УДК 553.411(477)

#### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ І СТАДІЙНІСТЬ ФОРМУВАННЯ ЗОЛОТОРУДНОГО РОДОВИЩА САУЛЯК (РАХІВСЬКИЙ РУДНИЙ РАЙОН)

# I. Попівняк, С. Ціхонь, Т. Олійник, А. Ніколенко, П. Ніколенко, В. Марусяк

Львівський національний університет імені Івана Франка 79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4 E-mail: tsikhon s@ukr.net

Наведено результати детального геолого-генетичного, мінералого-фізичного та термобарогеохімічного дослідження руд родовища Сауляк. З'ясовано, що впродовж п'ятистадійного процесу мінералоутворення сформувалося п'ять мінеральних комплексів: піротин-кварцовий, турмалін-кварцовий, пірит-кварцовий, золото-полісульфідний, кварц-карбонатний. За даними гомогенізації флюїдних включень температурний інтервал власне продуктивного мінералоутворення становить 335–90°С, водночас переважна маса золота виділилася за T = 280-120°C та P = 145-80 МПа, густина CO<sub>2</sub> продуктивних вуглекислотно-водних флюїдів становила 0,815–0,598 г/см<sup>3</sup>. Відкладання золота родовища Сауляк має свої особливості, які полягають у тому, що впродовж діяльності продуктивної порції флюїдів осадження металу відбувалося ритмічно неодноразово: виявлено чотири різновікові зародження золота.

*Ключові слова:* мінеральний комплекс, генерація, золото, кварц, карбонат, галеніт, пірит, флюїдні включення, Закарпаття.

Родовище Сауляк розташоване в Рахівському рудному районі Закарпаття на північно-західній околиці с. Ділове (рис. 1). Площа родовища становить 5 км<sup>2</sup>.

Головною геолого-структурною одиницею району є Мармароський кристалічний масив, складений головно комплексом метаморфічних порід. Нижні товщі масиву метаморфізовані в умовах епідот-амфіболітової фації (білопотіцька світа), а верхні – в умовах кварц-епідот-амфіболітової та кварц-альбіт-мусковіт-хлоритової субфацій фації зелених сланців (бредецельська, діловецька, мегурська світи) [1–5].

Верхньорудні горизонти родовища відслонені в ерозійному вікні Берлибаського покриву, що залягає вище. У східній частині вікна на денну поверхню виходять давні відклади фундаменту – гнейси, двослюдяні сланці білопотіцької світи  $(PR_2bp)$ , і чохла – теригенно-карбонатні й карбонатні відклади довгорунської світи  $(J_3dv)$ . У центральній частині вікна відслонені теригенні та вулканогенно-теригенні відклади діловецької світи [1, 2].

Золотоносна мінералізація приурочена до різних стратиграфічних рівнів у породах бредецельської і діловецької світ. Найдавнішими, що вміщують золоторудну мінералізацію, є породи бредецельської світи [1–6].

<sup>©</sup> Попівняк І., Ціхонь С., Олійник Т. та ін., 2006



Рис. 1. Оглядова схема Закарпатської області. Масштаб 1 : 1 000 000. Рамкою виділено контур Рахівського рудного району.

Геолого-структурні особливості родовища, його мінеральний склад і стадійність процесу мінералоутворення, а також метасоматичні зміни вмісних порід досліджено нашими попередниками [3–5].

Речовинний склад руд родовища Сауляк досить простий. Сьогодні тут виявлено понад 20 мінералів, серед яких переважають кварц, карбонати і сульфіди (табл. 1). Вміст сульфідних мінералів у жильній масі рудних тіл становить до 1–2 % [3–5].

Гіпо- та гіпергенні мінерали родовища Сауляк						
Miuonouu	Гіпоге	Гіпергацці				
минсрали	рудні	рудні нерудні				
Головні	Пірит-І, ІІ, ІІІ, галеніт, сфалерит, піротин, халь- копірит, золото	Кварц-І, ІІ, ІІІ, IV, V, карбонат-І, ІІ, ІІІ (переважно кальцит), серицит	Кальцит, церусит			
Другорядні	Арсенопірит, аргентит, станін	Анкерит, доломіт, сидерит, барит	Марказит			
Рідкісні знахідки	Алтаїт, гесит [4]	_	_			

Головні мінеральні комплекси та послідовність їхньої кристалізації. Результати комплексних геолого-мінералогічних і термобарогеохімічних досліджень сауляцьких руд дали нам змогу виділити 11 стійких парагенетичних мінеральних асоціацій: 1) піротин-кварцову; 2) турмалін-кварцову; 3) хлорит-кварцову; 4) піриткварцову; 5) кварц-карбонатну (ранню); 6) кварц-пірит-сфалеритову з золотом; 7) сфалерит-галенітову з золотом; 8) золото-халькопіритову; 9) кварц-карбонатну з золотом; 10) кварц-карбонатну (пізню); 11) пірит-карбонатну. Мінеральні асоціації ми об'єднали в п'ять мінеральних комплексів, що описані в порядку послідовності їхнього формування (рис. 2).

*І. Піротин-кварцовий мінеральний комплекс.* У його складі є одна піротинкварцова мінеральна асоціація. Парагенетичний зв'язок кварцу-І та піротину-І визначено, насамперед, за їхньою постійною просторовою асоціацією.

Піротин-кварцова асоціація утворена кварцом-І і піротином-І.

Кварц-І – речовинна основа цієї асоціації. Він є як у кварц-польовошпатових утвореннях, так і в метасоматично змінених вмісних породах. Інколи трапляється у вигляді ксенолітів у пізніших виділеннях кварцу та інших мінералах. Кварц-І має темно-сірий до чорного колір, тому його досить легко діагностувати.

Піротин-І переважно утворює розсіяні вкраплення у вмісних сланцях, а також трапляється у вигляді прожилко-, лінзоподібних виділень та агрегатних скупчень розміром від 0,1 мм до 1–3 см. Він представлений гексагональною модифікацією. Досить часто по периферії зерен гексагонального піротину-І простежується моноклінний піротин-ІІ [4]. В.Б. Степанов уважає, що сумісне існування гексагонального і моноклінного піротину може свідчити про близькість температури їхнього утворення до температури поліморфного переходу [4]. Проте можливо, що пізній моноклінний піротин-ІІ частково наростав на ранньому гексагональному піротині-І.

Сингенетичні цьому комплексу включення мінералоутворювального флюїду добре поширені в кварці-І. Вони розміщені азонально у вигляді "роїв", передусім у центральних ділянках зерен кварцу-І. Це переважно рідинно-газові включення, зазвичай, темного (до чорного) кольору. Під час нагрівання дещо світлішають, однак, на жаль, через малі розміри (<0,001 мм) виконати їхню гомогенізацію не вдалося. Типові декрептограми термовакуумного дослідження кварцу-І зображені на рис. 3.

*II. Турмалін-кварцовий мінеральний комплекс.* Головними мінералами цього комплексу є кварц-ІІ і турмалін, що завжди тісно асоціюють. Комплекс теж представлений єдиною однойменною асоціацією.

Турмалін-кварцова асоціація складена кварцом-ІІ і турмаліном.

Кварц-II переважно цукроподібний, дрібно-середньозернистий, білого кольору. Частіше трапляється у вигляді прожилків потужністю до 10 см; завжди містить кристали турмаліну.

Турмалін наявний, головно, у вигляді видовжених призматичних кристалів у кварці-ІІ з характерним для них перетином. Інколи це волосоподібні кристали, що досить рясно і незакономірно поширені у зернах кварцу-ІІ.

Загалом у межах родовища мінерали цього комплексу поширені досить обмежено.



мінералоутворювальних флюїдів; 9 – межі мінеральних асоціацій.



Рис. 3. Типові декрептограми кварцу-І.

Сингенетичними з кварцом-II є рідинно-газові та газово-рідинні включення з розміром вакуолі від 0,01 до 0,1 мм. Їхня гомогенізація відбувалася за температури 440–390°С<sup>1</sup> у рідку фазу (табл. 2).

Таблиця 2

пластинка № 1368-1							
Номер включення	Температура гомогенізації, °С	Зарисовка типових включень	Співвідношення фаз, % (рідина : газ)				
48	425, II	0	10:90				
55	405, I	0	60:40				
71	440, I	0	65:35				
76	395, I		60:40				
87	410, I		65:35				
94	400, I	9	70:30				

Температури гомогенізації типових флюїдних включень у кварці-ІІ, пластинка № 1368-1

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Тут і нижче наведено температури гомогенізації включень без урахування поправки на тиск.

Такі високі (надкритичні для чистої води) значення температури гомогенізації цих включень у рідку фазу (перший тип гомогенізації за М.П. Єрмаковим) можуть свідчити про порівняно високу концентрацію солей у складі мінералоутворювального флюїду. Однак за NaCl еквівалентом він не перевищував 26 %, оскільки твердих фаз у складі включень не виявлено.

Зазначимо, що деякі рідинно-газові включення гомогенізувалися за T = 440-420°C у газову фазу (див. табл. 2). Зіставлення температури гомогенізації газоворідинних та рідинно-газових включень може свідчити, що за температури 440– 420°C у системі мінералоутворення відбувалась конденсація флюїдів цієї порції.

Очевидно, що мінерали турмалін-кварцового комплексу починали кристалізуватися з газоподібного порівняно висококонцентрованого хлоридно-натрового флюїду в умовах його конденсації за температури, що перевищувала 440–420°С, а завершувалася кристалізація мінералів цього комплексу із висококонцентрованих гідротермальних флюїдів за температури, що перевищувала 420–390°С.

*Ш. Пірит-кварцовий мінеральний комплекс.* Мінерали цього комплексу кристалізувалися після перерви в процесі мінералоутворення. Внаслідок тектонічних рухів у районі теперішнього родовища виникли ослаблені зони, в яких утворювались нові тріщинні форми. Очевидно, це також було причиною порушення термодинамічної рівноваги в системі мінералоутворення і сприяло просочуванню нової, іншої за складом, порції флюїдів, з яких формувався відмінний від попередніх пірит-кварцовий комплекс мінералів, що містить хлорит-кварцову, пірит-кварцову та кварц-карбонатну (ранню) асоціації мінералів.

*Хлорит-кварцова асоціація* складена кварцом-Ша і хлоритом.

Кварц-Ша ясно-сірого та сірого кольору з зеленкуватим відтінком, має дрібнота середньозернисту структуру. Утворює прожилки потужністю до 3–5 см; їх перетинають прожилки кварцу пізніших генерацій.

Хлорит трапляється повсюди у вигляді твердих включень у кварці-ІІІа. Він виповнює інтерстиції між зернами кварцу, унаслідок чого кварц стає зеленкуватим. Зазвичай тверді включення хлориту під мікроскопом мають вигляд "хробачків", що складені субпаралельно зближеними пластинками хлориту. Розмір хлоритових виділень сягає 1–5, інколи 15 мм (за видовженням). У жильному виповненні вони становлять не більше 1 % від загальної кількості мінеральної речовини.

Пірит-кварцова асоціація складена кварцом-Шб та піритом-І.

Кварц-Шб теж має дрібно- та середньозернисту структуру і ясно-сірий до сірого колір. Він часто озалізнений, що надає йому буруватого відтінку. Цей мінерал тісно асоціює з піритом-І.

Пірит-І є одним з найпоширеніших сульфідів у межах родовища. Він трапляється як у вмісних породах, так і в кварцових жилах та прожилках. Представлений кристалами, габітус яких визначений комбінацією куба (60–70 % поверхні кристала) та октаедра (30–40 %). Іноді у кварцових жилах і прожилках уздовж зальбандів є агреговані виділення піриту (рис. 4). Часто пірит-І наявний у вигляді реліктів у пізнішому піриті-ІІ, де виповнює його внутрішні частини. Лазерним мікроспектральним аналізом у піриті-І виявлено такі елементи-домішки, як Ni, Cu, Ti та Co (рис. 5, табл. 3, 4).



Рис. 5. Графік функціональної залежності термоелектричних властивостей ( $\alpha_{cep}$ , розмах вибірки (PB)) піриту та їхній зв'язок із вмістом елементів-домішок: I - Co; 2 - Ni; 3 - Ti; 4 - Cu.

Інформація щодо термоелектричних властивостей піриту-І зображена на рис. 6. Значення коефіцієнта термоелектричного потенціалу  $\alpha$  на гранях піриту-І змінюються в межах від –520 до +490 мкВ/град; розмах вибірки цих значень становить 1010, а середнє значення  $\alpha = -210$  мкВ/град.

Кварц-карбонатна (рання) асоціація складена кварцом-Шв та карбонатом-І.

# ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ І СТАДІЙНІСТЬ...

Howen	Термоелектричні характеристики,					
конср	мкВ/град		Γαδίτυσμα φοριγα			
тала	$\alpha_{max}$	$\alpha_{min}$	$\alpha_{cep}$	Розмах вибірки	т абттусна форма	
1/8a	+400	+20	+165	380	Пентагон-додекаедр	
1/8B	-20	-280	-140	260	Внутрішня частина кристала	
1/8б	+460	+200	+325	260	Октаедр	
la	-20	-200	-60	180	Куб, октаедр	
1б	+90	-90	-25	180	Внутрішня частина кристала	
6a	-210	-460	-290	250	Куб зі штрихуванням	
6в	-20	-220	-80	200	Внутрішня частина кристала	
6б	-6	-110	-45	105	Октаедр	
38a	-35	-280	-185	245	Куб зі штрихуванням	
38б	-20	-110	-90	90	Октаедр	
38в	+90	-100	-25	190	Внутрішня частина кристала	
39	-20	-260		240	Куб зі штрихуванням	
40a	-20	-220	-80	200	Куб	
40б	+260	+20	+80	240	Октаедр	
40в	+8	-250	-60	242	Внутрішня частина кристала	
41a	+210	-90	+25	300	Куб	
41б	+330	-70	+80	400	Внутрішня частина кристала	
42	-20	-110	-70	90	Куб, октаедр, пентагон-додекаедр	
43a	+490	+340	+450	150	Куб	
43б	+690	+210	+452	480	Внутрішня частина кристала	
44a	+680	+400	+540	280	Пентагон-додекаедр	
44б	+490	+240	+410	250	Октаедр	
44 <sub>B</sub>	+490	+200	+356	290	Внутрішня частина кристала	
45a	+660	+350	+535	310	Пентагон-додекаедр	
45б	+490	+260	+410	230	Октаедр	
45в	+460	+280	+380	180	Внутрішня частина кристала	

## Термоелектричні властивості та габітусні форми кристалів піриту

### Таблиця 4

Результати лазерного мікроспектрального аналізу піриту, %						
Номер кристала	Cu	Со	Ni	Ti		
1/8a	0,019	-	0,045	-		
1/8B	_	0,079	0,039	0,059		
1a	0,098	-	0,062	0,178		
16	0,020	_	0,067	0,123		
6a	0,054	_	0,059	0,079		
6в	0,029	0,164	0,072	-		
38a	0,044	_	0,093	-		
38в	0,031	0,078	0,049	Сліди		
40a	0,323	0,041	0,194	0,063		
43a	0,021	-	_	-		
43б	0,129	-	_	-		

П р и м і т к а: Аналізи виконала на приладі LMA-10 аналітик Л.П. Дручок (ІГГГІ НАН України, м. Львів).



Рис. 6. Генеральна вибірка значень термо-е.р.с. піриту різних генерацій.

Кварц-Шв має сірий, темно-сірий до темного колір. Він трапляється в тісній асоціації з карбонатом-І. У прожилках інколи утворює друзки в невеликих порожнинах. На головках кварцу-Шв досить часто наростають кристали карбонату-І. Водночас кристали карбонату-І містяться у кварці-Шв у вигляді твердих включень.

Карбонат-І у складі сауляцьких руд є найранішою генерацією цього мінералу, що завершує формування досліджуваного комплексу. Наявність сингенетичних твердих включень карбонату-І у кварці-Шв свідчить, що ці мінерали певний період кристалізувалися одночасно. Згодом карбонат-І виділявся один, заповнюючи невеличкі (до 1–3 см) друзові порожнини у кварці-Шв. Кристали карбонату-І мають ромбоедричну форму, їхній розмір становить 0,2–1,0 см (рис. 7).



Рис. 7. Форми виділень карбонату різних генерацій (І–ІІІ) та зароджень  $(a, \delta)$ . Карбонат-І – ромбоедр  $\{10\overline{1}1\}$ ; карбонат-ІІ – комбінація скаленоедра  $\{21\overline{3}1\}$  з ромбоедром  $\{10\overline{1}1\}$ ; карбонат-ІІІа – середньовидовжена та коротка призма  $\{10\overline{1}0\}$  в комбінації з ромбоедром  $\{01\overline{1}2\}$ ; карбонат-ІІІб – плоский ромбоедр  $\{01\overline{1}2\}$ .

Зазначимо, що різновікові (див. рис. 2, *а-в*) зародження кварцу-ІІІ без термобарогеохімічних досліджень надійно розрізнити практично неможливо.

Сингенетичні включення флюїдів у мінералах досліджуваного комплексу поширені майже повсюди. Проте через широкий розвиток процесів катаклазу та динамометаморфізму вивчати їх дуже складно. Їхній розмір становить 0,0026-0,0078 мм.

Виявлено рідинно-газові та газово-рідинні включення.

Рідинно-газові включення мають наповнення 25–30 % об'єму вакуолі. Їхня гомогенізація відбувалась за температури 385–380°С у газову фазу.

Газово-рідинні включення мають наповнення від 40 до 65 %, а їхня гомогенізація відбувалася за температури  $375-320^{\circ}$ С у рідку фазу. Окремі включення гомогенізувалися з критичними явищами за  $T = 375^{\circ}$ С (табл. 4), що дуже близько до значення критичної температури для чистої води.

Номер плас- тинки	Номер вклю- чення	Температура гомогенізації, °С	Зарисовка типових включень	Співвідношення фаз, % (рідина : газ)
	58	320, I	0	75:25
	79	350, I	9	60:40
1368-1	75	360, I	2	60:40
	90	370, I	0	75:25
	108	330 I	P A	60:40
	109	375, K	Ś	60:40
1151-1	27	385 I	0	70:30
	22	385 II	0	60:40

Температура гомогенізації флюїдних включень у кварці-ІІІ

Отже, особливості та значення температури гомогенізації включень у кварці-ІІІ свідчать, що пірит-кварцовий комплекс мінералів формувався спочатку із газових флюїдів (за температури понад 385–380°С), а після їхньої конденсації (375°С) – із гідротермальних флюїдів (за температури 375–320°С).

Дані щодо гомогенізації включень цієї генерації підтверджують низьку концентрацію солей у складі флюїдів цієї порції, оскільки їхня конденсація відбувалася практично за температури, критичної для чистої води.

У кварці-ІІІ досить поширені *е п і г е н е т и ч н і в к л ю ч е н н я*, що є своєрідним показником інтенсивності функціонування та накладання пізніших порцій мінералоутворювальних флюїдів (зокрема продуктивної) на цей мінеральний комплекс.

*IV. Золото-полісульфідний мінеральний комплекс.* Мінерали цього комплексу значно поширені на родовищі Сауляк, проте винятково в межах рудних стовпів. Вони асоціюють між собою дещо вибірково, утворюючи чотири мінеральні асоціації: кварц-пірит-сфалеритову з золотом, сфалерит-галенітову з золотом, золото-халькопіритову та кварц-карбонатну з золотом.

Особливість цього продуктивного мінерального комплексу полягає в тому, що кожна з виділених асоціацій містить золото. Це не характерно для більшості золоторудних родовищ різних генетичних типів. Водночас ці мінеральні асоціації не мають між собою виразних текстурних співвідношень. Вони інколи просторово збігаються. Загалом можна вважати, що виділені нами мінеральні асоціації не мають класичних ознак послідовності виділення.

Однак безпосередні співвідношення мінералів зазначених асоціацій (ідіоморфізм мінералів ранніх асоціацій щодо пізніших, подрібнення ранніх мінералів пізнішими тощо) однозначно свідчать про послідовність їхнього виділення. Зародження золота (а, б, в, г) виділені нами тільки на підставі сталої сумісної просторової наявності з мінералами перелічених асоціацій.

Кварц-пірит-сфалеритова з золотом асоціація складена кварцом-IVa, піротином-II, піритом-II, арсенопіритом, сфалеритом (а) і золотом (а).

Кварц-IVа – це раннє зародження, представлене молочно-білим цукроподібним кварцом, у якому трапляються пірит-ІІ і сфалерит у вигляді дрібнесеньких (до 1 мм) вкраплень. Прожилки та жили цього кварцу виразно перетинають вмісні породи й ранні мінеральні комплекси.

Піротин-ІІ переважно утворює розсіяні вкраплення в кварцових жилах та прожилках. Він інколи асоціює з піритом, халькопіритом, сфалеритом, галенітом, що містить телуриди свинцю і срібла [4], а також самородне золото. Піротин-ІІ представлений моноклінним різновидом і трапляється переважно у кварцових жилах та прожилках. Температура гомогенізації включень у кварці-ІVa, що містить моноклінний піротин, коливається від 275 до  $215^{\circ}$ C і цілком збігається з температурою декрепітації включень, що побічно свідчить про наявність CO<sub>2</sub> у складі мінералоутворювального флюїду. Значення термо-е.р.с. піротину наведені в табл. 5. Власне з породами, де є тільки моноклінний піротин, пов'язана головна маса сфалериту, піриту-ІІ та золота. Інколи трапляються накладені халькопірит і галеніт. Із підвищенням ступеня гідротермально-метасоматичної переробки порід та ранніх мінералів руд відбувається часткове або повне заміщення раннього гексагонального піротину-І моноклінним піротином-ІІ [4].

Номер	Номер	Термоелектричні характеристики, мкВ/град				Розмір,	
проби	кристала	$\alpha_{max}$	$\alpha_{min}$	$\alpha_{cep}$	Розмах вибірки	ММ	Форма виділень
1421	1	11	1	4	10	15	Прожилок
	2	10	1	5	9	20	
	3	11	1	4	10	7	Лінзоподібна
	4	9	2	5	7	20	
1411	5	12	1	5	11	15	Прожинок
	6	12	1	7	11	12	прожилок
	7	12	1	6	11	10	

Термоелектричні властивості, розмір і форми виділень піротину

Пірит-ІІ менш поширений на досліджуваному родовищі порівняно з піритом-І. Буває у вигляді як ідіоморфних кристалів (0,1–1,5 мм), так і прожилків, незгідних зі сланцюватістю вмісних порід. Характерною габітусною формою є пентагон-додекаедр, однак трапляються і комбіновані форми пентагон-додекаедра з кубом та октаедром. Пірит-ІІ інколи розміщений на дзеркалах ковзання, у зальбандах жил і прожилків та у вмісних породах. Генеральна вибірка значень термо-е.р.с. піриту-ІІ зображена на рис. 6. Значення коефіцієнта  $\alpha$  на гранях піриту цієї генерації змінюються в межах від –110 до +680 мкВ/град; розмах вибірки становить 790; середнє значення  $\alpha = +290$  мкВ/град (див. рис. 6).

Арсенопірит – рідкісний мінерал на родовищі. Він має вигляд дрібних агрегатів, зрідка тоненьких прожилків.

Сфалерит (а) у досліджуваному родовищі поширений украй обмежено. Зазвичай невеликі (0,1–0,7 мм) виділення сфалериту темно-коричневого кольору, непрозорі, середньозернисті (марматит), простежуються у кварці-IV. Форма таких виділень різноманітна, переважає амебоподібна. У кварці ранніх генерацій (накладені прожилкоподібні виділення) та кварці-IV (майже ізометричні) трапляються утворення сфалериту цього зародження в асоціації з золотом.

Виділення золота (а) разом зі сфалеритом (а) формують ланцюжки, витягнуті вздовж жильних і прожилкових зон. Розміри таких золотин та виділень сфалериту – 0,001–0,01 мм, що збігається з даними [4]. Накладання золота (а) на сфалерит не виявлено. Очевидно, що сфалерит і це зародження золота виділилися майже одночасно з однієї порції флюїдів (рис. 8).

Сфалерит-галенітова з золотом асоціація складена кварцом-IVб, сфалеритом (б), галенітом і золотом (б).

Кварц-IVб має білий колір, на вигляд цукроподібний, однак порівняно з зародженням кварцу-IVa його зерна подекуди "спаяні". Особливо це помітно в місцях виділень галеніту. Оскільки галеніт здебільшого дуже дрібнозернистий, то візуально його виділення у кварці-IVб мають вигляд чорних цяточок.

Сфалерит (б) (клейофан) утворює виділення розміром до 0,3 см разом з галенітом і золотом (б) (рис. 9). Має жовтуватий колір. Його дрібнесенькі виколки практично прозорі, однак мають жовтуватий і помаранчевий відтінок (інколи червонуватий чи змішаний).



Рис. 8. Кварц-пірит-сфалеритова з золотом асоціація: *1* – пірит; *2* – сфалерит; *3* – золото. × 50.



Рис. 9. Сфалерит-галенітова з золотом асоціація: *I* – сфалерит; *2* – галеніт; *3* – золото. × 50.

Галеніт, як і сфалерит, поширений досить обмежено, його виділення за морфологічними особливостями подібні до утворень, описаних вище щодо сфалериту. Рідкісні виділення галеніту за розміром сягають 1,5 см, хоч частіше трапляються виділення розміром 0,1–2,0 мм. На периферії виділень галеніту також зафіксовано виділення золота (рис. 10). Окрім золота, у галеніті іноді є видовжені виділення алтаїту [4].

Золото (б), що тісно асоціює з галенітом і сфалеритом, практично не відрізняється від зародження (а). Це грудкуваті та лускуваті виділення солом'яно-жовтого кольору. Їхній розмір – від 0,001 до 0,1 мм (див. рис. 9, 10,*a*).

Золото-халькопіритова асоціація складена кварцом-IVв та IVг, халькопіритом, золотом (в, г), карбонатом-II.



Рис. 10. Сфалерит-галенітова з золотом асоціація: *I* – галеніт; *2* – сфалерит; *3* – золото. × 50.

Кварц-IVв часто трапляється в ранніх генераціях і зародженнях кварцу у вигляді тонких прожилків, що перетинають кристали попередніх генерацій. Він білий цукроподібний до склоподібного темного чи прозорого.

Виділення халькопіриту досить різноманітні. У складі жильного виповнення в кварці-IVв він утворює дрібнесенькі прожилки чи амебоподібні виділення. Вони часто мають вигляд ланцюжків уздовж зарощених тріщинок в асоціації з золотом (в). Часто у таких ланцюжках виділення халькопіриту й золота (в) чергуються (рис. 11).

Золото (в), як і халькопірит, виповнює порожнинки та тріщинки в кварці-IVв, тому форми його виділень часто амебоподібні (див. рис. 11), гострокутні чи лускуваті.



Рис. 11. Золото-халькопіритова асоціація: *I* – золото; *2* – халькопірит. ×50.

Кварц-IVг трапляється разом із карбонатом-II і золотом у вигляді тонесеньких прожилків, що перетинають усі раніше виділені мінерали. Деколи цей мінерал утворює невеликі (до 1–2 см) дрібнозернисті друзові виділення, на які наростають кристали карбонату-II. Деколи суцільні маси карбонату-II разом із золотом (г) виповнюють порожнинки з друзовими виділеннями кварцу-IVг.

Карбонат-II, як і інші генерації цього мінералу, поширений не повсюди. Переважна його маса виділилася наприкінці формування цієї асоціації мінералів. Він ксеноморфний щодо кварцу-IVг і переважно заповнює дрібні тріщинки в цьому зародженні кварцу чи разом з ним та золотом (г) виповнює тонесенькі прожилки у жильній масі. Зрідка цей мінерал у вигляді агрегованих кристалічних утворень самостійно виповнює друзові порожнинки кварцу-IVг. Габітус його кристалів визначений комбінацією граней ромбоедра і скаленоедра (див. рис. 7).

Золото (г) – це зародження золота в тонесеньких прожилках, що разом з кварцом-IVг та карбонатом-II утворює виділення, видовжені по цих прожилках. Розмір золотин коливається від 0,005 до 1,0 мм. Форма його виділень значно залежить від форми вмісних порожнинок та інтерстицій між зернами кварцу.

Загалом флюїди продуктивної порції інколи спричинювали перекристалізацію ранніх генерацій кварцу, внаслідок чого подекуди утворився плямистий кварц, досить багатий на вторинні включення флюїдів цієї порції.

Сингенетичні (первинні) включення, сформовані водночас з мінералами цього комплексу, поширені практично в усіх зародженнях кварцу-IV (табл. 6) та карбонаті-II. Їх багато у мінералах ранніх комплексів рудних стовпів у вигляді ланцюжків уздовж зарощених тріщинок (вторинні). Для первинних включень характерними є ізометричні та амебоподібні форми вакуолей включень. Їхній розмір становить переважно 0,005–0,1 мм (у середньому близько 0,01 мм). Вторинні включення за розміром дещо менші й становлять у середньому 0,003 мм.

У ділянках доростання кварцу-ІІІ кварцом-ІV (зонах росту, первинні) та в плямистому кварці (уздовж зарощених тріщинок, вторинні) поширені трифазові газово-рідинні включення з CO<sub>2</sub>, часткова гомогенізація яких відбувалася за температури 14,9–19,6°С у рідку фазу, а повна – за 240–280°С теж у рідку фазу. Відповідно, густина цих флюїдів становить 0,815–0,770 г/см<sup>3</sup>.

Номер плас- тинки	Номер вклю- чення	Температура гомогенізації, °С	Зарисовка типових включень	Співвідношення фаз, % (рідина : газ)
1201-1	3	225, I		85:15
	4	285, I	9	90:10
	5	280, I	0	85:15
	8	160, I	O	75:25
	10	245, I	0	70:30
1171 1	15	170, II	Ø	55:45
1151-1	18	30, I (часткова гомогенізація) 335, II (повна гомогенізація)	Q	5:80:15
	39	255, I	9	75:25
	43	240, I	0	75:25
	45	260, I	0	80:20
1368-1	46	280, I		80:20
	47	210, I	Ø	80:20
	49	285, I	E	70:30

Температура гомогенізації флюїдних включень у кварці-IV

				Закінчення табл. (
Номер плас- тинки	Номер вклю- чення	Температура гомогенізації, °С	Зарисовка типових включень	Співвідношення фаз, % (рідина : газ)
	52	305, I	P	60:40
	56	320, K	07	60:40
1368-1	66	250, I	0	65:35
	97	260, I	5	75:25
	98	270, I	0	70:30
	100	225, I	9	70:30
	101	250, I	P	75:25

Наведені результати добре узгоджуються з матеріалами В.Б. Степанова: температура часткової гомогенізації газово-рідинних включень з  $CO_2 - 15,6-18,2^{\circ}C$  (відповідно, густина цих флюїдів 0,808–0,788 г/см<sup>3</sup>; визначення наше). Під час гомогенізації включень інколи відбувалося їхнє масове вибухання за температури, близької до гомогенізації. В.Б. Степанов теж зазначив, що часто внаслідок наявності  $CO_2$  включення вибухають за температури 280–310°C [4]. Кількість  $CO_2$  у газовій складовій флюїдів цієї порції, за результатами валового хроматографічного аналізу, сягає 61-82 % [4], водночас візуально-мікроскопічні дослідження свідчать, що в окремих випадках  $CO_2$  займає 100 % об'єму вакуолі. Зазначимо, що у наведеному вище інтервалі температури повної гомогенізації включень з  $CO_2$  відбувається також гомогенізація двофазових газово-рідинних водних включень, окремі з яких є у зарощених тріщинках разом із включеннями з  $CO_2$ . Це дало нам підставу для оцінювання тиску в системі мінералоутворення.

За наведеними матеріалами, тиск у сауляцькій флюїдодинамічній палеосистемі впродовж продуктивної стадії мінералоутворення спочатку перевищував 145– 105 МПа, а згодом знизився до 80 МПа. Підтвердженням цього є включення з CO<sub>2</sub> з таким співвідношенням фаз: газ – 5–10 %, рідкий CO<sub>2</sub> – 80–85 %, рідка водна фаза – 10–15% об'єму вакуолі. Наприклад, включення 18 (див. табл. 6) зі співвідношенням фаз, відповідно, 5:80:15 частково гомогенізувалося за температури 30°C (перший тип), а повна його гомогенізація відбулася за температури 335°С (другий тип гомогенізації).

Отже, густина CO<sub>2</sub> у включенні під час повної гомогенізації становила 0,598 г/см<sup>3</sup>, що з урахуванням температури повної гомогенізації включення відповідає тискові близько 80 МПа. Це найнижче значення тиску, отримане нами за включеннями з CO<sub>2</sub>.

Загалом результати дослідження включень з CO<sub>2</sub> свідчать, що на початку відкладання мінералів цього комплексу (після кристалізації мінералів кварц-піритсфалеритової з золотом асоціації) в системі мінералоутворення відбулися внутрішньостадійні зміни, що водночас із частковим підвищенням температури призвели до суттєвого зниження тиску (до 90–80 МПа).

*V. Кварц-карбонатний мінеральний комплекс.* Мінерали цього комплексу трапляються практично повсюди, однак переважно в межах рудних стовпів. У складі цього комплексу кількісно переважає карбонат-ІІІ.

Кварц-карбонатна асоціація мінералів утворилася на завершальних етапах мінералоутворювального процесу родовища Сауляк. Вона складена кварцом-V, карбонатом-Ша і баритом.

Кварц-V з карбонатом-Ша та баритом виявлено тільки в межах рудних стовпів. Він інколи зонально наростає на кристалах кварцу-IV, відрізняючись білішим кольором. Цей мінерал сумісно з карбонатом-Ша трапляється у місцях збільшення потужності кварц-карбонатних прожилків.

Карбонат-Ша представлений кристалами кальциту, габітус яких визначений комбінацією середньовидовженої чи короткої призми з ромбоедром (див. рис. 7). Розмір кристалів інколи сягає 0,8–1,0 см. Часто цей мінерал разом з кварцом-V (як ми вже зазначили, кварц-V трапляється тільки в місцях збільшення потужності) утворює прожилки, потужність яких сягає 3–4 см. Однак частіше прожилки карбонату-Ша мають потужність 0,5–1,0 см.

Виділення бариту часто "наростають" на карбонат-Ша у вигляді тонких (до 1 мм) пластин. За видовженням кристали бариту сягають 3 мм. В окремих ділянках, де прожилки карбонату мають більшу потужність, барит утворює сумісні проростання з кварцом-V і карбонатом-Ша.

Зазначимо, що у таких ділянках на мінералах цієї асоціації наростають пізніші дрібнесенькі кристалики піриту-ІІІ у вигляді "присипок" та карбонату-ІІІб (дрібні плоскі прозорі ромбоедри кальциту).

Пірит-карбонатна (пізня) асоціація складена піритом-ІІІ і карбонатом-ІІІб.

Пірит-ІІІ є найпізнішим із сульфідів у межах родовища. Його виявлено у вигляді дрібної присипки на призмах кальциту та різноманітних січних прожилків (рис. 12). Потужність прожилків – від 0,1 до 0,3 мм, довжина – до декількох десятків сантиметрів. Трапляються прожилки, орієнтовані під різними кутами нахилу один до одного, що надає породі сітчастої текстури. На ранніх призмах карбонату-ІІ пірит-ІІІ представлений дрібними кристаликами у формі кубоїда й октаедра. Термо-е.р.с. піриту-ІІІ коливається у межах від 550 до 900 мкВ/град (див. рис. 6).

Особливість зароджень карбонату-Шб полягає в тому, що вони утворюють плоский ромбоедр (див. рис. 7), який наростає на будь-які мінеральні утворення ранніх генерацій та має ознаки сумісного росту з кристаликами піриту-Ш.





Рис. 12. Пірит-карбонатна (пізня) асоціація мінералів. На графіку внизу зображено варіаційну криву значень термо-е.р.с. піриту-ІІІ.

Сингенетичні включення у мінералах цього комплексу представлені низькотемпературними водними флюїдами. Наповнення газово-рідинних включень – від 75 до 90 %. Гомогенізація відбувалася за температури 150–110, інколи 100–80°С, у рідку фазу (див. рис. 2; табл. 7).

Фізико-хімічні умови та стадійність формування. За результатами комплексного мінералого-генетичного, термобарогеохімічного дослідження включень у мінералах та дослідження термо-е.р.с. мінералів-напівпровідників, руди родовища Сауляк формувалися впродовж п'яти стадій мінералоутворення, а саме: 1) піротинкварцової (475–385°C); 2) турмалінкварцової (465-385°С); 3) пірит-кварцової (410-250°С); 4) золото-полісульфідної (335-110°С; 145-105 і 90-80 МПа); 5) кварцкарбонатної (150-80°С) (див. рис. 2 та рис. 13).

На початку першої–третьої стадій кристалізація мінералів відбувалася з газоподібних флюїдів (див. рис. 2). Зі зниженням температури деякі порції цих флюїдів поступово конденсувалися і трансформувались у гідротерми.

Зокрема, газоподібні, висококонцентровані флюїди, що функціонували впродовж турмалін-кварцової стадії, трансформувалися у гідротерми за температури 440–420°С. Згодом нові надходження газоподібних флюїдів наступної порції, які формували пірит-кварцовий комплекс мінералів, повністю трансформувалися в гідротерми за температури 375°С. Головна маса піриту ранньої генерації виділилася в гідротермальних умовах (345–300°С).

Майже одночасно з пізніми зародженнями кварцу-ІІІ та піриту-І виділявся карбонат-І, основна маса якого кристалізувалася наприкінці другої стадії за температури 305–205°С.

Упродовж четвертої та п'ятої стадій мінералоутворення відбувалося винятково з гідротерм. Головна маса кварцу-IV кристалізувалася в діапазоні температури 335–150°С. В процесі кристалізації до нього послідовно, однак з деяким "перекриттям", приєднувалися пірит-II та арсенопірит, потім – сфалерит і галеніт, а за ними – халькопірит та барит. Температурні діапазони утворення парагенетичних мінеральних асоціацій такі: 320–240°С – кварц-пірит-сфалеритова з золотом; 335–220°С – сфалерит-галенітова з золотом; 220–160°С – золото-халькопіритова; 170–110°С – кварц-карбонатна з золотом. Водночас у системі продуктивного мінералоутворення східцеподібно знижувався тиск (див. рис. 2).

Упродовж кварц-карбонатної стадії, що завершує рудний процес, мінерали кристалізувалися за низькотемпературних умов (155–80°С).

#### Температура гомогенізації флюїдних включень у кварці-V Номер Номер Співвідношення Температура Зарисовка пласвклюфаз, % гомогенізації, °С типових включень тинки чення (рідина : газ) 11 125, I 75:25 12 150, I 75:25 1151-1 13 150, I 70:30 17 110, I 80:20 0 1368-1 60 130. I 90:10

Отже, упродовж п'ятистадійного процесу мінералоутворення сформувалися п'ять мінеральних комплексів: піротин-кварцовий, турмалін-кварцовий, пірит-кварцовий, золото-полісульфідний, кварц-карбонатний (див. рис. 2, 13). Така схема процесів мінералоутворення притаманна практично всім золоторудним об'єктам Рахівського золоторудного району [7], що може свідчити про єдність мінералогенетичних процесів у межах рахівської рудогенерувальної палеосистеми<sup>1</sup>.

Для родовища Сауляк, як і для більшості золоторудних родовищ світу, характерна циклічність процесів гідротермального мінералоутворення. Вона виявляється у закономірній (кварц → сульфіди → карбонат) послідовності виділення мінералів з різних порцій мінералоутворювальних флюїдів (див. рис. 2, 15).



Рис. 13. Інверсійно-регресивні зміни температури мінералоутворення.

Діяльність кожної нової порції флюїдів відновлювалася тільки після деякої перерви в процесі мінералоутворення і тектонічних порушень.

Зазначимо, що мінеральні асоціації, утворені впродовж однієї стадії мінералоутворення, майже завжди відрізняються за складом та *PT*-умовами утворення, але їх об'єднує те, що вони сформовані з однієї порції флюїдів, тобто мають спільне походження і тому парагенетично близькі. Водночас мінеральні асоціації, сформовані впродовж різних стадій процесу мінералоутворення з різних порцій флюїдів,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> За І. Попівняком [8], флюїдодинамічні рудогенерувальні палеосистеми – це такі просторово структуровані геолого-флюїдні системи, у яких існували певні фізико-хімічні умови, що зумовлювали динаміку флюїдів у мігросфері, дезінтеграцію і зниження концентрації корисних компонентів у глибинних ділянках земної кори чи мантії, їхнє перенесення та підвищення концентрації до промислового рівня – у приповерхневих.

можуть бути близькими за складом, проте суттєво відрізнятися за умовами кристалізації і бути парагенетично віддаленими.

Температурний інтервал власне продуктивного мінералоутворення становить 335–90°С, водночас переважна маса золота на родовищі Сауляк виділилася за температури 280–120°С та тиску від 145–105 до 90–80 МПа, густина СО<sub>2</sub> продуктивних вуглекислотно-водних флюїдів становила 0,815–0,770 г/см<sup>3</sup>. Золотоносними були середньотемпературні вуглекислотно-водні флюїди. Незважаючи на загалом складний поліциклічний режим золотого зруденіння, відкладання золота відбувалося з однієї порції флюїдів упродовж золото-полісульфідної стадії процесу мінералоутворення разом з мінералами золото-полісульфідного мінерального комплексу.

Температурний діапазон (335–90°С) кристалізації головних золотоносних асоціацій на родовищі Сауляк добре узгоджується з узагальненими матеріалами Ю.В. Ляхова стосовно багатьох золоторудних родовищ інших регіонів та різних генетичних типів [9].

За класифікацією Н.В. Петровської, руди родовища Сауляк належать до золотокварцової малосульфідної формації [10].

Автори щиро вдячні геологам ДГП Західукргеологія М.Я. Решку, М.К. Гавришу, В.М. Шклянці, О.О. Нечепуренку, багатьом геологам Закарпатської експедиції та Рахівської геологічної партії за сприяння й різнобічну допомогу під час виконання цієї роботи.

- 1. Бойко А.К. Стратиграфия и история формирования фундамента северозападного окончания Мармарошского массива (Восточные Карпаты): Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Львов, 1969.
- Бойко А.К. Доверхнепалеозойский комплекс северо-западной части Мармарошского массива (Восточные Карпаты). Львов, 1970.
- Матковський О.І., Степанов В.Б. Критерії золотоносності доверхньопалеозойських метаморфічних порід Рахівського рудного району Закарпаття // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. 1992. Вип. 11. С. 121–127.
- Степанов В.Б. Минералого-геохимические особенности золотого оруденения в доверхнепалеозойских метаморфических образованиях Украинских Карпат (Раховское рудное поле): Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Львов, 1993.
- Матковський О.І. Родовища та рудопрояви золота Українських Карпат // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. 1992. Вип. 11. С. 96–120.
- Нечепуренко О.О. Деякі особливості локалізації золотого зруденіння у Рахівському рудному районі // Проблеми геологічної науки та освіти в Україні: Матеріали наук. конф. Львів, 1995. С. 178–179.
- 7. *Ціхонь С.І.* Фізико-хімічні умови розвитку та зональність гідротермального зруденіння Рахівського золоторудного району (за даними термобарогеохімічних та мінералого-фізичних досліджень): Автореф. дис. ... канд. геол. наук. Львів, 2004.
- Попівняк І.В. Фізико-хімічне моделювання флюїдодинамічних рудогенеруючих палеосистем та прогнозування пов'язаного з ними зруденіння (на прикладі родовищ золота): Автореф. дис. ... д-ра геол. наук. Львів, 2002.

- Ляхов Ю.В. Условия образования и зональность золоторудных месторождений (по данным термобарогеохимии): Автореф. дисс. ... д-ра геол.-мин. наук. М., 1985.
- Петровская Н.В., Сафонов Ю.Г., Шер С.Д. Формации золоторудных месторождений // Рудные формации эндогенных месторождений: В 2 т. М., 1976. Т. 2. С. 3–110.

#### PHYSICAL-CHEMICAL CONDITIONS AND STAGES OF SAULYAK GOLD DEPOSIT FORMATION (RAKHIV ORE AREA, TRANSCARPATHIANS)

### I. Popivnyak, S. Tsikhon', T. Olijnyk, A. Nikolenko, P. Nikolenko, V. Marusyak

Ivan Franko National University of Lviv Hrushevskogo St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine E-mail: tsikhon s@ukr.net

The results of the detailed geological-genetic, mineral-physical and thermobarogeochemical investigations of the Saulyak deposit ores have been presented. During five stages of the mineralization process five mineral complexes (pyrrhotite-quartz, tourmaline-quartz, pyrite-quartz, gold-polysulphide, quartz-carbonate) have been formed. Temperature interval of the productive mineralization on the base of fluid inclusions homogenization is about 335–90°C. At the same time predominant part of gold has been formed under T = 280-120°C, P = 145-80 MPa; density of the productive carbon-aqueous fluids - 0,815-0,598 gr/cm<sup>3</sup>. Gold deposition within Saulyak deposit have own peculiarities based on the repeated metal sedimentation during productive fluids portion activity. At the same time four heteroaged gold generations have been determined in Saulyak deposit.

*Key words:* mineral complex, association, generation, gold, quartz, carbonate, galena, pyrite, fluid inclusions, Transcarpathians.

Стаття надійшла до редколегії 06.09.2006 Прийнята до друку 01.11.2006