

ГРАФІТ-СУЛЬФІДНИЙ ПАРАГЕНЕЗИС ЗАВАЛЛІВСЬКОГО РОДОВИЩА ГРАФІТУ

Заваллівське родовище графіту традиційно розглядають як стратиформне. Формування графіту в цьому випадку описують у межах метаморфічної або органогенно-сингенетичної гіпотези [2, 3]. За останні 20 років у літературі змінились погляди щодо формування родовищ з високим вмістом графіту. Ті родовища, що раніше дослідники розглядали як метаморфізовані (наприклад, родовища Шрі Ланки; у Східних Гатах, Індія; масив Блек Хілс, США та ін.), нині вважають гідротермальними [6].

Характерним для цих родовищ є розвиток графіт-сульфідних парагенезисів: графіт + піротин (масив Блек Хілс, Південна Дакота, США) [5]; графіт + пірит (родовища Шрі Ланки [6, 7]).

У породах Заваллівського родовища попередні дослідники визначили ряд сульфідних і оксидних мінералів. Однак детально не досліджені взаємовідносини цих мінералів і графіту, що і стало метою наших досліджень.

Методика дослідження. Хімічний склад мінералів визначено за допомогою енергодисперсного аналізатора на базі растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02 у 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 піротину виконано на дифрактометрі ДРОН-3 у лабораторії рентгенографії мінеральної речовини геологічного факультету зазначеного університету (аналітик Х.О. Галайко). Структурну модифікацію піротину встановлено за допомогою зйомки з еталоном (Ge).

Сульфідний парагенезис графіту. Заваллівське родовище графіту розміщується у розломній зоні, що розмежує два блоки: північний — складений породами гайворонського комплексу (ендербіти), і південний — породами хашувато-заваллівської світи бузької серії (кальцифіри, мармури, магнезіальні скарни). Центральна зона представлена інтенсивно дислокованою товщею різноманітного складу графітовмісних кристалічних сланців і гнейсів.

Мінералізація графіту є пізнім процесом, що відбувається в умовах деформацій. Графіт наявний у різноманітних типах порід: кристалосланцях і гнейсах,

ендербітах, кварц-плагіоклазових пегматитах, магнезійних скарнах та ін. Найбільші концентрації графіту (в середньому до 6—10, іноді до 14—20 %) відзначаються в різноманітних типах кристалічних сланців (в першу чергу графіт-гранат-біотитових), менші — у кварцитах — до 5 %, магнезійних скарнах — до 3, ендербітах — до 1 % [2]. Для графітовмісних порід характерна сланцюватість унаслідок розвитку графіту, що проявляється виразніше зі збільшенням його вмісту в породі. Сланцюватість, зумовлена графітом, неузгоджена, перетинає ранішу сланцюватість, що виявляється у паралельному розташуванні лусок біотиту. Графіт також перетинає раніше сформовані мінерали. Графіт розвивається по кліважних тріщинах у різноманітних породах, у тінях тиску будин калішпат-плагіоклаз-кварцових пегматитів, діопсидових скарнів у графітовмісних кристалосланцях. Ці ознаки вказують на те, що формуванню графіту передують етап, проміжний між пластичними і крихкими деформаціями. Кількість графіту в породі збільшується у міру зростання ступеня дислокованості породи.

Кристалізація графіту супроводжується розчиненням і перекристалізацією кварцу. Цей процес приводить до формування порожнин розчинення кварцу в кварц-плагіоклазових симплектитах у породах центральної зони, а також розвитку перекристалізованих графітовмісних кварцитів. Наприкінці процесу кварц відкладається у вигляді кварцових гідротермальних жил з друзовою текстурою [2].

В тонкосмугастих графітовмісних кристалосланцях і кварцитах центральної зони графіт більш дрібнозернистий, формує видовжені індивіди, часто зростки зі змішаношаруватими силкатами. На периферії (в діопсидових скарнах, кальцифірах і графіт-кварцових жилах південного борта, в графіт-кальцитових жилах північного борта) графіт більш крупнозернистий, утворює індивіди округлого обрису.

Для графітовмісних порід Заваллівського родовища характерний парагенезис графіту з магнетитом і піротином. Співвідношення цих мінералів в асоціації з графітом змінюється залежно від складу порід. У графітовмісних кристалічних сланцях вміст піротину і магнетиту практично однаковий, в ендербітах в асоціації з графітом переважає піротин, у кальцифірах — магнетит.

Графіт формує паралельні зростки з піротином і магнетитом (рис. 1, 2). Піротин утворює виділення неправильної форми розміром до кількох сантиметрів. В окремих зернах піротину трапляються включення пентландиту розміром соті частки міліметра (рис. 3). Первинне поширення піротину в графітовмісних породах було більшим, унаслідок пізніх процесів дисульфідизації піротин замістився піритом з утворенням агрегатів типової коломорфної структури.

За результатами рентгеноструктурного аналізу, піротин представлений двома модифікаціями — моноклінною і гексагональною. Співвідношення цих модифікацій для піроксенових кристалосланців центральної зони $\text{срo:hpо} = 60:40$; кальцифірів південного борту родовища — 50:50. За даними методу магнітної порошкометрії, ранішим є гексагональний піротин, який під впливом оксидних гідротермальних розчинів по периферії заміщується піротином моноклінної модифікації.

Магнетит в асоціації з графітом утворює ізометричні зерна розміром до кількох міліметрів. Описаний в асоціації з крупнокристалічним кальцитом у прожилках потужністю до 2 см, що перерізають кальцифіри (рис. 4). Слід зазначити, що магнетит у асоціації з графітом відрізняється за хімічним складом від більш раннього магнетиту, що формувався в асоціації з гранатом і біотитом на регресивному етапі метаморфізму. Ранній магнетит спостерігається у зрост-

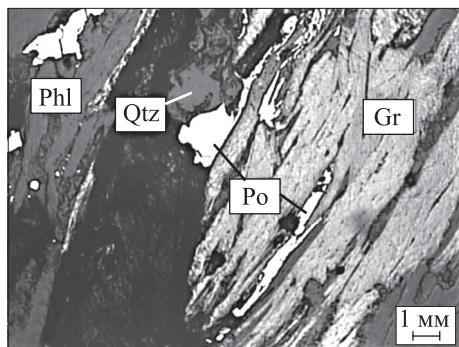


Рис. 1. Зростки графіту (Gr) і піротину (Po) в графітовому кристалосланці. Відбите світло: Phl — флогопіт, Qtz — кварц

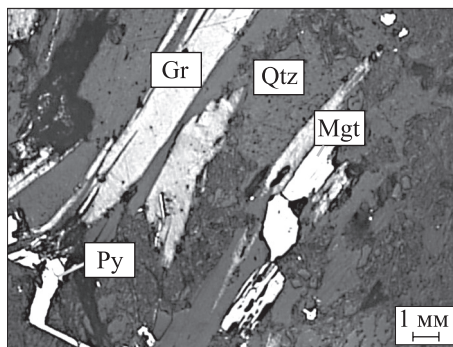


Рис. 2. Зростки графіту (Gr) і магнетиту (Mgt). Відбите світло: Py — пірит

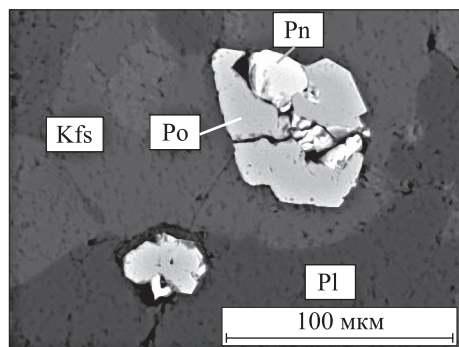


Рис. 3. Виділення пентландиту (Pn) в піротині (Po). BSE-зображення: Kfs — калієвий польовий шпат, Pl — плагіоклаз

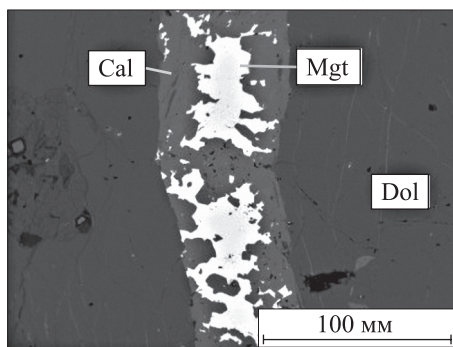


Рис. 4. Кальцит (Cal)-магнетитовий (Mgt) прожилок у кальцифірі. BSE-зображення: Dol — доломіт

ках з ільменітом. Склад магнетиту в асоціації з графітом порівняно зі складом ранішого магнетиту близький до стехіометричного; відзначається майже повна відсутність домішок, крім незначних домішок MnO (до 0,53 %). Магнетит ранньої генерації має домішки Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 і Cr_2O_3 .

Мінерали пізнішого сульфідного парагенезису розвинуті спорадично. Халькопірит і арсенопірит встановлені в гранат-біотитових і піроксенових кристалосланцях у вигляді виділень неправильної форми розміром до 1 мм. Сфалерит, антимоніт, арсенопірит описані у вигляді поодиноких зерен розміром кілька мікрометрів. Алтайт і галеніт трапляються у вигляді включень (розміром у декілька мікрометрів) лише в ториті.

Обговорення результатів. Морфологія, структура і мінеральний склад графітових руд Заваллівського родовища контролюються зоною інтенсивно дислокованих порід, що виявлена у центральній зоні. Графіт знаходиться у парагенезисі з піротиним і магнетитом. Установлена зональність у розподілі асоціюючих з графітом мінералів. У центральній зоні піротин-магнетитовий парагенезис (співвідношення піротину до магнетиту майже 1:1) максимально розвинутий. Однак у напрямку до ендербітів збільшується вміст піротину, а в напрямку до кальцифірів — вміст магнетиту. Характерно, що в центральній

частині вміст графіту вищий і графіт є більш дрібнозернистим. Ці ознаки вказують на те, що в центральній частині був більший ступінь перенасичення розчину відносно графіту, ніж на бортах.

Пізніший сульфідний парагенезис халькопірит — арсенопірит — антимоніт — сфалерит розвинутий спорадично. Мінералізація алтаїту і галеніту контролюється торитом. Свинець для формування галеніту й алтаїту утворився внаслідок радіоактивного розпаду Th і U ториту.

Зональність у розподілі піротину і магнетиту в асоціації з графітом може свідчити про існування в центральній зоні геохімічного бар'єра: з одного боку — ділянка з відновними умовами (ендербіти), з іншого — з окисними умовами (кальцифіри).

Існування геохімічного бар'єра вписується в гіпотезу формування графіту через змішування двох типів розчинів, різних за складом. Отже, кристалізація графіту відбувалась на геохімічному бар'єрі в результаті змішування вуглекислотних розчинів, джерелом яких були карбонатні породи (кальцифіри), і метансірководневих [1, 4], що надходили по глибинних розломах.

Висновки. Графіт знаходиться в парагенезисі з магнетитом і піротином. Ці мінерали є синдеформаційні. Для розподілу магнетиту і піротину характерна зональність: у графітовмісних кристалосланцях центральної зони співвідношення магнетиту і піротину майже 1:1, в ендербітах переважає піротин, в кальцифірах — магнетит. Графіт формується на геохімічному бар'єрі в результаті змішування двох флюїдів відмінного складу — розчину, збагаченого на іони HCO_3^- , що знаходиться в рівновазі з карбонатними породами (мармури, кальцифіри), і $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ розчину глибинного походження.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Братусь М.Д., Белецька Ю.А., Демидов Ю.О. та ін. Флюїдний режим мінералогенезу та ізотопна природа компонентів флюїдів у вуглецьвмісних комплексах Українського щита // Мінерал. зб. — 2004. — № 54, вип. 2. — С. 195—207.
2. Іванців О.С. Геологія та генезис графітових родовищ України. — К.: Наук. думка, 1972. — 134 с.
3. Лазько Е.М., Кирилюк В.П., Сиворонов А.А. и др. Нижний докембрий западной части Украинского щита (возрастные комплексы и формации). — Львов: Вища шк., 1975. — 239 с.
4. Шакіна К.А., Скакун Л.З. Графітове зруденіння на Заваллівському родовищі як результат гідротермальної діяльності // Геохімія та рудоутворення. — 2009. — № 27. — С. 50—53.
5. 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 // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1989. — 54 p.
6. Luque F.J., Pasters J.D., Wopenka B. et al. Natural fluid-deposited graphite: mineralogical characteristics and mechanisms of formation // *Amer. j. science*. — 1998. — 298 p.
7. Silva K.K. M.W. Mineralization and wall-rock alteration at the Bogala graphite deposit, Bulathkohupitiya, Sri Lanka // *Economic Geology*. — 1987. — 82 p.