

УДК 553.43(477.87)

**РЬ-ВМІСНІ БЛЯКЛІ РУДИ МУЖІЄВСЬКОГО РОДОВИЩА  
(ЗАКАРПАТТЯ)**

**О. Ємець<sup>1</sup>, Л. Скакун<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення НАН України  
03142, м. Київ, просп. акад. Паладіна, 34*

<sup>2</sup>*Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4  
E-mail: geomin@geof.franko.lviv.ua*

Свинцевмісні бляклі руди виявлені у вигляді дрібних включень у сфалерит-галенітових агрегатах Мужієвського родовища (Закарпаття). Вони сформувалися у складі кварц-халькопірит-бляклорудного ( $\pm$ електрум) парагенезису впродовж розчинення та заміщення включень Sb-сульфосолей (буланжериту, бурноніту та піраргіриту) у галеніті, а також галеніту, сфалериту й арсенопіриту. В галеніті заміщення часто відбувалося у послідовності тетраедрит–бурноніт–буланжерит, тобто Рb у складі тетраедриту є реліктовим елементом. Кореляційні залежності між елементами складу тетраедриту свідчать про складний механізм входження у структуру мінералу Рb<sup>2+</sup> замість Cu<sup>+</sup> з виникненням однієї вакансії металу на кожен атом Рb в разі стабілізації структури великою кількістю двовалентних металів.

*Ключові слова:* бляклі руди, тетраедрит, свинець, сульфосоли, епітермальні родовища, Закарпаття.

Бляклі руди, а саме: тетраедрит  $\text{Cu}_{12}(\text{Sb})_4\text{S}_{13}-\text{Me}^{2+}_2\text{Cu}^+_{10}(\text{Sb})_4\text{S}_{13}-\text{Cu}_{14}(\text{Sb})_4\text{S}_{13}-\text{Cu}_{12}(\text{Sb})_{4,66}\text{S}_{13}$  і тенантит  $\text{Cu}_{12}(\text{As})_4\text{S}_{13}-\text{Me}^{2+}_2\text{Cu}^+_{10}(\text{As})_4\text{S}_{13}-\text{Cu}_{14}(\text{As})_4\text{S}_{13}$  [13, 15] – найпоширеніші сульфосоли. У рудах багатьох родовищ у комплексі з іншими мінералами вони є складовою мідних руд або ж у випадку високого ізоморфного вмісту срібла (фрейбергіт  $\text{Me}^{2+}_2(\text{Cu,Ag})^+(\text{Sb})_4\text{S}_{13}$ ) можуть становити значну частину срібного зруденіння поліметалевих родовищ.

Свинцевмісні бляклі руди – рідкісні мінерали. Літературні дані свідчать про знахідки природних Рb-вмісних тетраедриту і тенантиту лише в кількох рудних об'єктах світу: Раджипур-Даріба (Індія) [8], Сарк (Нормандські острови) [11], район Парк-Сіті (Юта, США) [16], Коч-Булак (Центральна Азія) [6], площа Маронія та острів Мілос (Греція) [20]. В усіх випадках у тісній асоціації з Рb-вмісними бляклими рудами виявлено галеніт.

Сьогодні немає даних про особливості формування Рb-тетраедриту, а позиція Рb у структурі мінералу дискусійна. Найдосконаліше наразі дослідження з цієї проблеми виконано у праці [14], де експериментально досліджено зміну параметрів кристалічної ґратки синтезованих пірометодом Рb-тетраедриту й тенантиту залежно від варіацій домішок Рb. Згідно з цими дослідженнями, Рb поводить себе як двовалентний метал. Свинцевмісні тетраедрити синтезовані здебільшого багатомісними. З урахуванням висновків цього дослідження, а також міркувань з праць [3,

9, 14, 20] стосовно позиції Pb у кристалічній структурі бляклої руди усталилися такі погляди: 1) входження  $Pb^{2+}$  у тетраедричні позиції замість  $Cu^{2+}$ , подібно до інших двовалентних катіонів (Fe, Zn); 2) заміщення  $Cu^{2+}$  на  $Pb^{4+}$ ; 3) заміщення тривалентних напівметалів на  $Pb^{2+}$ ; 4) входження  $Pb^{2+}$  у порожнини кристалічної структури бляклої руди.

Численні спостереження виділень Pb-вмісного тетраедриту в рудних тілах Мужієвського родовища дали змогу дослідити їхній генезис та простежити особливості варіацій хімічного складу.

Мужієвське Au-Ag-поліметалеве родовище розташоване в межах Березівського рудного поля в Закарпатті. Воно локалізоване над ложем східного борту кратера Березівської вибухової палеокальдери, яка сформувалася в неогені у складі Внутрішньокарпатського вулканічного поясу [7]. Золото-срібло-поліметалеві сульфідні та кварц-сульфідні жили простежуються на нижніх горизонтах родовища і контролювані тріщинами контракції у спечених ріолітових туфах, які виповнюють кальдеру. Кварц-каолінітові золоторудні штокверки розвинені на верхніх горизонтах і пов'язані з зонами контрастної проникності.

Рудні тіла утворились у приповерхневих умовах унаслідок поступового загасання гідротермальної діяльності. Температура (згідно з даними вивчення флюїдних включень у кварці та сфалериті [2]) знижувалась від 250 до 120°C на фоні поступового окиснення системи мінералоутворення [10], що зумовило зміну мінеральних парагенезисів у послідовності від сульфідів до сульфатів. Сульфідні агрегати є найбільш ранніми і виповнюють рудні тіла центральної та західної частини родовища. Знизу вверх та до бортів кальдери (з заходу на схід) зростає інтенсивність їхнього перетворення аж до повного знищення пізніми процесами окварцювання та окиснення, серед продуктів яких переважають кварц-сульфідні, кварцові, кварц-баритові, кварц-каолініт-гетитові та кварц-алунітові агрегати.

**Методика дослідження.** Досліджено зразки поліметалевої (сфалерит-галенітової) руди з рудних тіл Мужієвського родовища. Мікроскопічні включення бляклої руди та інших сульфосолей, а також мінеральні співвідношення в рудних агрегатах вивчали в полірованих зразках за допомогою рудного мікроскопа.

Хімічний склад найбільших зерен бляклої руди проаналізовано з використанням енергодисперсного спектроаналізатора Link AN 10/55S на базі JSM-T220A з Si(Li)-детектором (роздільна здатність 148 eV). Для цього використано аналітичні лінії:  $K_{\alpha}$  для Cu, Fe, Zn та S;  $L_{\alpha}$  для Sb, As, Ag, Cd та Mn;  $M_{\alpha}$  для Au, Pb та Bi. Синтетичний PbS застосовано як стандарт для Pb, AsSe – для As і Se,  $FeS_2$  – для Fe та S. Чисті метали були стандартами для інших елементів. Межі виявлення Cu, Ag, S, Bi та Sb оцінено як ~0,04 мас. %, Fe та Zn – як ~0,05, As та Pb – як ~0,1 мас. %.

Розміри виділень бляклих руд Мужієвського родовища є надто малими для визначення параметрів кристалічної ґратки. Тому поведінку Pb у тетраедриті оцінено на підставі вивчення кореляційних зв'язків між елементами його хімічного складу.

Кількість металів і сірки в складі бляклої руди залежить від варіації напівметалів (Sb) у трикутному зрізі фігури  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ – $Cu_{14}Sb_4S_{13}$ – $Cu_{10}(Me^{2+})_2Sb_4S_{13}$ – $Cu_{12}Sb_{4,66}S_{13}$  [13, 15], яка відповідає складу твердого розчину тетраедриту. Щоб уникнути цього, для вивчення впливу вмісту Pb на співвідношення сірки й металів використано по трійну діаграму Me–Pb–S. Кількості усіх металів та сірки перераховані на 100 %.

Для порівняння в дослідження введено дані про склад Pb-тетраедриту з інших рудних об'єктів, результати мікрзондового аналізу яких опубліковані в [6, 8], од-

нак ці об'єкти не містили специфічних та рідкісних домішок (Mn, Te, Au або Sn).

Заміщення хімічних елементів у кристалічній структурі бляклих руд часто нерозривно пов'язане з окисненням–відновленням міді й може супроводжуватися зміною кількості металів. Для розуміння процесів, які супроводжують заміщення у структурі бляклої руди, нижче описано її кристалічну структуру [3, 14].

Кристалічна структура бляклих руд утворена сфалеритоподібним каркасом із  $\text{CuS}_4$ -тетраедрів, кожні шість із дванадцяти яких замінено на порожнини. Ці порожнини мають форму лавесових поліедрів – дванадцятивершинників, які отримують шляхом правильного зрізання вершин тетраедра. Лавесові поліедри в структурі тетраедриту орієнтовані один щодо одного так, що навпроти шестикутної грані одного з них розташована трикутна іншого. Основу лавесового поліедра бляклої руди становлять шість атомів Cu, які утворюють острівний металічний кластер  $\text{Cu}_6$ , розміщений усередині поліедра. Ці атоми Cu з'єднані з двома найближчими атомами сірки, спареними по вершині  $\text{CuS}_4$ -тетраедрів, і з атомом сірки, загальним для всіх шістьох, який розташований у центрі  $\text{Cu}_6$ -октаедра. Чотири атоми напівметалу (Sb, As, Bi, Te) з потрійними обернено-пірамідальними зв'язками завершують структуру тетраедриту, доповнюючи лавесовий поліедр до тетраедра і з'єднуючись із трьома атомами сірки по вершинах поліедра. В елементарній комірці бляклої руди є 12 атомів Cu лавесових поліедрів та 12 атомів основного сфалеритоподібного каркаса  $\text{CuS}_4$ -тетраедрів. Двовалентні метали заміщують  $\text{Cu}^+$  у тетраедрах сфалеритоподібного каркаса в разі відновлення атомів  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  для компенсації заряду структури.  $\text{Ag}^+$  заміщує  $\text{Cu}^+$  потрійної координації у лавесових поліедрах [18] до кількості 4 формульних одиниць (ф.о.) на емпіричну формулу і Cu каркаса в разі вищих вмістів.

**Позиція бляклорудної мінералізації в рудах Мужієвського родовища.** Бляклі руди, халькопірит та дрібнозернистий кварц ( $\pm$ електрум) формують типову парагенетичну асоціацію в поліметалевих рудах Берегівського рудного поля. Халькопіритові та кварцові прожилки часто перетинають сфалерит-галенітові агрегати. Ця асоціація поширена всюди, проте через неоднорідність умов мінералоутворення у палеогідротермальній системі Берегівської кальдери її склад має значні варіації вмісту окремих мінералів. На глибоких горизонтах, нижче горизонту 0 м бляклі руди простежуються зрідка; у складі кварц-халькопіритового парагенезису з'являються Ag-Cu-Bi-сульфосоли [1]. Температура формування халькопірит-бляклорудного парагенезису, за даними вивчення флюїдних включень у кварці [2] та хімічного складу тенантиту [10], становила 120–180°C.

Тетраедрит Берегівського рудного поля трапляється переважно в галеніті, сфалериті та вздовж контакту галеніт–сфалерит у вигляді дрібних (0,1–100 мкм) включень (рис. 1,а). Він заміщує галеніт і більш ранні Sb-сульфосоли, утворюючи округлі зерна-включення або ж псевдоморфози по буланжериту, бурноніту (див. рис. 1,б) та піраргіриту (див. рис. 1,в). Подібна позиція Pb-тетраедриту в галеніті зафіксована на родовищі Раджпура-Даріба [8].

Навколо агрегатів галеніту, збагачених буланжеритовою мінералізацією, тетраедрит формує окремі включення (див. рис. 1,г), тонкі прожилки або ж емульсійну вкрапленість, це простежується й у сфалериті. Подібна, але значно багатша емульсія тетраедриту у сфалериті описана на родовищі Крід (США) [17]. Навколо галеніту без буланжериту включень тетраедриту не зафіксовано, що свідчить про тяжіння тетраедритової мінералізації до місць руйнування більш ранніх Sb-сульфосолей.

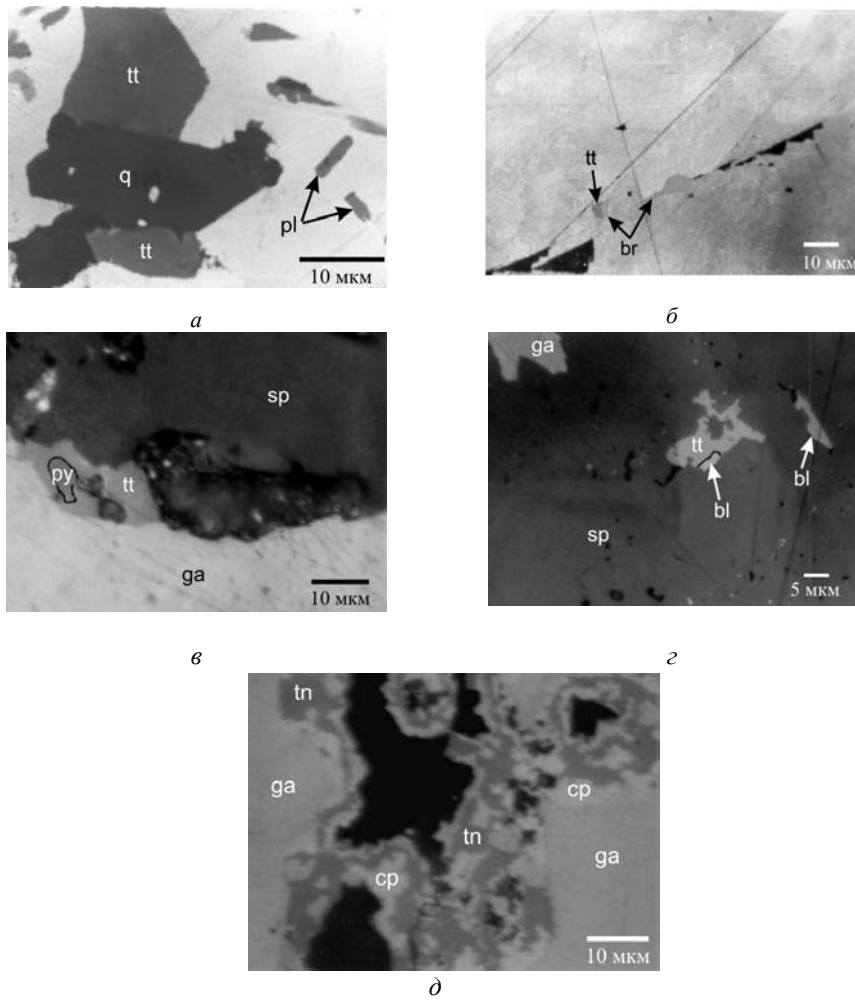


Рис. 1. Форми виділень бляклої руди Мужієвського родовища:

*a* – включення тетраедриту в галеніті на контакті з кварцом, у галеніті є дрібніші зерна полібазиту; *б* – тетраедрит у галеніті заміщує бурноніт, який розвинувся по спайності галенітового індивіда; *в* – тетраедрит заміщує піраргірит уздовж контакту галеніт–сфалерит; імерсійна рідина; *г* – тетраедрит утворює псевдоморфози по буланжериту; *д* – ритмічно-зональні зростки тенантит–халькопірит уздовж галенітового індивіда. Чорні ділянки – порожнини; tt – тетраедрит; tn – тенантит; ga – галеніт; py – піраргірит; br – бурноніт; sp – сфалерит; bl – буланжерит; cp – халькопірит; q – кварц.

Послідовність заміщення буланжерит–бурноніт–тетраедрит [5] простежується всюди і відображає зменшення активності та винесення Sb під час формування Cu-місних мінералів.

Фрейбергіт (тетраедрит із масовим вмістом срібла понад 22 % за класифікацією Н. М. Мозгової [8]) зрідка трапляється на ділянках заміщення тетраедритом піраргіриту.

У галеніті наявні округлі включення мірмекітової структури галеніт–тетраедрит, бурноніт–тетраедрит.

Тенантит – рідкісний мінерал на родовищі. Він зрідка зафіксований у вигляді поодиноких зерен (розміром до  $300 \times 300$  мкм) у сфалериті, галеніті та кварці. Трапляються індивіди тенантиту з зональною будовою. Типовою є ситуація сумісного формування тенантитом і халькопіритом облямівок заміщення по галеніту та сфалериту. Зрідка наявні ритмічно-зональні зростки халькопірит–тенантит (див. рис. 1, д).

**Хімічний склад бляклих руд.** Як тетраедрит, так і тенантит Мужівського родовища у різних кількостях містять домішки As чи Sb, відповідно. Інколи наявні проміжні фази тенантит-тетраедритового складу.

За зміною вмісту тривалентних напівметалів щодо кількостей інших формульних мінералів тетраедритів поділяють на три групи (рис. 2). Групи розрізняють за положенням тренду зворотної залежності метали–сірка. Склади тенантитів не формують незалежних груп і розподілені в першу та другу групи тетраедритів, що може свідчити про ідентичність умов формування цих мінералів.

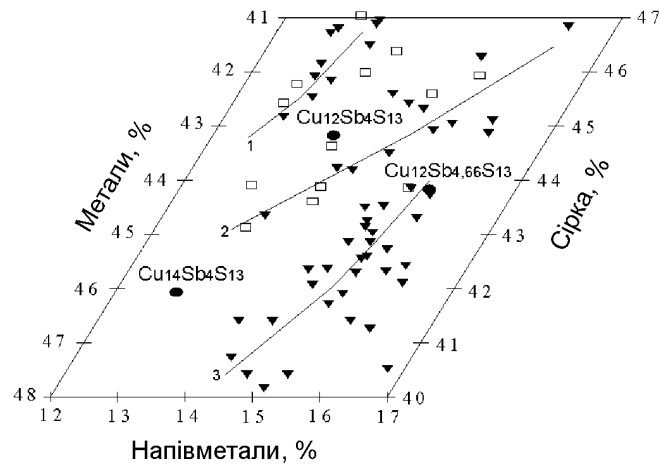


Рис. 2. Діаграма складу бляклих руд Мужівського родовища. Фігуративні точки, позначені трикутниками, відповідають складу тетраедриту, квадратами – тенантиту. Овали відображають положення кінцевих членів твердого розчину тетраедриту. Пронумеровані лінії відповідають трендам зміни складу для виділених груп бляклих руд.

Склад першої групи близький до кінцевого члена твердого розчину тетраедриту  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , хоча простежується відхилення в бік завищеного вмісту S. Ця особливість є ознакою перерахунку формульних компонентів з неврахуванням кількості вакансій металів.

Значна частина тетраедритів другої групи також близька до складу  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Їй відповідає тренд зменшення кількості тривалентних напівметалів і сірки зі збільшенням загального вмісту металів. Цей тренд відображає заповнення вакантних тетраедричних позицій структури тетраедриту металами з незначною варіацією вмісту тривалентних напівметалів.

Третя група характеризує більшість з проаналізованих тетраедритів. Її тренд

проходить від фігуративної точки  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4,66}\text{S}_{13}$  у напрямі збільшення загального вмісту металів поряд з точкою багатомісних тетраедритів  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  у разі перевищення кількості напівметалів. У цю групу не потрапляють аналізи тенантиту, який, згідно з експериментальними даними, на відміну від тетраедриту, не має крайнього члена з вмістом As 4,66 ф.о.

Тетраедрити третьої групи завжди тісно асоціюють з Pb-Sb-сульфосолями – бурнонітом і буланжеритом, тоді як тетраедрити інших груп наявні у сфалериті чи збідненому на сульфосолі галеніті. Отже, підвищені концентрації Sb в тетраедриті зумовлені генетично, тобто успадковані від заміщених більш стибієвих за складом сульфосолей.

Більшість бляклих руд Мужівського родовища містять домішки Ag. Кожна група має власне положення тренду зворотної залежності Cu–Ag (рис. 3), що зумовлено, очевидно, відсутністю плавних структурних переходів між кінцевими членами рядів тетраедритового твердого розчину. Кількість одновалентних металів зберігається майже однаковою: для першої і третьої групи сума Ag+Cu становить близько 10 ф.о., а для другої характерний їхній дефіцит – близько 9,5 ф.о.

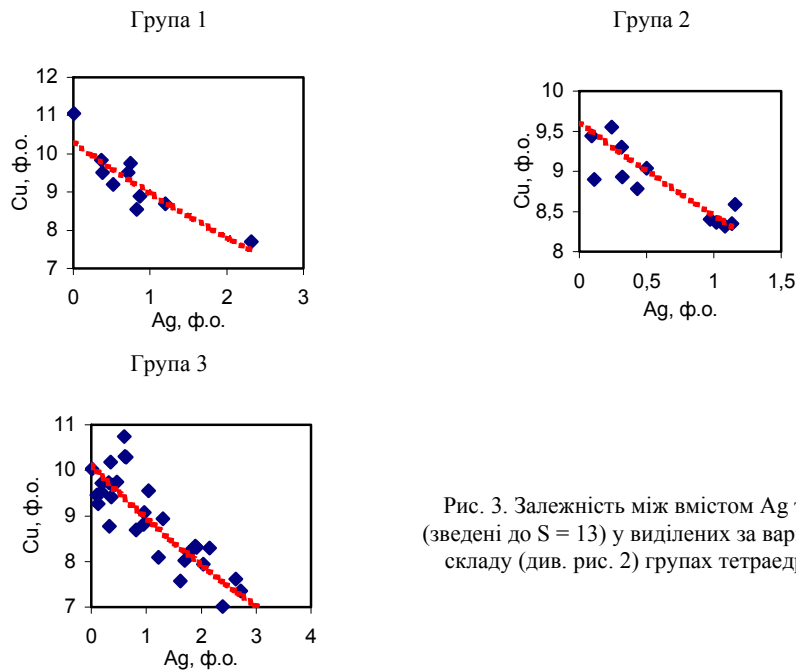


Рис. 3. Залежність між вмістом Ag та Cu (зведені до  $S = 13$ ) у виділених за варіаціями складу (див. рис. 2) групах тетраедриту.

Місцями трапляється Ag-вмісний тетраедрит (масовий вміст срібла 10–22 %). Тенантит і фази тенантит-тетраедритового складу містять мізерні домішки срібла. Згідно з дослідженнями синтезу Ag-вмісних бляклих руд [18], їм властивий антагонізм між Ag та As, що й пояснює низький вміст срібла у тенантиті.

Бляклі руди Березівського рудного поля майже постійно мають високі вмісти (нерідко понад 2 ф.о.) двовалентних металів – Fe та Zn. Тетраедриту всіх трьох

груп властиві широкі варіації масового вмісту Pb (до 12,95 %) [4]. З іншого боку, виявлено лише дві знахідки тенантиту з домішкою Pb.

**Pb-тетраедрит.** Оскільки сума Fe+Zn+Pb аналізів тетраедритів близька до 2 ф.о. і часто вища, а сума Cu+Ag близька до 10 ф.о., то можна вважати, що вся мідь структури більшості з них перебуває в одновалентному стані.

Звідси випливає висновок, що тетраедрити родовища мають вміст одновалентних металів, близький до мінімально можливого, а його варіації зумовлені співвідношеннями кількостей двовалентних металів та свинцю, що й досліджено нижче з метою визначення ролі Pb в тетраедриті.

За загальним співвідношенням між вмістом свинцю й інших металів Pb-тетраедрити поділяють на 2 групи (рис. 4).

Перша група має вміст Pb до 0,25 ф.о. Такий вміст свинцю суттєво не впливає на кількість інших металів.

У складі тетраедриту другої групи вміст Pb коливається приблизно від 0,25 до 1,2 ф.о. Вони формують два тренди, які розрізняють за зміною вмісту металів.

Нахили трендів відповідають зменшенню металів на два атоми під час входження одного атома Pb. Тренди відображають схему заміщення  $Pb^{2+} \rightarrow Cu^{+} + [вакансія]^{+}$  відповідно до потреби компенсації заряду структури під час такого заміщення. Сума метали + вакансії наближається до 12 (верхня тенденція) та 13 (нижній тренд), причому нижній доповнюється фігуративними точками багатомідних тетраедритів, синтезованих у праці [14].

Кількісні залежності двовалентні метали (Fe+Zn)-Pb та одновалентні метали (Cu+Ag)-Pb формують тренди-антиподи (рис. 5).

Зафіксовано, що перший з них чіткіший, ніж другий; це, очевидно, є наслідком варіації кількості атомів Cu у сфалеритоподібному каркасі бляклої руди, де вони можуть вільно переміщуватися [15].

Майже до 0,4 Pb простежується суперечність: зі збільшенням вмісту Pb збільшується кількість двовалентних металів зі зменшенням одновалентних. Тетраедрити Раджура-Даріби [8] та Коч-Булаку [6] доповнюють ці тренди, а склади безсвинцевих тетраедритів Мужівського родовища становлять їхній початок. Усі тетраедрити цієї групи мають високий вміст Fe та Zn.

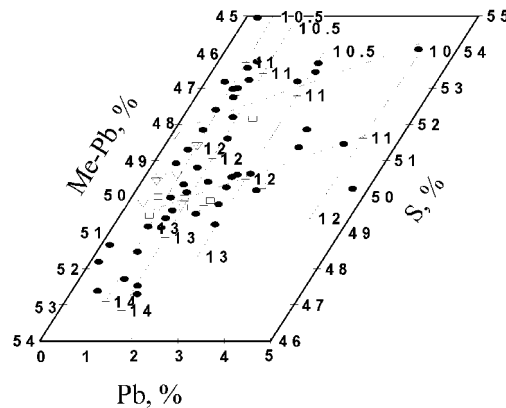


Рис. 4. Діаграма співвідношень Pb-S-Me, що відображає вплив варіацій вмісту Pb на кількість інших металів у складі Pb-тетраедриту Мужівського родовища (зафарбовані овали), родовищ Раджура-Даріба [8] і Коч-Булак [6] (трикутники) та синтезованих у [14] (квадрати). На діаграму винесені лінії, відградуєвані за кількістю металів без 0,125, 0,25, 0,5 та 1,0 Pb. Дві діагональні лінії відповідають тенденції зміни складу тетраедриту зі збільшенням вмісту Pb.

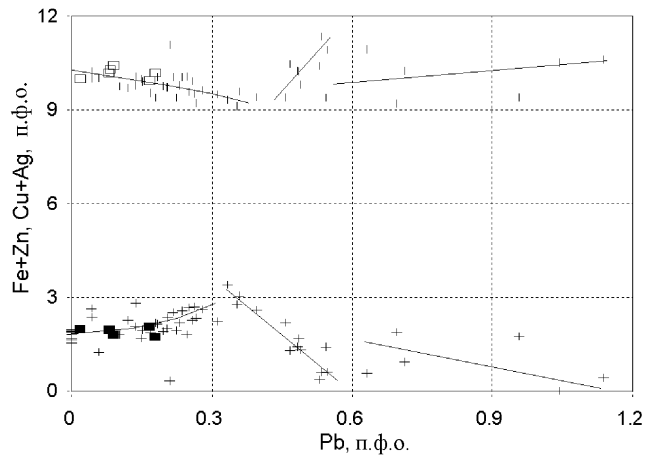


Рис. 5. Варіації вмісту одно- та двовалентних металів залежно від кількості домішок Pb. Вертикальні риски та хрестики відповідають тетраедриту Мужівського родовища, квадратики – мінералу з родовищ Раджпура-Даріба [8] та Коч-Булак [6]. Лінії відображають тренди виявлених залежностей.

Лише шість складів тетраедриту мали вміст Pb понад 0,6 ф.о. У цих складах виявляються тенденції до від'ємної (Fe+Zn)–Pb та додатної (Cu+Ag)–Pb кореляції.

**Обговорення результатів.** У рудних тілах Мужівського родовища бляклі руди формувались у період розчинення галеніт-сфалеритових агрегатів, які містили ранні Sb-сульфосоли (буланжерит, бурноніт, піраргірит). Концентрація Sb спершу була достатньо високою, щоб тетраедрит осаджувався по всій сульфідній масі, однак збіднення сульфідних агрегатів на Sb вело до формування тетраедриту тільки в галеніті. Мінералогічні дослідження свідчать, що з розчиненням галеніту в складі сульфідних агрегатів Мужівського родовища відбувалося заміщення мінералів міді у послідовності бурноніт–тетраедрит–халькопірит. У цій послідовності зменшувалося співвідношення Pb/S та Sb/S від першого члена до останнього.

Згідно з виконаними дослідженнями, бляклі руди Мужівського родовища мають широку нестехіометрію складу, повністю перекриваючи експериментально визначені граничні склади їхнього твердого розчину. У більшості тетраедритів гранично високий вміст двовалентних металів Fe та Zn, однак зі значною нестачею загальної кількості металів, що, згідно з кореляціями між формульними міналами, є результатом вакансій металічних позицій.

Як і в [14], відповідно до досліджень складу тетраедриту Мужівського родовища статистично виявляється, що більшість з Pb-вмісних тетраедритів збагачені міддю.

Об'єм  $\text{CuS}_4$ -тетраедра Cu-збідненого тетраедриту менший, ніж Cu-збагаченого (відстань Cu–S дорівнює 2,31 та 2,35 Å, відповідно). Згідно з експериментальними дослідженнями [15], мідь у сфалеритоподібному каркасі структури тетраедриту міститься в субстаціонарному положенні; у цьому разі тетраедричні позиції Cu-збідненого тетраедриту заповнені на 90 %, тоді як Cu-збагаченого – лише на 65 %, що засвідчує вищу мобільність  $\text{Cu}^+$ . Стабілізація міді в цих позиціях посилюється з



насиченням кристалічної структури двовалентними металами (Fe та Zn) [8, 19]. Сукупність наведених вище факторів, які характеризують більшу ізоморфну ємність Cu-збагачених тетраедритів, ніж Cu-збіднених, свідчить про вищу ймовірність ізоморфного входження до мережі  $\text{CuS}_4$ -тетраедрів Cu-збагачених тетраедритів атомів металів (у тому числі й Pb), незвичайних для складу бляклої руди.

Кореляційні співвідношення між формульними міналами Pb-тетраедриту дають змогу визначити той граничний вміст Pb, за якого відбуваються радикальні зміни в характері впливу Pb на склад тетраедриту Мужієвського родовища.

Наприклад, Pb у кількості 0–0,25 ф.о. помітно не впливає на співвідношення одновалентні/двовалентні метали. Ймовірно, що до цієї кількості Pb може безпосередньо заміщувати двовалентні метали або локалізуватися між вузлами тетраедритової структури. Від 0,25 до 0,5 ф.о. зі збільшенням вмісту Pb збільшується кількість тривалентних напівметалів і сірки, що відображає збільшення кількості вакансій металів.

Досліджені кореляційні зв'язки (див. рис. 4, 5) між компонентами складу тетраедриту свідчать про входження  $\text{Pb}^{2+}$  в тетраедричні позиції замість  $\text{Cu}^+$  з виникненням однієї тетраедричної вакансії для компенсації заряду структури в разі її стабілізації гранично високими (близько 2 ф.о.) вмістами Fe та Zn. Тетраедрити зі вмістом Pb понад 0,5 ф.о. мають значний дефіцит металів та нижчу, майже до відсутності, кількість двовалентних металів. Більшість цих тетраедритів за складом визначені як Cu-збагачені з великою кількістю вакансій.

Відомі літературні дані про хімічний склад Pb-тетраедриту [6, 8, 14] доповнюють описані варіації складу, що дає змогу поширити цю модель поведінки свинцю у тетраедриті й на Pb-тетраедрит з інших родовищ.

1. Бірук С.В., Скакун Л.З., Матковський О.І. Парагенезис Bi-Pb-Cu-Ag сульфідів і сульфосолей в золото-поліметалічних рудах Берегівського рудного поля // *Мінерал. журн.* 1998. Т. 20. № 4. С. 17–25.
2. Витык М.О., Скакун Л.З., Демихов Ю.Н. Эволюция гидротермальных растворов в рудообразующей системе Береговского месторождения (Закарпатье) // *Геология рудных месторождений.* 1993. Т. 35. № 2. С. 142–150.
3. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. М., 1979.
4. Емец А.В. Pb-содержащие блеклые руды Мужиевского месторождения (Закарпатье, Украина). Аспекты поведения Pb в структуре тетраэдрита // Тез. докл. II междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 1998. С. 68–70.
5. Ємець О.В., Скакун Л.З. Бурноніт Берегівського рудного поля // *Мінерал. зб.* 1999. № 49. Вип. 2. С. 71–76.
6. Коваленкер В.А., Тронева Н.В., Доброниченко В.В. Особенности состава главных рудообразующих минералов трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения // *Методы исследования рудообразующих минералов и их парагенезисов.* М., 1980. С. 140–164.
7. Коптюх Ю.М. Золото-полиметаллическое оруденение Внутрикarpатского вулканического пояса. К., 1992.
8. Мозгова Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды (особенности химического состава и свойств). М., 1983.

9. *Поваренних О.С.* Про ізоморфні заміщення в тетраедриті // Доп. АН УРСР. 1965. № 8. С. 1082–1084.
10. *Скакун Л.З.* Мінералого-генетична модель Мужівського золото-поліметалічного родовища (Закарпаття): Автореф. дис. ... канд. геол.-мін. наук. Львів, 1994.
11. *Скакун Л.З., Ємець О.В.* Полібазит та піраргірит Мужівського родовища // Мінерал. зб. 1999. № 49. Вип. 1. С. 196–203.
12. *Bishop A.C., Criddle A.J., Clark A.M.* Plumbian tennantite from Sark, Channel Islands // *Miner. Mag.* 1977. Vol. 41. P. 59–63.
13. *Lind I.L., Makovicky E.* Phase relations in the system Cu–Sb–As–S between 350°C and 500°C // *Econ. Geol.* 1982. Vol. 72. P. 271–289.
14. *Makovicky E., Karup-Moller.* Exploratory studies on substitution of minor elements in synthetic tetrahedrite. Part I. Substitution by Fe, Zn, Co, Ni, Mn, Cr, V and Pb. Unit-cell parameter changes on substitution and the structural role of “Cu<sup>2+</sup>” // *N. Jb. Miner. Abh.* 1994. Vol. 167. N 1. P. 89–123.
15. *Makovicky E., Skinner B.J.* Studies of the sulfosalts of copper. VII. Crystal structures of the exsolution products Cu<sub>12.3</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> and Cu<sub>13.8</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> of unsubstituted synthetic tetrahedrite // *Can. Miner.* 1979. Vol. 17. P. 619–634.
16. *Nash J.T.* Geochemical studies in the Park City District: II. Sulphide mineralogy and minor-element chemistry, Mayflower Mine // *Econ. Geol.* 1975. Vol. 70. P. 1038–1049.
17. *Plumlee G.S., Heald Whitehouse P.* Mineralogy, paragenesis, and mineral zoning of the Bulldog Mountain vein system, Creede district, Colorado // *Econ. Geol.* 1994. Vol. 89. P. 1883–1905.
18. *Sack R.O., Loucks R.R.* Thermodynamic properties of tetrahedrite–tennantites: constraints on the interdependence of the Ag–Cu, Fe–Zn, Cu–Fe, and As–Sb exchange reactions // *Amer. Mineral.* 1985. Vol. 70. P. 1270–1289.
19. *Tatsuka K., Morimoto N.* Tetrahedrite stability relations in the Cu–Sb–S system // *Econ. Geol.* 1977. Vol. 72. N 2. P. 258–270.
20. *Vavelidis M., Melfos V.* Two plumbian tetrahedrite-tennantite occurrences from Maronia area (Thrace) and Milos island (Aegean Sea), Greece // *Eur. J. Mineral.* 1997. Vol. 9. P. 653–657.

**Pb-BEARING FAHLERZ FROM MUZHIYEVE DEPOSIT  
(TRANSCARPATHIAN REGION)**

**O. Yemets<sup>1</sup>, L. Skakun<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU  
Palladin Av., 34. UA-03680 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Ivan Franko National University of Lviv  
Hrushevskogo St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine  
E-mail: geomin@geof.franko.lviv.ua*

Pb-bearing Fahlerz has been found as fine inclusions in sphalerite-galena aggregates in the Muzhiyev epithermal gold-silver-polymetallic deposit situated in the Intercarpathian paleovolcanic belt. They have been formed in the quartz-chalcopyrite-Fahlerz (±electrum) assemblage during dissolving and replacing of Sb-sulphosalts (boulangerite, bournonite, and pyrargyrite) inclusions in galena, and of galena, sphalerite and arsenopyrite. The replacement in galena occurred often in the range tetrahedrite–bournonite–boulangerite, i.e. Pb is a relic element in the tetrahedrite composition. Established correlations between the elements of tetrahedrite structure testify to the difficult entry mechanism of Pb<sup>2+</sup> instead of Cu<sup>+</sup> in the mineral structure. In the case of structure stabilisation due to high content of bivalent metals arises one vacancy of metal on each Pb atom.

*Key words:* Fahlerz, tetrahedrite, plumbum, sulphosalts, epithermal deposit, Transcarpathian region.

Стаття надійшла до редколегії 05.08.2003

Прийнята до друку 24.10.2003