МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.02.012
УДК 553.065.5 (477)

**Н.М. Лижаченко,** канд. геол. наук, наук. співроб.
Державна установа "Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України"
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34-а
E-mail: lyzhachenko@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-8598-0551
**С.І. Курило,** канд. геол. наук, наук. співроб.
Інститут наук про Землю, Словацька академія наук
974 01, м. Банська-Бистриця, Словаччина, Думбієрська, 1
E-mail: kurylo.sergiy@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-4466-6851
**С.М. Бондаренко,** канд. геол. наук, старш. наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: sbond.igmr@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-7948-3583
**Р. Міловський,** наук. співроб.
Інститут наук про Землю, Словацька академія наук
974 01, м. Банська-Бистриця, Словаччина, Думбієрська, 1
E-mail: milovsky@savbb.sk; https://orcid.org/0000-0003-1880-865X
**С. Міловська,** наук. співроб.
Інститут наук про Землю, Словацька академія наук
974 01, м. Банська-Бистриця, Словаччина, Думбієрська, 1
E-mail: milovska@savbb.sk; https://orcid.org/0000-0002-0260-5033

# ГЕНЕЗИС ГРАФІТУ МЕТАПЕЛІТІВ У ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОМУ ОБРАМЛЕННІ ЛИПНЯЗЬКОГО МАСИВУ (ІНГУЛЬСЬКИЙ МЕГАБЛОК УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА)

*Робота презентує результати дослідження взірців графіту та кальциту із палеопротерозойських метаморфічних порід інгуло-інгулецької серії у північно-західному обрамленні Липнязького граніт-мігматитового масиву (Інгульський мегаблок, Український щит) за допомогою петрографо-мінералогічних методів і методів ізотопної геохімії, раманівської спектроскопії та мікрозондового аналізу. Походження графіту розглянуто з позиції біогенного генезису. Об'єктом дослідження є метапеліти та окварцовані, часто сульфідизовані породи графіт-біотит-гранатового складу. Метапеліти представлені гнейсами біотитовими, графіт-біотитовими, амфіболвмісними графіт-біотитовими відмінами. Значення $\delta C^{13}$ карбону графіту з гнейсів варіюються від (−39,4 до −33,6 ‰ (PDB)). Графіт-біотит-гранатові породи складені кварцом, біотитом, гранатом, графітом та є менш поширеними. В цих породах графіт має нерівномірний розподіл, часто формує скупчення, присутній у вигляді включень в кварці та у зростках з шаруватими силікатами. Значення $\delta C^{13}$ карбону графіту від (−28,45 до −22,2 ‰ (PDB)). За допомогою методу раманівської спектроскопії визначено впорядковану структуру графіту в гнейсах, що характерна для умов амфіболітової фації метаморфізму. Температура метаморфізму визначена на рівні 554—630 °С.*

***Ключові слова:*** *карбон, графіт, ізотопна геохімія, раманівська спектроскопія, Овражний прояв, графітові гнейси, метаморфізм, епітаксія, Український щит.*

Цитування: Лижаченко Н.М., Курило С.І., Бондаренко С.М., Міловський Р., Міловська С. Генезис графіту метапелітів у північно-західному обрамленні Липнязького масиву (Інгульський мегаблок Українського щита). *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 2. С. 12—28. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.02.012

**Вступ**. Графіт є кристалічною формою карбону, який відіграє важливу роль у біосфері та атмосфері, розвитку земної кори. Графіт у різних кількостях може входити до складу докембрійських метаморфітів і продуктів їх метасоматичних змін, магматичних порід, карбонатитів тощо. Карбонвмісні гірські породи створюють досить сприятливе геохімічне середовище для первинного накопичення багатьох промислово важливих елементів, зокрема золота [10, 11, 27, 49]. У межах Українського щита (УЩ) графітовмісні породи супроводжують значну кількість родовищ та проявів рудних корисних копалин, зокрема, золоторудних проявів. Субмеридіональна Братсько-Звенигородська зона, до якої входить Липнязький граніт-мігматитовий масив (ЛГММ), вміщує рудопрояви мінералізації Au-As типу (Контактовий, Овражний, Станкуватський), що мають опосередкований зв'язок з високометаморфізованими графітовмісними товщами [2].

Природній графіт може формуватися в результаті трансформації первинно-органічної речовини або ж осаджуватись з карбонвмісних флюїдів як біогенного, так і абіогенного генезу [4, 40, 44, 49]. Одним з найінформативніших засобів дослідження джерела карбону графіту та карбонвмісних мінералів є геохімія стабільних ізотопів. Вона відіграє важливу роль в інтерпретації значної кількості петрологічних процесів, дає змогу відслідковувати біогехімічний цикл планети і його еволюцію в часі, займає значне місце у вивченні процесів формування земної кори.

Проблема генезису графіту в докембрійських метаморфічних комплексах має дискусійний характер і зачіпає досить багато аспектів геохімії, мінералогії і не тільки. Гостро виникає питання парагенетичних співвідношень графіту з мінералами вмісних порід, послідовність кристалізації мінералів. Походження графіту деяких родовищ та проявів УЩ окреслюється кількома гіпотезами. Біогенна (органогенно-сингенетична) природа карбону розглядається у наукових та звітних роботах В.С. Войтовича, О.Є. Іванціва, М.Л. Левенштейна, Л.С. Галецького, Д.П. Сердюченка, М.М. Янгічера, О.В. Сидоренка; гіпотеза гідротермального походження графіту різно відображена у працях М.І. Безбородька, І.І. Танатар, Н.С. Лавровича, В.Г. Яценка, К.А. Шакіної, Л.З. Скакуна та інших дослідників. Значний об'єм ізотопних даних, що зібраний З.В. Шабо, Д.С. Коржинським, О.В. Сидоренко, В.М. Загнітко, І.П. Луговою, Г.П. Мамчуром, у поєднанні з мінералогічними, геолого-структурними, іншими геохімічними даними, що викладені, зокрема, і у роботах цих авторів, доводить полігенний характер графітової мінералізації УЩ.

Ступінь графітизації карбонової речовини широко застосовується як індикатор ступеня метаморфізму. Графітизація є складним багаторівневим процесом трансформації кристалічної структури карбону під дією зовнішніх фізичних факторів, що характеризується незворотністю та односторонньою направленістю. Як визначено в [16, 18—20, 37, 42, 43], особливості раманівських (КР) спектрів карбонової речовини з порід різних фацій — від зеленосланцевої до гранулітової, відповідають зміні ступеня метаморфізму, що використано для побудови графітового геотермометра.

Раманівський спектр (КР) графіту складається з областей першого (1100—1800 см$^{-1}$) та другого (2400—3240 см$^{-1}$) порядків. У межах першого порядку наявність лінії розсіювання з максимумом на 1582 см$^{-1}$ (*G*) визначає графітову структуру речовини (*ordered graphite*). Спектр графіту з досконалою кристалічною структурою характеризується наявністю лише лінії розсіювання "*G*" першого порядку. Спектр першого порядку графіту з неупорядкованою структурою (*disordered graphite*) містить широкі інтенсивні лінії розсіювання *G*, *D*1 (1350 см$^{-1}$), що зумовлені С—С звязками з *sp*2 типом гібридизації, а також додаткові *D*2 (1610 см$^{-1}$), *D*3 (1520 см$^{-1}$) та *D*4 (~1212 см$^{-1}$), що відображають "дефекти" структури (наявність домішкових O, H, N та аморфної карбонатної речовини) (рис. 1) [28]. В області спектра другого порядку спостерігаються лінії обертонів, хоча природа цих ліній на сучасному етапі не визначена остаточно [18]. Характеристичні лінії розсіювання спектра другого порядку фіксуються на частотах із максимумами: *S*1 (2450 см$^{-1}$), *S*2 (2720 см$^{-1}$), *S*3 (2935 см$^{-1}$), *S*4 (3240 см$^{-1}$).

**Метою дослідження** є отримання ізотопної та структурної характеристики карбону метапелітів у північно-західному обрамленні Липнязького граніт-мігматитового масиву. Об'єктом дослідження є гнейси та породи біотит-гранатового складу в обрамленні ЛГММ, предмет дослідження — графіт.

**Карбонвмісні породи у геологічній будові північно-західного обрамлення ЛГММ.** ЛГММ роз-

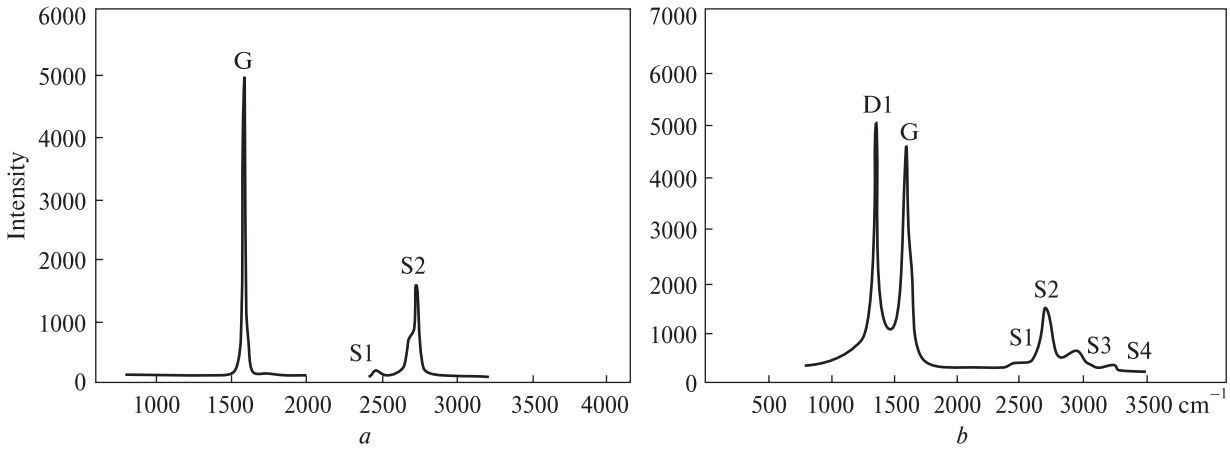


*Рис. 1.* Раманівські спектри впорядкованої (*a* — Завалівське родовище, графіт) та невпорядкованої (*b* — Інгульський прогин, шунгітоподібна порода) структур [12]

*Fig. 1.* Raman spectra of ordered (*a* — Zavallia deposite, graphite) and disordered (*b* — Inhul depression, shungite-like rock) carbon structures [12]

міщується у західній частині Інгульського мегаблоку, характеризується видовженою в північно-західному напрямку формою і моноклінальною внутрішньою будовою. Масив просторово тяжіє до субмеридіональної Михайлівської тектонічної зони, яка насамперед є одним із фрагментів розгалуження Звенигородсько-Ганнівської розломної структури [8]. На заході структура обмежена Гнатівською гілкою Марківського розлому, на сході — Добровеличківським розломом. Крила структури падають від центра на південний-захід та північний-схід. В обрамленні ЛГММ розвідувальними роботами визначено прояви літію, танталу, ніобію, вольфраму та золота.

Північно-західне обрамлення ЛГММ складене породами рощахівської та кам'яно-костувацької світ інгуло-інгулецької серії протерозою, що представлена графітовмісними гнейсами, амфіболітами. Підпорядковане поширення мають кварцити та скарноїди. Детальніший геологічний опис, результати досліджень графітовмісних порід та рудної мінералізації ЛГММ та її обрамлення викладено в наукових працях С.В. Нечаєва, Б.Н. Іванова, Г.К. Єрьоменка, С.М. Бондаренка, В.О. Сьомки, В.М. Кобзаря, Г.М. Яценка, В.А. Рябенка та ін.

*Графітовмісні метапеліти* представлені загалом гнейсами графіт-біотитовими, біотит-графітовими, рідше амфібол-графіт-біотитовими. У товщі гнейсів спорадично перебувають породи амфібол-гранат-графіт-біотитового, графіт-гранат-біотитового складу, що значно збагачені на сірку та арсен і часто з підвищеним об'ємного вмістом кварцу. У друкованій літературі, щодо цих порід застосовуються різні терміни: "мінералізовані зони зминання", "зони сульфідизації у вуглецево-теригенних породах", "рудоносні чорносланцеві породи", "зони графітоносних катаклазитів та мілонітів". У цій статті ми коротко йменуємо ці утворення як породи біотит-гранатового складу окварцовані. У структурному плані метапеліти становлять синформні прошарки, що перемежовуються з амфіболітами та ультрабазитами (піроксенітами, перидотитами, лерцолітами) загальною пластовою потужністю від 100 до 400 м. Середня потужність графітовмісних товщ становить орієнтовно 150 м, варіюючи від 70 до 300 м. Як і решта метаморфітів, метапеліти прориваються рідкіснометалевими та безрудними гранітоїдами. Падіння порід переважно круте (рис. 2). За геолого-мінералогічними та структурними даними в межах північно-західного обрамлення Липнязької структури можна виокремити три основні типи графітової мінералізації: 1) розсіяна в гнейсах (1—3 %, рідко до 5—7 %); 2) метасоматично змінені породи з вмістом графіту 7—15 %, графіт присутній як включення в породоутворювальних мінералах, у вигляді скупчень, в зростках з шаруватими силікатами та піритом; 3) графіт в зонах графітизації (до 40 %) поблизу гранітоїдних тіл.

Згідно з геофізичними даними, отриманими в результаті пошукових робіт, поля поширення графітовмісних порід достовірно картуються методами електророзвідки у вигляді зон провідності і поляризації. До ділянок поширення

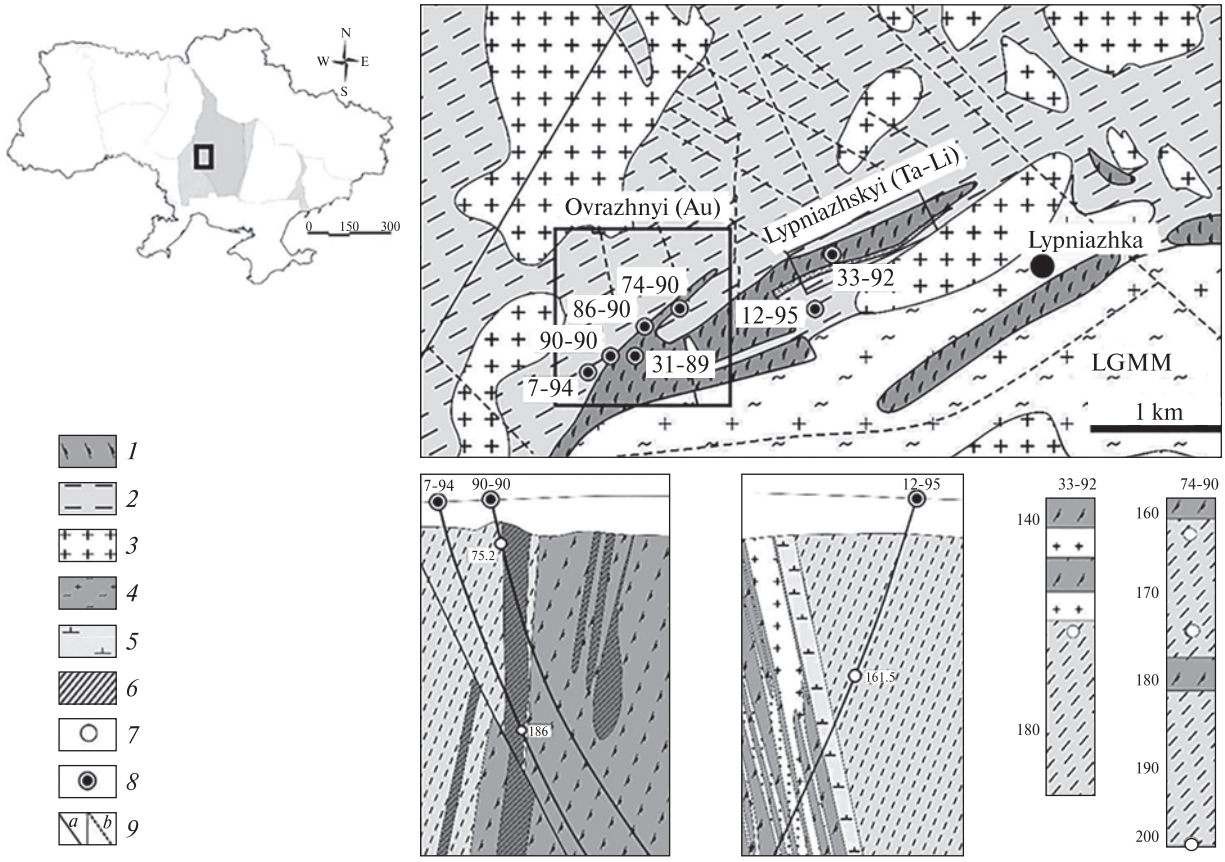


*Рис. 2.* Схематична карта північно-західного обрамлення Липнязької структури з точками відбору взірців для ізотопного аналізу (модифіковано із звітних робіт ГРЕ № 47, 2001 рік): *1* — амфіболіти, *2* — гнейси і сланці, *3* — гранітоїди, *4* — мігматити, *5* — ультрабазити, *6* — рудні зони, *7* — точки відбору проб, *8* — свердловини, *9* — розломи (*a* — підтверджено, *b* — не підтверджено)

*Fig. 2.* Schematic map of the north-western frame of the Lypniazhka structure with sampling points for isotope analysis (modified from the report about on exploration works of GEE no. 47, 2001): *1* — amphibolites, *2* — gneisses and shists, *3* — granitoids, *4* — migmatites, *5* — ultrabasites, *6* — ore zones, *7* — sampling points, *8* — boreholes, *9* — faults (*a* — confirmed, *b* — unconfirmed)

графітової мінералізації просторово тяжіють золоте та вольфрамове зруденіння (Станкуватське рудне поле).

**Методи досліджень та фактичний матеріал**. Детальні оптико-мінералогічні дослідження графітовмісних порід здійснено методами оптичної та електронної мікроскопії з використанням мікрозонда *JEOL JXA*-8530*F* в Інституті природничих наук Словацької академії наук. Ізотопний склад карбону графіту досліджено за допомогою методу іонної масспектрометрії з використанням масспектрометра *Finnigan MAT* 253 (*ThermoFisher Scientific*). Попередня підготовка передбачала дроблення графітовмістних порід. Збагачення графітового концентрату проведене шляхом розчинення силікатних мінералів плавиковою кислотою. Підготовка охоплювала відмивання дистильованою водою карбонвмісної фракції від продуктів розчиненення силікатів, просушування та перетирання в аналітичну пудру. Величина $\delta^{13}C$ визначалась відносно стандарту *PDB*. Основну увагу в ході підготовки взірців графіту направлено на уникнення інших мінеральних фаз карбону.

Дослідження методами раманівської спектроскопії проведені з використанням раманівського спектрометра *LabRam HR*800 (*Horiba Jobin-Yvon*) на базі мікроскопа *Olympus BX*41 з монохроматором типу *Czerny-Turner* (*focal length* 800 mm), з використанням Nd-*YAG* лазера з частотою 532 нм об'єктива 100× з числовою апертурою 0,8, час експозиції 450 с. Підготовка графіту для досліджень: екстракція зерен із уламків порід з використанням HF, як це осписано у [24]; аншліфи [18]; неполіровані уламки графітовмісних порід [15]. Режим вимірювання: з використанням об'єктива 100×,

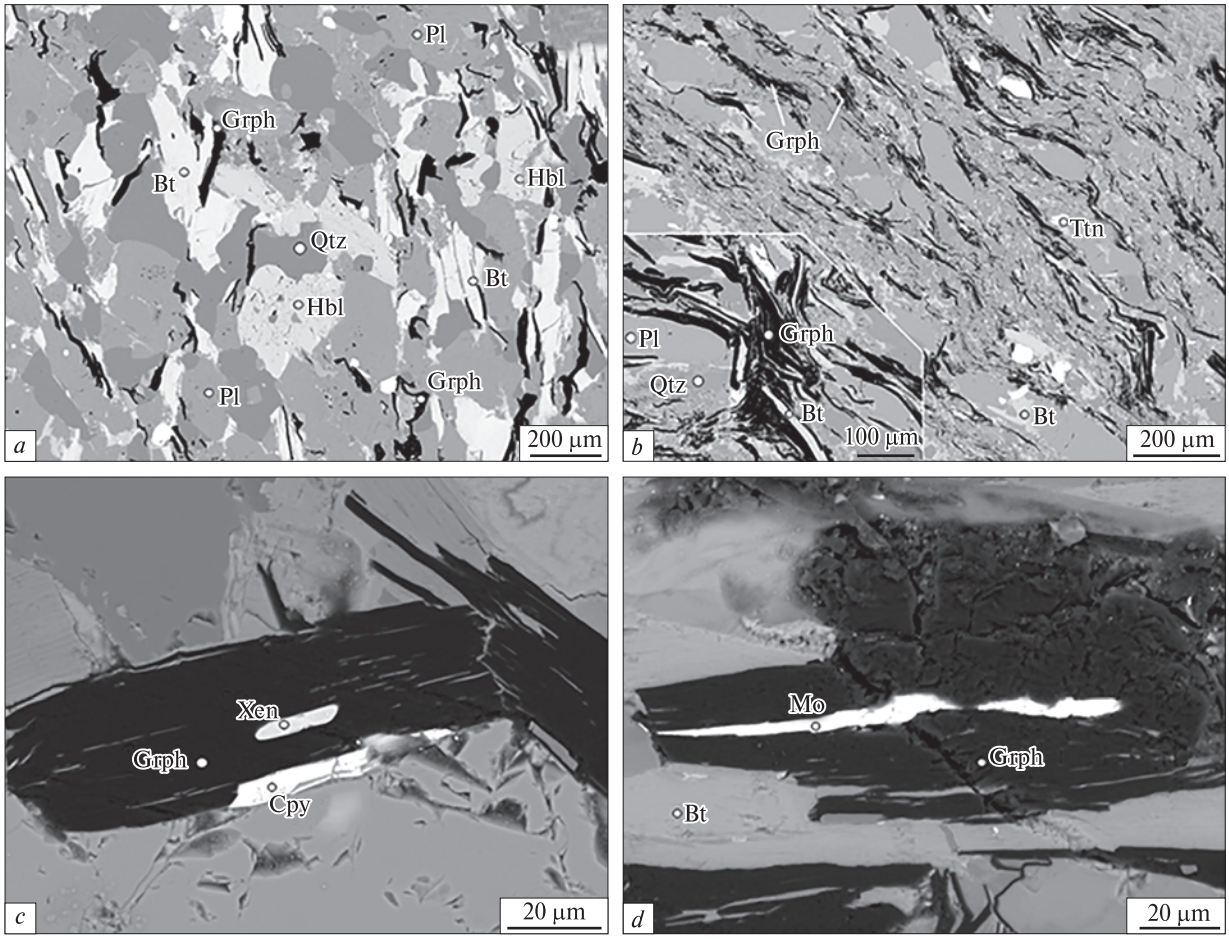


*Рис. 3.* Гнейси північно-західного обрамлення Липнязької структури, зображення під електронним мікроскопом: *a* — графіт-амфібол-біотитовий; *b—d* — графіт-біотитовий (біотит (Bt)), кварц (Qtz), амфібол (Hbl), плагіоклаз (Pl), титаніт (Ttn); *c*, *d* — графіт (Grph) в гнейсах у взаємопроростанні з рудними (халькопірит (Cpy), молібденіт (Mo)) та акцесорними мінералами (ксенотим (Xen))

*Fig. 3.* Gneisses in the north-western frame of the Lypniazhka structure, BSE images: *a* — graphite-amphibole-biotite gneiss; *b—d* — graphite-biotite gneiss, (biotite (Bt), quartz (Qtz), amphibolite (Hbl), plagioclase (Pl), titanite (Ttn); *c*, *d* — graphite in gneisses in intergrowth with ore and accessory minerals (chalcopyrite (Cpy), molibdenite (Mo), xenotime (Xen))

час вимірювання спектра — 30 с, кількість акумуляцій — 3. Діаметр світлової плями променя лазера 2 мк на поверхні зразка. Отримані раманівські спектри опрацьовано в програмному продукті *PeakFit* v4.12.

Як основні параметри раманівських спектрів графіту першого порядку використовуються загальноприйняті значення: $R1 = D1/G_{(intencity)}$, співвідношення інтенсивностей ліній розсіювання та $R2 = D1/(G + D1 + D2)_{(area\ ratio)}$, співвідношення площ під відповідними лініями з використанням параметра *FWHM* (ширина на половині висоти лінії). Графітові геотермометри, що використано в роботі, описані в [15, 18, 43] (межі похибки ±50 °C, умова застосування $R2 > 0$). Кількість точок реєстрації КР спектра (*n*) в межах зерен, використаних для термометрії, підібрані, спираючись на дослідження [16, 18], і становлять від 10 до 35.

**Оптико-мінералогічні дослідження.** *Гнейси* представлені графіт-біотитовими, біотит-графітовими, амфіболвмісними відмінами (рис. 3). Мінеральний склад досліджених гнейсів досить одноманітний, %: біотит (30—35), плагіоклаз (15—40), кварц (10—35), К-польовий шпат (0—15), рогова обманка (0—8), гранат (0—10), титаніт (0—5), турмалін (0—5). Акцесорні мінерали представлені цирконом, апатитом, монацитом, ксенотимом, синхезитом, бастнезитом, реліками аланіту. Текстура гнейсів сланцювата, гнейсова, очкова. Структура дрібнозерниста, лепідогранобластова.

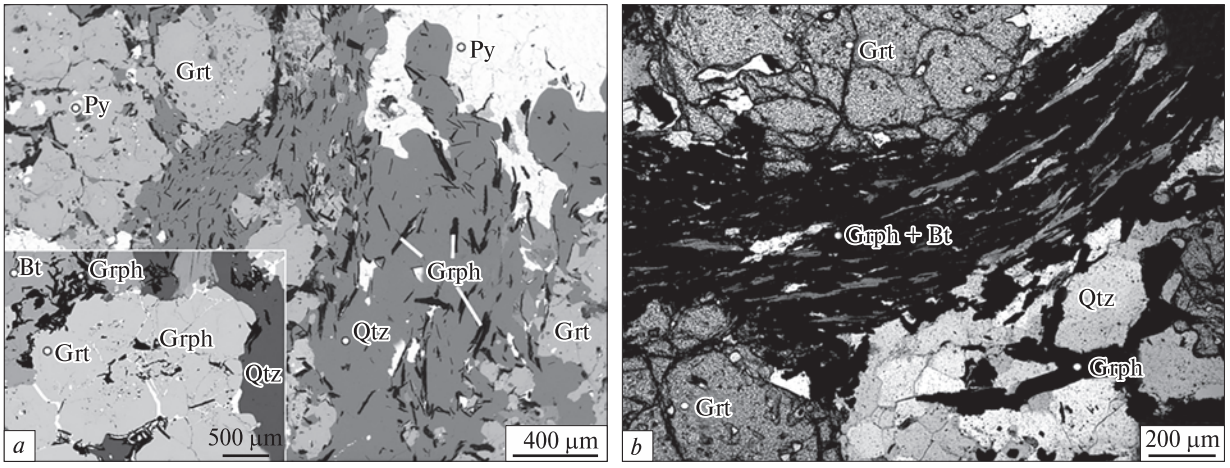


*Рис. 4.* Графіт у породах графіт-біотит-гранатового складу: *a* — зображення під електронним мікроскопом (Py — пірит, Grt — гранат, Grph — графіт, Qtz — кварц, Bt — біотит), *b* — зображення у прохідному світлі (без аналізатора)

*Fig. 4.* Graphite in graphite-biotite-garnet rocks: *a* — BSE image (Py — pyrite, Grt — garnet, Grph — graphite, Qtz — quartz, Bt — biotite), *b* — in transmitted light

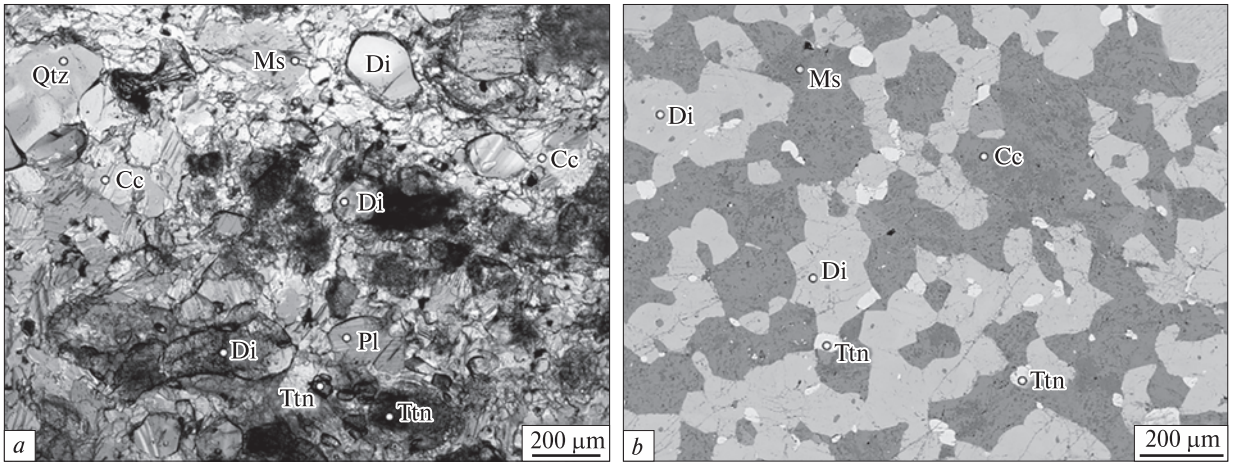


*Рис. 5.* Структура скарноїдів у прохідному світлі (без аналізатора) (*a*) та під електронним мікроскопом (*b*): Di — діопсид, Ttn — титаніт, Qtz — кварц, Cc — кальцит, Pl — плагіоклаз, Ms — мусковіт

*Fig. 5.* Texture of scarnoids in transmitted light (without analyser) (*a*) and BSE image (*b*): Di — diopside, Ttn — titanite, Qtz — quartz, Cc — calcite, Pl — plagioclase, Ms — muscovite

Вміст графіту в гнейсах змінюється загалом від одиничних зерен до 7 %. В породі графіт розподілений рівномірно, в деяких випадках може утворювати невеликі скупчення лусок. Розміри зерен від 0,1 до 0,8 мм. Може бути у проростанні з біотитом, хлоритом, апатитом. Трапляються взаємопроростання з рудними та акцесорними мінералами (рис. 3, *c*, *d*).

*Породи амфібол-гранат-графіт-біотитового, графіт-гранат-біотитового, графіт-біотитового складу* (надалі породи графіт-біотит-гранатового складу) є менш поширеними (рис. 4). Основну масу породи становлять (%): турмалін (0—3), плагіоклаз (0—7), актиноліт (5—10), біотит (5—15), гранат (20—40), кварц (30—40), сульфід (5—10, рідше до 20), хлорит (0—8, рідко 10—12), апатит (0—5, рідко до 8). Текстура порід лінійна, сланцювата, структура порфіробластова з дрібнозернистим лепідо-гранобластовим матриксом (рис. 4).

Вміст графіту змінюється від 5 до 15 %, в середньому становить 7—12 %, в породі розподілений переважно нерівномірно, здебільшого у вигляді включень в головних та рудних мінералах, а також часто утворює скупчення, що оточують інші породоутворювальні мінерали (рис. 4). Графіт у зростках з біотитом часто окантурює гранат, в незначній кількості є у вигляді

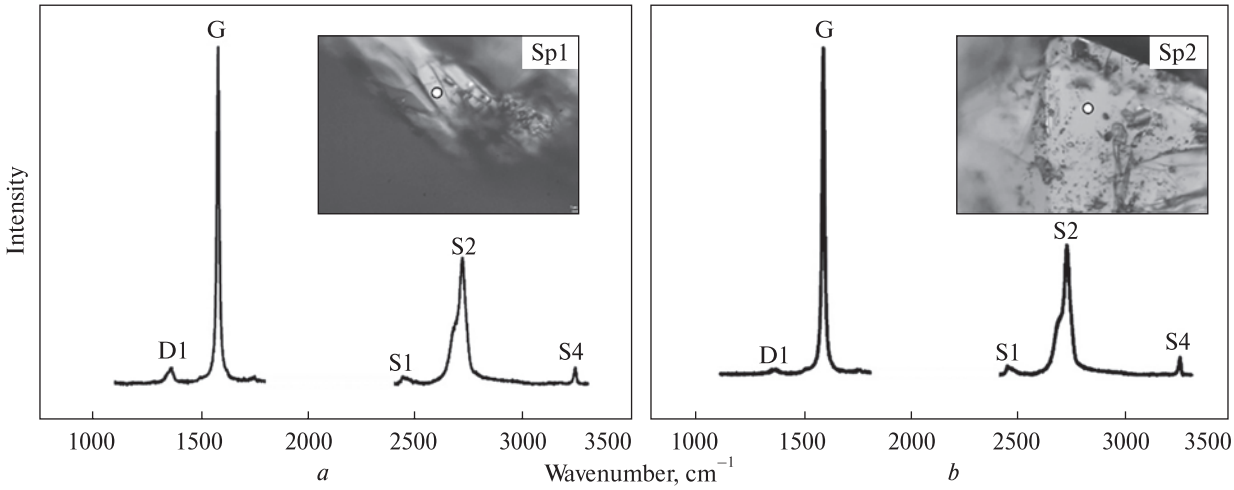


*Рис. 6.* Приклади раманівських спектрів графіту з гнейсів у північно-західному обрамленні ЛГММ

*Fig. 6.* Examples of Raman spectra of graphite from gneiss in the north-western frame of Lypniazhka granite-migmatite massif (LGMM)

включень в ньому (рис. 4), що можна пояснити швидким ростом порфіробластів гранату та біотиту та паралельною масовою кристалізацією породи в результаті зміни фізико-хімічних умов середовища мінералоутворення [22]. Графіт, як показують дослідження тонких зрізів, з графіт-гранат-біотитових порід часто має вигляд "землистої" маси (рис. 4, *b*).

Рудна мінералізація, що приурочена до означених порід є дуже різноманітною. Мікрозондовими дослідженнями ідентифіковано окрім загальнопоширених сульфідних мінералів (пірит, халькопірит, арсенопірит, льолінгіт, кобальтин, молібденіт, сфалерит), також кофініт, уранініт, аланіт, бастнезит, синхезит, золото, сполуки бісмуту, стануму, телуру.

**Асоційовані карбонвмісні фази.** Окрім графітовмісних гнейсів та порід графіт-біотит-гранатового складу, графіт трапляється також в межах контактових зон метаморфітів та гранітоїдів, зрідка в акцесорних кількостях діагностується в гранітах, а також зонах скарнування та в зонах вторинних змін амфіболітів, де дуже тісно асоціюється з турмаліном, апатитом, рудними мінералами, та у вторинних кварцитах. У гранітоїдах був ідентифікований також антраксоліт, який, так само як і графіт, часто супроводжує мінерали урану, танталу, ніобію, каситерит, сульфіди.

Інші карбонвмісні мінерали представлені кальцитом, сидеритом, бастнезитом, синхезитом. Означені мінерали приурочені переважно до зон вторинних змін метаморфітів, зокрема сидерит (1—2 %) є у вторинних кварцитах, кальцит — типовий мінерал скарноїдів. Бастнезит та синхезит (до 1 %) проявляються у вигляді акцесорної мінералізації в графіт-біотитових плагіогнейсах (вторинні змін по аланіту ?), іноді в асоціації з кліноцоїзитом, хлоритом, піритом [39]. Парагенних карбонвмісних фаз в породах немає. Поява у породах згаданих вторинних карбонатів, зокрема бастнезиту та синхезиту, та їх участь в ізотопному обміні з карбоном графіту є малоймовірною або ж малою, якщо прийняти за основу, що графіт (на відміну від інших карбонвмісних фаз) за різних умов метаморфізму залишається ізотопно інертним після кристалізації [38, 47].

Карбонатвмісні породи (скарноїди) в межах північно-західного обрамлення ЛГММ мають доволі підпорядковане поширення і приурочені до зон тектонічних порушень та ореолів впливу гранітоїдних жил. Просторово скарни, як і кварцити, приурочені до меж оконтурення Овражного прояву золота (рис. 2).

*Скарноїди* вивчені зі св. 90-90, у геологічному розрізі нижче скарноїдів є гранітоїдна жила, вище амфібол-біотитові гнейси. Скарноїд гранобластової дрібнозернистої (0,1—0,2 мм) структури. Мінеральний склад породи за порядком зменшення вмісту, %: кальцит, плагіоклаз (анортит-бітовніт), діопсид, кліноцоїзит (рис. 5). Рудні мінерали — пірит, сфалерит, халькопірит, арсенопірит, пентландит, герсдорфіт, ільменіт (релікти), титаніт.

**Раманівська спектроскопія.** Дослідження кристалічної структури за допомогою методу раманівської спектроскопії проведено лише

для графіту з гнейсів (1—3 % графіту). В області спектра першого порядку спостерігається зміщення максимуму лінії *G* в межах 1572—1579 см$^{-1}$, в області спектра другого порядку фіксується вузька лінія *S*2 в межах 2712—2715 см$^{-1}$ з незначно проявленим "плечем" (рис. 6).

Графіт гнейсів (табл. 1) іноді характеризувався незначною гетерогенністю кристалічної структури в межах зерна. Ця гетерогенність прослідковується також в незначному середньому статистичному відхиленні числових значень показника *R*2 та в несуттєвих коливаннях отриманих значень температур. В табл. 1 подано значення показників середньостатистичного відхилення отриманих температур для кожного з використаних геотермометрів, що відбивають цю гетерогенність. Мінімальні температури, отримані для графіту з графіт-біотитових гнейсів становлять 554 ± 50 °С.

Така подібність структури в межах товщі гнейсів вказує на доволі витримані умови кристалізації. Особливістю раманівських спектрів графіту досліджених порід є наявність доволі

*Таблиця 1.* **Характеристичні показники спектра та температури метаморфізму за графітовим термометром**
*Table 1.* **Raman spectroscopic parameters and temperatures estimated by graphite thermometer**

| Назва породи, св., гл., м | *n* | Характеристичні показники спектра (середні значення) | | | | Температура метаморфізму за графітовими термометрами | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *R*1 | *R*2 | $FWHM_G$ | $FWHM_{D1}$ | $T_{сер}$ °С, за [18] | $T_{сер}$ °С, за [15] | $T_{сер}$ °С, за [43] |
| | | | | | | СВ* | | |
| Гнейс графіт-біотитовий Св. 86-90/298 | 10 | 0,03 | 0,08 | 13,8 | 39,7 | 602,9 / 27,7 | 620,5 / 36,9 | 656,2 / 53 |
| Гнейс амфібол-біотит-графітовий Св. 74-90/163 | 35 | 0,39 | 0,07 | 12,1 | 51,6 | 610,4 / 25,8 | 630,6 / 33,7 | — |
| Плагіогнейс графіт-біотитовий св. 74-90/203 | 35 | 0,31 | 0,02 | 11,5 | 31,1 | 631,1 / 1,9 | 662,1 / 3,4 | — |
| Гнейс графіт-біотитовий, епідотизований Св. 90-90/75 | 15 | 0,05 | 0,12 | 14,6 | 40,9 | 583,8 / 33,8 | 595,7 / 43,3 | 618,7 / 68 |
| Графіт-біотитовий гнейс Св. 74-90/177,3 | 25 | 0,43 | 0,08 | 13,3 | 33,2 | 606,7 / 13,6 | 637,4 / 21,1 | — |

* СВ — середнє статистичне відхилення (в межах зерна); *n* — кількість точок реєстрації КР спектра.
* СВ — average deviation (within the grain); *n* — number of measurements.

*Таблиця 2.* **Ізотопні значення карбону вуглецю графіту та склад вмісних порід**
*Table 2.* **Isotopic signatures of carbon and the mineral composition of the graphite-bearing rocks**

| Св./гл., м | Назва породи | Мінеральний склад | Вміст графіту, % | $\delta^{13}C$, ‰ |
|---|---|---|---|---|
| 90-90/75,5 | Гнейс біотит-графітовий епідотизований | Bt, Qtz, Pl, Grph, Kfs, Ep | 7—10 | –33,63 |
| 74-90/163,7 | Гнейс графіт-біотитовий з турмаліном | Bt, Pl, Grph, Trm, Ap | 1—3 | –36,61 |
| 74-90/176,8 | Гнейс графіт-біотитовий | Bt, Qtz, Pl, Grt | 1—3 | –37,50 |
| 7-94/186 | Те саме | Pl, Qtz, Bt, Grph | 3—5 | –36,86 |
| 74-90/203 | " " | Qtz, Bt, Pl, Grph | До 2 | –37,52 |
| 86-90/298 | " "\| | Qtz, Pl, Grph, Bt, Trm, Ap | 2—5 | –39,43 |
| 33-92/146,7 | Графіт-біотит-гранатова, сульфідизована | Qtz, Grt, Grph, Bt | 7—12 | –28,45 |
| 12-95/161,5 | Графіт-біотитова | Pl, Qtz, Bt, Grph | 7—12 | –22,00 |

П р и м і т к а. Ap — апатит, Bt — біотит, Grph — графіт, Ep — епідот, Grt — гранат, Kfs — калієвий польовий шпат, Pl — плагіоклаз, Qtz — кварц, Trm — турмалін.
N o t e. Ap — apatite, Bt — biotite, Grph — graphite, Ep — epidote, Grt — garnet, Kfs — K-feldspar, Pl — plagioclase, Qtz — quartz, Trm — tourmaline.

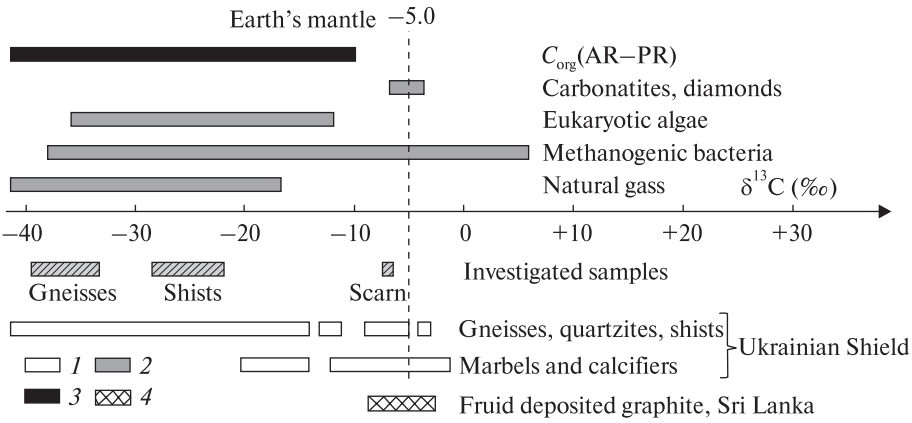


*Рис. 7.* Значення $\delta^{13}C$ для різних джерел карбону (модифіковано із: *1* — [3], *2* — [32], *3* — [49], *4* — [38])

*Fig. 7.* The ranges of $\delta^{13}C$ from different carbon sources (modified from: *1* — [3], *2* — [32], *3* — [49], *4* — [38])

вузької лінії *G*, що характерно для графіту вищих фацій метаморфізму [37]. У більшості взірців зафіксовано наявність широкої, низькоамплітудної лінії *D*1 (1355—1357 см$^{-1}$), після розкладання слабко проявляється лінія *D*2 (1610—1619 см$^{-1}$), лінії *D*3 фактично завжди бракує. Це може свідчити, що мінерали зазнали впливу температури не нижче 400—450 °С [17].

**Ізотопно-геохімічні дослідження.** Ізотопний склад карбону графіту $\delta^{13}C$ із порід у північно-західному обрамленні ЛГММ наведено у табл. 2. Отримані значення $\delta^{13}C$ варіюють від −22 до −39,4 ‰ і потрапляють у межі значень типових для палеопротерозойської органічної речовини (рис. 7). Водночас графіт-біотитові та графіт-гранат-біотитові гнейси характеризуються значеннями, що формують групу в діапазоні від $\delta^{13}C$ −33,6 до −39,4 ‰. Дещо різняться значення, отримані для карбону графіту із графіт-гранат-біотитових порід (−28,45 — 22,20 ‰). Для кальциту скарноїдів отримані значення $\delta^{13}C_{carb}$ (−4,87 ‰) та $\delta^{18}O$ (+14,09 ‰).

**Обговорення отриманих результатів.** Карбонова речовина, трансформована під впливом діагенетичних та метаморфічних процесів, майже повсюдно є невід'ємною частиною у розрізах протерозойських метаосадових порід. Кінцевим результатом трансформації є набуття речовиною графітової структури. В лабораторних умовах графітизація досягається за температури 1400—2800 °С залежно від вихідної речовини [35]. Проте в природних умовах вуглецева речовина у процесі метаморфізму набуває кристалічної структури (переходить в графіт) за температури 450—500 °С, повна графітизація досягається за $T > 650$ °С, водночас тривалість процесу та тиск відіграють взаємозамінну роль і визначають структурну форму карбонової речовини [17]. Карбон може бути в породах з моменту їх формування, трансформуватись в процесі декарбоксилювання (розпаду органічних кислот), чи осаджуватись за реакціями $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$, $CO_2 + CH_{4-} \rightarrow$ $\rightarrow 2C + 2H_2O$, $CO_2 \rightarrow C + O_2$ із сполук різного генезису [38, 47, 49]. Хімічне вивільнення карбону і накопичення "аморфної карбонової речовини" може починатись за температур від 150 °С.

Раманівська спектроскопія є одним з інструментів визначення температур метаморфізму, що широко використовується в науковій практиці. Графіт, як вже зазначалося, може виступати своєрідним індикатором фізико-хімічних умов середовища мінералоутворення. Як відомо, мінералогічні мінеральні геотермометри, що базуються на розподілі ізоморфних компонентів між співіснуючими фазами не завжди придатні для визначення температур прогресивно метаморфізованих порід, наприклад, якщо є процеси діафторезу. Графітовий геотермометр є в таких випадках допоміжним засобом для встановлення максимальних температур метаморфізму, хоча, через деякі особливості за можливості повинен використовуватися у комплексі з іншими прийнятними геотермометрами та геобарометрами.

КР спектри карбонової речовини залежать не лише від умов середовища її накопичення, а й від типу вихідної речовини. До прикладу, спектри КР графіту високотемпературних гідротермальних жил характеризуються чіткою лінією розсіювання на "еталонній" частоті 1582 см$^{-1}$, а в області спектра другого порядку є лише лінія *S*2 з максимумом на частоті 2720 см$^{-1}$. Характерні зміни в спектрах має і графіт, утворений шляхом метаморфізму пер-

винно органічної речовини [16, 42 та посилання в них].

Для спектроскопічних досліджень використовувався графіт з графіт-біотитових гнейсів. Виявлене зміщення лінії *G* в області першого порядку характерне для графіту з недосконало впорядкованою структурою. В області другого порядку лінія *S*2 має широке, асиметричне плече, що за даними [18], притаманно для взірців графіту, температура формування яких досягла 500 °С, і свідчить про перехід від дводо тривимірної структури. Лінії *D*1 та *D*2 також є, хоча остання проявлена слабо. Для гнейсів за графітовим термометром отримані температури 554—630 °С. Близькі температури (550—600 °С) визначено під час перерахунку на температуру рівноваги карбонат—графіт на Клинцівському родовищі золота [7].

Отримані ізотопні дані (табл. 2) вказують, що карбон графіту з порід північно-західного обрамлення Липнязької структури в досліджуваних породах може мати органічну природу або ж здебільшого бути привнесеним із первинно органічних джерел [41, 46, 47, 49]. Загалом такі значення є характерними для карбону графіту з протерозойських порід УЩ [3] (рис. 7).

Протягом докембрію умови накопичення карбонвмісних відкладів були відмінні, перш за все, такою специфікою навколишнього середовища, як наявність замкнутих басейнів зі слабкою або за браком циркуляції, екстремальна збідненість киснем, повільний седиментогенез, що сприяє концентрації органогенних відкладів, пришвидшений діагенез. Ізотопні свідчення наявності органічного карбону, а, отже, і первинної біосфери в докембрії фіксуються, починаючи з 3,5—3,8 млрд рр. [46]. Доволі детально особливості зародження та розвитку перших мікроорганізмів подані в роботі [29]. Дані, що зібрані авторами [21, 40, 41], демонструють значне полегшення карбону в проміжку 2,7—2,4 млрд рр., коли $\delta^{13}C_{орг}$ сягає (–60 ‰), тоді як $\delta^{13}C_{карб}$ лишається на рівні орієнтовно 0 ‰, а значення $\Delta^{13}C_{орг}—C_{карб}$ в проміжку архей—протерозой (*AR—PR*) сягають загалом орієнтовно (–30 ‰). Такий специфічний тренд може пояснюватись панівною роллю метаноген-метилотрофного циклу в накопиченні органічного карбону в докембрії [31]. Означена аномалія пов'язується із біогеохімічними процесами, де основна роль у редукції та накопиченні органічного вуглецю надається анаеробним організмам — прокаріотам (метаногени, термоацидофіли, хемоавтотрофи, ціанобактерії тощо), що набули значного поширення завдяки специфічним умовам палеосередовища (рис. 7). Дослідження $\delta^{13}C_{орг}$ у морських протерозойських відкладах кратону *Kaapvaal* (Півд. Африка) демонструють зміну значень від (–25 ‰) у мілководних відкладах до (–31 ‰) — (–44 ‰) в глибоководніших вапняках та сланцях, що пояснюється діагенезом в безкисневих умовах та підвищеною роллю метаногенів та іншої анаеробної біоти [41]. Мікрофосилії в протерозойських відкладах формації *Gunflint* (Канада), що належать до прокаріотів, містять $\delta^{13}C_{орг}$ в межах (–32,4 ± ± 0,7 ‰) — (–45,4 ± 1,2 ‰), а добре збережені мікрофосилії з кварцитів *Farrel* (кратон Пілбара, Австралія) характеризуються середнім $\delta^{13}C_{орг}$ (–37 ‰), коливаючись від –33 до –45 ‰ [33, 34]. Не зважаючи на тривалу дискусію щодо органічного походження карбону докембрію, незмінним залишається факт, що значення $\delta^{13}C_{орг}$ від –20 ‰ до –65 ‰, є індикаторними для архей-ранньопротерозойських екосистем, що доволі часто описуються у світовій літературі [40, 41, 46, 47, 49]. З появою еукаріотів після 2,1 млрд рр. майже не фіксуються ізотопні значення $\delta^{13}C$ негативніші за –36, як результат зростання рівня кисню в атмосфері та глибокому океані [41].

Для гнейсів характерні найнижчі значення $\delta^{13}C$ від –33,6 до –39,4 ‰, що мають межі значень як для природного газу (метан), первинним джерелом якого можуть бути метанофільні бактерії, так і органічної речовини, що седиментуються в придонних частинах у результаті осідання органічної біомаси [31, 32, 40] (рис. 7). Варто зауважити, що дослідження біогенних та абіогенних джерел метану та його ролі в карбоновому циклі планети викликають підвищений науковий інтерес з огляду на недостатню вивченість мікробіологічних та геохімічних процесів, що супроводжували формування докембрійських гірських порід та сланцевого газу [25, 36]. Про відкладення карбону в результаті окиснення метану в біотитових гнейсах Чеського масиву згадується в роботі [1]. На подібний механізм, але за іншого сценарію, вказують автори [9], $CH_4$ виділяється за рахунок розкладу органічної речовини за температури 400—600 °С.

Особливістю геологічного розрізу в північно-західному обрамленні ЛГММ є відсутність карбонатних порід, а отже, дефіцит карбон-

вмісних фаз, які могли б брати участь в ізотопному обміні, що також може бути однією з причин таких низьких значень $\delta^{13}C$ графіту. За даними ізотопних досліджень графіту з докембрійських сланців та гнейсів, що зібрані в роботі [30], за браком в розрізі карбонатних порід ізотопні значення $\delta^{13}C$ карбону демонструють "злегшення" до –42 ‰. Ймовірно, що в процесі формування парагнейсів, первинне осадження карбону відбувалась за умов нерівноважності $CO_2/CH_4$ в умовах низької фугітивності кисню, на що вказує, зокрема, дуже мала поширеність мінералів оксидів заліза.

Ізотопні значення графіту графіт-біотит-гранатової породи характеризуються $\delta^{13}C$ (–28,45 ‰) і дещо відмінні від гнейсів. Дуже близькі значення $\delta^{13}C$ карбону графіту для порід з цієї ж свердловини (рис. 2), ($\delta^{13}C$ –28,6 ‰), отримані авторами [14]. Ізотопний склад карбону з породи, що тяжіє до контакту з породами базитового складу $\delta^{13}C$ (–22,0 ‰) є найвищим серед досліджених порід. Не зважаючи на метаморфізм порід північно-західного обрамлення ЛГММ в умовах амфіболітової фації, $\Delta^{13}C_{карб}$ графіту досліджених зразків між гнейсами та кристалічними сланцями становить –17 ‰. Таке значення $\Delta^{13}C$ може бути пов'язане з впливом гідротермально-метасоматичного флюїду (Si, K, Na, $H_2O$, $CO_2$), який виник у процесі формування двопольовошпатових гранітоїдів кіровоградського комплексу. Цей вплив проявляється, зокрема, в калішпатизації гнейсів, скарнуванні порід, появі рідкісноземельних акцесорних мінералів у складі гнейсів. На вторинні метасоматичні перетворення порід вказують, зокрема, скупчення графіту в міжзерновому просторі та наявність у вигляді включень в новоутворених породоутворювальних та рудних мінералах порід графіт-біотит-гранатового складу (рис. 4). Еволюція ізотопного складу карбону може відбуватись за схемою, що описана в [38]. Ізотопна гетерогенність зерен, що виникає в процесі такого осадження, підтверджена численними дослідженнями графіту за допомогою методу вторинної іонної масспектрометрії (*SIMS*) [38, 45 та посилання в них].

Альтернативним поясненням розкиду значень в межах гнейсів та графіт-біотит-гранатових порід $\Delta\delta^{13}C$ 17 ‰, хоча й з певними обмеженнями, може бути модель фракціонування мультикомпонентного метаморфічного флюїду, що має спільне вихідне джерело [44]. Процес фракціонування залежить від температури осадження та ступеня окиснення карбонвмісного флюїду [29].

Значення $\delta^{13}C$ графіту в північно-західному обрамленні ЛГММ є доволі близькими до значень, що отримані для шунгіту Млинківської ділянки (Криворізько-Кременчуцька розломна зона) (–22,49 ‰) (св. 2453, гл. 235,5 м, графітовий сланець), –33,76 ‰ (св. 2302, гл. 148 м, шунгітоподібна порода) (дані авторів) та (–33,86 — –35,8 ‰) дані, за [23]. Близькі значення отримані і для $\delta^{13}C$ шунгітів Карелії (–26 — –37,57 ‰) в роботі [23]. Метаморфізм порід Млинківської ділянки відповідає умовам верхньої цеолітової фації [15].

Відповідно до результатів петрографо-мінералогічних досліджень скарноїди є пізнішими утвореннями ніж графітові гнейси та у межах ЛГММ, їх описано раніше [12]. Ізотопні значення для карбону та кисню відбивають метасоматичну природу цих утворень, ймовірно, що в даному випадку має значення процес карбонатизації. Ізотопні значення, отримані для карбонатів, також доводять відсутність парагенності карбонвмісних та графітовмісних порід. Інтенсивність фракціонування має пряму залежність з температурою. $\Delta_{CC-Graph}$ в умовах амфіболітової фації (згідно з температурами, що отримані за графітовим термометром та температурами метаморфізму, що подаються в науковій літературі), за умови парагенності мінералів повинна бути мінімальною, адже за таких фізико-хімічних умов система кальцит—графіт фактично має бути близька до рівноваги [48].

Згідно з петрохімічними опробуваннями гнейсів кам'яно-костувацької світи, фігуративні точки аналізів на діаграмі Неєлова попадають в поле поліміктових алевролітів, граувак, пісковиків з глинистим цементом та глин холодного і помірного клімату (за даними розвідувальних робіт).

Петрографічними дослідженнями часто фіксується взаємопроростання графіту та шаруватих силікатів (біотиту, хлориту), що доволі поширене в докембрійських графітовмісних породах УЩ (рис. 8 *b*, *c*). У першому наближенні взаємопроростання графіту з шаруватими силікатами може бути охарактеризоване так. Шаруваті силікати (хлорити, смектити) у процесі гідратації збіднювали систему на OH, спричиняючи так зростання вмісту карбону і подальшого осадження за досягнення точки

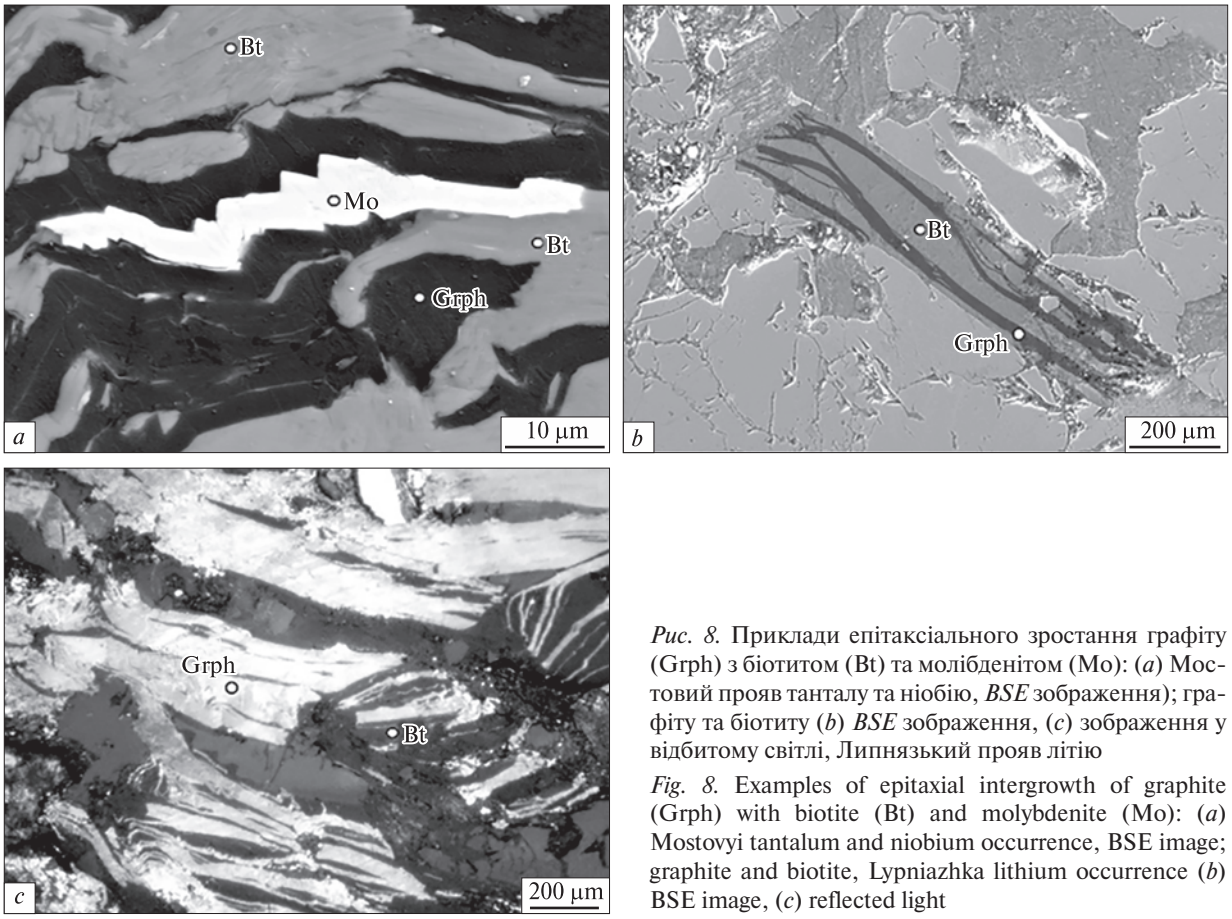


*Рис. 8.* Приклади епітаксіального зростання графіту (Grph) з біотитом (Bt) та молібденітом (Mo): (*a*) Мостовий прояв танталу та ніобію, *BSE* зображення); графіту та біотиту (*b*) *BSE* зображення, (*c*) зображення у відбитому світлі, Липнязький прояв літію

*Fig. 8.* Examples of epitaxial intergrowth of graphite (Grph) with biotite (Bt) and molybdenite (Mo): (*a*) Mostovyi tantalum and niobium occurrence, BSE image; graphite and biotite, Lypniazhka lithium occurrence (*b*) BSE image, (*c*) reflected light

критичного насичення [38 та посилання в ньому]. Оскільки шаруваті силікати є акцепторами ОН-групи, карбон втрачав мобільність, осаджуючись на базальних площинах цих мінералів. Близькість структури забезпечувала їх подальший спільний розвиток. Прогресивний метаморфізм сприяв перекристалізації низькотемпературних алюмосилікатів, впорядкуванню структури графіту, дегідратації та видаленню домішкових елементів зі структури обох мінералів.

З іншого боку, рентгеноструктурні дослідження, проведені [6], показали, що в зростках з графітом є біотит політипу IM d по площині (0001). Водночас біотит і графіт перебувають у закономірній орієнтації: (001) біотиту паралельно площині (0001) графіту, в — [010] біотиту паралельно а — [1010] графіту. Епітаксіальне наростання графітиту на базальну площину (001) мусковіту авторами [3] трактується як один із прикладів структурно обумовленого парагенезису.

Загалом текстурний характер зростків може бути комбінацією епітаксії або квазіепітаксії, що визначається співвідношенням між кристалохімічними, кінетичними і електростатичними (адгезійними) факторами. Ще півстоліття тому автор [26] вказував на важливу роль структурної взаємодії між мінералами (епітаксії) у формуванні "особливих парагенезисів". Саме в подібних зростках реалізується найбільш низькоенергетична поверхня розділу кристалів. У зв'язку з цим подібні зростання можуть мати перевагу перед випадковим, неорієнтованим зростанням. Досі не існує повної теорії щодо природи існування подібних зростань, за браком необхідної інформації, про сили зв'язку і енергії кристалічних ґраток мінералів, що зростаються. В науковій літературі є досить широкий спектр термінів, якими багато дослідників намагалися охарактеризувати подібні явища в генезисі мінералів: спадкоємність, спадковість, успадкування, запозичення, конституційна спорідненість тощо.

Цікавим є і спосіб формування структурного "близнюка" графіту — молібденіту на рудопроявах серед гнейсо-гранулітових комплексів Середнього Побужжя (Браталівське та інші).

Ймовірно, молібденіт висаджується на кристалографічно близьку підложку (біотит), хоча концентрація елементу в розчині досить далека до перенасичення (рис. 8, *а*).

Питання походження графіту в докембрійських породах потребує накопичення значної кількості аналітичного та фактичного матеріалу, набору значної статистичної бази геохімічних даних, ретельного вивчення петрогенезису вмісних порід в межах деяких структурно-формаційних зон. Цікавими в цьому напрямку є поточні дослідження метану докембрійських порід, зокрема в межах протерозойських порід Феноскандії та Балтики, які в майбутньому можуть кардинально змінити уявлення щодо джерела карбону в докембрійських кристалічних товщах.

Дослідження всіх породних відмін в обрамленні структури, мають включати, зокрема, ізотопний склад сірки та бору, всебічне вивчення флюїдних включень, використання модельних побудов.

Роль сполук карбону в накопиченні та перенесенні рудних елементів ще недостатньо вивчена, проте вже є незаперечною. Кореляція золоторудної мінералізації з карбоновою речовиною прослідковується на багатьох відомих родовищах орогенного типу. Це, зокрема, Карлін (США) — мінералізація Au-As типу, Мурунтау (Узбекистан), Бакирчак (Казахстан), Кумтор (Киргизія).

**Висновки.** 1. Асоціація з високомагнезіальним біотитом, витриманість ізотопних значень (±1 ‰) у розрізі гнейсів (св. 74-90), можна вважати ознакою їх формування *in situ* за сталих умов метаморфізму. Графіт цих порід має доволі впорядковану структуру, температури графітизації, що отримані на основі числового аналізу раманівських спектрів, становлять — 554—630 °С (середня температура — 609 ± 12 °С), що відповідає умовам амфіболітової фації.

2. Значення $\delta^{13}C$ карбону графіту в гнейсах становлять від (–39,4 до –33,6 ‰), $\delta^{13}C$ карбону графіту для порід графіт-біотит-гранатового складу (–22 до –28 ‰). Базуючись на існуючих на сьогодні даних щодо геохімії карбону докембрію Українського щита та значної кількості даних щодо карбонового циклу в докембрії, можна дійти висновку, що отримані значення вказують на екзогенне, спільне для всіх метапелітів, первинне джерело карбону, а сам процес накопичення мав поліфазний характер. Загальні петрографічні дослідження графітовмісних порід опосередковано вказують на значний влив гранітоїдів на зміну мінерального складу вмісних порід та варіацію ізотопних значень карбону і, ймовірно, часткове перевідкладення останнього.

*Роботу проведено за фінансової підтримки Національної академії наук України (гранти для молодіжних лабораторій та груп).*

ЛІТЕРАТУРА

1. Арапов Ю.А., Бойцов В.Е., Кремчуков Г.А. Урановые месторождения Чехословакии. Москва: Недра, 1984. 445 с.
2. Бондаренко С.М. Мінералізація Au-As типу в докембрійських комплексах Українського щита та головні чинники рудного контролю її локалізації. *Мінерал. журн*. 2014. **36**, № 1. С. 59—73. https://doi.org/10.15407/mineraljournal
3. Головачев А.Ф., Головачев И.А. К онтогении графита и мусковита в редкометальных пегматитах Бакенного месторождения в Калбинском хребте. *Зап. Рос. минерал. об-ва*. 2001. Ч. 130, вып. 3. С. 80—86.
4. Загнитко В.Н. Изотопная геохимия карбонатных пород Украинского щита: автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Киев: Ин-т геохимии и физики минералов АН Украины, 1991. 42 с.
5. Загнітко В.М., Лижаченко Н.М., Курило С.І. Нетипові прояви графіту Завалівського родовища *Наук. вісник Нац. гірн. ун-ту*. 2013. № 4. С. 10—17.
6. Загнитко В.Н., Галий С.А., Мельников В.С., Хомяк Т.П. Генетические особенности графита в породах центральной части Украинского щита. *Мінерал. зб.* 1992. № 46. С. 85—96.
7. Загнітко В.М., Монахов В.С., Веліканов Ю.Ф. Мінералогічні та ізотопно-геохімічні фактори формування Клинцівського золоторудного родовища. *Мінерал. журн*. 1999. **21**. № 4. С. 45—56.
8. Кочетов Р.В. Геологічна будова та механізми формування Липнязької гранітогнейсової структури: автореф. ... дис. канд. геол. наук. Київ, 2007. 29 с.
9. Летников Ф.А., Карпов И.К., Киселев А.И., Шкандрий Б.О. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. Москва: Наука, 1977. 400 с.
10. Лижаченко Н.М., Бондаренко С.М., Курило С.І., Сьомка В.О., Грінченко О.В. Золоторудна мінералізація в скарнах Бандурківського рудопрояву (Інгульський мегаблок, Український щит). *Мінерал. журн*. 2017. **39**, № 2. С. 8—19. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.02.008

11. Лижаченко Н.М., Курило С.І. Ймовірна роль карбону у формуванні золоторудної мінералізації (Бандурківський прояв). *Матеріали V Міжнар. геол. форуму "Геофорум-2018" (Одеса, 18—23 черв. 2018 р.,* УкрДГРІ). Одеса, 2018. С. 210—213.
12. Лижаченко Н.М., Міловська С., Курило С.І., Бондаренко С.М., Юшин О.О. Досвід раманівської спектроскопії графіту Українського щита. *Тези доп. наук. конф., присв. 100 ювілею Нац. акад. наук України та Держгеослужби України, 2—4 жовт. 2018 р.*, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України. Київ, 2018. С. 121—122.
13. Нечаев С.В., Семка В.А. Скарны Украины. Киев: Наук. думка, 1989. 212 с.
14. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н. Изотопный состав углерода и серы раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита. *Допов. Нац. акад. наук України.* 2008, № 7. С. 123—129.
15. Яценко В.Г., Заборовская Л.П., Покалюк В.В., Лашко С.П., Заборовский В.С., Лижаченко Н.Н. Новые данные о высокоуглеродистых шунгитоподобных породах Млынковского участка (Криворожско-Кременчугская зона, Украинский щит). *Геохімія техногенезу*. 2019. Вип. 2 (30). С. 33—45. https://doi.org/10.15407/geotech2019.30.033
16. Aoya M., Kouketsu Y., Endo S., Shimizu H., Mizukami T., Nakamura D., Wallis S. Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks. *J. Metamorphic Geol.* 2010. **28**, № 9. P. 895—914.
17. Beyssac O., Brunet F., Petitet P., Goffé B., Rouzaud J. Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature. *Eur. J. Mineral.* 2003. **15**, № 6. P. 937—951.
18. Beyssac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J. Metamorphic Geol*. 2002. **20**, № 9. P. 859—871.
19. Beyssac O., Goffé B., Petitet J., Froigneux E., Moreau M., Rouzaud J. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta*. 2003. **59**, № 10. P. 2267—2276.
20. Beyssac O., Rouzaud J.N., Goffé B., Brunet F., Chopin C. Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study. *Contribs Mineral. and Petrol.* 2002. **143**, № 1. P. 19—31.
21. Bjerrum C.J., Canfield D.E. New insights into the burial history of organic carbon on the early Earth. *Geochem., Geophys., Geosyst.* 2004. **5**, № 8. P. 1—9. https://doi.org/10.1029/2004GC000713
22. Bucher K., Grapes R. Petrogenesis of Metamorphic Rocks. Berlin: Springer, 2011. 428 p.
23. Buseck P.R., Galdobina L.P., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Valley J.W., Zaidenberg A.Z. Shungites: The C-rich rocks of Karelia, Russia. *Canad. Mineral*. 1997. **35**. P. 1363—1378.
24. Cody D., Alexander C., Tera F. Solid-state ($^{1}$H and $^{13}$C) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison meteorite: a self-consistent quantitative analysis. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2002. **66**, № 10. P. 1851—1865.
25. Coleman D., Risatti B., Shoel M. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1981. **45**. P. 1033—1037.
26. De Vore G.W.Surface chemistry as a chemical control on mineral association. *Geol.* 1956. **64**, № 1. P. 31—35.
27. Dissanayake C.B., Rupasinghe M.S. Gold-graphite association in granulite terrains for ore genesis. *Chem. Geology.* 1992. **97**. P. 265—272.
28. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B.* 2000. **61**, № 20. P. 14095—14107.
29. Galimov E.M. Isotope organic geochemistry. *Organic Geochem.* 2006. **37**. P. 1200—1262.
30. Hahn-Weinheimer P., Hirner A. Isotopic evidence for the origin of graphite. *Geochem. Journ*. 1981. **15**. P. 9—15.
31. Hayes J.M. Global methanotrophy at the Archean-Proterozoic transition. *Early Life on Earth.* New York: Columbia Univ. press, 1994. 280 p.
32. Hoefs J. Stable isotope geochemistry. New York: Springen-Verlag, 1997. 201 p.
33. House C.H., Oehler D.Z., Sugitani K., Mimura K. Carbon isotopic analyses of ca. 3.0 Ga microstructures imply planktonic autotrophs inhabited Earth's early oceans. *Geology.* 2013. **41**, № 6. P. 651—654. https://doi.org/10.1130/G34055.1
34. House C.H., Schopf J.W., McKeegan K.D., Coath C.D., Harrison M., Stetter K.O. Carbon isotopic composition of individual Precambrian microfossils. *Geology.* 2000. **28**. P. 707—710.
35. Inagaki M., Kang F. Fundamental Science of Carbon Materials. 2014. P. 17—217. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800858-4.00002-4
36. Kietäväinen R., Purkamo L. The origin, source, and cycling of methane in deep crystalline rock biosphere. *Front. Microbiol.*, 2015. https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00725
37. Kouketsu Y., Mizukami T., Mori H., Endo S., Aoya M., Hara H., Nakamura D., Wallis S. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc.* 2014. **23**, № 1. P. 33—50. https://doi.org/10.1111/iar.12057
38. Luque F.J., Crespo-Feo E., Barrenechea J.F., Ortega L. Carbon isotopes of graphite: Implications on fluid history. *Geosci. Frontiers.* 2012. **3**, Iss. 2. P. 197—207. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2011.11.006
39. Lyzhachenko N., Kurylo S., Hrinchenko O. REE-mineralization in host rocks of the Stankuvatske Li-deposit (Ingul megablock, Ukrainian Shield). *Zb. Abstr. 9th mineral.-petrological Conf. (Bratislava, Univerzita Komenskeho, 29—30 May 2019).* Bratislava, 2019. p. 35.

40. Marais D.J. Des. Isotopic Evolution of the Biogeochemical Carbon Cycle During the Precambrian. *Rews Mineral. and Geochem*. 2001. **43** (1). P. 555—578. https://doi.org/10.2138/gsrmg.43.1.555
41. Marais D.J. Des. Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Proterozoic Eon. *Organic Geochemistry*. 1997. **27**. P. 185—193.
42. Pasteris Dill J., Wopenka B. Raman spectra of graphite as indicators of dergree of metamorphysm. *Canad. Mineral*. 1991. **29**. P. 1—9.
43. Rahl J.M., Anderson K.M., Brandon M.T., Fassoulas C. Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece. *Earth and Planet. Sci. Lett*. 2005. **240**, № 2. P. 339—354. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.055
44. Ray J.S. Carbon isotopic variations in fluid-deposited graphite: evidence for multicomponent Rayleigh isotopic fractionation. *Int. Geol. Rews*. 2009. **51**, № 1. P. 45—57. https://doi.org/10.1080/00206810802625057
45. Santosh M., Wada H. Microscale isotopic zonation in graphite crystals: Evidence for channelled CO influx in granulites. *Earth and Planet. Sci. Lett*. 1993. **119**. P. 19—26.
46. Schidlowski M. A 3.800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary-rocks. *Nature*. 1988. **333**. P. 313—318.
47. Thomazo C., Pinti D., Busigny V., Adera M., Hashizume K., Philippot P. Biological activity and the Earth's surface evolution: Insights from carbon, sulfur, nitrogen and iron stable isotopes in the rock record. *C.R. Palevol*. 2009. **8**. P. 665—678. https://doi.org/10.1016/j.crpv.2009.02.003
48. Valley J.W., O'Neil J.R. $^{13}C/^{12}C$ exchange between calcite and graphite: A possible thermometer in Grenville marbles. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1981. **45**. P. 411—419.
49. Valley J.W. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. Eds. Valley J.W., Taylor H.P., O'Neil J.R. Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. *Mineral. Soc. of Amer.,* Chelsea, 1986. P. 445—490.
50. Wood S.A. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geol. Rews*. 1996. **11**. P. 1—31. https://doi.org/10.1016/0169-1368(95)00013-5

Надійшла 23.11.2020

REFERENCES

1. Arapov, Ju.A., Boytsov, V.E. and Kremchukov, G.A. (1984), *Uranium deposits in Czechoslovakia*, Nedra, Moscow, RU, 445 p. [in Russian].
2. Bondarenko, S.M. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine),* Vol. 36, No. 1, Kyiv, UA, pp. 59-73 [in Ukrainian].
3. Golovachev, A.F. and Golovachev, I.A. (2001), *Zap. Ros. mineral. ob-va*, Ch. 130, Iss. 3, RU, pp. 80-86 [in Russian].
4. Zagnitko, V.N. (1991), *Isotope geochemistry of carbonate rocks of the Ukrainian Shield,* Abstr. D.Sc. dissert. geol.-min. nauk, IGMR AN Ukraine, Kyiv, 42 p. [in Russian].
5. Zagnitko, V.M., Lyzhachenko, N.M. and Kurylo, S.I. (2013), *Nauk. visnyk Nats. hirnych. Univ.,* No. 4, Dnipro, UA, pp. 10-17 [in Ukrainian].
6. Zagnitko, V.M., Galiy, S.A., Melnikov, V.S. and Khomiak, T.P. (1992), *Mineral. zb*., No. 46, Lviv, UA, pp. 85-96 [in Russian].
7. Zagnitko, V.M., Monakhov, V.S. and Velikanov, Yu.F. (1999), *Mineral. Journ. (Ukraine),* Vol. 21, No. 4, Kyiv, UA, pp. 45-56 [in Ukrainian].
8. Kochetov, R.V. (2007), *Geological structure and mechanisms of formation of the Lypniazhka granite-gneiss structure,* Abstr. dis. cand. geol. sci., Kyiv, UA, 29 p. [in Ukrainian].
9. Letnikov, F.A., Karpov, I.K., Kiselev, A.I. and Shkandriy, B.O. (1977), *Fluid regime of the earth's crust and upper mantle,* Nauka, Moscow, RU, 400 p. [in Russian].
10. Lyzhachenko, N.M., Bondarenko, S.M., Kurylo, S.I., Syomka, V.O. and Hrinchenko, O.V. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine*), Vol. 39, No. 2, Kyiv, UA, pp. 8-19. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.02.008
11. Lyzhachenko, N.M. and Kurylo, S.I. (2018), *Materialy V Int. Geol. Forum Geoforum-2018, Odesa, June 18-23, 2018, UkrDGRI*, Odessa, UA, pp. 210-213 [in Ukrainian].
12. Lyzhachenko, N.M., Milovska, S., Kurylo, S.I., Bondarenko, S.M. and Yushin, O.O. (2018), *Tezy dop. nauk. konf., prysv. 100 yuvileyu Nats. akad. nauk Ukrayiny ta Derzhheosluzhby Ukrayiny, 2-4 zhovt. 2018 r.,* IGMOF imeni M.P. Semenenka NAN Ukrayiny, Kyiv, UA, pp. 121-122 [in Ukrainian].
13. Nechaev, S.V. and Syomka, V.A. (1989), *Skarns of Ukraine,* Nauk. dumka, Kyiv, UA, 212 p. [in Russian].
14. Fomin, Yu.A. and Demikhov, Yu.N. (2008), *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.,* No. 7, pp. 123-129 [in Russian].
15. Yatsenko, V.G., Zaborovskaya, L.P., Pokalyuk, V.V., Lashko, S.P., Zaborovsky, V.S. and Lyzhachenko, N.N. (2019), *Geochemistry of technogenesis,* No. 2 (30), Kyiv, UA, pp. 33-45 [in Russian]. https://doi.org/10.15407/geotech2019.30.033
16. Aoya, M., Kouketsu, Y., Endo, S., Shimizu, H., Mizukami, T., Nakamura, D. and Wallis, S. (2010), *J. Metamorphic Geol.*, Vol. 28, No. 9, pp. 895-914. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00896.x
17. Beyssac, O., Brunet, F., Petitet, J.P., Goffé, B. and Rouzaud, J. (2003), *Eur. J. Mineral.,* Vol. 15, No. 6, pp. 937-951. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0937
18. Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C. and Rouzaud, J. (2002), *J. Metamorphic Geol.*, Vol. 20, No. 9, pp. 859-871. https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x

19. Beyssac, O., Goffé, B., Petitet, J., Froigneux, E. and Moreau, M. (2003), *Spectrochimica Acta,* Vol. 59, No. 10, pp. 2267-2276. https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00070-2
20. Beyssac, O., Rouzaud, J.N., Goffé, B., Brunet, F. and Chopin, C. (2002), *Contribs Mineral. and Petrol.,* Vol. 143, No. 1, pp. 19-31. https://doi.org/10.1007/s00410-001-0324-7
21. Bjerrum, C.J. and Canfield, D.E. (2004), *Geochem., Geophys., Geosyst.,* Vol. 5, pp. 1-9.
22. Bucher, K. and Grapes, R. (2011), *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*, Springer, Berlin, 428 p.
23. Buseck, P.R., Galdobina, L.P., Kovalevski, V.V., Rozhkova, N.N., Valley, J.W. and Zaidenberg, A.Z. (1997), *Canad. Mineral.*, Vol. 35 (6), pp. 1363-1378.
24. Cody, D., Alexander, C. and Tera, F. (2002), *Geochim. et Cosmochim. Acta,* Vol. 66, No. 10, pp. 1851-1865. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00888-2
25. Coleman, D., Risatti, B. and Shoel, M. (1981), *Geochim. et Cosmochim. Acta,* Vol. 45, pp. 1033-1037.
26. De Vore, G.W. (1956), *Geology,* Vol. 64, No. 1, pp. 31-35.
27. Dissanayake, C. and Rupasinghe, M. (1992), *Chemical Geol.*, Vol. 97, pp. 265-272.
28. Ferrari, A.C. and Robertson, J. (2000), *Phys. Rev. B,* Vol. 61, No. 20, pp. 14095-14107.
29. Galimov, E.M. (2006), *Organic Geochem.,* Vol. 37, pp. 1200-1262. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.009
30. Hahn-Weinheimer, P. and Hirner, A. (1981), *Geochem. Journ.*, Vol. 15, pp. 9-15.
31. Hayes, J.M. (1994), *Global methanotrophy at the Archean-Proterozoic transition: Early Life on Earth*, Columbia Univ. press, New York, USA, 280 p.
32. Hoefs, J. (1997), *Stable isotope geochemistry,* Springen-Verlag, New York, 201 p.
33. House, C.H., Oehler, D.Z., Sugitani, K. and Mimura, K. (2013), *Geology,* Vol. 41, No. 6, pp. 651-654. https://doi.org/10.1130/G34055.1
34. House, C.H., Schopf, J.W., McKeegan, K.D., Coath, C.D., Harrison, M. and Stetter, K.O. (2000), *Geology,* Vol. 28, pp. 707-710.
35. Inagaki, M. and Kang, F. (2014), *Fundamental Science of Carbon Materials*. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800858-4.00002-4
36. Kietäväinen, R. and Purkamo, L. (2015). *The origin, source, and cycling of methane in deep crystalline rock biosphere, Front. Microbiol*. https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00725
37. Kouketsu, Y., Mizukami, T., Mori, H., Endo, S., Aoya, M., Hara, H., Nakamura, D. and Wallis, S. (2014), *Island Arc.*, Vol. 23, No. 1, pp. 33-50. https://doi.org/10.1111/iar.12057
38. Luque, F.J., Crespo-Feo, E., Barrenechea, J.F. and Ortega, L. (2012), *Geosci. Frontiers,* Vol. 3, Iss. 2, pp. 197-207. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2011.11.006
39. Lyzhachenko, N., Kurylo, S. and Hrinchenko, O. (2019), *Zb. Abstr. 9th mineral.-petrological conf., Bratislava, 29-30 May 2019*, Komenskeho University, Bratislava, p. 35.
40. Marais, D.J. Des. (2001), *Rews Mineral. and Geochem.,* Vol. 43 (1), pp. 555-578.
41. Marais, D.J. Des. (1997), *Organic Geochemistry,* Vol. 27, pp. 185-193.
42. Pasteris, Dill J. and Wopenka, B. (1991), *Canad. Mineral.*, Vol. 29, pp. 1-9.
43. Rahl, J.M., Anderson, K.M., Brandon, M.T. and Fassoulas, C. (2005), *Earth and Planet. Sci. Lett.*, Vol. 240, No. 2, pp. 339-354. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.055
44. Ray, J.S. (2009), *Int. Geol. Rews.*, Vol. 51, No. 1, pp. 45-57. https://doi.org/10.1080/00206810802625057
45. Santosh, M. and Wada, H. (1993), *Earth and Planet. Sci. Lett.*, Vol. 119, pp. 19-26.
46. Schidlowski, M. (1988), *Nature,* Vol. 333, pp. 313-318.
47. Thomazo, C., Pinti, D., Busigny, V., Adera M., Hashizume, K. and Philippot, P. (2009), *C.R. Palevol,* Vol. 8, pp. 665-678. https://doi.org/10.1016/j.crpv.2009.02.003
48. Valley, J.W. and O'Neil, J.R. (1981), *Geochim. et Cosmochim. Acta,* Vol. 45, pp. 411-419.
49. Valley, J.W. (1986), *Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks,* in Valley, J.W., Taylor, H.P. and O'Neil, J.R. (eds), *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Mineral. Society of America,* Chelsea, pp. 445-490.
50. Wood, S.A. (1996), *Ore Geol. Rews.,* Vol. 11, pp. 1-31. https://doi.org/10.1016/0169-1368(95)00013-5

Received 23.11.2020

*N.M. Lyzhachenko*, Science Researcher
State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"
34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: lyzhachenko@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-8598-0551
*S.I. Kurylo,* Science Researcher. Earth Science Institute, Slovak Academy of Sciences
974 01, Banska Bystrica, Slovakia, Ďumbierska, 1
E-mail: kurylo.sergiy@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-4466-6851
*S.M. Bondarenko,* Senior Science Researcher.
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: sbond.igmr@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-7948-3583
*R. Milovsky,* Science Researcher.
Earth Science Institute, Slovak Academy of Sciences
974 01, Banska Bystrica, Slovakia, Ďumbierska, 1
E-mail: milovsky@savbb.sk; https://orcid.org/0000-0003-1880-865X
*S. Milovska*, Science Researcher
Earth Science, Institute Slovak Academy of Sciences
974 01, Banska Bystrica, Slovakia, Ďumbierska, 1
E-mail: milovska@savbb.sk; https://orcid.org/0000-0002-0260-5033

## GENESIS OF GRAPHITE IN METAPELITES IN THE NORTH-WESTERN BORDER OF THE LYPNIAZHKA MASSIF (THE INHUL DOMAIN OF THE UKRAINIAN SHIELD)

This study presents results of an investigation of metamorphic rocks of the Inhul-Inhulets series located in the north-western border of the Lypniazhka granite-migmatite massif (the Inhul domain, the Ukrainian Shield). The rocks were studied petrographically and mineralogically and carbon isotope, Raman spectroscopic and microprobe measurements were made. Graphite and calcite were given special attention. Metapelites and quartz-rich graphite-biotite-garnet rocks were investigated. The former consist of biotite, graphite-biotite, amphibole-bearing graphite-biotite gneisses. Graphite in them is evenly distributed through the rock groundmass. The $\delta C^{13}$ values of graphite lie between −39.4 and −33.6 ‰ (relative to PDB). The graphite is considered to be of biogenic origin. Quartz-rich graphite-biotite-garnet rocks are less common, but they also contain graphite. The latter occurs as inclusions in the major minerals either forming clusters. Its $\delta C^{13}$ values fall between −28.45 and −22.2 ‰ (relative to PDB). Based on the Raman spectra, carbon from the gneisses has an ordered graphite structure. The temperature of graphite crystallization was estimated to be between 554 and 630° C and corresponds to the amphibolite facies.

*Keywords*: carbon, graphite, isotope geochemistry, Raman spectroscopy, Ovrazhnyi occurrence, graphitic gneisses, metamorphism, epitaxy, Ukrainian Shield.