

УДК 553.078

ПРИРОДА УГЛЕРОДА РАННЕДОКЕМБРИЙСКИХ ГРАФИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Ярошук М. А., Мусич Е. Г.

Ярошук М. А. д. г.-м. н., в. н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины» marina_yaroshchuk@meta.ua
Мусич Е. Г. канд. биол. наук, ст. н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины» Nad79eva@bygmir.net.

Обоснована роль abiогенного углерода в образовании графита, связанная с интенсивным взаимодействием мантийных восстановленных углеродсодержащих флюидов с породами коры и метаморфизмом графитсодержащих пород в глубинных условиях гранулитовой фации. Основные летучие компоненты магматических и метаморфических процессов – вода и углекислота выделяются из глубоких недр, проникая в земную кору в виде готовых химических соединений, продуктов химических реакций между водородом, углеводородами и кислородом, постоянно протекающих в земной коре в процессе ее развития и становления. Вода и углекислота, как основные компоненты смеси газов, выделялись из больших глубин Земли на поверхность и сохранились до нашего времени благодаря своей малой летучести, а источником их (CO_2 , CO , CH_4) является реакция взаимодействия рассеянного в породах мантии углерода (графита) с водой. Образование графитовых руд месторождений Украинского Щита, приуроченных к контактам высоко глиноземистых гнейсов и карбонатных пород, можно объяснить взаимодействием CO_2 , выделившегося при скарнировании кальцифиров, и восстановленных глубинных флюидов, поступавших в тектонизированные зоны контактов этих пород. Высокотемпературный метаморфизм обусловил перекристаллизацию тонкодисперсного углеродистого вещества в полнокристаллический графит. Эти данные могут быть использованы в качестве поискового критерия для открытия графитовых месторождений.

Ключевые слова: графит, abiогенный углерод, углесодержащие флюиды, метаморфизм графитовмещающих пород.

Введение

Графит является важным стратегическим сырьём ядерной энергетики Украины, что определяет актуальность его изучения с целью расширения его сырьевой базы. Это, в свою очередь, зависит от генетических представлений об исходной (экзогенной, эндогенной?) природе углерода графита, поскольку эти представления определяют факторы его концентрации (магматический, седиментогенный, метаморфический, тектонический) в графитовых месторождениях.

В пределах Украинского щита выделяются три области развития графитовой минерализации: Северо-Западная, Центральная и Приазовская, в которых графитоносное оруденение сосредоточено в 19 локальных рудных районах [1]. Генетически различаются месторождения магматического контактово-реакционного и метаморфического типов; для первых двух типов рассматриваются глубинные источники углерода; для месторождений метаморфогенных высказаны спорные представления, в частности, допускается образование графита за счет биогенного углерода.

На УЩ основная масса графита сосредоточена именно в месторождениях, отнесённых к метаморфогенному типу [2].

С точки зрения региональных структурных признаков метаморфогенные месторождения, рудопроявления графита УЩ и графитсодержащие гнейсы приурочены к межблоковым шовным зонам (МШЗ): Белоцерковско-Одесской (Завальевское месторождение, Дубиновское, Зареченское, Демовьяровское рудопроявления), Ингулецко-

Криворожской (Петровское месторождение), Орехово-Павлоградской, Центрально-Приазовской (Старокрымское месторождение).

Межблоковые шовные зоны ограничены глубинными разломами, характеризуются особым геодинамическим режимом развития: наличием коро-мантийной смеси; сложным строением уровня эрозионного среза, в частности, присутствием выступов палеоархейского фундамента, разделённых неоархейскими метаморфическими толщами. Накопление неоархейских пород МШЗ происходило ранее 3 млрд. лет, их прогрессивный метаморфизм осуществлялся в период ~ 2,8 млрд. лет.

Характерными особенностями неоархейских осадочно-вулканогенных толщ МШЗ (бугской, центрально-приазовской, нижних горизонтов ингуло-ингулецкой серий), в том числе графитовых месторождений, является субсогласное переслаивание таких пород: кальцифиров, высокоглиноземистых гнейсов, метабазитов, коматиитов, метаультрабазитов, железисто-кремнистых пород, флюидизитов.

Особенностью залегания графитосодержащих гнейсов является их приуроченность к границам палеоархейских выступов, обычно ограниченных глубинными разломами.

Для метаморфогенных месторождений графита характерна приуроченность рудных залежей к тектонизированным контактам глинозёмистых гнейсов с кальцифирами либо метаультрабазитами (Завальевское, Петровское, Демовьяровское) [3].

До сих пор нет единой точки зрения о генезисе образования графитового месторождения, что затрудняет его поисковые критерии. Неоднозначностью генетических представлений допускается различная роль экзогенных и эндогенных факторов в графитообразовании.

По этим вопросам высказаны две основные точки зрения:

- о биогенной природе углеродистого вещества, образованного в результате процессов фотосинтеза с последующей его кристаллизацией в процессе метаморфизма в форме графита;
- об абиогенной природе углерода, обусловленной сложной эволюцией глубинного флюида, содержавшего различные соединения углерода (CO , CO_2 , углеводороды), в условиях гранулитовой фракции преобразованных в графит.

Цель данной работы – обосновать доминирующую роль глубинного абиогенного углерода как поискового критерия графитового месторождения.

Биогенная природа углерода графита.

Точка зрения о биогенной природе углерода графита метаморфогенных месторождений докембрийских щитов опирается на обнаружение в рудовмещающих породах этих месторождений форменных остатков живых организмов (спор, бактерий, водорослей). Остатки бактерий, якобы, обнаружены в глубоко метаморфизованных породах с возрастом >3,5 млрд. лет формации Исуа в Гренландии [4]; углеродистое вещество установлено в кристаллосланцах серии кейв Балтийского щита Кольского полуострова [5]. Наличие форменных остатков биоса достоверно установлено в метаморфических породах УЩ, возраст которых менее 2 млрд. лет [6]. В доказательство биогенной природы углерода графита раннедокембрийских метаморфических пород приводятся данные об относительно «лёгком» изотопном составе, отвечающем изотопному составу биогенного углерода, диапазон значений $\gamma^{13}\text{C}$ которого составляет – 97 – 20‰. Однако, в графитах магматогенных жильных месторождений диапазон значений изотопного углерода графита составляет $\gamma^{13}\text{C} = -3,2 \dots -39\%$ [7], в частности для графита из пегматоидных жил Корсунь-Новомиргородского плутона $\gamma^{13}\text{C} = -25 \dots -28\%$ [8]. Данные указывают на перекрытие изотопных значений углерода метаморфических и магматических пород. Причинами сложного и неоднозначного изотопного фракционирования углерода в метаморфических породах может быть сочетание нескольких факторов: кинетический (лёгкий изотоп реагирует быстрее, чем тяжёлый); электромагнитные свойства железисто-кремнистых пород

и железных руд; радиоактивность торий-урановых концентраций. В. Г. Яценко [1], который проводил детальное изучение изотопного состава углерода метаморфических месторождений графита УЩ, пришёл к заключению, что определение источника углерода графита по его изотопному составу представляется спорным. Проблематичным является возможность накопления биогенного углерода раннедокембрийских месторождений в связи с решением вопроса о необходимых массах биоса, тем более с учетом потери $\sim >50\%$ этой массы при процессах высокотемпературного метаморфизма. На Завальевском месторождении резервные запасы графита составляют ~ 6418 тыс. т при содержании графита в рудах 3-7%. Для образования таких запасов необходимо было бы огромное количество биогенной (сапропелевой) массы [7].

Соскладчатое положение графитовых руд в толще неоархейских метаморфических пород, якобы свидетельствующее в пользу их седиментогенной биогенной природы, может быть обусловлено тектоническими процессами, наличием проницаемых зон для глубинных флюидов в контактах пород, некогрессивных по физико-механическим и химическим свойствам.

Предполагая, что изотопный состав углерода угля и графита из осадочных пород раннего и среднего докембрия близок к изотопному составу растений нашей эпохи, углерод имел биогенную природу, тогда жизнь существовала на Земле в период отложения самых древних осадочных пород, известных науке. Однако, сходство изотопного состава говорит лишь о сходной степени фракционированности изотопов, т. е. о принципиальном сходстве процессов образования анализируемых веществ. Известно, что в фотосинтезе, происходившем в условиях бескислородной атмосферы, кинетика играла не меньшую роль, чем в фотосинтезе органическом, протекающем в современных условиях. А сходство соотношения стабильных изотопов углерода в современных зеленых растениях и в биогенных отложениях с изотопным составом углерода древнейших осадочных пород еще не доказывает, что эти породы образовались биогенным путем.

Категорические возражения по вопросу биогенной природы графита высказаны Р. Я. Белевцевым [9], детально проанализировавшем геохимические процессы при формировании земной коры, гидросферы и биосферы.

Сомнения по поводу биогенной природы углерода графита раннедокембрийских пород также высказаны многими исследователями [10-12], которые за основной источник углерода принимают восходящие восстановленные мантийные флюиды, содержащие углеводороды. В. Е. Закруткин [4] приводит данные о прямой зависимости концентрации углеродистого вещества от абсолютного возраста докембрийских пород: в архее – 4,4%; раннем протерозое – 3,4%; позднем протерозое – 1,3%. Эти данные отвечают представлениям о более интенсивной вулканической (магматической) деятельности в архее, по сравнению с протерозоем, с которой был связан поток глубинных восстановленных флюидов, послуживших источником абиогенного углерода графита.

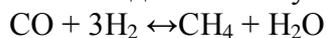
Абиогенная природа углерода графита.

Представления об абиогенной природе углерода метаморфогенных месторождений графита обосновываются целым рядом возможных углерод-углеводородной глубинной флюидизации окислительно-восстановительных реакций. П. Ф. Иванкин [13] считает, что сущность газового (флюидного) режима планеты заключается в том, что основные летучие компоненты магматических и метаморфических процессов (вода и углекислота) выделяются из глубоких недр, проникая в земную кору в виде готовых химических соединений, продуктов химических реакций между водородом, углеводородами и кислородом, постоянно протекающих в земной коре в процессе ее развития и становления. Следовательно, флюиды имеют вторичную природу. Поскольку вода и углекислота, как основные компоненты смеси газов, выделялись из больших глубин Земли на поверхность и сохранились до нашего

времени благодаря своей малой летучести, а источником их (CO_2 , CO , CH_4) является реакция взаимодействия рассеянного в породах мантии углерода (графита) с водой.

Считают, что формирование раннедокембрийских пород гранулитовой фации на глубинах 10-15 км происходило с участием глубинных восстановленных флюидов, которые в коре выветривания подвергались неполному окислению с выделением свободного углерода.

Окислителями могли служить CO_2 и H_2O , которые выделялись при взаимодействии восстановленных газов с такими раннедокембрийскими кислородоемкими породами, как железисто-кремнистые [12]. Образование CO_2 и H_2O могло быть обусловлено целым рядом реакций взаимодействия глубинных газов между собой при $T > 900^\circ\text{C}$ [14].



Неполным окислением, например, метана ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{C}_{\text{св.}} + 2\text{H}_2\text{O}$) в условиях низкого потенциала кислорода можно объяснить установление на глубинах > 25 км наличие так называемого слоя Гутенберга, повышенная электропроводность которого, возможно, обусловлена присутствием дисперсного углеродистого вещества [15-16].

Основываясь на приведенных представлениях, образование графитовых руд Завальевского и Петровского месторождений, приуроченных к контактам высокоглиноземистых гнейсов и карбонатных пород, можно объяснить взаимодействием CO_2 , выделившегося при скарнировании кальцифиров, и восстановленных глубинных флюидов, поступавших в тектонизированные зоны контактов этих пород. Высокотемпературный метаморфизм обусловил перекристаллизацию тонкодисперсного углеродистого вещества в полнокристаллический графит.

Структурные особенности атома углерода.

Причина раздвоения свойств углерода обусловлена структурными особенностями атома. Известно, что атом углерода отличается от атома кислорода отсутствием 4-х внешних диполей и представляет собой весьма компактное образование плоской структуры, симметричное относительно 2-х осей (рис.1, 2) [17]. Биогенные атомы углерода с участием 3-х атомов кислорода образуют угольную кислоту. Диссоциированный ион CO_3^{2-} имеет соответствующую биогенному атому углерода плоскую структуру, с углом расположения 120° друг к другу трёх атомов кислорода вокруг атома углерода. Он образует ионную связь с двумя атомами водорода с отрывом у них двух электронов (энергия отрыва каждого 13,6 эВ, или 1312 кДж/моль). При этом ионный радиус составляет всего 0,02 нм благодаря компактности структуры биогенного атома углерода. Именно на основе угольной кислоты зелёными растениями осуществляется на свету фотосинтез углеводов: моно- и полисахаридов с помощью белкового катализатора – хлорофилла.

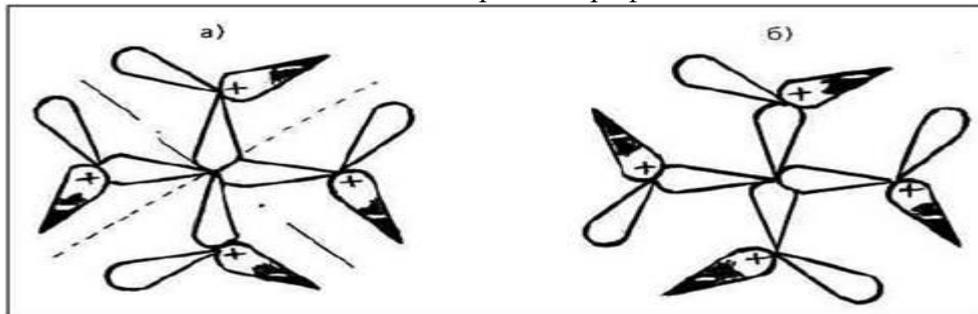


Рис 1. Биогенный атом углерода с асимметричным (а) и симметричным (б) расположением валентных электронов

В синтезе углеводов растениями принимает участие асимметрический атом биогенного углерода, свидетельствуя о явлении оптической изомерии: в биологическом мире сахаров встречаются только правовращающие (D) формы. В биологических тканях спиралевидные и крученые структуры обязаны своим образованием исключительно водородным связям между звеньями углеводов и белков. Напротив, абиогенный атом одинаково активен во всех 4-х пространственных направлениях и обладает пространственно равновероятной возможностью полимеризации и неограниченного механического усложнения молекул.

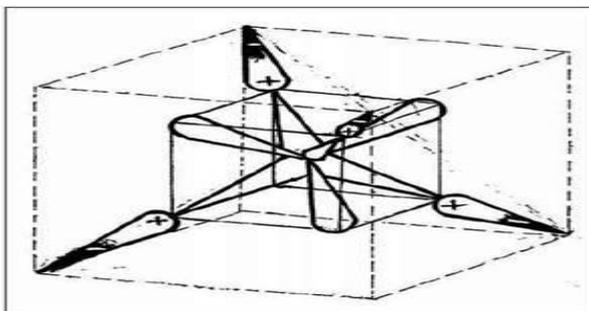


Рис. 2. Абиогенный атом углерода с тетраэдрическим расположением валентных электронов

Именно структурные и энергетические особенности атомов абиогенного углерода, непрочность межатомных (и внутриатомных) связей определяют особенности поведения его в условиях давления осадочных толщ и их проявления.

В процессе движения карбида в земной коре при уплотнении вышележащими слоями осадочных пород возникают неупорядоченные химические связи между атомами разных цепей. Более того, линейные крученые цепочки, в том числе $C=C-C$ и $C-C\equiv C$ могут разрываться, они слабые и к их концам присоединяются атомы других элементов. Это водород, кислород, а также атомы N, S, Si, Al, Na, K, металлов 4-го ряда – титана, иными словами, кубическая форма абиогенного углерода легко деформируется под давлением и подвергается сдвиговым деформациям.

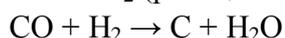
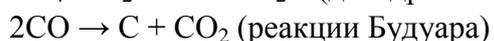
Поведение свободного углерода в докембрийских породах.

Генезис свободного С в докембрийских породах связан с дегазацией и преобразованием газов на глубинах 10-15 км в зонах разломов, либо в гидросфере при их неполном окислении (мало CO_2 и H_2O) и быстром захоронении. Часто графитовые породы ассоциируются с карбонатными и находятся в зонах разломов, в которых присутствуют электромагнитные поля. В таком случае активными катализаторами графитизации являются соединения железа и возможны такие реакции:

$3FeCO_3 = Fe_3O_4 + 2CO_2 + CO$ – подтверждена экспериментально при термоэлектрической обработке сидерита [16].

$2CO = CO_2 + \underline{C}$ – происходит выделение графита, гематита, магнетита, кальцита.

В пользу глубинного источника углерода графита указывают его геохимические особенности, в частности, присутствие таких глубинных элементов как Ni, Cr, Co, PЗЭ, Th; при этом их более высокие содержания отмечены в более древних и сильнее метаморфизованных породах, чем в более молодых.



При скарнировании происходит выделение CO_2 по реакциям:



в восстановительных условиях при $T > 600^\circ\text{C}$ возможна реакция $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Возможным источником кислорода в коре на больших глубинах могли быть все кислородсодержащие минералы, в частности, железо- и магнийсодержащие силикаты $(4\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3 \rightarrow \text{Mg} + \text{Fe} + (\text{SiO}_2)^{2-} + (\text{SiO}_4)^{4-} + 2\text{SiO}_2 + \text{O}_2^{2-}$ [12].

Приведенные факты указывают на значительную роль именно глубинного абиогенного углерода в образовании палеодокембрийских графитовых месторождений УЩ.

Выводы

Участие глубинного абиогенного углерода в формировании раннедокембрийских проявлений графита обосновывается такими положениями:

- приуроченность месторождений и рудопроявлений графита к МШЗ, ограниченных глубинными субмеридиональными разломами. Внутреннее строение МШЗ на уровне эрозионного среза представлено тектоническим меланжем, образованным породами двух структурных ярусов, фрагменты которых разделены разломами. МШЗ являются региональными структурами, интенсивного взаимодействия мантийных восстановленных углеродсодержащих флюидов с породами коры;
- переслаивание графитсодержащих метаморфических пород с метавулканитами основного (базиты) и ультраосновного (коматиты) состава, а наличие силловых тел пироксенитов и перидотитов, жил серендибитсодержащих лампрофиров, т.е. пород глубинного происхождения;
- метаморфизм графитсодержащих пород в глубинных условиях гранулитовой фации, наличие в них газовой-жидких включений мантийных газов – CH_4 , C_2H_6 , CO и даже твердых включений графита.

Такие поисковые критерии установлены в наиболее изученном Побужском районе Белоцерковско-Одесской шовной зоны и должны быть использованы при поисках графита в менее изученных Орехово-Павлоградской, Ингулецко-Криворожской и Центрально-Приазовской межблоковых шовных зонах. Эти мегаструктуры УЩ наиболее перспективны с точки зрения расширения сырьевой базы графита, необходимого для дальнейшего развития атомной энергетики Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Яценко В.Г.* Структурно-морфологические и генетические типы графита на примере месторождений Украинского Щита. Авт.диссерт. на соискание уч.степени канд.геол.наук. 1996. Киев, 24 с.
2. *Ярошук М.А., Вайло А.В.* Роль процессов гранитизации в образовании торий-уранового оруденения межблоковых шовных зон Украинского Щита. Зб. наук. праць, 2014, в. 23, стор. 179-185.
3. *Орса В.И.* Гранитообразование в докембрии Среднеприднепровской гранит-зеленокаменной области. – Киев: Наук.думка, 1988. -204 с.
4. *Закруткин В.Е.* Высокоуглеродистые формации раннего докембрия европейской части СССР.//Авт.докт.диссерт., 1982. Москва, 34 с.
5. *Сидоренко С.А., Сидоренко А.В.* Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия.// М.: Наука, 1975, 113 с.

6. *Снежко А.М., Ярошук М.А., Вайло А.В.* Роль углеродистого вещества в формировании золоторудных проявлений Побужского района Украинского Щита. // Минерал. ж-л, 1994, т. 16, № ¾, с. 48-52.
7. *Зорькин Л.М., Суббота М.И., Стадник Е.В.* Метан в нашей жизни.// М. Недра, 1986, 151 с.
8. *Коваль В.Б., Валасис А.Г.* Источники рудогенных элементов в Корсунь-Новомиргородском Плутоне.// Геол. Ж., 1988, № 6. С. 65-71.
9. *Белевцев Р.Я.* Происхождение и эволюция внешних геосфер: газовой атмосферы, кислого океана, свободного атмосферного кислорода и возникновение жизни.//Доповіді НАНУ 2011, № 12, с. 83-90.
10. *Федоскин М.А.* Две летописи жизни: опыт сопоставления (палеобиология и геоналика о ранних этапах эволюции биосферы. Сб. «Проблемы геологии и минералогии», 2006, Сыктывкар, с.331-350.
11. *Лукин А.Е., Загнитко В.Н., Лысенко О.Б.* Биоподобные структуры в углеродистых образованиях и проблема происхождения жизни. //Геол.журнал, 2001, № 3, с.7-23.
12. *Чебаненко І.І.* Про місце нафтових вуглеводнів у загальному еволюційному ряду вуглецеводневих сполук у Космосі та на Землі: гносеологічне дослідження.//Геол. журн. 2001, № 2, с. 10-12.
13. *Иванкин П.Ф., Назарова Н.И.* Глубинная флюидизация Земной коры и ее роль в петрогенезе, соле- и нефтеобразовании. 2001, Москва, ЦНИГРИ, 206 с.
14. *Вернадский В.И.* Вибрані наукові праці. 2012, НАНУ, т.7, кн. 1, нарис 5 «Вуглець та жива речовина у Земній корі», с. 427-527.
15. *Гордиенко В.В.* Украинский щит (геофизика, глубинные процессы) : Моногр. / В. В. Гордиенко, И. В. Гордиенко, О. В. Завгородняя, С. Ковачикова, И. М. Логвинов; НАН Украины. Ин-т геофизики им. С.И.Субботина. - К., 2005. - 210 с. - Библиогр.: с. 200-210.
16. *Старостенко В.И.* Геотектоника, глубинное строение и рудные месторождения Кировоградского рудного района Украинского щита по геофизическим данным / В. И. Старостенко, О. Б. Гинтов // Мінералогічний журнал. - 2014. - Т. 36, № 2. - С. 27-47.
17. *Ходьков А.Е., Виноградова М.Г.* Дипольная гипотеза и её следствия //К познанию сущности физико-химических процессов. Черкассы, ОНИИТЭХИМ, 1989. Деп. № 824 хп-89. С.93.

REFERENCES

1. *V. Yacenko.* Strukturno-morfologicheskie i geneticheskie tipi grafita na primere mestorozhdeniy Ukrainskogo schita. [Structural and morphological and genetic types of graphite deposits on the example of Ukrainian Shield.] Avt.dissert. na soiskanie uch.stepeni kand.geol.nauk. 1996. Kiev, 24 s [in Russian].
2. *M. Yaroshuk, A. Vaylo.* Rol' processov granitizacii v obrazovanii toriy-uranovogo orudneniya mezhblokovich shovnih zon Ukrainskogo schita. [Role granitisation processes in the formation of thorium- uranium mineralization interblock suture zones of the Ukrainian Shield.]Zb. nauk. prac', 2014, v. 23, s. 179-185 [in Russian].
3. *V. Orsa.* Granitobrazovanie v dokembrii Srednepidneprovskoy granit-zelenokamennoy oblasti. [Granite Srednepidneprovsky in the Precambrian granite-greenstone region.] - Kiev: Nauk.dumka, 1988. - 204 s [in Russian].
4. *V. Zakrutkin.* Visokouglerodistie formacii rannego dokembriya evropeyskoy chasti SSSR.[High-carbon formations of the Early Precambrian of the European part of the SSSR .]//Avt.dokt.dissert., 1982. Moskva, 34 s [in Russian].

5. *S. Sidorenko, A. Sidorenko.* Organicheskoe veschestvo v osadochno-metamorficheskikh porodah dokembriya.[The organic matter in sedimentary- metamorphic rocks of Precambrian.]// M.: Nauka, 1975, 113 s [in Russian].
6. *A. Snezhko, M. Yaroschuk, A. Vaylo.* Rol' uglerodistogo veschestva v formirovanii zolotorudnih proyavleniy Pobuzhskogo rayona Ukrainskogo schita.[The role of the carbonaceous material in the formation of gold ore manifestations Pobuzhsky district Ukrainian Shield.] // Mineral. zh-l, 1994, t. 16, № ¾, s. 48-52 [in Russian].
7. *L. Zor'kin, M. Subbota, E. Stadnik.* Metan v nashey zhizni.[Methane in our lives]// M. Nedra, 1986, 151 s [in Russian].
8. *V. Koval', A Valasis.* Istochniki rudogennih elementov v Korsun'-Novomirgorodskom Plutone. [Sources rudogennyh elements in Korsun- Novomirgorod Pluto.]// Geol. ZH., 1988, № 6. S. 65-71. [in Russian]
9. *R. Belevtcev.* Proishozhdenie i evolyuciya vneshnih geosfer: gazovodnoy atmosferi, kislogo okeana, svobodnogo atmosferного kislороda i vznikovenie zhizni.[Origin and evolution of external Geospheres : gazovodnoy atmosphere, acidic ocean, free of atmospheric oxygen and the origin of life]//Dopovidi NANU 2011, № 12, s. 83-90. [in Russian]
10. *M. Fedoskin.* Dve letopisi zhizni: opit sopostavleniya (paleobiologiya i geonalika o rannih etapah evolyucii biosferi. [Two chronicles life experience matching (Paleobiology and geonalika the early stages of the evolution of the biosphere.) Sb. «Problemi geologii i mineralogii», 2006, Siktivkar, s.331-350. [in Russian]
11. *A. Lukin, V. Zagnitko, O. Lisenko.* Biopodobnie strukturi v uglerodistih obrazovaniyah i problema proishozhdeniya zhizni. [Biosimilar structure in carbonaceous formations and the problem of the origin of life.]//Geol.zhurnal, 2001, № 3, s.7-23. [in Russian]
12. *I. Chebanenko,* Pro misce naftovih vuglevodniv u zagal'nomu evolyuciynomu ryadu vuglecevovodnevih spoluk u Kosmosi ta na Zemli: gnoseologichne doslidzhennya.[On the place of petroleum hydrocarbons in general evolutionary series vuhletsevovodnevnyh compounds in space and on Earth: epistemological study.]//Geol. zhurn. 2001, № 2, s. 10-12. [in Ukrainian]
13. *P. Ivankin, N. Nazarova.* Glubinnaya flyuidizaciya Zemnoy kori i ee rol' v petrogeneze, sole- i nefteobrazovanii. [Deep fluidization of the Earth's crust and its role in petrogenesis , salt and oil generation.]2001, Moskva, CNIGRI, 206 s. [in Russian]
14. *V. Vernadskiy.* Vibrani naukovy praci.[Selected research papers.] 2012, NANU, t.7, kn. 1, naris 5 «Vuglec' ta zhiva rechovina u Zemny kori», s. 427-527. [in Ukrainian]
15. *V. Gordienko* Ukrainskiy schit (geofizika, glubinnie processi) [Ukrainian Shield (geophysics, deep processes)]: Monogr. / V. Gordienko, I. Gordienko, O. Zavgorodnyaya, S. Kovachikova, I. Logvinov; NAN Ukraini. In-t geofiziki im. S.I.Subbotina. - K., 2005. - 210 c. - Bibliogr.: s. 200-210. [in Russian]
16. *V. Starostenko.* Geotektonika, glubinnoe stroenie i rudnie mestorozhdeniya Kirovogradskogo rudnogo rayona Ukrainskogo schita po geofizicheskim dannim [Geotectonics , deep structure and ore deposits of the Kirovograd ore district of the Ukrainian shield according to geophysical data] / V. Starostenko, O. Gintov // Mineralogichniy zhurnal. - 2014. - T. 36, № 2. - S. 27-47. [in Russian]
17. *A. Hod'kov, M. Vinogradova.* Dipol'naya gipoteza i ee sledstviya [Dipole hypothesis and its consequences]//K poznaniyu suschnosti fiziko-himicheskikh processov. Cherkassi, ONIITEHIM, 1989. Dep. № 824 hp-89. S.93. [in Russian]

ПРИРОДА ВУГЛЕЦЮ РАННЬОДОКЕМБРІЙСЬКИХ ГРАФІТОВИХ РОДОВИЩ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА.

Ярошук М.О., Мусич О.Г.

М. О. Ярошук д. г.-м.н., пр. н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» marina_yaroshchuk@meta.ua
О. Г. Мусич канд. біол. наук, ст. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» Nad79eva@bygmir.net.

Обґрунтована роль абіогенного вуглецю в утворенні графіту, при інтенсивній взаємодії мантійних відновлених вуглецевовмісних флюїдів з породами кори і метаморфізмом графітовмісних порід в глибинних умовах гранулітової фації. Основні летючі компоненти магматичних і метаморфічних процесів - вода і вуглекислота виділяються з глибоких надр, проникаючи в земну кору у вигляді готових хімічних сполук, продуктів хімічних реакцій між воднем, вуглеводнями і киснем, постійно протікають в земній корі в процесі її розвитку і становлення. Вода і вуглекислота, як основні компоненти суміші газів, виділялися з великих глибин Землі на поверхню і збереглися до нашого часу завдяки своїй малій летючості, а джерелом їх (CO₂, CO, CH₄) є реакція взаємодії розсіяного в породах мантії вуглецю (графіту) з водою. Утворення графітових руд родовищ Українського Щита, приурочених до контактів високо глиноземистих гнейсів і карбонатних порід, можна пояснити взаємодією CO₂, що виділився при скарнірованні кальцифірів, і відновлених глибинних флюїдів, що надходили в тектонізовані зони контактів цих порід. Високотемпературний метаморфізм зумовив перекристалізацію тонкодисперсної вуглецевої речовини в повнокристалічний графіт. Ці дані можуть бути використані в якості пошукового критерію для відкриття графітових родовищ.

Ключові слова: графіт, абіогенний вуглець, вуглецевовмісні флюїди, метаморфізм графітовмісних порід.

NATURE OF CARBON OF EARLY DOCAMBREY GRAPHITE DEPOSITS OF THE UKRAINIAN SHIELD

M. Yaroshchuk., O. Musych

M. Yaroshchuk, Dr.Sc. (Geol.- Min), leading researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine» marina_yaroshchuk@meta.ua
O. Musych Ph.D. (Biology), senior researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine» Nad79eva@bygmir.net.

The role of abiotic carbon in graphite formation, related to the intense interaction of reduced mantle carbonaceous fluids and the rocks crust and metamorphism of graphite rocks in deep conditions of granulite facies, is substantiated. The main volatile components of magmatic and metamorphic processes - water and carbon dioxide, are separated from the deep interior, penetrating into the earth's crust in the form of ready-made chemical compounds, products of chemical reactions between hydrogen, hydrocarbons and oxygen, are constantly taking place in the earth's crust in the process of its development and formation. Water and carbon dioxide as the main components of a mixture of gases released from the great depths of the Earth to the surface and have survived to our time, thanks to its low volatility, and their source (CO₂, CO, CH₄) is the reaction of ambient carbon (graphite) in mantle rocks with water. The formation of graphite ore deposits of the Ukrainian Shield dedicated to contacts between highly aluminous gneisses and carbonate rocks, can be explained by the interaction of CO₂ liberated during calciphyres skarn formation and reduced deep fluids coming in tectonized area of these rocks contacts. High-temperature metamorphism caused recrystallization of fine carbonaceous matter in holocrystalline graphite. These data can be used as a search criterion for opening of the graphite deposits.

Keywords: graphite, biogenic and abiogenic carbon, carbon's fluids, metamorphism of graphite's rocks.