

УДК 549.623.83:553.91/(477.65)

## ГІДРОТЕРМАЛЬНИЙ СЕПІОЛІТ ІЗ КАРБОНАТНИХ УТВОРЕНЬ ЗАВАЛІВСЬКОГО ГРАФІТОВОГО РОДОВИЩА

Б. Манчур, Л. Скакун, О. Азарська

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Розглянуто позицію, хімічний склад і структуру гідротермального сепіоліту із Завалівського родовища графіту (Кіровоградська обл.). Сепіоліт виявлено в центральній частині кар'єру на контакті гранат-графіт-біотитових гнейсів та мрамурів чи кальцифірів, а також у невеликих кальцит-кварцових прожилках у зоні дроблення кальцифірів. Досліджено хімічний склад та розраховано формулу сепіоліту. Кількість води в складі сепіоліту обчислено на підставі даних термічного аналізу. Кристалічну структуру сепіоліту уточнено за масивом експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття: симетрія орторомбічна; просторова група – *Rncp*; символ Пірсона – *oP140*;  $a$  (Å) = 13,4088(2);  $b$  (Å) = 27,0358(1);  $c$  (Å) = 5,2763(1);  $V$  (Å<sup>3</sup>) = 1912,7(6); вміст фаз у взірці – 100,00 %;  $R_f$  = 6,67;  $R_{wp}$  = 11,7.

*Ключові слова:* сепіоліт, гідротермальні жили, кристалічна структура, Завалівське родовище.

Сепіоліт – поширений мінерал осадових порід і кір звітрювання осадових та вивержених порід, а також зони гіпергенезу рудних родовищ. Він трапляється в глибоководних осадах сучасних океанів та ґрунтах деяких типів, де є хемогенним мінералом, що кристалізується з водних розчинів. За даними О. Ломової, виділяють хемогенно-евапоритовий та камуфльований вулканогенно-осадовий генетичні типи сепіоліту, які сформувалися під час процесів сингенезу, діагенезу і початкового епігенезу осадів, а також гіпергенний генетичний тип, пов'язаний з інфільтрацією по тріщинах низькотемпературних розчинів або метеорних вод [2].

Уперше сепіоліт описала на Завалівському родовищі графіту О. Ушакова 1960 р. [4] у невеликому виході в правому борті штреку шахти. Учена виконала загальний мінерало-петрографічний опис і зачислила сепіоліт до гіпергенного генетичного типу.

Згідно з дослідженнями, сепіоліт із Завалівського графітового родовища не “вписується” ні в хемогенно-евапоритовий, ні в гіпергенний генетичні типи, він формувався в типових гідротермальних жилах. Тому цікаво порівняти його особливості з наведеними в літературі даними [5, 6].

**Особливості будови жильних утворень Завалівського графітового родовища.** Завалівське родовище розташоване на контакті гранат-графіт-біотитових гнейсів і кальцифірів. Воно розбите субмеридіональними й субширотними системами розривних порушень. Субмеридіональна система порівняно молодша, оскільки повсюди перерізає субширотну, і складена двома типами тріщинуватості, одна з яких є крутоспадною, практично вертикальною, інша полого, з кутами падіння 20–25° у північному напрямі.

Із субмеридіональною системою вертикальних чи крутоспадних розривних порушень пов'язана гетит-кварц-селадонітова з локально виявленою мангановою мінералізація. У місцях перетину двох систем розривних порушень іноді простежується накладання гетит-селадонітової мінералізації на карбонат-кварцові жили з сепіолітом, що свідчить про пізніший характер активізації субмеридіональної системи крутоспадних розломів.

Субмеридіональна система пологих розривних порушень утворилась у процесі формування графітового зруденіння. Свідченням цього є значна кількість лусок графіту у кварц-кальцитових жилах, що формуються по цій системі розривних порушень. Поновлення активізації пологоспадних субмеридіональних розривних порушень призводить до формування зон інтенсивної тріщинуватості, дроблення й інфільтрації гідротермальних розчинів по цих зонах. У процесі активізації розривних порушень та відкриття тріщин і формуються агрегати сепіоліту по первинних кварц-карбонатних жилах на контакті гранат-графіт-біотитових гнейсів та мармурів чи кальцифірів у північному борті Завалівського кар'єру, а також по зонах тріщинуватості в ділянках тектонічного дроблення кальцифірів. Максимальна потужність сепіолітових жил – до 50 см, хоча в переважній більшості це невеликі прожилки потужністю перші міліметри.

Кальцит у прожилках катаклазований, формує орієнтований агрегат зерен видовженої форми завдовжки до 5–7 мм (рис. 1). Агрегати кальциту розбиті системою тріщин, утворюють плиточки, одна поверхня яких гладка, блискуча і нагадує дзеркало ковзання. Характер поверхні дзеркала ковзання та положення розривного порушення свідчать про насув, у якому південна частина, складена гранат-графіт-біотитовими гнейсами, є лежачим крилом, на яке з півночі насунутий блок, складений мармурами й кальцифірами.

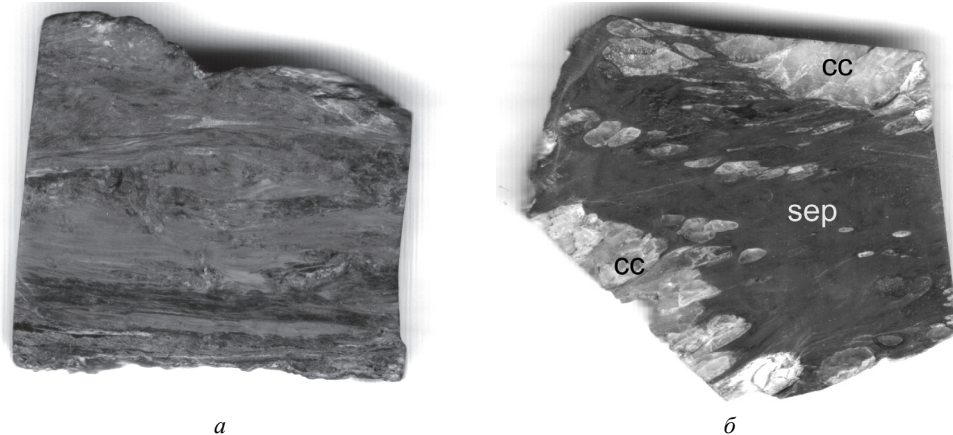


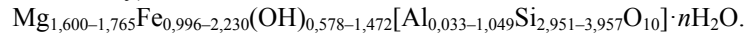
Рис. 1. Смоугасті агрегати сепіоліту (а) та сепіоліту (sep) зі смугами кальциту (cc) (б).

Гранат-біотитові гнейси в прирозломній частині зазнали навколожильних змін, перетворившись поблизу контакту в пухкі зеленкувато-чорні породи, сильно карбонатизовані й місцями озалізовані. Потужність навколожильних змін іноді досягає 1,5 м, хоча навіть на віддаленні від контакту простежується заміщення калішпату по тонких тріщинах ясно-зеленим хлоритом. Прожилки хлориту в калішпаті мають волокнисту будову, іноді містять дрібні (0,01–0,03 мм) лусочки слюди. З наближенням до контакту весь калішпат заміщений хлоритом, що й зумовлює загальне забарвлення породи. Мармури і кальцифіри в прирозломній частині інтенсивно дислоковані, розбиті системою тріщин, які виповнені прожилками сепіоліту з уламками катаклазованого кальциту [4].

Сепіолітові жили формуються за активних динамічних умов. Кальцит із кварц-кальцитових жил і кальцифірів зазнає дроблення, кристали розколюються за спайністю й частково або повністю заміщуються сепіолітом.

У сепіоліт-карбонат-кварцових жилах простежено подроблений, катаклазований кальцит, часто мікробудинований, закатаний у матрикс сепіоліту (див. рис. 1, б).

Кальцит зазнає інтенсивного кородування сепіолітом, дрібні уламки його повністю заміщені, тоді як на більших, спайних уламках на межі кальцит-сепіоліт спостерігають реакційну облямівку тонколускуватої будови. Облямівка реакційна, представлена змішаношаруватим Fe-Mg-мінералом, який за складом відповідає вермикуліту (за даними мікрозондового аналізу):



Кварц у центральній частині жил формує округлі, лінзоподібні або гранульовані виділення, сильно тріщинуватий, на поверхні зерен зі слідами розчинення.

Завдяки закономірному розміщенню сепіоліту жили мають орієнтовану смугасту текстуру, паралельну до зальбандів. Сепіоліт розміщений у жилах нерівномірно, наявні ділянки з переважанням карбонату, які змінені смугами, представленими практично чистим сепіолітом.

Сепіоліт бурого, зеленкувато-бурого забарвлення, легко розділяється на тонкі деревоподібні агрегати, складені ниткоподібними індивідами, загалом набуваючи паралельноволокнистої, азбестоподібної структури. Характер напрямку волокон сепіоліту в жилах (паралельно до зальбандів жил) свідчить про його сингенне формування з активізацією субмеридіонального насуву.

Тонкі волокнисті агрегати сепіоліту становлять ширші луски волокнистої будови (ширина – 0,02–2,00 мм, довжина – від 0,5–10,0 мм до 10 см). Бокові ділянки таких лусок прямолінійні, а кінці формують тонкі, гострі відгалуження, що кородують кристали кальциту (див. рис. 1, б), унаслідок чого в сепіоліті спостерігають реліктові зерна карбонату (рис. 2).

Кородування сепіолітом кальциту відбувається тільки у видовжених індивідах карбонату, тоді як навколо ромбоєдричних виникає реакційна облямівка, що не дає кальциту зазнати кородування.

Сепіоліт має специфічне забарвлення і різкий плеохроїзм: по  $N_g$  – яскравий оранжево-бурий, по  $N_p$  – світлий бурувато-жовтий. Загасання пряме. Показники заломлення такі:  $n_g' = 1,573 \pm 0,0015$ ;  $n_p' = 1,565 \pm 0,0015$ ; обчислене значення  $n_g - n_p$  становить 0,038 [4].

**Методика досліджень.** Для дослідження зроблено два поліровані шліфи з сепіоліт-карбонатних утворень (див. рис. 1). Виконано п'ять аналізів для з'ясування хімічного складу, підготовлено дев'ять проб на уточнення структури й одну пробу для визначення вмісту води в сепіоліті.

Хімічний склад сепіоліту досліджували на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-102-02 в лабораторії фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Вміст води в сепіоліті визначали на підставі термічного аналізу, виконаного на кафедрі прикладної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка (аналітик М. Яцишин) на дериватографі системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Параметри знімання:  $m = 100$  мг,  $TG = 100/100$ ,  $DTG = 250/250$ ,  $DTA = 250/250$ ,  $T = 20-1\ 000$  °C,  $\delta_T = 10/\text{хв}$ ,  $V_{\text{стрічки}} = 2,5$  мм/хв. Рентгєнівський профільний та фазовий аналізи виконано за допомогою пакета програм STOE WinXPOW (версія 2.21) [9].

Кристалічну структуру сепіоліту уточнено за масивом експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінґе, мод Брегга-Брентано на проходження ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання; зігнутий Ge-монокроматор [111] типу Іоганна;  $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів  $2\theta - 4,000 \leq 2\theta \leq 110,065$  ° $2\theta$  з кроком  $0,015$  ° $2\theta$ ; час сканування в кроці – 300 с; температура під час знімання  $T = 24,0 \pm 2$  °C;  $U = 40$  кВ;  $I = 40$  мА) (аналіз виконано в міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу Львівського національного університету імені Івана Франка).

Отримані зображення під електронним мікроскопом підтверджують попередню думку про кородування сепіолітом агрегату кальциту. На рис. 2 чітко видно реліктові зерна кальциту всередині волокон сепіоліту й по периферії сепіолітових агрегатів.

**Хімічний склад сепіоліту.** Хімічний склад декількох проб сепіоліту наведено в табл. 1.

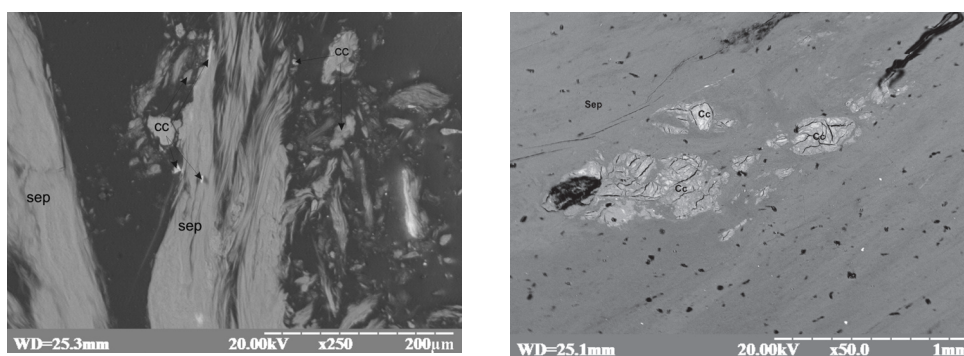


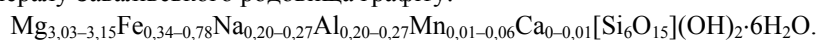
Рис. 2. BSE-зображення волокнистого сепіоліту (*sep*) з реліктами кальциту (*cc*) із сепіоліт-кальцит-кварцових тіл Завалівського графітового родовища.

Формульні коефіцієнти розраховували на шість атомів Si, оскільки в іншому разі під час визначення хімічного складу неможливо з'ясувати кількість  $\text{H}_2\text{O}$  в сепіоліті.

У сепіоліті значну роль відіграє порівняно високий вміст Fe, що зумовлює його зеленкувато-буре забарвлення.

Співвідношення між Mg, Fe і Al у структурі сепіоліту практично не відрізняється у всіх пробах (рис. 3), незначне збільшення вмісту Fe простежено близько межі зерен сепіоліт-кальцит і пов'язане з формуванням реакційної облямівки змішаносаруватого мінералу навколо зерен кальциту.

Кількість води приймали як для ідеальної формули сепіоліту  $\text{Mg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Відповідно до розрахованих формул сепіоліту отримано сумарну реальну хімічну формулу мінералу Завалівського родовища графіту:



**Розрахунок вмісту води в сепіоліті.** На дериватограмі (рис. 4) чітко видно три ендотермічні і два екзотермічні ефекти на кривій DTA [3]. У діапазоні 50–200 °C (ендотермічний ефект), згідно з кривою TG, відбувається втрата адсорбційної води (~ 8 %), у діапазоні 300–400 °C (ендотермічний ефект) – дегідратація із втратою 2,4 % води з утворенням дегідратованої форми (процес зворотний), у діапазоні 710–770 °C (ендотермічний ефект) – втрата структурної води (2,9 %).

Таблиця 1

Хімічний склад і формульні коефіцієнти сепіоліту  
із сепіоліт-карбонатних жил Завалівського графітового родовища

| Компоненти                     | Взірці |        |        |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,91   | 0,87   | 1,04   | 0,74   | 0,81   |
| MgO                            | 15,71  | 14,75  | 15,18  | 14,76  | 15,56  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,54   | 1,43   | 1,73   | 1,18   | 1,31   |
| SiO <sub>2</sub>               | 45,70  | 43,58  | 44,51  | 42,45  | 44,17  |
| CaO                            | 0,01   | 0,09   | 0      | 0,01   | 0,12   |
| MnO                            | 0,37   | 0,45   | 0,52   | 0,29   | 0,14   |
| FeO                            | 3,62   | 3,87   | 3,01   | 3,80   | 3,51   |
| Сума                           | 67,86  | 65,04  | 65,99  | 63,23  | 65,62  |
| Формульні коефіцієнти          |        |        |        |        |        |
| Na <sup>+</sup>                | 0,2316 | 0,2322 | 0,2718 | 0,2028 | 0,2133 |
| Mg <sup>2+</sup>               | 3,0748 | 3,0273 | 3,0505 | 3,1101 | 3,1510 |
| Al <sup>3+</sup>               | 0,2383 | 0,2320 | 0,2748 | 0,1966 | 0,2097 |
| Si <sup>4+</sup>               | 6      | 6      | 6      | 6      | 6      |
| Ca <sup>2+</sup>               | 0,0014 | 0,0133 | 0      | 0,0015 | 0,0175 |
| Mn <sup>2+</sup>               | 0,0411 | 0,0525 | 0,0594 | 0,0347 | 0,0161 |
| Fe <sup>2+</sup>               | 0,3975 | 0,4456 | 0,3393 | 0,4492 | 0,3987 |

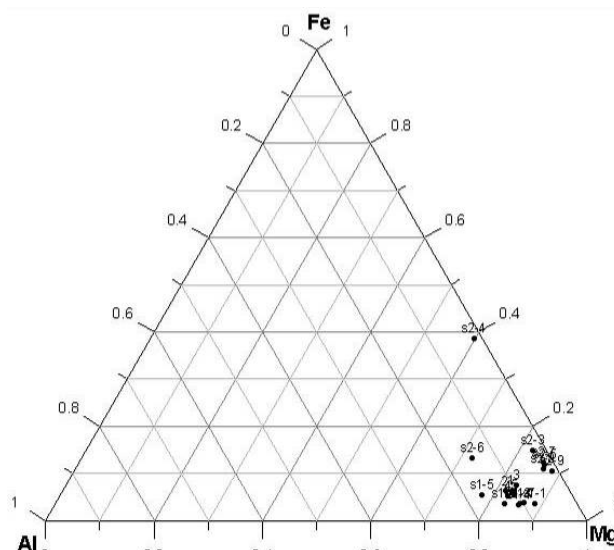


Рис. 3. Співвідношення вмісту Mg, Fe й Al у структурі сепіоліту  
Завалівського графітового родовища.

Загалом, згідно з кривою TG, відбувається втрата 15,5 % води. Розрахунок втрати конституційної та кристалізаційної води може частково не відповідати реальності, оскільки вважають, що до температури 350 °C виділяється ще й залишкова гігроскопічна вода разом із цеолітною, а вище цієї температури відбувається поступове виділення конституційної води [1].

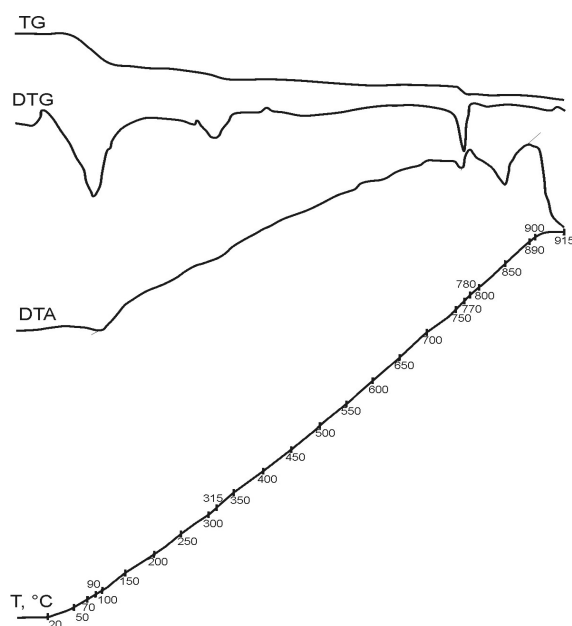


Рис. 4. Дериватограма сепіоліту із кварц-карбонатних жил Завалівського графітового родовища.

**Уточнення кристалічної структури сепіоліту.** Усі обчислення, пов'язані з розшифруванням і уточненням кристалічної структури сполук, виконували повнопрофільним методом Рітвельда з використанням програми FullProf [6] (табл. 2).

Таблиця 2

Розрахунок моделі структури сепіоліту Завалля та порівняння її з розрахунками, наведеними в літературі

| Місце знаходження         | Завалівський графітовий кар'єр, Україна  | Апандрандава, Мадагаскар [6]   | Дуранго, Мексика [8]            |
|---------------------------|--|--|---------------------------------|
| Формула                   | $Mg_{3,03}Fe_{0,45}Na_{0,23}Al_{0,23}Mn_{0,05}Ca_{0,01}[Si_6O_{15}] \cdot 6H_2O$ | $(Mg, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al)_8(H_2O)_4(O, OH)_4[(Si, Al)_{10}O_{30}]$ | $H_{27,64}Mg_8Si_{12}O_{45,82}$ |
| Симетрія                  | Орторомбічна   | Орторомбічна   | Орторомбічна                    |
| Просторова група          | <i>Pncn</i>  | <i>Pncn</i>  | <i>Pncn</i>                     |
| Символ Пірсона            | <i>oP140</i>   | <i>oP140</i>   | <i>oP140</i>                    |
| <i>a</i> , Å              | 13,4088(2)   | 13,40  | 13,405(1)                       |
| <i>b</i> , Å              | 27,0358(1)   | 26,80  | 27,016(1)                       |
| <i>c</i> , Å              | 5,2763(1)  | 5,28   | 5,2750(1)                       |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup> | 1 912,7(6)   | 1 896,15   | 1 910,34                        |
| Вміст фаз у взірці, %     | 100,00   | 100,00   | 100,00                          |
| <i>R<sub>f</sub></i>      | 6,67   |  |                                 |
| <i>R<sub>wp</sub></i>     | 11,7   |  |                                 |

За модель взято структуру сепіоліту із родовища Дуранго (Мексика), розраховану Дж. Постом [5]. Теоретичний, експериментальний і різницевий профілі дифрактограми взірців показано на рис. 5. Параметри атомів наведені в табл. 3, на підставі якої побудовано проекцію елементарної комірки та поліедричну модель уточненої структури сепіоліту, яку зображено на рис. 6.

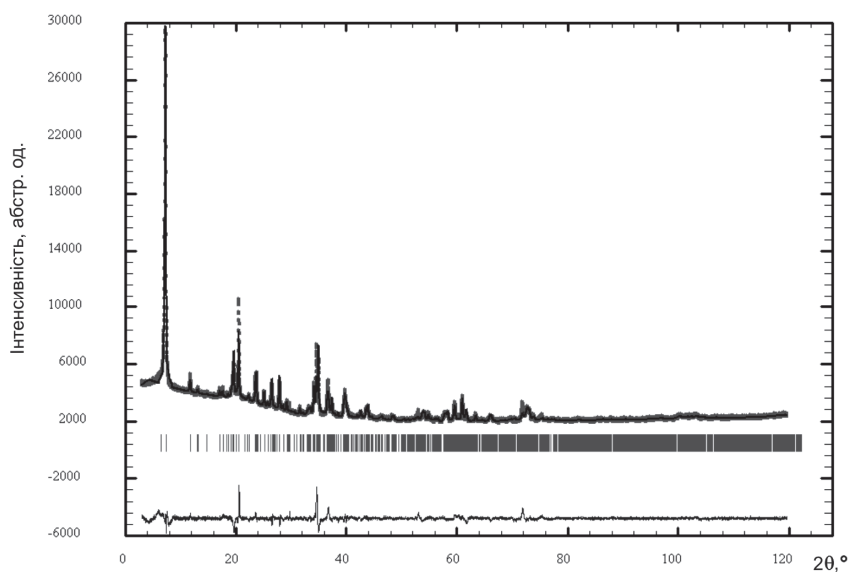


Рис. 5. Теоретичний (суцільна лінія), експериментальний (точки) і різницевий (внизу) профіль дифрактограми взірця.

Структуру сепіоліту можна трактувати як закономірне розміщення пакетів, складених октаедричними й тетраедричними позиціями (рис. 6). Октаедри в структурі формують пакети по вісім октаедрів, що об'єднані між собою через грані й оточені дванадцятьма кремнекисневими тетраедрами (по шість з обох боків), які з'єднані в структурі через вершини. Октаедричні пакети в межах структури зміщені один щодо одного на  $\frac{1}{2}b$  і гофровані сіткою кремнекисневих тетраедрів, яка зміщена на  $\frac{1}{2}b$  у межах суміжних пакетів. Отже, зміщення пакетів у структурі призводить до формування каналального субмотиву, де в порожнинах міститься 12 молекул кристалізаційної води (див. рис. 6).

У будові пакета структури сепіоліту беруть участь чотири октаедричні кристалохімічні позиції: M1 –  $Mg^{2+}$  (76,8 %),  $Al^{3+}$  (23,2 %); M2 і M3 –  $Mg^{2+}$  (55,4–94,8 %),  $Fe^{2+}$  (до 44,6 %),  $Mn^{2+}$  (до 5,5 %); M4 –  $Mg^{2+}$  (75,6 %),  $Ca^{2+}$  (1,3 %),  $Na^{+}$  (23,2 %), які поєднані тетраедричними позиціями, заповненими  $Si^{4+}$ . Позиції M2 і M3 розділені умовно, оскільки  $Mg^{2+}$  в них може заміщуватись як  $Fe^{2+}$  так і  $Mn^{2+}$  (див. рис. 6).

Порівняння розрахунків структури сепіоліту, отриманих для завалівських взірців, із наведеними в літературі даними з родовищ Валлекас-Вікальваро (Іспанія) та Ампандрандава (Мадагаскар) [6, 8] не виявило відмінностей у параметрах кристалічної структури сепіоліту; структури практично ідентичні. Відхилення зафіксовано в незначному зростанні розміру елементарної комірки по  $b$  і, відповідно, об'ємі елементарної комірки.

Отже, сепіоліт Завалівського графітового родовища формувався по кварц-кальцит-графітових прожилках у процесі активізації субмеридіональних положоспадних розривних порушень. Загальними передумовами формування сепіоліту є лужне середовище мінералоутворення (pH – 8,5–11,0, що регульоване активністю  $Ca^{2+}$ ), достатня концентрація  $Mg^{2+}$  і низька реакційна здатність  $SiO_2$ . Власне тому жили сепіоліту розташовані в межах контакту гранат-біотитових гнейсів із кальцифірами та формуються, заміщуючи кварц-кальцитові жили.

Таблиця 3

## Параметри атомів у структурі сепіоліту

| Атом | ПСТ | $x/a$   | $y/b$    | $z/c$    | $B_i$   | Occ, % |
|------|-----|---------|----------|----------|---------|--------|
| Mg1  | 4c  | 0,00000 | 0,02970  | 0,25000  | 0,40219 | 76,8   |
| Al1  | 4c  | 0,00000 | 0,02970  | 0,25000  | 0,40219 | 23,2   |
| Mg2  | 4c  | 0,00000 | 0,08500  | 0,75000  | 0,43219 | 55,4   |
| Fe2  | 4c  | 0,00000 | 0,08500  | 0,75000  | 0,43219 | 44,6   |
| Mg3  | 4c  | 0,00000 | 0,14340  | 0,25000  | 0,43219 | 94,8   |
| Mn3  | 4c  | 0,00000 | 0,14340  | 0,25000  | 0,43219 | 5,2    |
| Mg4  | 4c  | 0,00000 | 0,20490  | 0,75000  | 0,45219 | 75,6   |
| Ca4  | 4c  | 0,00000 | 0,20490  | 0,75000  | 0,45219 | 1,3    |
| Na4  | 4c  | 0,00000 | 0,20490  | 0,75000  | 0,45219 | 23,2   |
| Si1  | 8e  | 0,20260 | 0,02820  | 0,58600  | 0,52595 | 100    |
| Si2  | 8e  | 0,19730 | 0,14090  | 0,57600  | 0,52595 | 100    |
| Si3  | 8e  | 0,20420 | 0,19490  | 0,07000  | 0,52595 | 100    |
| O1   | 8e  | 0,08240 | 0,02760  | 0,58500  | 0,18171 | 100    |
| O2   | 8e  | 0,08050 | 0,08540  | 0,08100  | 0,18171 | 100    |
| O3   | 8e  | 0,07620 | 0,14310  | 0,59700  | 0,18171 | 100    |
| O4   | 8e  | 0,08470 | 0,19710  | 0,07700  | 0,18171 | 100    |
| O5   | 8e  | 0,24800 | 0,00400  | 0,32400  | 0,18171 | 100    |
| O6   | 8e  | 0,24510 | 0,08490  | 0,57900  | 0,18171 | 100    |
| O7   | 8e  | 0,24300 | 0,17080  | 0,33400  | 0,18171 | 100    |
| O8   | 8e  | 0,24900 | 0,17360  | 0,80200  | 0,18171 | 100    |
| O9   | 4d  | 0,25000 | 0,25000  | 0,08900  | 0,18171 | 100    |
| O10  | 8e  | 0,08800 | 0,25960  | 0,59400  | 0,18171 | 100    |
| O11  | 8e  | 0,56200 | -0,09000 | -0,01200 | 0,28171 | 91     |
| O12  | 4c  | 0,50000 | 0,18000  | 0,25000  | 0,18171 | 100    |
| O13  | 4c  | 0,50000 | 0,02300  | 0,25000  | 0,38171 | 43     |
| O14  | 8e  | 0,43900 | 0,15700  | 0,74000  | 0,28171 | 33     |

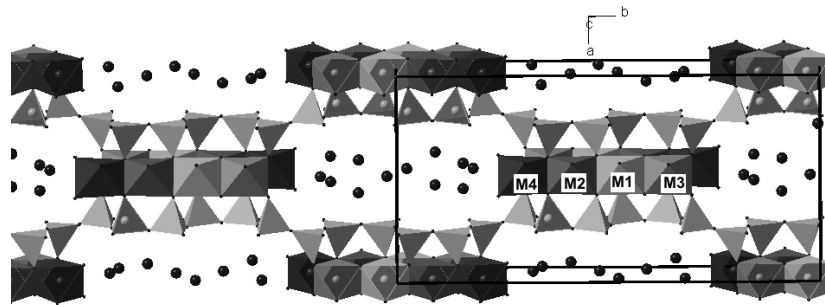


Рис. 6. Поліетрична модель та проекція елементарної комірки структури сепіоліту

Завалівського графітового родовища.

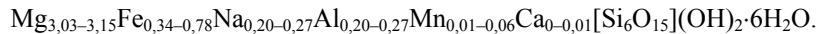
Октаедричні позиції: M1 –  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ; M2 і M3 –  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ; M4 –  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^{+}$ ; тетраедричні позиції:  $Si^{4+}$ .

Агрегати сепіоліту в процесі формування кородують катаклазований кальцит і врос-тають у порожнини, облямовуючи зерна кварцу та графіту. Сепіоліт волокнистої будови, волокна розташовані паралельно до зальбандів жил, а отже, ріст відбувався за умов від-



криття тріщин у динамічній обстановці відновлення активності розломної зони на завершальних етапах формування графітового зруденіння.

Завдяки рентгеноспектральному електронно-мікрозондовому аналізу виявлено, що сепіоліт підвищеної залізистості, його загальна формула така:



За даними термічного аналізу, загальна кількість води, що міститься в сепіоліті, становить 15,5 %, з яких у діапазоні 50–200 °С відбувається втрата адсорбційної води (близько 8 %), за 300–400 °С – дегідратація із втратою 2,4 % води з утворенням дегідратованої форми, а в діапазоні 710–770 °С – втрата структурної води (2,9 %). Природу втрати 2,2 % води, що залишилася, не з'ясовано, оскільки ця втрата частково стосується адсорбційної, частково – кристалізаційної води.

Кристалічну структуру сепіоліту Завалівського графітового родовища можна трактувати як закономірне розміщення пакетів, складених двома октаедричними та двома тетраедричними шарами, зміщеними один щодо одного на  $\frac{1}{2}b$ . Унаслідок такого зміщення формується каналний субмотив, де в каналах структури міститься 12 молекул кристалізаційної води. Розрахована модель структури сепіоліту така: симетрія орторомбічна; просторова група – *Rncn*; символ Пірсона – *oP140*;  $a$  (Å) = 13,4088(2);  $b$  (Å) = 27,0358(1);  $c$  (Å) = 5,2763(1);  $V$  (Å<sup>3</sup>) = 1912,7(6); вміст фаз у взірці – 100,00 %;  $R_f$  = 6,67;  $R_{wp}$  = 11,7.

Унаслідок порівняння даних, отриманих під час розрахунку структури взрців сепіоліту Завалля, з описаними в літературі взірцями сепіоліту з Валлекас-Вікальваро (Іспанія) та Ампандрандава (Мадагаскар) [5, 8] не виявлено відмінностей у параметрах кристалічної структури сепіоліту; структури практично ідентичні.

1. Грим Р. Е. Минералогия глин / Р. Е. Грим. – М., 1956.
2. Минералы. Справочник. Т. 4, вып. 2. [Слоистые силикаты (сметтиты, хлориты, смешаннослойные)] / [Под ред. Ф. В. Чухрова, Н. Н. Смольянинова]. – М. : Наука, 1992. – С. 350–376.
3. Термический анализ минералов и горных пород / [В. П. Иванова, Б. К. Касатов и др.]. – Л. : Недра, 1974.
4. Ушакова Е. Н. Минералогия и петрография метаморфических пород сел Хошеват и Завалье на Побужье : Дисс. ... канд. геол.-мин. наук / Е. Н. Ушакова. – Львов, 1960.
5. Post J. E. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behaviour of sepiolite / J. E. Post, D. L. Bish, P. J. Heaney // Amer. Mineralogist. – 2007. – N 92. – P. 91–97.
6. Preisinger A. X-ray study of the structure of sepiolite / A. Preisinger // Clays and Clay Minerals. – 1959. – Vol. 6, N 1. – P. 61–67.
7. Rodriguez-Carvajal J. Fullprof Suite, LLB Sacley and LCSIM Rennes / J. Rodriguez-Carvajal. – France, 2003.
8. Santaren J. Structural fluorine in sepiolite / J. Santaren // Clays and Clay Minerals. – 1990. – Vol. 38, N 1. – P. 61–67.
9. Stoe WinXPOW, version 2.21, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2007.
10. <http://webmineral.com/data/Sepiolite.shtml>.

## HYDROTHERMAL SEPIOLITE FROM CARBONATE FORMATION OF ZAVALLYA GRAPHITE DEPOSIT

**B. Manchur, L. Skakun, O. Azarska**

*Ivan Franko National University of Lviv  
Hrushevskyi St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The position, chemical composition and structure of hydrothermal sepiolite from carbonate formation of Zavallya graphite deposit are considered. Sepiolite has been discovered in the central part of the carrier in the contact zone of garnet-graphite-biotite gneisses and marbles or calciphyres, and also in small calcite-quartz veins in calciphyres crushing zone. The chemical composition have been investigated, and the formula of sepiolite have been calculated. The water quantity in the sepiolite has been calculated on the basis of thermal analysis. Crystal structure of sepiolite have been determined by X-ray phase analysis: orthorhombic symmetry; *Pncn* space group; Pirson's symbol – *oP140*;  $a$  (Å) = 13,4088(2);  $b$  (Å) = 27,0358(1);  $c$  (Å) = 5,2763(1);  $V$  (Å<sup>3</sup>) = 1912,7(6); weight frac. – 100,00 %;  $R_f$  = 6,67;  $R_{wp}$  = 11,7.

*Key words:* sepiolite, hydrothermal veins, crystal structure, Zavallya deposit.

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СЕПИОЛИТ ИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ЗАВАЛЬЕВСКОГО ГРАФИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Б. Манчур, Л. Скакун, О. Азарская**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
79005 г. Львов, ул. Грушевского, 4  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Описано позицию, химический состав и структуру гидротермального сепиолита из Завальевского месторождения графита (Кировоградская обл.). Сепиолит обнаружен в центральной части карьера на контакте гранат-графит-биотитовых гнейсов и мраморов или кальцифиров, а также в небольших кальцит-кварцевых прожилках в зоне дробления кальцифиров. Исследован химический состав минерала и рассчитано его формулу. Количество воды в составе сепиолита рассчитано по данным термического анализа. Кристаллическую структуру сепиолита уточняли по массиву экспериментальных интенсивностей и углов отражения: симметрия орторомбическая; пространственная группа *Pncn*; символ Пирсона – *oP140*;  $a$  (Å) = 13,4088(2);  $b$  (Å) = 27,0358(1);  $c$  (Å) = 5,2763(1);  $V$  (Å<sup>3</sup>) = 1912,7(6); содержание фаз в образце – 100,00 %;  $R_f$  = 6,67;  $R_{wp}$  = 11,7.

*Ключевые слова:* сепиолит, гидротермальные жилы, кристаллическая структура, Завальевское месторождение.

Стаття надійшла до редколегії 24.04.2012

Прийнята до друку 29.05.2012