

УДК 549.548. 521

**В.М. Квасниця<sup>1</sup>, Є.В. Науменко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34  
E-mail: vmkvas@hotmail.com

<sup>2</sup> Національний науково-природничий музей НАН України  
01601, м. Київ, Україна, вул. Богдана Хмельницького, 15

## КРИСТАЛОМОРФОЛОГІЯ ГРАУТИТУ ( $\alpha$ -MnOОН) ІЗ ЗАВАЛЛІВСЬКОГО РОДОВИЩА ГРАФІТУ (УКРАЇНСЬКИЙ ШИТ)

Вивчено морфологію кристалів і агрегатів граутиту із брекчієво-тріщинуватих зон Заваллівського родовища графіту. Розмір найбільших кристалів досягає 0,5–0,6 см, а агрегатів — декількох сантиметрів. На кристалах граутиту гоніометрично виявлено сім простих форм: ромбічні призми — {110}, {021}, {120} і {130}, пінакоїди — {010} і {100}, ромбічну дипіраміду {111}, з них форми {120}, {130} і {100} є другорядними. Виділено шість морфологічних типів кристалів граутиту з різним набором простих форм та розвитком їх граней і декілька типів агрегатів кристалів. Лінзоподібні кристали граутиту є найбільш поширеними, вони переважно й складають його зростки і кулькоподібні агрегати. Трапляються видовжено- і голчато-призматичні по осі [001] мікрокристали граутиту розміром до 0,3 мм, призматичний габітус яких визначає добре розвинена призма {110}. Виразні скульптури росту характерні для граней ромбічної дипіраміди {111} і ромбічної призми {021}. Поліцентричний ріст на гранях цих форм і утворення різних зростків і агрегатів є свідченням пересичення манганом середовища кристалізації та швидкого росту кристалів граутиту. Діагностика граутиту підтверджена рентгенометричними і мікрозондовими дослідженнями. На дифрактограмах різних кристалів граутиту проявлені його характеристичні рефлекси. Граутит містить незначні домішки Mo, Si, Al, P, Zn, Sc, As і Ba. Найчастіші супутні мінерали граутиту: кварц, селадоніт, романешит, барит і кальцит.

*Ключові слова:* граутит, кристаломорфологія, Заваллівське родовище графіту, Український щит.

**Вступ.** Рідкісний мінерал мангану — граутит ( $\alpha$ -MnOОН) відомий з 1942 року [6]. Мінерал був знайдений у звітрілих манган-залізних рудах штату Міннесота, у районі хребта Куюна (*Cuyuna range*), США. Перша публікація про граутит була зроблена Дж. Грунером у 1947 р. [6], хоча як новий мінерал мангану він був діагностований раніше — у 1945 р. і був названий на честь петролога Ф.Ф. Граута (F.F. Grout) — професора університету в Міннесоті, США. Нині в світі відомо близько двох десятків місцезнаходжень граутиту (див. [www.mindat.org](http://www.mindat.org))\*. Найчастіше це мінерал поверхневих процесів, властивий низькотемпературним гідротермальним проявам. Як правило, граутит асоціює з

іншими мінералами мангану (часто з манганітом), кварцом, баритом, кальцитом, гетитом, гематитом та іншими низькотемпературними мінералами.

В Україні граутит описано львівськими мінералогами у 2003 р. [3] у брекчієво-тріщинуватих зонах Заваллівського графітового родовища. В асоціації з граутитом виявлено кварц, селадоніт, романешит, барит, кальцит, пірит. Дослідники [3] вважають, що утворення граутиту в цих зонах є результатом гідротермальної діяльності, а романешит віднесено до прекурсору граутиту.

Відомості про кристаломорфологію граутиту, у тому числі із Заваллівського родовища графіту, дуже обмежені. Переважно вони висвітлюють лише дані про загальний вигляд кристалів чи агрегатів мінералу. Тільки у статті Дж. Грунера [6] наведено результати гоніоме-

\* Проект Інституту Хадсона (Hadson) мінералогії, США.

тричних досліджень граутиту з Міннесоти і зображені два його багатогранники з індексацією граней. До наших досліджень заваллівського граутиту, мабуть, саме Дж. Грунеру належало єдине гоніометричне вивчення безпосередньо кристалів граутиту. Результати гоніометрії декількох кристалів рамделіту як псевдоморфоз по кристалах граутиту опубліковано у [5]. Інші публікації стосовно гоніометрії граутиту нам невідомі.

У 2011—2015 рр. одним із авторів цієї публікації (Є.В. Науменком) на Заваллівському графітовому родовищі було відібрано зразки граутиту з майже ідеально ограненими кристалами. Вивчення кристаломорфології заваллівського граутиту стало **метою** наших досліджень.

**Геологічна ситуація.** Заваллівське родовище графіту знаходиться в Голованівській шовній зоні Українського щита серед потужної товщі метаморфічних порід бузької серії неоархею. Вона складена різними гнейсами, мігматитами, кальцифірами, мармурами, кварцитами, гранатовими гранулітами та іншими породами. Ступінь метаморфізму порід перехідний між гранулітовою і амфіболітовою фаціями. Графітові руди розвинуті на контакті карбонатних порід і гнейсів. Ця контактна зона має складну будову через різні тектонічні порушення і брекчіювання порід. Для неї характерний інтенсивний розвиток різних накладених гідротермальних-метасоматичних процесів і утворення потужної кори звітрювання. Якраз у цій зоні розвинута різна мінералізація мангану. Граутит трапляється в тріщинах і порожнинах брекчіюваних порід — скарнованого кальцифіру серед кристалічних сланців і гнейсів, найчастіше в місцях розвитку селадоніт-кварцової мінералізації, в тісній асоціації з кварцом, селадонітом, романешитом і баритом. Рідше граутит трапляється в парагенетичній асоціації з кальцитом. Граутит там представлений макро- і мікрокристалами, останні росли одночасно з кальцитом або наростають на його кристали.

**Зразки і методи досліджень.** Зразки граутиту представлені шітками із різновеликих кристалів та їх зростків і агрегатів. Кристали чорні, непрозорі. Розмір найбільших кристалів не перевищує 0,5—0,6 см, а мікрокристалів не більше 0,3 мм. Трапляються кулькоподібні агрегати граутиту, розмір яких досягає декількох сантиметрів.

Вивчено морфологію кристалів, їх зростків і агрегатів граутиту, його хімічний склад та

рентгенометричні параметри. Було використано методи гоніометрії, растрової електронної мікроскопії, електронно-зондового мікроаналізу і рентгенівської дифракції. Усі дослідження виконано в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. Кристали граутиту було заміряно на гоніометрі ГД-1. РЕМ дослідження граутиту проведено на растровому електронному мікроскопі *JSM-6700F* (*JEOL*, Японія), обладнаному енергодисперсійною системою для рентгеноспектрального мікроаналізу *JED-2300* (*JEOL*, Японія). РЕМ-зображення отримано за прискорювальної напруги 20 кВ, струму зонда  $6 \cdot 10^{-10}$  А, діаметр зонда — 1—2 мкм. Визначення хімічного складу граутиту проведено на рентгенівському мікроаналізаторі *JXA-733* (*JEOL*, Японія) (аналітик С.І. Курило) за прискорювальної напруги 20 кВ, струму зонда  $2 \cdot 10^{-8}$  А, діаметр зонда — 1—3 мкм. Під час дослідження хімічного складу мінералів використано різні стандарти (манганіт, інші мінерали, чисті метали і синтетичні сполуки). Внесення поправок у результати вимірів та розрахунок концентрацій елементів здійснено за методом *ZAF*-корекції. Рентгенометричні дослідження граутиту проведено на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М з використанням фільтрованого  $\text{Cu}_{K\alpha}$  випромінювання (аналітик О.Є. Гречановська). Результати діагностики порівняно з еталонними зразками банку даних *PCPDFWIN* (*PDF-2*) Міжнародного центру з дифракційних даних (*ICDD*) 2003 р.

**Результати досліджень граутиту.** *Морфологія кристалів.* На багатогранниках заваллівського граутиту нами гоніометрично виявлені такі прості форми: ромбічні призми — {110}, {021}, {120} і {130}, пінакоїди — {010} і {100} та ромбічну дипіраміду {111}. Такі грані форм вертикального поясу як {120}, {130} і {100} у вигляді вузьких смужок є другорядними — слабо розвиненими і неповногранними. Тільки іноді окремі грані форм {120} і {130} є великими. Загалом грані форм {120}, {130} і {100} майже не впливають на габітус кристалів граутиту. Ступінь розвитку граней форм {110}, {010}, {111} і {021} та їх комбінації дають змогу виділити шість морфологічних типів кристалів заваллівського граутиту, зображених на рис. 1, 2 і 3: тип 1 (рис. 1, *a*; 2, *a*) — дипірамідально-призматичний з набором форм {110}, {010}, {111} і {021}; тип 2 (рис. 1, *b*, рис. 2, *b*, *c*) — дипірамідально-призматичний, дещо видовжений по

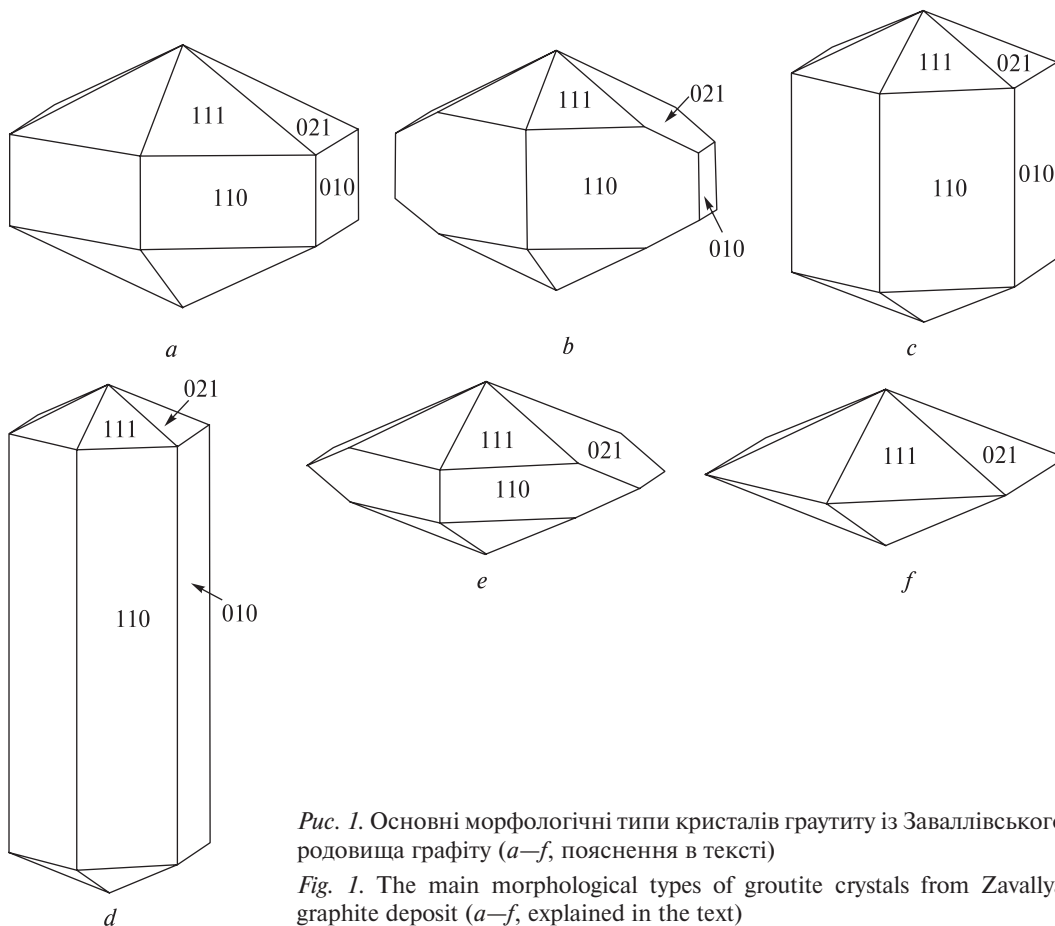


Рис. 1. Основні морфологічні типи кристалів граутиту із Заваллівського родовища графіту (a–f, пояснення в тексті)

Fig. 1. The main morphological types of groudite crystals from Zavallya graphite deposit (a–f, explained in the text)

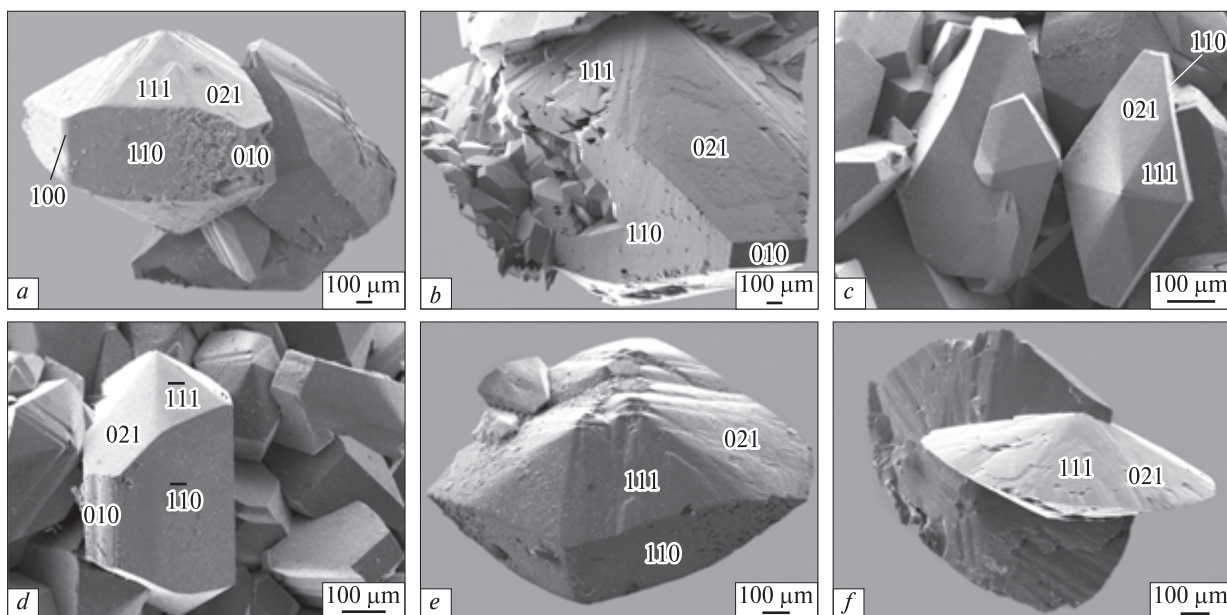


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні знімки кристалів граутиту із Заваллівського родовища графіту (a–f, пояснення в тексті)

Fig. 2. The electron microscope images of groudite crystals from Zavallya graphite deposit (a–f, explained in the text)

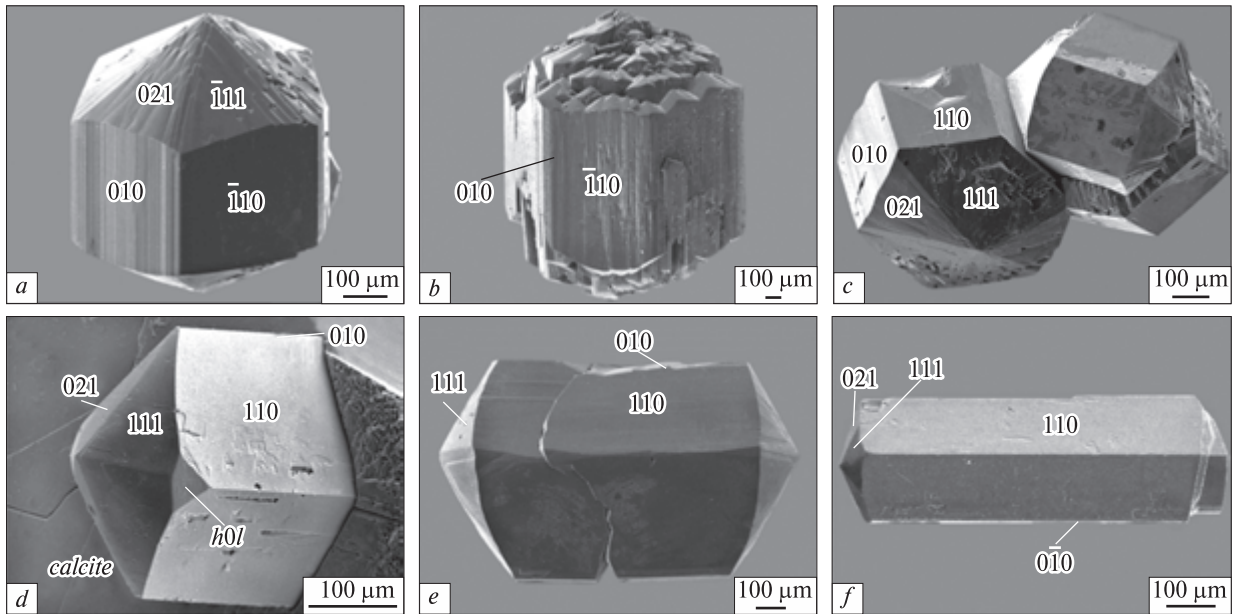


Рис. 3. Електронно-мікроскопічні знімки мікро- і макрокристалів граутиту із Заваллівського родовища графіту в асоціації з кальцитом (a–f, пояснення в тексті)

Fig. 3. The electron microscope images of groutite micro- and macrocrystals from Zavallya graphite deposit in association with calcite (a–f, explained in the text)

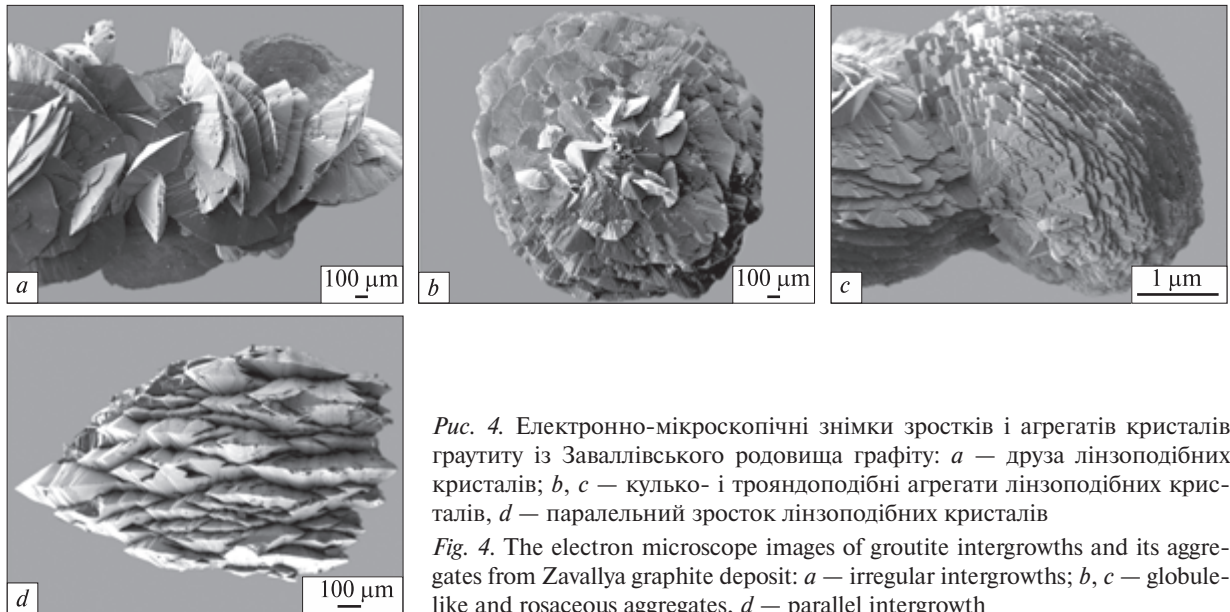


Рис. 4. Електронно-мікроскопічні знімки зростків і агрегатів кристалів граутиту із Заваллівського родовища графіту: a — друзи лінзоподібних кристалів; b, c — кулько- і трояндоподібні агрегати лінзоподібних кристалів, d — паралельний зросток лінзоподібних кристалів

Fig. 4. The electron microscope images of groutite intergrowths and its aggregates from Zavallya graphite deposit: a — irregular intergrowths; b, c — globule-like and rosette-like aggregates, d — parallel intergrowth

[010] з таким самим набором форм {110}, {010}, {111} і {021}, але з домінуванням призм {110} і {021}; тип 3 (рис. 1, c; 2, d; 3, a–c) — короткопризматичний, з набором форм {110}, {010}, {111}, {021} і з домінуванням призми {110}; тип 4 (рис. 1, d; 3, d–f) — видовжено-призматичний з набором форм {110}, {010}, {111}, {021} і домінуванням призми {110}; тип 5 (рис. 1, e; 2, e) — дипірамідально-призматичний, лінзо-

подібний з набором форм {110}, {111} і {021}; тип 6 (рис. 1, f; 2, f) — дипірамідально-призматичний, лінзоподібний з набором форм {111} і {021}. Перші чотири типи мають різний ступінь розвитку граней основних простих форм, а у двох останніх відсутні грані певних форм. Найменш поширені стовпчасті короткопризматичні кристали, показані на рис. 1, c, 2, d і 3, a–c. Проте між всіма виділеними морфологіч-



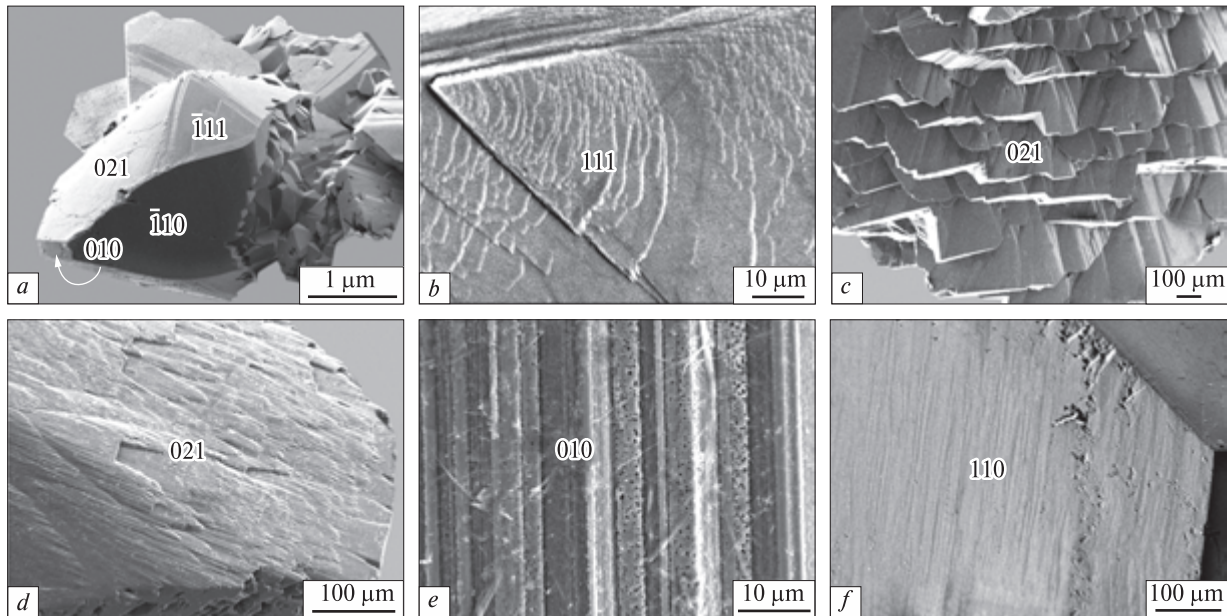


Рис. 5. Скульптури росту на гранях кристалів граутиту із Заваллівського родовища графіту: *a, b* — на гранях ромбічної дипіраміди  $\{111\}$ ; *c, d* — на гранях ромбічної призми  $\{021\}$ , *e* — на гранях пінакоїда  $\{010\}$ , *f* — на гранях ромбічної призми  $\{110\}$

Fig. 5. The growth sculptures on the faces of groutite crystals from Zavallya graphite deposit: *a, b* — on the faces of rhombic dipyramid  $\{111\}$ ; *c, d* — on the faces of rhombic prism  $\{021\}$ , *e* — on the faces of pinacoid  $\{010\}$ , *f* — on the faces of rhombic prism  $\{110\}$

ними типами кристалів граутиту трапляються так звані перехідні форми багатогранників з різним розвитком граней вище названих форм.

Дещо специфічну габітусну морфологію мають мікро- і макрокристали граутиту в асоціації з кальцитом. Макрокристали граутиту представлені стовпчастими короткопризматичними багатогранниками морфологічного типу 3 (рис. 1, *c*; 3, *a–c*), часто ізометрично розвинутими в площині  $(001)$ . Мікрোকристали граутиту розміром до 0,3 мм є видовженими по осі  $[001]$ , їхній призматичний габітус визначає добре розвинена призма  $\{110\}$  — морфологічний тип 4. Обриси мікрোকристалів граутиту — від видовжено- до голчато-призматичних (рис. 1, *d*, рис. 3, *d–f*). В асоціації з кальцитом граутит не утворює значних скупчень кристалів, особливо це стосується його мікрোকристалів — вони переважно поодинокі розсіяні на кристалах кальциту чи утворюють у ньому включення.

**Морфологія зростків і агрегатів.** Розрізняються різні незакономірні зростки із декількох чи багатьох кристалів граутиту, його кулькоподібні агрегати і сфероліти (рис. 4). Кулькоподібні агрегати мають різну будову і домінують, сфероліти трапляються рідше. У сферолітах і щітках граутиту чітко проявлена радіально-

промениста будова, при цьому його променеві індивіди орієнтовані закономірно по осі  $[010]$  відносно поверхні агрегату. Майже всі зростки і агрегати граутиту та його сфероліти складені лінзоподібними кристалами морфологічних типів 5 і 6, частіше типу 6. Кулькоподібні агрегати сформовані як паралельним нашаруванням кристалів, так і скупченням кристалів без певного орієнтування. Часто трапляються концентричні трояндоподібні агрегати граутиту. Також поширені щітки граутиту, складені із кристалів морфологічних типів 1, 2 і 5.

**Топографія граней.** На поверхні граней кристалів граутиту часто розвинуті різні скульптури (рис. 5). Грані дипіраміди  $\{111\}$  як правило вкриті наростами поліцентрично розташованих рівносторонніх трикутників, грані призми  $\{021\}$  — наростами рівнобедрених трикутників, грані призми  $\{110\}$  орнаментовані ледь помітною тонкою вертикальною штриховкою, а грані пінакоїда  $\{010\}$  — добре вираженою вертикальною штриховкою. Поверхня граней призми  $\{021\}$  також часто дещо округла. Такі характерні скульптури граней різних форм дають змогу легко діагностувати прості форми кристалів мінералу. На гранях форм  $\{111\}$  і  $\{021\}$  проявлено також тонке на-

шарування паралельно площинам (111) і (021) відповідно.

**Рентгенометрична характеристика граутиту.** Результати рентгенометричного аналізу зростків кристалів морфологічного типу 2 і кулькоподібних зростків, складених кристалами морфологічного типу 6, свідчать, що вони представлені граутитом. На дифрактограмах проявлені характеристичні рефлекси цього мінералу ( $\text{\AA}$ , в дужках інтенсивність ліній): тип 2 — 5,3402 (15,73), 4,1907 (35,03), 3,4596 (3,99), 2,8053 (16,01), 2,6710 (100,00), 2,5321 (2,45), 2,3708 (4,08), 2,3037 (8,25), 1,9352 (3,40), 1,7793 (8,32), 1,7338 (2,13), 1,6937 (2,77), 1,6053 (2,38), 1,5133 (1,16), 1,4619 (1,43), 1,4467 (2,27); тип 6 — 5,3084 (15,88), 4,181 (22,62), 3,4596 (3,72), 2,8010 (14,43), 2,6633 (100,00), 2,5252 (2,27), 2,3678 (3,46), 2,3009 (6,41), 2,2703 (2,43), 2,2246 (1,71), 1,9391 (2,56), 1,7776 (8,99), 1,7322 (2,37), 1,6937 (2,06), 1,6040 (3,54), 1,5111 (1,14), 1,4457 (2,30). На дифрактограмі зразка із кристалів морфологічного типу 6 також зафіксована слабка лінія манганіту — 3,4012  $\text{\AA}$  (3,83). Але, за даними [3] на дифрактограмах заваллівського граутиту лінії манганіту є звичайними: приблизний вміст цього мінералу оцінено від перших відсотків до 15–25 %, його віднесено до часткових параморфоз по граутиту.

**Хімічні особливості граутиту.** Мікросондний аналіз кристала граутиту морфологічного типу 2 свідчить, що він містить (% у дужках середній вміст): Mn — 57,44–61,34 (58,62), Mo — 0,00–0,72 (0,42), Si — 0,30–0,41 (0,37), Al — 0,28–0,36 (0,32), P — 0,00–0,32 (0,21), Zn — 0,00–0,12 (0,07), Sc — 0,04–0,11 (0,07), As — 0,00–0,11 (0,03) і Ba — 0,00–0,08 (0,02).

**Обговорення результатів досліджень.** Раніше виявлені прості форми на кристалах граутиту такі [2, 6]: ромбічні призми {110}, {120}, {130} і {021}, пінакоїди {010} і {100}, ромбічні дипіраміди {111} і {134}. За винятком пінакоїда {100}, всі ці прості форми виявлені Дж. Грунером на кристалах граутиту із Міннесоти [6]. Дж. Грунер, опублікувавши два зображення кристалів, відзначив, що дипіраміда {134} зустрінуто двічі, а призма {130} є можливою. Призма {120} має незначний розвиток. Майже такий набір простих форм властивий кристалам заваллівського граутиту, тільки грані дипіраміди {134} нами не виявлені. Обриси кристалів граутиту із Завалля (морфологічні типи 5, 6) і Міннесоти [6] подібні — це лінзоподібні багатогранники. Трохи інший набір форм на кристалах рам-

деліту як псевдоморфоз по кристалах граутиту [5]: ромбічні призми {110}, {120}, {130}, {011} і {021}, пінакоїди {010}, {100} і {001}, ромбічна дипіраміда {241}. На цих кристалах головною формою є призма {110}.

Аналіз знімків кристалів граутиту із різних його рудопроявів у світі, представлених на вказаній вище веб-сторінці і опису кристалів граутиту в деяких публікаціях [4–9], дає підстави виділити декілька його поширених контрастних типів обрисів: лінзоподібні кристали і кристали від короткостовпчастих до голчастих. Припускаємо, що всім голчастим кристалам граутиту, зображеним на вказаній веб-сторінці, як і для гоніометрично вивчених нами призматично-голчастих кристалів заваллівського граутиту і кристалів граутиту взагалі, властивий майже однаковий типовий набір найхарактерніших названих вище простих форм. На призматично-голчастих кристалах граутиту виразно домінують грані форм вертикального поясу {110} і {010}, насамперед, призми {110}. Таким чином, аналіз морфології кристалів граутиту взагалі показує, що вона є одноманітною для кристалів цього мінералу з багатьох рудопроявів світу.

Граутит є ізоструктурним з діаспором і гетитом, проте кристали цих мінералів морфологічно дещо відрізняються як за набором простих форм, так і за обрисами та габітусами. Причиною цього можуть бути тонкі структурні особливості мінералів. Згідно з даними І. Костова [1], діаспор характеризується структурою планарною щодо осі  $b$  і водночас аксіальною вздовж осі  $c$ . Для діаспору відношення значень параметрів елементарної комірки  $2b/(a+c)$  становить 2,59, відношення  $2c/(a+b) = 0,41$ . Ці відношення трохи інші для гетиту і граутиту: гетит — відношення  $2b/(a+c) = 2,61$ ;  $2c/(a+b) = 0,42$ , граутит —  $2b/(a+c) = 2,88$ ;  $2c/(a+b) = 0,38$ . Збільшення розміру елементарної комірки вздовж осі  $b$  у структурі гетиту і граутиту (діаспор — 9,40  $\text{\AA}$ , гетит — 10,02  $\text{\AA}$  і граутит — 10,76  $\text{\AA}$ ) зумовлено більшими радіусами іонів заліза і мангану порівняно з алюмінієм,  $\text{\AA}$ :  $\text{Al}^{+3} = 0,57$ ,  $\text{Fe}^{+3} = 0,67$  і  $\text{Mn}^{+3} = 0,70$ . Це якраз і може бути причиною відсутності ряду форм і, відповідно, габітусів на кристалах гетиту і особливо граутиту. Планарний мотив у структурах цих мінералів переважає, звідси і досконала спайність по (010). Тенденція морфологічного розвитку для діаспору і гетиту є перехідною від таблитчастих і пластинчастих

кристалів по (010) до кристалів, видовжених по осі  $c$ , і голчастих кристалів. Діаспор і гетит демонструють трохи іншу і різноманітнішу морфологію (див., наприклад, Атлас кристалічних форм В. Гольдшміда), ніж граутит. Морфологія кристалів граутиту є простішою, лише його призматично-голчасті кристали найбільш нагадують кристали діаспору і гетиту. Хоча серед останніх трапляються кристали, подібні до багатогранників граутиту морфологічних типів 1, 2.

**Висновки.** Граутит із Заваллівського родовища графіту утворює досконалі кристали, яким властивий такий набір простих форм: ромбічні призми — {110}, {021}, {120} і {130}, пінакоїди — {010} і {100} та ромбічна дипіраміда {111}. Грані форм вертикального поясу {120}, {130} і {100} у вигляді вузьких смужок є другорядними і не впливають на габітус кристалів. Кристали зростків і агрегатів граутиту також ограничені різно розвиненими гранями форм {110}, {021}, {010} і {111}. Численні різноманітні зростки і агрегати кристалів заваллівського граутиту, поліцентричний ріст на гранях {021} і {111} є ознакою як пересичення мінералоутворювального середовища манганом, так і показником їх швидкої кристалізації. Такі умови росту ста-

ли, мабуть, причиною досить простого обмеження кристалів граутиту. Внаслідок швидкої кристалізації його багатогранники ростуть переважно гранями форм {111} і {021}, саме такими багатогранниками й складена більшість зростків і агрегатів кристалів заваллівського. Призматичні кристали граутиту з габітусною формою {110} росли, мабуть, повільніше.

Морфологія кристалів граутиту є біднішою, ніж морфологія кристалів ізоструктурних йому діаспору і гетиту. Можлива причина такого явища — різні розміри радіусів іонів алюмінію, заліза і мангану, що відчутно впливає на розмір параметра  $b$  елементарної комірки у структурі мінералів. Подібність морфології кристалів граутиту з багатьох рудопроявів світу свідчить про дуже вузький фізико-хімічний інтервал кристалізації мінералу. Мабуть, саме це є основною причиною одноманітної і простої морфології кристалів граутиту.

*Автори вдячні І.В. Гурненку за допомогу в проведенні електронно-мікроскопічних досліджень, О.Є. Гречановській за рентгенометричні дані, С.І. Курило за мікрозондовий аналіз, І.В. Квасниці за креслення кристалів і В.Т. Скобіну за допомогу у підготовці фотографій.*

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Костов И. Минералогия. — М. : Мир, 1971. — 584 с.
2. Минералы. Справ. / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бонштедт-Куплетской. — М. : Наука, 1967. — Т. 2, вып. III. — 676 с.
3. Скакун Л., Манчур Б., Мартишин А. Граутит із Заваллівського графітового родовища (перша знахідка в Україні) // Мінерал. зб. — 2003. — № 53, вип. 1–2. — С. 49–58.
4. Шпанов Е.П. Гроутит из флюоритового месторождения Солнечное (Центральный Казахстан) // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1970. — Ч. 99, вып. 6. — С. 749–751.
5. Fleischer M., Richmond W.E., Evans H.T. Studies of the Manganese oxides. V. Ramsdellite,  $MnO_2$ , an orthorhombic dimorph of Pyrolusite // Amer. Miner. — 1962. — 47, No 1–2. — P. 47–58.
6. Gruner J.W. Groutite,  $HMnO_2$ , a new mineral of the Diaspore-Goethite group // Amer. Miner. — 1947. — 32, No 11–12. — P. 654–659.
7. Klein C., Frondel C. Antimonian groutite // Amer. Miner. — 1967. — 52, No 5–6. — P. 858–860.
8. Majmundar H.H. Ramsdellite and groutite from Nova Scotia // Canad. Miner. — 1969. — 9. — P. 718–720.
9. Segeler C.G. Notes on a second occurrence of groutite // Amer. Miner. — 1959. — 44, No 7–8. — P. 877–878.

Надійшла 20.10.2016

#### REFERENCES

1. Kostov, I. (1971), *Mineralogy*, Mir, Moscow, RU, 584 p.
2. Chukhrov, F.V. and Bonshtedt-Kupletskaya, E.M. (ed.) (1967), *Mineralogy*, Sprav., Nauka, Moscow, RU, Vol. 2, Vyp. III, 676 p.
3. Skakun, L., Manchur, B. and Martyshyn, A. (2003), *Mineral. zb.*, No 53, Vyp. 1-2, Lviv, UA, pp. 49-58.
4. Shpanov, E.P. (1970), *Zap. Vsesoyuz. mineral. ob-va*, Vol. 99, No 6, Leningrad, RU, pp. 749-751.
5. Fleischer, M., Richmond, W.E. and Evans, H.T. (1962), *Amer. Miner.*, Vol. 47, No 1-2, pp. 47-58.
6. Gruner, J.W. (1947), *Amer. Miner.*, Vol. 32, No 11-12, pp. 654-659.
7. Klein, C. and Frondel, C. (1967), *Amer. Miner.*, Vol. 52, No 5-6, pp. 858-860.
8. Majmundar, H.H. (1969), *Canad. Miner.*, Vol. 9, pp. 718-720.
9. Segeler, C.G. (1959), *Amer. Miner.*, Vol. 44, No 7-8, pp. 877-878.

Received 20.10.2016

*В.Н. Квасниця*<sup>1</sup>, *Е.В. Науменко*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. Н.П. Семененко НАН України  
03680, г. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладина, 34  
E-mail: vmkvas@hotmail.com

<sup>2</sup> Національний науково-природознавчий музей НАН України  
01601, г. Київ, Україна, ул. Богдана Хмельницького, 15

#### КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЯ ГРОУТИТА ( $\alpha$ -MnOOH) ИЗ ЗАВАЛЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРАФИТА (УКРАИНСКИЙ ШИТ)

Изучена морфология кристаллов и агрегатов грутита из брекчиево-трещиноватых зон Завальевского месторождения графита. Размер самых крупных кристаллов достигает 0,5–0,6 см, агрегатов — нескольких сантиметров. На кристаллах грутита гониометрически обнаружены семь простых форм: ромбические призмы {110}, {021}, {120} и {130}, пинакоиды {010} и {100}, и ромбическая дипирамида {111}, из них формы {120}, {130} и {100} являются второстепенными. Выделены шесть морфологических типов кристаллов грутита с различным набором простых форм и развитием их граней и несколько типов агрегатов кристаллов. Линзовидные кристаллы грутита наиболее распространены, они в основном и составляют его сростки и комкообразные агрегаты. Встречаются удлиненно-игольчато-призматические по оси [001] микрокристаллы грутита размером до 0,3 мм, их призматический габитус определяет хорошо развитая призма {110}. Выразительные скульптуры роста характерны для граней ромбической дипирамиды {111} и ромбической призмы {021}. Полицентрический рост на гранях этих форм и образование различных сростков и агрегатов — свидетельство перенасыщения марганцем среды кристаллизации и быстрого роста кристаллов грутита. Диагностика грутита подтверждена рентгенометрическими и микронными исследованиями. На дифрактограммах кристаллов грутита проявлены его характеристические рефлексы. Грутит содержит незначительные примеси Mo, Si, Al, P, Zn, Sc, As и Ba. Он часто ассоциирует с кварцем, селадонитом, романешитом, баритом и кальцитом.

*Ключевые слова:* грутит, кристалломорфология, Завальевское месторождение графита, Украинский щит.

*V.M. Kvasnytsya*<sup>1</sup>, *E.V. Naumenko*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,  
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladin Av., Kyiv-142, Ukraine, 03680  
E-mail: vmkvas@hotmail.com

<sup>2</sup> National Museum of Natural History of the NAS of Ukraine  
15, Bohdan Khmelnytsky Str., Kyiv, Ukraine, 01601

#### CRYSTAL MORPHOLOGY OF GROUTITE ( $\alpha$ -MnOOH) FROM THE ZAVALLYA GRAPHITE DEPOSIT (THE UKRAINIAN SHIELD)

The morphology of crystals and aggregates of groutite from breccia-fractured zones of the Zavallya graphite deposit have been studied. Sizes of the largest crystals are up to 0.5–0.6 cm and its aggregates — several centimeters. In crystals of groutite with goniometer seven simple forms were found: rhombic prisms — {110}, {021}, {120} and {130}, pinacoids — {010} and {100}, rhombic dipyramid {111}. Such forms as {120}, {130} and {100} are secondary. There are six morphological types of groutite crystals with a different set of simple forms and the development of their faces, and several types of aggregates of crystals. Lens-shaped crystals of groutite are the most common ones, they make mainly its intergrowths and lumpy aggregates. There are elongated prismatic and needle-like prismatic groutite microcrystals along the [001] and up to 0.3 mm in size, their prismatic habitus determines the well-developed prism {110}. Expressive growth sculptures are characteristic of the faces of rhombic dipyramid {111} and rhombic prisms {021}. Polycentric growth on the faces of these forms and the formation of intergrowths and aggregates are the evidence of satiety of crystallization environment with manganese and of rapid growth of groutite crystals. Diagnosis of groutite is confirmed by X-ray diffraction and microprobe studies. The diffraction patterns of different groutite crystals are manifested by its characteristic reflexes. Groutite contains minor impurities Mo, Si, Al, P, Zn, Sc, As and Ba. It is often associated with quartz, seladonite, romaneshite, barite and calcite.

*Keywords:* groutite, crystal morphology, the Zavallya graphite deposit, Ukrainian Shield.