

УДК 553. 495 (477.5)

К. Бурбан, Л. Скақун

## МІНЕРАЛОГО - ГЕНЕТИЧНА МОДЕЛЬ ЗАВАЛЛІВСЬКОГО РОДОВИЩА ГРАФІТУ

(Рекомендовано членом редакційної колегії д-ром геол. наук, доц. С.Є. Шнюковим)

*Мінералізація графіту в породах Заваллівського родовища сформувалась після метаморфічних перетворень, що відбувались в умовах амфіболітової і гранулітової фазі метаморфізму. Процес формування графіту є синдеформаційним (деформації проміжні між пластичними і крихкими). Формування графіту супроводжується процесами розчинення і перекристалізації кварцу зі збільшенням розміру зерен. Досліджено мінеральні асоціації графіту. Найбільш поширеними є асоціації: графіт + Mg-Fe змішано-шаруваті силікати, графіт + K-Ва польові шпати, графіт + альбіт + серіцит + кальцит. Мінеральні асоціації графіту є типовими середньотемпературними гідротермальними утвореннями. Графіт кристалізується з гідротермального розчину в результаті змішування двох флюїдів відмінного складу – розчину, збагаченого на  $\text{HCO}_3^-$ , що знаходиться в рівновазі з карбонатними породами (мармури, кальцифири), і  $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{H}_2\text{S}$  – вмісного розчину глибинного походження.*

*Graphite mineralization has been formed after metamorphic processes of amfibolite and granulite facies. Process of graphite's formation is syndeformative (deformations are between plastic and brittle). Formation of graphite are accompanied with processes of dissolution and recrystallization of quartz with growth of grain size. Mineral associations of graphite in various types of Zavallya deposit have been investigated. The most widespread associations are: graphite + Mg-Fe mix-layered silicates, graphite + sericite + albite + calcite, graphite + K-Ba feldspars. Mineral associations are typical moderate-T hydrothermal. Graphite precipitates from hydrothermal solution due to mixing of  $\text{CO}_2$  - bearing fluid from carbonate rocks and deep  $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{H}_2\text{S}$  – bearing fluids.*

Заваллівське родовище графіту традиційно розглядають як стратифіормне. Формування графіту в цьому випадку описується в рамках метаморфічної або органогенно-сингенетичної гіпотези [1, 2, 3]. Згідно цієї гіпотези, графіт утворюється в процесі регіонального метаморфізму первинно-осадових алюмосилікатних порід, збагачених вуглецем біогенного походження. Крім графіту органогенно-сингенетичного походження припускається можливість формування накладеної мінералізації графіту, пов'язаної з пневматолітovo-гідротермальною діяльністю [4, 5].

Відповідно до уявлень про органогенно-сингенетичну природу графіту в породах Заваллівського родовища виокремлено близько 20 парагенетичних асоціацій графіту [2, 6], серед яких найбільш поширеними є дві асоціації – графіт + біотит + плагіоклаз + кварц і графіт + біотит + гранат + плагіоклаз + кварц. Вважають, що біотит є найбільш поширеним мінералом в парагенезисі з графітом. Ушакова [7] вказує на епігенетичність графіту по відношенню до біотиту. Для епігенетичного графіту встановлена асоціація з каолінітом, серпентином, хлоритами [4, 5].

За останні роки в літературі помінялася точка зору на формування родовищ графіту в метаморфічних породах. На основі дослідження парагенетичних асоціацій графіту, співвідношення графіту з іншими мінералами порід, ізотопного складу графіту ряд родовищ, які раніше розглядались дослідниками, як метаморфізовані (наприклад, родовища Шрі Ланка; родовища в Східних Гатах, Індія; масив Блек Хілс, США та ін.), зараз вважають гідротермальними [8].

Інтерпретація результатів макроскопічних і детальних мінералогічних досліджень складу графітвмісних

порід і гідротермальних жильних утворень дала змогу переглянути основні гіпотези щодо походження графіту на Заваллівському родовищі.

**Методика дослідження.** Проби були відібрані з різних типів порід Заваллівського родовища з метою охопити всі можливі варіанти мінеральних асоціацій графіту. Дослідження структури мінеральних агрегатів хімічного складу мінералів здійснювалось 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.Я. Серкіз) (напруга електронного променя – 20 кВ). Рентгеноструктурний аналіз Mg-Fe змішано-шаруватих силікатів виконано на дифрактометрі ДРОН-3 в лабораторії рентгенографії мінеральної речовини геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка (аналітик Х.О. Галайко).

**Результати дослідження.** Заваллівське родовище графіту розташоване в межах розломної зони, що розмежовує два блоки: північний блок складений породами чарнокіт-ендербітового гайворонського комплексу палеоархею [9, 10], південний блок – магнезіальними скарнами, різноманітного складу кристалічними сланцями і гнейсами, кварцитами хащувато-заваллівської світи бузької серії мезо-неоархею [10, 11]. Центральна зона складена інтенсивно дислокованою товщою різноманітного складу графітвмісних кристалічних сланців і гнейсів.

Графіт присутній в різноманітного складу кристало-сланцях і гнейсах, ендербітах, кварц-плагіоклазових пегматитах, магнезіальними скарнами та ін. Найбільші концентрації графіту (в середньому до 6–10 %, іноді до

14–20 %) характерні для тонкосмугастих графіт-гранат-біотитових кристалічних сланців. В цих породах спостерігаються будинки кварц-плагіоклаз-калійшпатових пегматитів, діопсидових скарнів. Менші вмісті графіту характерні для кварцитів (до 5 %), магнезіальних скарнів – до 3 %, ендербітів – до 1 % [1].

Формування графіту відбувалось в умовах інтенсивної деформації при переході від пластичного до крихкого типу деформацій. Це відображується в розвитку сланцоватості і кліваж них тріщин. Сланцоватість, що обумовлена орієнтацією лусок графіту в одному напрямку, проявляється виразніше зі збільшенням вмісту графіту в породі. Сланцоватість, обумовлена графітом, неузгоджена (перетинає) з більш ранньою сланцоватістю, що визначається біотитом. Графіт також перетинає ранніше сформовані мінерали.

Графіт розвивається по кліважних тріщинах в різноманітних породах, в тінях тиску будин калійшпат-плагіоклаз-кварцевих пегматитів (рис. 1а), діопсидових скарнів в графітовмісних кристалосланцях. Характерно, що в будинах калійшпат-плагіоклаз-кварцевих пегматитів в графітовмісних сланцях кварц пластично тече, тоді

як калієвий польовий шпат зазнає крихкої деформації. Ці ознаки також свідчать про перехідний між пластичними і крихкими характер деформацій. По мірі зростання ступеня дислокованості породи збільшується вміст графіту в породі.

В тонкосмугастих графітовмісних кристалосланцях і кварцитах центральної зони графіт є більш дрібнозернистим і формує видовжені індивіди, часто зростки зі змішаношаруватими силікатами. На периферії (в діопсидових скарнах, кальцифірах південного борта, в графіт-кальцитових жилах північного борта) графіт є більш крупнозернистим і формує індивіди округлого обрису.

Кристалізація графіту супроводжується процесами розчинення і перекристалізації кварцу. На початку процесу кварц розчиняється. Так, к кварц-плагіоклазових симплектатах в породах центральної зони кварц розчиняється, що призводить до появи порожнин розчинення. На наступному етапі проходить перекристалізація кварцу зі збільшенням розміру зерен, що проявлено в формуванні перекристалізованих графітовмісних кварцитів. В кінці процесу відбувається відкладення кварцу у вигляді кварцевих гідротермальних жил з друзовою текстурою.

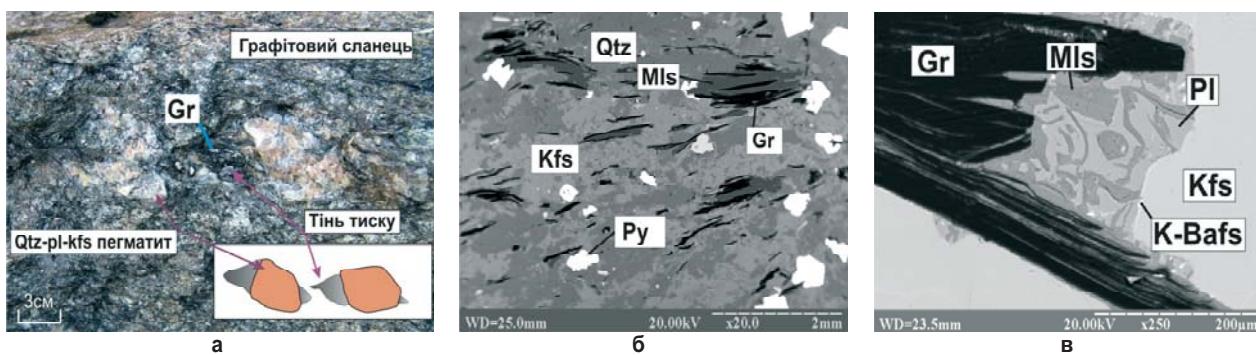


Рис. 1: а – графіт в тінях тиску будин калійшпат-плагіоклазових пегматитів в графітовмісному сланці, б – паралельні зростки графіту (Gr) і Mg-Fe змішаношаруватих силікатів (Mls). Біотит-графітовий кристалосланець. Ум. познач.: Kfs - калієвий польовий шпат, Py - пірит. Комп'ютерна обробка BSE зображення

б – розвиток Mg-Fe змішано-шаруватих силікатів (Mls) по кварц-плагіоклазовому парагенезису. Кварц-плагіоклазовий пегматит. Ум. познач.: Pl – плагіоклаз бітовніт-андезинового складу, K-Bafs – калій-барієві польові шпати. BSE зображення

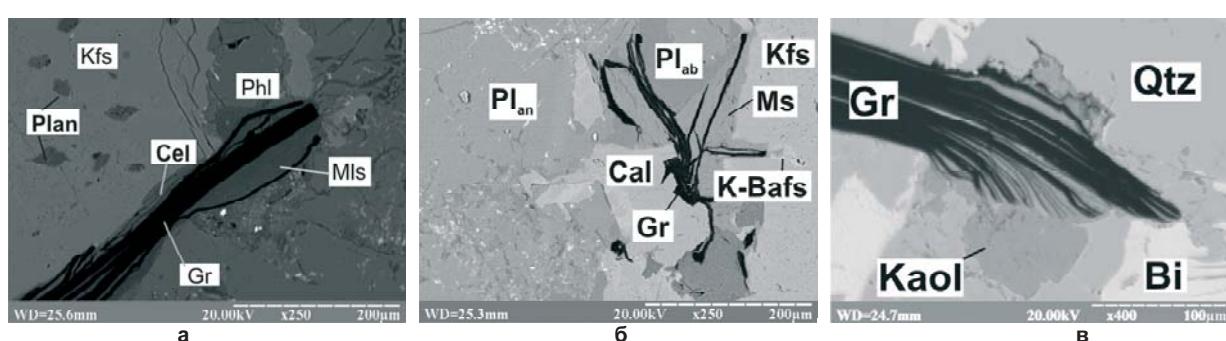


Рис. 2: а – паралельний зросток графіту, алюмоселадоніту (Cel) і Mg-Fe змішаношаруватих силікатів в кварц-плагіоклазовому пегматиті. Ум. познач.: Pl<sub>an</sub> – плагіоклаз андезинового складу, Phl – флогопіт. BSE зображення, б – розвиток альбіт (Pl<sub>ab</sub>) – кальцит (Cal) – серицит (Ms) – графітового парагенезису по плагіоклаз-калійшпатовому агрегату. Кварц-плагіоклазовий пегматит. BSE зображення,

в – зросток графіту і каолініту в андалузит-біотитовому кристалосланці. Ум. познач.: Bi – біотит, Kaol – каолініт, Qtz – кварц. BSE зображення

Досліджені мінеральні асоціації графіту в різноманітних типах порід. Для мінеральних асоціацій графіту характерний локальний розвиток: приурочені переважно до крихких тріщин з графітом. Мінерали в асоціації з графітом формують зростки з графітом, облямівки.

Найбільш поширеною є асоціація графіт + Mg-Fe змішано-шаруваті силікати. Ця асоціація характерна для всіх типів силікатних порід родовища. Mg-Fe змішано-шаруваті силікати заміщують більш ранні магнезіальні силікати (наприклад, біотит) (рис. 1б). У цьому ви-

падку в Mg-Fe змішаношаруватих силікатах спостерігаються включення рутилу розміром до 10 мкм. Також Mg-Fe змішано-шаруваті силікати виповнюють порожнини розчинення кварцу в кварц-плагіоклазових симплектатах (рис. 1в). Електронно-мікрозондові дослідження проб показали, що дані шаруваті мінерали формують однорідні за складом прихованокристалічні агgregати (розмірність зерен – 0,0 мкм). За цими ознаками можна припустити, що дані утворення є змішаношаруватими силікатами, а не сумішшю мінералів. За

даними рентгеноструктурного аналізу, Mg-Fe змішано-шаруваті силікати зі збагачених магнієм порід (різноманітні відміни кристалічних сланців) складені пакетами шамозиту, лізардиту і мінесотаїту, тоді як Mg-Fe змішано-шаруваті силікати зі збагачених алюмінієм порід (кварц-плагіоклазові пегматити і кварцити) – пакетами кілнохлору і смектиту [12].

Для силікатних порід типовою, але малою за об'ємом, є асоціація графіту з K-Va польовими шпатами, що розвиваються на контакті новоутвореного калієвого польового шпату і плагіоклазу основного складу (рис. 1в). За даними електронно-мікрозондового аналізу, вміст BaO складає 2–34 %.

Для графіту характерна асоціація з диоктадричними слюдами, що формують твердий розчин ряду мусковіт-алюмоселадоніт. В кварц-плагіоклазових пегматитах описана асоціація графіт + алюмоселадоніт (рис. 2а). Для всіх силікатних порід Заваллівського родовища характерна асоціація графіт + серицит + альбіт + кальцит (рис. 2б).

Ряд асоціацій спостерігається лише в певних породах. В гранат-біотит-графітових кристалосланцях поряд з Ti-вмісним біотитом, що знаходиться в парагенезисі з гранатом, наявні встановлений біотит в асоціації з графітом. Біотит в асоціації з графітом відрізняється від більш раннього біотиту відсутністю в складі домішки  $TiO_2$ . В магнезіальніх скарнах встановлена асоціація графіту з серпентином. В андалузит-силіманіт-гранат-біотитових кристалосланцях графіт асоціє з каолінітом, що заміщує андалузит і силіманіт (рис. 2в). Специфічна асоціація графіт + Sr-вмісний доломіт + Va-вмісні карбонати + барит + магнезіальний амфібол встановлена в кварц-графітових і кіношиталіт-цельзіан-графіт-кальцитових жилах.

Графіт формує парагенезис з магнетитом і піротином. Співвідношення цих мінералів в асоціації з графітом змінюється залежно від складу порід. В графітовмісних тонкосмугастих кристалічних сланцях об'ємні співвідношення магнетиту і піротину майже 1:1, в ендербітах в асоціації з графітом переважає піротин, в кальцифірах – магнетит. Графіт з магнетитом і піротином формує паралельні зростки. В окремих зернах піротину зустрічаються включення пентландиту розміром соті долі мм. Первінне поширення піротину в графітовмісних породах було більшим; внаслідок пізніх процесів дисульфідизації піротин замістився піротитом з формуванням агрегатів характерної коломорфної текстури. Магнетит в асоціації з графітом відрізняється за хімічним складом від більш раннього магнетиту, що формувався в асоціації з гранатом, біотитом і ільменітом на регресивному етапі метаморфізму. За даними мікрозондового аналізу, склад магнетиту в асоціації з графітом в порівнянні з більш раннім магнетитом є майже стехіометричним; характерна майже повна відсутність домішок (окрім незначних домішок MnO - до 0,53 ваг. %). Для більш раннього магнетиту характерні домішки  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_3$  і  $Cr_2O_3$  [12].

В графітовмісних породах Заваллівського родовища описаний більш пізній сульфідний парагенезис: халькопірит + арсенопірит + сфалерит + антимоніт + алтаїт + галеніт. Халькопірит встановлений в гранат-біотитових і піроксенових кристалосланцях у вигляді виділень неправильної форми розміром до 1 мм. Сфалерит, антимоніт, арсенопірит спостерігаються спорадично у вигляді поодиноких зерен розміром кілька мікронів. Мінералізація алтаїту і галеніту встановлена лише в зернах ториту. Джерелом Pb для галеніту і алтаїту є Pb, що утворився за рахунок радіоактивного розпаду Th і U ториту.

**Обговорення результатів.** Процес формування графіту пов'язаний з пізнім етапом деформацій (менше

1,8 млрд р.). На цьому етапі відбувається підняття блоку і товща порід піддається деформаціям, які є проміжними між пластичними і крихкими. Власне деформації цього типу передують формуванню графіту. Про зв'язок деформацій і утворення графіту свідчить наявність графіту в тінях тиску будин кварц-калійшпат-плагіоклазових пегматитів, діопсидових скарнів, гранат-біотитових сланців, розвиток графіту по системі кліважних тріщин в різноманітних типах порід або на границях зерен інших мінералів. Графіт часто перетинає раніше сформовані мінерали. Кількість графіту в породі збільшується по мірі зростання ступеня дислокованості породи. Характерно, що в центральній частині по відношенню до периферії вміст графіту вищий і графіт є більш дрібнозернистим. Ця ознака вказує на те, що в центральній частині був більший ступінь перенасичення розчину відносно графіту, ніж в бортах.

Графітова мінералізація сформувалась після метаморфічних перетворень, що відбувались в умовах амфіболітової і гранулітової фазі метаморфізму. Графіт розвивається по різноманітних типах порід: по ендербітах, кварц-плагіоклазових пегматитах, кальцифірах, магнезіальніх скарнах та ін.

Кристалізація графіту відбувається в умовах нестабільності кварцу, що проявлено в процесах розчинення і подальшої перекристалізації кварцу зі збільшенням розміру зерен.

Мінеральні асоціації графіту розвинуті локально (приурочені до тріщин з графітом) і характеризуються малим об'ємом. Склад мінеральної асоціації графіту частково залежить від складу порід. Практично у всіх типах порід спостерігається асоціація графіт + Mg-Fe змішано-шаруваті силікати, графіт + альбіт + кальцит + серицит і графіт + K-Va польові шпати. Ряд асоціацій спостерігається лише в певних породах: графіт + біотит в гранат-біотитових кристалічних сланцях; графіт + алюмоселадоніт в кварц-плагіоклазових пегматитах; графіт + каолініт в андалузит-силіманіт-гранат-біотитових кристалосланцях; графіт + серпентин в діопсидових скарнах; графіт + Sr-вмісний доломіт + Va-вмісні карбонати + барит + магнезіальний амфібол в кварц-графітових і кіношиталіт-цельзіан-графіт-кальцитових жилах.

Наявність в складі асоціації з графітом Mg-Fe змішано-шаруватих силікатів, серпентину, серицита, явища альбітизації вказують на те, що асоціації з графітом є типовими середньотемпературними гідротермальними утвореннями. Локальний розвиток мінеральних асоціацій з графітом і часткова залежність від складу порід свідчить про те, що графіт формувався при високому співвідношенні порода/розчин.

На Заваллівському родовищі графіт знаходиться в парагенезисі з піротином і магнетитом. Встановлена зональність в розподілі асоціюючих з графітом мінералів. В центральній зоні характерний максимальний розвиток піротин-магнетитового парагенезису (співвідношення піротину до магнетиту майже 1:1). Однак в напрямку до ендербітів збільшується вміст піротину, а в напрямку до кальцифірів зростає вміст магнетиту. Зональність в розподілі піротину і магнетиту в асоціації з графітом може свідчити про існування в центральній зоні геохімічного бар'єру: з однієї сторони ділянка з відновними умовами (ендербіти) і з другої сторони ділянка з окисними умовами (кальцифіри).

Для встановлення природи гідротермальних розчинів, з якими пов'язане формування, було проведено дослідження флюїдних включень в кварці з кварцевих гідротермальних жил і їх відгалужень. За результатами кріometричних досліджень, встановлено наступні групи

включені за складом: рідинно-газові натрій-хлоридні (концентрація 1–10 %), рідинні кальцій-хлоридні (концентрація 20–28%), рідкі вуглекислотні, газові етанові. М. Братусь [13] також встановив в так званому "вонючому" кварці метанові включення і включення з сірководнем. Температури гомогенізації флюїдних включень з кварцу становлять 230–400 °C [13].

Розрахунки ізотопних складів складу  $\text{CO}_2$  і  $\text{CH}_4$  в рівновазі з графітом, що ґрунтуються на даних по ізотопному складу вуглецю графіту і карбонатів в породах Завалівського родовища [14, 15], свідчать про закономірну зміну ізотопного складу вуглецю графіту при переході від кальцифірової товщі до товщі графітовимісних кристалосланців. Для графітовимісних кристалосланців ізотопний склад вуглецю графіту коливається в межах - 16..-35 ‰, для карбонатних порід (мармури, кальцифири) характерний дещо ізотопно "важкий" графіт ( $\delta^{13}\text{C}$  - 4..+1‰) [14, 15]. Вказана закономірність дозволяє пропускати два джерела вуглецю для формування графіту: 1 – вуглець глибинного походження, який утворився, ймовірно, за рахунок термального розкладення органічної речовини; 2 – вуглець карбонатних порід.

Широкий розвиток мінералів заліза (зокрема, піротиту, магнетиту) в парагенезисі з графітом свідчить про те, що розчини, з яких сформувався графіт, привносили в систему залізо. Вуглець-вмісні розчини також містили в своєму складі Te, Cu, Zn, Sb, про що свідчить наявність відповідних сульфідів цих металів в зоні графітизації.

Згідно результатів дослідження, висунуто гіпотезу, що графіт формується на геохімічному бар'єрі з гідротермального розчину в результаті змішування двох флюїдів відмінного складу – розчину, збагаченого на  $\text{HCO}_3^-$ , що знаходиться в рівновазі з карбонатними породами (мармури, кальцифири), і  $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{H}_2\text{S}$  – вмісного розчину глибинного походження.

**Висновки.** Процес утворення графіту є синдеформаційним: характер деформацій проміжний між пластичними і крихкими. Формування графіту супроводжується процесами

розчинення і перекристалізації кварцу. Для мінеральних асоціацій графіту характерний локальний розвиток, часткова залежність від складу порід. За складом це типово середньотемпературні гідротермальні утворення. Утворення графіту відбувалось при високому співвідношенні порода/розвчин. Графіт кристалізується на геохімічному бар'єрі з гідротермального розчину в результаті змішування двох флюїдів відмінного складу – розчину, збагаченого на  $\text{HCO}_3^-$ , що знаходиться в рівновазі з карбонатними породами (мармури, кальцифири), і  $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{H}_2\text{S}$  – вмісного розчину глибинного походження.

1. Іванців О.Є. Геологія та генезис графітових родовищ України. – К.: Наук. думка, 1972. – 134 с. 2. Лазько Е.М. і др. Нижній докембрій западної частини Українського щита (Возрастные комплексы и формации). Львов: Вища школа, 1975. – 239 с. 3. Войтович В.С. Генезис Завальєвського графітового месторіздення // Геол. журн. – 1990. – № 2. – С. 138–144. 4. Вульчин Є.І., Іванців О.Є., Шабо З.В. Високо-метаморфізовані вуглисті утворення і графіти України. – К.: Наук. думка, 1967. – 134 с. 5. Яценко В.Г. Геология, минералогия и генезис графита Українського щита. – К.: Логос, 2008. – 127 с. 6. Лазько Е.Л. Геология графитоносных формаций западной части Українського щита / Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. К., 1981 – 26 с. 7. Ушакова К.Н. Минералогия и петрография метаморфических пород сёл Хащеватое и Завалье на Побужье / Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Львов, 1960. – 271 с. 8. Luque F.J., Pasters J.D., Wopenka B., Rodas M., Barranescua J.F. Natural fluid-deposited graphite: mineralogical characteristics and mechanisms of formation // American journal of science. – June, 1998. – Vol. 298. – Р. 471–498. 9. Щербак Н. П. Гранітoidные формации Українського щита. – К.: Наук. думка, 1984. – 244 с. 10. Щербаков И. Петрология Українського щита. – Львов: ЗУКЦ, 2005. – 360 с. 11. Нечасєв С. В., Сёмка В. А. Скарни України. – К.: Наук. думка, 1989. – 208 с. 12. Шакіна К.А., Скакан Л.З. Мінеральні асоціації графіту на Завалівському родовищі // Мінер. зб. – 2010. – № 60, вип. 1. – с. 70–85. 13. Братусь М.Д., Белецька Ю.А., Демидов Ю.О., Фомін Ю.О., Яценко В.Г. Флюїдний режим мінералогенезу та ізотопна природа компонентів флюїдів у вуглецьмісних комплексах Українського щита // Мінер. зб. – 2004. – № 54, вип. 2. – с. 195–207. 14. Загнитко В. Н., Луговській И. П. Изотопный состав графита в породах Українського щита // Минералогический журнал. – 1986. – Т. 8, № 1. – С. 44–56. 15. Шабо З. В. Исследование условий образования графитов Українського кристаллического щита по данным изотопного состава углерода / Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Львов, 1975. – 34 с.