

Химична природа на хидротермалния флуид от включения в енаргита от златно-медното находище Челопеч

Николай Б. Пиперов, Иван К. Бонев, Боряна Г. Коцева

Piperov, N. B., I. K. Bonev, B. G. Kotseva. 2000. Chemical nature of the hydrothermal fluid trapped in inclusions of enargite from the Chelopech gold-copper deposit - *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 37, 87-91.

Abstract. Enargite is a substantial component of the massive sulphide ores of the Chelopech high-sulphidation Au-Cu deposit from the Srednogorie zone in Bulgaria. Sometimes it was found as large prismatic crystals embedded in compact fine-grained sulphide ore. An attempt was made to carry out chemical analysis of the fluids trapped as inclusions in enargite. The bulk inclusion chemical analysis was applied as the only available method in the case of opaque sulphide ore minerals. Evolved gas analysis (EGA) which is a mode of the thermal analysis, was employed for determination of the molecular volatiles. Two mineral samples were consecutively heated at a linear rate of 10 grad/min. The integral increase of pressure, caused by evolution of the volatiles, was manometrically monitored. The second sample was treated in the same way but the H₂O-vapour was frozen at -117°C, and the partial pressure of CO₂ (or other gases) was recorded mass-spectrometrically. The heated material was used later as a blank. Only CO₂ was established in a mol CO₂/ kg H₂O ratio of 0.5.

The crush-leach method was used for extraction of the inclusion electrolytes, and AAS for cation determination. The following cation ratios (mol/mol) were obtained: K/Na 0.07, Ca/Na 0.016, Mg/Na 0.06.

Keywords: enargite, fluid inclusions, crush-leach method, EGA, MS, AAS

Addresses: N. B. Piperov, B. G. Kotseva - Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria; I. K. Bonev - Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria; E-mail: bonev@geology.bas.bg

Ключови думи: енаргит, флуидни включения, водни извлеци, EGA, MS, AAS

Адреси: Н. Б. Пиперов, Б. Г. Коцева - Институт по обща и неорганична химия, Българска академия на науките, 1113 София; И. К. Бонев - Геологически институт, Българска академия на науките, 1113 София

Увод

Енаргитът, заедно с халкопирит, тенантит, борнит и др., е един от най-важните медни минерали в рудите на златно-медното сулфидно находище Челопеч от Средногорската рудна зона. Находището, намиращо се в тясна пространствена и генетична връзка с Челопечката вулканска структура, по своята обща минералого-геохимична

характеристика се отнася към високо-сулфидния (кисело-сулфатен) тип епитермални находища, и е едно от най-големите сред тях (Найба et al., 1985; Sillitoe, 1989; Arribas, 1995, и др.).

Особеното внимание, което предизвиква енаргитът, се дължи на няколко причини: (1) Той е най-характерният

типоморфен руден минерал за този тип находища, образувани във високоокислителна обстановка, (2) Нерядко той се среща в едри кристали, които макар и непрогледни във видимата област, в тънки полирани пластинки са прозрачни за инфрачервените лъчи и могат да бъдат изследвани с инфрачервена микроскопия. Такова изследване на енаргит от известното находище Лепанто във Филипините е проведено от Mancano & Campbell (1995).

Орудяването в Челопеч е представено от масивни пиритови тела с наложени върху тях основна медна сулфидно-арсенидно-телуридна минерализация със сложен минерален състав и по-късна, оловно-цинково-баритна минерализация (Терзиев, 1968; Петрунов, 1995; Popov, Kovachev, 1996; Andrew, 1997). Рудите са финозърнести, а основният гангов минерал, финокристалният халцедонов кварц, не съдържа годни за наблюдение флуидни включения, поради което изучаването на рудообразуващите флуиди е силно затруднено. Намирането на едрокристален енаргит дава надежда за получаването на по-определена информация за физико-химичните параметри и характера на рудообразувателния процес в находището.

Материал и методика

Изследван е едрокристален енаргит от масивните сулфидни орудявания, разкрити в подземните руднични изработки на блок 151, хор. 405. Тези кристали, образувачи прътести и радиалнолъчести агрегати, имат дължина от 1-2 до 10 cm и съдържат доста обилни флуидни включения.

Предварителното изследване на този енаргит с инфрачервена микроскопия, проведено от Ф. Людерс, показва, че флуидните включения имат двуфазен състав ($L > G$). Измерени бяха температури на хомогенизация в интервала 100-150°C и невисока соленост от порядъка на 4% NaCl еквивалент.

Известно е, че директните локални методи за химичен анализ на флуидите засега, с малки изключения (Piperov et al.

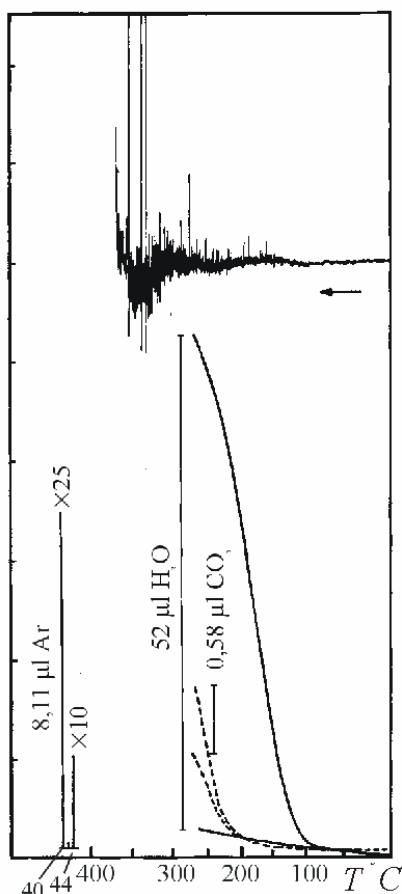
1977), са неприложими към непрозрачните минерали. Множествените ("bulk") методи от минерални извлекци остават като една реална възможност за подобно изследване (Коцева, Пиперов, 2000), която именно ние използвахме.

Химичен анализ

Опит за определяне на летливите във включенията

Една класическа възможност за определянето на летливите компоненти - вода и газове - е отварянето на включенията чрез декрепитация във вакуум. За съжаление, при тези условия енаргитът се разлага измеримо при $T > 330-350^\circ\text{C}$. Ето защо всички измервания бяха проведени само при нагряване до 300°C. Ясно се регистрира начало на декрепитация при около 150°C и висока активност над 270°C (фиг.1).

За анализа на летливите беше използван един от вариантите на термичния анализ - анализ на отделените газове (EGA), за което се използват две минерални проби с тегло около 0,2-0,5 g и размер на зърната 1-5 mm. Едната аликуота се нагрява в малка пещ като част от един предварително евакуиран обем (около 2 l, $P_0 \leq 1$ Pa), при линейно повишаване на температурата със скорост 10 grad/min. Интегралното повишение на налягането се регистрира с пищевещ потенциометър. Другата аликуота се третира по аналогичен начин в същата система, но определените при нагряването водни пари се замразяват в уловка при -117°C, а парциалното налягане на CO₂ се регистрира непрекъснато с маспектро-метър MS10. Възможни са два варианта: 1) периодично сканиране (всеки 4 min) на масови числа $m/z = 2$ и 12-45 (и 36-200) и 2) мониторинг само на избран компонент - CO₂ ($m/z = 44$) и анализ след края на температурната програма. За вътрешен стандарт се използва малко, но точно отмерено количество Ag. След завършване на нагряването събраната в уловката вода се замразява и се определя манометрично.



Фиг. 1. Декрепитограма и записи EGA на отделянето на H_2O (плътните линии) и CO_2 (шрихованите линии) при нагряване на енаргит и съответната "празна проба" – по-слабия сигнал. В левия долен ъгъл е показан отрязък от маспектъра, съдържащ пикове с $m/z = 44$ (CO_2) и $m/z = 40$ (Ar – вътрешният стандарт)

Fig. 1. A decrigitogram and EGA – records of the H_2O (solid lines) and CO_2 (dashed lines) evolution from enargite on heating and blank (lower signal). In the lower left corner an excerpt of the mass spectrum is displayed, including the peaks $m/z = 44$ (CO_2) and $m/z = 40$ (Ar – the internal standard)

При "празния опит" се използва вече нагряваният материал. Методиката е описана подробно по-рано (Piperov, Zidarova, 1995).

Резултатите от три анализа показаха 0,5, 0,6 и 0,3 mol $\text{CO}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ във флуидните включения от енаргита от Челопеч.

Определяне на главните катиони във водната фаза

За анализ на електролитите във водната фаза на включенията най-реалистично е използването на метода на водния извлек.

Пробата – около 3 g зърна с едрина 1-5 mm, се подлага на грижливо отстраняване на повърхностните онечиствания чрез измиване в силно разредена азотна киселина (0,01 M) при кратковременно нагряване до кипене, както и при въздействие на ултразвук.

След сушене пробата се разделя на две порции по 1,5 g. Едната се стрива в предварително очистено стоманено хаванче, стритият материал се прехвърля в кварцова чашка, където се добавят 6 ml 0,01 M HNO_3 + 60 µl стандартна добавка, съдържаща Na, K, Ca и Mg в концентрации съответно 2,0, 4,0, 8,0 и 1,0 µg/ml. Стритият материал заедно с киселината се нагрява за 1 min до кипене и извлекът се отсифонирва (PVC, кварц) в кварцова епруветка. По същия начин веднага се прави втори извлек, а след сушене и допълнително стриване – трети.

Празната проба се приготвя чрез симулиран опит с втората порция минерал, който се подлага на всички операции, но без стриване. В извлеките, стандартните разтвори и празната проба, Na, K, Ca и Mg се определят чрез атомно-абсорбционна спектрометрия. От 11 анализа са получени следните резултати (mol/mol): $\text{K/Na} = 0,07 \pm 0,04$, $\text{Ca/Na} = 0,016 \pm 0,008$ и $\text{Mg/Na} = 0,06 \pm 0,02$. Както е известно, по метода на водните извлекци могат да се получат данни само за междueleментните съотношения, но не и за концентрациите, тъй като не се познава абсолютното количество течност, което се е съдържало в разкритите включения.

Тъй като съществуват предварителни данни за общата соленост във включенията, измерена чрез микрокриометрия с инфрачервена оптика (Lüders, Reutel, 1998) могат

да се направят някои пресмятания. При средна обща соленост около 4% за молните концентрации на елементите се получава съответно: Na 0,56, K 0,039 и Ca 0,009 и по емпиричния геотермометър на Fournier & Truesdell (1973) се намира $\lg K^* = 0,90$ и $T_{обр} = 240 \pm 10^\circ\text{C}$.

Обсъждане

Установената ниска соленост не е изненадваща при подобен род находища. Температурите на хомогенизация на включенията обаче са значително по-ниски от очакваните. Във всеки случай остава неясно, доколко тези температури отразяват реалните условия на отлагането на енаргита.

Известно е, че енаргитът е високо-температурната (над 280°C) модификация на Cu_3AsS_4 , докато при по-ниски температури стабилен е лузонитът. Има данни, че в находището Челопеч еволюцията на температурата е била "нормална", т. е. от висока към ниска, което е довело до отлагане и на лузонит като по-късен продукт, който запълва пукнатини и обраства явно по-ранния енаргит.

За обяснение на измерените Th ($100-150^\circ\text{C}$, по данни на Людерс) са възможни най-малко две хипотези:

1) Включенията в енаргита са вторични и отразяват по-късни, средно- до ниско-температурни фази на минералообразуването.

2) Включенията в енаргита са първични, но са претърпели ранни деформации, свързани с намаляване на обема им. Едно редуциране на обема с около 20% може да обясни понижението на Th от предполагаемата температура на минералообразуването ($T = 280^\circ\text{C}$, $D = 0,90 \text{ g/cm}^3$). Влиянието на ниската соленост е за пренебрегване при този вид разглеждания. Възможен е следният модел: кристализацията на енаргита протича при $T = 280^\circ\text{C}$ в открити празнини и хидростатично налягане с образуване на "нормални" флуидни включения - негативни призматични кристали, запълнени изцяло с минералообра-

зуващ разтвор. Както минералообразуването, от една страна, така и тектонски движения, от друга, водят до ликвидиране на всички празнини и, в крайна сметка, до повишаване на налягането от хидростатично до литостатично.

Остава да се направи едно вероятно, хипотетично, но недоказано предположение: при създаденото по-високо налягане енаргитът е относително пластичен при повишени температури над $150-160^\circ\text{C}$. При неговото охлаждане водната фаза във включенията започва да увеличава плътността си, но паро-газово мехурче не се образува защото пластичният материал на минерала-матрица плътно следва свиващата се течност.

Интензивните тектонски деформации, формиращи многобройни пукнатини в енаргита, са допълнителен фактор при този процес. Вакуолите-включения, намиращи се в близост с повърхностите на такива пукнатини, са особено податливи на пластични деформации. Такива явления са наблюдавани при друг важен сулфиден минерал - галенита (Bonev, 1977).

При охлаждане на системата до $160-150^\circ\text{C}$ енаргитът загубва напълно своята пластичност, а водната фаза продължава да се свива, като се появява и паро-газово мехурче. Ето защо това е и температурата, при която, при нагряване в лабораторни условия, настъпва хомогенизация на включенията. В лабораторни условия при термометрични изследвания за определяне на Th времето за достигане на тази температура (минути) е нищожно, в сравнение с естествения темп на охлаждане на системата (10^4-10^5 години - Cathles et al., 1997). Това обаче означава, че при определяне на Th , раздуване (stretching) на включенията може и да не се наблюдава, тъй като, при сравнително високия вискозитет и заякчаване (hardening) на материала, вътрешното налягане във включенията не ще може да компенсира деформациите, причинени от значително по-високото външно налягане.

Благодарности. Изказваме благодарността си към д-р Ф. Людерс от Потсдам за извършените

температурни измервания посредством ИЧ микроскопия. Това изследване е финансово подкрепено от Наван Болкан Рисорсиз АД и НФНИ (проект Х-613).

Литература

- Коцева, Б. Г., Н. Б. Пиперов. 2000. Обзор на съвременното състояние на метода на водните извлеци при анализа на електролити от флуидни включения в минерали. - *Геохим., минерал. и петрол.*, **37**, 93-105.
- Петрунов, Р. 1995. Рудни минерални парагенези и зоналности в находище Челопеч. - *Геохим., минерал. и петрол.*, **30**, 89-98.
- Терзиев, Г. 1968. Минерален състав и генезис на рудното находище Челопеч. - *Изв. Геол. инст. БАН*, **17**, 123-187.
- Andrew, C. J. 1997. The geology and genesis of the Chelopech Au-Cu deposit, Bulgaria: Europe's largest gold resource. In: *Europe's major gold deposits Conf.*, Newcastle, North Ireland, Abstr. and Progr., 68-72.
- Arribas, A. Jr. 1995. Characteristics of high-sulphidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluids. - In: Thompson JFH (ed) *Magma, Fluids, and Ore Deposits*. Mineral. Assoc. Canada, Short Course, **23**, 419-454.
- Bonev, I. K. 1977. Primary fluid inclusions in galena crystals. I. Morphology and origin. - *Mineral. Deposita*, **12**, 64-76.
- Cathles, L. M., A. H. J. Erandi, F. Barie. 1997. How long can a hydrothermal system be sustained by a single intrusive event? - *Econ. Geol.*, **92**, 766-771.
- Fournier, R. O., A. H. Truesdell. 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1255-1275.
- Lüders, V., C. Reutel. 1998. Infrarot-mikroskopische Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen in Opakmineralien. - *Z. angew. Geol.*, **44**, 52-57.
- Mancano, D. P., A. R. Campbell. 1995. Microthermometry of enargite-hosted fluid inclusions from the Lepanto, Philippines, high-sulphidation Cu-Au deposit. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3909-3916.
- Piperv, N. B., B. P. Zidarova. 1995. Fluid inclusions in synthetic fluorite crystals - checking of analytical procedures and thermal investigations. *A priori* stretched inclusions? - *N. Jb. Miner., Mh.*, **5**, 224-240.
- Piperv, N. B., N. P. Penchev, I. K. Bonev. 1977. Primary fluid inclusions in galena crystals. II. Chemical composition of the liquid and gas phase. - *Mineral. Deposita*, **12**, 77-89.
- Popov, P., V. Kovachev. 1996. Geology, composition and genesis of the mineralizations in the central and southern part of Elatsite-Chelopech ore field. - In: Popov P (ed) *Plate Tectonic Aspects of the Alpine Metallogeny in the Carpatho-Balkan Region*, UNESCO – Proc. IGSP Project 356, Ann. Meeting, Sofia **1**, 159-170.
- Sillitoe, R. H. 1989. Gold deposits in western Pacific Island arcs: The magmatic connection. - *Econ. Geol. Monogr.*, **6**, 274-291.

Приема на 4. 10. 2000 г.

Accepted October 4, 2000