

УДК 549.212+549.742.11

ГЕОХИМИЯ

Э. В. ШАБО, Г. П. МАМЧУР

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГРАФИТА
И КАРБОНАТОВ ЗАВАЛЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 21 IV 1971)

Промышленное оруденение на Завальевском графитовом месторождении (Прибужский графитоносный район, Украина) приурочено к гнейсовой толще, расположенной на крыльях складки, антиклинальный перегиб которой эродирован. Ядро складки занимают кристаллические известняки, содержащие небольшие включения графита. Возраст архейский.

Определения изотопного состава углерода выполнены на масс-спектрометре МИ-1305 двухлучевым методом. Все результаты приводятся в сравнении со стандартом PDB. Наши данные можно сравнивать с данными других лабораторий с возможным отклонением $\pm 0,2\%$. Сжигание графитов проводилось по описанной в (³) методике. Воспроизводимость определений δC^{13} приготовленной по этой методике CO_2 из графитов была не хуже $\pm 0,1\%$.

Полученные нами величины δC^{13} для графитов Завалья интересны, в первую очередь, тем, что в пределах большого разброса значений изотопного состава графита (δC^{13} от $-0,4$ до $-3,5\%$ (см. табл. 1)), совпадающих с литературными данными (δC^{13} от $-0,27$ до $-3,55\%$ (^{1-9, 12})), наблюдается плавное увеличение содержания легкого изотопа C^{12} в графите в зависимости от его местоположения в толще по направлению известняки — гнейсы. В литературе отмечается, что графит в ассоциации с метаморфизованными карбонатами всегда тяжелее, чем графит из некарбонатных метаморфических пород (сланцев, гнейсов и др.), но закономерное облегчение графита по мере приближения его местоположения в известняках к гнейсовой толще и по мере удаления его местоположения в гнейсах от известняковой толщи наблюдается впервые.

Отмеченная закономерность позволяет высказать предположение об участии в процессе образования графита углерода осадочных карбонатов. Судя по плавности изменения изотопного состава углерода графита без значительного отклонения значений δC^{13} графита от усредняющей линии, трудно допустить проникновение карбонатного углерода в гнейсовую толщу в процессе диффузии. Последняя характеризуется экспонентой. Скорее всего, утяжеление изотопного состава углерода графита по направлению к центру карбонатной толщи обусловлено постепенным повышением содержания карбонатного материала (данные химических анализов пород) в подвергнувшейся метаморфизму осадочной толще.

Плавность в облегчении изотопного состава графита по направлению известняки — гнейсы фактически не нарушается ассоциацией графита с более поздними карбонатными образованиями или с различными петрографическими разновидностями гнейсов (см. табл. 1).

Для углерода карбонатов намечаются две группы значений (см. рис. 1): I — $\delta C^{13} = 0,0 \div -0,7\%$ для светлых кристаллических известняков, II — $\delta C^{13} = -1,1 \div -1,5\%$ для более поздних темноцветных и светлых карбонатных образований. Значение δC^{13} для группы I хорошо совпадает с изотопным составом углерода метаморфизованных (морских) карбонатов.

Таблица 1

Изотопный состав углерода и графитов карбонатов Завальевского месторождения

№ обр.	Краткая характеристика образцов	δC^{13} , %		Расстояние*, м	Графит, карбонат, 10 ³ л/с	t равновесия, °С
		графит	карбонат			
Зональные образцы из толщи кристаллических известняков						
1	Выделения чешуйчатого графита по трещинам в центральной зоне, сложенной пироксеном	-0,4	—	-45	—	—
	Линзы карбоната в центре пироксеновой зоны (реликты кристаллического известняка)	—	0,0	—	4,016	~1000 ?
	Прослойки темного карбоната из пироксеновой зоны	—	-1,5	—	—	?
	Кристаллический известняк; краевая зона образца	—	-0,1	—	3,009	>1000
2	Гнездоподобные выделения крупнокристаллического графита в центральных зонах кристаллических известняков	-0,4	—	—	—	—
	Серый мелкозернистый карбонат центральной зоны	—	-0,7	—	3,009	>1000 ?
	Кристаллы кальцита (0,5—1 см) в центральной зоне	—	-0,4	-30	6,036	620
	Белый крупнозернистый известняк краевой зоны	—	-0,3	—	7,005	550
3	Редкие выделения среднечешуйчатого графита в кристаллических известняках	-0,9÷-1,2	—	-30	—	—
	Ассоциирующий с графитом светлый карбонат	—	-0,2÷0,4	—	—	350—680
	Ассоциирующий с графитом темно-зеленый карбонат	—	-0,7	—	—	~1000
4	Выделения графита в кристаллических известняках	-1,2	—	-30	—	—
	Ассоциирующий с графитом темный карбонат	—	-1,1	—	1,012	>1000 ?
	Ассоциирующий с графитом светлый карбонат	—	-0,3	—	9,108	390
Образцы из гнейсовой толщи						
5	Редкие выделения мелкочешуйчатого графита в кварцевых жилах среди кварц-пироксеновых пород из толщи кристаллических известняков	-1,7	—	-7÷-8	11,12	300
	Редкие прослойки карбоната в тех же кварцевых жилах	—	-0,6	—	—	—
6	Графит из полевошпатовых гнейсов	-1,6	—	-9	—	—
7	Графит из биотит-хлоритовых гнейсов; контакт кристаллических известняков и гнейсов	-1,8	—	0	—	—
8	Выделения кристаллического графита по трещинам в сильно измельченной кварц-амфибол-пироксеновой породе, образующей линзы среди пироксеновых гнейсов	-1,8	—	+10	5,09	1000 ?
	Выделение вторичного кальцита в ассоциации с графитом	—	-1,3	—	—	—

(см. продолжение)

№ обр.	Краткая характеристика образцов	δC^{13} , %		Расстояние, м	Графит-карбонат, $\Delta \delta C^{13}$	t равновесия, $^{\circ}\text{C}$
		графит	карбонат			
9	Графит из полевошпатовых гнейсов	-2,3	-	+51	-	-
10	» » »	-2,4	-	+61	-	-
11	Графит из гранат-полевошпатовых гнейсов	-2,4	-	-	-	-
12	Графит из биотит-хлоритовых гнейсов	-2,5	-	+69	-	-
13	Графит из гранат-полевошпатовых гнейсов	-2,9	-	+100	-	-
14	Графит из сильно измельченных карбонатизированных графитовых гнейсов	-3,0	-	+125	18,5	120 ?
15	Карбонат из тех же гнейсов	-	-1,2	-	-	-
16	Обогащенные графитом участки среди биотит-хлоритовых гнейсов	-3,0	-	-	-	-
17	Графитовые жилы среди хлоритовых гнейсов	-3,2	-	+130	-	-
18	» » »	-3,2	-	+132	-	-
19	Гнезда крупнокристаллического графита в полевошпатовых гнейсах	-3,2	-	-	-	-
20	Графитовая жила на стенках трещины в пироксеновом гнейсе	-2,7	-	+140	-	-
21	Аналогичен обр. № 15, но более измененный	-3,3	-	+140	-	-
22	Графит из полевошпатовых гнейсов	-3,5	-	+150	-	-
23	Графит из биотит-хлоритовых гнейсов	-3,5	-	+155	-	-
24	Углистые сланцы Кривого Рога	-3,7	-	-	-	-
25	» » »	-3,7	-	-	-	-
	Графит о. Цейлон	-1,1	-	-	-	-

* За начало отсчета (нуль) принят контакт кристаллических известняков и гнейсов.

В образовании более поздних карбонатов принимала участие CO_2 (возможно, эндогенного происхождения) с легким углеродом. Подобный углерод наблюдается в CO_2 из включений в кварце и в ассоциирующих с кварцем сидерите и кальците из занорышевых пегматитов Волыни (10). Изотопный состав углерода вторичных карбонатов практически одинаков для образцов, отобранных в известняковой и гнейсовой толщах.

Во взаимоотношении графита и вторичного карбоната есть неясность, которая будет уточнена дальнейшими исследованиями: наблюдаются четкие отличия в изотопном составе углерода вторичных карбонатов и ассоциирующего с ними графита (см. табл. 1). Это указывает на разрыв во времени при образовании графита и карбоната.

На основании рассчитанной (8) температурной зависимости коэффициентов изотопного фракционирования в интервале 0–800° для систем кальцит – CO_2 – C – CH_4 – H_2 – водяной пар мы попытались по изотопному составу графитов и карбонатов рассчитать температуры равновесия в системе графит – карбонат для Завальевского месторождения. Вероятный температурный интервал существования графита и карбоната 350–700°. Судя по маловероятным ($>1000^{\circ}$) температурам равновесия, вторичные карбонаты ($\delta C^{13} = 1,2\text{--}1,5\%$) не имели отношения к процессу графитообразования.

Изотопные данные по углероду свидетельствуют о подобии изотопного состава графита в гнейсах изотопному составу углерода в осадочных толщах. Геологические и изотопные данные позволяют предположить, что графит в гнейсовой толще образовался в основном за счет глубокого метаморфизма первичных углеродсодержащих соединений, которые были в толще глинистых и песчанистых осадков. А. В. Сидоренко и Св. А. Сидоренко (11) установили, например, присутствие органического углерода в архейских графитоносных гнейсах Криворожья и в графитоносных породах из других мест.

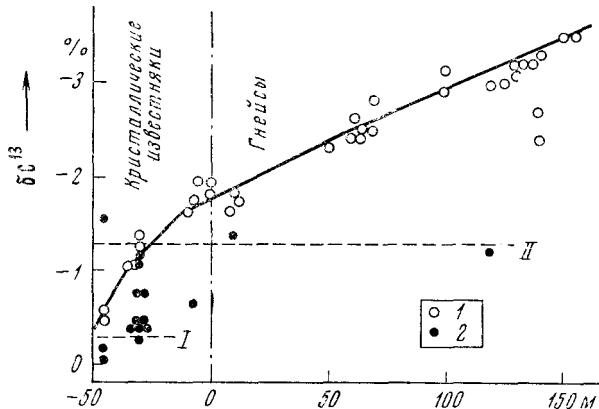


Рис. 1. Изменение δC^{13} графита по разрезу карбонатной и гнейсовой графитоносных толщ Завальевского месторождения. 1 — графит, 2 — карбонат

Образование графита возможно и за счет карбонатного углерода. При диссоциации карбонатов на стадии восстановления CO_2 до элементарного углерода, последний обогащается легким изотопом C^{12} (8). Более легкий углерод графитов по сравнению с углеродом вмещающих их карбонатов наблюдается для Завалья и других месторождений.

А. П. Виноградов и О. И. Кропотова (2) указывают на возможность образования графита за счет углерода углеродсодержащих продуктов дегазации магматического расплава. Для таких графитов $\delta C^{13} = 0,4 - 0,7\%$. Судя по минералогическим взаимоотношениям, изотопному составу и температуре равновесия для графита и вмещающего его карбоната, такой путь образования следует принять и для завальевских графитов (см. табл. 1, обр. № 1).

Для сравнения в табл. 1 приведены два определения δC^{13} углистых сланцев Криворожского графитоносного района (обр. №№ 24; 23). Углерод здесь очень легкий, что, скорее всего, можно объяснить отсутствием карбонатов в осадочной толще, подвергшейся метаморфизму. Значение $\delta C^{13} = -1,1\%$ графита с о. Цейлон (обр. № 25) находится в согласии с литературными данными ($\delta C^{13} = -1,1\%$ (9, 12)).

Поступило
17 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Е. Викмен, Х. Убиш, Изотопы в геологии, ИЛ, 1954. ² А. П. Виноградов, О. И. Кропотова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 11 (1967). ³ И. В. Гринберг, З. В. Шабо, Зб. Геологія і геохімія горючих коналин, в. 24, 1970. ⁴ S. Gavelin, Geochim. et cosmochim. acta, 12 (1957). ⁵ S. Gavelin, ibid., 7 (1955). ⁶ P. Hahn-Weinheimer, Geol. Rundschau, 49, 1 (1960). ⁷ P. Hahn-Weinheimer, ibid., 55, 1 (1966). ⁸ V. Bottling, Geochim. et cosmochim. acta, 33, 1 (1969). ⁹ Г. Крейг, Изотопы в геологии, ИЛ, 1954. ¹⁰ Г. П. Мамчур, З. И. Новалишин, Д. Н. Возняк, Тез. докл. II симпозиум по применению стабильных изотопов в геохимии, М., 1968. ¹¹ А. В. Сидоренко, Св. А. Сидоренко, ДАН, 192, № 1 (1970). ¹² К. Ранкама, Изотопы в геологии, ИЛ, 1954.