

УДК 550.41:553.065.3

СУЛЬФАТ-СУЛЬФІДНА РІВНОВАГА В СИСТЕМІ МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ ЕПІТЕРМАЛЬНИХ РОДОВИЩ

Н. Словотенко, Л. Скакун

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: nslovotenko@gmail.com*

Описано деякі аспекти сульфат-сульфідної рівноваги, що є цікавими для інтерпретації моделей мінералоутворення епітермальних родовищ. Методом числового фізико-хімічного моделювання розраховано, що барит і сульфіди не утворюються одночасно за умов простого охолодження розчину або змішування за сталої температури. Доведено, що для їхнього сумісного осадження потрібний саме механізм змішування розчинів з одночасним охолодженням. Результати моделювання наведені у вигляді чітких діаграм, які відображають поля осадження мінералів, що можуть співіснувати за цих умов, у координатах $pH-\log fO_2$.

Ключові слова: барит, сульфіди, сульфат-сульфідна рівновага, епітермальна система, числове фізико-хімічне моделювання.

У багатьох епітермальних золоторудних родовищах сульфідні мінерали містяться поряд з сульфатними. Як регульоване та як впливає на утворення парагенезису співвідношення окисної та відновної форм сірки SO_4^{2-}/H_2S флюїду? Класичною працею, присвяченою стійкості мінералів, у якій розглянуто роль окисного та кислотно-лужного потенціалу під час утворення мінеральних парагенезисів, є [1]. Автори виділили групи мінералів, які можуть співіснувати за цих умов середовища, та побудували діаграми в координатах $pH-Eh$. Ми вирішили перевірити ефект концентрації іонів на осадження конкретних мінералів. З'ясувати у складних умовах відкладання мінералів, використовуючи конкретні дані щодо окремих родовищ, допомагає числове фізико-хімічне моделювання. Щоби зрозуміти дію можливих чинників під час процесу мінералоутворення в системі сульфат-сульфід, ми застосували програмний пакет CHILLER [9].

Наша мета – визначити за допомогою числового моделювання умови сумісного відкладання сульфідів та сульфатів в епітермальних родовищах на прикладі Березівського рудного поля, яке за характером метасоматичних змін належить до адуляр-серицитового типу. Позиція, геологія, мінеральний склад та метасоматичні зміни рудного поля описані в низці праць [4, 7, 13]. Щоб вирішити поставлене завдання, потрібно провести експеримент з модельним розчином, зміною параметрів якого можна досягти сумісного осадження бариту й сульфідів, представлених піритом, сфалеритом і галенітом.

Роль H_2S та SO_2 в окисно-відновній системі мінералоутворення епітермальних родовищ. Відомо два головні типи епітермальної мінералізації: адуляр-серицитовий (низькосульфідизований) і кислотно-сульфатний (високосульфідизований) [7]. Адуляр-серицитові родовища формуються за майже нейтральних умов, з низьким окисно-

відновним потенціалом середовища, а кислотно-сульфатні – за кислих, з високим Eh. Обидва типи родовищ значно поширені, їх розробляють майже на всіх континентах.

У гідротермальному флюїді епітермальних родовищ адуляр-серицитового типу домінують метеорна вода і реактивні гази (CO_2 , SO_2 , HCl) магматичного походження. Флюїд будь-якої кислотності, який піднімається з великої глибини, звичайно нейтралізується завдяки врівноваженню з навколишніми породами та змішуванню з метеорними водами. Цей флюїд називають хлоридним, оскільки головним електролітом є NaCl (містить KCl , CaCl_2 та інші хлориди в меншій кількості) [12].

Реактивні компоненти кислотно-сульфатних родовищ походять з порівняно окисненого магматичного джерела і слабо реагують з глибинними породами в міру просування до земної поверхні. Пару, збагачену SO_2 і HCl , адсорбують ґрунтові води, у цьому разі SO_2 переходить у H_2SO_4 і H_2S (завдяки дисоціації H_2SO_4). Утворюються гарячі (200–300 °C) сильно кислі ($\text{pH} = 0\text{--}2$) води, які інтенсивно реагують з вмісними породами на невеликій глибині [14]. Головна відмінність між двома флюїдами, відповідальними за різні типи епітермальної мінералізації, – це ступінь врівноваження з вмісними породами нижче рівня рудовідкладення [15].

Два головні процеси, що відбуваються в епітермальних системах, – це кипіння і змішування. Відповідно до реакцій між мінералами та флюїдами, кипіння і змішування контролюють зміни складу флюїду у відкритих каналах гідротермальної системи протягом останніх двох кілометрів його підняття перед розвантаженням на поверхні [12]. Кипіння хлоридного флюїду у верхньому першому або двох кілометрах системи є причиною втрати розчиненого газу у флюїді, концентрації нелетких компонентів (наприклад Na^{2+} , Cl^-) та підвищення pH [2, 8]. Під час конденсації пари у ґрунтові води формуються води, збагачені CO_2 і прогріті парою. Конденсація у вадозній зоні дає змогу H_2S окиснюватись до сульфату, у цьому разі формуються кисло-сульфатні нагріті парою розчини [8, 12]. Змішування таких розчинів з холодними ґрунтовими водами та з глибинним хлоридним флюїдом відбувається звичайно на невеликій глибині та у крайових частинах конвективних систем.

Найбільше поширеними рудними мінералами адуляр-серицитових родовищ є пірит, сфалерит, галеніт, арсенопірит, електрум, самородне золото, аргентит, прустит, піраргірит, телуриди, селеніди [6, 14, 15]. На кислотно-сульфатних родовищах переважають пірит, халькопірит, енаргіт, люцоніт, тенантит-тетраедрит, ковелін, стибніт, кіновар, самородне золото [6, 14, 15].

Жильні мінерали епітермальних родовищ обох типів збігаються, проте між адуляр-серицитовим та кислотно-сульфатним типами існує різниця, що відображає реактивність (pH) флюїду. Кварц є звичайним мінералом обох типів родовищ. Адуляр і кальцит – індикатори близько-нейтральних умов та найбільш звичайні мінерали адуляр-серицитових покладів після кварцу, на кислотно-сульфатних родовищах їх нема. На адуляр-серицитових родовищах алуніт не трапляється як гіпогенний мінерал, гіпогенний каолініт є рідкісним, тоді як обидва мінерали дуже поширені на площах розвитку просочування нагрітих парою кислотно-сульфатних вод [15]. Найпоширенішими жильними мінералами адуляр-серицитових родовищ є кварц, халцедон, кальцит, родохрозит, адуляр, іліт, барит [6, 14, 15]. Відповідно, на кислотно-сульфатних родовищах поширені каолініт, пірофіліт, діаспор, алуніт і барит [6, 14, 15].

Для перевірки фактологічної моделі мінералоутворення виконано числове моделювання фізико-хімічних рівноваг за допомогою програмного пакета CHILLER [9]. Метод

ґрунтується на принципах часткової рівноваги залежно від зміни незалежних параметрів стану. Фізико-хімічне моделювання виконують як серію обчислень рівноважного стану досліджуваної системи. Підхід до моделювання фізико-хімічної еволюції систем будують за принципом локальної рівноваги, у якому приймають, що незворотний процес природного відкладення мінералів можна розбити на низку елементарних етапів, для яких виконуються умови термодинамічної рівноваги. За стехіометричним принципом фізико-хімічну еволюцію описують фіксованим набором хімічних реакцій, тобто розглядають певний сценарій перебігу процесу, записаний у наперед заданий список стехіометричних рівнянь реакцій. Систему рівнянь розв'язують за допомогою комп'ютера методом Ньютона–Рафсона, що потребує початкового введення молярності кожного компонента системи і маси кожного з насичених мінералів. Числовим моделюванням реалізовано такі типи моделей, як взаємодія порода–розчин та змішування з охолодженням.

Процеси тепло- і масообміну в системі розглядають з погляду динаміки мінералоутворення без урахування кінетичних чинників часу і швидкості перебігу хімічних реакцій. У ході моделювання перебігу процесу використовували такі відомості про мінерали: термодинамічну базу даних SOLTHERM [10], умови утворення кварцу Берегівського рудного поля за результатами дослідження флюїдних включень [4] (температура гомогенізації, солоність розчину), онтогенічні спостереження жильних мінералів.

Задача визначення рівноважного складу хімічної системи зводиться до такого. Відомі зовнішні умови (T , P), за яких перебуває система. Використовують повніший набір базових компонентів у модельованій системі. Задають валовий склад системи – кількість моль кожного компонента системи в розрахунку на 1 кг води [9]. Значення рН та $\log f_{O_2}$ у розчинах буферують з використанням реакцій розчинення–осадження речовини. Для з'ясування кислотності та окисно-відновного потенціалу, які б відповідали природним аналогам палеосистеми, у водний розчин додавали мінеральні буфери, які розчинялися. Після досягнення рівноваги в системі тверда фаза–розчин змінюється хімічний склад, рН та $\log f_{O_2}$ розчину, а надлишкова речовина виводиться у тверду фазу, становлячи асоціацію вторинних мінералів, стосовно яких водний розчин насичений. На кожному кроці взаємодії мінерального буфера і водного розчину відбувається нагромадження в розчині компонентів мінералу, які розчиняються, та виділення нових (другорядних) фаз. Розчин буде врівноважений з мінеральним буфером тоді, коли в осад випадають мінеральні фази, якими його титрували. У цьому разі імітується ситуація зміни складу та кислотності гідротермального розчину під час реакції з навколишніми породами.

Для імітації процесу змішування створювали два розчини, які мали різний хімічний склад, температуру і рН. Далі їх поступово змішували. Під час змішування надлишкові фази випадали в осад. Відповідно, фіксували температуру осадження, рН розчину, концентрацію мінералоутворювальних компонентів, кількість моль осадженої речовини, що дало змогу побудувати графіки результатів моделювання. Система чутливо реагує на незначну зміну концентрації початкових компонентів, у цьому разі або змінюється температурний інтервал існування модельованих парагенезисів, або мінерали взагалі не осаджуються.

Створення відповідної моделі потребує врахування температурних, кислотно-лужних та окисно-відновних умов, що виконано за результатами досліджень флюїдних включень [5], ізотопного складу [13], аналізу літературних даних [3] та вивчення мінеральних асоціацій рудного поля [4, 5]. Як визначено в низці праць [4, 5, 13], мінералоутворення на родовищі відбувалось завдяки змішуванню розчинів. Робочі параметри “модельного”

глибинного розчину такі: $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,63$, $\log f\text{O}_2 = -36,13$, солоність – 4,5 % NaCl-екв.; його кислотність буферували до нейтрального значення за допомогою мікрокліну та мусковіту. Другий розчин, який змішували з першим, імітував “формаційні” води й відрізнявся підвищеними концентраціями йонів Ca^{2+} , SO_4^{2-} , відсутністю відновної форми сірки (HS^-) та Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} . Його температуру змінювали поетапно. За основу вибору концентрації елементів модельованих розчинів взято йонний склад розчинів, визначений за температурою евтектики [5], і значення солоності флюїдних включень мінералів [5], визначені за допомогою криометричного методу. Репером для визначення початкової температури розчинів слугував температурний інтервал гомогенізації включень у флюориті, бариті і кварці [5].

Унаслідок досліджень з'ясовано, що під час простого охолодження модельного розчину з нього осаджувались сульфіди (рис. 1). Додавання до модельного розчину другого, “формаційного” розчину з такою ж температурою (250 $^\circ\text{C}$), збагаченого сульфатіоном, привело до осадження лише бариту (рис. 2).

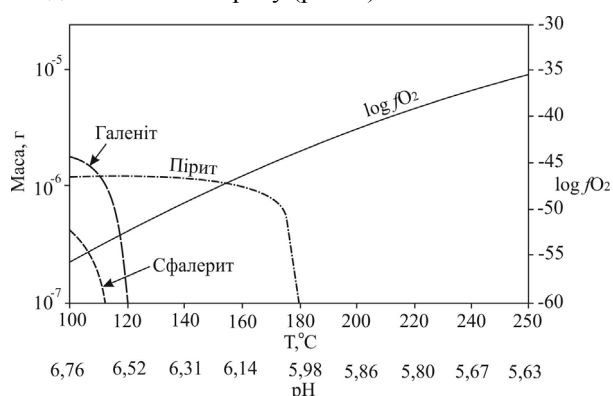


Рис. 1. Розрахункова модель осадження галеніту, сфалериту й піриту під час простого охолодження розчину з початковою температурою 250 $^\circ\text{C}$; тут і нижче додатково по осі абсцис показано зміну pH системи, а по допоміжній осі ординат – зміну значення $\log f\text{O}_2$.

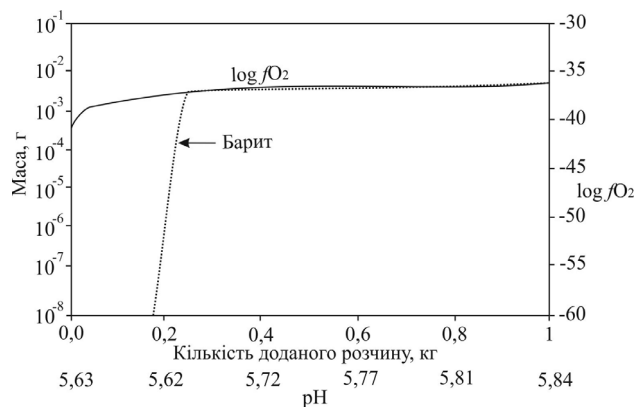


Рис. 2. Розрахункова модель осадження бариту під час змішування розчинів з однаковою температурою (250 $^\circ\text{C}$).

Змішування з одночасним охолодженням створило умови для осадження сульфідів і бариту (рис. 3), тобто ці мінерали почали осаджуватись унаслідок змішування тоді, коли температура другого розчину була значно нижчою, а саме – 100 °С. Під час моделювання виконано оцінку концентрації хімічних елементів у флюїдах, їхні концентрації наведено в таблиці.

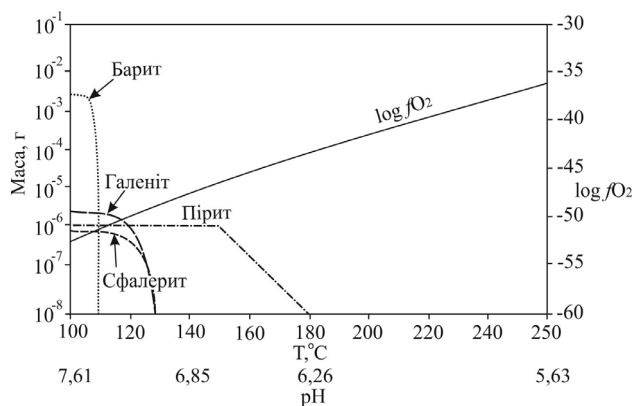


Рис. 3. Розрахункова модель осадження бариту, галеніту, сфалериту й піриту під час змішування розчинів з різною температурою.

Молярність іонів та нейтральних молекул розчинних сполук у системі моделювання

Компоненти системи	Розчини, температура		
	глибинний, 250 °С	формаційний	
		250 °С	100 °С
SO ₄ ²⁻	,200000000E-05	,300000000E-02	,900000000E-04
HS ⁻	,275108807E-02		
Ca ²⁺	,141000000E-08	,300000000E-02	,900000000E-04
Fe ²⁺	,101000000E-07		
Pb ²⁺	,100000000E-07		
Zn ²⁺	,100000000E-07		
Ba ²⁺	,500900000E-03		

Можна спрогнозувати чимало витончених варіантів, визначаючи стійкі співвідношення для різних значень концентрації розчинених HS⁻ та SO₄²⁻-іонів, проте, узагальнюючи, можна зробити висновок, що оптимальні умови для утворення сульфід-сульфатних асоціацій створюються в зонах змішування флюїдів відмінного хімічного складу, генезису й температури.

Отже, числове моделювання дало змогу виявити умови сумісного відкладення сульфідів і сульфатів на прикладі бариту, галеніту, піриту й сфалериту із кварцових жил Берегівського рудного поля. Одночасне осадження відбувалося внаслідок змішування розчинів з різною температурою, що приводило в кінцевому підсумку до охолодження системи. Крім того, розчини мали й відмінні концентрації HS⁻ та SO₄²⁻-іонів. Холодніший розчин, який імітував приповерхневі води, був збагачений киснем і, відповідно, містив сульфатну сірку. Саме додавання цього розчину до “глибинного”, що містив іони HS⁻ та Zn²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, створило умови, необхідні для формування сульфат-сульфідного парагенезису, представленого баритом, галенітом, піритом і сфалеритом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. – М. : Мир, 1968.
2. Роз А. У. Гидротермальные изменения пород / А. У. Роз, Д. М. Берг // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. – М. : Мир, 1982. – С. 148–199.
3. Рыженко Б. Н. Реперные точки нейтральности окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств водных растворов в области параметров гидротермального рудообразования / Б. Н. Рыженко, О. В. Брызгалин // Геохимия. – 1984. – № 7. – С. 1056–1061.
4. Скакун Л. З. Мінералого-генетична модель Мужієвського золото-поліметалічного родовища (Закарпаття) : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. геол.-мін. наук / Леонід Зіновійович Скакун. – Львів, 1994. – 22 с.
5. Словотенко Н. О. Онтогенез флюорит-барит-кварцових жил Берегівського рудного поля : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. геол.-мін. наук / Надія Олександрівна Словотенко. – Львів, 2007. – 20 с.
6. Epithermal gold deposits of the southwest Pacific / N. C. White, M. J. Leake, S. N. McCaughey, B. W. Parriss // J. Geochem. Exploration. – 1995. – Vol. 54. – P. 87–136.
7. Heald P. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: Acid sulfate and adularia-sericite types / P. Heald, N. K. Foley, D. O. Hayba // Econ. Geol. – 1987. – Vol. 82, N 1. – P. 1–26.
8. Hedenquist J. W. Geothermal systems in the Taupo volcanic Zone: their characteristics and relation to volcanism and mineralisation / J. W. Hedenquist // Late Cenozoic volcanism in New Zealand : The Royal Soc. of New Zealand. – 1986. – Bull. 23. – P. 134–168.
9. Reed M. H. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase / M. H. Reed // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1982. – Vol. 46. – P. 513–528.
10. Reed M. H. SOLTERM, data base. A computation of thermodynamic data from 25 °C to 300 °C for aqueous species, minerals and gases / M. H. Reed, N. F. Sycher. – Eugene, Oregon, Dept. Geol. Sci., Univ. Oregon, 1987. – 30 p.
11. Robb L. Introduction to ore-forming processes / L. Robb. – Blackwell Publishing, 2005.
12. The thermal and geochemical structure of geothermal and epithermal systems: A framework for interpreting fluid inclusion data / J. W. Hedenquist, A. G. Reyes, S. F. Simmons, Taguchi S. // Eur. J. Mineral. – 1992. – N 4. – P. 989–1015.
13. Vityk M. O. Fluid evolution and mineral formation in the Beregovo gold-base metal deposit, Transcarpathia, Ukraine / M. O. Vityk, H. R. Krouse, L. Z. Skakun // Econ. Geol. – 1994. – Vol. 89. – P. 547–565.
14. White N. C. High sulfidation epithermal gold deposits: characteristics and a model for their origin / N. C. White // Geol. Survey of Japan Report. – 1991. – N 277. – P. 9–20.
15. White N. C. Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration / N. C. White, J. W. Hedenquist // SEG Newsletter. – 1995. – N 23. – P. 8–13.

*Стаття: надійшла до редакції 22.06.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

SULPHATE-SULPHIDE MINERAL EQUILIBRIUM IN THE EPITHERMAL DEPOSITS

N. Slovotenko, L. Skakun

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: nslovotenko@gmail.com*

Some aspects of sulphate-sulphide equilibrium are analyzed in the article, which will be interesting for the interpretation of the models of mineral formation at the epithermal deposits. The method of numerical modelling of physical-chemical equilibrium made it possible to discover that barite and sulphides are not formed simultaneously during simple cooling or during mixing of the solutions at the same temperature. It is proved that their co-precipitation mechanism requires mixing of the solutions while cooling. The modelling results are presented in the form of well-defined binary diagrams $pH\text{-}\log fO_2$; these diagrams display the fields of precipitated minerals, which can coexist under these conditions.

Key words: barite, sulphides, sulphate-sulphide equilibrium, epithermal system, numerical physical-chemical modelling.

СУЛЬФАТ-СУЛЬФИДНОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ МИНЕРАЛОБРАЗОВАНИЯ ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Н. Словотенко, Л. Скакун

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Грушевского, 4, 79005 г. Львов, Украина
E-mail: nslovotenko@gmail.com*

Описано некоторые аспекты сульфат-сульфидного равновесия, интересные для интерпретации моделей минералообразования эпитермальных месторождений. Методом числового физико-химического моделирования обнаружено, что барит и сульфиды не образуются одновременно в условиях простого охлаждения раствора или смешивания при той же температуре. Доказано, что для их совместного осаждения необходим именно механизм смешивания растворов с одновременным охлаждением. Результаты моделирования представлены в виде четких диаграмм, отображающих поля осаждения минералов, которые могут совместно существовать в данных условиях, в координатах $pH\text{-}\log fO_2$.

Ключевые слова: барит, сульфиды, сульфат-сульфидное равновесие, эпитермальная система, числовое физико-химическое моделирование