

УДК 548.4

**ФЛЮЇДНИЙ РЕЖИМ МІНЕРАЛОГЕНЕЗУ ТА ІЗОТОПНА ПРИРОДА  
КОМПОНЕНТІВ ФЛЮЇДІВ У ВУГЛЕЦЬВМІСНИХ КОМПЛЕКСАХ  
УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА**

**М. Братусь<sup>1</sup>, Ю. Белецька<sup>1</sup>, Ю. Деміхов<sup>2</sup>, Ю. Фомін<sup>2</sup>, В. Яценко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України  
79053 м. Львів, вул. Наукова, 3а*

<sup>2</sup>*Інститут мінералогії, геохімії і рудоутворення НАН України  
03680 м. Київ-142, просп. Палладіна, 34*

Вивчено термобаричні параметри й ізотопну природу компонентів флюїдів, що формували графітові і золоторудні родовища серед вуглецьвмісних параметаморфічних порід Українського щита. Першоджерелом компонентів флюїдів і руд є вмісні породи. Діоксид вуглецю домінує в компонентному складі газової фази флюїдів, що формували графітові і рудні родовища. За ізотопним складом вуглець CO<sub>2</sub> є продуктом окиснення органіки, рідше декарбонатизації вапняків і зберігає з ними свою ідентичність. Ізотопний склад інших елементів флюїдів, наприклад, водню у воді, коливається внаслідок взаємного обміну з наявними у значних кількостях іншими воденьвмісними сполуками, зокрема H<sub>2</sub>S у флюїді.

*Ключові слова:* графіт, золото, флюїдні включення, діоксид вуглецю, ізотопний склад, вуглецьвмісні комплекси, Український щит.

**Взаємовідношення графіту з вмісними породами.** Метаморфічні породи Українського щита (УЩ) багаті на графіт. Серед гнейсів найбільше збагачені графітом біотитові, рідше – інші їхні відміни. Переважно з ними й пов'язані промислові родовища графіту в Побузькому, Криворізькому і Приазовському районах щита. З графітоносними метаморфічними комплексами у названих районах пов'язані численні рудні родовища і рудопрояви золота та рідкісних металів. Ми не розглядатимемо геологічну будову графітових і рудних родовищ, бо вона добре висвітлена у численних публікаціях, у тому числі монографічних [7, 12, 29].

Морфологія графітових виділень у гнейсовій товщі також доволі різноманітна. У розсіяній формі графіт наявний у первинних породотворних мінералах, однак нерідко розвивається і по тріщинах у них. З біотитом він перебуває у паралельних зростках, а також заміщує його в асоціації з піритом. Ці взаємовідношення графіту з біотитом і піритом властиві не тільки графітовим родовищам, а й рудним, зокрема Клишівському золоторудному [1], пов'язаному з осадово-метаморфогенним комплексом чечеліївської світи інгуло-інгулецької серії.

На Завалівському родовищі у вмісних породах виявлені гніздоподібні виділення графіту, який має форму листкоподібних агрегатів довжиною до 5 см. Груболускуватий графіт трапляється в зальбандах пегматитових і аплітових жил, що перетинають графітові гнейси. Шкаралупчасті кулькоподібні виділення графіту виявлені у блокових кристалах карбонату пегматоїдних утворень карбонатного складу. Цим не вичерпується вся різноманітність графітових виділень у вмісних

вичерпується вся різноманітність графітових виділень у вмісних породах і морфології кристалів у них. Кристали графіту вивчені детально [28].

Одна з особливостей графітових родовищ УЩ – наявність у їхньому складі так званого вонючого кварцу, місце якого у структурі родовищ не завжди можна чітко виявити. Він нерідко значно збагачений графітом. Уважають, що вонючий кварц є метасоматичним утворенням. Про його метасоматичний генезис свідчить наявність серед його виділень каолінізованих кристалів польового шпату. В балці Власівській Петрівського родовища вонючий кварц виявлений у формі гнізд та жил і розбитий прожилками безграфітового кварцу.

Виділення графіту у вонючому кварці доволі різноманітні за морфологією. Графіт у формі ізольованих шестиграних пластинок розсіяний у всій масі кварцу. Наявний він у формі окремих різних за розміром лусок, а також виповнює різновікові тріщини. Такі ж форми виділень графіту є й у жильному кварці Клинівського та інших золоторудних родовищ і рудопроявів Кіровоградського блока.

Наведені короткі відомості про взаємовідношення графіту з первинними мінералами метаморфічних порід, а також виділення його у формі гнізд, жил і скупчень, у тому числі серед вонючого кварцу, свідчать про те, що значна його частина є епігенетичною щодо породотвірних мінералів гнейсів і до порід у цілому. Зазначено [7] також, що інтенсивні гідротермальні зміни вмісних метаморфічних порід, зокрема на Завалівському родовищі, супроводжуються збагаченням їх графітом. Усе це свідчить про те, що процес графітизації на родовищах УЩ був багатоетапним і відбувався впродовж досить тривалого часу.

**Про параметри метаморфізму вуглецьвмісних комплексів Українського щита.** Первинноосадові породи графітових родовищ УЩ ще до метаморфізму зазнавали постійних перетворень на етапах седиментогенезу, діа- та катагенезу. Вони ж були [27] джерелом флюїдних компонентів ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  та ін.) для подальших мінеральних перетворень на названих і пізніших етапах унаслідок дегідратації глинистих мінералів, перетворення органічної речовини, декарбонізації вапнякових порід у разі зростання *PT*-параметрів у процесі прогресивного метаморфізму і тектонічної перебудови.

Метаморфізм цих порід на графітових родовищах, як і на Клинівському та схожих з ним рудних, відбувався в умовах гранулітової та амфіболітової фацій. Температурні умови мінералоутворення цих фацій за даними вивчення флюїдних включень коливаються в межах 800–640°C [24].

Збагаченість флюїдної фази водою і вуглекислотою у названих фаціях призводить до підвищення флюїдного тиску і сприяє виплавленню так званих [2] гранулітових чи амфіболітових пегматитових магм. Продуктами цих магм, на нашу думку, є великі тіла, жили та, можливо, дрібніші форми апліто-пегматоїдних гранітів, що досить поширені на графітових і рудних родовищах УЩ серед осадово-метаморфічних порід.

Виявлені у мінералах порід амфіболітової і гранулітової фацій метаморфізму включення діоксиду вуглецю високої густини [2, 24] не заперечують наявності незначної кількості суттєво метанових включень високої густини. Такі факти відомі з інших об'єктів.

Таблиця 1

Склад газових компонентів у вонючому кварці графітових і мінералах золоторудних родовищ Українського щита

Но- мер зразка	Характеристика проби	Компоненти, об. %				
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>
Завалля						
155	Вонючий кварц з лусками графіту по тріщинах	81,2	1,2	17,4	–	0,2
226	Карбонат із блокових кристалів пегматоїдного типу	64,5	7,5	16,9	–	10,2
Зав/21	Кварц з гранат-кварцового пегматоїдного виділення	54,5	28,6	15,6	–	1,3
Хутір Антонівка						
520	Вонючий кварц	84,7	7,0	8,0	–	0,3
Кошари Олександрівські						
405-3	Вонючий кварц	89,7	0,9	0,6	8,8	–
405-3а	Сірий вонючий кварц	94,2	2,4	0,6	2,6	0,2
404-5	Білий вонючий кварц	91,0	4,5	–	–	4,5
Петрове, балка Власівська						
300	Жовтий вонючий кварц	80,7	13,1	5,5	0,2	0,5
650	Білий вонючий кварц	82,0	7,2	10,8	–	–
1005		87,2	8,2	4,0	0,3	0,3
Петрове, балка Графітова						
653	Вонючий кварц	59,7	17,7	22,4	–	0,2
654	Граніт світлий	–	98,5	0,9	–	0,6
Приазов'я						
506-8	Троїцьке родовище, сірий вонючий кварц	96,6	1,6	1,1	–	0,7
508-5	Сачково-Вишняківське родовище, сірий вонючий кварц	99,8	–	0,2	–	–
Михайлівка						
1052	Кварц жильний	72,0	17,9	10,1	–	–
1052	Гранат	70,7	16,6	12,7	–	–
1076	Кварц жильний	81,2	5,6	13,2	–	–
Майське родовище						
1020	Кварц жильний	90,7	9,3	–	–	–
Клинцівське родовище						
383-1*	Турмалін в асоціації з апатитом із метасоматичної породи	10,3	3,3	86,4	–	–
	Апатит в асоціації з турмаліном	98,1	1,9	–	–	–
2088*	Плагіоклаз із діоритоподібної породи	22,4	26,3	51,3	–	–
	Піроксен із діоритоподібної породи	0,0	63,9	36,1	–	–
	Кварц із діоритоподібної породи	28,4	33,4	38,2	–	–

Примітка. Аналізи виконали у відділі геохімії глибинних флюїдів ІГТК НАНУ на мас-спектрометрах МХ-1304 і МСХ-3а С.Д. Вішталюк та Б.Е. Сахно. Позначені зірочкою зразки надав Г.М.Яценко.

Наприклад, серед включень метану високої густини у кристалах кварцу з Карпат виявлені [13] одиничні включення  $\text{CO}_2$  високої густини. На Клинівському родовищі за даними мас-спектрометричного аналізу [5] у складі газів включень у кварці домінує  $\text{CO}_2$ , а в піроксені, плагіоклазі й турмаліні з діоритоподібних порід та в альбітизованому калішпаті переважає метан (табл. 1, рис. 1).

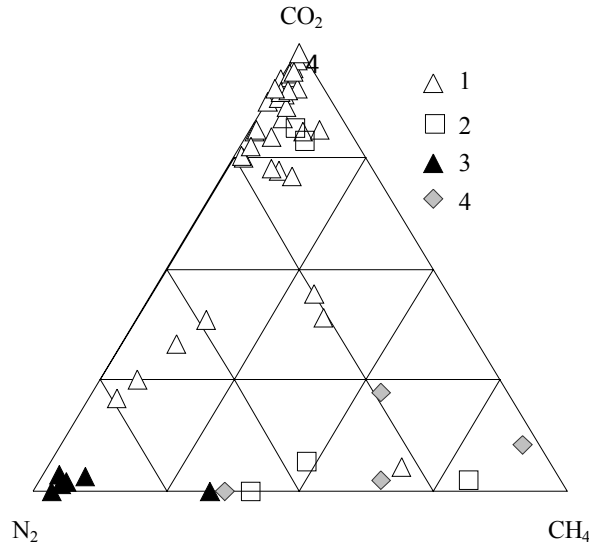


Рис. 1. Співвідношення газових компонентів у мінералах і породах Клинівського, Майського родовищ і Михайлівського рудопояву за даними [5] і табл. 1: 1 – кварц; 2 – калішпат; 3 – гнейси; 4 – турмалін, піроксен, плагіоклаз, апатит.

Раніше різні співвідношення метану і діоксиду вуглецю були виявлені [3] у складі включень у кварці з пегматитових і кварцових жил Завалівського графітового родовища. Змінні співвідношення  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  свідчать про окисно-відновне середовище флюїдів під час кристалізації окремих мінералів, мінеральних парагенезисів та в системі флюїд–порода в цілому.

З метою з'ясувати деякі особливості процесу постметаморфічного рудогенезу та графітоутворення ми вивчили склад, стан та ізотопну природу компонентів флюїдів за включеннями у вонючому кварці, графіту з його власних та кварцу із золоторудних родовищ серед графітовмістних осадово-метаморфічних порід УЩ.

**Параметри мінералогенезу і склад постметаморфічних флюїдів на графітових родовищах.** Вонючий кварц містить велику кількість різних включень. Крім виділень графіту, різної форми тверді включення представлені реліктами польових шпатів і мікрозернами важкодiагностованих мінералів (рис. 2,а).

Фазовий склад флюїдних включень досить різноманітний. Їхні розміри коливаються переважно в межах 0,001–0,03 мм і менше. За газово-рідинними включеннями з  $L:G = (70-85):(30-15) \%$  отримані  $T_{\text{гом}} = 400-230^\circ\text{C}$ . Одиничні включення з  $L:G = 65:35 \%$  не гомогенізуються при  $500^\circ\text{C}$ . Значна кількість включень гомогенізується в інтервалі  $160-140^\circ\text{C}$ .

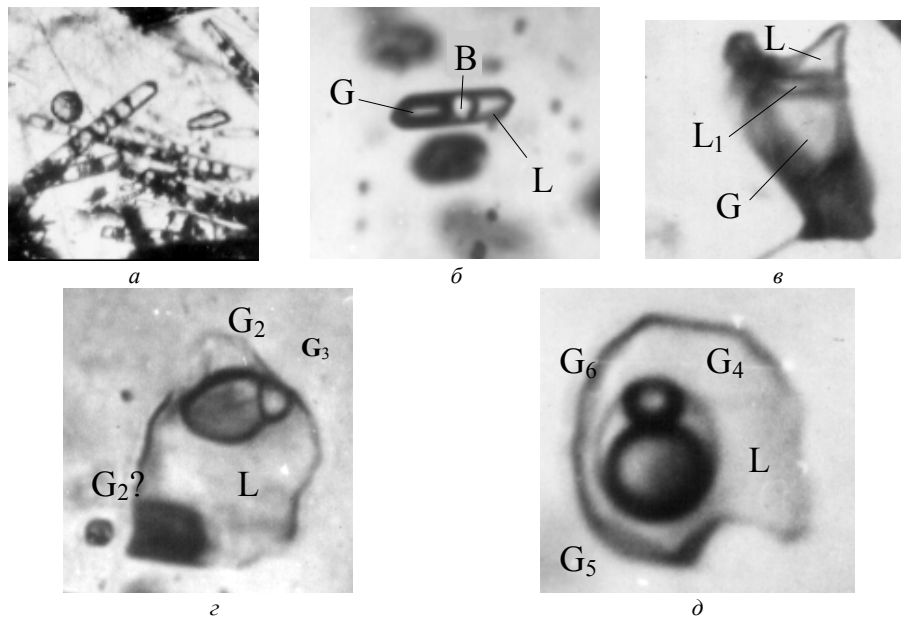


Рис. 2. Фазовий склад включень у вонючому кварці:  
*a* – тверді включення у кварці; *б* – включення з розчинним кристалом солі (*B*); *в* – включення зі зрідженим діоксидом вуглецю (*L*<sub>1</sub>); *г*, *д* – багатофазові включення з кількома газовими (?) *G*<sub>2</sub>, *G*<sub>3</sub>, *G*<sub>4</sub>, *G*<sub>5</sub>, *G*<sub>6</sub> пухирцями чи фазами незмішуваних рідин.

Переважає більшість включень містить три і більше фаз. У складі трифазових, крім рідини й газу, є кристалики розчинних солей (див. рис. 2,б) або нерозчинні кристалики твердої фази. Кристалик солі розчиняється при 200°C, а при 240°C включення розгерметизовується.

Часткова гомогенізація CO<sub>2</sub> у включеннях типу *L*+*L*<sub>1</sub>+*G* (див. рис. 2,в) відбувається при 30°C в газову фазу ( $d_{\text{CO}_2} = 0,33 \text{ г/см}^3$ ). При температурі 200°C тиск становить 25 МПа, а при 400°C – 44 МПа.

Специфічними є включення, що містять чотири фази. Це можуть бути у водному розчині окремі округлої форми пухирці (див. рис. 2,г) або газовий пухирець (див. рис. 2,д), який обволікає ще два газові пухирці (чи дві фази незмішуваних рідин). У разі нагрівання включень типу 2,г фаза *G*<sub>2</sub> розчиняється при 130°C. Темна фаза *G*<sub>2</sub>? в температурному інтервалі 150–200°C розпливається по стінці вакуолі. При 250°C фаза *G*<sub>2</sub>? набуває вихідної форми і розмірів. Фаза *G*<sub>3</sub> залишається без змін. У включенні типу 2,д фаза *G*<sub>5</sub> розширюється і при 150°C займає майже весь об'єм фази *G*<sub>4</sub>, витіснивши фазу *G*<sub>6</sub>. Включення цих типів у разі подальшого нагрівання розгерметизовуються.

За даними мас-спектрометричного хімічного аналізу в складі газової суміші, виділеної із включень дробленням наважки 3 г вонючого кварцу графітових родовищ УЩ, домінує CO<sub>2</sub> (див. табл. 1). Частка метану й азоту в газовій суміші становить від 1 до 20 об. %, а водню в переважній більшості не перевищує 1 об. %.

Сольовий склад розчинів включень у вонючому кварці представлений переважно солями гідрокарбонатів. Сульфатні сполуки у всіх пробах становлять 0–25 %-екв за широкого розкиду вмісту хлоридів в окремих пробах (рис. 3). За катіонною складовою розчини можна розділити на дві групи: кальцій-магнієві і натрієві за сталого вмісту калію до 25 %-екв.

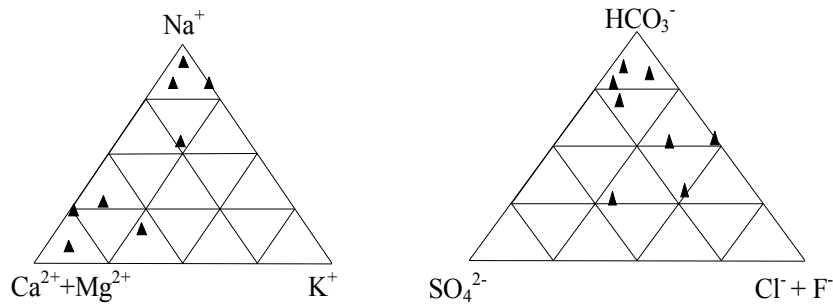


Рис. 3. Катіонний (а) і аніонний (б) склад розчинів включень у вонючому кварці.

Одна з важливих особливостей складу газів із включень – наявність у кількох пробах значного вмісту сірководню (див. табл. 1). Найвищий його вміст є у пробах із найнижчим вмістом метану. Ми не заперечуємо наявності мікрокількостей сірководню в усіх аналізованих пробах.

За результатами експериментальних досліджень [14] процесів графітоутворення, у складі газової фази флюїдів можуть бути, крім виявлених нами, такі компоненти: CO, S, COS, CS<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S<sub>4</sub> та ін. У досліджуваному вонючому кварці про наявність таких компонентів свідчать також високі вмісти іона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, який об'єднує всі форми сірки у водному розчині внаслідок їхнього окиснення під час механічного розкривання включень для аналізу сольового складу методом водної витяжки.

Оскільки специфічні багатофазові включення у кварці містять багато сірководню, то можемо припускати, що багатофазовість зумовлена незмішуваністю діоксиду вуглецю, сірководню і, можливо, сполук сірководню з метаном, захоплених у закриту систему включення. А все це свідчить про гетерогенний стан мінералотворного флюїду в цілому під час формування вонючого кварцу.

За високим вмістом CO<sub>2</sub> у включеннях, наявністю в них фази зрідженого діоксиду вуглецю та співвідношенням газових компонентів вонючий кварц близький до кварцу із кварцових та апліто-пегматоїдних жил Клинівського [5] і подібних до нього Майського й інших золоторудних родовищ УЩ (див. табл. 1 та рис. 1).

**Ізотопний склад компонентів флюїдів і мінералів вуглецьвмісних товщ УЩ.** Ізотопний склад графіту родовищ УЩ досить детально вивчений. Численні аналізи δ<sup>13</sup>C за даними [4, 8, 10, 11, 15–18, 21, 22, 25, 26] і табл. 2 зведені на рис. 4.

Найдетальніше ізотопні дослідження графіту і карбонатів, що асоціюють з ним, виконані на Завалівському родовищі, оскільки його тривалий час інтенсивно розробляли. Рудні тіла на родовищі сконцентровані у крилі синклінальної складки, ядро якої виповнене кристалічними вапняками. Це родовище єдине серед подібних має чітко виражену структуру.

Таблиця 2

Ізотопний склад компонентів флюїдних включень у вонючому кварці та в окремих мінералах графітових родовищ Українського щита

Номер зразка	Характеристика проби	CO <sub>2</sub> включень			H <sub>2</sub> O включень			$\delta^{18}\text{O CO}_2 - \delta^{18}\text{O H}_2\text{O}$
		мг CO <sub>2</sub>	$\delta^{13}\text{C} \text{‰ PDB}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ SMOW}$	мг H <sub>2</sub> O	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ SMOW}$	$\delta\text{D} \text{‰}$	
Завалля								
155	Вонючий кварц	1,6	-11,1	25,6	1,2	-4,3	-55	29,6
	Графіт з вонючого кварцу		-26,4					
226	Карбонат із блокового кристала пегматитового виділення		0,9	21,3				
	CO <sub>2</sub> із включень у карбонаті блокового кристала	2,1	1,2	24,0		1,3		22,7
	Кулька графіту у блоковому кристалі карбонату		-11,0					
Зав/21	Кварц із гранат-кварцового пегматоїдного виділення	1,0	-16,3	27,8	0,3	0,3	7	27,5
Хутір Антонівка								
520	Вонючий кварц	2,4	-0,9	24,5	0,7	-0,1	-47	24,6
Кошари Олександрівські								
405-3	Вонючий кварц	5,2	-3,4	27,1	0,6	2,8	12	24,3
405-3а	Вонючий кварц сірого кольору	5,4	-1,7	29,2	0,7	2,7	60	26,5
404-5	Вонючий кварц білого кольору	1,4	-17,6	25,8		3,9		21,9
Петрове, балка Власівська								
300	Жовтий вонючий кварц				0,7	-0,8	-40	
1005	Білий вонючий кварц				0,7		-39	
Приазов'я								
506-8	Троїцьке родовище, сірий вонючий кварц	1,6	-8,0	20,2	0,5	-1,7	59	21,9
508-5	Сачково-Вишняківське родовище, сірий вонючий кварц	9,2	-7,3	19,0	0,5	-0,8	7	19,8

Проаналізуємо розподіл ізотопного складу вуглецю на Завалівському родовищі. Значення  $\delta^{13}\text{C}$  різних форм виділень кристалічного графіту серед гнейсів коливається (див. рис. 4) в межах (-15)–(-35) ‰. Проте і між ними виявлено деякі індивідуальні нюанси. Під час паралельного аналізу  $\delta^{13}\text{C}$  графіту зі скупчень і розсіяного у вмістому гнейсі зафіксовано [18], що графіт зі скупчень є ізотопно легшим порівняно з розсіяним у породі. У жильних виділеннях збагаченість  $\delta^{13}\text{C}$  простежується від зальбанду до центра жили. Наприклад, на стінках жили товщиною 1,5 см  $\delta^{13}\text{C} = -$

27,6 та  $-32,9$  ‰, а в її центрі –  $(-24,0)$  ‰. Наведені дані свідчать, що єдино спрямованої тенденції щодо зміни  $\delta^{13}\text{C}$  для різних форм виділень графіту нема. В цілому, як видно з рис. 4, 1–3, графіт із виділень має тенденцію до зменшення  $\delta^{13}\text{C}$ , на відміну від розсіяного графіту у гнейсах.

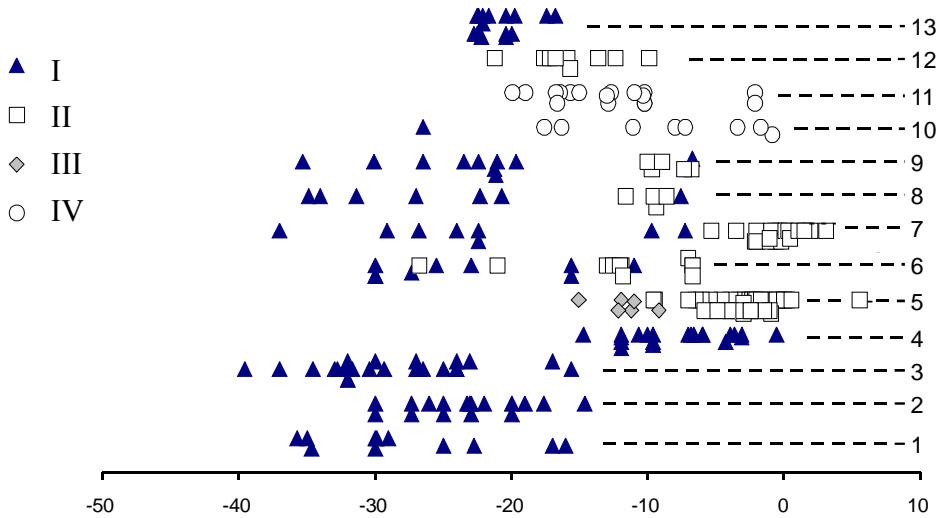


Рис. 4. Ізотопний склад різних форм вуглецю графітових і золоторудних родовищ УЩ за даними [4, 8, 10, 11, 15–18, 21, 22, 25, 26] і табл. 1.

**Завалля:** 1 – графіт із гнейсів; 2 – розсіяний графіт із гнейсів, що містять виділення (жили, гнізда); 3 – графіт із жил та гнізд серед гнейсів; 4 – графіт в асоціації з кристалічними вапняками; 5 – кристалічні вапняки й доломіти; 6 – графіт в асоціації з вторинними карбонатами. **Петрове:** 7 – графіт і карбонати (кальцит і доломіт) з інгуло-інгулецької серії; 8 – графіт і карбонати з карбонатних гнейсів. **Приазов'я:** 9 – графіт і карбонати з карбонатних гнейсів; 10 – вуглець з  $\text{CO}_2$  включень у вонючому кварці графітових родовищ УЩ. **Клищі:** 11 – вуглець  $\text{CO}_2$  включень у жильному і пегматоїдному кварці; 12 – вторинні карбонати (кальцит); 13 – графіт із гнейсів; I – графіт; II – кальцит; III – доломіт; IV –  $\text{CO}_2$  включень.

Деякі автори [15, 25, 26] за ізотопним складом графіту і карбонатів, що асоціюють з ним, наводять температури їхньої кристалізації в системі  $\text{CO}_2\text{--C--CH}_4\text{--H}_2\text{--H}_2\text{O}$ . Грунтувались у цьому разі на розрахованій в умовах рівноваги температурній залежності коефіцієнтів ізотопного фракціонування у зазначеній системі. Отримані температури кристалізації виявились нерідко надвисокими чи наднизькими щодо реального ізотопного складу і геологічних умов прояву конкретної графіт-карбонатної асоціації.

На нашу думку, фракціонування ізотопного складу вуглецю в системі графіт-карбонат якщо і було, то не єдиним чинником у формуванні їхнього ізотопного складу. Сам процес кристалізації навряд чи відбувався у рівноважних умовах. З іншого боку, джерело вуглецю, з якого поповнювались  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , також було гетерогенним щодо  $\delta^{13}\text{C}$ , особливо коли йдеться про вуглисто-карбонатні товщі з графітом, що досить поширені у Криворіжжі.



Кристалічні вапняки на Завалівському родовищі представлені доломітовими і доломітизованими відмінами [26]. Видимої кореляції між їхнім хімічним складом і  $\delta^{13}\text{C}$  не простежено. Світлі кристалічні вапняки за  $\delta^{13}\text{C} = 0$ –(–10) ‰ відповідають типовим морським карбонатам. Темні кристалічні вапняки, які представлені чистим (понад 90 %) доломітом, виявилися (див. рис. 4,5) ізотопно легшими, що, мабуть, зумовлене частковою участю в процесі доломітизації органічного вуглецю. Графіт, що асоціює з кристалічними вапняками, має однаковий з ними вміст важкого вуглецю (див. рис. 4,4).

Значення  $\delta^{13}\text{C}$  вторинних карбонатів в асоціації з графітом на Заваллі коливаються в межах (–9)–(–30) ‰. Ізотопно важчий вторинний кальцит (див. рис. 4,6) близький за  $\delta^{13}\text{C}$  до доломіту з кристалічних вапняків (див. рис. 4,5).

Кристалічні вапняки інгуло-інгулецької серії, а точніше – родіонівської світи, представлені доломітом і кальцитом. За  $\delta^{13}\text{C}$  (див. рис. 4,7) це типово морські карбонати, вони найменше охоплені [22] метасоматичними процесами. Графіт, що асоціює з кристалічними вапняками, є ізотопно важчим від графіту гнейсів.

У гнейсових і сланцевих графітоносних товщах Петрове і Приазов'я карбонатні породи складені кальцитом і доломітом. Вони, очевидно, зазнали пізніших метасоматичних перетворень і тому за вмістом  $\delta^{13}\text{C} = (–8)$ –(–12) ‰ (див. рис. 4,8,9) стали близькими до доломіту і вторинного кальциту Завалля.

Досить однорідним виявився ізотопний склад графіту з гнейсів Клинецького золоторудного родовища (див. рис. 4,13), яке розташоване у гнейсовій товщі чечелівської світи інгуло-інгулецької серії. Діапазон  $\delta^{13}\text{C} = (–18)$ –(–23) ‰ займає проміжну ланку між графітом із гнейсів і графітом, що асоціює з кристалічними вапняками на Завалівському родовищі. Це може бути зумовлене дещо іншим вихідним складом органіки на золоторудних родовищах серед параметаморфічних порід УЩ.

Вторинні карбонати (кальцит) Клинецького родовища (див. рис. 4,12) за  $\delta^{13}\text{C} = (–10)$ –(–21) ‰ ідентичні вуглецю  $\text{CO}_2$  із включень у жильному і пегматоїдному кварці (див. рис. 4,11), і їх вважають [4] продуктами окиснення графіту. Вуглець  $\text{CO}_2$  із включень у вонючому кварці (див. рис. 4,10) з  $\delta^{13}\text{C} = (+0,9)$ –(–7,3) ‰ є продуктом декарбонізації вапняків, а з  $\delta^{13}\text{C} = (–11,0)$ –(–17,6) ‰ – окиснення графіту (див. табл. 2).

Визначень  $\delta^{13}\text{C}$  у  $\text{CO}_2$  з включень у первинних мінералах амфіболітової і гранулітової фацій досліджуваних нами порід УЩ нема. Можна допустити, що вони близькі до  $\delta^{13}\text{C}$  у  $\text{CO}_2$  включень у кварці Клинецького родовища і вонючому кварці та є продуктами окиснення органіки.

За співвідношенням  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  серед карбонатів у вуглецьвмісних комплексах різних блоків УЩ виділяють два поля (рис. 5). Карбонати з  $\delta^{13}\text{C} = (+4)$ –(–10) ‰ і  $\delta^{18}\text{O} = 16$ –22 ‰ відповідають карбонатам морського осадового походження. Інше поле з  $\delta^{13}\text{C} = (–10)$ –(–20) ‰ і  $\delta^{18}\text{O} = 13$ –18 ‰ займають вторинні карбонати Кіровоградського блока. З цими полями за вуглецем чітко корелюють відповідні групи з  $\delta^{13}\text{C} = 0,9$ –(–7,3) ‰ і з  $\delta^{13}\text{C} = (–11,0)$ –(–17,6) ‰ в  $\text{CO}_2$  включень у вонючому кварці, але за вищого вмісту  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{CO}_2$  порівняно з карбонатами (див. табл. 2). Групування співвідношень  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{CO}_2$  з включень у вонючому кварці у полях первинноосадових і вторинних карбонатів (див. рис. 5) свідчить про їхній зв'язок, відповідно, з декарбонізацією вапняків і з окисненням графіту. Значення  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{CO}_2$  включень у вонючому кварці вкладається в інтервал 19,0–29,2 ‰, що є ознакою, швидше за все, метеорної природи кисню.

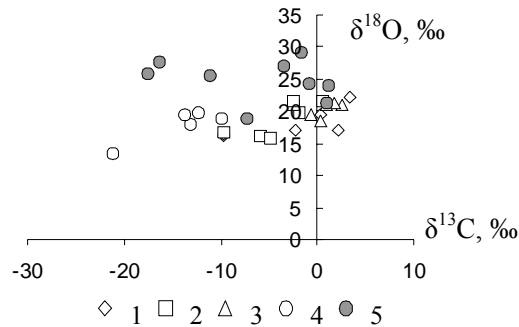


Рис. 5. Співвідношення  $\delta^{13}\text{C} / \delta^{18}\text{O}$  в карбонатах гнейсових товщ графітових і золоторудних родовищ УЩ за даними [4, 10, 11] і табл. 2:

1 – Волинський блок; 2 – Побужжя; 3 – Приазов'я; 4 – Клишів; 5 –  $\text{CO}_2$  включень у вонючому кварці.

Крім вивчення ізотопного складу графіту й карбонатів, для з'ясування можливої ізотопної природи інших компонентів флюїдів зроблено спробу визначити ізотопний склад кисню й водню в  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  включень у вонючому кварці з однієї наважки проби. Результати наведені в табл. 2. Ізотопний склад кисню  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  суттєво відрізняється. Це при тому, що  $\text{CO}_2$  є панівним компонентом у складі газової фази включень (див. табл. 1). Масові співвідношення вмістів  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  з однакових наважок проб коливаються в межах від 3 до 9 мг (див. табл. 2).

Серед невеликої кількості визначень  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  за різницею  $(\delta^{18}\text{O } \text{CO}_2) - (\delta^{18}\text{O } \text{H}_2\text{O})$  виділяють три типи флюїдів. Флюїди з різницею  $\delta^{18}\text{O} = 24,3\text{--}27,5$  ‰ близькі до рівноважних (26 ‰). Можливо, що законсервованій у цьому кварці флюїд належав одній генерації. Проте не виключена наявність кількох генерацій флюїду, сумарний внесок яких у кінцевому підсумку привів різницю  $(\delta^{18}\text{O } \text{CO}_2) - (\delta^{18}\text{O } \text{H}_2\text{O})$  до рівноважного значення.

Менше від рівноважного значення  $\delta^{18}\text{O} = 19,8\text{--}22,7$  ‰ між  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  можна пояснити, якщо прийняти, що флюїд належав двом або більше генераціям включень. У зразку 155 різниця перевищує рівноважну. Можна припустити, що переважна кількість вуглекислого газу міститься у включеннях з важкою водою.

За невеликою кількістю визначень  $\delta\text{D}$  води включень є в межах  $(-55)\text{--}(+60)$  ‰. Простежуються дві гілки співвідношень  $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$ . Вода флюїдних включень з  $-\delta\text{D}$  близька до води у включеннях у мінералах Северинівського і Ватутінського уранових та Балки Золотої і Сергіївського золоторудних родовищ УЩ [9]. Значення  $\delta\text{D}$  води 59 та 60 ‰, можливо, зумовлене ізотопним обміном води з воднем або сірководнем. Вміст  $\text{H}_2\text{S}$  у пробі з важким воднем досягає 2,6 об. ‰.

Близькість ізотопних співвідношень  $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$  води флюїдних включень у вонючому кварці графітових родовищ і води включень із золоторудних та уранових родовищ УЩ можна вважати підтвердженням факту генетичної спорідненості між такими накладеними процесами, як формування вонючого кварцу з графітом, золоторудних і уранових родовищ, пов'язаних з графітоносними комплексами УЩ.

**Особливості флюїдного режиму мінералоутворення серед вуглецьвмісних комплексів УЩ.** Сьогодні безсумнівний той факт, що першоджерелом вуглецю

для утворення графіту на його родовищах і в усіх вуглецьвмісних комплексах щита був переважно первинно-осадковий органічний вуглець. Наявність графіту в складі більшості осадково-метаморфічних комплексів УЩ дала змогу деяким дослідникам [29 та ін.] уважати ці породи аналогами чорносланцевої формації, з якою пов'язані численні золоторудні, рідкіснометалеві, поліметалеві родовища і рудопрояви в породах молодшого віку, зокрема Мурунтау.

Механізм утворення кристалічного графіту, згідно з М.П. Семененком, В.С. Соколовим, В.П. Солоненком та іншим дослідникам, є, по суті, гідротермальним. Гідротермальний механізм утворення кристалічного графіту підтверджений [14] аналізом геологічних умов локалізації графіту на Сибірській платформі й експериментальним моделюванням природної мультисистеми: осадкові породи–пластова вода–вуглеводневі сполуки у різних комбінаціях їхнього хімічного складу.

Висловлено думку [20], що графіт щита є продуктом метаморфізації мантійної нафти. Низький вміст нафтових вуглеводнів у мантійних мінералах, зокрема в алмазах [6] (наявний лише метан), навряд чи міг би стати єдиним безпосереднім потужним джерелом для кристалізації графіту на родовищах. Така думка [20] частково не позбавлена достовірності. Докембрійські товщі містили як гумусову, так і сапропелєву органіку [12]. До стадії катагенезу вони продукували значні об'єми нафтових вуглеводнів, у тому числі й важких. Ці вуглеводні були складовою флюїдної фази або самостійним водно-вуглеводневим флюїдом і брали участь у подальших процесах метаморфізму. Зі зростанням *PT*-параметрів розкладання вуглеводнів за схемою  $C_nH_{2n+2} \rightarrow C+2H_2$  приводило до утворення кристалічного графіту. Утворення графіту за такою схемою відображене у їхньому “легкому” ізотопному складі, близькому до вуглецю нафтових вуглеводнів, а також у наявності його первинних включень у первинних породотворних мінералах графітових родовищ.

Першоджерелом вуглецю ізотопно важкого графіту були карбонатні породи. Підтвердження цього – близькість ізотопного складу графіту в асоціації з кристалічними вапняками, зокрема, на Завалівському родовищі. Кристалізація ізотопно важкого графіту, пов'язаного з декарбонізацією вапняків, очевидно, відбувалась за схемою  $2CO \rightarrow C+CO_2$ . За такою схемою, ймовірно, кристалізувався графіт із окисненого органічного вуглецю.

Параметаморфічні породи УЩ, крім графіту, містять значну кількість апатиту. Відомо [19], що органічна речовина і фосфор є добрими концентраторами золота в морських осадах. У параметаморфічних породах УЩ вміст золота вищий від кларкового [23]. Отже, джерелом металу для формування родовищ золота були вмісні породи. Незважаючи на те, що вмісні породи були першоджерелом вуглецю для графіту й золота, прямого зв'язку між їхніми концентраціями не виявлено. Графітові родовища не мають ознак золотоносності. Одну із причин цього можна вбачати в такому. На всіх етапах метаморфізації осадкових порід золото не утворює власних стійких мінеральних сполук, а перебуває у позамінеральному стані. Насиченість порід графітових родовищ флюїдними компонентами підтримує їхній високобаричний стан, а збагаченість сполуками сірки підсилює міграційний потенціал золота і сприяє винесенню його за межі графітових родовищ.

Отже, першоджерелом компонентів флюїдів серед параметаморфічних вуглецьвмісних комплексів з графітовими і рудними родовищами на УЩ є самі породи. Головний чинник появи флюїдів – постійні мінеральні перетворення в самій породі, спричинені зміною термобаричного градієнта і режиму тектонічної перебудови.

Названі чинники приводять до постійної еволюції компонентного складу флюїдів у цілому, ізотопного складу його окремих елементів під час взаємодії окремих компонентів між собою і з субстратом, що має різний мінеральний склад.

Поява вонючого кварцу на графітових родовищах зумовлена наявністю у флюїдній системі значних кількостей сірководню і вуглеводневих сполук, здатних взаємодіяти між собою з утворенням слабостійких комплексів.

Ізотопний склад вуглецю графіту, а також CO<sub>2</sub> включень зберігає ідентичність із власним першоджерелом. Ізотопний склад окремих елементів у компонентах флюїдів, як видно на прикладі водню у воді включень у вонючому кварці, суттєво коливається внаслідок ізотопного обміну між іншими компонентами, що містять водень, зокрема, сірководень.

1. *Бабинін О.К., Братчук О.М., Гурський Д.С.* та ін. Мінералогія Губівського та Клишівського золоторудних об'єктів Клишівського рудного поля (Кіровоградський блок Українського щита) // *Мінерал. зб.* 2001. № 51. Вип. 1. С. 35–60.
2. *Бакуменко І.Т.* Флюїдний режим магматогенного мінералоутворення (за результатами вивчення включень у мінералах) // *Мінерал. зб.* 2001. № 51. Вип. 1. С. 61–74.
3. *Братусь М.Д., Ковалишин З.И.* Характеристика газових компонентів включений в кварце графітсодержащих пегматитовых и кварцевых жил // *Мінералогическая термометрия и барометрия.* Т. 1. М., 1968. С. 298–301.
4. *Братусь М.Д., Бабынин А.К., Мамчур Г.П.* Изотопный состав углерода CO<sub>2</sub> включений в кварцах золоторудного проявления Украинского щита // *Изотопная геохимия процесса рудообразования.* М., 1988. С. 189–193.
5. *Братусь М.Д., Вишталюк С.Д., Бабынин А.К., Литвин И.В.* Состав флюидов включений в минералах золоторудного проявления в Украинском щите // *Мінерал. сб.* 1989. № 43. Вип. 1. С. 84–87.
6. *Братусь М.Д., Зинчук Н.Н., Аргунов К.П., Сворень И.М.* Состав флюидов во включениях в кристаллах алмаза Якутии // *Мінерал. журн.* 1990. Т.12. № 4. С. 49–56.
7. *Вульчин Є.І., Братусь М.Д., Іванців О.Є., Шабо З.В.* Високометаморфізовані вуглисті утворення і графіти України. К., 1967.
8. *Грінберг Й.В., Мамчур Г.П., Шабо З.В., Братусь М.Д.* Хіміко-генетичні співвідношення стабільних ізотопів вуглецю графітів і карбонатів Заваллівського родовища // *Геол. і геох. горючих копалин.* 1971. Вип. 26. С. 69–77.
9. *Деміхов Ю.Н., Фомин Ю.А., Шибецкий Ю.А.* Природа воды гидротермальных флюидов урановых и золоторудных месторождений // *Доп. НАН України.* 1997. № 5. С. 134–138.
10. *Загнітко В.Н., Луговая И.П.* Изотопный состав графита в породах Украинского щита // *Мінерал. журн.* 1986. Т. 8. № 1. С. 44–56.
11. *Загнітко В.М., Монахов В.С., Великанов Ю.Ф.* Мінералогічні та ізотопно-геохімічні фактори формування Клишівського золоторудного родовища // *Мінерал. журн.* 1999. Т. 21. № 4. С. 45–56.
12. *Іванців О.Є.* Геологія та генезис графітових родовищ України. К., 1972.
13. *Калюжний В.А., Сахно Б.Е.* Перспективи прогнозування корисних копалин за типоморфними ознаками флюїдних включень вуглеводнів та вуглець-діоксиду

- (Закарпатський прогин, Складчасті Карпати. Україна) // Геол. і геох. горючих копалин. 1998. № 3 (104). С. 133–147.
14. *Конторович А.Е., Павлова А.Л., Хоменко А.В., Третьяков Г.А.* Физико-химические условия графитизации углеводородсодержащих пород (на примере запада Сибирской платформы) // Геохимия. 1997. № 6. С. 563–570.
  15. *Коржинский А.Ф., Мамчур Г.П.* Изотопный состав углерода графита и карбонатов из гнейсов архея Украинского щита как индикатор условий образования графита // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. 1978. Ч. 107. Вып. 4. С. 442–448.
  16. *Лазаренко Е.К., Мамчур Г.П., Шабо З.В., Квасниця В.Н.* О метаморфизме докембрийских углеродистых сланцев Кривого Рога (по данным изучения изотопного состава углерода) // Минерал. журн. 1979. Т. 1. Вып. 2. С. 90–93.
  17. *Мамчур Г.П.* К геохимии углерода в эндогенных образованиях // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. К., 1978. С. 25–33.
  18. *Мамчур Г.П., Шабо З.В., Яринич О.О.* Изотопный склад вуглецю жильних графітів // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1975. № 2. С. 115–117.
  19. *Некрасов И.Я.* Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М., 1991.
  20. *Порфирьев В.Б.* К вопросу о времени формирования нефтяных месторождений // Проблемы миграции нефти и формирование скоплений нефти и газа (Материалы Львовской дискуссии 8–12 мая 1957 г.). М., 1959. С. 165–193.
  21. *Сидоренко А.В., Борщевский Ю.А., Сидоренко Св.А.* и др. Изотопный состав элементарного углерода из метаморфических пород докембрия // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 2. С. 463–466.
  22. *Сковородникова Е.А., Мамчур Г.П., Ярыныч О.А.* Изучение изотопного состава углерода карбонатов и графита в породах ингулецкой серии // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1981. № 2. С. 37–39.
  23. *Стадник В.А., Шраменко И.Ф., Самчук А.И.* Золото в кристаллических породах Украинского щита // Геохимия и рудообразование. 1991. № 18. С. 84–93.
  24. *Томиленко А.А., Чупин В.П.* Термобарогеохимия метаморфических комплексов. Новосибирск, 1983.
  25. *Шабо З.В., Мамчур Г.П.* Исследования изотопного состава графита и карбонатов Завальевского месторождения // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 209–212.
  26. *Шабо З.В., Мамчур Г.П., Ярыныч О.А.* Изотопный состав углерода карбонатов графитового месторождения с. Завалье // Геол. журн. 1975. Т. 35. Вып. 5. С. 98–104.
  27. *Юсупова И.Ф.* Флюидогенерация в осадочных толщах и их дислоцированность // Докл. РАН. 1994. Т. 335. № 3. С. 352–355.
  28. *Яценко В.Г.* Структурно-морфологические и генетические типы графита на примере месторождений Украинского щита: Автореферат дисс. ... канд. геол. наук. К., 1996.
  29. *Яценко Г.М., Бабынин А.К., Гурский Д.С.* и др. Месторождения золота в гнейсовых комплексах докембрия Украинского щита К., 1998.

**FLUID REGIME OF MINERAL GENESIS AND ISOTOPIC NATURE  
OF FLUID COMPONENTS OF THE UKRAINIAN SHIELD  
CARBON-BEARING COMPLEXES**

**M. Bratus'<sup>1</sup>, Yu. Belets'ka<sup>1</sup>, Yu. Demihov<sup>2</sup>, Yu. Fomin<sup>2</sup>, V. Yatsenko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU  
Naukova St. 3a, UA – 79060 Lviv, Ukraine  
E-mail: igggk@ah.ipm.lviv.ua*

<sup>2</sup>*Institute of Environment Geochemistry of NASU  
Palladin Av. 34, UA – 03142 Kyiv, Ukraine*

Thermobaric and isotopic parameters of mineral-forming fluid components of graphite and gold deposits from carbon-bearing parametamorphic rocks of the Ukrainian Shield have been studied. Host rocks are the main source of fluid components. Carbon dioxide is the dominated component of mineral-forming fluids gases. The conclusion has been made that carbon of CO<sub>2</sub> was derived from oxidized organic matter, rarely from decarbonized limestones. Isotopic composition of hydrogen of water was changed as the result of interchange among water and other H-containing compounds of fluid, possibly H<sub>2</sub>S.

*Key words:* graphite, gold, fluid inclusions, carbon dioxide, isotopic composition, carbon-bearing complexes, Ukrainian Shield.

Стаття надійшла до редколегії 22.10.2004  
Прийнята до друку 15.11.2004