

УДК 549.212/905.3

## МІНЕРАЛЬНІ АСОЦІАЦІЇ ГРАФІТУ НА ЗАВАЛІВСЬКОМУ РОДОВИЩІ

К. Шакіна, Л. Скакун

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

Досліджено мінеральні асоціації графіту в породах Завалівського родовища графіту. Графітоносною є центральна зона родовища, де вміст графіту в породах (різноманітні типи графітовмісних кристалічних сланців і гнейсів) досягає 10 %. Склад силікатної асоціації графіту визначений складом вмісних порід. З'ясовано парагенезиси графіту в різноманітних типах порід: графіт + змішаношаруваті Mg-Fe силікати, графіт + серицит + альбіт + кальцит, графіт + K-Ва польові шпати (різноманітні відміни графітовмісних кристалосланців, кварц-плагіоклазові пегматити і кварцити), графіт + біотит (гранат-біотит-графітові кристалосланці), графіт + алюмоселадоніт (кварц-плагіоклазові пегматити і кварцити), графіт + серпентин (діопсидові скарни), графіт + доломіт + барит + барієві карбонати + Mg амфібол (кварцові та кальцитові жили з графітом). Також графіт формує парагенезис з піритом і магнетитом. Графіт кристалізується з гідротермального розчину внаслідок змішування двох флюїдів відмінного складу – розчину, збагаченого  $\text{HCO}_3^-$ , що перебуває в рівновазі з карбонатними породами (мармури, кальцифіри), і  $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-H}_2\text{S}$ -вмісного розчину глибинного походження.

*Ключові слова:* графіт, мінеральна асоціація, парагенезис, змішаношаруваті Mg-Fe силікати, Завалівське родовище, Український щит.

Завалівське родовище графіту традиційно розглядають як стратиформне [4, 6, 7, 9]. Формування графіту в цьому випадку описують у рамках метаморфічної або органогенно-сингенетичної гіпотези [4, 6, 9]. Згідно з цією гіпотезою, графіт утворюється в процесі регіонального метаморфізму первинноосадових алюмосилікатних порід, збагачених вуглецем біогенного походження.

За головними ознаками (тип вмісних порід, фація метаморфізму, тектонічні умови, основні мінеральні асоціації порід та ін.) Завалівське родовище подібне до багатьох родовищ графіту в світі, таких як родовища Шрі-Ланки [19, 21], Східних Гат (штати Керала й Оріса, Індія) [19], масиву Блек Хіллс (Південна Дакота, США) [17, 19], масиву Рубі Рендж (Ділон, штат Монтана, США) [17, 19], штату Британська Колумбія (Канада) [20] та ін. Ці родовища трактують у літературі як гідротермальні [19].

Графіт наявний у породах різного походження – магматичних, метасоматичних і різного ступеня метаморфізованих. Характерною рисою для опису родовищ графіту є те, що часто дослідники не розрізняють парастеричних і парагенетичних асоціацій графіту і додають у парагенезиси з графітом мінерали, що утворюють вмісну породу. В асоціації з графітом часто залучають метаморфічні мінерали: графіт + кварц + калієвий польовий шпат + плагіоклаз + силіманіт + кордієрит + гранат (Східні Гати, Індія) [19], графіт + кварц + альбіт (масив Рубі Рендж, США) [17], графіт + кварц + турмалін + мусковіт +

хлорит + силіманіт + Fe-Ti ортопіроксен (родовища Нью-Гемпшира, США) [19]. Для родовищ графіту в магматичних породах у склад асоціацій з графітом вводять домагматичні мінерали: графіт + Cu-Fe сульфід (комплекс Далас, Міннесота, США) [18], графіт + хроміт (масив Серанья де Ронда, Південна Іспанія; масив Бені-Бушера, Марокко) [16, 19]. Для частини об'єктів характерні асоціації графіту з сульфідами: графіт + піротин (масив Блек Хілс, Південна Дакота, США) [17], графіт + пірит (родовища на Шрі-Ланці [21] та у Британській Колумбії, Канада [20]).

Стосовно взаємовідношень графіту й інших мінералів у метаморфічних породах Завалівського родовища та інших родовищ Українського щита в літературі висвітлено дві основні думки. Згідно з Т. Шелудько [12], графіт сингенетичний з біотитом, гранатом, плагіоклазом, калієвим польовим шпатом, апатитом. Водночас О. Ушакова [9] зазначила, що графіт заміщує слюдисті мінерали (зокрема, біотит) і є, відповідно, епігенетичним щодо цих мінералів. Спробою пояснити ці суперечності є гіпотеза полігенного формування графіту [15], згідно з якою в процесі графітоутворення на Завалівському родовищі можна виділити два етапи: 1) утворення розсіяної мінералізації графіту на проградній стадії регіонального метаморфізму внаслідок графітизації вуглецю біогенного походження (сингенетичний графіт); 2) кристалізація графіту (основні рудні концентрації) з гідротермального флюїду на ретроградній стадії регіонального метаморфізму (епігенетичний графіт).

Нашим завданням було визначити мінеральні парагенезиси графіту в породах Завалівського родовища графіту.

Для дослідження мінеральних асоціацій графіту відібрано проби з графітовмісних порід Завалівського кар'єру та його відвалів: кварцитів, кварц-плагіоклазових пегматитів, магнезійних скарнів, гранат-біотитових, гранат-біотит-графітових і піроксенових кристалічних сланців, кальцитових і кварцових жил.

Хімічний склад мінералів досліджували за допомогою енергодисперсного аналізатора на базі растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА – 102-02 в лабораторії науково-технічного та навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка (аналітик Р. Серкіз). Напряга електронного променя – 20 кВ.

Для дослідження змішаношаруватих силікатів виділено фракцію розміром до 0,001 мм. Рентгеноструктурний аналіз силікатів і піротину виконала на дифрактометрі ДРОН-3 аналітик Х. Галайко за таких параметрів:  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, напруга – 40 кВ, сила струму – 25 мА, швидкість обертання – 1 град/хв. Знімання дифрактограм виконано для сухих препаратів і препаратів, насичених етиленгліколем. Структурну модифікацію піротину визначали за допомогою знімання з еталоном (Ge) [3].

Парагенезиси графіту виявляли за наявністю індукційних меж між графітом та іншими мінералами, сингенних зростків графіту з асоціаційними мінералами, облямівок мінералів навколо графіту.

**Мінеральні асоціації графіту.** Завалівське родовище графіту приурочене до розломної зони, яка розташована на стику двох блоків. Північний блок складений породами гайворонського комплексу (ендербіти і двопіроксенові кристалічні сланці), а південний – породами хащувато-завалівської світи (мармури, кальцифіри, скарни). В центральній розломній зоні породи обох блоків інтенсивно дислоковані й перетворені в тонкосмугасті графітовмісні кристалічні сланці та гнейси. Також у центральній зоні трапляються релікти порід хащувато-завалівської світи.

Графітовмісні кристалічні сланці й гнейси розвиваються по різноманітних типах порід: по ендербітах, кварц-плагіоклазових пегматитах, різноманітних типах кристалічних сланців, магнезійних скарнах. Найбільші концентрації графіту (у середньому до 6–10, іноді до 14–20 %) [5] характерні для різноманітних типів кристалічних сланців, передусім гранат-біотит-графітових, менші вмісти властиві кварцитам – до 5 %. Ці породи збагачені Mg-Fe слюдами. Інші типи порід містять графіт у вигляді розсіяних вкраплень. Зокрема, у кальцифірах і скарнах вміст графіту становить до 3 %, у деформованих ендербітах, чарнокітах і гранулітах – не перевищує 1 % [5].

Графітовмісні кристалічні сланці тонкосмугасті, кліважовані, крихкі. Для порід характерна сланцюватість завдяки розвитку графіту. Графіт фіксують по кліважних тріщинах, а також у тінях тиску порфіробластів гранату, польового шпату і в тінях тиску будин калішпат-плагіоклаз-кварцових пегматитів (рис. 1), будин діоксидових скарнів у графітовмісних сланцях.

Мінеральні асоціації графіту описані для різноманітних типів порід родовища. Склад мінеральних асоціацій графіту може змінюватись залежно від складу вмісних порід. У силікатних породах графіт завжди асоціює зі змішаношаруватими Mg-Fe силікатами. В малому об'ємі, у вигляді тоненьких облямівок потужністю до десятків мікрометрів, паралельних зростків з графітом простежено слюди (біотит, алюмоселадоніт, серицит), альбіт, кальцит, K-Ва польові шпати. В карбонатних і кварцових жилах графіт асоціює з карбонатами (доломіт, Ва карбонати), баритом; дуже зрідка трапляється магнезійний амфібол.

Найпоширенішою є асоціація графіт + змішаношаруваті Mg-Fe силікати. Ця асоціація характерна для всіх типів силікатних порід на родовищі (різноманітні відміни графітовмісних кристалічних сланців, кварц-плагіоклазові пегматити і кварцити). Змішаношаруваті Mg-Fe силікати утворюють зростки з графітом, а також облямівки навколо зерен графіту потужністю до 0,1 мм (рис. 2).

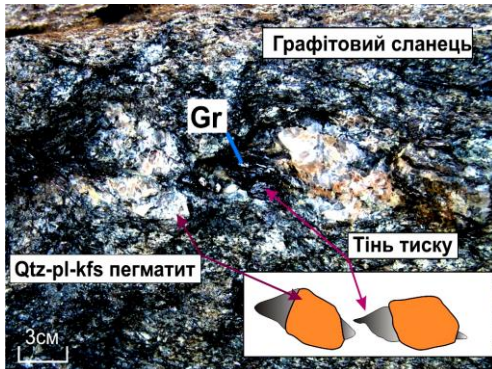


Рис. 1. Графіт у тінях тиску будин кварц-калішпат-плагіоклазових пегматитів у графітовмісному сланці.

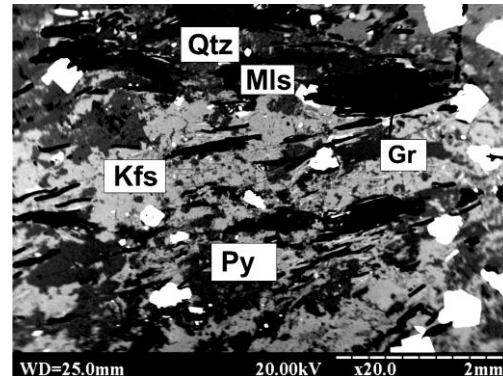


Рис. 2. Паралельні зростки графіту (Gr) і змішаношаруватих Mg-Fe силікатів (Mls). Біотит-графітовий кристалосланець; Kfs – калішпат; Py – пірит. Комп'ютерна обробка BSE-зображення.

Змішаношаруваті Mg-Fe силікати можуть заміщувати магнезійні, зокрема ранній Ti-вмісний біотит. У цьому випадку у змішаношаруватих Mg-Fe силікатах фіксують включення рутилу розміром до 10 мкм.

Формування змішаношаруватих Mg-Fe силікатів в асоціації з графітом відбувається за умови нестабільності кварцу, що призводить до розчинення кварцу. Графітовмісні кварцити, на відміну від безграфітових, перекристалізовані (вища розмірність зерен); характерна пористість. У розвитку змішаношаруватих Mg-Fe силікатів по кварц-плагіоклазових мірмекітах у кварц-плагіоклазових пегматитах виявлене явище розчинення кварцу (рис. 3): змішаношаруваті силікати виповнюють порожнини розчинення кварцу.

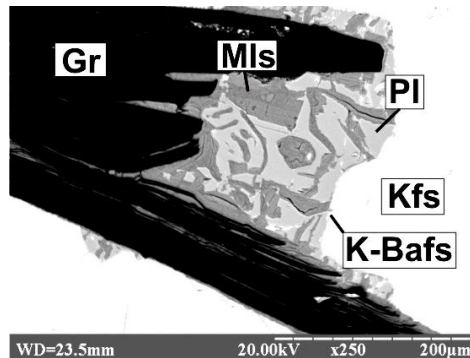


Рис. 3. Розвиток змішаношаруватих Mg-Fe силікатів (Mls) по кварц-плагіоклазовому парагенезису. Кварц-плагіоклазовий пегматит; Pl – плагіоклаз бітовніт-андезинового складу; Kfs – калієвий польовий шпат; K-Bafs – калій-барієві польові шпати; Gr – графіт. BSE-зображення.

Відібрано проби змішаношаруватих силікатів на рентгеноструктурний аналіз.

На рис. 4 зображена дифрактограма змішаношаруватих силікатів із гранат-графітових кристалічних сланців. У разі насичення проби етиленгліколом міжплощинна відстань базального рефлексу 1,4 нм не змінилась; це засвідчує, що рефлекс відповідає мінералу хлоритової групи. На дифрактограмі рефлекси 1,4, 0,72, 0,259, 0,213, 0,2024, 0,1904, 0,155 нм відповідають шамозиту, рефлекси 0,74, 0,458, 0,387, 0,362, 0,247, 0,1807 нм – лізардиту, рефлекси 0,95, 0,480, 0,320, 0,278, 0,237, 0,213 нм – мінесотаїту.

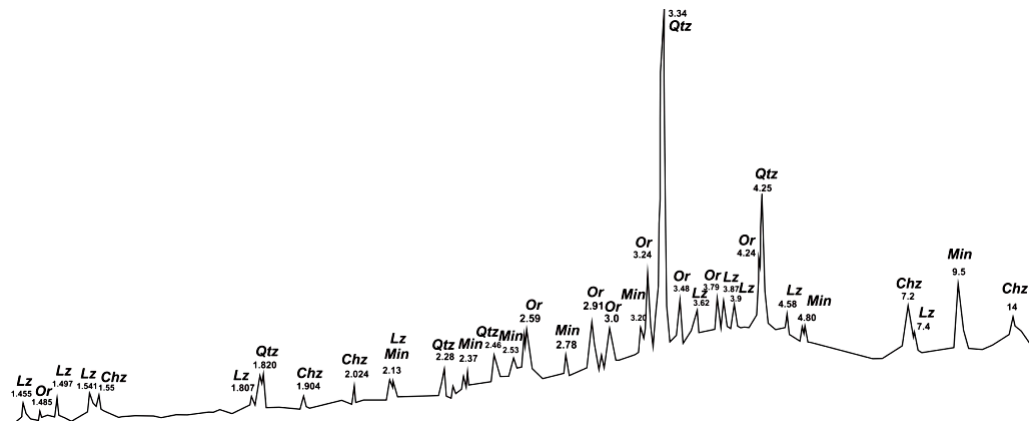


Рис. 4. Дифрактограма (Å) змішаношаруватих Mg-Fe силікатів з графітовмісних сланців; Chz – шамозит; Min – мінесотаїт; Lz – лізардит; Or – ортоклаз; Qtz – кварц.

На рис. 5 показана дифрактограма проби змішаношаруватих силікатів із кварц-плагіоклазових пегматитів. Рефлекси 1,009, 0,503, 0,370, 0,335, 0,321 нм та інші відповіда-

ють мусковіту, рефлекси 1,4, 0,722, 0,475, 0,356 нм та інші – клінохлору. У разі насичення проби етиленгліколем міжплощинна відстань базального рефлексу 1,4 нм змінилась до 1,8 нм, а це означає, що проба також містить пакети мінералу групи смектитів.

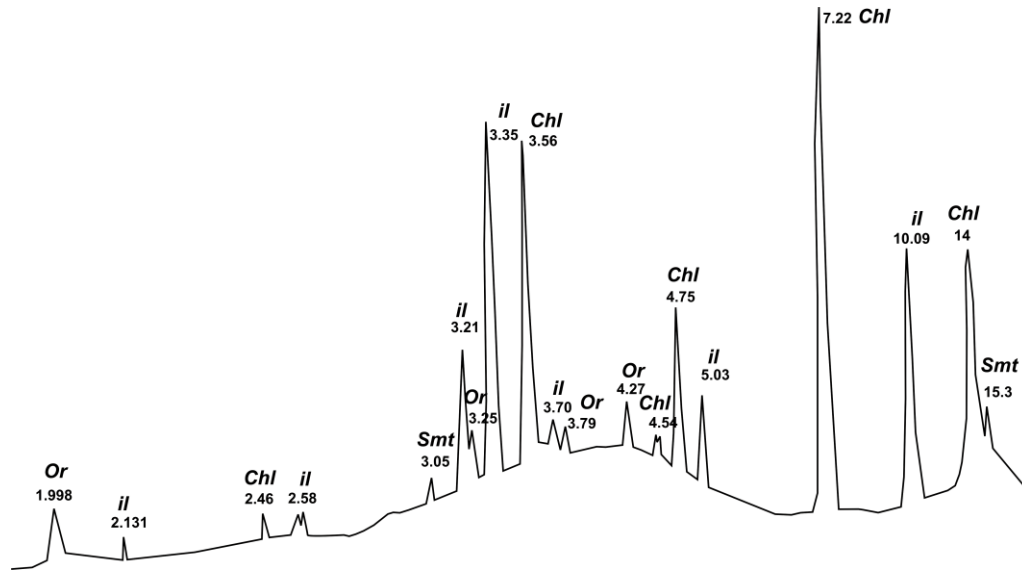
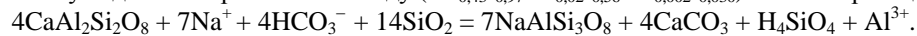


Рис. 5. Дифрактограма (Å) змішаношаруватих Mg-Fe силікатів із кварц-плагіоклазового пегматиту; Chl – клінохлор; il- іліт; Or – ортоклаз; Smt – смектит.

Електронно-мікросондові дослідження проб засвідчили, що ці шаруваті мінерали формують однорідні за складом прихованокристалічні агрегати (розмір зерен – 0,1 мкм). За цими ознаками можна припустити, що утворення є змішаношаруватими силікатами, а не сумішшю мінералів. Рентгеноструктурний аналіз дає підставу припустити, що змішаношаруваті Mg-Fe силікати в асоціації з графітом у графітовмісних кристалосланцях складені пакетами шамозиту, лїзардиту і мінесотаїту, у кварц-плагіоклазових пегматитах і кварцитах – пакетами клінохлору і смектиту. Водночас змішаношаруваті Mg-Fe силікати з графітовмісних кристалічних сланців мають вищі вмісти  $Al_2O_3$  і FeO, а із кварцитів і кварц-плагіоклазових пегматитів – MgO (рис. 6).

Для всіх силікатних порід Завалівського родовища характерна асоціація графіт + серицит + альбіт + кальцит (рис. 7).

Альбіт ( $Ab_{0,92}An_{0,06}Or_{0,02}$ )-кальцитовий парагенезис формується по більш ранньому плагіоклазу андезин-анортитового складу ( $An_{0,43-0,97}Ab_{0,02-0,56}Or_{0,002-0,030}$ ) за такою реакцією:



Серицит формує зростки з графітом. Розмір виділень серициту – до 200 мкм. Хімічний склад і формульні коефіцієнти серициту наведені в табл. 1. Серицит є твердим розчином між мусковітом і парагонітом. У структурі серициту в октаедричній позиції разом з Al є Mg (до 0,243 формульної одиниці), Fe (до 0,082) і Ti (до 0,05 формульної одиниці). Вміст парагонітового компонента становить від 0,1 до 0,5 %.

Для силікатних порід типовою, однак малою за об'ємом є асоціація графіту з K-Ва польовими шпатами (див. рис. 3, 7), що розвиваються на контакті новоутвореного калієвого польового шпату й основного плагіоклазу.

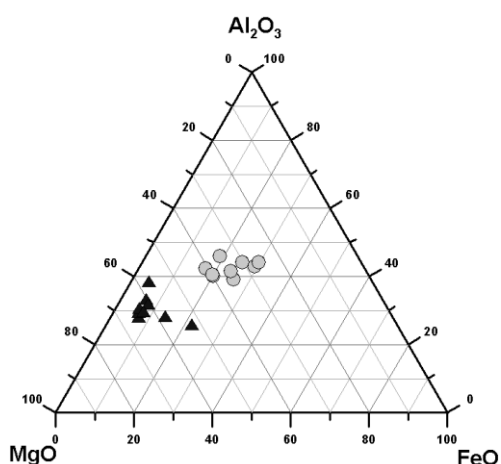


Рис. 6. Варіації хімічного складу змішаношаруватих Mg-Fe силікатів в асоціації з графітом на діаграмі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-MgO (за результатами електронно-мікрозондового аналізу). Фігуративні точки, позначені кружечками, – змішаношаруваті Mg-Fe силікати із графітовмісних сланців, трикутниками – із кварц-полювошпатових порід.

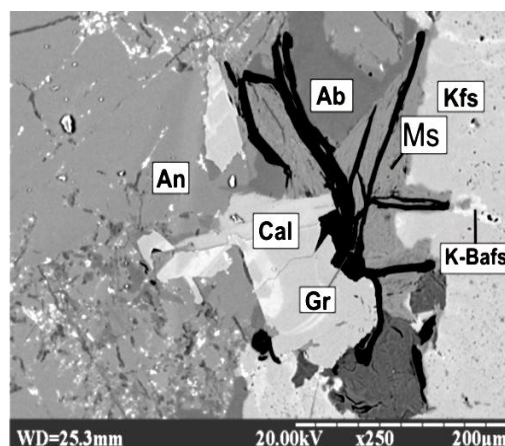
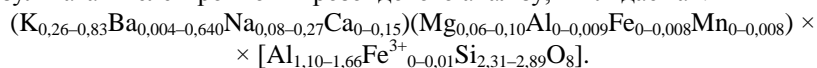


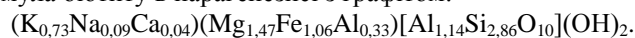
Рис. 7. Розвиток альбіт (Ab)-кальцит (Cal)-серіцит (Ms)-графітового (Gr) парагенезису по плагіоклаз-калішпатовому агрегату. Кварц-плагіоклазовий пегматит; An – плагіоклаз андезитового складу; Kfs – калієвий польовий шпат; K-Bafs – K-Ва польові шпати. BSE-зображення.

В асоціації з графітом K-Ва польові шпати відрізняються за хімічним складом від цельзіану кальцит-кіношталіт-цельзіанових жил. Цельзіан з кальцит-кіношталіт-цельзіанових жил є суттєво барієвим (вміст Ва становить 0,94–0,98 формульної одиниці), тоді як у K-Ва польових шпатах в асоціації з графітом вміст Ва становить 0,004–0,640, а вміст К – 0,26–0,83 формульної одиниці (рис. 8). Загальна формула K-Ва польових шпатів, за результатами електронно-мікрозондового аналізу, виглядає так:

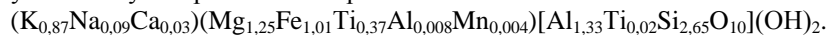


Поряд з Ti-вмісним біотитом, що перебуває в парагенезисі з гранатом, ми виявили біотит в асоціації з графітом. Біотит у парагенезисі з графітом описаний у гранат-біотитових кристалічних сланцях північного борта родовища, утворює облямівки навколо графіту потужністю до 10 мкм (рис. 9). Хімічний склад і формульні коефіцієнти біотиту в асоціації з графітом наведені в табл. 1. Біотит в асоціації з графітом відрізняється за хімічним складом від більш раннього біотиту з гранат-біотитових метасоматитів [1] (див. табл. 1).

Загальна формула біотиту в парагенезисі з графітом:



Формула біотиту в парагенезисі з гранатом:



Біотит в асоціації з графітом відрізняється від більш раннього біотиту в асоціації з гранатом – не містить у складі TiO<sub>2</sub> (у ранішому біотиті вміст TiO<sub>2</sub> становить від 3,2 до 10,18 мас. %). Також для біотиту в асоціації з графітом характерний вищий вміст Al в октаедричній позиції.

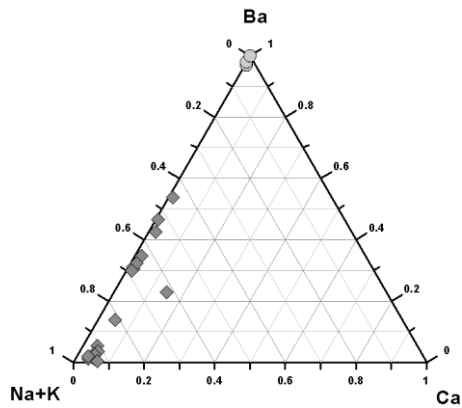


Рис. 8. Варіації хімічного складу К-Ва польових шпатів в асоціації з графітом і цельзіану з кальцит-кіношталіт-цельзіанових жил на діаграмі Ва–Са–(Na+K). Фігуративні точки, позначені кружечками, – цельзіан із кальцит-кіношталіт-цельзіанових жил, ромбами – К-Ва польові шпати в асоціації з графітом.

В асоціації з графітом у кварц-польовошпатових породах (кварц-плагіоклазові пегматити) визначено алюмоселадоніт. Він утворює паралельні зростки з графітом (рис. 10), луски розміром до 80 мкм. Хімічний склад і формульні коефіцієнти алюмоселадоніту наведені в табл. 1.

У діопсидових скарнах графіт наявний в асоціації з серпентином, що заміщує діопсид (рис. 11). Серпентин формує облямівку навколо графіту потужністю до 0,2 мм.

Специфічну асоціацію виявлено у кварцових жилах з графітом, де кварц сингенетичний графіту: графіт + доломіт + барит + барієві карбонати + магнезійний амфібол. Ця асоціація характерна і для кальцит-кіношталіт-цельзіанових жил.

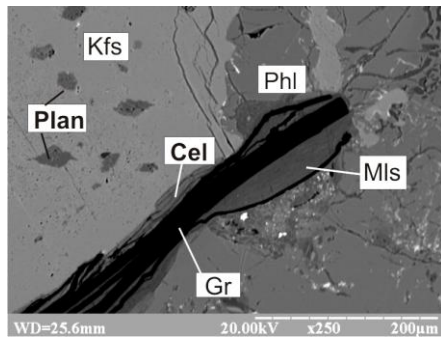


Рис. 10. Паралельний зросток графіту (Gr), алюмоселадоніту (Cel) і змішаношаруватих Mg-Fe силікатів (Mls) у кварц-плагіоклазовому пегматиті; Pl<sub>an</sub> – плагіоклаз андезинового складу; Kfs – калієвий польовий шпат; Phl – флогопіт. BSE-зображення.

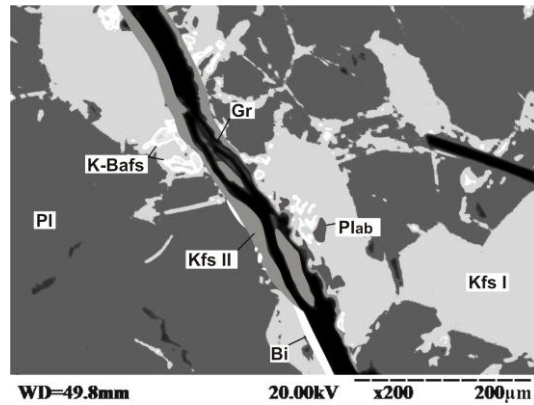


Рис. 9. Розвиток новоутвореного калієвого польового шпату (Kfs II), калій-барієвих польових шпатів (K-Bafs), біотиту (Bi) й альбіту (Pl<sub>ab</sub>) в асоціації з графітом (Gr). Кварц-плагіоклазовий пегматит; Pl – плагіоклаз основного складу, Kfs I – калієвий польовий шпат ранній. Комп'ютерна обробка BSE-зображення.

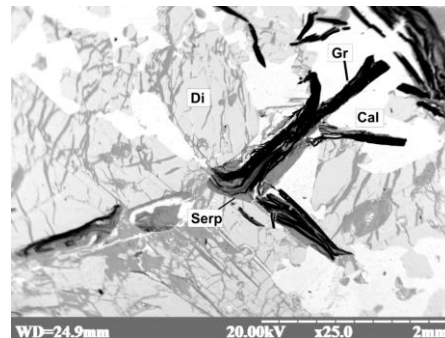


Рис. 11. Зросток графіту (Gr) і серпентину (Serp) у діопсидовому скарні; Di – діопсид; Cal – кальцит. BSE-зображення.

Таблиця 1

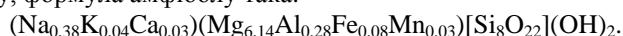
Хімічний склад слюд в асоціації з графітом і Ті-вмісного біотиту з гранат-біотитових сланців за результатами мікрозондового аналізу, мас. %

Компо- нент	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	44,95	42,45	46,66	38,50	31,62	32,00	45,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,27	32,97	34,72	16,56	15,94	16,01	30,36
TiO <sub>2</sub>	0,17	1,00	0,63	–	5,70	6,59	0
FeO	0,26	–	1,51	16,90	21,88	21,76	1,88
MgO	1,41	–	2,52	13,11	8,16	8,70	10,95
MnO	–	–	–	–	0,16	0,06	0,09
CaO	0,41	0	0,26	0,76	–	–	0,68
Na <sub>2</sub> O	0,63	1,05	1,18	0,72	0,22	0,44	0,65
K <sub>2</sub> O	10,90	10,15	12,51	9,20	9,26	9,52	7,77
Сума	100,00	87,62	100,00	95,30	92,91	94,96	97,82
Формульні коефіцієнти							
Si	2,851	3,068	3,018	2,858	2,544	2,515	2,960
Al	1,149	0,932	0,982	1,142	1,456	1,483	1,040
Σ <sub>IV</sub>	4	4	4	4	4	4	4
Al	1,936	1,877	1,664	0,325	0,055	–	1,292
Ti	0,008	0,054	0,031	–	0,345	0,387	0
Fe	0,014	–	0,082	1,062	1,472	1,430	0,102
Mg	0,133	–	0,243	1,468	0,979	1,019	1,064
Mn	–	–	–	–	0,011	0,004	0,005
Σ <sub>VI</sub>	2,091	1,931	2,020	2,855	2,862	2,840	2,463
Ca	0,028	–	0,079	0,042	–	–	0,044
Na	0,078	0,147	0,099	0,085	0,034	0,067	0,058
K	0,882	0,936	0,736	0,733	0,950	0,954	0,653
Σ <sub>A</sub>	0,988	1,083	0,914	0,860	0,984	1,021	0,755

Примітки: 1, 2 – серицит із кварц-плагіоклазових пегматитів; 3 – серицит із кварцитів; 4 – біотит в асоціації з графітом із гранат-біотитових сланців; 5, 6 – представницькі аналізи Ті-вмісного біотиту в парагенезисі з гранатом із гранат-біотитових кристалічних сланців; 7 – алюмоселадоніт із кварц-плагіоклазових пегматитів.

Доломіт формує навколо графіту облямівку потужністю до сотих часток міліметра (рис. 12). Доломіт кварцових жил відрізняється від доломіту кальцитових жил вищими вмістами домішок MnO і FeO (табл. 2). Для доломіту з обох типів порід характерні домішки SrO. Барит формує скелетні кристали в доломіті (рис. 13). Хімічний склад бариту наведений у табл. 3. Для бариту в асоціації з графітом, на відміну від пізнішого бариту з верхніх горизонтів родовища [8], характерні значні домішки SrO (1,7–5,0 мас. %). Барит із кварцових жил, на відміну від бариту кальцитових жил, має вищі вмісти CaO і SrO. Барієві карбонати наявні у вигляді дрібних поодиноких зерен розміром до 0,01 мм. Вони представлені двома мінеральними видами – норсетитом і баритокальцитом. Формули барієвих карбонатів, за результатами мікрозондового аналізу, такі: баритокальцит – Ba<sub>0,98</sub>(Ca<sub>0,68</sub>Mg<sub>0,30</sub>Sr<sub>0,04</sub>Mn<sub>0,003</sub>)[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>; норсетит – Ba<sub>0,91</sub>(Mg<sub>0,97</sub>Ca<sub>0,07</sub>Mn<sub>0,02</sub>Sr<sub>0,02</sub>)[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

Амфібол формує зростки з графітом, заміщує кальцит. За даними електронно-мікрозондового аналізу, формула амфіболу така:





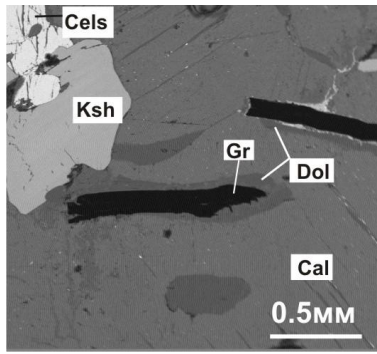


Рис. 12. Облямівка доломіту (Dol) навколо зерна графіту (Gr) у кальцитовій жилі з барієвою мінералізацією; Cels – цельзіан; Ksh – кіношиталіт; Cal – кальцит. BSE-зображення.

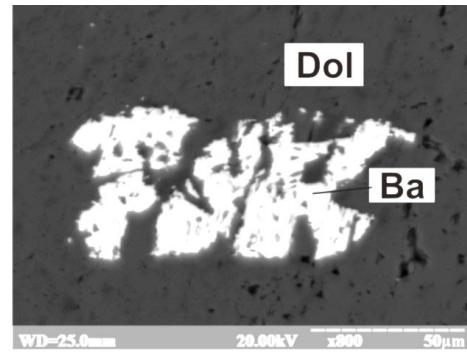


Рис. 13. Зерно бариту (Ba) в доломіті (Dol) у кальцитовій жилі. BSE-зображення.

Таблиця 2

Хімічний склад доломіту в асоціації з графітом із кварцових і кальцит-кіношиталіт-цельзіанових жил, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5
CaO	26,87	30,96	31,3	31,54	30,73
SrO	0,88	1,16	1,01	0,66	0,78
MgO	15,48	19,47	18,9	18,92	18,89
MnO	4,63	0,05	0,05	0,06	0,12
FeO	2,55	0,14	0,22	0,06	0,36
Сума	50,41	51,78	51,48	51,24	50,88
Формульні коефіцієнти					
Ca	0,985	1,053	1,073	1,082	1,063
Sr	0,017	0,021	0,019	0,012	0,015
$\Sigma_A$	1,002	1,074	1,092	1,094	1,078
Mg	0,790	0,921	0,901	0,903	0,909
Mn	0,134	0,001	0,001	0,002	0,003
Fe	0,073	0,004	0,006	0,002	0,010
$\Sigma_B$	0,997	0,926	0,908	0,907	0,922

П р и м і т к и: 1 – доломіт із кварцової жили; 2–5 – доломіт з кальцитової жили;  $\Sigma_A$ ,  $\Sigma_B$  – сума формульних одиниць катіонів, які входять у позицію, відповідно, Ca і Mg.

Графіт також наявний у парагенезисі з магнетитом і піротином. Характерна мінералогічна зональність у розподілі в просторі цих мінералів. У центральній частині зони поширення графіту в асоціації з графітом переважає піротин. Він формує як поодинокі зерна розміром від десятих часток міліметра до кількох міліметрів, так і алотріоморфні агрегати зерен з нерівними краями розміром від 1,5–3,0 мм до кількох сантиметрів, утворює паралельні зростки з графітом (рис. 14). Також є зростки піротину і магнетиту. В окремих зернах піротину трапляються тонкі полум'яноподібні включення пентландиту розміром соті частки міліметра (структури розпаду твердого розчину піротин–пентландит). Піротин унаслідок процесу дисульфідизації зазнає заміщення піритом (рис. 15)

або агрегатом піриту й марказиту з коломорфною структурою. На рентгеноструктурний аналіз відібрано проби піротину з піроксенового сланцю центральної частини родовища і кальцифірів його південного борту.

Таблиця 3

Хімічний склад і формульні коефіцієнти бариту з кварцових і кальцит-кіношталіт-цельзіанових жил, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
BaO	55,1	58,03	54,85	58,45	56,55	60,91	55,54	57,43
CaO	5,13	1,26	7,41	1,40	1,57	1,16	0,38	1,24
SrO	4,13	3,75	3,20	3,83	5	2,60	2,83	1,69
MnO	0	0	0	0	0	0,15	0,03	0,16
FeO	0	0	0	0	0	0	0	0
SO <sub>3</sub>	35,64	36,97	34,54	36,32	36,88	35,18	37,27	36,91
Сума	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	96,05	97,43
Формульні коефіцієнти								
Ba	0,787	0,830	0,788	0,787	0,830	0,901	0,807	0,833
Ca	0,200	0,049	0,291	0,200	0,049	0,047	0,015	0,049
Sr	0,087	0,079	0,068	0,087	0,079	0,057	0,061	0,036
Mn	0	0	0	0	0	0,005	0,001	0,005
Fe	0	0	0	0	0	0	0	0
Σ <sub>A</sub>	1,074	0,958	1,147	1,074	0,958	1,010	0,884	0,923
S	0,975	1,014	0,951	0,975	1,014	0,997	1,039	1,026

П р и м і т к и: 1–5 – барит із кварцової жили з включеннями сірководню; 6–8 – барит із кальцитової жили з барієвою мінералізацією; Σ<sub>A</sub> – сума формульних одиниць катіонів, які входять у позицію Ba.

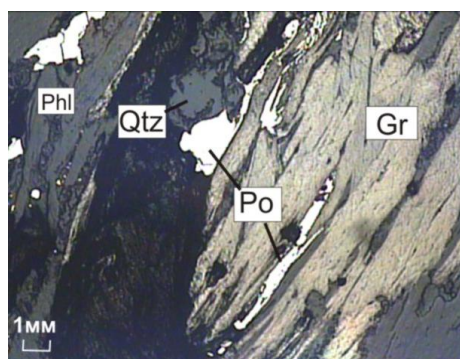


Рис. 14. Паралельні зростки графіту (Gr) і піротину (Po); Phl – флогопіт; Qtz – кварц. Зображення під рудним мікроскопом.

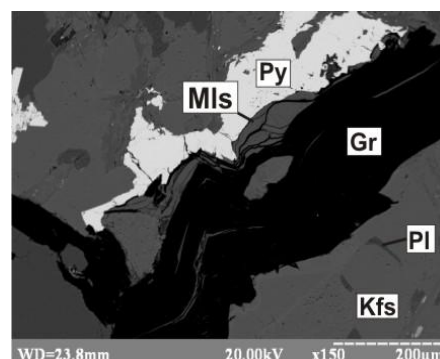


Рис. 15. Розвиток продуктів дисульфідизації піротину (Py) по піротину, що містився у зростках з графітом (Gr); Kfs – калієвий польовий шпат; Pl – плагіоклаз; Mls – змішаношаруваті Mg-Fe силікати. BSE-зображення.

Характер кривої на дифрактограмах (рис. 16) засвідчує, що піротин представлений двома модифікаціями – моноклінною і гексагональною. За методикою А. Грехема [3] з'ясовано співвідношення моноклінної і гексагональної модифікацій: для піроксенового сланцю  $срo:hрo = 60:40$ , для кальцифірів –  $50:50$ . За методикою Арнольда [3] визначено

вміст заліза в гексагональному піротині, який коливається від 60,6 (кальцифіри) до 61,3 % (піроксеновий сланець).

У кальцифірах (південний борт родовища) графіт наявний головню в асоціації з магнетитом, кількість піротину зменшується. Магнетит в асоціації з графітом утворює ізометричні зерна розміром десяти частки міліметра, зерна неправильної форми розміром від десятих часток до 1 мм, дуже зрідка зерна сферичної форми діаметром 0,02–0,04 мм.



Рис. 16. Дифрактограми піротину з піроксенових сланців (а) і кальцифірів (б).

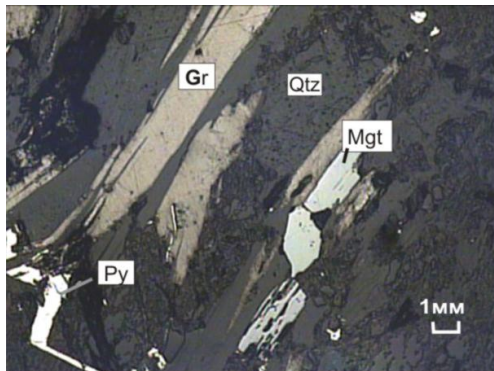


Рис. 17. Зростки графіту (Gr) і магнетиту (Mgt); Py – пірит. Зображення під рудним мікроскопом.

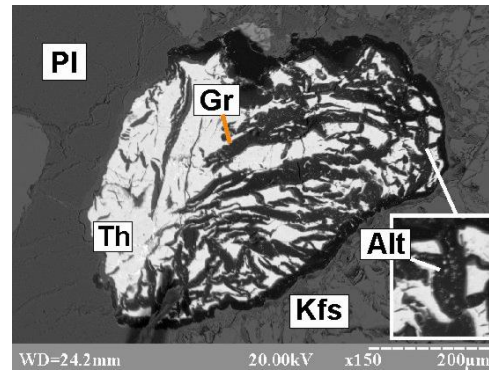


Рис. 18. Лейсти графіту (Gr) в ториті (Tr). Включення алтаїту (Alt) в графіті. BSE-зображення.

У паралельних зростках з графітом простежено видовжені зерна магнетиту (рис. 17). Також магнетит трапляється в крутоспадних прожилках потужністю до 2 см, що перетинають вмісні породи, в асоціації з пізнім крупнокристалічним кальцитом. У прожилках магнетит утворює кристали октаедричного габітусу розміром до 0,5 см. Магнетит в асоціації з графітом відрізняється за хімічним складом від більш раннього магнетиту, що формувався в асоціації з гранатом, біотитом, кварцом, плагіоклазом унаслідок накладення процесів метасоматозу на більш ранніх етапах історії геологічного розвитку родовища [1]. Магнетит в асоціації з графітом порівняно з ранішим магнетитом майже не містить домішок; виявлені лише незначні домішки MnO (до 0,53 мас. %) (табл. 4). Для більш раннього магнетиту характерні домішки  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  і  $Cr_2O_3$ . Також у зоні розвитку графіту в центральній частині визначені пентландит, алтаїт PbTe (рис. 18), у північній частині – халькопірит, зрідка зерна арсенопіриту, антимоніту, сфалериту і галеніту.

Процес формування графіту пов'язаний з пізнім етапом деформацій (до 1,8 млрд ро-

ків). На цьому етапі відбулося підняття блока, і товща порід зазнала деформацій, які є проміжними між пластичними і крихкими. Про перехідний тип деформацій свідчить поведінка кварцу і калієвого польового шпату в будинах кварц-калішпат-плагіоклазових пегматитів у графітовмісних сланцях: кварц пластично тік, тоді як калішпат зазнав крихкої деформації [11]. Власне деформації цього типу передували формуванню графіту. Про зв'язок деформацій і утворення графіту свідчить наявність графіту в тінях тиску будин кварц-калішпат-плагіоклазових пегматитів, діопсидових скарнів, гранат-біотитових сланців, розвиток графіту по системі кліважних тріщин у різноманітних типах порід або на межах зерен інших мінералів. Графіт часто перетинає раніше сформовані мінерали. З'ясовано, що кількість графіту в породі збільшується зі зростанням ступеня дислокованості породи.

Таблиця 4

Хімічний склад і формульні коефіцієнти магнетиту з гранат-піроксенових гнейсів (1–5) та в асоціації з графітом (6, 7)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
FeO	31,00	27,00	24,20	27,85	31,20	28,30	26,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59,17	55,29	47,26	62,10	66,07	64,19	60,39
MgO	0	0,12	0,15	0	0,20		
MnO	0,50	0,28	0,57	0		0,46	0,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76	0,94	1,27	0	0,72		
TiO <sub>2</sub>	0,45	0,40	0,01	0,20	0,71	0	0,07
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,81	1,19	2,25	0,48	0,20		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,60	1,93	3,29	0,10	0		
Сума	97,29	87,15	79,00	90,73	99,10	92,95	87,49
Формульні коефіцієнти							
Fe <sup>2+</sup>	1,014	0,982	0,973	0,984	0,998	0,981	0,974
Mg	0	0,008	0,011	0	0,011		
Mn	0,017	0,010	0,023	0	0	0,016	0,020
Fe <sup>3+</sup>	1,741	1,809	1,710	1,974	1,901	2,002	1,998
Al	0,035	0,048	0,072	0	0,032		
Ti	0,013	0,013	0	0,006	0,020	0	0,002
V	0,057	0,041	0,087	0,016	0,006		
Cr	0,111	0,066	0,125	0,003	0		

З формуванням графіту пов'язаний процес розчинення кварцу. Цей процес виявлений у розвитку перекристалізованих графітовмісних кварцитів та явищі формування змішаносаруватих Mg-Fe силікатів по кварц-плагіоклазових мірмекітах у кварц-плагіоклазових пегматитах, де змішаносаруваті силікати виповнюють порожнини розчинення кварцу. В периферійних частинах родовища відбувалося відкладення кварцу у вигляді гідротермальних кварцових жил [11] та кварц-графітових прожилків.

Визначено зональність у розподілі мінеральних асоціацій у просторі й залежно від складу вмісних порід.

На родовищі низка парагенезисів наявна практично в усіх типах порід, тоді як окремі парагенезиси описані лише в певних породах. Майже в усіх типах порід графіт асоціює зі змішаносаруватими Mg-Fe силікатами. Однак ці мінерали зі збагачених Mg порід (різноманітні відміни кристалічних сланців центральної зони і північного борту родо-

вища) складені пакетами шамозиту, лізардиту і мінесотаїту, а з порід, збагачених Al (кварц-плагіоклазові пегматити і кварцити), – пакетами клінохлору і смектиту.

Менші за об'ємом асоціації графіт + альбіт + кальцит + серицит і графіт + K-Ва польові шпати також описані в усіх типах силікатних порід.

У гранат-біотит-графітових кристалосланцях північного борту виявлено парагенезис графіту з біотитом, що відрізняється від більш раннього біотиту в парагенезисі з гранатом, оскільки не містить Ti. У кварц-плагіоклазових пегматитах південного борту зафіксовано парагенезис графіту з алюмоселадонітом. У магнезійних скарнах південного борту родовища графіт асоціює з серпентином.

Отже, для збагачених алюмінієм порід (кварц-плагіоклазові пегматити, кварцити) характерні більш магнезійні асоціації, натомість для порід, збагачених магнієм (графітовмісні кристалосланці), – більш залізисті.

Для графіту описана специфічна асоціація в кварц-графітових жилах південного борту родовища і кальцит-кіношталіт-цельзіанових жилах північного борту: графіт + Sr-вмісний доломіт + барит + барієві карбонати (норсетит і баритокальцит) + магнезійний амфібол. Формування мінералів барію, ймовірно, відбувалося завдяки Ba, що надходив у систему по розломах з глибинними розчинами.

Наявність у складі асоціацій з графітом змішаношаруватих Mg-Fe силікатів, серпентину, серициту, явища альбітизації засвідчують, що асоціації з графітом є типовими низько-середньотемпературними гідротермальними утвореннями.

Графіт спостерігають у парагенезисі піротин + магнетит. Цей парагенезис визначає відновні умови формування графіту. Для зони графітизації характерна мінералогічна зональність: у центральній зоні в асоціації з графітом переважає піротин, у периферійній частині графіт простежено в асоціації з магнетитом.

Локальний розвиток асоціацій з графітом (у ділянках порід, приурочених до тріщин з графітом) і часткова залежність від складу порід доводять, що графіт формувався за високого співвідношення порода/розчин.

Для з'ясування складу розчинів, з яких кристалізувався графіт, проведено термобарогеохімічні дослідження флюїдних включень у кварцових жилах, які є сингенетичними процесу формування графіту. Визначено такі групи включень: рідко-газові натрій-хлоридні (концентрація 1–10 %), рідкі кальцій-хлоридні (концентрація 20–28 %), рідкі вуглекислотні, газові етанові [11]. Зазначимо, що М. Братусь [2] також виявив у так званому смердючому кварці метанові і сірководневі включення. Температура гомогенізації флюїдних включень становить 230–400 °C [2].

На підставі аналізу перерахунків ізотопного складу CO<sub>2</sub> і CH<sub>4</sub> в рівновазі з графітом у карбонатомісних породах і графітовмісних сланцях з'ясовано [5, 10, 11], що для формування графіту можливе існування двох джерел вуглецю: вуглець глибинного походження, який утворився, ймовірно, унаслідок термального розкладення органічної речовини, та вуглець карбонатних порід.

Широкий розвиток мінералів заліза (зокрема, піротину й магнетиту) в парагенезисі з графітом свідчить про те, що розчини, з яких сформувався графіт, привносили в систему залізо. Вуглецевмісні розчини також містили Те, ознакою чого є наявність включень алтаїту в лейстах графіту в ториті.

За результатами дослідження флюїдних включень та ізотопного складу вуглецю графіту [5, 10, 11] висловлено гіпотезу, що графіт кристалізується з гідротермального розчину внаслідок змішування двох флюїдів відмінного складу – розчину, збагаченого

$\text{HCO}_3^-$ , що перебуває в рівновазі з карбонатними породами (мармури, кальцифіри), і  $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-H}_2\text{S}$ -вмісного розчину глибинного походження.

Отже, графіт є епігенетичним щодо вмісних порід. Процесові формування графіту передували деформації, перехідні між пластичними і крихкими. В різноманітних типах графітовмісних сланців, кварц-плагіоклазових пегматитах і кварцитах визначені такі парагенезиси графіту: графіт + змішаношаруваті Mg-Fe силікати, графіт + альбіт + кальцит + серицит, графіт + K-Ва польові шпати. У гранат-біотит-графітових сланцях графіт асоціює з безтитанистим біотитом, у кварц-плагіоклазових пегматитах і кварцитах – з алюмоселадонітом, у скарнах – з серпентином. Для кварц-графітових і кальцит-кіношиталіт-цельзіанових жил характерний локальний парагенезис графіт + доломіт + барит + барієві карбонати + Mg-Fe амфібол. Асоціації з графітом є типовими низько-середньотемпературними гідротермальними утвореннями. Також графіт формує парагенезис з піротином і магнетитом. Цей парагенезис визначає відновні умови формування графіту. Графіт утворюється в разі високого співвідношення порода/розчин. Згідно з результатами досліджень графіт кристалізується з гідротермального розчину внаслідок змішування двох флюїдів відмінного складу – розчину, збагаченого  $\text{HCO}_3^-$ , що перебуває в рівновазі з карбонатними породами (мармури, кальцифіри), і  $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-H}_2\text{S}$ -вмісного розчину глибинного походження.

1. Білик Н.Т., Шакіна К.А., Скакун Л.З. Мінеральний склад і умови формування біотит-гранатових сланців у Середньому Побужжі // Актуальні проблеми геохімії, мінералогії, петрології та рудоутворення: Міжнар. наук. конф. К., 2009. С. 5–6.
2. Братусь М., Белецька Ю., Деміхов Ю. та ін. Флюїдний режим мінералогенезу та ізотопна природа компонентів флюїдів у вуглецьвмісних комплексах Українського щита // Мінерал. зб. 2004. № 54. Вип. 2. С. 195–207.
3. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М., 1981. 827 с.
4. Войтович В.С. Генезис Завальевского графитового месторождения // Геол. журн. 1990. № 2. С. 138–144.
5. Загнитко В.Н., Луговая И.П. Изотопный состав графита в породах Украинского щита // Минерал. журн. 1986. Т. 8. № 1. С. 44–56.
6. Іванців О.Є. Геологія та генезис графітових родовищ України. К., 1972. 134 с.
7. Лазько Е.М., Кирилюк В.П., Сиворонов А.А., Яценко Г.М. Нижний докембрий западной части Украинского щита (возрастные комплексы и формации). Львов, 1975. 239 с.
8. Скакун Л., Манчур Б., Мартишин А. Граутит із Завалівського графітового родовища (перша знахідка в Україні) // Мінерал. зб. 2003. № 53. Вип. 1–2. С. 49–57.
9. Ушакова Е.Н. Минералогия и петрография метаморфических пород сёл Хашеватое и Завалье на Побужье: Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Львов, 1960.
10. Шабо З.В. Исследование условий образования графитов Украинского кристаллического щита по данным изотопного состава углерода: Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Львов, 1975.
11. Шакіна К.А., Скакун Л.З. Графітове зруденіння на Заваллівському родовищі як результат гідротермальної діяльності // Геохімія та рудоутворення. 2009. № 27. С. 50–53.
12. Шелудько Т.Х. Нові дані про графітоносні породи басейну річки Берди // Наук. зап. Київ. ун-ту. 1957. Т. 16.

13. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная Г.В., Пономаренко А.Н. Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Архей. Киев, 2005. 243 с.
14. Щербаков И. Петрология Украинского щита. Львов, 2005. 360 с.
15. Яценко В.Г. Структурно-морфологические и генетические типы графита на примере месторождений Украинского щита: Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Киев, 1996.
16. Crespo E., Luque F.J., Rodas M. et al. Graphite-sulfide deposits in Ronda and Beni Bou-sera peridotites (Spain and Morocco) and the origin of carbon in mantle-derived rocks // Gondwana Research. 2006. Vol. 9. Is. 3. P. 279–290.
17. Duke E.F., Galbreath K.C., Trusty K.J. Fluid inclusion and carbon isotope studies of quartz-graphite veins, Black Hills, South Dakota, and Ruby Range, Montana // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. Vol. 54. P. 683–698.
18. Hollister V.F. Origin of graphite in the Duluth Complex // Econ. Geol. 1980. Vol. 75. P. 764–766.
19. Luque F.J., Pastors J.D., Wopenka B. et al. Natural fluid-deposited graphite: mineralogical characteristics and mechanisms of formation // Amer. J. Sci. 1998. Vol. 298. P. 471–498.
20. Marchildon N., Simandl G.J., Hancock K.D. The AA graphite deposit, Bella Coola Area, British Columbia: exploration implications for the Coast plutonic complex // Geological Fieldwork, 1992. P. 389–397.
21. Silva K.K.M.W. Mineralization and wall-rock alteration at the Bogala graphite deposit, Bulathkohupitiya, Sri Lanka // Econ. Geol. 1987. Vol. 82. P. 1710–1722.

#### MINERAL ASSOCIATIONS OF GRAPHITE IN THE ZAVALLYA DEPOSIT

**K. Shakina, L. Skakun**

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

Mineral associations of graphite in various types of Zavallya deposit have been investigated. Central part of deposit is graphite-bearing: graphite content in different kinds of graphite-bearing schists and gneisses is up to 7 %. Composition of silicate associations depends on composition of frame rock. The following associations were described: graphite + mix-layered Mg-Fe silicates, graphite + sericite + albite + calcite, graphite + K-Ba feldspars (graphite-bearing schists, quartz-plagioclase pegmatites and quartzites), graphite + biotite (garnet-biotite-graphite schists), graphite + aluminoceladonite (quartz-plagioclase pegmatites and quartzites), graphite + serpentine (diopside skarns), graphite + dolomite + barite + Ba carbonates + Mg-Fe amphibole (quartz and calcite veins with graphite). Also graphite is in paragenesis with pyrrhotite and magnetite. Graphite precipitates from hydrothermal solution due to mixing of CO<sub>2</sub>-bearing fluid from carbonate rocks and deep CH<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>S-bearing fluids.

*Key words:* graphite, mineral association, paragenesis, zone of graphitization, mix-layered Mg-Fe silicates, Zavallya graphite deposit, Ukrainian Shield.

**МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ГРАФИТА  
НА ЗАВАЛЬЕВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ****К. Шакина, Л. Скакун**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
79005 г. Львов, ул. Грушевского, 4  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Исследованы минеральные ассоциации графита в породах Завальевского месторождения. Графитоносной является центральная зона, где содержание графита в породах (разнообразные типы графитосодержащих кристаллических сланцев и гнейсов) достигает 7 %. Состав силикатной ассоциации графита определен составом вмещающих пород. Описаны парагенезисы графита в разнообразных типах пород: графит + смешаннослойные силикаты, графит + серицит + альбит + кальцит, графит + К-Ва полевые шпаты (различные разновидности графитосодержащих кристаллосланцев, кварц-плагиоклазовых пегматитов и кварцитов), графит + биотит (гранат-биотит-графитовые кристаллосланцы), графит + алюмоселадонит (кварц-плагиоклазовые пегматиты и кварциты), графит + серпентин (диопсидовые скарны), графит + доломит + барит + бариевые карбонаты + Mg амфибол (кварцевые и кальцитовые жилы с графитом). Также графит формирует парагенезис с пирротинном и магнетитом. Графит кристаллизуется из гидротермального раствора в результате смешения двух флюидов разного состава – раствора, обогащённого  $\text{HCO}_3^-$ , который находится в равновесии с карбонатными породами (мраморы, кальцифиры), и  $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-H}_2\text{S}$ -содержащего раствора глубинного происхождения.

*Ключевые слова:* графит, минеральная ассоциация, парагенезис, зона графитизации, смешаннослойные силикаты, Завальевское месторождение, Украинский щит.

Стаття надійшла до редколегії 26.08.2010  
Прийнята до друку 21.10.2010