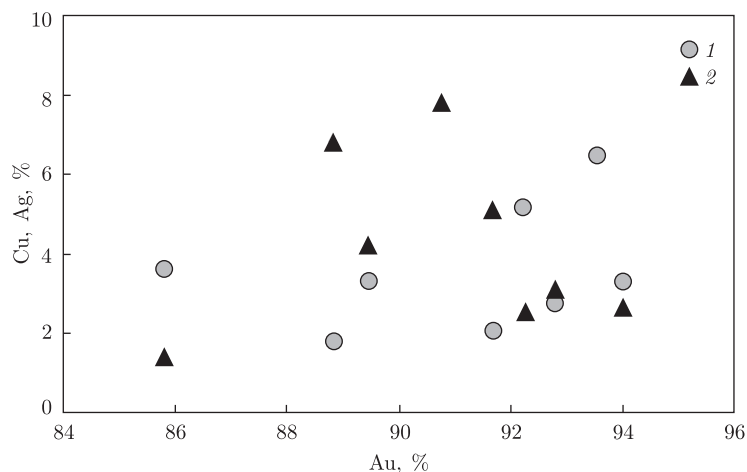


Рис. 3. Співвідношення золота, срібла і міді в золотинах із білокоровицьких конгломератів з наростами кристалів самородного вольфраму.
Умовні позначення: 1 — Ag; 2 — Cu

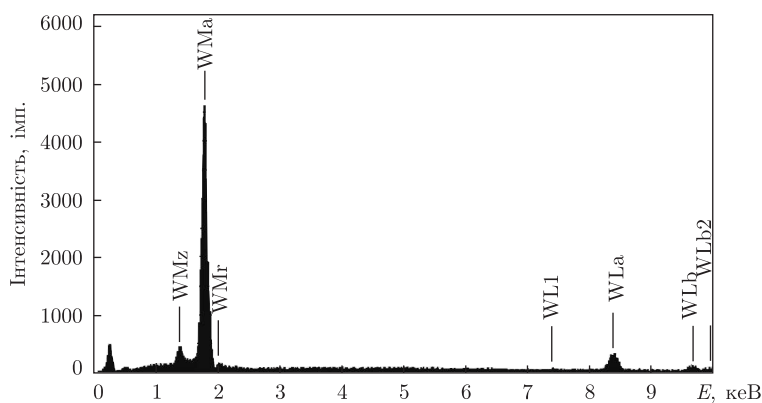


Рис. 4. Енергодисперсійний спектр одного з кристалів вольфраму, зображеного на рис. 2, б

лізуються переважно на міжфазових межах камасит–теніт або камасит–хроміт, у тріщинах і порах, а також усередині камаситу. В окремих точках зерна самородного вольфраму містять до 0,2% за масою Re. Автори [9] висловлюють припущення, що формування самородного вольфраму відбулося з первинного W-вмісного камаситу та зумовлено, переважно, процесами ударного метаморфізму, переплавлення й хондротворення.

Субмікронні сферичні і краплиноподібні зерна самородного вольфраму інструментально зафіксовано в місячному реголіті, доставленого на Землю автостанцією Луна-16 [7]. Утворення самородного вольфраму на Місяці, найвірогідніше, можливе при імпактних явищах (ударно-конденсатних процесах), при яких вольфрам може відновитися до нуль-валентного стану. Це добре узгоджується з округлою формою зерна вольфраму та її скляної матриці. Округлі частинки вольфраму могли виникати в газовому середовищі при високих температурах шляхом складання його нанорозмірних кластерів.

На Землі знайдено значно крупніші зерна самородного вольфраму в плейстоценових алювіальних відкладах долини р. Велика Полья на Приполярному Уралі [8, 10]. Існує також згадування про корінну знахідку самородного вольфраму в одній із кварцових жил

родовища Додо на Полярному Уралі (Усть-Пуйва) [11]. У плейстоценовому алювії долини р. Велика Полья досить поширені відносно великі ксеноморфні зерна самородного вольфраму розмірами 1–5 мм. Їх поверхня покрита численними сферичними частинками також із вольфраму та їх агрегатами. Електронно-мікроскопічні знімки цих зерен відображають їх пористу полікристалічну внутрішню будову. Монокристалічні індивіди зерен вольфраму представлені кубооктаедрами розміром 1–2 мк. Зерна самородного вольфраму містять до 0,11% за масою Мо і до 0,06% за масою Ті. Вони також переповнені включеннями мікроскопічних кристалів оксиду ітрію Y_2O_3 — ітріїту (Y), виявлено також вросток залізного карбонату. Автори [8] не дають чіткої генетичної інтерпретації знахідки і тільки вказують на можливу роль при утворенні самородного вольфраму відновлювальних флюїдів земної кори. Крім самородного вольфраму в давніх алювіальних відкладах долини цієї ріки поширено самородне золото (плейстоценові відклади долини ріки є розсипом на золото, корінним джерелом для якого можуть бути кварц-сульфідні жили в діабазях і діабазових порфіритах), а також зустрічаються самородна мідь і осмистий іридій, корінним джерелом для яких вважаються серпентиніти.

Таким чином, наша знахідка самородного вольфраму наразі немає аналогій. За багатьма показниками вона ніяк не вписується у вказані вище достовірні знахідки самородного вольфраму, оскільки відрізняється від них як мінеральними асоціаціями, так і тісним парагенетичним зв'язком самородних золота і вольфраму. Найбільш близька знахідка самородного вольфраму в плейстоценовому алювії долини р. Велика Полья (Приполярний Урал), однак парагенетичний зв'язок самородних вольфраму й золота там не доказаний, тому таку асоціацію вказаних мінералів потрібно вважати парастеричною.

Важливий той факт, що значна частина самородного золота з білокоровицьких конгломератів несе ознаки його доростання *in situ* з утворенням вторинного золота та ознаки його біогенного походження: до них належать мікро- й нанокристалічні автоепітаксійні нарости самородного золота на його зернах, тобто утворення губчастого золота та його мікро- й нанобагатогранників, а також типові форми пористого золота. Псевдоморфне заміщення бактерій і грибів золотом у природі, як і експериментальне дослідження такого процесу, було описано неодноразово, наприклад [12, 13]. Здатність мікроорганізмів витягувати і нагромаджувати золото з навколишнього середовища розглядається навіть як можливий механізм виникнення ряду низькотемпературних осадових золоторудних родовищ [13]. Очевидно, що також мав місце і ріст білокоровицького золота із колоїдів, про що свідчать так звані форми старіння або висихання серед вторинного золота.

Оскільки присутність на золотинах із білокоровицьких конгломератів кристалів самородного вольфраму та їх походження є досить несподіваними і не зовсім зрозумілими, все ж таки їх тісний асоціаційний зв'язок з мікро- і нанокристалами вторинного золота дозволяє прогнозувати також біогенне зародження кристалів самородного вольфраму. Вважається, що вольфрам немає значного біологічного значення. Проте у деяких архебактерій і бактерій було виявлено ферменти з вольфрамом [14]. Серед них є архебактерії-гіпертермофіли, які облігатно залежні від вольфраму. Оскільки ці мікроорганізми займають самі низи на дереві життя, то присутність вольфраму в складі ферментів бактерій розглядається як фізіологічний релікт біосфери раннього архею, тобто вольфрамкові ферменти мають дуже давнє походження. Тому існують припущення, що вольфрам відіграв певну роль саме на ранніх етапах виникнення життя.

Таким чином, весь необхідний матеріал як самородне золото, так і комплекс різних хімічних елементів (Au, Ag, Cu, W тощо), можливо, був принесений при розмиві кір ви-

вітрювання кристалічних порід річковою системою в прибережну частину докембрійського білокоровицького моря, подальше доростання кластогенного самородного золота з утворенням вторинного самородного золота і самородного вольфраму проходило вже при формуванні конгломератів. Джерелами вольфраму могли бути самі різні породи [15], а не тільки ті, що пов'язані з кислим магматизмом. Майже повна відсутність ознак обкатування зерен золота також може свідчити про аутигенне утворення вторинного самородного золота і самородного вольфраму шляхом осаджування з розчинів на біогеохімічних бар'єрах. Оскільки ознаки зносу на білокоровицьких золотилах рідкісні, то, найвірогідніше, що для такого золота його корінні джерела були розташовані недалеко. Версія техногенного утворення кристалів самородного вольфраму на зернах білокоровицького самородного золота немає наразі жодних підстав.

Потрібно також сказати, що виявлені кристали вольфраму можна було б віднести до надзвичайно рідкісного природного карбиду вольфраму — мінералу кусонгіту (WC) (в енергодисперсійних спектрах цих кристалів, як і сусідніх нанокристалів золота, оскільки для досліджень зразки золота були напилені вуглецем, фіксується слабоінтенсивна лінія вуглецю), а їх форму — трактувати як гексагональну. Однак кусонгіт належить до високо-температурних мінералів, тому в нашому випадку його парагенетична асоціація з вторинним низькотемпературним самородним золотом є малоімовірною. Провести гоніометричні і рентгенометричні дослідження таких мікронних кристалів вольфраму нині неможливо.

1. *Ивсен Ю. П., Левин В. И.* О генезисе докембрийских золотоносных конгломератов // Изв. Том. политехн. ин-та. – 1970. – **239**: Вопросы геологии месторождений золота. – С. 25–30.
2. *Матковский О. И., Феношин У. И., Сливко Е. М.* Минералогические критерии генезиса и поисков золоторудного проявления в протерозойских конгломератах // Использование минералогических методов исследований при прогнозе, поисках и оценке месторождений полезных ископаемых // Тез. докл. Первого респ. совещ. по приклад. минералогии, 14–16 окт. 1981 г., Алма-Ата. – Алма-Ата: Изд-во Казах. ин-та минерал. сырья. – 1981. – [Т. 1]. – С. 78–79.
3. *Сливко Е. М.* Минералогия и вопросы генезиса докембрийских конгломератов Белокаровицкой структуры: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Львов: Львов. гос. ун-т. – 1986. – 20 с.
4. *Металлиди С. В., Зарицкий А. И., Цымбал С. Н. и др.* Первая находка алмазов в конгломератах верхнего протерозоя на территории Восточно-Европейской платформы // Минерал. журн. – 1982. – **4**, № 3. – С. 20–29.
5. *Главатских С. Ф., Трубкин Н. В.* Первые находки самородных вольфрама и серебра в продуктах эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Докл. АН. – 2000. – **373**, № 4. – С. 523–526.
6. *Лукин А. Е.* О самородном вольфраме в породах нефтегазоносных комплексов // Доп. НАН України. – 2009. – № 2. – С. 121–130.
7. *Мозов А. В.* Новые ультрадисперсные минеральные фазы лунного реголита по данным аналитической электронной микроскопии: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Москва: Ин-т геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 2009. – 51 с.
8. *Новгородова М. И., Недашковская Н. Н., Рассказов А. В. и др.* Самородный вольфрам с включениями оксида иттрия из аллювия р. Большая Поляя (Приполярный Урал) // Докл. АН. – 1995. – **340**, № 5. – С. 681–684.
9. *Семененко В., Гіріч А.* Перші знахідки самородних вольфраму і срібла в метеоритах // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 1. – С. 119–127.
10. *Mills S. J., Kartashov P. M., Ma C. et al.* Yttriaite – (Y): The natural occurrence of Y₂O₃ from the Bol'shaya Pol'ya River, Subpolar Urals, Russia // Amer. Mineral. – 2011. – **96**. – P. 1166–1170.
11. *Mills S. J., Kartashov P. M., Kampf A. R. et al.* Tungsten, IMA 2011. – **004**. CNMNC Newsletter No 9. – August 2011. – page 2541 // Mineral. Magazine. – 2011. – **75**. – P. 2537–2542.
12. *Коробушкина Е. Д., Коробушкин И. М.* Взаимодействие золота с бактериями и образование “нового” золота // Докл. АН СССР. – 1986. – **287**, № 4. – С. 978–980.

13. Кушмова Н. Г., Моисеенко В. Г. Биогенная минерализация золота в природе и эксперименте // Литосфера. – 2006. – № 3. – С. 83–95.
14. Федонкин М. А. Сужение геохимического базиса жизни и эвкариотизация биосферы: причинная связь // Палеонтол. журн. – 2003. – № 6. – С. 33–40.
15. Воеводин В. Н. Условия рудогенеза вольфрама в различных геологических средах // Доп. НАН України. – 2008. – № 6. – С. 101–108.

*Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення
ім. М. П. Семененка НАН України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Житомирська геологічна експедиція,
смт Нова Борова*

Надійшло до редакції 06.05.2014

**В. Н. Квасниціа, А. В. Павлюк, І. В. Квасниціа, Б. Л. Высоцкий,
І. В. Гурненко**

Находка микрокристаллов самородного вольфрама в белокоровичских протерозойских конгломератах Волыни

Микрокристаллы самородного вольфрама обнаружены на зернах самородного золота из белокоровичских протерозойских конгломератов Волыни. Они представлены несколько сплюснутыми совершенными октаэдрами (?) размером от 2 до 10 мк. Вольфрамовые кристаллы являются первой находкой многогранников этого минерала в Украине и, возможно, второй в мире. Они тесно ассоциируют с нано-, микрокристаллами вторичного самородного золота, которое нарастает на зерна первичного самородного золота. Микрокристаллы вольфрама почти не содержат примесей, лишь иногда до 0,16% по массе хрома. Вероятно, как и вторичное золото, кристаллы вольфрама образованы in situ при формировании белокоровичских конгломератов. Приведено сравнение по основным признакам этого чрезвычайно редкого минерала, найденного в различных геологических средах.

**V. M. Kvasnytsya, O. V. Pavliuk, I. V. Kvasnytsya, B. L. Vysotskyi,
I. V. Gurnenko**

The finding of native tungsten microcrystals in Bilokorovychi proterozoic conglomerates of the Volyn

Microcrystals of native tungsten on grains of native gold from Bilokorovychi proterozoic conglomerates of the Volyn region have been established. They are somewhat flattened perfect octahedrons (?); their sizes are from 2 to 10 microns. The tungsten crystals are the first discovery of polyhedrons of this mineral in Ukraine and, perhaps, are the second discovery in the world. They are closely associated with nano-microcrystals of secondary native gold, which grows on the original grains of native gold. The tungsten microcrystals contain almost no impurities, sometimes only to 0.16 wt. % of chromium. Probably, as a secondary gold, the tungsten microcrystals were formed in situ during the formation of Bilokorovychi conglomerates. The comparison of the extremely rare mineral by the basic features found in the various geological environments has been made.