

УДК 549.351.12.091.3 (477.86)

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОПІРИТУ З ВІДКЛАДІВ ЯРЕМЧАНСЬКОГО ГОРИЗОНТУ (СКИБОВА ЗОНА УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ)

О. Костюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
геологічний факультет, кафедра петрографії,
вулиця Грушевського, 4, 79005, Львів, Україна,
e-mail: kostol@email.ua*

Описано морфологічні особливості халькопіриту з осадових порід Скибової зони Українських Карпат. Досліджено термоелектричні властивості та хімічний склад халькопіриту.

Ключові слова: термо-е.р.с., халькопірит, сульфіди, алевроліти.

У палеогенових відкладах Скибової зони Українських Карпат мінералізація міді трапляється у відкладах яремчанського горизонту, представлених алевролітами та дрібнозернистими пісковиками з прошарками чорних бітумінозних, зелених, сірих та червоних аргілітів [1]. Вкраплена та прожилкова мінералізація складена халькопіритом, халькозином і малахітом. В окремих місцях вміст міді досягає 0,5 % [2, 3].

Халькопірит переважно утворює розсіяні вкраплення неправильної форми в цементі осадових порід [4]. Це головню гніздоподібні агрегати гостро- та багатокутних зерен розміром 0,01–0,3 мм. У цих вкрапленнях халькопірит часто заміщує пірит. У місцях заміщення він іноді утворює кокардові облямівки навколо піриту та міститься у його кавернах. Водночас у найбільших зернах халькопіриту простежено реліктові округлоізометричні зерна піриту. Окремі зерна халькопіриту місцями заміщені гідрогетитом, який утворює своєрідні облямівки чи плащоподібні виділення неправильної форми. Зазначимо, халькопірит у цій формі міститься в уламкових породах усіх відомих нам проявів мідистої мінералізації.

Мікророндові дослідження виконані на установці Geol-1, змонтованій у лабораторії хімічних методів НДІ геохімії, мінералогії та рудоутворення НАНУ (м. Київ) аналітиком І.М. Бондаренко, точність аналізу $\pm 0,1$ % від вмісту елемента. Кристалохімічні формули халькопіриту розраховано за методом А. Булаха [5], де чинник розраховували діленням атомних кількостей аніонів на їхню кількість у теоретичній формулі мінералу.

Вимірювання термо-е.р.с. халькопіриту проведено в лабораторії первинної обробки кам'яного матеріалу геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка старшим науковим співробітником О.Р. Литвиновичем за методикою Е.О. Янчука [4]. Головним вимірювальним приладом був мікрвольтметр типу В7-21. Під час досліджень використовували вольфрамові електроди-голки (з товщи-

ною 1 мм, оскільки зерна халькопіриту мають розмір до 0,5 мм), що термічно збуджували ділянки поверхні зерен. Стабілізацію напруги, гарячого електрода, виконували за допомогою блока живлення ВИП-10. Точність та стабільність вимірювань контролювали, періодично вимірюючи термо-е.р.с. еталона (пластинка, виготовлена з константану, мідь-константанової термопари), підтримуючи сталі значення різниці температури між робочими поверхнями гарячого та холодного електродів за допомогою потенціометричного контролю. Отже, систематичну похибку під час вимірювань термо-е.р.с. мінімізували. Морфометричні дослідження халькопіриту проведено методами візуальної мікроскопії. Усього визначено 83 значення термо-е.р.с. на внутрішніх ділянках мінеральних виділень. Внутрішніми ми називаємо ділянки зерен, що не контактували з вмивною породою і мають свіжий скол.

Загальноприйнято наводити результати досліджень, у яких використовують мідні електроди, проте автори в цій роботі використовували вольфрамові електроди в зв'язку з малим розміром зерен халькопіриту (0,5 мм). Тому отримані нами результати вважали за необхідне привести до даних, які були б отримані за допомогою установки з мідними електродами. Для цього ми вибрали ідеальний кристал-еталон піриту і зробили по 50 замірів термо-е.р.с. на обох установках з вершини й однієї грані куба халькопіриту (разом 200 замірів термо-е.р.с. по 100 на кожній установці). Після замірювань термо-е.р.с. обчислювали $\alpha_{\text{ср}}$. Наприклад, для вершини куба піриту $\alpha_{\text{ср}}$ установки з мідними електродами становить $-200,6$ мкВ/град. Водночас для цієї ж вершини $\alpha_{\text{ср}}$ установки з вольфрамовими електродами становить $-84,6$ мкВ/град. З іншого боку, $\alpha_{\text{ср}}$ грані куба піриту установки з мідними електродами $-191,9$ мкВ/град, а $\alpha_{\text{ср}}$ грані піриту установки з вольфрамовими електродами $-92,12$ мкВ/град. Якщо $-200,6$ поділити на $-84,6$ то отримаємо коефіцієнт вершини, який становитиме $-2,37$. Подібно, якщо $-191,9$ поділити на $-92,12$, то отримаємо коефіцієнт грані, який становитиме $-2,08$. Середнє арифметичне між $-2,08$ і $-2,37$ становить $-2,22$. Коефіцієнт $2,22$ ми множили на кожне значення, отримане на установці з вольфрамовими електродами, щоб отримані нові дані можна було зіставляти з іншими.

Коефіцієнт термоелектричного потенціалу (α , мкВ/град) визначали, відносячи різницю потенціалів між термічно збудженими і незбудженими ділянками досліджуваного мінералу-напівпровідника (ΔU , мкВ) до різниці температури між робочими поверхнями гарячого й холодного електродів (100°C). Значення коефіцієнта термоелектричного потенціалу α досліджуваного мінералу наносили на відповідні графіки. Інтервали групування значень термо-е.р.с. вибирали відповідно до відомої емпіричної формули Стерджесса (1):

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

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

З'ясовано, що халькопірит у породах трапляється в різних формах: вкраплення в цементі порід, прожилки в породах, прожилки в нерудних мінералах, псевдоморфози по флорі [4]. На наш погляд, важливо вивчити належність халькопіриту до одного чи кількох джерел міді. Це можна зробити на підставі детального дослідження вмісту елементів-домішок міді та фізичних характеристик цього мінералу.

Халькопірит у вигляді вкраплень у цементі порід. У вкрапленому халькопіриті серед елементів домішок міді виявлено Ag. Унаслідок мікрозондових досліджень з'ясовано, що кристалохімічна формула вкрапленого халькопіриту – $\text{Cu}_1\text{Ag}_{0,001}\text{Fe}_{0,997}\text{Co}_{0,001}\text{S}_2$.

Вивчено термоелектричні властивості мікроагрегатів зерна халькопіриту розміром 0,5 мм за видовженням. У ході досліджень проведено 30 замірів і з'ясовано, що зерно халькопіриту має електронну провідність. У халькопіриті значення термо-е.р.с. змінюються в межах від –24 до –134 мкВ/град і утворюють бімодальну криву. (табл. 1, рис. 1), $\alpha_{\text{сер}}$ становить –81,1 мкВ/град. Якщо виміряні значення термо-е.р.с. помножити на коефіцієнт 2,22, то вони змінюватимуться в межах від –53,2 до –297,5 мкВ/град і $\alpha_{\text{сер}}$ тоді становитиме –183,9 мкВ/град.

Халькопірит у формі прожилків у породах. У прожилковому халькопіриті серед елементів-домішок міді теж виявлено Ag. Зазначимо, що кристалохімічна формула прожиткового халькопіриту $\text{Cu}_{0,999}\text{Ag}_{0,001}\text{Fe}_{0,999}\text{Co}_{0,00043}\text{S}_{20}$.

Для зерна халькопіриту розміром 0,5 мм за видовженням характерна електронна провідність. Значення термо-е.р.с. зерна є в межах від –23 до –86 мкВ/град (табл. 2), утворюючи на графіку бімодальну криву; $\alpha_{\text{сер}}$ становить –56,07 мкВ/град. Якщо отримані дані помножити на коефіцієнт 2,22, то значення змінюватимуться в межах від –51,06 до –190,9 мкВ/град і $\alpha_{\text{сер}}$ тоді становитиме –121,85 (рис. 2).

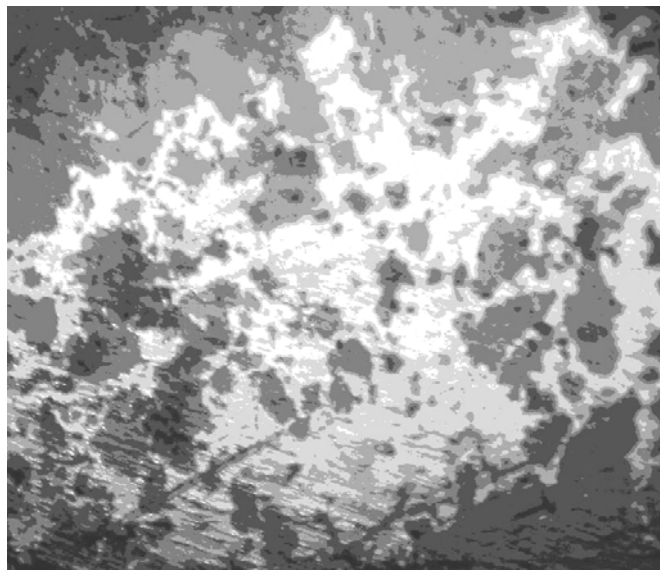
Халькопірит із псевдоморфоз по палеофлорі. У халькопіриті цього морфологічного типу кристалохімічна формула така: $\text{Cu}_1\text{Fe}_{0,996}\text{Co}_{0,004}\text{S}_2$.

Таблиця 1

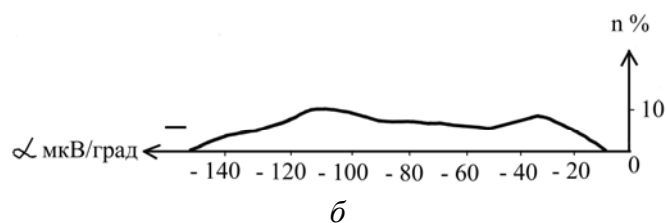
Значення термо-е.р.с. внутрішньої ділянки халькопіриту у вигляді вкраплень, район р. Прут, мкВ/град

Номер за порядком	Значення термо-е.р.с.	Номер за порядком	Значення термо-е.р.с.
1	–87	16	–95
2	–97	17	–92
3	–75	18	–42
4	–85	19	–87
5	–98	20	–75
6	–86	21	–107
7	–95	22	–52
8	–54	23	–107
9	–24	24	–63
10	–92	25	–54
11	–52	26	–134
12	–84	27	–78
13	–101	28	–63
14	–50	29	–85
15	–112	30	–37

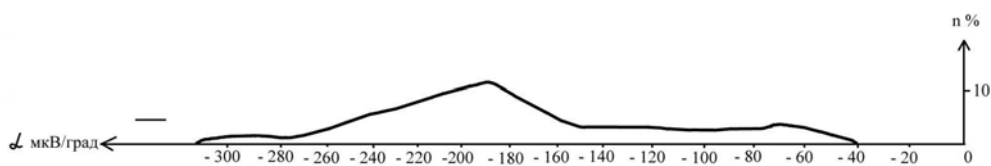
Для зерна халькопіриту розміром 0,7 мм за видовженням, виявленого у пісковіку в районі р. Рибник, характерна електронна провідність. Значення термо-е.р.с. зерна розташовані в межах від -123 до -364 мкВ/град (табл. 3), утворивши на графіку бімодальну криву (рис. 3).



a

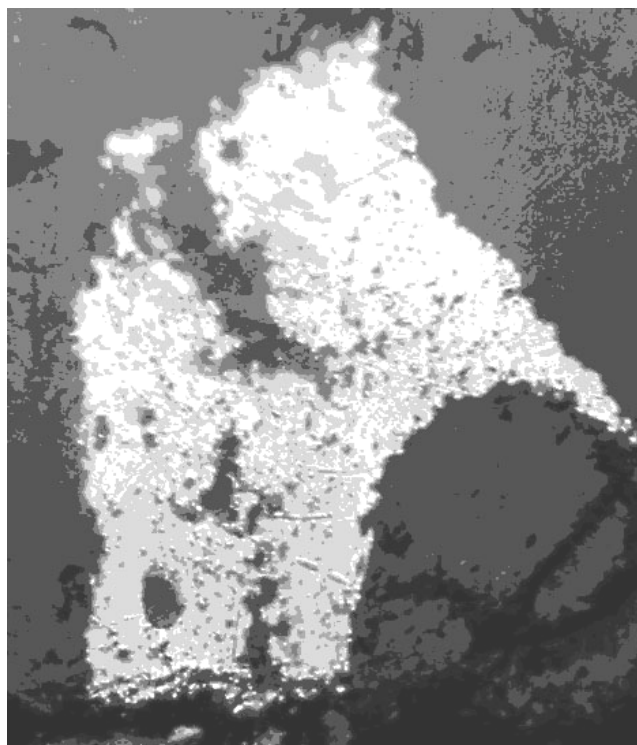


б

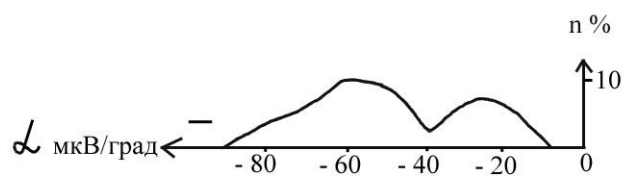


в

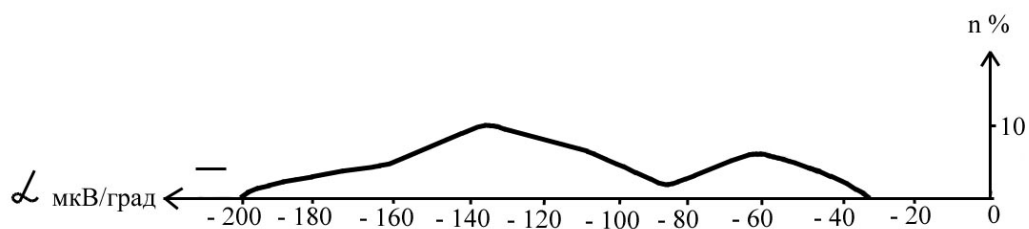
Рис. 1. Морфологія зерен халькопіриту (*a*), $\times 200$, нік. \times ; варіаційні криві значень розподілу термо-е.р.с. халькопіриту у разі проведеного дослідження вольфрамовими електродами (*б*); варіаційні криві значень розподілу термо-е.р.с. халькопіриту (*в*), помножені на коефіцієнт 2,22 у разі проведеного дослідження з мідними електродами.



a



б



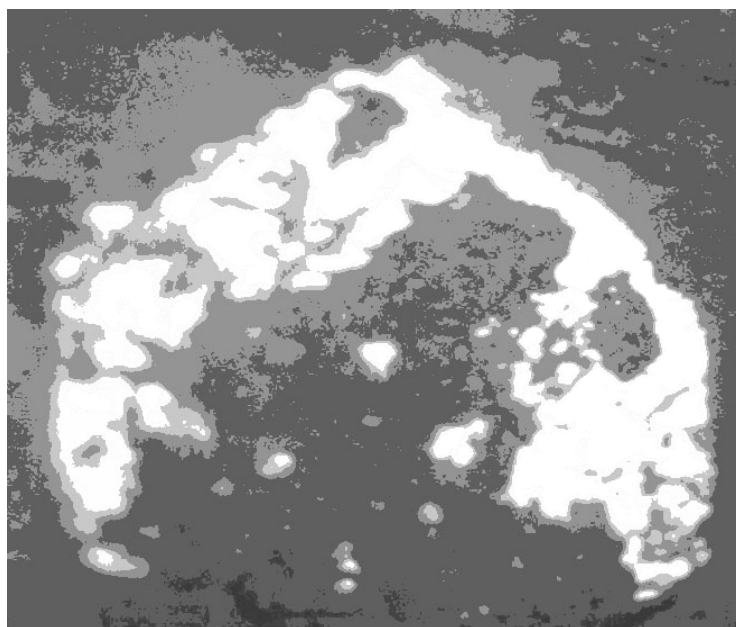
в

Рис. 2. Морфологія зерен халькопіриту (*a*), $\times 200$, нік. \times ; варіаційні криві значень розподілу термо-е.р.с. халькопіриту у разі проведеного дослідження вольфрамовими електродами (*б*); варіаційні криві значень розподілу термо-е.р.с. халькопіриту (*в*), помножені на коефіцієнт 2,22 у разі проведеного дослідження мідними електродами.

Таблиця 2

Значення термо-е.р.с. внутрішньої ділянки халькопіриту з прожилків, район р. Женець, мкВ/град

Номер за порядком	Значення термо-е.р.с.	Номер за порядком	Значення термо-е.р.с.
1	-64	16	-86
2	-66	17	-72
3	-61	18	-46
4	-62	19	-75
5	-58	20	-72
6	-57	21	-29
7	-59	22	-55
8	-56	23	-36
9	-59	24	-52
10	-74	25	-58
11	-64	26	-62
12	-79	27	-29
13	-154	28	-54
14	-46	29	-23
15	-53	30	-28



a

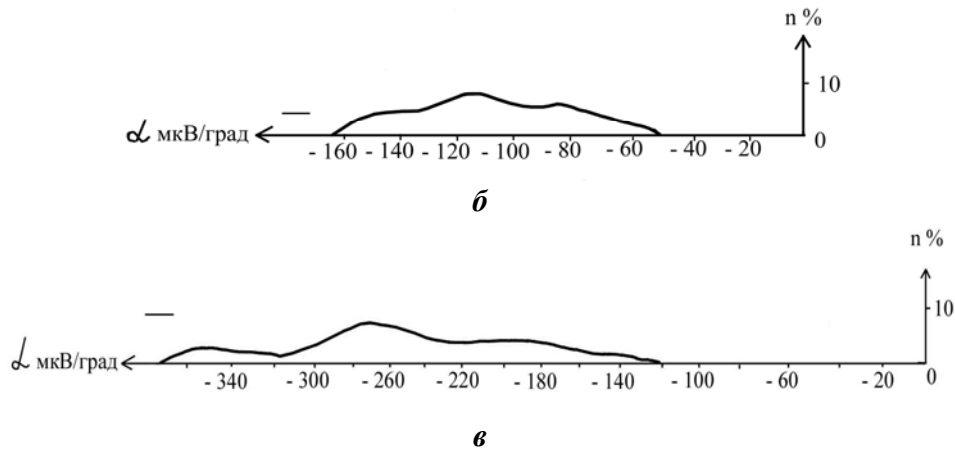


Рис. 3. Морфологія зерен халькопіриту (а), $\times 200$, мік. \times ; варіаційні криві значень розподілу термо-е.р.с. халькопіриту у разі проведеного дослідження вольфрамовими електродами (б); варіаційні криві значень розподілу термо-е.р.с. халькопіриту (в), помножені на коефіцієнт 2,22 у разі проведеного дослідження мідними електродами.

Таблиця 3

Значення термо е.р.с. внутрішньої ділянки халькопіриту, район р. Рибник, (мкВ/град)

Номер за порядком	Значення термо-е.р.с.	Номер за порядком	Значення термо-е.р.с.
1	-152	13	-118
2	-115	14	-153
3	-124	15	-119
4	-153	16	-94
5	-113	17	-97
6	-75	18	-89
7	-123	19	-78
8	-106	20	-102
9	-126	21	-87
10	-60	22	-118
11	-87	23	-100
12	-114	24	-160

Отже, проведені дослідження різних форм виділення халькопіриту у відкладах яремчанського горизонту дають підставу стверджувати, що представлений халькопірит може походити з єдиного джерела. Крім того, аналіз результатів досліджень свідчить, що генеральна вибірка значень термо-е.р.с. усіх досліджених зерен є двомодальною і має винятково електронну провідність. Тому ймовірнішим може бути припущення щодо нестабільних флюїдодинамічних умов у середовищі мінералоутворення, які призвели до

формування в межах одного шару осадових порід зерен халькопіриту, що кристалізувалися у міжзернових порожнинах породи, проте мають у своєму складі різні співвідношення елементів-домішок та відрізняються за термоелектричними показниками.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Досін Г.Д. Мідна мінералізація в еоценових відкладах Українських Карпат / Г.Д. Досін // Геол. журн. – 1965. – № 25. – Вип. 2. – 120 с.
2. Костюк О. Про формування сульфідів у мідистих відкладах Скибових Карпат / О. Костюк // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2004. – Вип. 18. – С. 154–164.
3. Руководство и таблицы для расчета формул минералов / А.Г. Булах. – М. : Недра, 1967. – 143 с.
4. Хмелевский В.А. О медной минерализации в яремчанском горизонте нижнего палеоцена Оровской скибы / В.А. Хмелевский, И.П. Мудрык, М.Д. Петруняк // Минералогия осадочных образований. – 1975. – Вып. 2. – С. 116–119.
5. Шумлянський В.А. Основные геолого-промышленные типы медных месторождений Украины / В.А. Шумлянський, Д.С. Гурский, Н.В. Жикаляк // Мідь Волині. – 2002. С. 93–111.

Стаття: надійшла до редакції 19.06.2012

доопрацьована 06.10.2012

прийнята до друку 10.10.2012

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF CHALCOPYRITE OF DEPOSITS OF YAREMCHANSKY HORIZONS (SCUBOVA ZONE OF UKRAINIAN CARPATHIANS)

O. Kostyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
geological faculty, department of petrography,
Hrushevsky Street, 4, 79005, Lviv, Ukraine,
e-mail: kostol@email.ua*

Morphological properties of chalcopyrite from the rocks of Scubova zone of Ukrainian Carpathians were investigated. Thermoelectric properties and chemical composition of chalcopyrite were investigated too.

Key words: thermo-emf., chalcopyrite, sulfides, siltstones.

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОПИРИТА
ОТЛОЖЕНИЙ ЯРЕМЧАНСКОГО ГОРИЗОНТА
(СКИБОВАЯ ЗОНА УКРАИНСКИХ КАРПАТ)**

А. Костюк

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
геологический факультет, кафедра петрографии,
улица Грушевского, 4, 79005, Львов, Украина,
e-mail: kostol@email.ua*

Описано морфологические особенности халькопирита из осадочных пород Скибовой зоны Украинских Карпат. Исследовано термоэлектрические свойства и химический состав халькопирита.

Ключевые слова: термо-э.д.с., халькопирит, сульфиды, алевролиты.