

УДК 549.756.1(477-924.52)

Олександр Костюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, Львів, Україна, 79005,
oleksandr.kostyuk@lnu.edu.ua*

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІАГЕНЕТИЧНОГО ПІРИТУ У ВІДКЛАДАХ ПАЛЕОЦЕНУ (СКИБОВА ЗОНА УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ)

Досліджено термоелектричні властивості діагенетичного піриту з відкладів яремчанського горизонту палеоцену на прикладі ділянки мідної мінералізації Підбуж-Яремчанська (Скибова зона Українських Карпат). На підставі комплексного аналізу мінералу визначено, що в межах дослідженого рудопояву поширена одна генерація піриту.

Ключові слова: рудні мінерали, пірит, термо-е. р. с., діагенез, осадові породи, палеоцен, Українські Карпати.

Осадові породи Українських Карпат змінювалися під час післяседиментаційних процесів, зокрема, діагенезу, катагенезу й метагенезу. Власне з післяседиментаційними процесами пов'язана історія рудонагромадження в Карпатах.

Зокрема, на думку І. Афанасєвої [1], рудна мінералізація трапляється на стадії діагенезу найбільш збагачених органічною речовиною відкладів нижньої крейди (спаська, шипотська світи) й олігоцену (менілітова світи). Утворення діагенетичного піриту, вміст якого у важкій фракції подекуди становить 50–70 %, пов'язують з бітумінозними флішовими товщами. За даними авторки, пірит розвивається у вигляді мікроконкрецій, інколи утворює цемент у пісковиках, а також заміщує уламки вуглефікованих рослинних залишків. Уважають, що поряд з цим піритом трапляється пірит пізнішої генерації. Вочевидь, одночасно з піритом формувалися конкреції, складені головно карбонатами Fe і Mn. Простежується позитивна кореляція підвищеного вмісту піриту в породах, збагачених органічною речовиною. Послідовне утворення мінералів свідчить про поступову зміну умов мінералоутворення від слабковідновлювальних (глауконіт) до відновлювальних (пірит). Характер умов мінералоутворення прямо залежить від режиму осадонагромадження. Зокрема, у віддалених від областей знесення частинах геосинклінального басейну з розчинів гідрокарбонатно-натрієвого й гідрокарбонатно-кальцій-натрієвого типу активно розвивається пірит – мінерал відновної стадії літогенезу.

Утім, у відкладах палеоцену й еоцену, як і верхньої крейди, частка діагенетичних рудних мінералів значно зменшується. Мінералогічні й петрографічні дослідження вторинних перетворень, яких зазнали осадові породи яремчанського горизонту, дали нам змогу виділити такі особливості поширення рудної мінералізації. Макроскопічними дослідженнями виділено кілька морфогенетичних типів, які характеризують зміну хі-

мізму середовища седиментаційних і післяседиментаційних процесів: вкраплення самородної міді в зонах дроблення в зелених аргілітах; вкраплення та прожилки халькопіриту часто в асоціації з піритом і халькозином; плями малахітових примазок і зерна самородної міді (неправильної форми розміром 2–3 мм) на свіжих відколах гравелітів; нальоти малахіту в прошарках зеленкуватих аргілітів і лінзоподібних виділеннях алевролітів (у червоних аргілітах), що приурочені до площин нашарування; нальоти, кірочки й тонкі прожилки малахіту в прошарках зім'ятих червоно-бурих аргілітів і в площинах дрібних тріщин у них; прожилки кальциту, у яких кальцит асоціює з піритом і малахітом.

Рудні мінерали (пірит, інші сульфіді, карбонати й оксиди міді) у породах крейди й палеоцену трапляються в різних формах: вкраплення або скупчення в цементі, вкраплення в мінералах, макро- та мікропрожилки в породах, прошарки, лінзи.

Післядіагенетичні перетворення порід виражені в зміні їхнього речовинного складу і структурно-текстурних характеристик, у зменшенні відкритої пористості, збільшенні щільності порід, появи тріщин і каверн. У пісковиках і алевролітах виявлено тонкі регенераційні облямівки навколо карбонату, проте в уламкових вапняках ми спостерігали кристалізаційні мікроструктури.

Породи містять змінні залишки палеофауни, палеофлори та глауконіту. Зерна глауконіту частково заміщені гідролитою та хлоритом. Вміст вуглецевої речовини в пісковиках – 2 %. Інколи теригенні й органогенні уламки вкриті плівкою гідроксидів заліза чи “бітумів”. Породи містять тонкі (0,1–0,5 мм) прожилки або сітку тонких просічок, які заповнені карбонатом.

Серед відкладів флішової формації, на думку І. Афанасьєвої [1], рудоутворення трапляється у відкладах, які сформувались і на стадії гіпогенного епігенезу.

У верхній частині еоценового розрізу в межах Голятинського антиклінального підняття простежено розвиток зон дроблення, утворення тектонічних брекчій, дзеркал ковзання. Характерною особливістю порід є розвиток вторинної пористості, пов'язаної з вилуговуванням агресивними термальними водами. У зонах підвищеної пористості й тріщинуватості розвинена реальгар-баритова мінералізація. Зокрема, реальгар відкладається в порах, утворюючи рівномірно розсіяні вкраплення, а тріщини в пісковиках заповнені баритом, піритом і бітумами. За І. Афанасьєвою, унаслідок транспортування високомінералізованих вод хлоркальцієвого типу (містили характерні мікрокомпоненти вод нафтових родовищ) по розривних порушеннях і за умови їхнього змішування з сірководневими водами на геохімічних бар'єрах утворюються сульфіді арсену й заліза та сульфати барію.

Перший етап досліджень присвячений вивченню термоелектричних властивостей діагенетичного піриту з відкладів яремчанського горизонту палеоцену на прикладі ділянки мідної мінералізації Підбуж-Яремчанська. Подальша мета – порівняння термоелектричних властивостей піриту різних форм виділення.

На відстані 800–1 000 м вверх за правою розвилкою р. Підбуж поблизу с. Смольна в зоні розлому відслонені зеленкувато-сірі глини потужністю 35 см з конкреціями халькопіриту й піриту розміром до 1,5 см. Догори за розрізом розташовані дрібно-середньозернисті ясно-сірі слабковапняковисті пісковики, що свідчить про помірні глибини морського басейну. Вище за розрізом залягають вишнево-червоні аргіліти з прошарками зеленкувато-сірих. Їх змінюють середньозернисті ясно-сірі пісковики. Породи у відслоненні знизу догори мають гранулометричну рівномірність.

Мідна мінералізація приурочена до дрібнозернистих добре сортованих кварцових пісковиків з глинисто-карбонатним цементом. Макроскопічні дослідження засвідчують, що прожилки халькопіриту трапляються як уздовж, так і навхрест нашаруванню породи. Товщина прожилків халькопіриту – від 0,01 до 0,20 мм. Наявність конкрецій халькопіриту, як і піриту, є ознакою сильно відновного середовища під час формування відкладів яремчанського горизонту.

Ми досліджували морфометрію конкрецій і термоелектричні властивості діагенетичного піриту з порід ділянки мідної мінералізації Підбуж-Яремчанська.

Морфометричні дослідження піриту виконано методами візуальної мікроскопії, а термо-е. р. с. визначено на установці, змонтованій у лабораторії прикладної термобарогеохімії ЛНУ імені Івана Франка. Головним вимірювальним приладом був мікрвольтметр В7-21. Також використано електроди-голки, що давали змогу термічно збуджувати будь-яку ділянку поверхні досліджуваних взірців. Напругу, яку подавали на гарячий електрод, стабілізували за допомогою блока живлення ВІП-10. Точність і стабільність вимірювань контролювали періодичним вимірюванням термо-е. р. с. еталона (константова пластинка, виготовлена з мідь-константової термопари) та підтриманням сталого значення різниці між робочими поверхнями гарячого й холодного електродів (100 °С) за допомогою потенціометричного контролю.

Отже, можливу систематичну похибку під час вимірювання термо-е. р. с. мінімізували. Вимірюючи різницю потенціалів між збудженими й незбудженими ділянками досліджуваного мінералу-напівпровідника ділили на різницю температури між робочими поверхнями гарячого й холодного електродів. Значення коефіцієнта термоелектричного потенціалу α досліджуваного мінералу, зведені до 1° (мкВ/град), наносили на відповідні графіки. Інтервал групування значень термо-е. р. с. вибирали відповідно до відомої емпіричної формули Стерджесса:

$$\alpha = \frac{\alpha_{\max} - \alpha_{\min}}{1 + 3,332 \log n},$$

де $\alpha_{\max} - \alpha_{\min}$ – розмах вибірки; n – кількість вимірювань.

Для кожного досліджуваного кристала чи зерна мінералу виконували 50 вимірювань. По 50 вимірювань значень термо-е. р. с. виконано також у центральних ділянках кристалів, на їхніх поверхнях чи на окремих гранях.

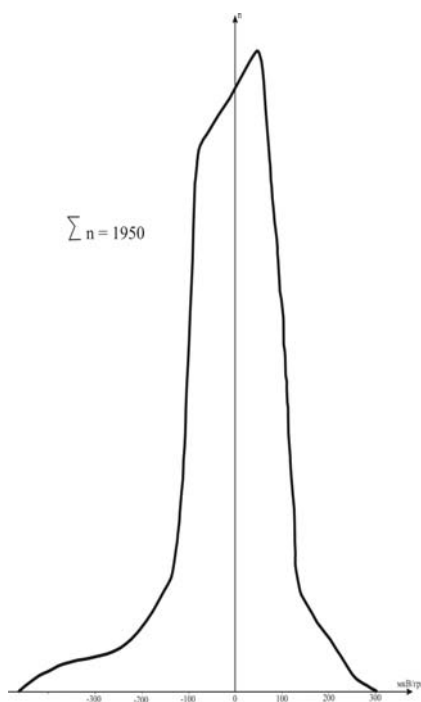
Загалом виконано 1 950 вимірювань на 20 зернах піриту (див. таблицю). Отримані результати свідчать, що пірит має як діркову, так і електронну провідність. Узагальнені значення показано у вигляді кривої, на якій чітко виділяється один пік (див. рисунок).

Результати вимірювань засвідчують, що загалом значення термо-е. р. с. піриту змінюються від –326 до +285 мкВ/град. На поверхні зерен середні значення цього параметра варіюють у межах від –104,14 до +93,30 мкВ/град (розмах вибірки – 31–324), причому переважають значення електронної провідності (від –2 до –326 мкВ/град). У внутрішніх ділянках середні значення коливаються від –202 до +254 мкВ/град (розмах вибірки – 27–204), переважають значення діркової провідності (від 1 до 254 мкВ/град).

Отже, внутрішні ділянки зерен піриту мають головно діркову провідність, а поверхня зерен – електронну. Це може засвідчувати, що впродовж кристалізації зерен піриту елементи-домішки (Ag, Cu) у його кристалічній ґратці значно змінили співвідношення між собою, що призвело до зміни провідності піриту й, очевидно, свідчить про певні зміни в мінералоутворювальному середовищі під час кристалізації мінералу.

Термоелектричні характеристики піриту ділянки Підбуж-Яремчанська, мкВ/град

Номер зерна	Поверхня зерен			Внутрішні ділянки зерен		
	$\alpha_{\min}-\alpha_{\max}$	$\alpha_{\text{ср}}$	Розмах вибірки	$\alpha_{\min}-\alpha_{\max}$	$\alpha_{\text{ср}}$	Розмах вибірки
a	(-2)-(-326)	-57,45	324	(+1)-(-202)	-157,18	201
c	(+12)-(-154)	-51,80	142	(-20)-(+110)	+25,35	90
g	(-6)-(-113)	-50,26	107	(-4)-(+58)	+22,76	54
i	8-285	+93,30	277	50-254	+171,60	204
l	(-15)-(-154)	-69,96	139	4-46	+18,22	42
m	4-69	+16,18	65	2-37	+18,54	35
n	(-4)-(-125)	-36,74	121	4-50	+26,72	46
p	3-85	+33,02	82	2-46	+18,52	44
q	3-73	+18,28	70	4-56	+24,32	52
u	3-89	+19,06	86	(-3)-(-113)	-24,50	110
zb	(-55)-(+89)	+26,10	34	5-132	+32,96	127
ze	(+62)-(-93)	-40,82	31	5-32	+17,16	27
zm	(-13)-(-113)	-68,04	100	5-57	+24,80	52
zmd	10-100	+20,88	90	10-85	+30,56	75
zme	5-171	-69,96	166	2-44	+18,22	42
zmh	(-7)-(-272)	-104,14	265	4-125	+49,44	121
zmr	(-4)-(-115)	-36,63	111	(-4)-(+37)	+16,00	33
zml	4-40	+17,80	36	(-8)-(-117)	-45,30	109
zmv	(-9)-(-117)	-44,9	108	4-75	+20,68	71



Генеральна вибірка значень термо-е. р. с. піриту ділянки мідної мінералізації Підбуж-Яремчанська.

На підставі морфометричних характеристик досліджуваних зерен піриту, текстурно-структурних співвідношень між його різними морфологічними групами та виміряних термоелектричних показників можна зробити висновок, що в межах рудопрояву міді Підбуж-Яремчанський поширена одна генерація піриту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Афанасьева И. Ф.* Литогенез и геохимия флишевой формации Северного склона Советских Карпат / И. Ф. Афанасьева. – Киев : Наук. думка, 1983. – 183 с.
2. *Гаррелс Р. М.* Минеральные виды как функция рН и окислительно-восстановительных потенциалов, особенно в зонах окисления и вторичного обогащения сульфидных месторождений / Р. М. Гаррелс // Термодинамика геохимических процессов : [сб. статей]. – М. : Изд-во ИЛ, 1960. – С. 246–259.
3. *Голева Г. А.* Распространение и формы миграции меди в подземных водах / Г. А. Голева, Е. Л. Быкова, И. Н. Воробьева // Геохимия. – 1968. – № 5. – С. 586–593.
4. *Перельман А. И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза / А. И. Перельман. – М. : Недра, 1972. – 288 с.
5. *Пилипчук А. С.* Литологические особенности и распределение мощностей палеоценовых и эоценовых отложений Северного склона Украинских Карпат / А. С. Пилипчук, Л. М. Рейфман, Я. В. Савчик // Новые данные по геологии и нефтегазоносности УССР. – 1972. – Вып. 6. – С. 180–190.
6. *Смирнов С. С.* Зона окисления сульфидных месторождений / С. С. Смирнов. – М. : АН СССР, 1951. – 331 с.

*Стаття: надійшла до редакції 11.10.2020
прийнята до друку 25.11.2020*

Oleksandr Kostyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskoho St., Lviv, Ukraine, 79005,
oleksandr.kostyuk@lnu.edu.ua*

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF DIAGENETIC PYRITE FROM PALAEOCENE DEPOSITS (SKYBOVA ZONE, UKRAINIAN CARPATHIANS)

Spatial variability of ore minerals' thermometric parameters reflects some peculiarities of dynamics and physical-chemical conditions that have controlled mineral-forming fluids migration.

We studied diagenetic pyrite from the deposits of the Palaeocene Yaremchanskyi horizon in the Pidbuzh-Yaremchanska copper mineralization area (Skybova zone of the Ukrainian Carpathians). Copper mineralization is confined to fine-grained well-sorted quartz sandstones with clay-carbonate cement.

The morphometry of nodules and thermoelectric properties of diagenetic pyrite have been studied. A total of 1,950 measurements of thermoelectric force on 20 grains of pyrite were performed. It turned out that pyrite has both hole and electronic conductivity. In addition, the inner

areas of pyrite grains have mainly hole conductivity, and the surface of the grains – electronic. This may indicate that during the crystallization of pyrite grains, trace elements in its crystal lattice (Ag, Cu) significantly changed their relationships. This led to a change in the conductivity of pyrite and, apparently, indicates certain changes in the mineral-forming environment during the crystallization of the mineral.

Based on the morphometric characteristics of the studied pyrite grains, textural and structural relationships between its different morphological groups and measured thermoelectric parameters, it can be concluded that one generation of pyrite is widespread within the Pidbuzh-Yaremchanskyi copper ore occurrence.

Key words: ore minerals, pyrite, thermoelectric force, diagenesis, sedimentary rocks, Palaeocene, Ukrainian Carpathians.