

УДК 553.21/24:544.41

Микола Павлунь¹, Олег Гайовський²

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, Львів, Україна, 79005

¹mykola.pavlun@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0000-0002-8634-6576>

²oleh.hayovsky@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0009-0000-5178-4173>

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЧИННИКИ ГІПОГЕННОЇ ЗОНАЛЬНОСТІ ГІДРОТЕРМАЛЬНОГО ЗРУДЕНІННЯ ПІД ЧАС ОДНО- І БАГАТОСТАДІЙНОГО НАДХОДЖЕННЯ РОЗЧИНІВ

Проаналізовано роль фізико-хімічних чинників під час формування гіпогенної зональності гідротермального зруденіння. Серед них найважливіше значення мають температура мінералоутворення (регіональна і локальна), кислотно-лужні властивості розчинів, окисно-відновний потенціал, стійкість мінералоутворювальних комплексів, активність іонів, тиск. Усі ці чинники взаємопов'язані та взаємозумовлені. Процеси рудоутворення не тільки стадійні, а й циклічні. Під час багатостадійного надходження розчинів неодноразово змінюються значення температури, тиску, рН тощо. На кожній зі стадій відбувається спрямована кристалізація мінералів (кварц–силікати–сульфіди–карбонати) та виявляється відповідний метасоматоз – від середньокислого до середньоолужного. Різномасштабні парагенезиси часто локалізовані в піднятих структурних блоках, які розвивалися за принципом клявіатури. Склад і агрегатний стан різномасштабних порцій розчинів різний, а тому різні їхні мінеральні продукти, елементи-домішки, фізико-хімічні умови утворення тощо – власне на цьому ґрунтується вся сукупність мінералого-геохімічних ознак.

Ключові слова: гідротермальне зруденіння, гіпогенна зональність, фізико-хімічні чинники, стадії надходження розчинів, кристалізація.

DOI: doi.org/10.30970/min.73.03

Вступ. Гідротермальному зруденінню притаманна найчіткіша і найбільш контрастна мінералого-геохімічна й термобарогеохімічна (ТБХ) зональність. Її дослідження дають змогу глибше й повніше зрозуміти генезис і закономірності просторового поширення зруденіння та вирізнити природні взаємозв'язки мінеральних парагенезисів родовищ залежно від мінливих геологічних і фізико-хімічних умов їхнього формування і значення. З розглядом цього кардинального питання і пов'язана пропонується праця.

Результати досліджень та обговорення. Я. Кутіна виділив [5] дві групи зональності зруденіння (ЗЗ): моноасцендентну (одностадійну, фаціальну, зональність відкладання), яка зумовлена дією одного висхідного потоку післямагматичних розчинів, і поліасцендентну (багатостадійну, пульсаційну), яка пов'язана з дією декількох розділених за часом висхідних потоків розчинів.

Свого часу різні дослідники пояснювали формування одностадійної зональності роллю винятково фізичних властивостей мінералів і хімічних елементів, таких, як легколеткість елементів, атомна маса елементів, густина, електричний та йонний потенціали мінералів, іонна густина, теплоутворення, теплоємність та ентропія плавлення мінералів. Однак 1964 р. С. Park і R. Macdiarmid у праці [6] навели критичний аналіз цих даних і довели неспроможність пояснити формування ЗЗ винятково цими фізичними властивостями мінералів і хімічних елементів. Натомість запропонували комплексно розглянути фізико-хімічні чинники процесів мінералогенезу, які за природних умов взаємопов'язані та взаємозумовлені. Для розуміння кожного з них проаналізуємо деякі зміни та їхні наслідки за зміни таких фізико-хімічних показників процесів рудоутворення, як температура, кислотно-лужні властивості розчинів, окисно-відновний потенціал, стійкість мінералоутворювальних комплексів (здатність до міграції), активність іонів, тиск.

Температура T – це чинник мінералоутворення, який діє самостійно (як стимулятор розчинення) і комплексно (рН, Eh, P , активність елементів). Питання про роль температури у формуванні ЗЗ зводиться до трьох чинників: причини зміни температури гідротермальних розчинів, просторова спрямованість цих змін і розмір зміни параметра (тобто ΔT).

Серед причин зміни температури доцільно розрізняти регіональні і локальні. До регіональних належать зміни теплового поля з віддаленням розчинів від магматичного осередка та розсіювання тепла у вмисні породи. Серед локальних причин – перепади тиску (ΔP) під час тріщиноутворення і синхронне збільшення об'єму системи, а також змішування ювенільних гідротерм з низхідними вадозними й метеорними водними потоками. Як же можна впевнено визначити характер зміни температури мінералоутворення? Для цього потрібні такі дані: 1) аналіз зміни мінеральних парагенезисів (мінералогічна зональність); 2) визначення ізоморфних домішок (геохімічна зональність); 3) результати гомогенізації й декрепітації флюїдних включень розчинів (термометрична зональність); 4) дані моделювання й математичного аналізу теплообмінних процесів. Ці дані особливо важливі для дослідження регіональних причин зміни температури мінералоутворення – теплового поля магматичного осередка (випадок А) і теплообміну розчинів з умислою породною рамою (Б). Свого часу це намагались з'ясувати різні вчені – Н. Schneiderhöhn (1941) [7], Т. S. Lovering (1942) [4], Г. Щерба (1965), Ю. Марін (1967) та ін.

У випадку А на підставі так званих рівнянь теплопровідності Фур'є обчислювали час охолодження магматичних мас і криві зміни температури з часом та в просторі. Залежно від розміру магматичних мас, форми масиву, глибини його застигання і теплопровідності вмисних порід визначено таке:

1) час застигання $\tau = \lambda D^2$, де D – потужність тіла; λ – коефіцієнт складу силікатного розплаву;

2) час залежить від значення $T^{\circ}\text{C}_{\text{магми}} - T^{\circ}\text{C}_{\text{вмисні породи}} = 400^{\circ}\text{C}$, однак може сягати і 1 200 $^{\circ}\text{C}$ (власне охолодження відбувається у 50 разів швидше). Наприклад, гранодіоритовий інтрузив на платформі, де порівняно низький геотермічний градієнт, охолоджується значно швидше, ніж у геосинкліналі, де геотермічний градієнт високий.

У випадку Б кристалізації магми всередині багатофазового інтрузиву в умисних породах є мінусовий температурний градієнт ($-\Delta T$), який з часом також змінюється.

Значення цих градієнтів свого часу обчислили. Наприклад, 1967 р. Ю. Марін показав, що для гранодіоритових інтрузивів потужністю 5 км у процесі їхнього

становлення на глибині близько 2–3 км охолодження може завершитися впродовж перших мільйонів років, а не за 10n мільйонів років, як це вважали раніше. Характер кривих ΔT залежить від теплопровідності вмісних порід (рис. 1): на контакті з інтрузивом у слабопровідних породах (глинисті сланці) температура на 150–100 °C вища, ніж у добре провідних (кварцити). Крім того, теплове поле масиву впливає на структурну зональність: у зонах максимального прогрівання розвивається майже необмежена пластичність порід, і скорочуються процеси відриву (та інші крихкі деформації).

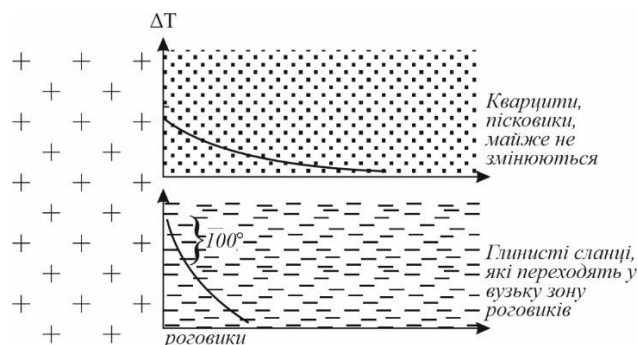


Рис. 1. Залежність температурного градієнта від теплопровідності вмісних порід.

У 1966 р. В. Кочергін і В. Пампура запропонували відповідні графіки цього процесу у випадку теплового обміну зі стінками тріщин у гірських породах (рис. 2). Проаналізувавши їх, доходимо таких висновків. У процесі нетривалого (1,5 год) впливу гідротермального розчину на стінки тріщини (тобто майже під час моментального заповнення її розчином) ΔT буде потужний, а зона температурного впливу (прогрівання) – дуже незначна. За порівняно тривалого впливу (500 год) ΔT значно менш напружений, а зона впливу сягає 3–4 км. Власне ж потужність зони прогрівання залежить від часу і теплопровідності – що більший коефіцієнт теплопровідності порід, то потрібна менша температура їхнього прогрівання й ширша зона порід, і навпаки. Температурний градієнт ΔT неподалік від гідротермального каналу визначає характер метасоматичної зональності, що свого часу не врахував Д. Коржинський під час побудови метасоматичних колонок білярудних змін порід.

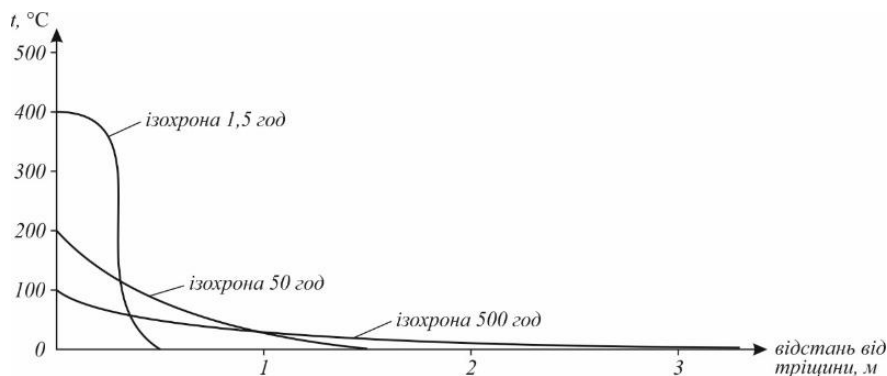


Рис. 2. Тепловий обмін з різновіддаленими тріщинами за різготривалого впливу гідротерм.

Отже, під час вертикальної циркуляції й теплообміну з бічними породами температура розчинів знижується. Інтенсивність цього зниження, за результатами ТБГХ-досліджень флюїдних включень у мінералах [1], така: значення вертикального ΔT змінюється від 2–3 до 10 °C/100 м (метаморфогенно-гідротермальний клас родовищ золота та ін.), до 25–30 °C/100 м (плутоногенно-гідротермальний клас родовищ золота та ін.) і до 25–40–70 °C (вулканогенно-гідротермальний клас родовищ корисних копалин). Середньостатично він змінюється від 15 до 25 °C/100 м. Горизонтальний температурний градієнт незрівнянно менший – від 0 до 20 °C/100 м (середньостатично – 2–4 °C/100 м). Іншими словами, на родовищах Au, Pb–Zn, Cu–Mo, Cu, W–Mo, Sn–W в інтервалі 500–800 м можна, вочевидь, очікувати перепад температури 75–120 °C. А це не може не впливати на зміну мінерального складу руд, оскільки з ΔT пов'язана низка змінних фізико-хімічних показників розчинів: рН (Еh) розчинів, коли зі зменшенням ΔT відбувається збільшення їхньої кислотності (рис. 3); активність іонів (сильних–слабких); стійкість комплексів (для золота, наприклад, – це 250 °C); агрегатний стан розчинів (якщо вони рідкі, то кристалізуються сульфіди, якщо газоподібні – то оксиди). У цьому зв'язку О. Тугарінов та І. Ходаковський (1972) запропонували статистичну вибірку оптимальних значень температури кристалізації різних за складом руд та межі стійкості комплексів для певних мінералів (табл. 1).

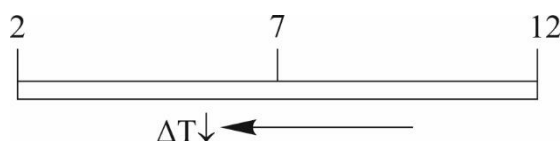


Рис. 3. Процес збільшення кислотності розчинів зі зниженням ΔT .

Таблиця 1

Температурні межі стійкості комплексів для формування руд

Температурні інтервали кристалізації різних за складом руд, °C	Руди	Статистична імовірність прояву, %
400–300	SnO ₂	78
499–300	Берил	83
400–250	Турмалін	92
130–90	Sb ₂ S ₃	84
140–90	HgS	73
265–190	Au	85
420–300	MoS ₂	91
240–180	PbS	87
180–220	ZnS	88

Показовим прикладом впливу зміни агрегатного стану розчинів на склад руд є Карійське золоторудне родовище у Східному Забайкаллі (рис. 4).

Кислотність–лужність гідротерм, мабуть, – чи не найважливіший показник після-магматичного рудоутворення. По-перше, у гідротермальному рудоутворенні він змінюється в широких межах: рН – від 3–4 до 8–9. По-друге, він залежить від багатьох причин: кислотно-фільтраційного ефекту (“випереджувальної хвилі кислотності”, за визначенням Д. Коржинського), хімічної взаємодії розчинів з бічними породами,

зниження температури розчинів на шляху їхньої циркуляції, зниження тиску розчинів на шляху їхньої міграції, збільшення густини розчинів, закипання й дегазації розчинів з відділенням від них кислотних комплексів (CO_2), спрямованості окисно-відновних реакцій у розчині, збільшення фугітивності O_2 під час піднімання розчинів до синрудної палеоповерхні, змішування з низхідними потоками аерованих вадозних вод, зміщення нейтральної точки води ($\text{pH} = 7$) за зміни температури – дискусійно і поки слабо доведено (дані Д. Онтоєва, 1971). Стисло розглянемо зазначені причини.

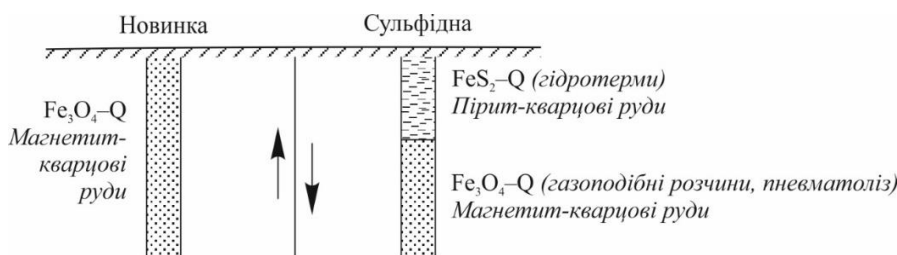
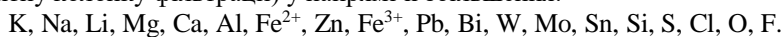


Рис. 4. Вплив зміни агрегатного стану розчинів на склад руд (Литвинов, Ляхов, Попивняк, 1976).

Головна суть першої причини полягає в такому: від магми відокремлюється порція розчинів нейтральної або слабколужної реакції; за тривалої фільтрації розчинів через тонкий фільтр порід лужні компоненти випереджуються кислотними, які є більш рухомі, відтак саме вони концентруються в головній частині потоку розчинів. Утім В. Жаріков (1962) та А. Ушакова (1967) експериментально довели, що для умов $T = 25^\circ\text{C}$ і $P = 1$ атм час існування “випереджувальної хвилі кислотності” комплексів обернено пропорційний до швидкості фільтрації розчинів і прямо пропорційний до відстані від їхнього осередка (рис. 5).

Рис. 5. Час існування “випереджувальної хвилі кислотності” прямо пропорційний до відстані від магматичного осередка.

За визначеної в експерименті швидкості фільтрації $V = 0,1-1,5$ м/добу з’ясовано, що на відстані 1 000 м від магматичного джерела “хвиля кислотності” існуватиме 12 років, а за реальних геологічних умов – значно довше. Отримано “ряд рухомості” компонентів (компонентну колонку фільтрації) у напрямі її збільшення:



Під час хімічної взаємодії розчинів з бічними породами відбувається таке: 1) “хвиля кислотності розчинів” спершу здійснює кислотне вилугування порід (Ca, Mg, Na, K + метали); 2) насичуючись лужними компонентами й металами, розчини нейтралізуються; 3) потім вони стають лужними і призводять до облугування завдяки відкладанню вже вилугуваних комплексів у тріщинах міграції (рис. 6).

Отже, кислотно-лужна еволюція розчинів виглядає так: стадія I – рання лужність; стадія II – кислотне вилугування (дебазифікація); стадія III – пізня лужність (базифікація); стадія IV – завершальна нейтральна. Такі процеси в рудних вузлах і полях зумовлюють вертикальну зональність метасоматитів (внизу – зона вилугування, вгорі

– облуговування), а в рудних тілах – локальну (вертикальну й горизонтальну) зональність відкладання, яку відображає послідовна (знизу догори) зміна рудних парагенезисів: Sn–SiO₂, Mo–SiO₂, W–SiO₂–оксиди; Bi–Fe, Fe–Zn, Pb–Zn, Au–Cu–сульфіди; карбонати.

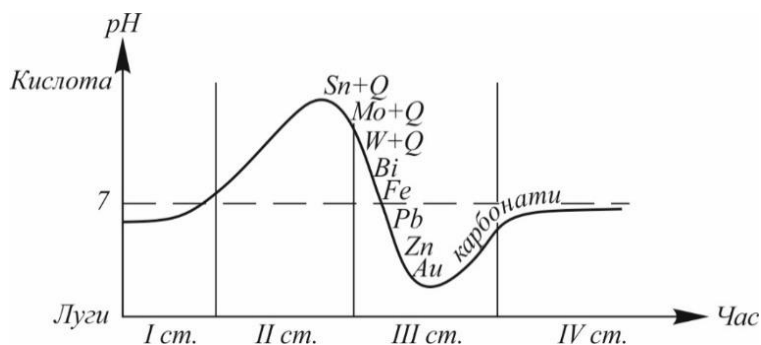


Рис. 6. Після нейтралізації розчинів вони стають лужними і призводять до облуговування через відкладання раніше вилугуваних комплексів у тріщинах міграції.

Згідно з експериментальними даними М. Хітарова і Б. Риженка (1963), з підвищенням температури розчини сильних кислот і лугів (Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺) не змінюють значення pH, а слабких кислот і лугів (HCO₃⁻, HSiO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺) – підвищують значення pH після 200 °С, тобто стають основними внаслідок гідролізу.

Потрібно взяти до уваги неправильну інтерпретацію в окремих працях зміщення нейтральної точки H₂O за T↑↓. Також добре відомо, що значення pH нейтральної води за 0 °С становить 7, за 100 °С – 6,1, за 218 – 5,7, за 250 – 5,6 (мінімальне), за 306 – 5,9, за критичної температури води 374,11 °С – 6,3. Утім, це зовсім не означає, що змінюються кислотно-лужні властивості H₂O (вона нейтральна), просто зростає ступінь її дисоціації. Водночас співвідношення [H⁺] і [OH⁻] залишається однаковим, тобто кислотність–лужність не змінюється (рис. 7). Через цю обставину для оцінки pH складних розчинів М. Хітаров та Б. Риженко (1963) запропонували таку формулу:

$$pH = \frac{1}{2}[\lg K_{H_2O} - \lg(\text{кислот/лугів})].$$



Рис. 7. Сталість кислотно-лужного показника розчинів.

Зменшення тиску P розчинів на шляху міграції, як показав Д. Коржинський, призводить до зростання лужності (рис. 8, *a*), адже це зумовлює зменшення густини ($D_1 > D_2$), а за $D_1 < D_2$ – навпаки, бо значення P зростає (див. рис. 8, *b*).

Закипання й дегазація розчинів з відокремленням летких (CO₂, H₂S) призводить до збільшення лужності. Збільшення фугитивності O₂ під час піднімання розчинів до син-

рудної палеоповерхні і похідних окиснювальних реакцій між комплексами розчинів також збільшує лужність.



Рис. 8. Зменшення тиску розчинів призводить до зростання лужності (а) та зменшення їхньої густини (б).

Отже, відображенням кислотно-лужного чинника є:

1) вертикальна зональність метасоматитів (у рудних вузлах і полях) та відповідна зміна зон кислотного вилуговування (дебазифікація, кислі) зонами облугування (базифікація, лужні);

2) відповідна поперечна зональність біляжильних метасоматитів, наприклад, зміна зон кислотних метасоматитів (серицитизації (> 350 °C), пропілітизації, каолінізації, алунітизації) лужними (калішпатизацією, альбітизацією, карбонатизацією, серицитизацією, а на малих від синрудної поверхні глибинах – адуляризацією, цеолітизацією, монтморилонітизацією);

3) горизонтальна і вертикальна зональність жильного виповнення родовищ, яка формується в напрямі зміни кислотних мінеральних парагенезисів (кварц-турмалінових і кварц-топазових) слабколужними (сульфідними) і лужними парагенезисами (карбонатними й цеолітовими). Цей процес особливо виявлений під час конденсації газоподібних розчинів (зниження температури й тиску).

Зміна окисно-відновного потенціалу середовища зумовлює зональність руд з металами змінної валентності, зокрема, Cu^+ і Cu^{2+} , Co^{2+} і Co^{3+} , Ni^{2+} і Ni^{3+} , As^0 , As^{3+} і As^{5+} , Sb^0 , Sb^{1+} і Sb^{3+} , Bi^0 і Bi^{3+} , особливо Fe^{2+} і Fe^{3+} . Ми концентруємо увагу на тому, що елементи з мінімальною валентністю – це відновлювальні умови, з максимальною – окиснювальні. Дія окисно-відновного потенціалу реалізується за зміни активності O^{2-} і S^{2-} , тобто за певного режиму кисню та сірки. Зокрема, O^{2-} (окиснювач) забирає два електрони ($2e^-$) у металу ($Me \rightarrow Me^{2+}$) і активний у лужному середовищі, де домінує $(OH)'$, тоді як S^{2-} активний у кислому й відновному середовищах, де мало $(OH)'$, бо в окиснювальному $S^{2-} \rightarrow S^{6+}$.

Зі збільшенням глибини рудоутворення знижується роль кисню і зростає активність сірки, тобто збільшується відновний потенціал. Тому в рудних тілах простежують відповідну рудну зональність: з глибиною оксидні мінерали змінюються закисними і сульфідами, наприклад, Fe_2O_3 (гематит) – Fe_3O_4 (магнетит) – FeS_2 (пірит) – FeS (піротин). Цей, з першого погляду, суто теоретичний постулат має практичне підтвердження. Приклади реальної вертикальної мінералогічної зональності (зверху вниз) наведено в табл. 2.

Дуже важливим чинником зональності є стійкість комплексних сполук, адже металоносні комплекси звичайно розглядають як головну форму перенесення речовини. Чим це зумовлено?

Таблиця 2

Приклади вертикальної мінералогічної зональності на родовищах різних корисних копалин

Родовища, регіон	Склад руд (зверху вниз)
Поліметалеві родовища Рудного Алтаю	Pb-Zn руди Cu-Zn-FeS ₂ Cu-FeS ₂ FeS (піроитинові)
Мідно-нікелеві ліквідаційні магматичні родовища різних регіонів	CuFeS ₂ -(Ni,Fe)S-Fe ₃ O ₄ CuFeS ₂ -(Ni,Fe)S-FeS CuFeS ₂ -FeS (піроитинові)
Кварц-вольфрамітові родовища грейзенової групи Центрального Казахстану	SiO ₂ -(Fe,Mn)[WO ₄] SiO ₂ -(Fe,Mn)[WO ₄]-FeS SiO ₂ -MoS ₂ SiO ₂ -FeS
Шеєліт-скарнові родовища Примор'я	Ca[WO ₄]-FeS ₂ Ca[WO ₄]-FeS

Комплекси забезпечують у процесах рудоутворення високу концентрацію розчинів (у мільйон разів більшу, ніж іонна). Вони складаються з комплексоутворювача (+), який координує ліганди (-) та аденди (0).

За даними Ю. Ляхова й М. Павлуна (2013), найбільше поширені такі комплекси, як хлоридні [Au⁺³Cl₄], фторидні [NbF₇]²⁻, оксофторидні [NbOF₅]²⁻, сульфідні [Au⁺³S₃]³⁻, гідросульфідні [Au⁺³(SH)₄]³⁻, сульфатні [Au⁺³(SO₄)₂]¹⁻, тіосульфатні [Au⁺³(S₂O₃)]¹⁻, оксидні [Au⁺³O₃]³⁻, гідроксильні [H₂Au⁺³O₃]¹⁻, карбонатні (гідрокарбонатні) [HO₂(CO₃)₂(H₂O)₂]²⁻, фтор-гідроксидні [Sn(F,OH)₆]²⁻ та ін. Вони можуть ступінчасто або полімеризуватися (асоціювати), або руйнуватися (дисоціювати). Їхня стійкість визначена розміром іонів (ліпше меншим), їхнім зарядом (ліпше більшим), видом і зарядом комплексу, електронною та структурною симетрією, природою зв'язку йонів (остаточно не з'ясовано), діелектричною сталою середовища, складом розчину (активність ліганд), значеннями pH і Eh розчину, температурою *T*, опосередковано – тиском *P* (через легкі компоненти CO₂, H₂S). Універсальної ліганди нема: тип комплексу може змінюватися в ході циркуляції розчинів, у разі зміни *PTX*-умов, що визначають зміни активності тієї або іншої ліганди.

На підставі аналізу стійкості комплексів можна зробити такі висновки [3]:

1) за гомогенних умов палеогідротермальних систем обмеженою є роль таких комплексів, як гідроксильні (потрібна висока концентрація OH⁻), тіосульфатні (недовговічні, стійкіші за умов гіпергенезу), полісульфідні (потрібна дуже висока концентрація S²⁻), сульфатні (тільки за активності SO₄²⁻), карбонатні (тільки за високої ролі CO₂), фторидні й оксофторидні (тільки за активності F);

2) важлива рудоутворювальна роль належить гідросульфідним і, особливо, хлоридним комплексам, що впливає з аналізу сучасних гідротерм і складу флюїдних включень у мінералах (Ляхов, Павлунь, 2013).

Стійкість комплексів залежить від кислотно-лужних властивостей середовища. У кислому й нейтральному середовищі стійкі хлоридні комплекси типу [PbCl]⁺, [ZnCl]⁺, у

нейтральному і слабколужному – сульфідні типу $[\text{PbS}\cdot n\text{H}_2\text{S}]$, у лужному – гідросульфідні типу $[\text{Au}(\text{HS})_4]^-$. Стійкість залежна також від температури розчину та її перепадів (тобто від градієнта ΔT), що також призводить до зонального розподілу мінералів.

У праці [3] показано, що стійкість хлоридних комплексів знижується в геохімічному ряду $\text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Ag}^{1+} < \text{Hg}^{2+}$, чим можна пояснити, наприклад, зональність поліметалевих родовищ (знизу догори): $\text{CuFeS}_2 - \text{ZnS} - \text{PbS} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3$ (піраргірит) – HgS (в ореолах).

Загалом вплив стійкості комплексів на формування мережива мінеральної зональності визнає більшість дослідників, однак проблему досі вивчено й розроблено недостатньо, хоч інтенсивні експерименти тривають. Утім зрозуміло, що вплив стійкості комплексів виявляється через зміни кислотно-лужних властивостей розчинів гідротерм, градієнтів температури (особливо) і опосередковано – через тиск (під час дегазації CO_2 , H_2S та ін.).

Тут ідеться не про концентрацію комплексів у розчині як таку, а про ефективну концентрацію комплексів, які безпосередньо вступили в мінералоутворювальну реакцію. Така активність іонів залежить від геологічного середовища, яке утворене різними за складом вмісними породами (наприклад, активність лужних металів збільшується серед основних порід, збагачених CaO , MgO), та від змішування ювенільних гідротерм з вадозними водами. Важливе значення мають і фізико-хімічні чинники – T , P , pH , E_h , стійкість за відповідних умов дії комплексів. Як інтегрований результат мінералоутворювальних реакцій у самому розчині відбувається кристалізація твердих фаз (мінералів) та відокремлення під час дегазації летких компонентів. Так виникає зональність відкладання, оскільки зруденіння міститься в одній породі, одному жильному тілі, одному горизонтові та сформоване з розчинів однієї стадії. Наприклад, на кварц-вольфрамітових родовищах Букука й Белуха (Східне Забайкалля) по простяганню жили послідовно кристалізуються $(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{WO}_4] - \text{ZnS} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SiO}_2 - \text{FeS}_2 - \text{CuFeS}_2$ (тобто, відбувається зниження активності в ряді $\text{W}-\text{Zn}-\text{Bi}-\text{Si}-\text{Fe}-\text{Cu}$, Fe).

На думку А. Бетехтіна (1956), зміни тиску в системі мінералоутворення впливають на кислотно-лужні властивості і ступінь дисоціації H_2S , H_2CO_3 та інших кислот. Учений з'ясував, що хімічні реакції, які зумовлені порушенням стану рівноваги в розчинах, імовірно, розпочинаються вслід за послабленням зовнішнього тиску в зв'язку з тріщиноутворенням. Ці реакції відіграють важливу роль у рудовідкладанні під час гідротермальних процесів. У процесі мінералоутворення рудовмісні тріщини неодноразово напіввідкриваються, а збільшення “робочого” об'єму неминуче супроводжується зниженням тиску, що приводить до різкого перенасичення розчинів. Це зафіксовано, зокрема, за включеннями з твердими фазами NaCl , що сингенетичні до мінеральних зароджень, наприклад, золотоносного арсенопірит-халькопірит-кварцового парагенезису [2]. Унаслідок баричних флуктуацій рівновага мінералоутворювальної системи порушується, що зумовлює відокремлення летких компонентів і супроводжується деяким зниженням температури, зміною кислотності лужних розчинів та руйнуванням металоносних комплексних сполук з утворенням низки певних мінеральних парагенезисів. Це помітно позначається на формуванні різних мінеральних асоціацій, у тім числі продуктивних. Отже, тиск утримує метали в комплексних сполуках, а його перепади стимулюють рудовідкладання.

Ми вже зазначали, що багатостадійна (пульсаційна) зональність зумовлена тектонічними деформаціями, які “розкривають” рудоносні магматичні осередки з послідовним відщепленням порцій розчинів різного складу. Такі деформації мають

глибинне закладання і контрольовані поширенням дайок, частина з яких міжстадійні (“внутрішньорудні”). За цього процесу відбувається послідовне й закономірне зміщення ділянок таких деформацій у просторі, оскільки в іншому випадку відбудеться поєднання різночасових мінеральних продуктів з утворенням так званих телескопованих родовищ без зональності або з дуже слабкою зональністю. Принагідно нагадаємо, що, за Г. Григорчуком (1971), стадією мінералоутворення є частина процесу (етапу), коли безперервно відбувається мінералоутворювальна діяльність єдиної порції розчинів з формуванням певного мінерального парагенезису в жильному виповненні та біляжильному просторі. У цей період формується одностадійна (фаціальна) зональність під впливом зазначених вище чинників.

Діагностика й дослідження зональності багатостадійного процесу (тобто поліасцендентної зональності) полягає у виявленні ознак стадійності і просторових меж прояву мінеральних продуктів відповідних стадій. Такими ознаками, як з’ясовано, є магматичні, структурно-тектонічні та мінералого-геохімічні. Серед мінералого-геохімічних розрізняють власне мінералогічні, геохімічні та фізико-хімічні (або термобарогеохімічні).

До магматичних ознак належать внутрішньорудні (внутрішньомінералізаційні) дайки, які визначають надходження рудоносних розчинів однієї порції. Утім, не на всіх родовищах вони є й укорінюються не перед усіма стадіями – найчастіше на початку процесу рудоутворення, до того ж, їх складно діагностувати.

Надзвичайно важливими в описуваному контексті є структурно-речовинні ознаки, які виявлені по-різному, наприклад, у перерізанні одних жил (ранніх) іншими (пізнішими), у перерізанні, дробленні й цементації ранніх мінеральних асоціацій пізнішими. Однак є неоднозначності у визначенні тектонічних ознак міжстадійних і внутрішньостадійних рухів, хоча міжстадійні більш регіональні, закономірніші, інтенсивніші, натомість внутрішньостадійні локальні, випадкові, слабкі. На початку досліджень цього питання вчені надавали перевагу другим рухам і тому вирізняли до 15–20 стадій, однак це були так звані палеосейсмограми, а не стадії мінералоутворення. Належну роздільну здатність має і зміна плану деформацій, коли визначений інший азимут простягання і кут падіння рудного тіла, що властиве тільки міжстадійним ознакам. Як добре видно з рис. 9, в обох випадках мінерали ранніх стадій локалізовані в куполоподібних радіально-концентричних структурах, а пізніші – у тріщинах (жилах) сколювання глибокого закладання. Нарешті, як з’ясував Г. Григорчук (1987), локалізація різночасових парагенезисів часто відбувається в піднятих структурних блоках, що розвивалися за принципом клавіатури.

Уся сукупність мінералого-геохімічних ознак ґрунтується на тому, що склад і агрегатний стан різночасових порцій розчинів різний, а тому різні їхні мінеральні продукти, елементи-домішки і фізико-хімічні умови формування. На родовищах ці ознаки різні, звичайно, “заретушовані”, однак усе ж їх можна фіксувати за парагенетичним аналізом жильного виповнення і біляжильних метасоматичних змін, мінеральних асоціацій, елементів-домішок, ТБГХ-даними. Мінералого-геохімічні ознаки стадійності на початку стадій мінералізації фіксують за різкими змінами елементного й мінерального складу руд, кількісного співвідношення елементів і мінералів, типу біляжильних метасоматитів і текстурно-структурних особливостей руд.

Термобарогеохімічними ознаками на початках стадій є (рис. 10) температурні й баричні стрибки (підвищення), наявність пневматолізу, зміна рН (кислі → лужні), зміна

хімічного складу гідротерм ($Cl^-/Na^+, K^+ \rightarrow HCO_3^-/Ca^{2+}, Mg^{2+}$), зменшення концентрації розчинних солей.

У табл. 3 наведено генетичні типи зональності зруденіння та роль різноманітних чинників її формування на гідротермальних родовищах.

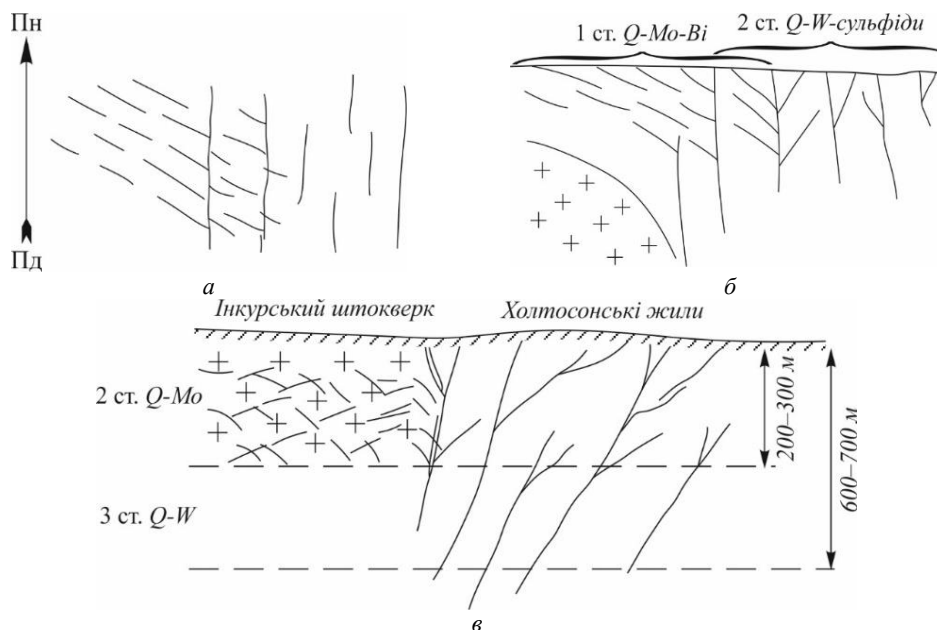


Рис. 9. Схематичний план (а) і поперечний переріз (б) родовища Букука (Східне Забайкалля) та поперечний переріз (в) родовища Джида (Західне Забайкалля).

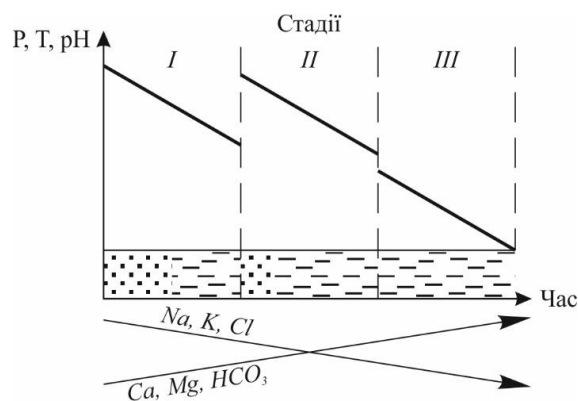


Рис. 10. Схема інверсійно-еволюційних змін гідротермальних розчинів багатостадійного родовища.

На початку стадій мінералого-геохімічні ознаки фіксовані за різкою зміною елементного й мінерального складу руд, їхнім кількісним співвідношенням, типом біляжильних змін, текстурно-структурними особливостями руд. І термобарогеохімічні, і

мінералого-геохімічні ознаки фіксують циклічність процесу: T , P , рН, пневматоліз. За природних умов усі чинники діють спільно, а їхня роль і “питома вага” можуть змінюватися залежно від конкретної геолого-структурної ситуації на конкретному родовищі, тобто вони реалізуються в певній комбінаториці.

Таблиця 3
Систематика і оцінка значення головних чинників формування гіпогенної зональності гідротермальних родовищ

Генетичні типи зональності	Чинники зональності зруденіння	Роль чинника
Одностадійна (моноасцендентна, фаціальна)	Геологічні	
	Вплив літологічного складу вмісних порід Зміна характеру тектонічних деформацій	Провідна
	Післярудний метаморфізм руд	Підпорядкована
	Вплив фізико-механічних властивостей порід Змішування з вадозними водами	Недостатньо вивчена
	Фізико-хімічні	
	Зміна температури розчинів Зміна кислотно-лужних властивостей розчинів Зміна кислотно-лужного потенціалу середовища Стійкість комплексних сполук Зміна активності катіонів, аніонів і летких	Провідна
	Зниження тиску розчинів	Значна, проте опосередкована через інші чинники
Багатостадійна (поліасцендентна, пульсаційна)	Геологічні	
	Послідовно спрямоване зміщення ділянок тектонічних деформацій, що супроводжується повторним надходженням розчинів (іноді розплавів)	Провідна
	Фізико-хімічні	
	Ті самі, що й для одностадійної зональності	Діють тільки для окремих пульсацій розчинів

Висновки

1. Фізико-хімічні чинники та їхня зміна з часом і в просторі є головною причиною різної мінеральної, геохімічної та ТБГХ-зональності гідротермального зруденіння.
2. Температура – це головний чинник мінералоутворення, який діє самостійно (як стимулятор розчинення) і комплексно, оскільки від її зміни залежать значення рН, Eh, P , активність елементів тощо.
3. Зміни кислотно-лужних властивостей розчинів – чи не найважливіший показник післямагматичного мінералоутворення.
4. Зміна окисно-відновного потенціалу середовища мінералоутворення зумовлює зональність руд з металами змінної валентності.

5. Є й інші чинники, які впливають на зміни мінерального складу руд у рудних тілах, однак і описаних вище достатньо, щоб зрозуміти фізико-хімічні параметри процесів рудогенезу, які є головними чинниками просторового розподілу зруденіння.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ляхов, Ю., Павлунь, М. (2002). Термобарогеохімічне обґрунтування рудно-формаційної приналежності ендегенних золоторудних родовищ України: теоретичні та методологічні аспекти. *Мінерал. зб.*, 52 (1), 68–73.
2. Павлунь, М. М., Гоцанюк, Г. І., Іваніна, А. В. (2022). Термобарогеохімічні і пошуково-оціночні критерії золотого зруденіння родовища Балка Широка в Середньому Придніпров'ї. *Мінерал. журн.*, 44 (3), 111–119. DOI: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.03.111>.
3. Helgeson, H. C. (1964). *Complexing and hydrothermal ore deposition*. New York: Pergamon Press.
4. Lovering, T. S. (1942). Physical factors in the localization of ore. In W. H. Newhouse (Ed.). *Ore deposits as related to structural features*. New York: Princeton Univ. Press, 5–9.
5. Kutina, J. (1963). The distinguishing of the monoascendent and polyascendent origin of associated minerals in the study of the zoning of the Příbram ore veins. In *Problems of postmagmatic ore deposition (Prague Symposium), 1*, 200–206.
6. Park, C. F. Jr., & Macdiarmid, R. A. (1964). *Ore deposits*. San Francisco and London: W. H. Freeman & Co.
7. Schneiderhöhn, H. (1941). *Lehrbuch der Erzlargerstättenkunde, I. Band: Die Lagerstätten der magmatischen Abfolge*. Jena: Verlag Gust. Fischer.

REFERENCES

1. Liakhov, Yu., & Pavlun, M. (2002). Thermobarogeochemical substantiation of ore-formation affiliation of endogenous gold ore deposits of Ukraine: theoretical and methodological aspects. *Mineralogical Collection*, 52 (1), 68–73. (in Ukrainian)
2. Pavlun, M. M., Hotsaniuk, H. I., & Ivanina, A. V. (2022). Thermobarogeochemical and prospecting-evaluation criteria of gold mineralization of the Balka Shyroka deposit in the Middle Dnieper region. *Mineral. Journal*, 44 (3), 111–119. (in Ukrainian) DOI: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.03.111>
3. Helgeson, H. C. (1964). *Complexing and hydrothermal ore deposition*. New York: Pergamon Press.
4. Lovering, T. S. (1942). Physical factors in the localization of ore. In W. H. Newhouse (Ed.). *Ore deposits as related to structural features*. New York: Princeton Univ. Press, 5–9.
5. Kutina, J. (1963). The distinguishing of the monoascendent and polyascendent origin of associated minerals in the study of the zoning of the Příbram ore veins. In *Problems of postmagmatic ore deposition (Prague Symposium), 1*, 200–206.

6. Park, C. F. Jr., & Macdiarmid, R. A. (1964). *Ore deposits*. San Francisco and London: W. H. Freeman & Co.
7. Schneiderhöhn, H. (1941). *Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde, I. Band: Die Lagerstätten der magmatischen Abfolge*. Jena: Verlag Gust. Fischer.

Стаття: надійшла до редакції 05.05.2023
прийнята до друку 12.12.2023

Mykola Pavlun¹, Oleh Haiovskyi²

Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskoho St., Lviv, Ukraine, 79005

¹mykola.pavlun@lnu.edu.ua

²oleh.hayovskyi@lnu.edu.ua

PHYSICOCHEMICAL FACTORS OF HYPOGENIC ZONING OF HYDROTHERMAL MINERALIZATION DURING ONE- AND MULTI-STAGE INFLOW OF SOLUTIONS

The role of physicochemical factors in the natural processes of mineralogenesis during the formation of hypogene zonation of hydrothermal mineralization is analysed. Among them, the temperature of mineral formation (regional and local), acid-alkaline properties of solutions, redox potential, stability of mineral-forming complexes, ion activity, and pressure are the most important. All these factors are interconnected and mutually determined. An illustrative example of the effect of temperature on the aggregate state of solutions is the Kariiske gold ore deposit in Eastern Transbaikalia: if the solutions are liquid, then sulphides crystallize, if they are gaseous, then oxides. In this case, we are talking about a one-stage supply of solutions.

The processes of ore formation are not only staged, but also cyclical. During the multi-stage inflow of solutions, the values of temperature, pressure, pH, etc. change repeatedly. At each of the stages, directed crystallization of minerals (quartz–silicates–sulphides–carbonates) takes place and the corresponding metasomatism is manifested – from moderately acidic to moderately alkaline. Different temporal parageneses are often localized in raised structural blocks that developed according to the keyboard principle. The composition and aggregate state of different time portions of solutions are different, and therefore their mineral products, impurity elements, physicochemical conditions of formation, etc. are different – the whole set of mineralogical and geochemical features is actually based on this.

Therefore, physicochemical factors and their change over time and in space are the main reason for different mineral, geochemical and thermobarogeochemical zoning of hydrothermal mineralization. Temperature is the main factor in mineral formation, which acts independently (as a dissolution stimulator) and complexly, since the values of pH, Eh, pressure, activity of elements, etc., depend on its change. Changes in the acid-alkaline properties of solutions are perhaps the most important indicator of post-magmatic mineralization. A change in the redox potential of the environment of mineral formation determines the zonation of ores with metals of variable valency.

Key words: hydrothermal mineralization, hypogene zonation, physicochemical factors, stages of solution supply, crystallization.