

dling, which allows building of the model on the basis of analysis of the short temporary and “noisy” data.

Findings: The article contains results of the analysis of mathematical models of degradation subsiding properties. Degradation was considered as the result of the joint action of internal factors of the system. It is confirmed that the degradation of subsiding properties is caused by changes in soils state and their micro aggregate content and size distribution. It has been determined features of the process in loess-shaped, subaerial and paleosol soil horizons, which correspond to different paleographic eras in conditions of the complex techno-genetic influences. It was confirmed that the degradation of the sagging properties is described as the logical time process as an exception.

Originality. It was confirmed the association between physical properties of the soils on the result of physical modeling and association between characteristics of the mechanical behavior on the results of long time series. The nonlinear model of subsidence degradation was received at first, basing on the analysis of the long time series changes in the physical properties of the array and its dispersion in

the zone of variety of techno-genetic sources influences. It was received new data about variability of relative subsidence and the factors causing it.

Practical value. The obtained models and methods can be used to produce the Permanent acting simulation models of array subsidence degradation in areas exposed to intensive multifactorial and human impact. The usage of the Permanent acting models of degradation of subsiding properties of an array will significantly improve the efficiency of measures for monitoring geological environment. Predictive values of the relative subsidence can be used in the practice of engineering and geological investigations for estimated assessments during creation of the forecasts of engineering-geological processes, developing measures for engineer protection from hazardous and unfavorable geological processes.

Keywords: *loess, degradation, group method of data handling, engineering and geotechnical processes*

Рекомендовано до публікації докт. геол. наук Г.П. Євграшкіною. Дата надходження рукопису 05.12.12.

УДК 553.065.5 (477)

**В.М. Загнітко¹, д-р геол.-мін. наук, проф.,
Н.М. Лижаченко¹,
С.І. Курило²**

1 – Київський національний університет ім. Т. Шевченка, м. Київ, Україна, e-mail: zanitko@univ.kiev.ua
2 – Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України, м. Київ, Україна

НЕТИПОВІ ПРОЯВИ ГРАФІТУ ЗАВАЛІВСЬКОГО РОДОВИЩА

**V.M. Zagnitko¹, Dr. Sci. (Geol.-Min.), Professor,
N.M. Lyzhachenko¹,
S.I. Kurylo²**

1 – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine, e-mail: zagnitko@univ.kiev.ua
2 – M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

ATYPICAL GRAPHITE OCCURRENCES IN ZAVALLYA FIELD

Мета. Комплексна характеристика мінералів та оцінка умов утворення графіт-тремолітових метасоматитів на основі мінералого-петрографічних, ізотопних та аналітичних даних.

Методи. Петрографічні дослідження для безперервної серії шліфів, що повністю охоплюють породні різновиди колонки та визначення ізотопного складу вуглецю графіту з центральної частини метасоматиту. Проведено визначення вмісту макрокомпонентів (силікатний аналіз) рентген-флуоресцентним методом із хвильовою дисперсією, визначення концентрацій елементів – домішок енергодисперсійним рентген-флуоресцентним методом, електронно-мікроскопічне дослідження хімічного складу окремих мінералів на електронному мікроскопі-мікроаналізаторі. Вказані аналітичні дослідження проводились у лабораторії мінералого-геохімічних досліджень геологічного факультету Київського національного університету ім. Тараса Шевченка та лабораторії ІГМР НАНУ.

Результати. На основі комплексних досліджень показано, що графіт-тремолітовий метасоматит виник у результаті впливу високотемпературного кремнисто-водного розчину на кальцифір. Графіт утворився у процесі декарбонатизації первинної силікат-карбонатної речовини.

Наукова новизна. Графіт Завалівського родовища, приурочений, переважним чином, до гнейсовых товщ, утворився за рахунок первинно-осадової органічної речовини. Вивчення нетипового прояву графіту на основі отриманих ізотопних та аналітичних даних і опис найбільш імовірного шляху його утворення.

Практичне значення. Результати роботи отримують практичне застосування при подальшому вивченні та розробці графітоносних метаморфізованих товщ Українського щита.

Ключові слова: *генезис, аналітичні дослідження, ізотопні дослідження, метасоматоз, графіт, родовище*

Постановка проблеми в загальному вигляді. Графітоносна провінція Українського щита є однією з

найбагатших у світі. До її складу входить одне з найбільших у СНД родовищ графіту – Завалівське. На сьогодні щодо генезису графіту вітчизняних та світових родовищ існує кілька гіпотез: магматична, мета-

© Загнітко В.М., Лижаченко Н.М., Курило С.І., 2013

соматична, метаморфічна. Загальновизнані уявлення про метаморфічний генезис більшості родовищ завалівського типу передбачають їх утворення шляхом регіонального метаморфізму прибережно-басейнових вуглецевих піщано-глинистих чи піщано-глинисто-кремнистих, частково туфогенних відкладів [1, 2]. Проте, генезис родовищ метаморфічного походження важко назвати остаточно вивченим, адже окрім пластових тіл на них часто присутні інші форми прояву графітової мінералізації (лінзи, прожилки та ін.).

Огляд останніх досліджень. Погляди закордонних та вітчизняних учених щодо основних гіпотез походження графіту великих родовищ значно еволюціонували [3]. В одній з останніх робіт, в яких наводяться результати дослідження графітоносності Українського щита [4], утворення графітової мінералізації на Заваллі представлене як тривалий багатостадійний процес, що став результатом кількох рудоутворюючих чинників. Стадійність формування графітової мінералізації родовища та епігенетичність графіту відносно вміщуючих порід, як показують результати досліджень, важко заперечити [5].

Виділення невирішених проблем. Породи Завалівського родовища графіту характеризуються значним різноманіттям і вивчаються дослідниками протягом тривалого часу. Проте, не дивлячись на тривалу історію вивчення, проблема генезису графітвмісних порід викликає багато питань. У родовищах графіт присутній у різних типах гнейсів, кристалосланців, карбонатних породах, пегматитах, метасоматитах, скарнах та різного типу жилах. Щодо гнейсів, крис-

талосланців та карбонатних порід Завалівського родовища, найбільш обґрунтованою є метаморфогенно-осадова гіпотеза походження, що підтверджується геологічними, ізотопними та мінералогічними даними. В основі гіпотези лежить процес перевідкладення речовини осадових товщ в умовах високих фазій метаморфізму, а походження графіту, як результат перевідкладення первинно біогенного вуглецю вміщуючої речовини у процесі регіонального метаморфізму осадових товщ [1, 2]. Щодо інших вищезазначених породних відмін, то їх походження залишається досить дискусійним. З огляду на значні перетворення, яким піддавалися первинні гнейси бузької серії у процесі гранітизації та мігматизації, можна припустити, що графітутворення на цих пострудогенних стадіях відбувалось не лише за рахунок перевідкладення біогенного графіту.

Формульовання завдання роботи. Метою цієї роботи є комплексна речовинна характеристика графіт-тремолітового метасоматиту, а також визначення ймовірного походження вуглецевої речовини.

У даній роботі наведено результати речовинного дослідження порід, відібраних у межах верхнього уступу південно-східної частини Завалівського кар'єру. Серед карбонатних порід було виявлено жеодоподібне тіло зонально-симетричної будови з поперечною потужністю 8 см. Макроскопічно, зональність виражається в наявності кількох типів порід, що симетрично в напрямі від периферії до центральної частини змінюються наступним чином (рис. 1):

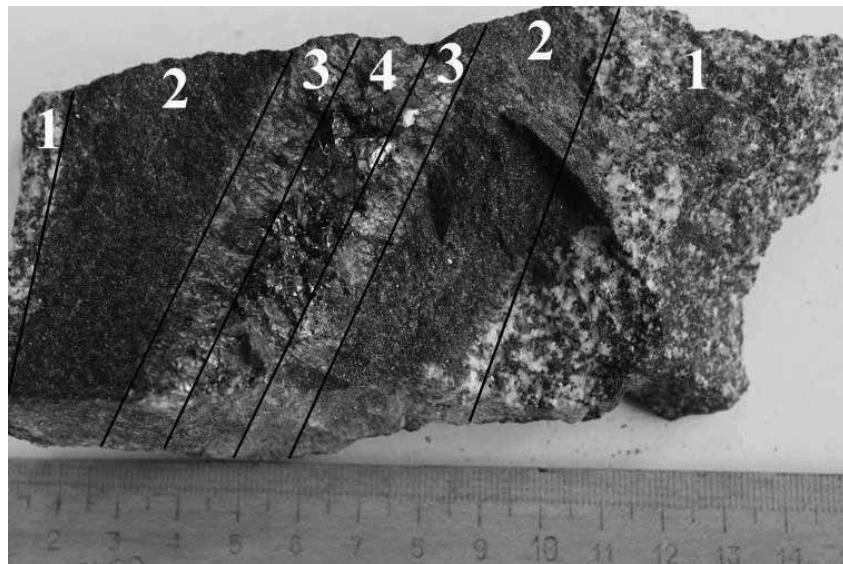


Рис.1. Досліджуваний зразок з чітко вираженою симетричною зональністю. На зображені показано лінії, що розмежовують окремі типи порід, а арабські цифри відображають номер кожного типу (пояснення в тексті)

Тип 1: масивний, середньозернистий кальцифір сірого забарвлення.

Тип 2: дрібнозерниста порода майже чорного забарвлення потужністю біля 2 см.

Тип 3: оливково-зелена середньозерниста порода потужністю 0,8 см із помітним видовженням кристалів до центру.

Тип 4: центральній частина потужністю 1,5 см, яка насичена доволі крупними пластинками кристалів графіту, що забарвлюють її в темносірий колір. Контакти між зазначеними типами чіткі та прямолінійні. Для дослідження було відібрано пробу, що представляє зазначений метасоматичний ореол у непорушенному стані.

Виклад основного матеріалу. Петрографічне дослідження безперервної серії шліфів дозволило виділити чотири типи порід (що є аналогічними макроскопічно виділеним і наведеним вище) за їх мінеральним складом і структурними характеристиками у напрямку від незміненого кальцифіру до центральної частини вище описаного метасоматичного ореолу.

Тип-1. Кальцифір флогопіт-олівін вміщуючий серпентинізованій.

Представляє типовий завалівський кальцифір сірого забарвлення й масивної текстури. Мікротекстура нечітка гломеробластова завдяки наявності слабо виражених скupчень олівіну. На межі з породою другого типу олівін набуває меншого розміру й часто включений у зерна карбонатів (рис.1). Мікроструктура гломеобластова, дрібно-середньозерниста з середнім розміром зерен 0,5–1,5мм, гранобластова. Інтенсивна серпентизація олівіну обумовлює елементи петельчастої структури.

Первинними мінералами є карбонати (кальцит > доломіт) – 65–70, форстерит – 8–10, флогопіт – 4–5%. У цій породі серпентин частково заміщує форстерит, заповнюючи 20% породи.

Карбонати в кальцифірі рожево-сірого забарвлення, нечітко пластинчастої форми, деколи зі слабо помітними ідіоморфними обрисами, розміром 0,8–1,5мм. При мікрозондових дослідженнях серед карбонатів визначається доломіт, що утворює зернові скupчення разом з олівіном і флогопітом. Між цими включеннями розміщується доволі хімічно однорідний кальцит (рис. 2, б). Зерна форстериту округлої форми, розміром 0,2–0,7 мм. Помітно заміщується пластинчастим і безбарвним серпентином. Деякі зерна форстериту заміщаються настільки, що залишаються лише окремі релікти. Магнезіальність відповідає 90–93 ат.%. У вигляді домішок, у межах десятих відсотків, присутні Ca, Mn, Ti, Na. Серпентинізація супроводжується пониженням магнезіальністі до 60 ат.%, а надлишок заліза виділяється у вигляді концентричних оторочок (рис.2, б).

Флогопіт лускатої форми з розщепленими краями у торцевих частинах, розміром 0,2–0,6 мм. Слабо плеохроює від безбарвного по Nr, до світло-жовтого по Ng. Вміст заліза коливається в межах 1,7–2 ваг.%, а алюміній до 2,47 ат.о.

Тип-2. Графітовий серпентиніт олівін-флогопіт вміщуючий.

Порода темно-сірого, майже чорного, забарвлення, різко контактує з незміненим кальцифіром. Неоднорідність мікротекстури обумовлюється різким зменшенням вмісту олівіну. Так, у зовнішній частині структура реліктова гранобластова. Наявність сильно серпентинізованих реліктів олівіну (успадкова з породи первого типу), поряд з різким переважанням серпентину, зумовлює петельчасту структуру (рис. 3, а). Також дещо зменшується розмір зерен від зовнішньої частини до внутрішньої з 0,8–0,4 до 0,1–0,3 мм відповідно.

Головними мінералами є серпентин – 75–78% і графіт – 10%, а також реліктові форстерит – 9% та

флогопіт – 3%, у межах перших відсотків вторинний хлорит (кліноклор). Крім того, в окремих зернах присутній апатит, ільменіт.

Серпентин у серпентиніті безбарвний, волокнисто-лускатої форми з дуже низьким двозаломленням і хвильистим згасанням. Розмір серпентину коливається у межах перших міліметрів, а окремі зерна сягають 4 мм.

Графіт голчастої, рідше пластинчастої форми. Знаходитьться у проміжках між зернами серпентину. У породі помітно закономірне орієнтування мінералу: більш широкі пластинки розташовуються перпендикулярно до загальної зональності метасоматичної колонки, а голчасті – під гострим кутом по відношенню до перших. На межі з породою типу 3 з'являються окремі зерна апатиту (рис. 3, б). Зерна олівіну та флогопіту у внутрішній частині залишаються у вигляді окремих реліктів, що за хімічним складом цілком подібні до таких у першому типі.

Тип –3. Графіт-амфібол-енстатитовий кристалосланець.

Порода оливково-зеленого забарвлення. Мікроскопічно тонкі голки графіту помітно орієнтуються перпендикулярно до зональності. Контакт із попереднім типом породи чіткий (рис. 3, б). Мікроструктура: гломео-, нематобластова, середньозерниста з середнім розміром зерен 2–4,5 мм.

Головними мінералами є енстатит – 45–50%, антофіліт – 30–35%, графіт – 15%, а також у межах перших відсотків тремоліт (рис. 4, б). Крім того наявні окремі реліктові зерна флогопіту, карбонатів і серпентину, що часто утворюють дрібні скupчення та нерідко приурочені до графіту. Серед вторинних присутній хлорит.

Енстатит представлений призматичними зернами, часто з нерівними обмеженнями, деколи з добре помітною гіаліновою окремістю. Окремі зерна піроксену сягають розміру до 4–5 мм (рис. 4, б). Низький вміст заліза фіксується високим кутом 2V – 85–90°. Це підтверджується й мікрозондовим дослідженням. Так, магнезіальність зерен енстатиту на межі з породою другого типу складає 88 ат.%, тоді як близьче до центральної частини знижується до 78–80 ат.%. Вміст Al не перевищує 0,04 ат.о й коливається, переважно, у межах 0,3–0,37 ат.о. В усіх зернах енстатиту наявна незначна домішка Mn, Ca, Ti.

У межах шліфа визначено наявність двох амфіболів. Перший, найбільш поширеній, представлений антофілітом, призматичної, рідше видовженопризматичної, форми, розміром 1,5–3 мм, безбарвний. Деколи по тріщинам спайності слабо розвивається світло-зелений мінерал, очевидно серпентин.

Антофіліт є слабо глиноземистим, вміст Al рідко досягає 0,13 ат.о, а дещо занижений вміст кремнезему обумовлює дефіцит атомів в октаедричній позиції. Магнезіальність коливається в межах 77–79 ат.%.

У вигляді домішок у межах перших сотих відсотків присутні K, Na, Ca, вміст марганцю коливається в межах перших вагових відсотків, зрідка досягаючи 4%.

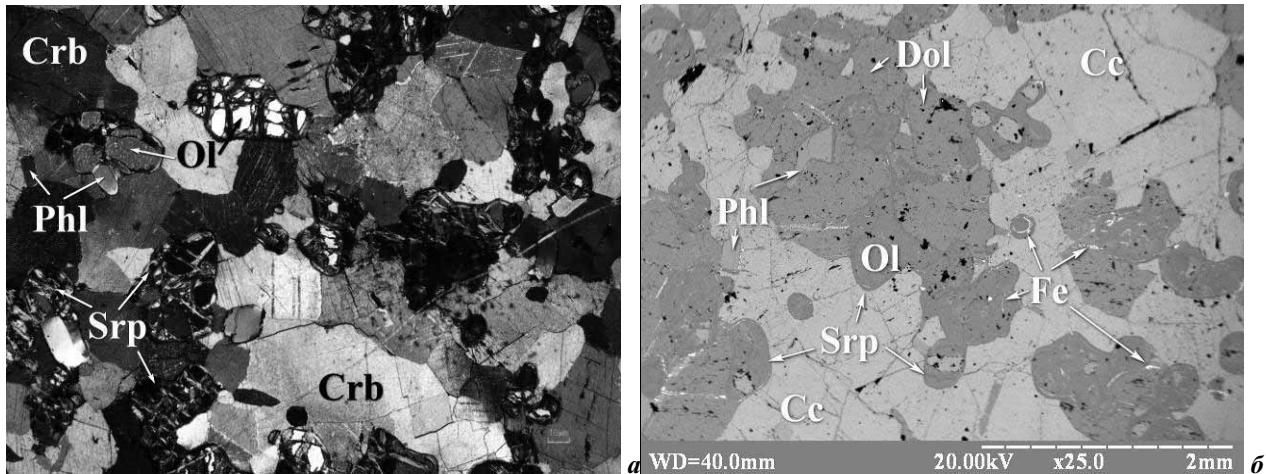


Рис. 2. Структурні особливості серпентинізованого кальцифіру (ТипI): а – мікрофотографія шліфа (3,4х, аналізатор введений) – структура гранобластова з елементами петельчастої; б – електронно-мікроскопічне зображення, виділення тонких озарізаних смужок в олівіні, унаслідок заміщення серпентином. Скороченні назви мінералів: Srp – серпентин, Ol – олівін, Crb – карбонати, Phl – флогопіт, Cc – кальцит, Dol – доломіт, Fe – оторочки заліза

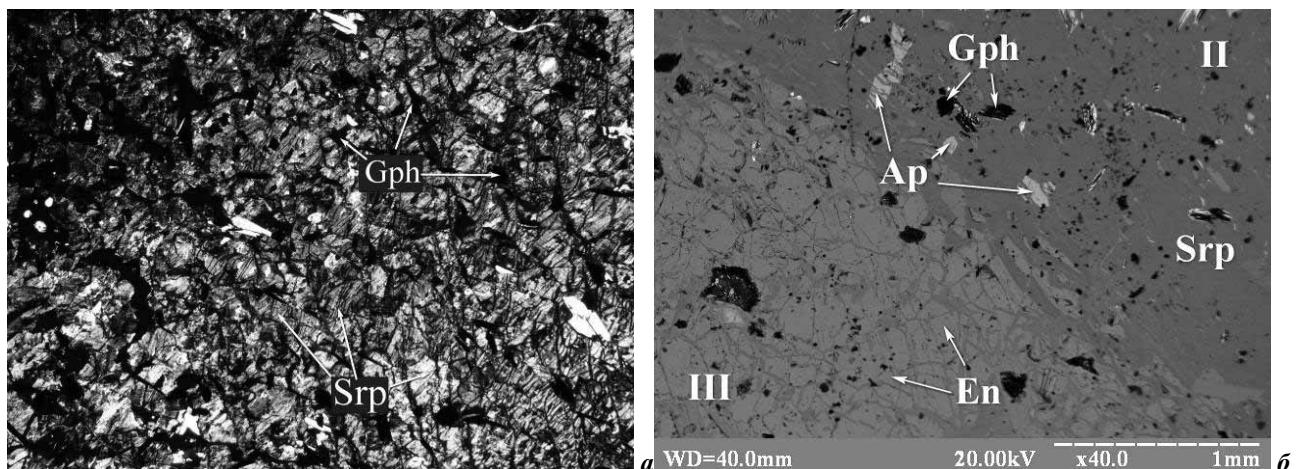


Рис. 3. Структурні особливості серпентиніту (Тип 2): а – мікрофотографія шліфа (3,4х, аналізатор введений), петельчаста структура із закономірно орієнтованими лусками графіту (Gph); б – електронно-мікроскопічне зображення, границя серпентиніту (II – породний тип 2) та графіт-амфібол-енстатитового кристалосланця гранобластової структури (III – породний тип 3). На границі в межах серпентиніту знаходяться зерна апатиту (Ap). Інші умовні позначення див. рис. 2

Зерна тримоліту присутні в межах перших відсотків і в даному типі порід лише починають розвиватись по зернах антофіліту й частково енстатиту. Інколи, у вигляді окремих ідіоморфних зерен, тримоліт розміщується на межі зазначених мінералів. Подекуди приурочений до голок графіту. Зерна видовжено-призматичної, інколи ідіоморфної й рідше голчастої форми розміром до 0,5–0,8 мм. Вирізняється поміж інших зерен найвищим показником двозаломлення та наявністю простих двійників. Магнезіальність складає 81–84 ат.%. Вміст глинозему та інших домішок подібний до антофіліту.

Графіт голчастої форми знаходитьться в інтерстиціях між амфіболом (рис. 4, а). В окремих випадках утворює крупні агрегати, до яких часто приурочені дрібні карбонати та окремі зерна серпентину й флогопіту.

Тип-4. Графіт-тримолітовий кристалосланець. Порода темно-сірого забарвлення, мікроструктура гломео-, нематобластова, крупнозерниста з середнім розміром зерен 6–10 мм. У цьому типі породи головну роль у мінеральному складі відіграє моноклінний амфібол променистої форми – тримоліт, що заповнює до 70% об’єму породи. Також збільшується до 20% вміст графіту, а зерна енстатиту та антофіліту коливаються в межах перших відсотків (рис. 5).

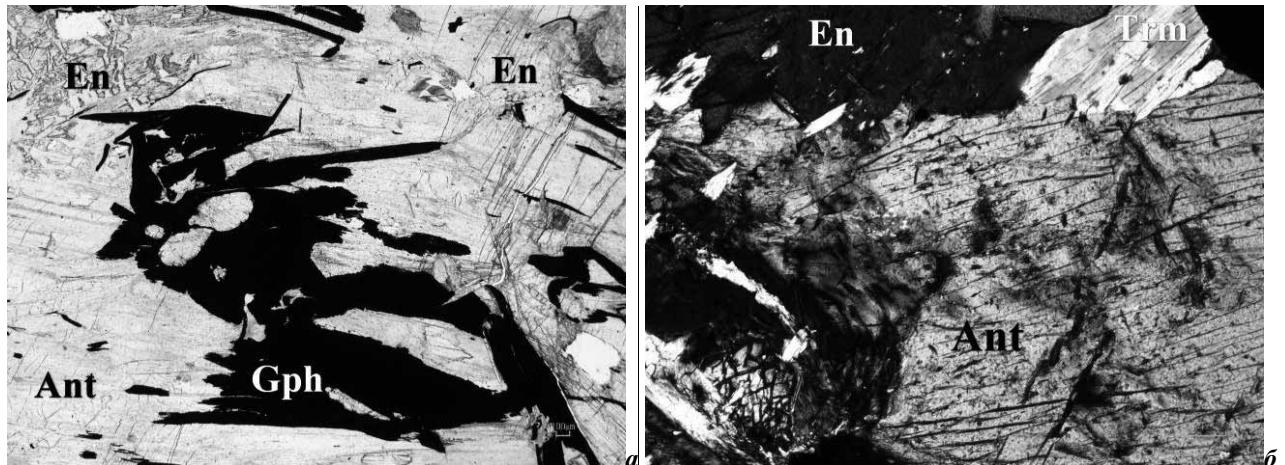


Рис. 4. Структурні особливості графіт-амфібол-енстатитового кристалосланця (Тип 3). Мікрофотографії шліфів: а – без аналізатора, 3,4х; б – аналізатор введений, 10х. Зображення: а – нематогранобластова структура, у центральній частині луски графіту; б – здвійниковане зерно тримоліту (*Trm*), що втиснуте між енстатитом (*En*) і антофілітом (*Ant*). Інші умовні позначення див. рис. 2, 3

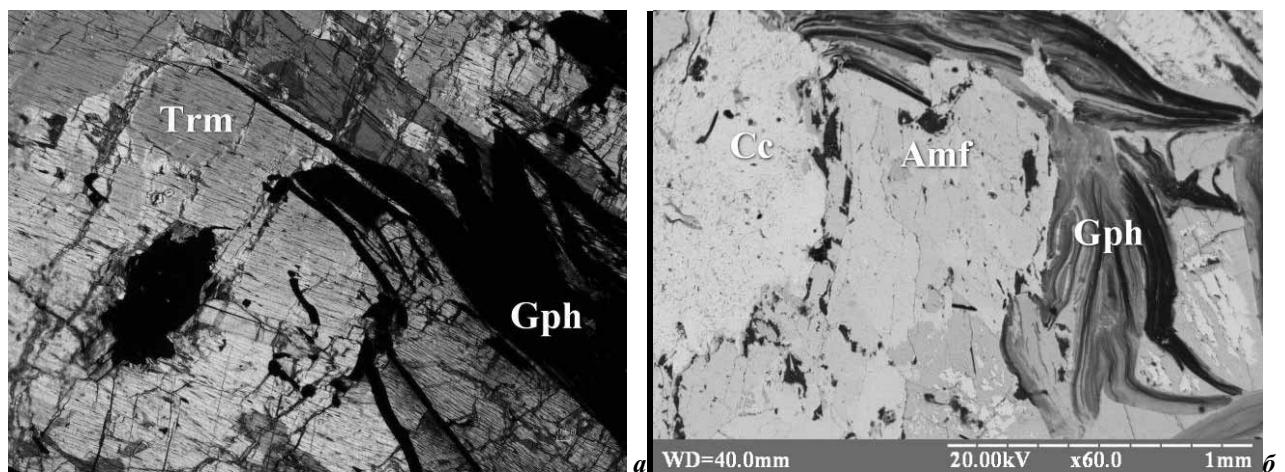


Рис. 5. Структурні особливості графіт-амфіболового кристалосланцю (Тип 4): а – мікрофотографія шліфа (3,4х, аналізатор введений), взаємовідношення графіту (*Gph*) та амфіболу (*Amf*); б – електронномікроскопічне зображення. Інші умовні позначення див. рис. 2

Графіт тут наявний у вигляді доволі крупних пластинок, що орієнтується паралельно зональності, або ж заповнює тріщини в амфіболі. Крім того, при мікрозондових дослідженнях виявлено окрім дрібні зерна діопсиду, з магнезіальністю 92 ат.%, що приурочений до більш крупних зерен тримоліту й енстатиту та оптичними методами фактично не діагностується. Як і в попередньому типі породи, наявні зернові маси складені, очевидно, серпентином і карбонатами, що завдяки дрібним розмірам важко піддаються діагностуванню доступними нам методами.

Аналіз хімічного складу. Електронно-мікроскопічне дослідження хімічного складу окремих мінералів проведено на електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЭММА-202М. Визначення вмісту головних петрогенних компонентів і елементів-домішок виконано на рентгенівських спектрометрах СРМ-25 (аналітик Загородній В.В.) та СЕР-01 (аналітик Аширова І.І.).

У напрямку до центральної частини концентрація SiO_2 стрімко зростає, тоді як Al_2O_3 , Na_2O знижується,

за винятком FeO знижується дуже слабо (рис. 6). У мінеральному складі це чітко відображається у зростанні у значній кількості низькоглиноземистих силікатів амфіболів і піроксенів. Концентрація CaO різко падає. Вміст MgO в усіх досліджуваних зразках приблизно одинаковий, за винятком різкого зростання у серпентиніті.

Для всіх типів порід характерний доволі низький вміст елементів домішок. Коливання таких елементів як La , Ce , Nd , Zn , Ga (вміст < 8 ppm), As , Y , Nb , Th (менше 5 ppm) у результаті аналітичних визначень у всіх типах порід не відображені. Поведінка Rb , Sr , Zr подібна до K_2O , CaO і MgO відповідно. Вміст Pb дещо вищий у кальцифірах, ніж у центральних частинах. У поведінці петрогенних і розсіяних елементів прослідковується наявність двох чітких екстремумів, що характерні для серпентиніту (тип 2) і графіт-амфіболового кристалосланця (тип 3) відповідно: перший – мінімум для Ca , Mn , Sr , Ba та максимум для Al , Mg , P ; другий – мінімум для Fe , Al , Ba , максимум для Ca , Sr .

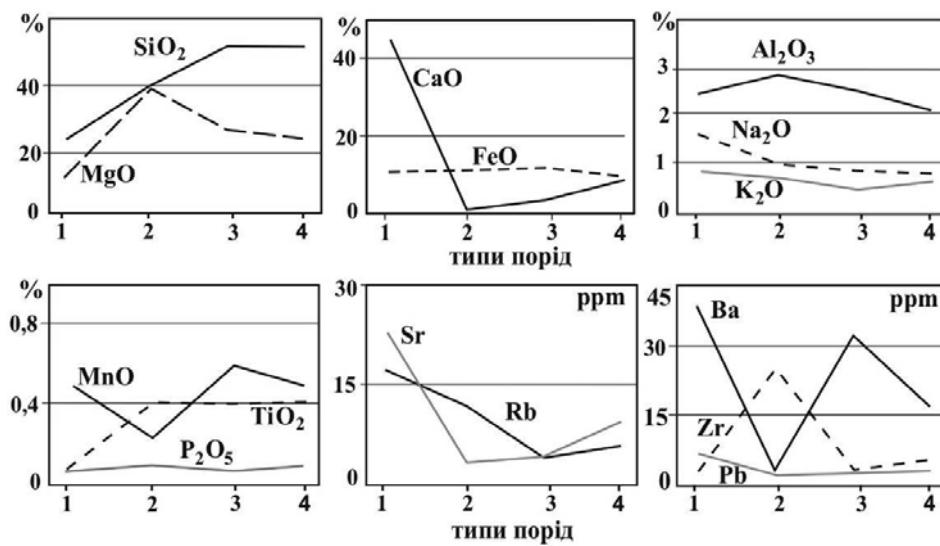


Рис.6. Вміст головних петрографічних і домішкових елементів

Із результатів петрографічного та мікрозондового дослідження видно, що в кожному окремому типі породи з перефірії до центру відбувається закономірне змінення мінеральних парагенезисів. Таку зміну можна виразити метасоматичною колонкою, в якій окремі зони визначаються шляхом вичленення з мінерального складу породи реліктових мінералів, що піддаються замі-

щенню новоутвореними мінеральними фазами. Виділення на метасоматична колонка та співвідношення окремих зон з певним типами порід наведено в табл. 1. Зональність метасоматичної колонки подана з використанням наступних скорочень: Dol – доломіт, Cc – кальцит, Ol – олівін, Phl – флогопіт, Srp – серпентин, En – енстатит, Ant – антофіліт, Trm – тримоліт, Gph – графіт.

Таблиця 1

Будова метасоматичної колонки та співвідношення окремих зон з певним типом породи

№ зони	Тип порід	Парагенезис зони метасоматичної колонки	Реліктові мінерали
0	1	Dol+Cc+Ol+Phl	-
1	2	Srp+Gph	Ol, Phl, Dol
2	3	En+Ant+ Gph	Phl
3	4	Trm+ Gph	Phl, En, Ant

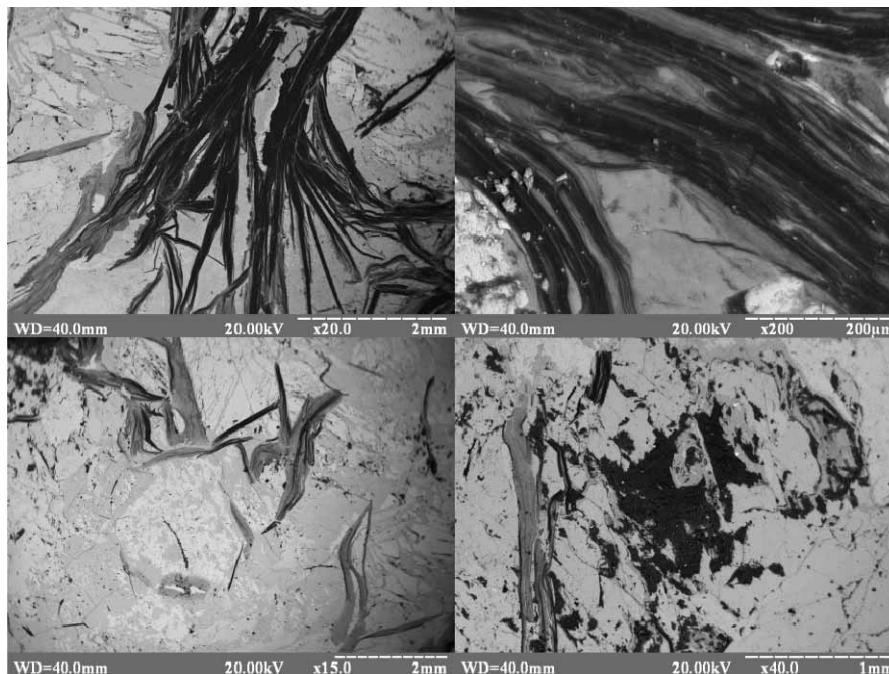


Рис.7. Характер морфологічної будови графіту центральної частини зразка

Із наведеної таблиці можна заключити, що в напрямі з третьої (внутрішньої) до нульової зони змінюються мінеральні парагенезиси на такі, що містять у своїй структурі меншу кількість кремнезему та де-шо більше магнію. У межах колонки присутній лише один мінерал, що містить кальцій – тремоліт, який виповнює саму центральну частину. Власне мінеральні парагенезиси колонки не могли утворитись безпосередньо з мінеральної асоціації кальцифіру, а її утворення супроводжувалось суттевим привносом кремнію, розчиненого у водному розчині. Такий вплив флюїду на кальцифір спричинював процес декарбонізації-гідратації, що підтверджується зростанням у напрямку до периферії більш водних фаз, активним розпадом карбонатів. Наявність лусок графіту у центральній частині пов’язано з вивільненням вуглекислоти у процесі декарбонізації.

Ізотопні дослідження. Вивчення ізотопного складу вуглецю графіту проведено на масспектрометрі МИ-12-01 В (аналітики Мороз В.І., Проскурко Л.І.).

Ізотопний склад вуглецю графіту з порід Завалівського кар’єру

Характеристика	Ізотопний склад $\delta^{13}\text{C}$
Графіт-гранатовий гнейс	-23,95
Графітовий гнейс	-35,08
Кальцифір олівіновий серпентинізований	-3,86
Гранат-графітовий гнейс	-30,65
Діопсидові лінзи з графітом	-3,70
Гранат-біотитовий гнейс з графітом	-30,50
Графіт-тремолітовий метасоматит	-3,00
Мармур з розсіяним графітом	-6,60
Гранат-біотитові та біотит-польовошпатові гнейси з графітом	-34,50
Графітовий гнейс	-22,70
Кальцифір із розсіяним графітом	-3,60
Кварцит із графітом	-14,60
Зона контакту кварцита з кальцифіром	-12,00
Кальцифір із вторинним кальцитом та лускатим графітом	-17,40

Аналіз отриманих результатів та перспективи наступних досліджень.

Характерними ознаками метасоматичного ореолу в напрямку до центральної частини є: заміщення карбонатів і олівіну в кальцифірі з утворенням енстатиту та антофіліту в перехідній частині, тремоліту у центральній. У всіх зонах зафіксовано наявність графіту. Типоморфною мінеральною асоціацією метасоматиту, що вивчалась, є тремліт+графіт.

Метасоматичний ареол утворився, очевидно, унаслідок взаємодії кальцифіру з інфільтраційним кремнисто-водним високотемпературним метасоматичним розчином. Така взаємодія обумовлювала процеси декарбонізації з одночасною гідратацією.

Взаємодія між розчином і кальцифіром супроводжувалася виносом Ca, Al, Na; розчином приносився Si; найменш рухливими елементами були K, P, Fe і Al; вміст Mg у всіх зонах залишається однаковим, окрім помітного завищенння в першій зоні. Для метасоматиту характерний дуже низький вміст домішкових елементів. Привносу серед домішкових і другорядних компонентів не зафіксовано. Активно вино-

сились Rb, Sr, вміст Zr у внутрішній і периферійній зоні низький, проте досить високий у зоні № 1.

Ізотопний склад вуглецю графіту у центральній частині складає $\delta^{13}\text{C} = -3\%$, що характерно для абіогенних карбонатів, а самородні форми (графіти та алмази), що зазвичай суттєво збагачені легким ізотопом ^{12}C , трапляються вкрай рідко. Для прикладу можна навести значення ізотопного складу вуглецю графіту з усіх різновидів графітових порід Завалівського кар’єру. (табл. 2).

Пояснити такі аномальні значення ізотопного складу можна лише за участім абіогенних форм вуглецю в зону графітоутворення. Таким джерелом вуглекислоти (як найбільш реального джерела) могла бути вуглекислота, що вивільнюється під час декарбонізації змішаних силікатно-карбонатних порід, зокрема, при утворенні діопсидових асоціацій за рахунок суміші кварц-доломітових сегрегацій.

Такі реакції можуть бути й зворотними – карбонізація піроксенових асоціацій і відновлення надлишкових мас вуглекислоти до самородного вуглецю за рахунок окислення іонів заліза.

Таблиця 2

Силились Rb, Sr, вміст Zr у внутрішній і периферійній зоні низький, проте досить високий у зоні № 1.

Ізотопний склад вуглецю графіту у центральній частині складає $\delta^{13}\text{C} = -3\%$, що характерно для абіогенних карбонатів, а самородні форми (графіти та алмази), що зазвичай суттєво збагачені легким ізотопом ^{12}C , трапляються вкрай рідко. Утворення графіту у центральній частині є результатом вивільнення вуглекислоти у процесі декарбонізації кальцифіру.

Важливим кроком у подальших дослідженнях цього питання є вивчення ізотопного складу вуглецю карбонатних мінералів (кальциту, доломіту) периферійних зон метасоматиту для уточнення особливостей генезису вуглецевої речовини.

Список літератури / References

1. Войтович В.С. Генезис Завалівського графітового месторождения / В.С. Войтович // Геол. журн. – 1990. – № 2. – С. 138–144.

Voitovich, V.S. (1990), “Genesis of Zavallya graphite deposit”, *Geologichnyi zhurnal*, no.2, pp. 138–144.

2. Загнітко В.М. Проблеми генезису та стратиграфії карбонатних порід бузької серії Українського щита / В.М. Загнітко, Л.М. Степанюк, Н.М. Лижаченко // Геохімія та рудоутворення – 2010. – № 28. – С. 25–29

Zagnitko, V.M., Stepanyuk, L. and Lyzhachenko, N.M. (2010), "The problem of the Genesis and stratigraphy of carbonate rocks of the Bug series of the Ukrainian shield", *Geokhimia ta rudoutvorennia*, no. 28, pp. 25–29.

3. Luque, F.J., Pasters, J.D., Wopenka, B, Rodas, M. and Barrenechea, J.F. (1998), "Natural fluid-deposited graphite: mineralogical characteristics and mechanisms of formation", *American journal of science*, Vol. 298, pp. 471–498.

4. Яценко В.Г. Геология, минералогия и генезис графита Украинского щита / Яценко В.Г. – К.: Логос, 2008 – 127 с.

Yatsenko, V.G. (2008), *Geologiya, mineralogiya i genesis grafita Ukrainskogo schita* [Geology, Mineralogy and Genesis of Graphite of the Ukrainian Shield], Logos, Kiev, Ukraine.

5. Шакіна К.А. Графітове зруденіння на Завалівському родовищі як результат гідротермальної діяльності / К.А. Шакіна, Л.З. Скаун // Геохімія та рудоутворення. – 2009. – № 27. – С. 50–53.

Shakina, K.A. and Skakun, L.Z. (2009), "Graphite mineralization of Zavallya field as a result of hydrothermal activity", *Geokhimia ta rudoutvorennia*, no. 27, pp. 50–53.

6. Степанюк Л.М. Последовательность проявления геологических процессов в породах бугской серии / Л.М. Степанюк // Минерал. журн. – 1999. – № 5/6. – С. 89–92.

Stepanyuk, L.M. (1999), "The sequence of the appearances of geological processes in the rocks of the Bug series", *Mineralogichnyi zhurnal*, no.5/6, pp. 89–92.

Цель. Комплексная характеристика минералов и оценка условий образования графит-тремолитовых метасоматитов на основе минералого-петрографических, изотопных и аналитических данных.

Методы.Петрографические исследования для непрерывной серии шлифов, которые полностью охватывают породные разновидности колонки, определение изотопного состава углерода графита из центральной части метасоматита. Проведено определение содержания макрокомпонентов (силикатный анализ) рентген-флуоресцентным методом с волновой дисперсией, концентраций элементов – примесей энергодисперсионным рентген-флуоресцентным методом, электронно-микроскопическое исследование химического состава отдельных минералов на электронном микроскопе-микроанализаторе. Указанные аналитические исследования проводились в лаборатории минералого-геохимических исследований геологического факультета Киевского национального университета им. Тараса Шевченко и лаборатории ИГМР НАНУ.

Результаты. На основе комплексных исследований показано, что графит-тремолитовый метасоматит образовался в результате воздействия высокотемпературного кремнисто-водного раствора на кальци-

фир. Графит образовался в процессе декарбонатизации первичного силикат-карбонатного вещества.

Научная новизна. Графит Завалівського месторождения приурочен, преимущественным образом, к гнейсовым толщам, образованных за счет первично осадочного органического вещества. Изучение нетипичного проявления графита на основе полученных изотопных и аналитических данных и описание наиболее вероятный путь его образования.

Практическая значимость. Результаты работы получат практическое применение при дальнейшем изучении и разработке графитоносных метаморфизованных толщ Украинского щита.

Ключевые слова: генезис, аналитические исследования, изотопные исследования, метасоматоз, графит, месторождение

Purpose. To give a comprehensive description and evaluation of graphite-tremolite metasomatites' formation conditions based on mineralogical and petrographic, isotopic and analytical data.

Methodology. We have carried out the petrographic study for a continuous series of thin sections that represent completely the facies of the core-sample and determined the isotopic composition of the graphitic carbon from central part of the metasomatite. We have determined the macro-component content (silicate analysis) by means of X-ray fluorescence method with wave dispersion and concentrations of impurity elements by means of energodispersive

X-ray fluorescence method, and have carried out the study of the chemical composition of individual minerals by electron microscope. These analytical studies have been conducted in the laboratory for mineralogical and geochemical studies of the geological faculty of Taras Shevchenko National University of Kyiv and the laboratory of M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of National Academy of Science of Ukraine.

Findings. Based on comprehensive studies we have found out that graphite-tremolite metasomatites was formed from calciphyre under the influence of high temperature aqueous solutions of silicon. The appearance of graphite in the central zone is associated with the process of decarbonization of primary silicate-carbonate material.

Originality. Zavallya graphite field is limited mostly to the gneiss rocks formed by primary sedimentary organic matter. We present the study of uncharacteristic manifestations of graphite on the basis of isotopic data analysis and describe the most feasible way of its formation.

Practical value. The results will be of practical use in further study and development of graphite metamorphosed strata of the Ukrainian shield.

Keywords: genesis, analytic investigation, isotopes research, metasomatism, graphite, deposit

Рекомендовано до публікації докт. геол. наук С.Г. Кривдіком. Дата надходження рукопису 18.01.13.