

УДК 549.322.21:553.41(477)

Л.З.Скакун, О.В.Ємець

Львів. Державний університет ім. Івана Франка

ПОЛБАЗИТ ТА ПІРАРГІРИТ МУЖІЄВСЬКОГО РОДОВИЩА

Мужієвське золото-срібло-поліметалічне родовище знаходиться у Закарпатській області України, на схід поблизу м. Берегове, і може бути першим джерелом срібла в Україні. Вміст срібла в рудах, за даними геохімічного опробування, досягає 1,2 кг/т. Перспективним є і Беганське родовище, а також ряд розташованих поблизу рудопроявів. Вивчення розподілу основних мінералів срібла дає можливість виявити місця локалізації багатих срібних руд та удосконалити технологію їх видобутку.

Мінерали срібла на епітермальних родовищах здебільшого спостерігаються у вигляді дрібної вкрапленості, що ускладнює вивчення мінералогії носіїв срібла. Ця складність зумовила слабе вивчення генезису срібних руд, не зважаючи на існування досить великої кількості публікацій, присвячених родовищам срібла. Переважно проводять дослідження з виявлення основних мінералів-носіїв срібла, вивчають геохімічні ореоли та флюїдні включення в асоціюючих мінералах [8, 9, 12, 13, 14].

Короткий опис родовища та морфології рудних тіл. Мужієвське родовище розміщене у східній прибортовій частині Берегівської вибухової кальдери сарматського віку і є одним із багатьох родовищ Інтеркарпатського вулканічного поясу, сформованого в неогені у зоні зчленування Закарпатського внутрішнього прогину з Панонським серединним масивом [7]. Кальдера заповнена ріолітовими туфами (середня туфова товща), які перекриваються глинистими осадами кальдерного озера та верхньою товщею туфів. Рама кальдери складена мезозойським фундаментом, на якому залягає нижня туфова товща, перекрита осадовими породами.

Рудні тіла пов'язані з тріщинами контракції в туфах кальдери та з зонами підвищеної проникливості [2] і залягають у вигляді жил та штокверків, які простежуються до глибини близько -100 м. Більшість жильних рудних тіл мають субширотне простягання. Поряд, у центральній частині кальдери, гіпсометрично нижче розташоване Берегівське золото-поліметалічне родовище. Від Мужієвського воно відділяється зоною шести рудних тіл субмеридіонального простягання.

За речовинним складом переважають сульфідні (пірит+сфалерит+галеніт), кварцові та кварц-баритові тіла. Кварц-баритові агрегати мають переважно масивну текстуру, кварцові та кварц-сульфідні – прожилкову, брекчійову, смугасту або крустифікаційну. Сульфідні руди характеризуються масивними й плямистими, до брекчієподібних, текстурами. На верхніх горизонтах Мужієвського родовища масивні руди переважають в осьовій та західній частинах рудних тіл, а у східному напрямку вони набувають плямистого, смугастого вигляду, часто зустрічаються кавернозні та каркасні текстури.

Місце срібного зруденіння у рудах. Мінерали срібла на Мужієвському родовищі описані в роботах [1, 4, 5, 6, 10, 11].

Основним мінералом-концентратом срібного зруденіння родовища є *галеніт*.

Він складає мономінеральні ділянки в жилах, а також утворює зростки з іншими мінералами. Найчастіше його мінералом-супутником є сфалерит. Галеніт або наростає на сфалериті, або утворює сингенні зростки з ним. У галеніті виявлена [5] мінералізація *Pb-Sb*-сульфосолей у вигляді сингенних вrostків мікроагрегатів голкоподібних зерен вздовж зон росту кристалів галеніту та у міжзернових ділянках дрібнозернистих агрегатів. Як результат розвитку системи мінералоутворення галеніт часто кородується кварцом. Перекристалізація галеніту сприяла виникненню блокових агрегатів. Уздовж границь блоків і міжзернових контактів відбувається заміщення галеніту англезитом, тут спостерігаються виділення більш пізніх *Sb*-сульфосолей (піраргіриту, полібазиту й тетраедриту). Піраргірит і полібазит, однак, спостерігаються і безпосередньо у кристалах галеніту. Густа їхня вкрапленість у галеніті утворює основну срібну руду на родовищі. Найбільш інтенсивна мінералізація полібазиту та піраргіриту спостерігається в асоціації з буланжеритом і бурнонітом [5]. Піраргірит зустрічається тільки в галеніті і майже ніколи – окремо. Полібазит трапляється у сфалериті та у вигляді вкрапленості в англезиті. Крім цих мінералів, *Ag* у рудах родовища містять фрейбергіт, акантит, макінстрійт, ялпаїт та самородне срібло.

Методика досліджень. Під мікроскопом досліджено більше 500 полірованих зразків. Сульфосоли діагностувались оптично та мікрозондовим аналізом (табл. 1) з використанням енергодисперсного спектроаналізатора *Link AN 10/55S* на базі *JSM-T220A* (відносна похибка 1-5%, роздільна здатність *Si(Li)*-детектора 148 еВ) (аналітичні лінії: *K(a)* – для *Cu, Fe, Zn, S*; *L(a)* – для *Sb, As, Ag, Cd, Mn*; *M(a)* – для *Au, Pb, Bi*).

Таблиця 1

Хімічний склад піраргіриту та полібазиту Мужієвського родовища, ваг. %
(середнє з 7 та 45 аналізів відповідно)

Мінерал	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>S</i>	<i>Pb</i>	Сума
Піраргірит	1,24	56,70	0,12	0,12	0,05	21,77	16,67	3,75	100,41
Полібазит	9,36	61,81	0,14	0,93	0,25	10,47	14,03	3,06	100,07
Формульні коефіцієнти									
Піраргірит	0,11	2,91	0,01	0,01	0,00	0,99	2,87	0,10	
Полібазит	3,33	13,00	0,06	0,32	0,08	1,95	9,90	0,35	

Для вивчення розподілу сульфосолей у виділеннях галеніту та вздовж рудних тіл проби відбиралися з гірничих виробок, пройдених уздовж сульфідних ділянок жил. У полірованих зразках замірялася величина зерен сульфосолей та їхня кількість у межах певних ділянок у галеніті, досліджувалися їхні варіації. Для виявлення причини формування сульфосолей та їх еволюції як мінеральних індивідів особлива увага зверталася на їхні співвідношення біля неоднорідностей мінерального середовища (пустот, міжзернових границь) та на форму мінеральних виділень. Для вивчення розподілу вмісту *Ag* та *Pb* у рудних тілах використовувалися результати бороздових проб.

Популяції *Ag*-сульфосолей. За результатами мікроскопічних спостережень виділені наступні популяції зерен піраргіриту та полібазиту, які, відображаючи розвиток зерен *Ag*-сульфосолей на родовищі, різняться за формою та характеризують вміст срібла в руді.

1. Голкоподібні та тонкопризматичні виділення сульфосолей, які утворилися шляхом заміщення буланжериту. Зустрічаються досконалі псевдоморфози *Ag*-сульфосолей по мікроагрегатах буланжериту. Розмір зерен зрідка досягає 2 мкм. На верхніх горизонтах такі зерна інколи асоціюють з емульсійною вкрапленістю самородного срібла.
2. Краплеподібні та неправильної форми виділення. Вони характеризують розвиток зерен першої популяції з майже повним зникненням буланжериту з супутньої мінеральної асоціації. Піраргірит звичайно має округлу форму, а полібазит – видовжену. Ширина зерен коливається у межах 2-10 мкм. Вміст сульфосолей даної популяції в галеніті на ділянках їхнього розповсюдження досягає 30%. Розподіл розміру та кількості зерен для полібазиту та піраргіриту в галеніті співпадають (рис. 1), відображаючи незалежне зародження та одночасний ріст полібазиту й піраргіриту.

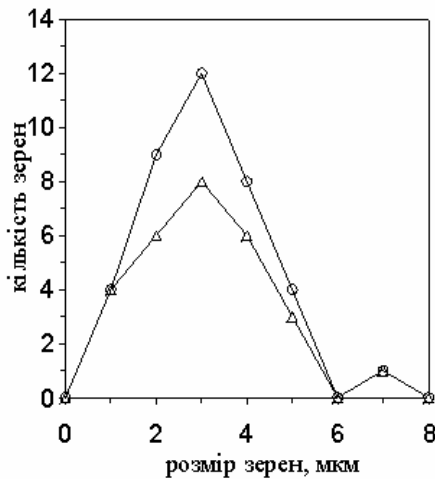


Рис. 1. Розподіл полібазиту (лінія з трикутниками) та піраргіриту 2-ї популяції (лінія з кружечками) у місцях сумісного знаходження в галеніті

Дослідження варіацій розміру та кількості зерен піраргіриту даної популяції в межах галенітових агрегатів показали (рис. 2), що розмір їх збільшується, а кількість зменшується від периферії до центру виділень галеніту. Зі збільшенням розміру зерна набувають кристалографічних форм. Вздовж границь цих виділень нерідко спостерігається зона, яка не містить сульфосолей взагалі. Таким чином, у центральних ділянках виділень галеніту зерна кристалізувались у стабільніших умовах, ніж у периферійних. Така картина спостерігалася при моделюванні дифузійних потоків *Cu* у сфалериті з утворенням халькопіриту [3], коли інтенсивність дифузії атомів *Cu* "крізь" кристалічну матрицю сфалериту поступово знижувалася.

3. Сульфосоли, що утворилися в результаті збірної перекристалізації вищеписаних популяцій. Це окремі призматичні, різної видовженості зерна, нерідко досить крупні (до 10 мкм у поперечному перерізі), які поодинокі або ж локальними зонами розповсюджені в галеніті, часто в асоціації з тетраедритом.

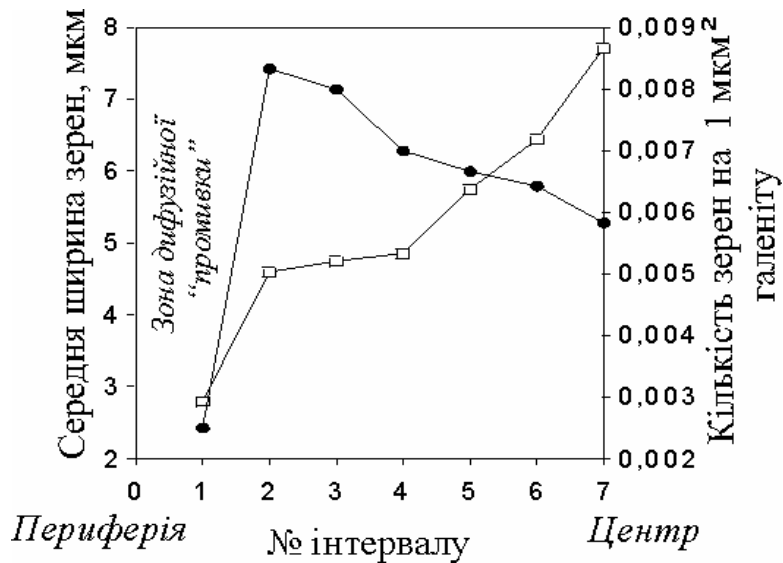


Рис. 2. Варіації розміру (лінія з квадратами) та кількості (лінія з кружечками) зерен піраргіриту у виділеннях галеніту

Для встановленого ряду популяцій характерно збільшення середнього розміру зерен від першої до останньої, що відображає безперервність процесу еволюції *Ag*-сульфосолей родовища.

Полібазит, який зустрічається за межами галеніту у вигляді окремих пластинчастих і таблитчатих кристалів розміром до 1,3 см в діаметрі, що наростають в основі кварцових друз або у вигляді дрібних включень у бариті, виділений як полібазит-II. Він часто утворює зростання з акантитом і самородним сріблом. У сульфідних агрегатах полібазит-II самостійно або разом з акантитом і макінстріїтом зустрічається в прожилках, які супроводжуються кристалізацією марказиту у сфалериті та окварцюванням. До цієї ж генерації належать і аномально великі (до кількох сот мкм) ізометричної форми виділення полібазиту в галеніті.

Розподіл срібла в рудних тілах. Розподіл корисних компонентів і виділених *Ag*-сульфосольних популяцій вивчалися вздовж VIII рудного тіла на глибині горизонту +130м (рис. 3). Виявлено, що зі збільшенням вмісту *Pb* у пробах вздовж VIII рудного тіла зростає кількість *Ag*. Це є підтвердженням знаходження основної кількості носіїв срібла в галеніті. За цією залежністю рудне тіло можна розбити на 2 частини (рис. 4) – східну, де вона чітка й полого, і західну, де вона нечітка й крутіша. Ці графіки визначають західний фланг як багатий і східний – як бідніший на срібні руди. Фланги відрізняються також за інтенсивністю перетворення сульфідів. Так, на заході рудне тіло представлене незміненими сульфідними агрегатами з локальними зонами окварцювання (ділянка проби № 1001). Східний фланг містить окварцювані й інтенсивно перетворені сульфідні агрегати; далі на схід жила виповнена масивними кварцовими агрегатами з реліктами сульфідів.

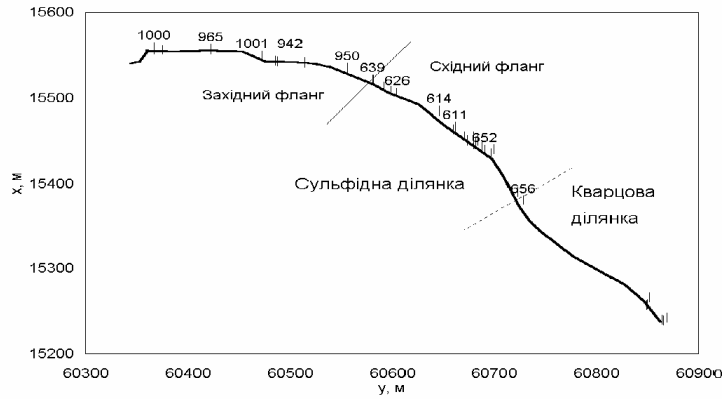
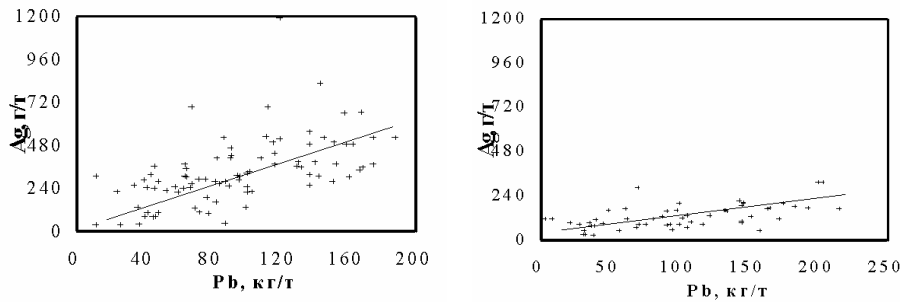


Рис. 3. VIII рудне тіло в плані (горизонт +130 м)

Рис. 4. Співвідношення вмісту Ag та Pb у бороздових пробах західного (зліва) та східного (справа) флангів сульфідної ділянки VIII жили

Зонам багатих срібних руд властива значна різноманітність популяцій сульфосолей (рис. 5). Лише тут поширені піраргірит та полібазит-II. Із заходу на схід спостерігається зменшення частки Ag -сульфосольної популяції-1, зростає роль популяції-2 та полібазиту-II, які разом з асоціацією самородного срібла та сульфідів характеризують найбагатші сріблом ділянки (до 1200 г/т). На ділянці вже згаданої проби № 1001, в зоні окварцювання, домінує популяція-3. Східний фланг характеризується повним домінуванням популяції-3, представленої полібазитом з концентрацією срібла в середньому близько 150 г/т.

Вздовж рудного тіла одночасно зі зміною пріоритету популяцій, яка відображає процеси перекристалізації сульфосолей, відбувається значне зменшення їх кількості в галеніті й падіння концентрації Ag в руді, що є наслідком знищення руд срібла в процесі перетворення та окварцювання галенітвмісних агрегатів.

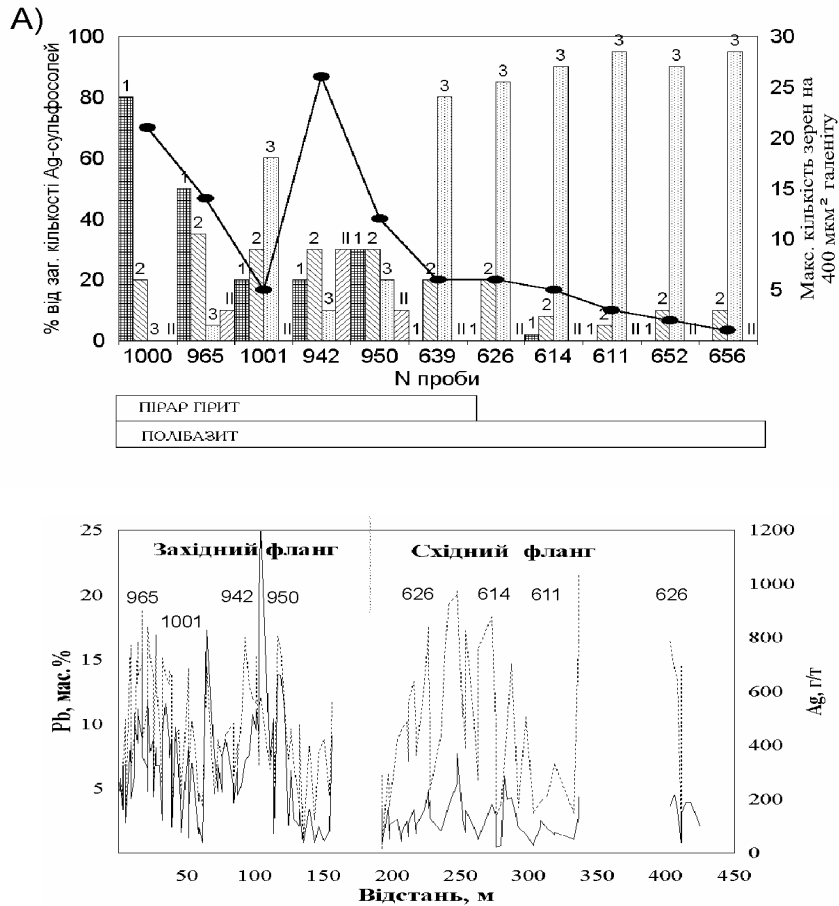


Рис. 5. Співвідношення між розподілом Ag-сульфосолей та вмістом Ag в галеніті вздовж сульфідної ділянки VIII рудного тіла:

- А) Поширення полібазиту й піраргіриту та розподіл Ag-сульфосольних популяцій (1, 2, 3 - популяція 1, 2 та 3 відповідно; II - полібазит-II);
 Б) Варіації вмісту Pb та Ag у бороздових пробах.

Висновки. Мінералогічні спостереження дозволяють виділити 2 типи срібного зруденіння у сульфідних рудах Мужієвського родовища:

- багате зруденіння, де основними носіями срібла є густа вкрапленість піраргіриту та полібазиту в галеніті, інколи з прожилками полібазиту в сульфідних агрегатах;
- бідне зруденіння, пов'язане з розрідженою вкрапленістю полібазиту в галеніті.

Піраргірит та полібазит утворилися в результаті заміщення дрібної вкрапленості буланжериту, формуючи псевдоморфози по його виділеннях у галеніті та в зоні поширення багатих руд, розвивались однотипово, формуючи виділені Ag-сульфосольні популяції. Перехід від багатого зруденіння до бідного супро-

воджувався перекристалізацією зерен сульфосолей з набуттям власної кристалографічної форми та окварцюванням сульфідних агрегатів. При цьому основна частина срібла виносилася з системи. В першу чергу руйнувався мінерал з більшою кількістю *Sb* – піраргірит і прожилкова мінералізація полібазиту-II з сульфідами *Ag* та самородним сріблом, яка безпосередньо контактувала з гідротермальними розчинами. Полібазит, ізольований в галенітовій матриці, був стійкішим і в таких умовах залишався єдиним мінералом-носієм срібла.

1. *Артеменко О.В., Артеменко В.М., Мурзин В.В.* Минералогия серебра Береговского месторождения // Минерал. журн. 1993. **15**, № 1.
2. *Витык М.О., Скакун Л.З., Демихов Ю.Н.* Эволюция гидротермальных растворов в рудообразующей системе Береговского месторождения (Закарпатье) // Геол. рудн. месторожд. 1993. **35**, № 2.
3. *Воробьев Ю.К.* Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов. М., 1990.
4. *Грицик В.В., Аверин Ю.А., Вяльсов Л.Н., Шклянка В.М.* Акантит Закарпатья // Минерал. журн. 1984. **6**, № 6.
5. *Емец А.В.* Минералогия и механизм формирования *Ag* оруденения в сульфидных рудах Мужиевского месторождения (Закарпатье, Украина) // Проблемы геологии и освоения недр: Матер. Междунар. науч. конф. Томск, 1998.
6. *Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А., Барышников Э.А., Малыгина О.А.* Минералогия Закарпатья. Львов, 1963. - С.230-231.
7. *Науменко В.В., Гончарук А.Ф., Коптюх Ю.М.* Вулканогенное рудообразование в Паннонском срединном массиве. Киев, 1986.
8. *Савва Н.Е.* Дифференциальные ряды минералов серебра в серебряносодержащих природных системах // Минералогия и геохимия рудных полей Северо-Востока России. Магадан, 1992.
9. *Сидоров А.А.* Серебро (геология, минералогия, генезис, закономерности размещения месторождений). М., 1989.
10. *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.
11. *Emetz A.V., Skakun L.Z.* Formation of silver ores in sulphide bodies of the Beregovo ores field (Transcarpathian, Ukraine) // Thesis of reports. Carpathian-Balkan Geological Association, XVI Congress, 30 Aug. – 11 Sept., 1998, Vienna.
12. *Mulshaw S.C., Puig C., Spiro B., Buchanan D.L.* Genesis of epizonal *Ag* vein mineralization at San Bartolome in Central Ecuador: Textural evidence, fluid inclusions, and stable isotope geochemistry // Econ. Geol. 1997. N 2.
13. *Patrick R.A.D., Boyce A., MacIntyre R.M.* Gold-silver mineralization at Tyndrum, Scotland // Mineralogy and Petrology. 1988. **38**.
14. *Vikre P.G.* Silver mineralization in the Rochester district, Pershing country, Nevada // Econ. Geol. 1989. **76**. - P.580-609.

L. Z. Skakun, O.V.Emetz

POLYBASITE AND PYRARGYRITE OF THE MUZHIEVO DEPOSIT

The Muzhievo epithermal gold–silver–base-metal deposit is situated in the Intercarpathian volcanic belt, in the Beregovo explosive caldera. Here in sulphide aggregates there are thin grains of pyrargyrite and polybasite, which form main silver ores in the deposit. By mineralogical observations of spatial distribution of the sulphosalts and geochemical investigations in the sulphide aggregates two types of silver ores have been established: 1) rich ores, represented by polybasite and pyrargyrite grains in galena with veinlets of polybasite with *Ag* sulphides and native silver sometimes; 2) poor ores, represented by rare polybasite grains in galena. As a result of the mineral forming system evolution during silicification of sulphide aggregates the rich ores have been changed by the poor ones. These processes led to recrystallisation of the *Ag*-sulphosalt grains and dissolution of polybasite veinlets and pyrargyrite in sulphide aggregates.

Стаття надійшла до редколегії 14.04.1999