

УДК 549.768.1(477)

**ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАЛЕНІТУ
ПОЛЯНСЬКОГО РУДОПРОЯВУ
(РАХІВЩИНА, ЗАКАРПАТТЯ)**

В. Школка, Л. Гопко, І. Попівняк

*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Досліджено мінералого-фізичні властивості галеніту рудопрояву Полянський. Доведено існування двох зароджень однієї генерації галеніту, які різняться за текстурно-структурними особливостями, морфометричними характеристиками та значеннями термо-е.р.с.

Ключові слова: галеніт, термоелектропровідність, генерація, поліметалеве зруденіння, Закарпаття.

Полянський рудопрояв розташований за 0,5 км на північний схід від с. Кобилицька Поляна (Рахівський район, Закарпаття). За результатами аналітичних досліджень наших попередників, у рудах Полянського рудопрояву виявлено порівняно високий вміст свинцю і цинку: Pb – до 14,32 %, Zn – до 4,87 % [1].

З'ясовано, що ділянка Полянського рудопрояву приурочена до останця Діловецького покриву, складеного кварц-хлорит-серицитовими сланцями і кварцито-сланцями верхньоділовецької підсвіти [2]. Просторове розміщення ділянки в приконтатковій зоні з флішем біля фронтальної частини Мармароського покриву визначило її складну внутрішню будову з домінуванням структур, похідних від субгоризонтальних переміщень, які ускладнені субвертикальними тектонічними розломами. Ділянка Полянського рудопрояву тягнє до вузла перетину субширотного Полянського розлому із Шопурською зоною розломів північно-східного простягання [1].

Поліметалеве зруденіння Полянського рудопрояву пов'язане з зонами насувів. Воно локалізоване серед сильно перем'ятих серицит-хлоритових і хлорит-кварцових сланців та кварцитів, насунутих на чорний фліш рахівської світи. В насунених породах верхньоділовецької підсвіти виявлено вторинні зміни, зокрема, окварцювання, серицитизацію, піритизацію. Рудна мінералізація, зазвичай, пов'язана з кварц-баритовими і кварц-барит-карбонатними жилами, гніздами і прожилковими зонами, приуроченими до поздовжніх і січних розривних порушень у метаморфічних породах фундаменту. Рудні тіла у вигляді гніздових, лінзо- і жилоподібних покладів чи окремих брил утворилися вздовж ослаблених ділянок дроблення між метасланцями і пісковиками.

Мінералого-генетичні особливості полянських руд. Рудні тіла Полянського рудопрояву представлені, зазвичай, кварц-баритовими з сульфідами (за провідної ролі бариту) або сульфідно-баритовими жилами, потужність яких сягає понад 1 м.

Головними рудними мінералами є сфалерит і галеніт (переважає) [3]. Зрідка трапляються прустит і пірит. Жильні мінерали представлені кварцом, баритом і кальцитом (табл. 1). У складі руд підвищений вміст срібла. Текстура руд прожилково-вкраплена, смугаста; структура середньо- та дрібнозерниста (рис. 1).

Таблиця 1

Мінеральний склад поліметалевого зруденіння Полянського рудопрояву [1, 3–5]

Мінерали	Гіпогенні		Гіпергенні	Компоненти руд кварц-поліметалевої формації [5]
	рудні	нерудні		
Головні	Галеніт Сфалерит Пірит Халькопірит Срібло	Кварц Барит Кальцит Серицит	Гематит Гетит Лімоніт	Pb, Zn, Cu, Ag
Другорядні	Марказит Арсенопірит Прустит Піраргірит	Сидерит Анкерит	Гідрогетит Туріт Аргентит	Cd, Fe, As, Sb, Bi
Окремі знахідки	Магнетит Піротин	Доломіт	Церусит Англезит Малахіт	Au, Te, W

Щодо генезису, то наші попередники не дійшли єдиного висновку про фізико-хімічні умови мінералоутворення Полянського рудопрояву. Водночас уявлення про його полігенну природу та багатостадійність процесів гідротермального мінералоутворення домінують. Попередники вважали, що процеси мінералоутворення супроводжувалися тектонічними рухами та ритмічно-поступовим зниженням температури, і зазначали про певний вплив метаморфічних процесів на формування поліметалевого зруденіння цього рудопрояву.

Ми вивчали структурно-текстурні й морфометричні особливості та термоелектричні властивості галеніту з жил, прожилків і вмісних порід рудопрояву.

Зокрема, морфометричні дослідження галеніту виконано методами візуальної мікроскопії. Взірці поліметалевої руди детально вивчено під бінокляром та в аншліфах. У кварц-сульфідних жилах і прожилках галеніт перебуває в тісній асоціації зі сфалеритом, піритом та халькопіритом. Зазвичай, ці мінерали утворюють невеликі (до 5–6 мм) гнізда, дрібні вкраплення й тонкі прожилки різної протяжності (у межах від 1–2 до 6 мм). Окремі агреговані виділення галеніту сягають 2,5 см (рис. 2).

Детально досліджено галеніт, який представлений дрібно-середньозернистими різновидами. Цей мінерал утворює окремі прожилки чи вкраплення у сланцях і кварці. Розмір кристалів дрібнозернистих різновидів не перевищує 0,1–0,2 мм, середньозернистих – до 0,5–2,0 мм. Окремі кристали трапляються зрідка, це, головню, землистоподібні скупчення галенітової маси, водночас середньозернисті кристали мають добре виражений металевий блиск. В окремих взірцях прожилки галеніту разом з іншими рудними мінералами цементують подрібнений ранній білий кварц, формуючи своєрідну “рудну брекчію” (рис. 3).



Рис. 1. Прожилково-вкраплені виділення дрібнозернистого галеніту й піриту. $\times 2,5$.



Рис. 2. Прожилково-вкраплені виділення середньозернистого галеніту. $\times 2,5$.



Рис. 3. Брекційовані кварцові виділення, зцементовані піритом і галенітом.

Загалом за морфометричними характеристиками виділено два зародження однієї генерації галеніту. Дрібнозернистий (галеніт-а) – це скупчення агрегованих дрібних кристаликів, він поширений на периферійних ділянках окремих прожилків, наростає на кварц чи формує дрібні розсіяні вкраплення в кварці та вмінних породах. Середньозернистий (галеніт-б) представлений порівняно більшими кристалами з гладкими блискучими гранями і переважно трапляється у внутрішніх ділянках галенітових прожилків чи формує середньозернисті вкраплені виділення у вмінних породах. На відміну від золото-поліметалевої мінералізації рудопрояву Камінь-Кльовка [6], де поширений середньо- та крупнозернистий галеніт, на Полянському рудопрояві переважає дрібно-середньозернистий.

Методика досліджень. Термоелектричні властивості галеніту з'ясовано методом визначення термо-е.р.с. на установці, змонтованій у лабораторії прикладної термобарогеохімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Головний вимірювальний прилад – мікрвольтметр В7-21. Для термічного збудження певних ділянок поверхні досліджуваних взірців використано гарячий та холодний електроди-голки. Напругу, яку подавали на гарячий електрод, стабілізували за допомогою блока живлення ВИП-10. Точність і стабільність вимірювань контролювали періодичним вимірюванням термо-е.р.с. еталона (константанова пластинка, виготовлена з мідь-константанової термопари) та підтриманням сталого

значення різниці між робочими поверхнями гарячого і холодного електродів (100°C) за допомогою потенціометричного контролю. Отже, можливу систематичну похибку під час вимірювання термо-е.р.с. мінімізували. Виміряну різницю потенціалів між збудженими і незбудженими ділянками досліджуваного мінералу-напівпровідника ділили на різницю температури між робочими поверхнями гарячого та холодного електродів (тобто зводили до 1°C) і так отримали значення коефіцієнта термоелектричного потенціалу α досліджуваного мінералу (мікрвольтів на градус). Значення α 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 (РВ); n – кількість вимірювань.

За кожним вимірюванням окремих зерен чи агрегованих виділень галеніту виконано 50 замірів, усього – понад 3 600 вимірювань.

Результати дослідження термо-е.р.с. галеніту. Значення термо-е.р.с. галеніту коливаються у межах від –100 до –580 мкВ/град, що свідчить про його винятково електронний тип термоелектропровідності. Розмах вибірок значень термо-е.р.с. усіх заміряних зерен галеніту змінюється від 170 до 420 мкВ/град, а середні значення коливаються від –178,0 до –464,6 мкВ/град (табл. 2).

Таблиця 2

Значення коефіцієнта термоелектричного потенціалу α галеніту

Номер взірця та заміряного зерна або кристала	Термоелектричні характеристики, мкВ/град			
	α_{\max}	α_{\min}	$\alpha_{\text{сєр}}$	Розмах вибірки
1	2	3	4	5
Св. (а)-1-1	-470	-160	-327,2	310
Св. (а)-1-2	-450	-120	-307,6	330
Св. (а)-1-3	-520	-110	-319,0	410
Св. (а)-2-1	-540	-200	-397,4	340
Св. (а)-2-2	-550	-130	-411,0	420
Св. (а)-2-3	-540	-140	-419,2	400
Св. (а)-2-4	-480	-130	-294,2	350
Св. (а)-3-1	-450	-150	-314,0	300
Св. (а)-3-2	-490	-100	-280,2	390
Св. (а)-3-3	-460	-120	-352,6	340
Св. (а)-3-4	-530	-160	-375,4	370
Св. (а)-4-1	-510	-140	-317,6	370
Св. (а)-4-2	-500	-130	-373,2	370
Св. (а)-5	-450	-100	-282,6	350
Св. (а)-6	-270	-100	-178,0	170
КП-5/2(а)-1	-310	-100	-178,0	210
КП-5/2(а)-2-1	-460	-110	-284,8	350
КП-5/2(а)-2-2	-500	-140	-347,0	360

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5
КП-5/2(а)-2-3	-480	-220	-356,2	260
КП-5/2(а)-2-4	-500	-150	-390,0	350

КП-5/2(а)-3-1	-540	-260	-388,6	280
КП-5/2(а)-3-2	-580	-200	-464,6	380
КП-5/2(а)-3-3	-480	-100	-261,8	380
КП-5/2(а)-4	-400	-120	-237,4	280
КП-5/2(а)-5	-380	-100	-206,4	280
КП-5/12	-470	-160	-327,8	310
КП-5/17-1	-400	-100	-234,2	300
КП-5/17-2	-430	-110	-243,2	320
КП-5/17-3	-410	-100	-236,6	310
КП-5/17-4	-360	-100	-241,0	260
КП-5/17-5	-490	-110	-307,8	380
КП-5/2(б)-1	-540	-240	-423,2	300
КП-5/2(б)-2	-450	-100	-261,2	350
КП-5/2(б)-3	-490	-180	-324,2	310
КП-5/2(б)-4	-430	-100	-244,2	330
КП-5/2(б)-5	-420	-100	-227,8	320
КП-5/2(б)-6	-490	-140	-297,2	350
КП-5/2(б)-7	-460	-230	-365,2	230
КП-5/2(б)-8	-400	-100	-215,0	300
КП-5/2(б)-9	-450	-110	-241,2	340
КП-5/2(б)-10	-410	-120	-263,2	290
КП-5/2(б)-11	-490	-140	-344,6	350
КП-5/2(б)-12	-340	-100	-231,2	240
КП-5/2(б)-13	-490	-180	-345,0	310
КП-5/2(б)-14	-440	-180	-316,2	260
Св. (б)-1	-440	-130	-271,2	310
Св. (б)-2	-350	-120	-247,4	230
Св. (б)-3	-380	-110	-232,2	270
Св. (б)-4	-410	-120	-278,8	290
Св. (б)-5	-370	-140	-278,8	230
Св. (б)-6	-450	-160	-322,0	290
Св. (б)-7	-490	-180	-316,0	310
Св. (б)-8	-400	-100	-245,2	300
КП-5/3-1	-500	-120	-358,2	380
КП-5/3-2	-500	-130	-337,6	370
КП-5/3-3	-450	-100	-281,2	350
КП-5/3-4	-540	-230	-414,8	310
Св. (в)-1	-480	-120	-368,2	360
Св. (в)-2	-520	-320	-428,8	200
Св. (в)-3	-440	-130	-300,4	310
Св. (в)-4	-400	-110	-264,2	290
КП-5/2(в)-1	-480	-180	-354,4	300
КП-5/2(в)-2	-470	-110	-330,4	360
КП-5/2(в)-3	-390	-100	-197,4	290
КП-5/2(в)-4	-380	-110	-228,8	270
КП-5/2(в)-5	-440	-220	-351,2	220

Закінчення табл. 2

1	2	3	4	5
КП-5/2(в)-6	-340	-100	-195,8	240
КП-5/17-6	-360	-100	-233,0	260
КП-5/23	-560	-270	-393,8	290

Св. (г)-1	-570	-250	-438,8	320
Св. (г)-2	-580	-240	-430,6	340
Св. (г)-3	-450	-120	-292,0	330

Результати вивчення термоелектричних властивостей галеніту свідчать, що генеральна вибірка значень термо-е.р.с., варіаційні криві накопичення розмаху вибірок та середніх значень термо-е.р.с. галеніту Полянського рудопрояву є одномодальними (рис. 4–6), водночас вони підтверджують, що досліджувані різновиди галеніту (*a*, *б*) загалом можна зачислити до однієї генерації. Однак простежуються певні незначні перегини (ексцеси) варіаційної кривої генеральної вибірки значень термо-е.р.с та кривої розподілу середніх значень термо-е.р.с. галеніту (див. рис. 4, 6).

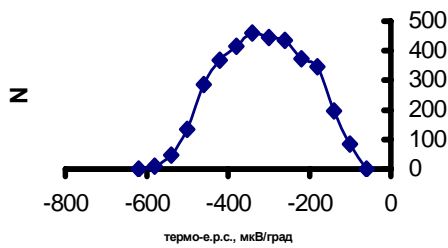


Рис. 4. Генеральна вибірка значень термо-е.р.с. галеніту.

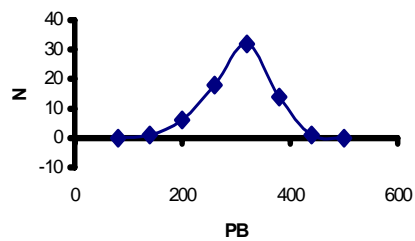
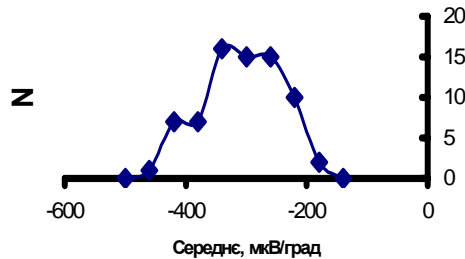


Рис. 5. Варіаційна крива накопичення розмаху вибірок значень термо-е.р.с. галеніту.

Рис. 6. Варіаційна крива накопичення середніх значень термо-е.р.с. галеніту.



Спеціальні вимірювання термо-е.р.с. дрібно- та середньозернистого галеніту, виокремлених за морфометричними ознаками [7,8], доводять, що ці різновиди мінералу дещо відрізняються за значеннями розмаху вибірок та помітно різняться за середніми значеннями термо-е.р.с. Зокрема, для дрібнозернистого галеніту-*a* $\alpha_{\text{сеп}}$ становить -252 мкВ/град, а середній розмах вибірок – 300 мкВ/град, тоді як для середньозернистого галеніту-*б* $\alpha_{\text{сеп}} = -367$ мкВ/град за середнього розмаху вибірок 330 мкВ/град. За термоелектричними властивостями умовну межу між двома зародженнями галеніту можна провести у діапазоні значень термо-е.р.с., близьких до 300 мкВ/град.

Відомо, що діаграми РВ– $\alpha_{\text{сеп}}$ фігуративно можуть засвідчувати функціональний зв'язок середніх значень $\alpha_{\text{сеп}}$ (отриманих за статистично надійними вибірками значень термо-е.р.с. діркової чи електронної провідності) з розмахами вибірок цих

значень. Вони дають змогу відобразити особливості термоелектричних властивостей різних генерацій чи зароджень мінералу та опосередковано (за термо-е.р.с.-вектором чи трендовою лінією) оцінити тенденції зміни їхніх властивостей, набутих у процесі формування. Ми використали цю діаграму для з'ясування різниці термоелектропровідних властивостей середньо- та дрібнозернистого галеніту Полянського рудопрояву (рис. 7, 8).

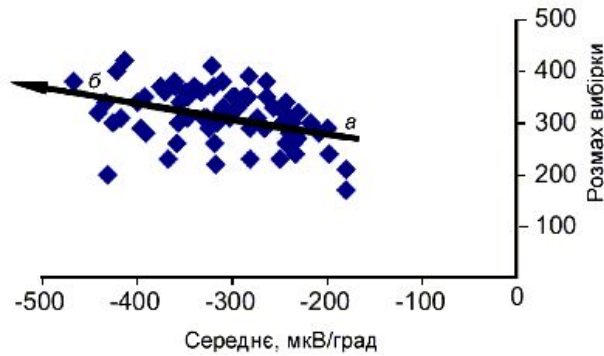


Рис. 7. Трендова лінія зміни значень термо-е.р.с. галеніту в координатах $\alpha_{\text{сеп}}\text{-РВ}$.

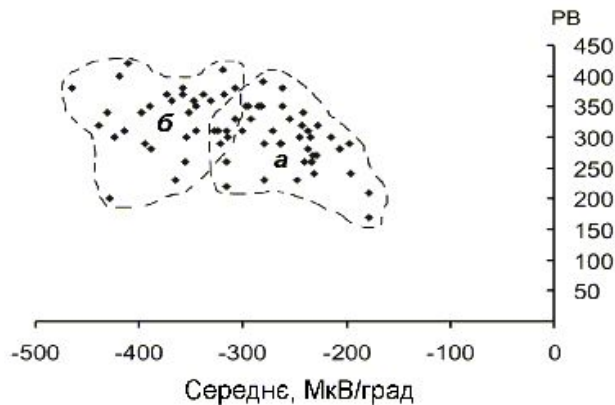


Рис. 8. Термоелектричні властивості двох зароджень дрібно- (поле *а*) та середньозернистого (поле *б*) галеніту в координатах $\alpha_{\text{сеп}}\text{-РВ}$.

Як зазначено вище, дрібнозернистий галеніт Полянського рудопрояву кристалізувався переважно у призальбандових ділянках жил і прожилків, а середньокристалічний – у центральних. За діаграмою це припущення підтверджене, адже у напрямі від периферійних ділянок жил і прожилків до центральних їхніх ділянок термоелектричні властивості галеніту змінюються від низьких значень електронної провідності (*а*) до вищих (*б*) за порівняно незначних змін розмаху вибірок, тобто на діаграмі простежуємо помітні кількісні зміни лише середніх значень термо-е.р.с. галеніту в цьому напрямі (див. рис. 7). Така закономірність може свідчити про генетичну єдність дрібно- та середньозернистого галеніту, адже всі досліджені зерна галеніту мають електронну провідність, а фігуративні точки значень термо-е.р.с. цього мі-

нералу потрапляють у єдине поле діаграми в координатах середнє значення термо-е.р.с.–розмах вибірки.

Спеціалізований підхід щодо виокремлення двох різновидів галеніту за морфометричними даними дав змогу з'ясувати, що ці два різновиди галеніту – дрібнозернистий (див. рис. 8; виокремлене на діаграмі поле *a*) та середньозернистий (поле *b*) – помітно різняться за термоелектричними властивостями, насамперед за середніми значеннями термо-е.р.с. ($\alpha_{\text{сер}}$ становить -367 мкВ/град для середньозернистого галеніту і -252 мкВ/град для дрібнозернистого). Середні значення розмаху вибірок для двох різновидів галеніту досить близькі (300 мкВ/град для дрібнозернистого та 330 мкВ/град для середньозернистого). Такі дані можуть свідчити, що виокремлення двох різновидів галеніту за морфометричними ознаками не є випадковим і має певну генетичну основу, тобто ці різновиди можуть бути різновіковими зародженнями однієї генерації мінералу (раніший дрібнозернистий галеніт (*a*) поширений у призальбандових ділянках, а пізніший середньозернистий галеніт (*b*) – у центральних ділянках жил і прожилків). Ймовірно, що їхнє відкладання відбувалося в умовах поступового розкривання тріщинних систем.

Отримані дані можуть свідчити про порівняно стабільні умови формування кристалів галеніту з незначними коливаннями якісного складу мінералоутворювальних флюїдів, що привели до формування в межах Полянського рудопрояву двох зароджень однієї генерації галеніту.

Отже, значення термо-е.р.с. галеніту рудопрояву Полянський коливаються у межах від -100 до -580 мкВ/град, що свідчить про його винятково електронний тип термоелектропровідності. Середнє значення термо-е.р.с. змінюється від $-178,0$ до $-464,6$ мкВ/град, а розмах вибірок значень термо-е.р.с. усіх заміряних зерен галеніту – від 170 до 420 мкВ/град.

На підставі морфометричних характеристик і термоелектричних властивостей галеніту можна вважати, що в межах Полянського рудопрояву поширені два зародження однієї генерації галеніту: дрібнозернистий галеніт (*a*) та середньозернистий галеніт (*b*), які мають винятково електронний тип термоелектропровідності та майже не відрізняються за розмахом вибірок значень термо-е.р.с. (300 та 330 мкВ/град, відповідно), проте помітно різняться за середнім значенням коефіцієнта термоелектричного потенціалу α (-252 та -367 мкВ/град, відповідно).

Галеніт Полянського рудопрояву за термоелектричними властивостями частково схожий на галеніт рудопрояву Камінь-Кльовка Рахівського рудного району, де також виявлено дво-modalний розподіл середніх значень термо-е.р.с. та одно-modalний – для розмаху вибірок [6].

1. Волошин А.А., Ковалев Ю.В., Мацкив Б.В. и др. Геологическое строение и полезные ископаемые бассейна верхнего течения р. Тисы: Отчет о результатах геолого-съёмочных работ масштаба 1:50 000, 1971. Фонды ЗГРЭ.
2. Бойко А.К. Доверхнепалеозойський комплекс северо-западного окончання Мармарошского массива (Восточные Карпаты). Львов, 1970.
3. Кульчицкий Я.О., Матковский О.И. Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат: В 2 ч. Львов, 1976.
4. Коптюх Ю.М. Рудные формации полиметаллических месторождений Советских Карпат // Материалы X конгресса Карпато-Балканской геол. ассоциации. Братислава, 1974.

5. Рудные формации Карпато-Балканской области / Гл. ред. Л. Егель. М., 1978.
6. Ціхонь С.І., Попівняк І.В., Гопко Л.М. та ін. Фізико-хімічні умови формування рудопрояву Камінь-Кльовка (Рахівський рудний район, Закарпаття) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. 2004. Вип. 18. С. 247–255.
7. Шафрановский И.И. Лекции по кристалломорфологии. М., 1968.
8. Лазаренко Е.К. Курс минералогии. К., 1970.

**THERMOELECTRIC PROPERTIES OF THE GALENA
FROM THE POLYANS'KYI ORE-MANIFESTATION
(RAKHIV REGION, TRANSCARPATHIANS)**

V. Shkolka, L. Hopyko, I. Popivnyak

*Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskogo St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Mineralogical-physical properties of the galena from Polyans'kyi ore-manifestation were investigated. Existence of two formations of the galena generation that differ by texture-structural peculiarities as well as morphometric character and thermoelectric force was determined.

Key words: galena, thermoelectric conductivity, generation, polymetallic mineralization, Transcarpathians.

Стаття надійшла до редколегії 16.10.2006

Прийнята до друку 01.11.2006