

УДК 550.4:541.13.6

## РОЛЬ ЕЛЕКТРОГЕОХІМІЧНИХ ЯВИЩ У ФОРМУВАННІ ТЕКСТУР ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ ЖИЛ

Н. Словотенко

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

За окисно-відновними властивостями іонів мінералоутворювальних розчинів розшифровано зональний рисунок текстури жильного кварцового тіла (Мужієвське родовище), в якому флюорит локалізований у зальбандових частинах жил, а барит розташований у їхніх центральних ділянках. Доведено, що рух іонів мінералоутворювальних розчинів контролювали значення окисно-відновних потенціалів катіонів та аніонів у зовнішньому електричному полі міждипольної взаємодії жильного тіла і вмислої породи.

*Ключові слова:* електрогеохімія, окисно-відновний потенціал, кварц, флюорит, барит, золото, Закарпаття.

Електрогеохімія – частина геохімії, що спирається на закономірну будову силових полів, серед яких провідне місце посідає електричне поле [8]. Для електрогеохімії головне значення мають уявлення про відносність кислотно-лужних властивостей елементів, розчинів, мінералів, про електронну донорно-акцепторну природу лужності, кислотності й окисно-відновних реакцій, оскільки вони можуть бути основою відносності понять анод і катод анодно-катодних реакцій. З позицій електрохімії у геохімічних процесах мінерал відіграє роль електрода зі всіма притаманними йому властивостями, що зумовлене йонообмінними реакціями й фазовими переходами. Терміни анод і катод означають, що названі дві ділянки взаємодіють безпосередньо або через провідник другого роду, як металеві електроди, хоча вони й не є такими, а структуру взаємодії відкривають вектори силового поля [8]. Будь-який процес мінералізації передбачає винесення з зони мінералізації складових одного мінералу (потік) і привнесення інших елементів (протипотік). У такому вигляді мінералізація набуває рис анодно-катодної метасоматичної взаємодії [8].

Електрохімічні моделі в мінералогії дають змогу виявляти закономірності просторового розподілу речовини з позицій анодно-катодної взаємодії мінералів в окремих ділянках геологічних тіл та в межах контактів геологічних тіл різного складу і будови. Це допомагає передбачити поведінку мінералоутворювальних компонентів і схарактеризувати комплекс ознак, з використанням яких можна прогнозувати вміст корисних компонентів у жильних тілах. Саме в цьому полягає актуальність таких досліджень.

Під час вивчення особливостей будови і текстури кварцових золотоносних жил з флюоритом і баритом (Мужієвське родовище у Закарпатті) ми звернули увагу на одну їхню характерну особливість: флюорит локалізований переважно в зальбандах

жил, а барит утворює зони розвитку у кварці, на деякій відстані від зальбандів. Чому саме так, а не навпаки формується зональність? Відповісти на це запитання, як виявилось, можна, розглядаючи цю проблему з позиції електрогеохімії.

**Геологічна позиція.** Мужієвське золото-поліметалеве родовище розташоване в межах Берегівського рудного поля, яке належить до Берегівського рудного району, розміщеного в межах Внутрішньокарпатського вулканічного поясу, що в тилевій частині Карпатського орогену на периферії Паннонського серединного масиву. Разом із подібними золоторудними районами Словаччини, Угорщини й Румунії він належить до єдиної металогенічної провінції епітермальних золоторудних родовищ [3]. Будову Берегівського рудного поля визначає Берегівська вулканічна структура, яка на сході межує з Куклянським горстом. Стратиграфічний розріз представлений трьома пачками ріолітових туфів, які розділені двома горизонтами вулканогенно-осадових порід. Нижня туфова товща залягає на тріас-юрських відкладах фундаменту і перекрита піскувато-аргілітовими породами нижньої осадової товщі. Кальдера виповнена ріолітовими туфами середньої туфової товщі, на якій залягає осадово-вулканогенна верхня осадова товща, утворення якої пов'язане з існуванням кальдерного озера. Верхня осадова товща перекрита породами верхньої туфової товщі.

Мінеральний склад рудних тіл Берегівського рудного поля загалом відповідає мінеральному складові рудних тіл епітермальних родовищ адуляр-серицитового типу. Рудні тіла та їхні окремі частини подекуди значно відрізняються між собою за мінеральним складом. В усіх жильних тілах наявні ділянки, складені сульфідами, сульфідами з кварцом, кварцом з баритом і карбонатами. Серед сульфідів переважають пірит, сфалерит і галеніт, головним нерудним мінералом є кварц. Карбонати і барит поширені, проте об'ємний відсоток жильного виповнення, який вони займають, малий. Флюорит – рідкісний мінерал рудних тіл. У штокверкових тілах переважають руди кварц-каолініт-гетитового складу.

Рудні тіла Мужієвського родовища локалізовані у тріщинах відриву та сколювання, що сконцентровані у вигляді розломних зон північно-східного (розломна зона VI) або субширотного західного і північно-західного (розломні зони VIII, X, XII, XV, XVI, XIX, XXIII) простягання. Часто розломні зони контрольовані речовинними неоднорідностями в товщі та розміщені вздовж тіл туфізитів (розломи VIII, X та XII). Із субширотними розломами пов'язані сульфідні, кварц-сульфідні, кварц-баритові, кварц-гетитові й кварцові жили та прожилково-вкраплені зони.

**Умови утворення золото-кварцової мінералізації.** В попередніх працях [2, 5–7] схарактеризовано мінералогічні та геохімічні особливості утворення золотоносної флюорит-барит-кварцової мінералізації Мужієвського родовища. Мінеральні парагенезиси формувались у чотири стадії: сульфідну, кварц-баритову, карбонат-кварцову і кварц-гетитову [5]. Головний етап осадження золота припав на другу, кварц-баритову стадію [2]. Кварцово-жильні утворення північних розломних зон (XIX, XV, XVI, XVII, XXIII) кристалізувалися з колоїдних розчинів кремнезему, що, зокрема, підтверджене дослідженнями агрегатів кварцу в інфрачервоній ділянці спектра [5]. Кристалізація гелю привела до утворення аморфної прихованокристалічної маси кварцу, яка надалі зазнавала перекристалізації. Звичайні дрібнозернисті різновиди кварцу виникли саме внаслідок її перекристалізації, іноді майже з повним зникненням слідів первинної структури. Барит і флюорит зароджувались і

росли у в'язкому оточенні гелю кремнезему, що підтверджено особливостями їхньої морфології та структурних ознак агрегатів [6, 7].

Золото у вигляді гідросульфідних комплексів переносилось глибинними розчинами разом з розчиненим кремнеземом. Формування жильного кварцу відбувалося за умов, сприятливих для дестабілізації комплексів  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  та осадження золота [6]. Метал осаджувався на ділянки поширення сульфідних агрегатів (насамперед, на залізистий сфалерит) [2]. Якщо не було сульфідів, то золото виносилось на верхні горизонти, де осаджувалось у складі штокверкових руд.

Бариту і флюориту притаманна низька розчинність [9, 10], і вони не можуть відкладатися з одного розчину. Тобто вони взаємно виключають один одного, одночасне формування цього парагенезису з одного розчину неможливе. Флюорит і барит у кварцових жилах утворювалися внаслідок змішування глибинного флюїду, який переносив іони  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{F}^-$ , та формаційного розчину, насиченого йонами  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ . Приповерхневі (формаційні) розчини – це розчини, що були поховані в осадових відкладах кальдерного озера [5]. За ізотопними даними [11] виявлено, що глибинний розчин – це метеорний розчин глибинної циркуляції, врівноважений з ріолітовими туфами. Передумовою виникнення зароджень флюориту і бариту в кварцових жилах було утворення гелю кремнезему; флюорит і барит формувались у середовищі гелю внаслідок зустрічної дифузії йонів  $\text{Ba}^{2+}$  та  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{F}^-$  [7]. Взаємонапрямлені потоки розчинів контактували, а потік і протипотік речовини, за І. Хайретдіновим [8], – це безперечна ознака електрохімічного процесу.

**Електрохімічний процес у геохімічному середовищі жильної системи.** Електрогеохімічна взаємодія гідротерм і стінок проникних порід відбувається внаслідок дифузійних процесів [4]. Зони метасоматичної колонки з кислотними і лужними властивостями – це полюси електрогеохімічних диполів. Більше окиснена ділянка приймає на себе позитивний заряд щодо більш лужних відновних ділянок, і електрохімічний диполь стимулює електрофоретичне розділення “випереджувальної хвилі кислотності” [4]. Між вмісними породами і жильним тілом усталювалась різниця потенціалів. Кислі ріолітові туфи, маючи нижчі значення рН, були заряджені позитивно і брали на себе функцію анода щодо жильного тіла, складеного кремнеземовим гелем і сульфідами. Відповідно, жильне тіло, яке мало більш лужні значення рН, відіграло роль катода (рис. 1).

За даними [8], у випадку, якщо в системі, складеній діелектриками, немає йонів змінної валентності, електронейтральність ділянок, що виконують функції електродів, порушується так. Перенесенню аніона жорсткішої (сильної) кислоти (з сильнішими окисними властивостями) в анодну зону протистоїть протипотік аніонів м'якших (слабких) кислот (з менш інтенсивними окисними властивостями). Відповідно, у катодну зону з анодної рухаються катіони з жорсткішими (сильними) лужними властивостями (катіони лугів з сильнішими відновними властивостями). На зустріч їм напрямлений протипотік катіонів м'якших (слабких) лугів (зі слабшими відновними властивостями). Ці йони належать до елементів з різними електродними потенціалами і мають різну спорідненість до електрона [8]. Відновну здатність, а також окисні властивості катіонів і аніонів у водних розчинах характеризує їхнє положення в електрохімічному ряді напруг. Реакції за участю сильно лужних елементів, які легко віддають електрони (відновники), мають від'ємне значення стандартного електронного потенціалу; водночас реакціям за участю слабколужних елементів, що мають тенденцію до приєднання електронів (окисники), відповіда-

ють додатні значення стандартного електронного потенціалу [1]. Щоб порівняти дві окисно-відновні системи і з'ясувати, в якому напрямі щодо зовнішнього електричного поля відбуватимуться реакції, треба зіставити їхні нормальні потенціали. Окисно-відновні потенціали складових іонів бариту і флюориту такі, В:  $Ba^{2+} - (-2,90)$ ,  $Ca^{2+} - (-2,87)$ ,  $SO_4^{2-} - (+0,17)$ ,  $F^- - (+2,85)$ .

Кожен попередній катіон електрохімічного ряду напруг активніший від наступного і здатен витіснити його з розчинів; відповідно, кожен наступний аніон активніший від попереднього і витіснить його з розчинів [1]. А це означає, що катіони  $Ba^{2+}$ , як сильнішого відновника щодо  $Ca^{2+}$ , рухаються в катодну зону гелю кремнезему. Їм протистоїть потік катіонів  $Ca^{2+}$  в анодну зону на контакт жили з вмісними породами, оскільки кальцій має слабші відновні властивості. Аніони  $F^-$  мандрують в анодну зону (до вмісних порід), тому що мають сильніші окисні властивості порівняно з аніонами  $SO_4^{2-}$ , тоді як аніони  $SO_4^{2-}$ , як представники слабшого окисника, рухаються в катодну зону – у жильний простір, де міститься гель кремнезему, саме туди, куди потрапляють катіони  $Ba^{2+}$ . Коротко: іони фтору витісняють з розчину сульфат-іони, а йони барію витісняють іони кальцію. Схема напрямку руху іонів показана на рис. 2.

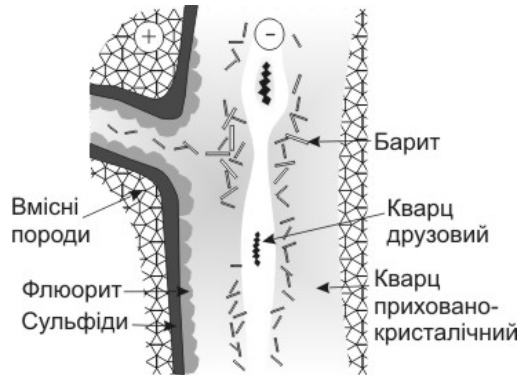


Рис. 1. Схематична будова жили. Вмісні ріолітові туфи відігравали роль анода, жильне тіло – катода.

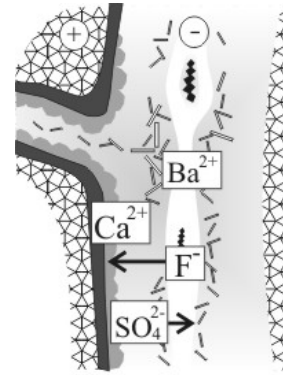


Рис. 2. Перерозподіл іонів двох розчинів під впливом зовнішнього електричного поля.

На контакті з породами у зальбандах жил іони кальцію реагували з іонами фтору, де й відкладався мінерал флюорит. У центральних зонах жил, у катодній зоні йони барію й сульфат-аніони осаджувались у вигляді мінералу бариту. Отже, взаємонапрямлені дифузійні потоки привели до формування мінеральної зональності, вираженої у локалізації флюориту в зальбандах жильного тіла, а бариту – у центральних – кварцових ділянках жил.

Характерно, що золото в електрохімічному ряду напруг металів стоїть далеко від барію і кальциту. Значення його потенціалу дорівнює  $+1,50$  В [1]. Відповідно, в катодно-анодній системі катіони золота повинні зазнавати витіснення катіонами кальцію й барію та локалізуватись ближче до анода щодо флюориту, оскільки кальцій, як лужний метал, буде його витіснити. Саме така ситуація й простежується в жилах: самородне золото утворює свої виділення, головню, на сульфідних агрегатах, зокрема залізовмісного сфалериту [2], та в прихованокристалічному кварці

периферійних частин жил. Найменші вмісти золота зафіксовано в перекристалізованих різновидах кварцу [5], що локалізуються у центральних ділянках кварцових жил. Тут також спрацьовували електрохімічні закономірності поведінки катіонів металів у водних розчинах.

Отже, дифузію мінералоутворювальних розчинів упорядковувала і напрямляла різниця потенціалів, зумовлена нерівноцінними електрохімічними властивостями вмісних порід і жильного тіла. Іони  $Ba^{2+}$  і  $SO_4^{2-}$  та  $Ca^{2+}$  і  $F^-$ , які мігрували назустріч одні одним, утворили мінерали в зоні нейтралізації зарядів: флюорит – на контакті з породою (в анодній зоні), а барит – у центральних ділянках кварцових жил (у катодній зоні).

1. *Артеменко А.И., Малеванный В.А., Тикунова И.В.* Справочное руководство по химии. М., 1990.
2. *Бірук С.В., Скакун Л.З.* Час і місце первинного накопичення золота в рудних тілах Берегівського рудного поля // Наукові основи прогнозування, пошуків та оцінки родовищ золота: Матеріали міжнар. наук. конф. Львів, 1999. С. 20–22.
3. *Науменко В.В.* Закономерности размещения и формирования эндогенного оруденения Советских Карпат. К., 1974.
4. *Поспелов Г.Л.* Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск, 1973.
5. *Скакун Л.З.* Мінералого-генетична модель Мужієвського золото-поліметалічного родовища (Закарпаття): Автореф. дис. ... канд. геол.-мін. наук. Львів, 1994.
6. *Словотенко Н.О.* Онтогенез флюорит-барит-кварцових жил Берегівського рудного поля: Автореф. дис. ... канд. геол. наук. Львів, 2007.
7. *Словотенко Н., Скакун Л., Кінік Б.* Виникнення і розвиток флюориту й бариту у кварцових жилах Мужієвського родовища // Мінерал. зб. 2006. № 56. Вип. 1–2. С. 98–117.
8. *Хайретдинов И.А.* Основы электрогеохимии литогенеза и гидротермального процесса. М., 1982.
9. *Blount C.W.* Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300 °C and 1400 bars // Amer. Mineral. 1977. Vol. 62. N 9–10. P. 942–957.
10. *Richardson C.K., Holland H.D.* The solubility of fluorite in hydrothermal solutions, an experimental study // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1979. Vol. 43. P. 1313–1325.
11. *Vityk M.O., Krouse H.R., Skakun L.Z.* Fluid evolution and mineral formation in the Beregovo gold-base metal deposit, Transcarpathia, Ukraine // Econ. Geol. 1994. Vol. 89. P. 547–565.

## THE ROLE OF ELECTROGEOCHEMISTRY

**IN THE FORMATION OF HYDROTHERMAL VEINS STRUCTURES****N. Slovotenko**

*Ivan Franko National University of Lviv  
Hrushevskogo St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The zone structure of vein is deciphered with the help of electrochemical ions behaviour in the mineral forming solutions of vein bodies in which fluorite is located in the outlying parts of veins, and barite is placed in the central zones. It is proved, that precipitation of fluorite and barite occurred owing to anode–cathode interaction between vein body and wall rocks, and ions movement of the mineral forming solutions was controlled by the cations and anions oxidation-reduction potentials values.

*Key words:* electrogeochemistry, oxidation-reduction potential, quartz, fluorite, barite, gold, Transcarpathians.

Стаття надійшла до редколегії 05.09.2008

Прийнята до друку 30.10.2008