

УДК 549:553.412(477.87)

О.В.Ємець, Л.З.Скакун

Львів. Національний університет імені Івана Франка

ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ УМОВ ФОРМУВАННЯ СРІБНОГО ЗРУДЕНІННЯ МУЖІЄВСЬКОГО РОДОВИЩА

Моделювання будь-якої природної системи несе в собі значні умовності у зображенні реальних умов, що контролюють поведінку системи. Тому кількість наявних фактів, які підтверджують ту чи іншу модель, є основою її достовірності.

Мужієвське родовище зараз є одним із потенційних джерел срібла в Україні (срібну руду містить також Беганське родовище), а восени 1999 р. тут розпочато видобуток золота з верхніх горизонтів рудних тіл.

Відомо багато праць, в яких викладено результати експериментальних побудов діаграм полів стабільності *Ag-Sb*-вмісних мінералів [2, 8, 9 та ін.]. Однак дотепер кількість модельних побудов для систем рудоутворення в інтервалі температур 100–200°C залишається обмеженою завдяки широким варіаціям термодинамічних коефіцієнтів. Тому мінералогічні дослідження у природних системах рудоутворення є надзвичайно важливим чинником, який дає змогу відрегулювати експериментальну систему так, щоб завдяки її поведінці сформувалися необхідні мінеральні парагенезиси.

На Мужієвському золото-срібло-поліметалічному родовищі, яке є типовим епітермальним, рудні тіла розміщені в ріолітових туфах у вигляді жил і штокверків сульфідного, кварц-сульфідного, кварц-баритового складу. За даними замірів температури гомогенізації флюїдних включень у кварці та сфалериті [3], температура рудотворного розчину не перевищувала 240–250°C, а соленість – 20 *NaCl*-екв. Результати детальних мікроскопічних досліджень срібних руд та асоціюючих мінералів [6] дали змогу виконати числове моделювання системи мінералоутворення.

Срібна мінералізація Мужієвського родовища. Мінерали срібла на родовищі описані в працях [1, 4–7 та ін.]. Результати вивчення розподілу срібної мінералізації наведено у праці [6].

Виявлено, що піраргірит і полібазит утворилися шляхом заміщення галеніту, збагаченого домішками *Sb* і самородної сурми, та сингенних йому *Pb-Sb* сульфосолей, мікроскопічними включеннями яких надзвичайно насичений “свіжий” галеніт родовища. Сульфосоли срібла в галеніті часто супроводжуються включеннями бурноніту. Піраргірит і бурноніт ніколи не розвиваються за межами галенітових агрегатів. Полібазит поширений більше, зрідка трапляється заміщення та обростання піраргіриту й бурноніту полібазитом. Формування його супроводжується рекристалізацією периферійних секторів *Sb*-вмісних кристалів галеніту під впливом еволюції мінералотворного середовища.

Ділянки рудних тіл, збагачені *Sb*-сульфосолями, звичайно несуть прожилкову акантит-полібазитову мінералізацію з дендритоподібним сріблом. Зерна акантиту наявні також у вигляді кристалічних індивідів [4] та мікроскопічних включень в

англезит-галеніт-баритових агрегатах зон гідротермального окислення. Тут акантит утворює облямівки заміщення навколо реліктових виділень галеніту в англезиті.

Принципи, закладені в основу моделювання. Розрахунок системи мінералоутворення здійснювався за допомогою програмного пакету CHILLER [10] та бази даних констант хімічних реакцій SOLTHERM [11], люб'язно наданих для користування автором пакету, доктором М.Рідом з Орегонського університету.

У програмному пакеті використано обчислення багатокomпонентних гетерогенних хімічних рівноваг. Цю програму можна застосовувати для моделювання охолодження, кипіння та багатьох інших взаємодій у водних системах, що містять тверді й газові фази. Склад початкового розчину задається у вигляді вмісту базових іонів та сполук, які за програмою (з використанням константи рівноваги реакцій у рівняннях взаємодії та балансу мас за допомогою методу Ньютона-Рафсона) переобчислюються на реальні сполуки та іони. Для обчислення констант рівноваг у програмі використано базу даних SOLTHERM, яка містить коефіцієнти поліноміального рівняння залежності констант реакцій від температури. Завершується робота програми розрахунком агрегатних станів в отриманій системі; при цьому обчислюється кількість виділених із розчину газів та твердих фаз (мінералів).

Склад водного розчину ми моделювали у відповідності з мінеральними рівновагами в рудах Мужієвського родовища та результатами досліджень флюїдних включень [3]. Усі тверді фази, які контактували з розчином та насичували його (сфалерит, галеніт, пірит), були стабільні. Параметри мінералотворного розчину буферувалися постійно присутніми мінералами метасоматично змінених ріолітових туфів (адуляр, мусковіт, кварц). Приклад складу мінералотворного розчину Мужієвського родовища, обчисленого за програмою з базових компонентів, наведено в таблиці.

На родовищі основна частка срібних руд представлена вкрапленістю полібазиту та піраргіриту в галеніті; мінерали сформувалися шляхом заміщення буланжериту в галеніті [6]. Моделюваний процес обчислювали з покроковим додаванням *Sb* та *Ag* до модельного розчину в інтервалі температур від 200 до 100°C. Розраховувалися також термодинамічні рівноваги зі зміною окисно-відновного потенціалу й *pH* системи для цього ж температурного інтервалу, а також зі зміною соленості розчину, яку встановлювали шляхом додавання до системи води.

Мужієвське родовище утворилось у відкритій термодинамічній системі. Тому зниження температури відповідає затуханню гідротермальної діяльності, а зменшення соленості й підвищення окисно-відновного потенціалу – прогресуючому в цих умовах розбавленню гідротермальних флюїдів прогрітими метеорними. За отриманими даними у відповідних координатах були побудовані діаграми полів стабільності сульфосолей, які утворилися під час формування срібних руд.

Аналіз отриманих результатів

Вплив варіацій вмісту сурми на формування мінералів срібла. Аналіз отриманої схеми (рис. 1) дає змогу зробити такі висновки:

- 1) перехід від парагенетичної асоціації буланжерит+галеніт до кристалізації бурноніту й мінералів срібла відбувається як при зміні температури, так і при зменшенні вмісту *Sb* в системі;

Склад модельного гідротермального розчину Мужівського родовища, обчислений за допомогою комп'ютерної програми CHILLER (T = 150°C)

| Компонент | lg молярності | Компонент | lg молярності | Компонент | lg молярності |
|---|---------------|---|---------------|---|---------------|
| AgCl ₋ | -11,07 | H ₂ CO ₃ | -19,46 | NaCO ₃ | -25,34 |
| AgCl ₂₋₋ | -9,08 | Cu ⁺⁺ | -21,15 | NaHCO ₃ | -21,88 |
| AgCl ₃₋₋₋ | -8,79 | CuCl ⁺ | -19,64 | NaHS | -4,55 |
| AgCl ₄ | -10,24 | CuCl ₂₋ | -20,17 | NaOH ₋ | -7,62 |
| AgHS ₋ | -7,80 | CuCl ₃₋₋ | -20,62 | NaSO ₄ | -28,98 |
| Ag(HS) ₂ | -8,69 | CuCl ₄ | -20,95 | OH ⁻ | -6,64 |
| AgSO ₄ | 0 | CuCl | -9,64 | PbCl ⁺ | -9,26 |
| AlOH ⁺ | -7,15 | CuCl ₂ ^{-X} | -8,71 | PbCl ₂₋ | -8,48 |
| Al(OH) ₂ ⁺ | -6,30 | CuCl ₃ ^{-X} | -8,32 | PbCl ₃₋₋ | -8,40 |
| Al(OH) ₄ | -7,59 | Cu(HS) ₂ | -7,28 | PbCl ₄ | -7,87 |
| AlSO ₄ ⁺ | -37,86 | CuH ₄ S ₃ ^{-A} | -10,62 | PbCO ₃ | -28,25 |
| Al(SO ₄) ₂ | 0 | CuH ₄ S ₃ ^{-B} | -6,69 | Pb(HS) ₂ | -6,46 |
| H ₂ AsO ₃₋ | -14,98 | CuOH ⁺ | -21,04 | PbH ₄ S ₃₋ | -8,72 |
| HAsO ₃₋ | -20,46 | CuSO ₄ | 0 | Pb(HS) ₃ | -11,25 |
| AsO ₃ | -27,54 | Fe ⁺⁺⁺ | -19,19 | PbOH ⁺ | -10,89 |
| AsO _± | -15,16 | FeCl ⁺⁺ | -17,31 | S ⁻ | -13,59 |
| H ₃ AsO ₄₋ | -26,57 | FeCl ₂ ⁺ | -20,59 | HS ⁻ | -3,75 |
| H ₂ AsO ₄₋ | -24,90 | FeCl ₃₋ | -17,60 | H ₂ S _{aq.} | -2,32 |
| HasO ₄₋₋ | -26,70 | FeCl ₄₋ | -18,20 | HSO ₄ | -30,96 |
| AsO ₄ | -32,28 | FeCl ₂ ^{-X} | -3,33 | Sb(OH) ₂ ⁺ | -13,76 |
| AsH ₃ (aq) | -13,08 | FeCl ₄ ^{-X} | -4,23 | Sb(OH) ₄ | -14,53 |
| HAs ₃ S ₆₋ | -25,94 | FeOH ⁺ | -8,63 | Sb ₂ S ₄ ⁺ | -14,42 |
| H ₂ As ₃ S ₆ | -25,46 | Fe(OH) ₂ | -11,68 | HSb ₂ S ₄₋₋ | -9,38 |
| H ₃ As ₃ S ₆ | -25,93 | Fe(OH) ₃₋ | -14,50 | H ₂ SiO ₄₋ | -12,12 |
| BaCl ⁺ | -4,33 | Fe(OH) ₃₋ | -16,80 | H ₃ SiO ₄ | -6,59 |
| BaCl ₂ | -5,04 | Fe(OH) ₄ | -18,08 | ZnCl ⁺ | -7,66 |
| BaCO ₃ | -29,04 | FeSO ₄ ⁺ | 0 | ZnCl ₂₋ | -7,97 |
| BaHCO ₃ ⁺ | -29,30 | FeSO ₄ | -32,47 | ZnCl ₃₋₋ | -8,38 |
| BaOH ⁺ | -9,48 | H ₂ aq. | -1,22 | ZnCl ₄ | -6,37 |
| CaCl ⁺ | -2,65 | KCl | -1,59 | ZnHCO ₃ ⁺ | -29,67 |
| CaCl ₂ | -3,29 | KHSO ₄ | -30,96 | Zn(HS) ₂₋ | -6,56 |
| CaCO ₃ | -27,16 | KSO ₄ | -28,89 | ZH(HS) ₃ | -8,31 |
| CaHCO ₃ ⁺ | -23,58 | MgCl ⁺ | -6,63 | Zn(HS) ₄ ⁺ | -12,18 |
| CaOH ⁺ | -8,93 | MgCO ₃ | -31,44 | ZnOH ⁺ | -9,45 |
| CaSO ₄ | -31,74 | MgHCO ₃ ⁺ | -27,79 | ZnOH ₂₋ | -16,68 |
| CH ₄ aq. | -1,26 | MgOH ⁺ | -11,56 | ZnOH ₃₋₋ | -19,97 |
| HCl ₋₋ | -6,06 | MgSO ₄ | -35,23 | ZnOH ₄ | -25,63 |
| CO ₃ | -25,73 | NaCl | -0,99 | ZnSO ₄ | -38,15 |

- 2) мінеральний ряд піраргірит–полібазит–акантит утворюється при зменшенні кількості Sb ;
- 3) в умовах підвищеної температури поля стабільності полібазиту й піраргіриту втрачають контакт, відмежовуючись одне від одного ділянкою кристалізації бурноніту; це виявляється у можливості заміщення піраргіриту бурнонітом під час зменшення концентрації Sb .

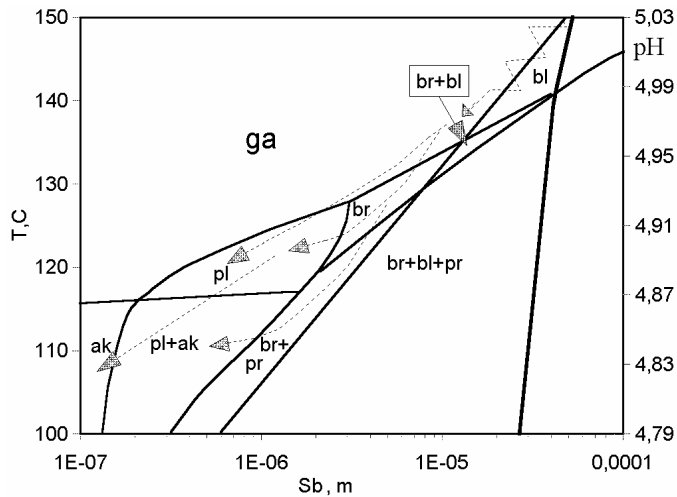


Рис. 1. Діаграма полів стабільності мінералів системи $Ag-Cu-Pb-Sb-S$ у координатах “температура–концентрація Sb ”.

Товста лінія – границя поля стабільності галеніту.

ga – галеніт; bl – буланжерит; br – бурноніт; pr – піраргірит; pl – полібазит; ak – акантит.

Вплив варіацій вмісту Ag на формування мінералів срібла. Збільшення концентрації Ag у розчині сприяє, одночасно з підвищенням температури, розширенню полів стабільності спочатку піраргіриту, згодом – полібазиту й акантиту (рис. 2). Поля стабільності мінералів мають різку границю перпендикулярно температурній шкалі. При досягненні цієї границі (180–200°C) замість власне полібазиту починає різко кристалізуватися парагенетична асоціація полібазит–акантит.

Вплив варіацій фугитивності кисню та соленості на формування мінералів Ag . Фугитивність кисню безпосередньо впливає на зміну окисно-відновного потенціалу системи. Формування досліджуваного парагенезису у послідовності буланжерит → піраргірит → полібазит → акантит можна пояснити як зменшенням соленості гідротермального розчину, так і зростанням фугитивності кисню (рис. 3).

Дослідження зміни концентрації сполук Ag у модельній системі (рис. 4 а, б) залежно від зростання її окислення засвідчило, що сульфосоли срібла виникають під час зниження концентрації сульфід-іону в розчині у процесі розпаду та взаємодії похідних сполук тіостибітових комплексів і сульфідних сполук срібла. З підвищенням фугитивності кисню в системі стрімко збільшується кількість сульфатних сполук срібла. Хлориди Ag участі в рудоутворенні не беруть, навпаки, їхня концентрація зростає в процесі формування мінералів.

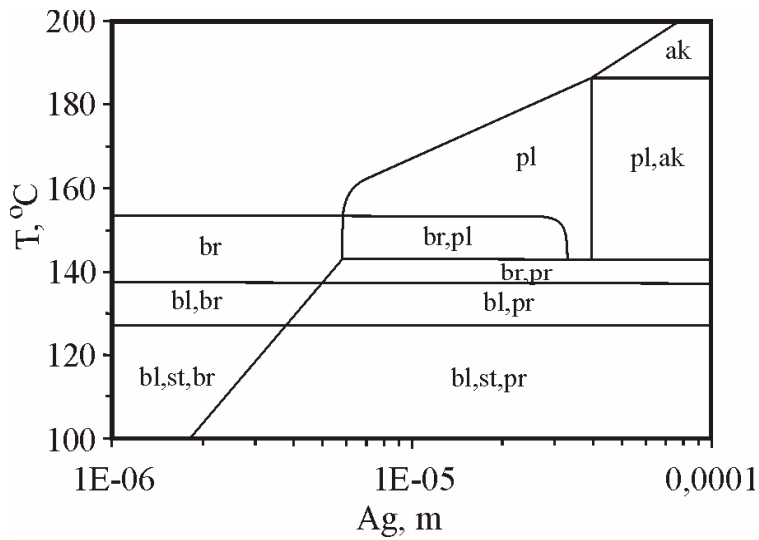


Рис. 2. Діаграма полів стабільності мінералів системи Ag–Cu–Pb–Sb–S у координатах “температура–концентрація Ag”. Концентрація *Sb* становила $4,5 \cdot 10^{-5}$ м. Галеніт стабільний. Умовні позначення див. на рис. 1.

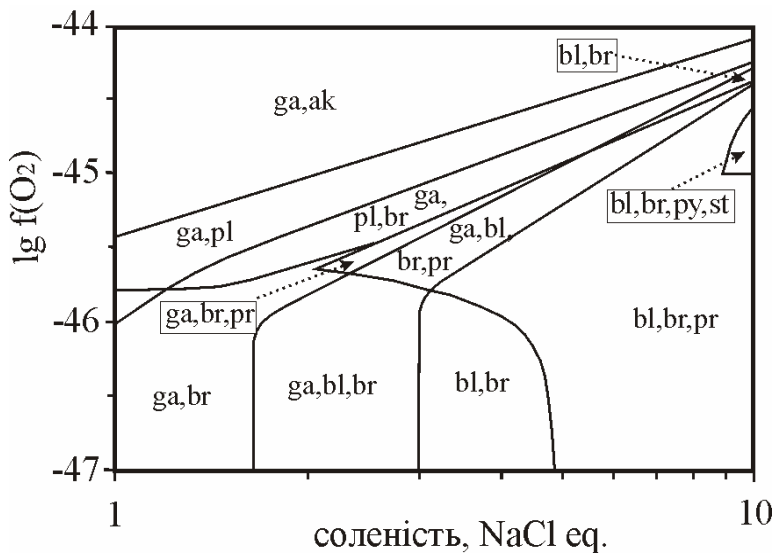
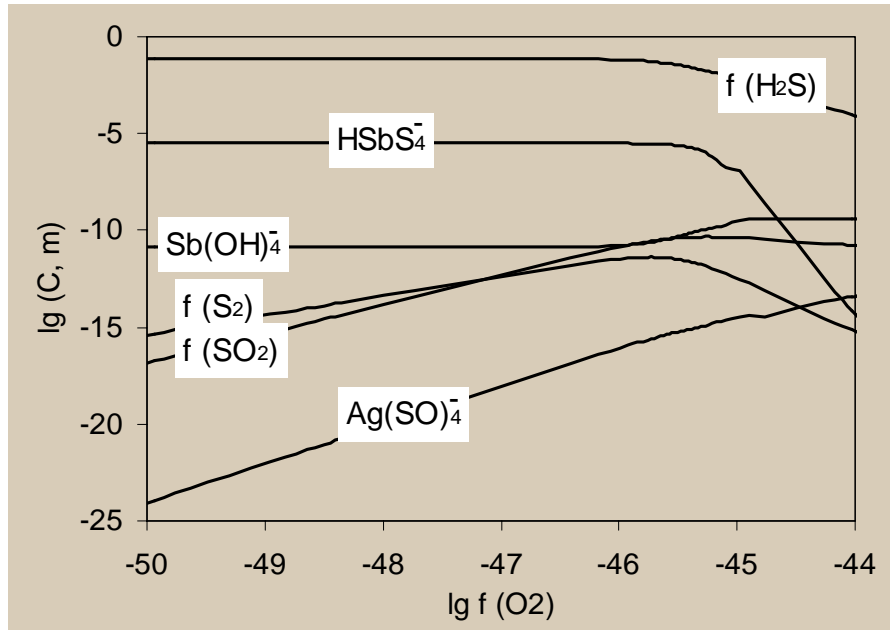
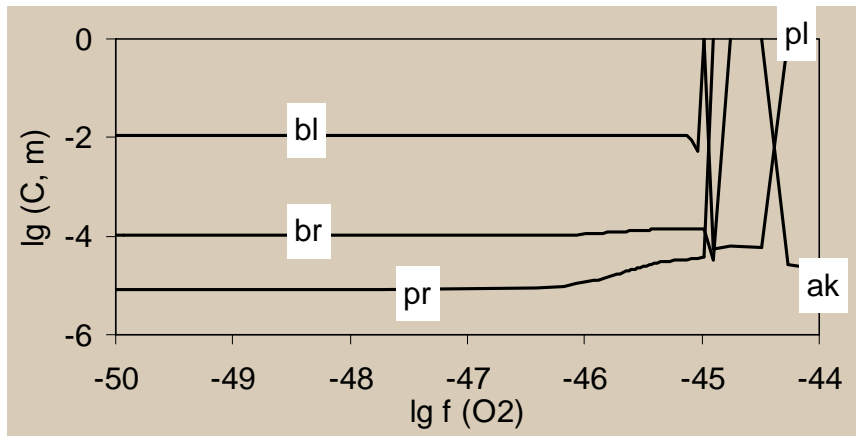


Рис. 3. Діаграма полів стабільності мінералів системи Ag–Cu–Pb–Sb–S у координатах “ $\lg f(\text{O}_2)$ – соленість розчину”. Концентрації *Ag* та *Sb* становила $4 \cdot 10^{-7}$ та $4,5 \cdot 10^{-5}$ м відповідно. Умовні позначення див. на рис. 1.



a



б

Рис. 4. Варіації концентрацій основних вибраних компонентів розчину (а) та кількості осаджених мінералів (б) зі зміною фугитивності кисню в модельній системі ($T=150^{\circ}\text{C}$).

Концентрація Ag та Sb становила відповідно $4 \cdot 10^{-7}$ та $4,5 \cdot 10^{-5}$ м. Умовні позначення див. на рис.1.

Підвищення окисно-відновного потенціалу сприяє формуванню мінералів срібних руд при нижчих температурах та меншій концентрації Ag .

Зі зростанням температури (при інших сталих умовах) стабільність сульфосолей зберігається тільки з одночасним додаванням *Sb* та *Ag*. Водночас відбувається звуження полів стабільності відносно концентраційного інтервалу *Sb*.

Висновки

Результати фізико-хімічного моделювання формування срібного зруденіння Мужівського родовища засвідчили відсутність перервності утворення полібазиту, піраргіриту, бурноніту й буланжериту. Повністю підтвердилася послідовність формування мінералів у системі *Ag-Pb-Sb-S*, яку автори [6] встановили за мінералогічними спостереженнями: буланжерит–піраргірит–полібазит–акантит. Ця послідовність виникає під час зниження температури та збідніння системи стибієм впродовж руйнування збагачених *Sb* галенітових агрегатів, що супроводжувалося виношенням *Sb* із системи та кристалізацією все бідніших на цей елемент сульфосолей (див. рис. 1).

Уперше доведено, що мінерали цього ряду формуються в результаті окислення мінералотворного середовища. Цілком можливо, що основним чинником, який впливав на зміну системи мінералоутворення під час кристалізації цих мінералів, було змішування гідротермального розчину з метеорними водами (див. рис. 3), яке супроводжувалося зменшенням соленості термальних вод. Виділений мінеральний ряд може слугувати індикатором гідротермального окислення систем рудоутворення.

1. Артеменко О.В., Артеменко В.М., Мурзин В.В. Минералогия серебра Береговского месторождения // Минерал. журн. 1993. Т. 15, № 1. С. 70–75.
2. Бортников Н.С. и др. Фазовые соотношения в тройных сечениях системы Fe-Pb-Ag-Sb-As-S и их значение для минералогии сульфосолей // Сульфосоли, платиновые минералы и рудная микроскопия : Матер. XI съезда ММА. М., 1980. С. 66–74.
3. Витык М.О., Скакун Л.З., Демихов Ю.Н. Эволюция гидротермальных растворов в рудообразующей системе Береговского месторождения (Закарпатье) // Геол. рудн. месторожд. 1993. Т. 35, № 2. С. 142–150.
4. Грицик В.В., Аверин Ю.А., Вяльсов Л.Н., Шклянка В.М. Акантит Закарпатья // Минерал. журн. 1984. Т. 6, № 6. С. 74–76.
5. Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А., Барышников Э.А., Малыгина О.А. Минералогия Закарпатья. Львов, 1963.
6. Скакун Л.З., Ємець О.В. Полібазит та піраргірит Мужівського родовища // Мінерал. зб. 1999. № 49, вип.1. С. 196–203.
7. Ясинская А.А., Матковский О.И., Ремешило Б.Г. Некоторые черты неоднородности самородного золота и ассоциирующих с ним сульфидов // Минерал. сб. 1982. № 36, вып. 2. С. 22–27.
8. Harlov D.E., Sack R.O. Thermochemistry of polybasite-pearceite solid solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. N 58. P. 4363–4375.
9. Harlov D.E., Sack R.O. Thermochemistry of Ag_2S-Cu_2S sulfide solutions: Constraints derived from coexisting Sb_2S_3 - and As_2S_3 -bearing sulfosalts // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. N 59. P. 4351–4365.

10. *Reed M.H.* Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1982. N 46. P. 513–528.
11. *Reed M.H., Spycher N.F.* SOLTHERM, data base. A computation of thermodynamic data from 25°C to 300°C for aqueous species, minerals and gases. Eugene, Univ. Oregon, 1987.

O.V.Yemets, L.Z.Skakoun

Lviv. Ivan Franko National University

NUMERICAL MODELLING OF SILVER MINERALIZATION FORMING CONDITIONS AT THE MOUZHIIYEVO DEPOSIT

By the results of detailed mineralogical researches of *Ag-Sb*-base-metal ores in the Mouzhiyevo epithermal deposit (Intracarpethian volcanic belt, Ukraine) the authors have executed numerical modelling of the mineral-forming system at: 1) variations of the *Sb* and *Ag* contents, 2) increase Eh of system and 3) change of salt content in a temperature interval from 200 up to 100°C. The recalculations were carried out about use of CHILLER software package (Reed, 1982). It is established that the minerals of boulangerite-pyrargyrite-polybasite-acanthite range are precipitated at hydrothermal oxidation of mineral-forming hydrothermal solutions and/or reduction of concentration *Sb* and decrease of temperature. On the deposit silver ores have been formed in this sequence at mixing of hydrothermal solution with meteoric waters, when the system was enriched by antimony as a result of destruction *Sb*-bearing (\pm boulangerite) galena aggregates.

Стаття надійшла до редколегії 8.06.2000