

УДК 549

Л.І. Шипекова, А.А. Ясинська  
Львів. Державний університет ім. Івана Франка

**СУЛЬФІДНА МІНЕРАЛІЗАЦІЯ ПЕЗИНСЬКОГО І ЧАСТЯНСЬКОГО  
ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ РОДОВИЩ МАЛИХ КАРПАТ  
ТА ПИТАННЯ ЕКОЛОГІЇ,  
ПОВ'ЯЗАНІ З ВИДОБУТКОМ І РОЗРОБКОЮ РУД**

Малі Карпати – це регіон, який має найбільше значення з точки зору знаходження корисних копалин у Словацькій республіці. Ми провели мінералого-геохімічні дослідження Пезинського антимонітового та Частьянського поліметалічного родовищ Малих Карпат. Антимонітове родовище розташоване під Коларською височиною в продуктивній зоні Пезинок-Коларська височина; поліметалічне родовище – на схилі Прудкего горба на відстані 10 км на південний схід від антимонітового родовища. Матеріалом для дослідження слугували зразки мінералів і руд, зібрані студенткою геологічного факультету Львівського університету Шипековою Любомірою (Словакія) під час проходження виробничої практики на вказаних родовищах.

**Пезинське антимонітове родовище.** Дослідження зразків з антимонітового родовища дало змогу встановити такі мінерали: антимоніт (стибніт), пірит, піротин, халькопірит, гудмундит, кварц, карбонати.

**Антимоніт** – найпоширеніший мінерал, представлений двома морфологічними відмінами агрегатів: мономінеральним друзоподібним у кварцовій жилі та прожилкоподібним тонкозернистим у графітоїді.

Кристаломорфологічним (візуальним і гоніометричним) вивченням друзоподібного антимоніту встановлено, що обрис кристалів голчастий по [001], без головок. Грані вертикального поясу дуже поштриховані, жолобчасті. Крім пінакоїдів {100} та {010}, присутні ромбічні призми третього роду з загальним символом {hk0}. Серед останніх найчастіше траплялись форми {110}, {210}, {340}. Судячи з літературних даних [7], аналогічна картина спостерігається на кристалах антимоніту з інших родовищ світу (острів Сікоку в Японії, провінція Юньнань у Китаї та ін.).

Спектральним аналізом в антимоніті виявлені лише сліди халькофільних елементів і підвищений вміст миш'яку як ізоморфної домішки.

Мінераграфічним вивченням полірованих шліфів прожилкоподібного дрібнозернистого антимоніту в графітоїді визначено такі мінерали: антимоніт, гудмундит, кварц, доломіт і вуглецева речовина. Текстура гніздоподібно-прожилкова, масивна, успадковано-сланцювата, структура дрібнокристалічнозерниста, гіпідіоморфно- до алотріоморфнозернистої. Антимоніт трапляється в щільних зростаннях з гудмундитом, а також самостійно у вигляді гніздоподібних скупчень у графітоїді або тонких прожилків у доломіті, орієнтованих уздовж тріщин спайності.

Гудмундит, крім зростань з антимонітом, утворює також дрібні гіпідіо-

морфнозернисті виділення в графітоїдній матриці. При цьому в окремих ділянках спостерігається наростання гудмундиту навколо дрібних глобул (0,001-0,01 мм) графітоїду. Можливо, графітоїдна вуглецева речовина була сорбентом заліза і за умови надлишку сурми в порових розчинах сприяла кристалізації самостійної фази гудмундиту.

Вимірювання мікротвердості та побудована варіаційна крива мікротвердості антимоніту відображають анізотропію твердості 1-го роду (полярна [5]). Числа мікротвердості коливаються в межах  $H = 67-170$  кг/мм<sup>2</sup>. Рентгенограма дрібнозернистого антимоніту підтвердила наявність вищевказаних мінералів у тісній асоціації з досліджуваним антимонітом.

Пірит на Пезинському антимонітовому родовищі є досить поширеним мінералом. Вивчалися дві морфологічні відміни піриту: кубоїд, на якому наростає безліч пентагондодекаедричних кристаликів, та дрібнокристалічнозернистий агрегат.

Проведені вимірювання термо-е.р.с. свідчать про те, що пірит першої відміни має електронну провідність (*n*-мінерал), тоді як пірит другої відміни – діркову (*p*-мінерал). За даними декрепітації, обидві відміни піриту мають подібність і відмінність (рис.1, 2).

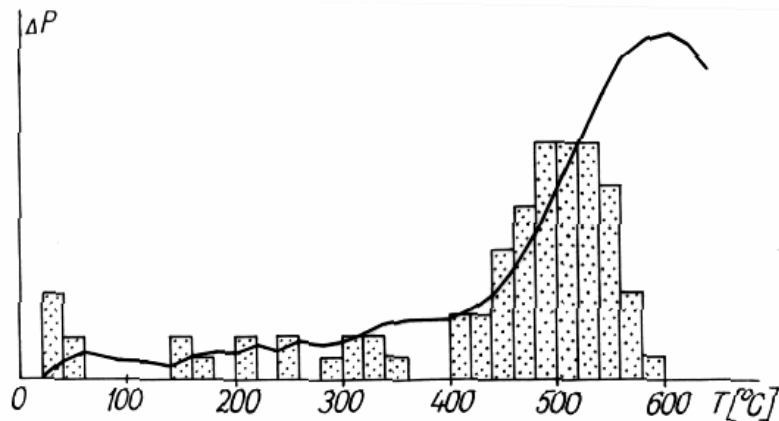


Рис.1. Вакуумна декрептограма піриту-I

Подібність виявляється в наближенні середніх значень найбільш інтенсивних інтервалів вакуумної дегазації та температури розкладу мінералів. Відмінність полягає в тому, що вакуумна дегазація гігроскопічної та плівкової води у другої відміни піриту була інтенсивнішою і продовжувалася триваліший час. Це може бути пов'язане з вищою дисперсністю другої відміни піриту, порівняно з першою. Крім того, в інтервалі температур 245-380°C зафіксовано газовідокремлення з другої відміни піриту, властиве для мінералів, що містять крупні включення. Особливість процесу газовідокремлення в цьому інтервалі полягає в тому, що на тлі загального відносно інтенсивного газовідокремлення спостерігаються різкі зростання та спади тиску, пов'язані з вибухами крупних включень.

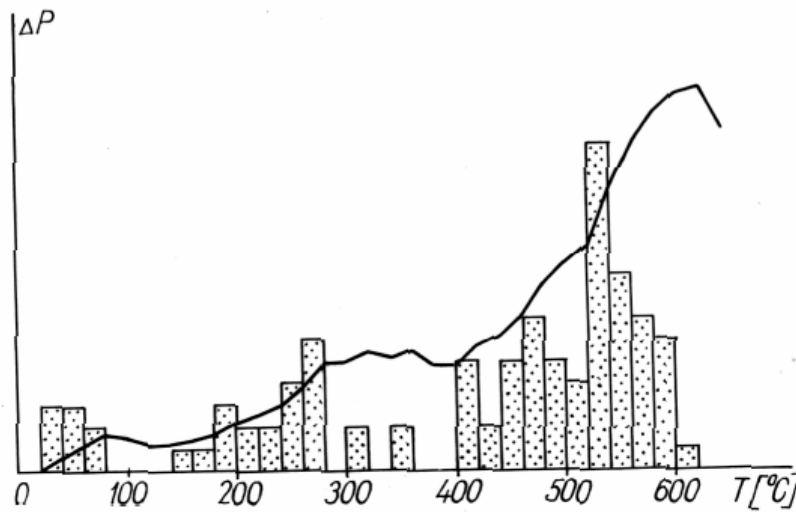


Рис.2. Вакуумна декрептограма піриту-II

На жаль, одержані результати не дають переконливої інформації про послідовність кристалізації цих двох генерацій піриту. Однак, враховуючи їхні термоелектричні властивості і те, що область розкладу другої відміни піриту характеризується високими флуктуаціями тиску, ми висловлюємо припущення, що перша морфологічна відміна, кубоїд, є більш ранньою відносно другої. Послідовність кристалізації цих генерацій піриту переконливіше може бути інтерпретована на підставі даних термо-е.р.с. На багатьох ендегенних родовищах виділення піриту від нижніх горизонтів до верхніх та від ранніх його генерацій до пізніх характеризується відповідною мінливістю термо-е.р.с. від високих значень  $n$ -провідності до низьких та від низьких значень  $n$ -провідності до змішаної  $n$ - $p$  провідності, а потім до низьких та високих значень  $p$ -провідності [10]. Враховуючи це, можна сказати, що перша відміна піриту є ранньою генерацією, а друга – більш пізньою.

**Піротин.** Досліджений нами зразок піротину в амфіболіті макроскопічно представлений розгалуженими прожилкоподібними та гніздоподібними щільними дрібнозернистими виділеннями. В полірованих шліфах визначено такий мінеральний склад породи: піротин, дисульфід пірит-марказитового складу, пірит, халькопірит, сфалерит. Текстура руди гніздоподібно-прожилкова, структура гіпідіоморфнозерниста. Дуже рідко спостерігаються чисті, незмінені зерна піротину (внаслідок його дисульфідизації). Залишаються лише псевдоморфози по піротину, представлені дисульфідом з реліктами первинного мінералу. В області атмосферного вивітрювання із сульфідів заліза піротин найлегше піддається розкладанню. Інколи можна спостерігати, як уздовж тріщинок спайності й інших тріщинок по піротину виникає сірувато-білий сильно анізотропний мінерал (“проміжний продукт”) [11], який знаходиться з ним у своєрідному орієнтованому зростанні (рис. 3). Трапляються утворення дисульфиду заліза у вигляді структур “пташиного

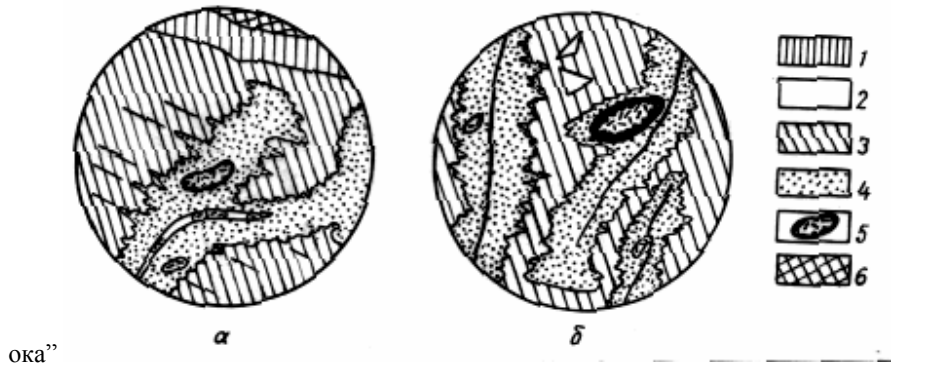


Рис.3. Характер взаємовідношень піротину і продуктів його дисульфідизації (а, б) та лімонітизації (а).

1 – лімоніт; 2 – халькопірит; 3 – піротин; 4 – “проміжний продукт”; 5 – тонкозернистий агрегат “марказит+пірит” у вигляді структур “пташиного ока” (“birds eye”, [11]); 6 – нерудний мінерал.

Схематична зарисовка полірованого шліфа у відбитому світлі під мікроскопом.  
×100.

(рис. 3 а). В окремих зернах піротину паралельно  $\{0001\}$  виникають концентрично-зональні або шнуроподібні дуже тонкозернисті агрегати зі змінною твердістю. Від піротину вони відокремлюються тріщинками. Ці новоутворення звичайно діагностуються як марказит [11], який з часом переходить у дуже дрібнозернистий агрегат марказиту й піриту (див. рис. 3). Відзначається лімонітизація піротину, яка настає після дисульфідизації при подальшому розкладі його та вилугуванні. При цьому виникає своєрідна коміркова псевдоморфоза, яка дає змогу розпізнати успадковану структуру піротину навіть при цілковитому перетворенні його в лімоніт. У псевдоморфозах лімонітові маси мають ритмічну зонально-фестончасту будову. Іноді виявляються успадковані структури “пташиного ока”. Лімоніт також утворює січні прожилки, облямівки та обідки в піротині й тонкозернистому агрегаті марказиту й піриту.

Виміряна мікротвердість і побудована варіаційна крива піротину свідчать про анізотропію твердості II роду (ретикулярна). Значення мікротвердості  $H = 250-290$  кг/мм<sup>2</sup>, що характерно для гексагональної модифікації [13]. Мікротвердість дисульфиду заліза відповідає середнім значенням  $H_{cp} = 330$  кг/мм<sup>2</sup>, тобто вище мікротвердості піротину, але нижче – піриту чи марказиту.

Ми провели вимірювання термо-е.р.с. піротину, піротину з включеннями халькопіриту та піриту. Виявилось, що піротин має діркову провідність, а пірит і халькопірит – електронну.

За даними рентгенометричних досліджень, піротин характеризується фазовою неоднорідністю. Судячи з характеру відбиття при куті  $2\theta = 44^\circ$ , досліджуваний піротин представлений гексагональною модифікацією, прецизійне значення відбиття 102 якої становить 2,0675 Å. Відзначений вплив з боку великих кутів на піку 102 свідчить про наявність незначної кількості моноклінної фази, кількісне

значення якої з урахуванням залежності інтенсивності дифракційних піків від концентрації піротину різних модифікацій (гексагональної та моноклінної) в сумішах оцінюється в 15% [8].

Визначення складу піротину здійснювалося за методом Р.Арнольда [1] з використанням залежності міжплощинної віддалі 102 від вмісту заліза. Піротин містить 44,5 ат.% заліза, тобто формулу піротину можна представити у вигляді  $Fe_{0,95}S$ .

За допомогою діаграми Арнольда [1], побудованої для співіснуючих піриту та піротину різного складу, температура формування піротину становить менше 300°C.

На підставі літературних даних [13,15] і результатів проведеного нами вивчення речовинного складу і структурно-текстурного аналізу сульфідної мінералізації Пезинського антимонітового родовища виділені стадії процесів мінералоутворення і складена схема послідовності відкладення мінералів (рис. 4). Досліджуваний пірит першої генерації характерний для кварц–пірит–арсенопіритової стадії. Прожилко-подібний антимоніт, пірит другої генерації та піротин належать до антимоніт-карбонатно-кварцової стадії, а друзоподібний антимоніт – до антимоніт-керметитової стадії мінералоутворення.

**Частьанське поліметалічне родовище.** Дослідження зразків поліметалічного родовища дали змогу встановити халькопірит, сфалерит, галеніт, пірит, піротин та інші мінерали.

**Халькопірит** є найпоширенішим мінералом. Тут він представлений двома морфологічними відмінами агрегатів: крупнозернистим і дрібнозернистим мономінеральними агрегатами. За даними термо-е.р.с., халькопірит обох відмін має електронну провідність. За даними вакуумної декрепітації (рис. 5), крупнозернистий халькопірит кристалізувався у відносно нестабільних умовах, а дрібнозернистий халькопірит – в умовах відносно стабільності (рис. 6). Можна припустити, що досліджувані відміни належать до різних генерацій, причому раннім є дрібно-зернистий халькопірит.

**Сфалерит** належить до досить поширених мінералів у Частьанському поліметалічному родовищі. В полірованих шліфах він асоціює з галенітом, піритом і кварцем. Текстура гніздоподібна й прожилкова, причому сфалерит утворює гнізда та прожилки в нерудній матриці. Структура гіпідіоморфнозерниста до алотріоморф-нозернистої. Його нерівномірностерністі виділення в окремих ділянках катаклазо-вані. Частина тріщин виповнена кварцем. Спостерігаються структури дроблення. Сфалерит іноді виповнює центральну частину виділень галеніту. Реакційних взаємовідношень не спостерігали. Відзначена частково-одночасна кристалізація цих мінералів (т.зв. структура взаємних границь). Першим утворився сфалерит, далі відбувалась одночасна кристалізація сфалериту й галеніту, і, нарешті, відкладався лише галеніт.

Варіаційна крива мікротвердості сфалериту вказує на підвищені значення  $H=250-260$  кг/мм<sup>2</sup> відносно стандартних ( $H=200$  кг/мм<sup>2</sup>), що С.І.Лебедєва [5] пояснює низьким вмістом заліза (до 5%) і підвищеним вмістом кадмію (~ 0,5 %).

За допомогою діаграми залежності твердості природного сфалериту в ряду  $ZnS-FeS$  [6] визначений вміст  $FeS$  у досліджуваному сфалериті, який становить близько 1 мол.%.

Мінерали	Гідротермальний етап			Етап вивітрювання
	Стадії			
	Кварц-пірит-арсенопіритова	Антимоніт-карбонатно-кварцева	Антимоніт-кермезитова	Сенармоніт-лімонітова
Кварц	█	█	---	
Карбонати	█	█	---	
Пірит	█	█	---	
Арсенопірит	█	█		
Халькопірит	█	█		
Льолінгіт				
Гудмундіт		█		
Піротин		█		
Сфалерит		█		
Глаукоdot		█?		
Джемсоніт		█		
Буржерит		█		
Антимоніт		█		
Самородна сурма		█	█?	
Кермезит			█	█?
Валентиніт			█	█
Сенармоніт			█	█
Сурмяні вохри			█	█
Шфарцкинт				█
Лімоніт				█
Малахіт				█
Сульфати				█
Форма проявлення мінеральних асоціацій	Прожилки, вкрапленість	Прожилки, гнізда, прошарки	Прожилки, гнізда, друзи	Кайомки, прожилки
Генетичні і морфологічні типи структур	Гіпідіоморфнозерниста до алотріоморфнозернистої	Дрібнокристалічно-зерниста, гіпідіоморфно-до алотріоморфнозернистої	Ідіоморфно-до гіпідіоморфнозернистої	Метасоматичні заміщення
Генетичні типи текстур	Прожилкова, метасоматичного заміщення	Гніздовадно-прожилкова, масивна, сланцювата	Імпрегнаційна, заповнення пустот	Кайомчата, метасоматичного заміщення, прожилкова заповнення пустот

Рис. 4.Схема послідовності відкладання мінералів у Пезинському антимонітовому родовищі

Рентгенометричними дослідженнями встановлено точне значення параметра елементарної комірки  $a_0 = 5,398 \text{ \AA}$ . Параметр елементарної комірки, як і дані мікротвердості та спектрального аналізу, свідчать про те, що досліджуваний сфалерит містить незначну кількість ізоморфних домішок заліза й кадмію і загалом є малодомішковою відміною сфалериту. Спектральним аналізом у сфалериті виявлений незначний вміст  $Fe$ ,  $Mn$  і  $Cd$  як ізоморфних домішок.

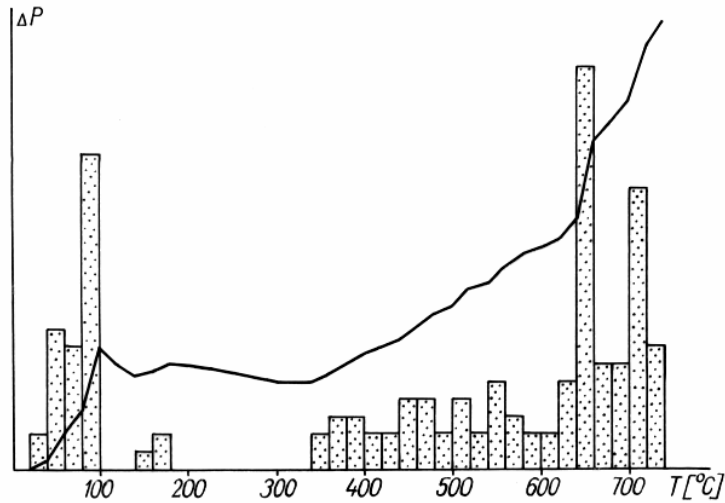


Рис. 5. Вакуумна декрептограма халькопіриту-I

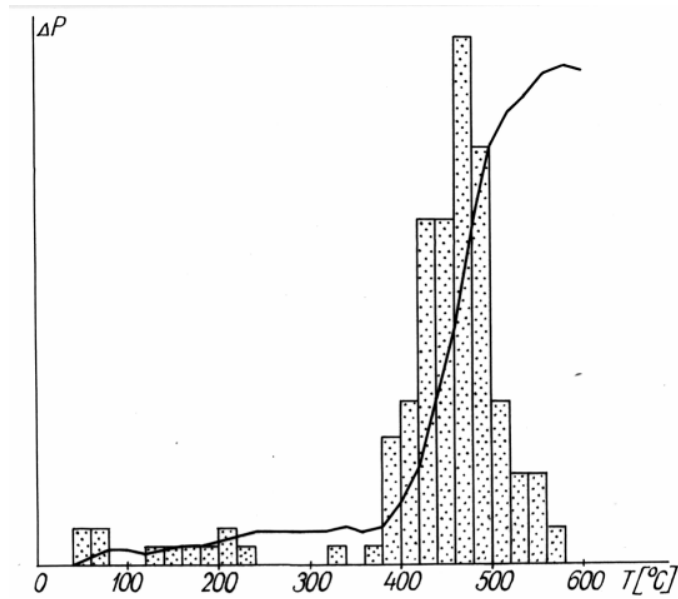


Рис. 6. Вакуумна декрептограма халькопіриту-II

Галеніт у вивчених полірованих шліфах представлений двома морфологічними відмінами агрегатів, які умовно можна віднести до двох генерацій з різними значеннями мікротвердості. Для галеніту першої генерації, представленої дрібнокристалічнозернистим агрегатом, властиві більш низькі значення мікротвердості  $H=65-68$  кг/мм<sup>2</sup>, тоді як для галеніту другої генерації, представленого крупнокристалічнозернистим агрегатом, – вищі значення  $H=81-86$  кг/мм<sup>2</sup>. Виявлені різно-

орієнтовані системи трикутників у галеніті свідчать про полікристалічну будову агрегату. Галеніт пасивно виповнює міжзернові ділянки (інтерстиції) в кварцовій матриці, тому форма його виділень контролюється конфігурацією пустот. Він також утворює тонкі ниткоподібні прожилки та переривчасті ланцюжки в нерудній масі.

За даними термо-е.р.с., галеніт має електронну провідність.

За результатами мінераграфічного й парагенетичного аналізу руд, а також термобарогеохімічного аналізу включень у сфалериті, кварці та карбонаті ми виділили такі стадії процесу мінералоутворення на Частяньському поліметалічному родовищі (які в цілому збігаються з літературними даними [14]):

- 1) Кварц-I – халькопірит – піритова.
- 2) Кварц-II – галеніт – сфалеритова.
- 3) Кварц-III – карбонатна.

У кварці-I трапляються включення, відносно одноманітні за фазовим станом. Газова фаза в них становить близько 45% об'єму вакуолі. Розміри цих включень варіюють близько 0,001 мм. Гомогенізація таких включень коливається в межах температур 300-470°C. Слід відзначити, що гомогенізація газо-рідинних включень за першим типом [2] при температурі 470°C свідчить про істотний вміст солей у складі мінералоутворюючого розчину [3,4,9]. Отже, порція розчинів, з якої сформовані мінерали першої стадії, була досить висококонцентрованою.

Кварц-II утворювався з розчинів, які характеризувалися відносно нижчою концентрацією солей і, ймовірно, містили в собі певну кількість  $CO_2$ . Температури гомогенізації включень, що містять ці розчини, коливаються від 170 до 190°C. Включення в сфалериті крупніші, їх розміри сягають 0,01 мм. Вони гомогенізуються при температурі 155–165°C. Різниця температур гомогенізації кварцу і сфалериту свідчить про те, що, очевидно, спочатку кристалізувався кварц-II, а потім – сфалерит і галеніт.

Завершується процес формування руд даного родовища кварц-III – карбонатною стадією мінералоутворення. Температури гомогенізації включень у кварці-III і карбонаті коливаються в межах 130-150°C. Формування мінералів упродовж цієї стадії відбувалося з низькотемпературних теплопроводних і слабкоконцентрованих водних розчинів.

У цілому, зіставляючи результати наших досліджень з літературними даними [14,15], бачимо, що Пезинське антимонітове та Частяньське поліметалічне родовища є гідротермальними утвореннями і процес формування цих родовищ мав пульсаційний та дискретний характер.

**Деякі екологічні проблеми, пов'язані з розробкою руд.** Гірничорудна промисловість, розвинута в районах досліджуваних родовищ, є одним з найбільш потужних факторів антропогенного перетворення довкілля. Видобуваються й переробляються величезні маси гірських порід. Сучасна технологія дає можливість використати лише незначну їхню частину. Вся решта нагромаджується у вигляді відходів, що розсіюються природними міграційними процесами і стають джерелами забруднення оточуючого середовища токсичними хімічними елементами. У вивчених нами родовищах присутні такі токсичні елементи, як *Co*, *Pb*, *As*, *S*. Вміст їх у сотні разів перевищує фоновий рівень [12].

Екологічні проблеми зумовлені не лише складом перероблюваних руд, але й технологією їхнього добутку та збагачення. Вони повсюдно мають комплексний



характер, що полягає у включенні в техногенні міграційні потоки всіх основних ланцюгів розповсюдження забруднюючих речовин, а саме: повітряного (дроблення, збагачення, зберігання відходів) та водного (водовідокремлення, стік з хвостосховищ, техногенні стоки при збагаченні) [12].

Існують також екологічні проблеми, пов'язані з природними геохімічними аномаліями, оскільки дані гірничорудні райони підлягають сільськогосподарському, заселювальному та водогосподарському використанню.

Хімічні елементи, що становлять інтерес для екологів, наявні в гірських породах переважно в сульфідній формі. В умовах денної поверхні останні починають зазнавати активного впливу агентів хімічного та мікробіологічного вивітрювання. Міграційна рухливість продуктів вивітрювання зумовлена, перш за все, значною кількістю сульфідів, а також сорбційними, нейтралізаційними й осаджуючими властивостями вміщуючих зруденіння гірських порід. Вміст сульфідів у відходах перевищує 10-20% при вмісті металів (свинцю, цинку, міді) у десятки разів вище фонових [12].

У відвалах інтенсивність процесів вивітрювання багатократно посилюється. Це пов'язано з їхньою високою проникністю для агентів вивітрювання та сприятливими умовами для видалення розчинних продуктів вивітрювання, які не встигли осадитися на геохімічних бар'єрах. Саме це і спричинює забруднення оточуючого середовища.

Таким чином, мінералогічне й геохімічне дослідження первинних ореолів і руд, їхня поведінка в процесах вивітрювання створюють умови для багатоаспектної інтерпретації у природоохоронних цілях.

Автори висловлюють щире подяку Е.О.Янчуку, І.В.Попівняку, З.В.Бартошинському за цінні поради та допомогу при виконанні рентгенометричних, термобарогеохімічних і гоніометричних досліджень.

- 
1. Арнольд Р. Равновесные отношения между пирротином и пиритом при температурах от 325 до 743°C // Проблемы. эндогенных месторождений. М., 1966. Вып.3.
  2. Ермаков Н.П. Исследование минералообразующих растворов. Харьков, 1950.
  3. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М., 1972.
  4. Калюжный В.А. Основы учения о минералообразующих флюидах. К., 1982.
  5. Лебедева С.И. Микротвердость минералов. М., 1977.
  6. Макеев А.В. Изоморфизм марганца и кадмия в сфалерите. Л., 1985.
  7. Минералы. Справочник. М., 1960. Т.1.
  8. Неродовский Ю.Н., Бахчисарайцев А.Ю., Бudyко И.А. К методике определения количественного содержания моноклинной и гексагональной фаз в природных пирротинах // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л., 1974.
  9. Пизнюр А.В. Основы термобарогеохимии. Львов, 1973.
  10. Попивняк И.В., Ясинская А.А., Роцектаев П.А. и др. Опыт использования типоморфных особенностей пирита при оценке глубоких горизонтов одного из золоторудных месторождений Восточного Саяна // Минерал. сб. 1985. № 39, вып.1.
  11. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., 1962.

12. Саев Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимическое изучение горнопромышленных территорий // Геохимия окружающей среды. М., 1990.
13. Юшко С.А. Методы лабораторного исследования руд. М., 1984.
14. Cambel B. Hydrotermálne ložiska v malých Karpatoch. Mineralógia a geochémia ich rud. 1959.
15. Cambel B., Jarkovsky J. Sb-zrudnenie v rudnom obvode Malých Karpát // Geochémia mikroprvkov v antimonotoch z Československých ložisk. Bratislava: SAV, 1978

**L.Shypekova, A.A.Yasynska**

**SULPHIDE MINERALIZATION OF THE PEŽINSKE AND CHASTYANSKE  
HYDROTHERMAL DEPOSITS OF MALE KARPATY AND ECOLOGICAL  
PROBLEMS RELATED TO MINING AND EXPLOITATION OF ORES**

The results of mineralogical-geochemical investigations of Pežinske antimonite and Chastyanske polymetallic deposits of Male Karpaty (Slovakia) are represented. Crystalomorphological, mineragraphical, X-ray, thermobarogeochemical methods, the microhardness measurements etc. were applied. In the samples from the antimonite deposits antimonite, pyrite, pyrrhotite, gudmundite were studied. On the base of the obtained results on the investigation of the mineral composition and textural-structural analysis of sulphide mineralization and literature data the stages of minerals' formation processes, the corresponding paragenetic associations, different generations of antimonite and pyrite are distinguished. In ore samples from polymetallic deposits the chalcopyrite, sphalerite, galena, pyrite, pyrrhotite are described. On the results of mineragraphic and paragenetic analyses of ores, and thermobarogeochemical analysis of inclusions in sphalerite, quartz and carbonate the three stages of minerals' formation processes are revealed. The obtained results show that the process of formation of Pežinske and Chastyanske hydrothermal deposits was pulsational and discrete.

Some ecological problems related to exploitation of ores are considered.

*Стаття надійшла до редколегії 25.01.1994*