

Paragenezy mineralne i powstawanie rud złota i srebra w rejonie Beregovo (Zakarpacie, Ukraina)

Sergey V. Biruk*, Alexandr V. Emetc*

Rejon złożowy Beregovo, położony w obrębie wewnątrzkarpackiego pasa wulkanicznego, zawiera dwa typy złóż epitermalnych — silno- i słabo-siarczkowanych. Mineralizacja rudna jest skoncentrowana w kalderze wieku sarmackiego, wypełnionej ryolitowymi tufami i ignimbrytami. Niejednorodność cech filtracyjnych skał wypełniających kalderę predestynowało strukturę złóż złota, srebra i polimetalu. Wyróżniono cztery etapy powstawania minerałów w złożu: siarczkowy, kwarcowo-barytowy, kwarcowo-węglanowy i węglanowo-getytowy. Najpierw, razem z powstawaniem galeny, utworzyło się srebro rodzime, bezpośrednio krystalizując na krawędziach kryształów galeny. Następnie powstały siarkosole, w kolejności: boulangeryt–bournonit–pirargyryt–polibazyt. Złoto utworzyło się w następnym okresie mineralizacji, kiedy to wykryły się: chalkopiryt, Bi-siarkosole, drobnziarnisty kwarc i ilvait, a następnie miały miejsce procesy rozpuszczania i redepozycji złota i srebra.

Słowa kluczowe: ruda złota, ruda srebra, okruszczenie, parageneza mineralna, geneza mineralizacji, Zakarpacie, Ukraina

Sergey V. Biruk & Alexandr V. Emetc — **Mineral paragenesis and the origin of gold and silver ores in the Beregovo region (Transcarpathian Trough, Ukraine);** Prz. Geol. 46: 453–456.

Summary. The Beregovo deposit is located in the intracarpathian volcanic belt (Fig. 1) and it contains two types of epithermal deposits — high- and low-sulphide ones. The ore mineralization is concentrated in the Sarmatian caldera, filled by rhyolitic tuffs and ignimbrites (Figs. 2, 3). Heterogeneity of filtration features of the caldera-filling rocks controlled the structure of gold, silver, and polymetallic deposits. Four phases of mineral formation in the deposit are distinguished: sulphide, quartz-barite, quartz-carbonate, and carbonate-goethite.

First, along with galena, native silver was deposited on galena edges, and then the formation of sulfosalts in the order: boulangerite–bournonite–pyrargyrite–polybasite, took place. The deposition of gold is separated in time from Ag-mineralization, and occurred during the next phase of mineral formation. At this time, chalcopyrite, Bi-sulfosalts, fine-grained quartz, and ilvaite formed; subsequently, gold and silver underwent dissolution and redeposition.

Key words: gold ores, silver ores, polymetallic ores, paragenesis, mineralization, metallogeny, Sarmatian, calderas, Beregovo Ukraine, Transcarpathia Ukraine

Rejon złożowy Beregovo jest położony w obrębie wewnątrzkarpackiego pasa wulkanicznego (Fig. 1; Koptiyukh, 1992) i wchodzi w skład prowincji metalogicznej złóż złota, występującej w Rumunii, Węgrzech, Słowacji i Ukrainie. Rejon ten składa się z dwóch złóż: Beregovo i Muzhievo. Charakterystyczną cechą tego rejonu jest występowanie w jego granicach dwóch typów złóż epitermalnych: silno- i słabo-siarczkowanych (*high-sulfidation* i *low sulfidation* wg White'a & Hedenquist, 1995, kwasowo-siarczanowych i adulariowo-serycytowych wg Heald i in., 1987).

W budowie pola rudnego biorą udział skały dwóch pięter strukturalnych — przedneogeńskiego fundamentu (trias–kreda), utworzonego przez przewarstwiające się wapienie, piaskowce, mułowce i ilowce oraz z neogeńskiej pokrywy terygeniczo-wulkanogenicznej. Mineralizacja rudna jest skoncentrowana w kalderze wieku sarmackiego, wypełnionej ryolitowymi tufami i ignimbrytami. Niejednorodność cech filtracyjnych skał wypełniających kalderę (tufy ryolitowe od aglomeratowych do psamitowych, różne brekcje, tufizyty) predestynowało strukturę złóż, a obecność w obrębie pola miąższej serii osadowej (osady jeziora kalderowego) warunkowało powstanie w obrębie niewielkiego obszaru rejonu (2–2,5 km²) złóż złota, srebra i polimetalu (ryc. 2, 3).

Etapy powstawania minerałów

Mineralizacja rudna na obszarze złoża występuje w żyłach, strefach impregnacji wokół żył i sztokwerkach, w

zasadzie wypełnionych materiałem kwarcowym i kwarcowo-siarczkowym (piryt, galena, sfaleryt, chalkopiryt), o różnym stosunku kwarcu do siarczków. Na górnych poziomach złoża utworzyły się kwarcowo-kaolinowe sztokwerki zasobne w złoto.

Analiza składu mineralnego ciał rudnych, czasowych relacji pomiędzy minerałami, prawidłowości ontogenezy mineralnych agregatów pozwala na wyróżnienie czterech etapów powstawania minerałów w złożu (tab. 1): siarczkowy, kwarcowo-barytowy, kwarcowo-węglanowy i węglanowo-getytowy (Skakun, 1994; Vityk i in., 1994). Ważnymi czynnikami, które określają współczesny rodzaj rud, są: rekrytalizacja i rozpuszczanie agregatów mineralnych.

Etap siarczkowy. Początek etapu siarczkowego zaznaczył się powstaniem jednoskośnego pirotynu. Zazwyczaj minerał ten tworzy drobne relikty w agregatach sfalerytowo-galenowych. Masywne agregaty pirotynu spotyka się rzadko. Ich rozpuszczanie było ważnym źródłem Fe i S dla późniejszych siarczków.

Arsenopiryt w złożu spotyka się rzadko. Jest on korodowany przez wszystkie bez wyjątku późniejsze minerały siarczkowe. Rozmieszczenie jego reliktyw, uwarunkowało położenie późniejszych siarkosoli (proustytu, pearceitu, tennantytu).

W etapie siarczkowym tworzyły się struktury sulfidacji pirotynu, jako drobnziarniste porowate agregaty piritowo-markasytowe, oblekające ziarna pirotynu i następowała częściowa rekrytalizacja pirytu. Przestrzenne rozmieszczenie agregatów piritowych daje podstawę przypuszczenia, że były one podłożem do krystalizacji siarczkowych rud Pb-Zn.

Sfaleryt w złożu rozwijał się przez długi czas. Tworzy

*Lviv State University, Geology Faculty, Department of Mineralogy, vul. Grushevsky 4, 290005 Lviv, Ukraina; e-mail: geomina@geof.franko.lviv.ua

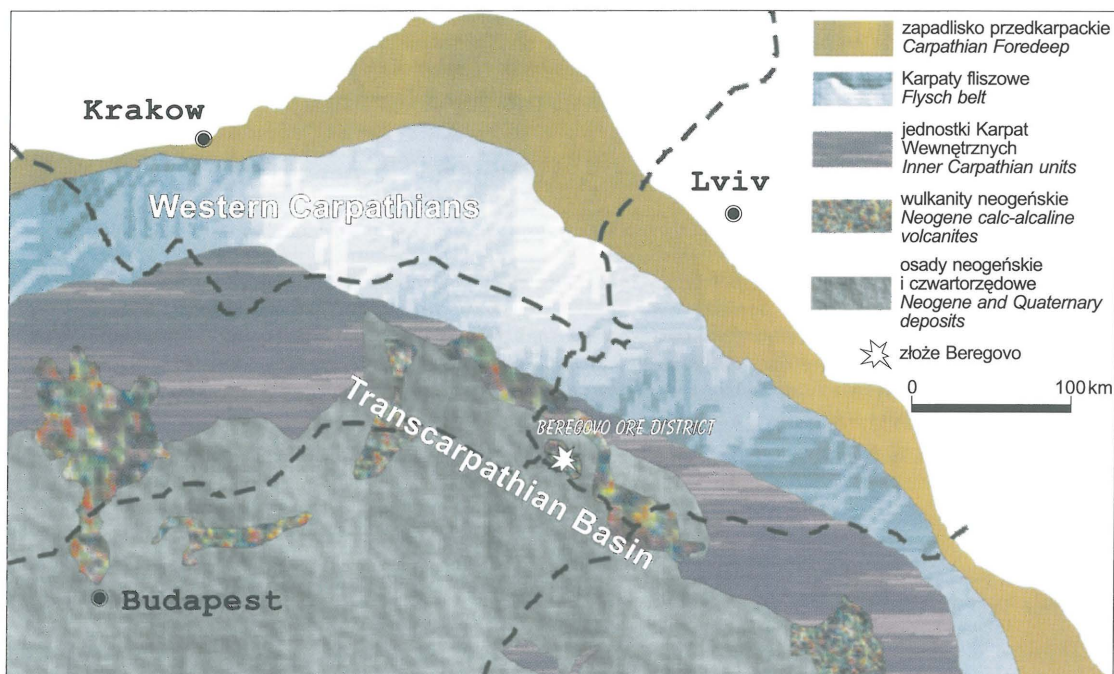


Fig. 1. Położenie złoża Beregovo
Fig. 1. Location of the Beregovo ore deposit

on inkluzje, agregaty żyłkowe, masywne gniazda oraz kruche formy promieniste. Sfaleryt może występować samo-

Tab. 1. Etapy powstawania minerałów rudnego rejonu Beregovo

	Siarczkowy	Kwarcowo-barytowy	Kwarcowo-węglanowy	Węglanowo-getytowy
Pirotyn	+			
Arsenopiry	+			
Piryty	+	+	+	
Markasyt	+		+	
Sfaleryt	+			
Galena	+		+	
Srebro rodzime	+		+	
Boulangeryt	+			
Bourmonit	+			
Pirargyryt	+			
Proustyty	+			
Pearceit	+			
Polibazyt	+		+	
Akantyt			+	
Chalkopiryty		+		
Tennantyt		+		
Tetraedryt		+		
Bismutynit		+		
Bi-siarkosole		+		
Elektrum		+	+	+
Ilwajty		+		
Kwarc		+	+	+
Baryt		+	+	+
Ankeryt	+	+		
Dolomity	+		+	+
Kalcyty	+		+	+
Syderyty	+	+	+	+
Getyty				+
Jarosyty				+

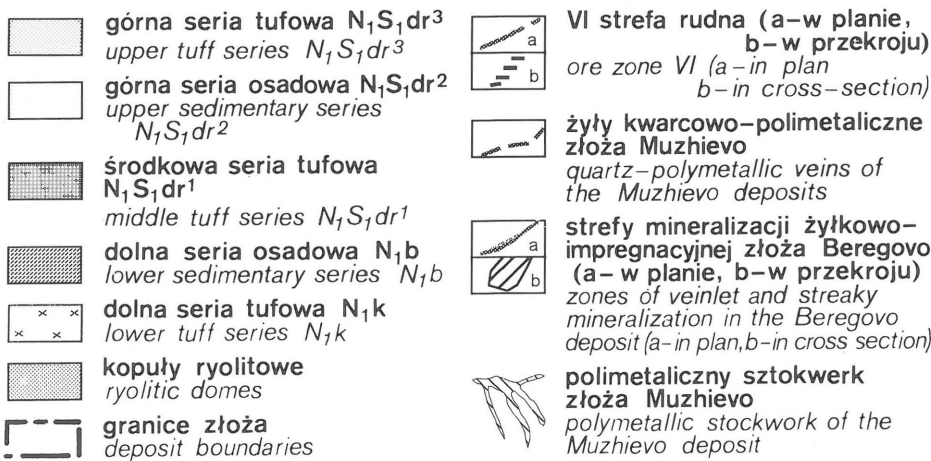
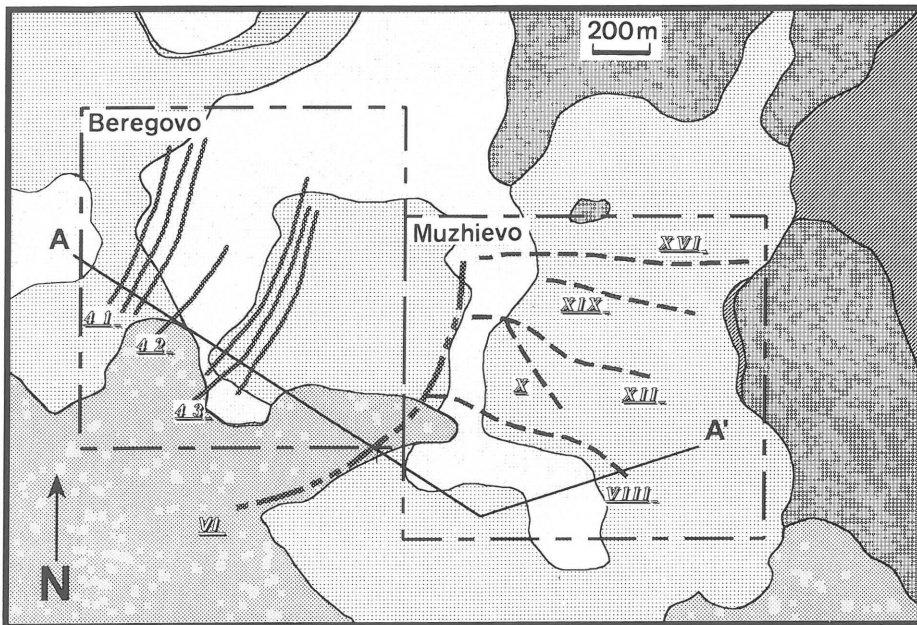
dzielnie lub też tworzyć zrosty z innymi siarczkami i kwarcem. Wydzielono kilka jego, następujących po sobie, generacji. Sfaleryt zastępuje piryt, ale często jest z nim syngenetyczny (Emet & Skakun, 1997).

Galena tworzy gniazda i wprysnięcia w tufach. W ciałach rudnych spotyka się ją w zrostach z pirytem i sfalerytem; tworzy też masywne agregaty monomineralne. Jej związki ze sfalerytem są różnorodne: galena tworzy syngenetyczne wrostki w sfalerycie, narasta na powierzchni kryształów sfalerytu lub koroduje je. Biorąc pod uwagę cechy strukturalno-teksturalne agregatów galenowo-sfalerytowych i galenowych wyróżniono pięć generacji galeny:

- 1) galena tworząca ksenomorficzne wrostki wzdłuż stref wzrostu sfalerytu promienistego,
- 2) galena tworząca masywne agregaty drobnoziarniste,
- 3) galena składająca się z masywnych różnoziarnistych do grubokrystalicznych agregatów sześciennych i grubopryzmatycznych promienistych kryształów, tworzących syngenetyczne zrosty z cienkostrefowym sfalerytem; kryształy tej generacji cechują się rytmiczną strefowością (ujawnianą w wyniku trawienia strukturalnego),
- 4) galena tworząca agregaty promieniste,
- 5) galena tworząca kruche agregaty sferolitytowe galenowo-sfalerytowe, zbudowane ze szkieletowych kryształów galeny i sfalerytu; galena i sfaleryt w takich agregatach często tworzą poikilitowe zrosty z wyraźnymi strukturami graficznymi.

Srebro koncentruje się w galenie i jest przede wszystkim związane ze srebronośnymi antymonowymi siarkosolami (polibazyt i pirargyryt) i lokalnie ze srebrem rodzimym. Wszystkie te minerały koncentrują się, głównie, w galenie. Minerale te tworzyły się pod koniec powstawania agregatów galenowo-sfalerytowych.

Najpierw, razem z powstawaniem galeny, utworzyło się srebro rodzime, bezpośrednio osadzając się na rosnących granicach kryształów galeny (Emet & Skakun, 1997). Proces ten zakończył się przed powstaniem mineralizacji boulangerytowej. Boulangeryt tworzy emulsyjne inkluzje w galenie. Obrasta on srebro rodzime i często tworzy syngenetyczne zrosty z galeną-c w formie graficznopodobnych łańcuskowych wydzieleni, obserwowanych mikroskopowo w szlifach podczas trawienia galeny. Emulsyjne inkluzje sre-

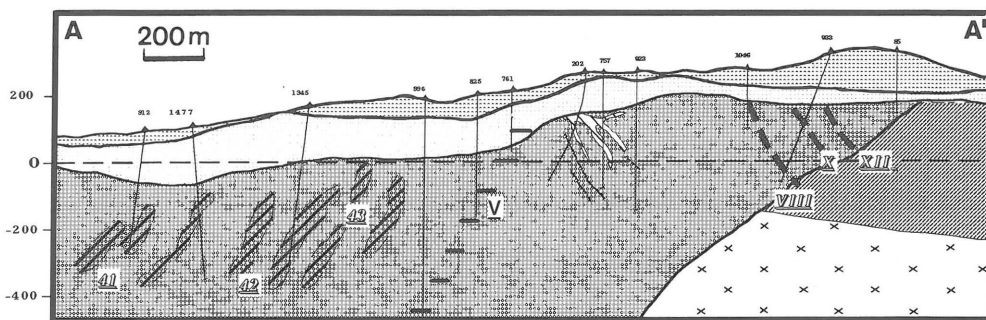


Ryc. 2. Mapa geologiczna złoża Beregovo
Fig. 2. Geological map of the Beregovo deposit

bra rodzimego i boulangerytu nierzadko pozwalają prześledzić kontury ziarn galeny-a, b. Wszystkie następne Sb-siarkosole rozwinęły się na boulangerycie.

Stwierdzono, że siarkosole cechują się następującą kolejnością powstawania: boulangeryt–bournonit–pirargyryt–polibazyt. Bournonit tworzy w galenie inkluzje o owalnych i ksenomorficznych kształtach oraz występuje w postaci cienkich izometrycznych gruboblastkowych kryształów tworzących bliźniacze lamele.

Na obszarach występowania boulangerytu i bournonitu,



Ryc. 3. Przekrój geologiczny przez pole rudne Beregovo. Objasnienia jak na ryc. 2
Fig. 3. Geological cross-section through the Beregovo ore field. Explanation as given in Fig. 2

Ag-nośne siarkosole tworzą pseudomorfozy po tych minerałach i inne formy ich zastępowania. Pirargyryt rzadko spotyka się z dala od miejsc występowania tych minerałów. Poli-bazyt jest znacznie bardziej rozprzestrzeniony, lecz jego samodzielna mineralizacja w galenie to lokalne grupy ziarn, poddanych zbiorowej rekrystalizacji. W agregatach galenowych i galenowo-sfalerytowych przewaga tej lub innej mineralizacji siarkosoli określa się stopniem późniejszych procesów.

Obecność bogatej mineralizacji srebra w siarczkowych rudach złoża określono także na podstawie pierwotnej przepuszczalności dla roztworów termalnych, zawierających rozpuszczone związki srebra. Stwierdzono tworzenie się srebrnośnych siarkosoli w początkowych etapach krystalizacji minerałów kruszcowych w obrębie stref, konturujących od wewnątrz granice ziarn galeny.

Etap kwarcowo-barytowy.

W etapie kwarcowo-barytowym zachodziło masowe rozpuszczanie agregatów siarczkowych i powstawanie pstrych asocjacji mineralno-paragenetycznych. W pierwszym okresie tego etapu utworzyła się asocjacja ilwajto-fluorytowo-węglanowa. Obecność w systemie epitermalnym ilwajtu stwierdzono po raz pierwszy. Dotychczas minerał ten — $Ca-Fe^{2+}2Fe^{3+}Si_2O_7O(OH)$ — stwierdzono na złożu Beregovo w obrębie asocjacji skarnowej (z granatem i piroksenami) (Bratus i in., 1979). Nasze badania mikroskopowe wykazały znacznie szersze jego występowanie. Ilwajt jest charakterystycznym minerałem głębszych poziomów systemu epitermalnego rejonu rudnego Beregovo.

Ewolucja roztworów etapu kwarcowo-barytowego prowadziła następnie do masowej krystalizacji krzemionki i powstawania drobnoziarnistych, skrytokrystalicznych agregatów kwarcu (kwarc-I). Kwarc zastępuje siarczki i tworzy żyłki. W trakcie jego powstawania następowała rekrystalizacja sfalerytu, galeny i pirytu. W tym czasie — piryt został izomorficznie wzbogacony w złoto i arsen. Według analiz

mikrosondowych piryt zawiera do 3% As, a rezultaty SIMS potwierdziły zawartość w pirycie do 300 g/t Au (Emetc & Skakun, 1997). Fleet i in. (1989, 1994) uzasadnili dodatnią korelację między zawartością As i Au w pirytach. Jego rekrystalizacja prowadzi do uwolnienia złota i powtórnej krystalizacji, w formie elektrumu, w kwarcu-I, na granicach ziarn siarkosoli, w strefach

wzrostu pirytu. W tym etapie utworzyły się pierwsze przemysłowe zasoby rud złota.

Synchronicznie z tworzeniem się złota zachodziła krystalizacja chalkopirytu. W początkowych stadiach tworzył on emulsyjne inkluzje w sfalerycie (strefy wzbogacone w Fe). Następnie nastąpiło pełne zastąpienie chalkopirytem nie tylko sfalerytu, ale także galeny i pirytu. Praktycznie w tym czasie, w rejonach o podwyższonej aktywności Bi w roztworach, po galenie zaczynają tworzyć się bizmutowe siarkosole. Przy tym struktury, jakie Bi-siarkosole tworzą w galenie, są podobne do struktur, jakie chalkopiryt tworzy w sfalerycie (emulsyjne, graficzne — Ramdohr, 1962). Badania mikrosondą wykazały obecność w rejonie rudnego okręgu Beregovo siarkosoli bizmutowych trzech systemów: Ag-Pb, Ag-Pb-Cu, Pb-Cu i samego bismutynitu. Ewolucyowały one od PbS_{ss} (wg Foord i in., 1988), Ag-Pb, przez Pb-Cu do Ag-Pb-Cu. Ich konserwacja w gęstej masie kwarcowej pozwoliła na ich zachowanie się podczas oddziaływania późniejszych procesów.

Tworzenie się minerałów w etapie kwarcowo-barytowym skończyło się powstaniem monomineralnych żył barytowych, masowym rozpuszczaniem siarczków i utlenieniem galeny z powstaniem anglezytu.

Podsumowanie

Badania mineralnych paragenez w pierwotnych złożach złota i srebra, utworzonych w początkowych etapach procesu powstawania minerałów, pozwalają na konstatację, że już w pierwszym — siarczkowym — etapie powstawały bogate rudy srebra dwóch generacji: srebro rodzime i, osobno w czasie i przestrzeni, mineralizacja Ag-Sb-siarkosoli. Rozwój systemu tworzącego minerały doprowadził do zniszczenia znacznej masy okruszczenia I etapu. Pierwotne rudy złota nakładają się — w

przestrzeni — na minerały etapu siarczkowego, chociaż prawie nie uległy zniszczeniu pod wpływem późniejszych procesów i zgromadziły się jako samodzielne rudy.

Literatura

- BRATUS M.D., DAYCHAKOVSKAYA K.A. & PLATONOVA E.L. 1979 — K mineralogii glubokikh gorizontov Beregovskogo mestorozhdenia. Mineral. Sb. Lvov. Univ., 33: 44–56.
- EMETC A.V. & SKAKUN L. Z. 1997 — The dynamics of formation and area distribution of silver metallization from Beregovo ore field (Transcarpathian, Ukraine). Strasbourg, France: EUG 9: 548.
- FLEET M.E., CHRYSOULIS S.L., MCLEAN P.J., DAVIDSON R. & WEISNER C.G. 1994 — Arsenian pyrite from gold deposits: Au and As distribution investigated by SIMS and EMP, and color staining and surface oxidation by XPS and LIMS. Canadian Mineralogist, 31: 326–350.
- FLEET M.E., MACLEAN P.J. & BARBIER J. 1989 — Oscillatory-zoned As-bearing pyrite from strata-bound and stratiform gold deposits: an indicator of ore fluid evolution. Economic Geology, Monograph, 6: 356–362.
- FOORD E.E., SHAW D.R., CONKLIN N.M. 1988 — Coexisting galena, PbS_{ss} and sulfosalts: evidence for multiple episodes of mineralization in the Round Mountain and Manhattan gold districts, Nevada. Can. Mineral., 26: 355–376.
- HEALD P., FOLEY N.K. & HAYBA D.O. 1987 — Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite type. Economic Geology, 82: 1–25.
- KOPTYUKH Y.M. 1992 — Zoloto-polimetallicheskiye orudnenie Vnutrikarpatskogo vulkanicheskogo poyasa. Kiev, Naukova Dumka.
- RAMDOHR P. 1962 — Rudnyye mineraly i ikh srastania. Publishing House of the Foreign Literature. Moskva.
- SKAKUN L.Z. 1994 — Mineralogo-genetychna model Muzhievskogo zoloto-polimetalichnogo rodovysshcha (Zakarpattya). Kand. Dissert., Lviv Univ.
- VITYK M.O., KROUSE H.R. & SKAKUN L.Z. 1994 — Fluid evolution and mineral formation in the Beregovo gold-base metal deposit, Transcarpathia, Ukraine. Economic Geology, 80: 547–565.
- WHITE N.C. & HEDENQUIST J.W. 1995 — Thermal gold deposits: styles, characteristics and exploration. SEG Newsletter, 23: 9–13.