

УДК 553.497.1(477.8)

С.Я. Кріль,
С.І. Ціхонь, канд. геол. наук, доц.Львівський національний університет ім. Івана Франка,
м.Львів, Україна, e-mail: solia_kr@ukr.net; tsikhon_s@ukr.net

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ ФОРМУВАННЯ АРАГОНІТУ В ЖИЛАХ КРЕЙДОВИХ ВІДКЛАДІВ ПІВДЕННО-СХІДНОЇ ЧАСТИНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

S.Ya. Kril,
S.I. Tsikhon, Cand. Sci. (Geol.), Assoc. Prof.Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine,
e-mail: solia_kr@ukr.net; tsikhon_s@ukr.net

PHYSICAL-CHEMICAL CONDITIONS OF GENERATION OF ARAGONITE IN CRETACEOUS DEPOSITS IN THE SOUTHEAST UKRAINIAN CARPATHIANS

Мета. Встановити фізико-хімічні параметри мінералоутворювального середовища в якому відбувалось формування рідкісного для Українських Карпат жильного мінералу – арагоніту. З'ясувати генезис і геохімічні особливості карбонатної мінералізації в межах Квасівського рудопояву миш'яку (Рахівський район, Закарпаття) та зв'язок із гідротермальними процесами в регіоні.

Методика. Для визначення фізико-хімічних умов мінералоутворювального середовища використано комплекс термобарогеохімічних методів. Температуру флюїду визначали методом гомогенізації, агрегатний стан – методом фазометрії, склад та концентрацію – методом кріометрії. Метод ICP-MS застосовувався для визначення вмісту Sb, S, As, Fe, Mn, Sr, Ba та ін. у карбонатних мінералах.

Результати. Дослідження флюїдних включень свідчать про те, що кристалізація арагоніту відбувалась за участі слабомінералізованих низькотемпературних гідротермальних розчинів (90–130°C), збагачених Fe, Mn, Sr, Ba, S, As. Наявність численних твердих протогенетичних включень реальгару у кристалах арагоніту з радіально-променистих агрегатів вказує на одночасне формування цих мінералів. Імовірно, арагоніт сформувався з вуглекислих гідрокарбонатних або гідрокарбонатно-хлоридних розчинів на післярудному етапі формування прояву миш'яковистої мінералізації. Формування арагоніту в жилах у пісковиках крейдового віку пов'язане з рудною миш'яковистою мінералізацією Квасівського рудопояву та циркуляцією вуглекислих миш'яковистих сильно мінералізованих мінеральних вод родовища „Гірська Тиса“.

Наукова новизна. Уперше описано й досліджено геохімічні особливості та умови утворення арагоніту із жил у крейдових відкладах Поркулецького та Дуклянського покрявків у південно-східній частині Українських Карпат.

Практична значимість. Формування жил арагоніту у зв'язку з рудною мінералізацією дозволяє реконструювати умови низькотемпературного гідротермального мінералоутворення у крейдових відкладах Українських Карпат, імовірно, зумовленого активною магматичною діяльністю в Закарпатському прогині в пізньопліценовий-ранньочетвертинний час, та особливості формування унікального родовища миш'яковистих мінеральних вод „Гірська Тиса“.

Ключові слова: *арAGONIT, реальгар, миш'якове зруденіння, флюїдні включення, тверді включення, температура гомогенізації*

Постановка проблеми. Для флішових крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат притаманна жильна, головню карбонатна, мінералізація різного генезису. Численні дослідники Карпатського регіону пов'язують її утворення з різноманітними гідротермальними процесами, зокрема, з низькотемпературною ртутною, миш'яково-сурмяною мінералізаціями [1]. Цей тип зруденіння поширений у центральній смузі Українських Карпат і формує невеликі рудопояви (Чорноголова, Міжгір'я, Голятин, Сойми, Торунь, Петрос, Квасівський, Бистрицький та ін.), що контролюються субдовготніми поперечними розломами [2,3]. Із миш'яково-

сурмяним зруденінням просторово співпадають джерела мінеральних вод, що збагачені залізом, арсенікумом та іншими компонентами [4]. Так прояв миш'яковистої мінералізації Квасівський, що знаходиться у крейдових відкладах, просторово співпадає з родовищем лікувальних вуглекислих мінеральних вод „Гірська Тиса“ (с. Кваси, Рахівський район, Закарпаття). Геолого-структурна позиція та мінеральний склад цього прояву вагомо відрізняється від подібних рудопоявів, зокрема великою кількістю різноманітних карбонатних мінералів у складі жильних утворень, наприклад, арагоніту, особливості генезису якого досі не з'ясовані [5].

Аналіз останніх досліджень. Загалом, арагонітова мінералізація рідкісна для Українських Карпат і праць, присвячених вивченню цього мінералу, дуже мало. Поодинокі знахідки арагоніту описані у працях Коржинського А.Ф., Калиша В.П., Маслякевича Я.В., Левицького Б.П., Зайцевої В.Н. щодо інтрузивних утворень у районі с. Вишково; Галія С.А., Курило М.В., присвячених умовам формування кварц-карбонат-баритових жил гідротермального Трускавецького свинцево-цинкового родовища; Бобровника Д.П. та Карпенчука Ю.Р. про конкреції у стебницькій світі Передкарпатського прогину; Бобровника Д.П., Юркова В.Г. та Хмельського В.А. щодо карбонатних руд мангану Бурштинського родовища; Матковського О.І. щодо порід Мармароського кристалічного масиву у складі гідротермальних утворень золоторудного прояву Білий Потік [1]. Описаний також арагоніт, що знайдений у Західних Карпатах, наприклад у відкладах спалеотерм (печера Оцгтіна, Словаччина) [6] та у складі гідротермальних руд – Sb-As-Au-W у Дубраві (Низькі Татри) [7].

Формулювання цілі статті. Головна ціль роботи – дослідити фізико-хімічні параметри мінералоутворювального середовища, що дасть змогу з'ясувати генезис і геохімічні особливості арагонітової жильної мінералізації, зв'язок з циркулюючими, у межах родовища, сучасними мінеральними водами та гідротермальними процесами в регіоні загалом.

Різноманітні мінералоутворювальні процеси відбуваються в умовах розвитку складних систем, що розрізняються за особливостями агрегатного стану, густиною флюїдних фаз, газонасиченням, складом і концентрацією розчинених компонентів. Дослідження флюїдних включень у прозорих та напівпрозорих мінералах, зокрема фазового складу, морфології вакуоль включень, мікротермометричні дослідження (визначення температури гомогенізації при нагріванні включень, температури плавлення твердої фази та евтектики при заморожуванні включень) дозволяють виявити концентрацію, склад, температуру мінералоутворювальних розчинів.

Виклад основного матеріалу та результати дослідження. Жили виповнені арагонітом були вперше виявлені нами у флішових товщах крейдового віку буркутської (Поркулецький покрив) та яловичорської (Дуклянський покрив) світу у межах родовища мінеральних вод „Гірська Тиса“. Тут у масивних тріщинуватих пісковиках буркутської світи, зім'ятих в антиклінальну складку північно-західного простягання, що насунута на відклади шипітської та яловичорської світи Дуклянського покриву, карбонатні мінерали (кальцит, оніксоподібний кальцит, арагоніт та ін.) та реальгар утворюють окремі потужні жили (до 15 см), численні дрібні прожилки, кірки та нальоти.

Складність геологічної будови родовища та околиць зумовлена наявністю насуву, що розмежує Поркулецький та Дуклянський покриви Українських Карпат. Зона насуву простежується на 2 км від виходу на поверхню (у долинах потоків Тростянець та Васкул) в напрямку до с. Кваси, а потім різко зану-

рюється. Поверхня насуву нахилена на південь, південний-захід під кутом 0–30°. Геологічна будова ділянки ускладнена поперечними скидо-зсувами по долині р. Чорна Тиса (зона Рахівсько-Тисенського розлому), де гірські породи зазнали інтенсивного зім'яття та перетирання. Пісковики буркутської світи сірі середньо-, грубошаруваті, іноді масивні, різнозернисті до гравійних, утворюють пачки потужністю до 10–12 м із прошарками сірих і зеленуватих алевролітів та аргілітів.

За складом теригенного матеріалу поліміктові: переважають кварц і польові шпати (переважно Na-Ca плагіоклази), багато слюд (біотит, мусковіт). Яловичорська світа, складена темно-сірим, піщано-глинистим тонко ритмічним, із прошарками пісковиків, вапняків, мергелів, флішом. Пісковики яловичорської світи несортвані, дрібнозернисті (до алевриту) сірі, масивні, дуже міцні. За мінеральним складом поліміктові (серед теригенних уламків виявлено зерна кварцу, калієвого польового шпату, плагіоклазу, незмінений та заміщений хлоритом біотит, мусковіт) [8].

Арагоніт у складі жильної мінералізації виявлений у двох виходах корінних порід. Один з них знаходиться безпосередньо в зоні насуву, у пісковиках яловичорської світи на північній околиці с. Кваси, у правому борті потоку Тростянець у 100 м від його гирла. Спостерігаємо зону брекчіювання порід розміром до 40 м, в якій тріщини виповнені карбонатними мінералами (кальцит, арагоніт, Fe-Mn карбонати, давсоніт). Арагоніт, діагностований рентгеноструктурним методом, представлений видовженими, призматичними кристалами (рис. 1, А), інколи спостерігається двійникування. Розмір кристалів змінюється від 0,5 до 3 см.

У межах Поркулецького покриву арагоніт виявлений у пісковиках буркутської світи в урочищі „Скали“ (с. Кваси) у правому борті та руслі р. Чорна Тиса в зоні розривного порушення. У межах виходу корінних порід розміром 15×30 м численні різноорієнтовані тріщини в пісковиках виповнені карбонатними мінералами (кальцит, оніксоподібний кальцит, сидерит, арагоніт, давсоніт), а також реальгаром. Потужність жил та прожилків – від 1–2 мм до 10 см, зрідка 12–15 см [5]. Арагоніт, зазвичай, утворює радіально-променисті тичкуваті, крупнокристалічні агрегати, складені з кристалів призматичного, пірамідального та голчастого габітусу, розміром від 1 до 15 см (рис. 1, Б). Більшість кристалів арагоніту прозорі, хоча для деяких характерна зональна будова, що проявлена у зміні забарвлення (оранжеві, жовті та безбарвні зони) (рис. 1, В) вздовж зон росту. Зональна будова зумовлена наявністю твердих включень кристалів реальгару та оксидів заліза, тріщинуватістю, великою кількістю дрібних флюїдних включень. Так, для прикореневих ділянок кристалів характерне оранжеве забарвлення, що зумовлено великою кількістю твердих включень – кристалів реальгару, для центральних частин – жовтий колір, зумовлений наявністю твердих включень сірки (рис. 1, В).

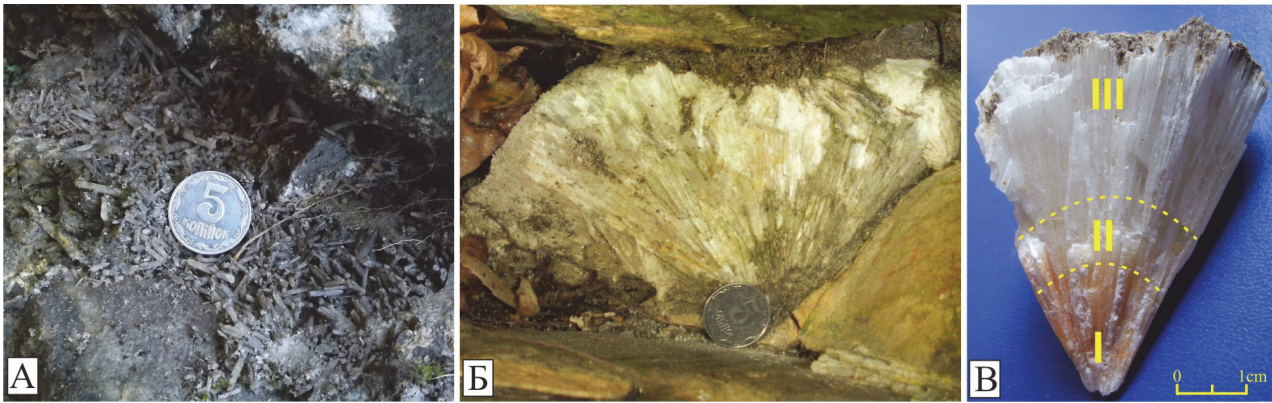


Рис. 1. Мінеральні агрегати арагоніту: А) друзи призматичних кристалів із жил у пісковиках яловичорської світи; Б) радіально-променисті агрегати видовжено-призматичних кристалів із жил у пісковиках буркутської світи; В) зональні радіально-променисті агрегати арагоніту: I – прикореневі оранжеві ділянки кристалів; II – жовті центральні ділянки; III – прозорі периферійні

Визначення вмісту елементів-домішок проводилося за допомогою методу ICP-MS у лабораторії відділу геохімії ізотопів і мас-спектрометрії ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України (м. Київ) за допомогою ICP-MS “Element-2” – мас-спектрометра з іонізацією в індуктивно зв’язаній плазмі німецького виробництва. Встановлено вміст стибію, сірки, арсенікуму, заліза, мангану, стронцію, барію та інших елементів (табл. 1).

Таблиця 1

Вміст елементів домішок у кристалах арагоніту із жил у пісковиках буркутської світи (ppb)

Ізотопи	Арагоніт (I зона)	Арагоніт (II зона)	Арагоніт (III зона)	Арагоніт (безбарвний)
Ізоморфні домішки				
Sr (88)	2351,954	2647,429	2742,347	2574,292
Ba (138)	355,984	146,4495	129,366	169,051
Mn (55)	6,83	3,7855	1,7695	3,32
Fe (56)	104,3245	64,3925	8,9725	29,031
Неізоморфні домішки				
S (32)	20,021	<15,109	<15,109	7,2665
Co (59)	0,009	0,003	<0,012	0
Cu (63)	0,327	0,048	<0,1145	0,0185
Zn (66)	<5,9125	<5,9125	<5,9125	<5,9125
As (75)	2,7556	<0,77	0,0917	0,6444
Se (77)	<1,428	0,0107	<1,428	<1,428
Co (59)	0,009	0,003	<0,012	0
Cd (113)	0,055	0,0115	<0,0155	0,0055
Sb (121)	<0,099	<0,099	<0,099	0,3765
Hg (202)	<0,051	0,0085	<0,051	<0,051
Pb (208)	0,043	0,135	0,1285	0,483
Bi (209)	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045

Виявлено зміни вмісту Fe, Ba, Sr у зональних кристалах арагоніту. Вміст Ba та Fe від корінних ділянок кристалів до периферії зменшується, а вміст Sr збільшується (табл. 1). Арагоніт, зазвичай, має хімічний склад близький до майже чистого CaCO_3 , проте може утворювати обмежені тверді розчини із SrCO_3 . Вміст SrCO_3 досягає 14 молярних відсотків в арагонітах із гарячих джерел. Одним із найпоширеніших катіонів, що входять до структури арагоніту, є Mn^{+2} , проте в

досліджуваних пробах із різномісних арагонітів вміст мангану є дуже незначним (2–8 ppm) (табл. 1). Вхідження Ba до структури арагоніту теж обмежено. Система $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3$ вивчалася за температури 400–800°C. Встановлено обмежену змішуваність з утворенням CaCO_3 (арагоніту) з домішкою міналу BaCO_3 до 5 молярних відсотків [9].

Серед неізоморфних домішок переважають арсенікум та сірка, відповідно, у забарвлених зонах вміст цих механічних домішок більший, ніж у прозорих (табл. 1).

Фазовий склад, агрегатний стан речовини та температура гомогенізації флюїдних включень в арагоніті. Складність дослідження флюїдних включень у карбонатних мінералах зумовлена низькою твердістю, характерною спайністю та двозаломленням. Підбираючи включення для проведення мікротермометричних замірів, необхідно звертати особливу увагу на герметичність вакуолі включення, розмір, розташування, орієнтацію щодо площин спайності кристалів та інших груп включень, ознаки розшнування тощо. Наприклад, із 10 виявлених включень у карбонатних мінералах лише 1–2 підходять для мікротермометричних досліджень. Метод гомогенізації застосовувався для визначення температури гомогенізації двофазових включень. Вважається, що температура гомогенізації включення гомогенного захоплення відповідає мінімальній температурі його утворення та, відповідно, вказує на параметри середовища, з якого кристалізувався досліджуваний мінерал [10]. Частина термобарогеохімічних досліджень проводилася на базі Лабораторії рамманівської спектроскопії та мікротермометрії Інституту Наук про Землю університету Карла Франца м. Грац, Австрія.

У кристалах арагоніту із жил у пісковиках яловичорської світи виявлено первинні двофазові (газово-рідинні), однофазові (імовірно, рідинні) та вторинні флюїдні включення. Первинні включення знаходяться переважно в зонах росту кристалу, у вигляді поодиноких крупних включень (0,1–0,2 мм) та груп (рис. 2, А, Б, В).

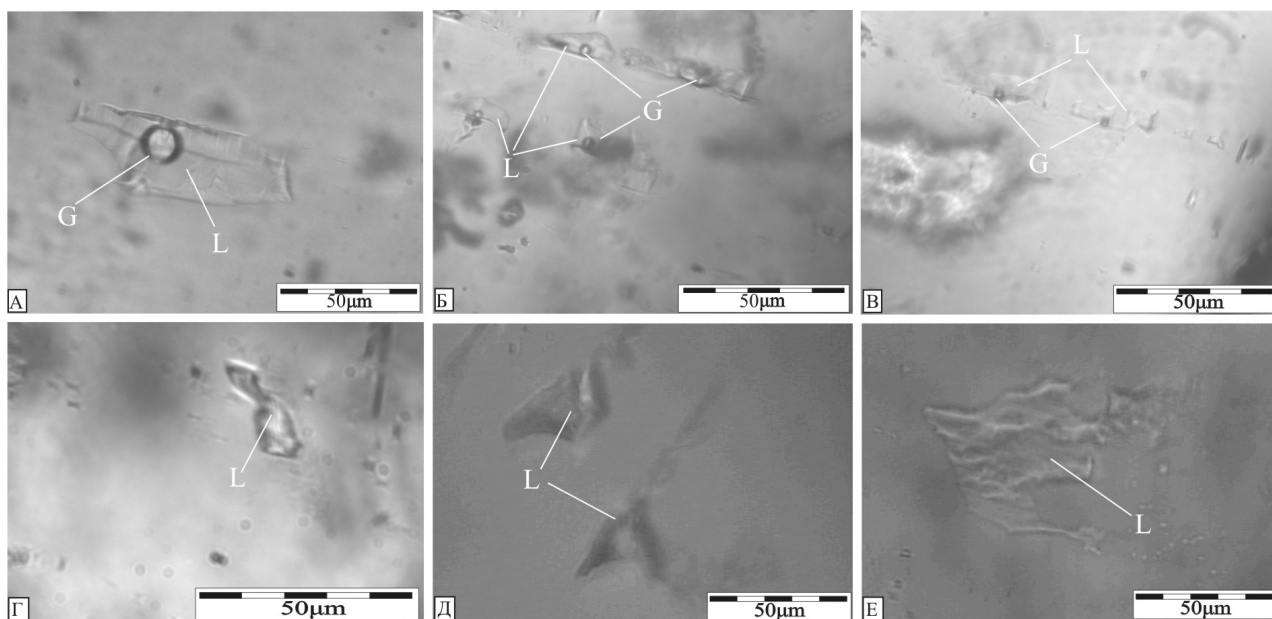


Рис. 2. Первинні флюїдні двофазні газово-рідинні (А-В) та однофазні (Г-Е) рідинні включення у кристалах арагоніту із жил у пісковиках яловичорської світи; G – газова фаза; L – рідка фаза

Форма включень, зазвичай, неправильна, видовжена, трапляються як плоскі (табл. 2; вкл. 1, 5, 6) так і об'ємні (табл. 2; вкл. 2, 3, 4, 7, 8) вакуолі. Співвідношення фаз у вакуолі включень змінюється в межах 5–25% газової фази, 75–95% рідкої фази. Гомогенізація флюїдних включень відбувалась у рідку фазу за температури 90–126°C (табл. 2).

Також виявлені однофазні рідинні включення, вакуолі яких плоскі, розміром до 0,005–0,01мм (рис. 2, В, Г, Д). Кріометричні дослідження таких однофазних включень показали, що мінералоутворювальні розчини, з яких відбувалось формування включень, були слабо-мінералізованими, вміст солей не перевищував кількох відсотків – 1–2% (Тпл(льоду) – -0,5 – -1°C). При заморожуванні вмісту включення утворювались кристали гідрогаліту характерного габітусу.

Багато включень в арагоніті зазнали розшнування внаслідок подальших змін у включенні після його герметизації. Про це свідчить наявність характерних за формою та різних за розміром вакуоль включень, існування в межах однієї групи двофазових включень із різним співвідношенням газової та рідкої фази та однофазових рідинних включень (рис. 3). Такі включення не несуть генетичної інформації й тому не придатні для термобарогеохімічних досліджень.

Вторинні включення дрібні, представлені ланцюжками видовжених однофазових включень, що виповнюють, переважно, поперечні до зон росту кристалу тріщинки.

У радіально-променистих агрегатах арагоніту також виявлено двофазові газово-рідинні та однофазові – рідинні включення. Первинні (сингенетичні) включення, зазвичай, азональні, спорадично поширені у кристалах у вигляді окремих включень чи сімейств.

Вторинні (накладені) – у вигляді ланцюжків уздовж зарощених тріщинок.

Таблиця 2

Первинні газово-рідинні флюїдні включення в арагоніті та температури їх гомогенізації

№	Форма вакуолі флюїдних включень	Температура гомогенізації (гетерогенізації)	Співвідношення фаз, %
1		a – 125°C (120) б – 105°C в – 120°C (115)	a – 15:85 б – 20:80 в – 10:90
2		в – 90°C	a – 5:95 б – 10:90 в – 5:95
3		a – 116°C (109) б – 98°C (75) в – 105°C (97)	a – 20:80 б – 10:90 в – 15:85
4		126°C (120)	20:80
5			a – 5:95 б – 25:75
6			a – 5:95 б – 15:85
7			20:80
8		107°C (100)	15:85

На жаль, гомогенізувати описані вклучення не вдалося через їх малі розміри (від 0,0001 до 0,0005 мм), однак співвідношення фаз у цих вклученнях свідчить про те, що флюїди мали приблизно однакову температуру, оскільки розміри газового пухирця змінюються від 5 до 15%.

Тверді вклучення у кристалах арагоніту. Виявлено також тверді прото- й сингенетичні вклучення (рис. 4).

У жилах арагоніт знаходиться в тісній асоціації з реальгаром. Часто видовжено-призматичні кристали реальгару виповнюють міжзерновий простір радіально-променистих агрегатів арагоніту та у формі твердих вклучень трапляються в окремих кристалах.

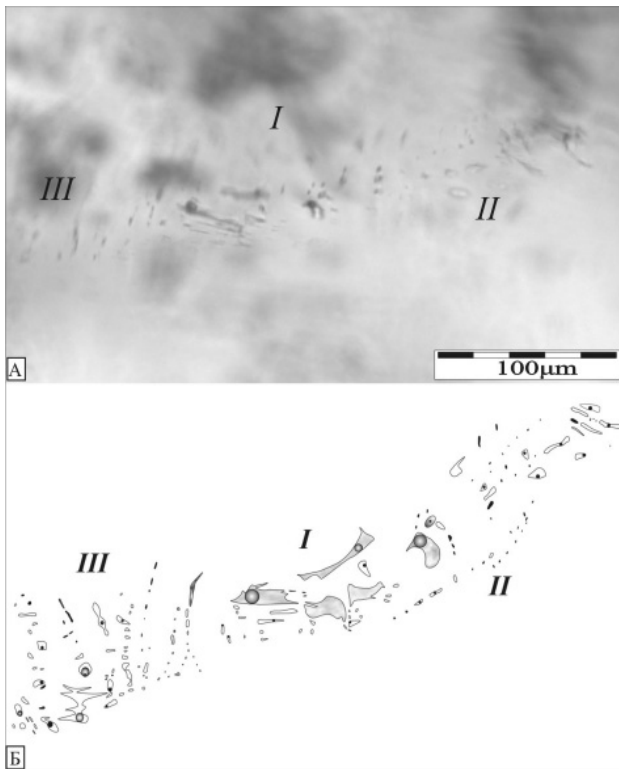


Рис. 3. Фото (А) та схема (Б) розширення груп первинних вклучень та формування рідинних, газопо-рідинних вклучень з різними фазовими співвідношеннями у кристалах арагоніту: I – група власне первинних вклучень, деякі з яких зазнали розширення; II – вторинні вклучення, що „заліковують“ тріщини у кристалах; III – група розширених вклучень

Формування реальгару передувало кристалізації арагоніту, що захоплював його. Ідіоморфні, видовжено-призматичні, добре ограничені кристали реальгару хаотично захоплені арагонітом і не пов'язані із зонами росту. Добра ограниченість кристалічних індивідів реальгару свідчить про те, що вони були сформовані у вільному просторі тріщин, який був заповнений пізнішим арагонітом. Тверді вклучення реальгару поширені, переважно, у прикоре-

невих ділянках радіально-променистих агрегатів арагоніту, їх кількість зменшується до периферійних ділянок. Розмір та ідіоморфізм кристалів арагоніту, морфологія мінеральних агрегатів вказують на формування карбонатів протягом тривалого часу у стабільних умовах. На початкових стадіях кристалізації радіально-променистих агрегатів арагоніту відбувалось захоплення вже існуючих на стінках тріщин та в мінералоутворювальному середовищі кристалів реальгару. Отже, на завершальних стадіях відкладання реальгару розпочалось формування арагоніту, що тривало і далі після завершення утворення реальгару.

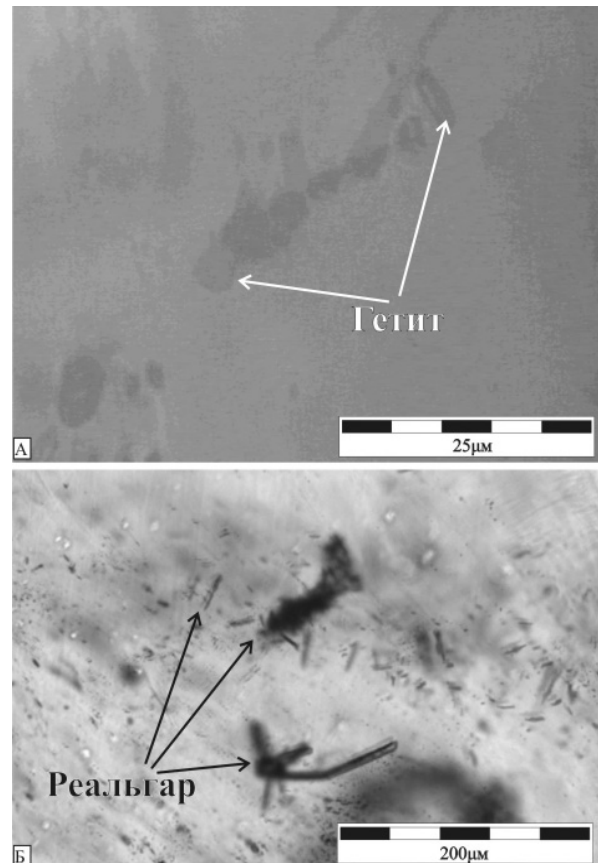


Рис. 4. Фото твердих вклучень у кристалах арагоніту: А – сингенетичні вклучення гетиту; Б – протогенетичні вклучення реальгару

Також виявлені сингенетичні тверді вклучення гетиту. Видовжені, голчасті вклучення з індукційними поверхнями на межі з мінералом-господарем (аргонітом) поширені в зонах росту кристалів. Розмір таких утворень змінюється від 0,0025 до 0,01 мкм. Для таких вклучень характерні сідцеподібні грані, що виникають унаслідок сумісного росту. Очевидно, що такі агрегати формувались одночасно з арагонітом.

Висновки та перспективи подальшого розвитку досліджень. Кристалізація арагоніту у крейдових відкладах пов'язана з миш'яковистою мінералізацією в межах родовища вуглекислих мінераль-

них вод „Гірська Тиса“. Фомування миш'яковистої та сурм'яної мінералізації, як і ртутної в межах Українських Карпат, відбувалось у пізньопліценовий-ранньочетвертинний періоди та пов'язане з ефузивним магматизмом у Закарпатському прогині [2]. Зміна геотемпературного режиму та підвищення прогрітості надр спричинили проникнення за зонами поперечних розривних порушень у приповерхневі товщі флішових утворень Українських Карпат низькотемпературних гідротермальних вуглекислих гідрокарбонатних або гідрокарбонатно-хлоридних розчинів, з яких утворилися ртутні, сульфідно-гідрокарбонатно-хлоридні розчини, що сформували сурмяно-ртутні та миш'яковисто-сурмяно-ртутні рудопрояви [2].

На основі результатів дослідження флюїдних включень у кристалах арагоніту, можна зробити висновки, що утворення мінеральних агрегатів відбувалось за участі слабомінералізованих низькотемпературних (90–130°C) гідротермальних розчинів. Наявність твердих протогенетичних включень реальгару у кристалах арагоніту свідчить про близько одночасне формування цих мінералів. Імовірно, радіально-променисті агрегати арагоніту сформувались із залишкових рудних вуглекислих гідрокарбонатних або гідрокарбонатно-хлоридних гідротерм.

Надходження подібних розчинів за розривними порушеннями в межах родовища „Гірська Тиса“ продовжується й у наш час на що вказує компонентний склад сучасних мінеральних вод.

Список літератури / References

1. Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди / [О.І. Матковський, П.М. Білоніжка, Г.Ю. Бойко та ін.], за ред. О.І. Матковського. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. – 344 с. – ISBN 966-613-141-2.
2. Матковський, О.І., Білоніжка, П.М. and Бойко, Н.Ю., (2003), *Mineraly Ukrainykh Karpat* [Minerals of the Ukrainian Carpathians. Borates, Arsenates, Phosphates, Molybdates, Sulfates, Carbonates, Organic Minerals and Mineraloids], Lviv, Publishing Center of the Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine, ISBN 966-613-141-2.
3. Літогенез і гіпогенне рудоутворення в осадових товщах України / [В.О. Шумлянський, К.І. Деревська, Т.В. Дудар та ін.]. – К.: Знання України, 2003. – 272 с. – ISBN 966-7999-79-3
4. Shumlianskyi, V.O., Derevska, K.I., Dudar, T.V., Ivantyshyna, O.M., Subbotin, A.H., Bezuhla, M.V. and Aleksandrov, O.L., (2003), *Litohenez i hipohenne rudoutvorennia v osadovykh tovshchakh Ukrainy* [Lithogenesis and Hypogenic Ore Formation in Sedimentary Strata of the Ukraine], Kyiv, Znannia Ukrainy, Ukraine, ISBN 966-7999-79-3.
5. Мінералізувальні розчини та геохімія ртуті в породах північно-східного облямування Вигорлат-Гутинського вулканічного пасма / В. Шумлянський, К. Деревська, В. Загнітко [та ін.] // Мінералогічний збірник. – 2009. – № 59. – Вип. 1. – С. 65–74.
6. Shumlianskyi, V., Derevska, K., Zahnitko, V., Ivantyshyna, O. and Aleksandrov, O., (2009), “Mineralized solutions and geochemistry of mercury in rocks of the Vygortlat-Hutyn volcanic ridge north-east bordering”, *Mineralohichnyi zbirnyk*, no. 59, pp. 65–74.
7. Мінеральні води Закарпаття / В.М. Шестопалов, А.Ю. Моїсєєв, Н.П. Моїсєєва, Г.В. Лєсюк // Геологічний журнал. – 2012. – № 2. – С. 74–86.
8. Shestopalov, V.M., Moiseiev, A.Y., Moiseieva, N.P. and Lesiuk, H.V., (2012), “Mineral water of the Transcarpathian”, *Geological Journal*, no. 2, pp. 74–86.
9. Попівняк І.В. Мінералого-генетичні особливості формування травертинів у Рахівському рудному районі (Закарпаття) / І.В. Попівняк, С.Я. Кріль, С.І. Ціхонь // Вісник Львівського університету. Серія геологічна. – 2007. – Вип. № 21. – С. 83–101.
10. Popivniak, I., Kril, S. and Tsikhon, S., (2007), “Mineralogical and genetical peculiarities of the travertine formation within Rakhiv ore region (Transcarpathians)”, *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya heolohichna*, no. 21, pp. 83–101.
11. Bosák P., Bella P., Čílek V., Ford D.C., Hercman H., Kadlec Ja., Osborne A. and Pruner P., (2002), “Ochtiná aragonite cave (Western Carpathians, Slovakia): morphology, mineralogy of the fill and genesis”, *Geologica Carpathica*, no.53, pp. 399–410.
12. Chovan M., Hurai V., Sachan H.K. and Kantor J., (1995), “Origin of the fluids associated with granodiorite-hosted, Sb-As-Au-W mineralisation at Dúbrava (Nizke Tatry Mts, Western Carpathians)”, *Mineral Deposita*, no.30, pp.48–54.
13. Геологічна карта дочетвертинних утворень масштабу 1:200 000 аркушів М-34-XXXVI (Хуст) та L-34-VI (Бая-Маре). / Мацьків Б., Пукач Б., Пастуханова С., Воробканич В. – Львів, 2006.
14. Matskiv, B., Pukach, B., Pastukhanova, S. and Vorobkanych, V., (2006), “Geological map of the Prequaternary formation, scale 1:200 000 sheets M-35-XXXI (Nadvirna) and L-35-I (Visheu-de-Sus)”, Lviv.
15. Chang, L.L.G., Howie R.A., Zussman J., (1998), “Rock-forming minerals, vol. 5B: Non-silicates (second edition)”, Geological Society Publishing House, 384 p.
16. Goldstein R.H. and Reynolds T.J., (1994) “Systematic of fluid inclusions in diagenetic minerals: SEMP short course”, Society for Sedimentary Geology, 198 p.

Цель. Определить физико-химические параметры минералообразующей среды, в которой происходило формирование редкого для Украинских Карпат жильного минерала – арагонита. Выяснить генезис и геохимические особенности карбонатной минерализации в пределах Квасовского рудопроявления мышьяка (Раховский район, Закарпатье) и связь с гидротермальными процессами в регионе.

Методика. Для определения физико-химических условий минералообразующей среды использован комплекс термобарогеохимических методов. Температуру флюида определяли методом гомогенизации, агрегатное состояние – фазометрии, состав и концентрацию – криометрии. Метод ICP-MS применялся для определения содержания Sb, S, As, Fe, Mn, Sr, Ba и др. в карбонатных минералах.

Результаты. Исследование флюидных включений свидетельствует о том, что кристаллизация арагонита происходила при участии слабоминерализованных (содержание солей не превышает несколько процентов) низкотемпературных гидротермальных растворов (90–130°C), обогащенных Fe, Mn, Sr, Ba, S, As. Наличие многочисленных твердых протогенетических включений реалгара в кристаллах арагонита из радиально-лучистых агрегатов указывает на одновременное формирование этих минералов. Вероятно, арагонит сформировался из углекислых гидрокарбонатных или гидрокарбонатно-хлоридных растворов на послерудном этапе формирования мышьяковистой минерализации. Образование арагонита в жилах в песчаниках мелового возраста связано с рудной мышьяковистой минерализацией Квасовского рудопроявления и циркуляцией углекислых мышьяковистых сильно минерализованных минеральных вод месторождения „Горная Тиса“.

Научная новизна. Впервые исследованы геохимические особенности и условия образования арагонита в составе жил в меловых отложениях Поркулецкого и Дуклянского покровов в юго-восточной части Украинских Карпат.

Практическая значимость. Исследования условий формирования жил арагонита и связь с рудной минерализацией позволяют реконструировать условия низкотемпературного гидротермального минералообразования в меловых отложениях Украинских Карпат, вероятно, обусловленного активной магматической деятельностью в Закарпатском прогибе в позднеплиоценовое-раннечетвертичное время и особенности формирования уникального месторождения мышьяковистых минеральных вод „Горная Тиса“.

Ключевые слова: арагонит, реалгар, мышьяковистое оруденение, флюидные включения, твердые включения, температура гомогенизации

Purpose. To find out physical and chemical parameters of the mineral forming fluids which formed aragonite, a very rare veins mineral for the Ukrainian Carpa-

thians. To determine the origin and geochemical properties of the carbonate mineralization in the Kvasy arsenic ore occurrence (Rakhiv region, Transcarpathian) and its relation to the hydrothermal processes taking place in the region.

Methodology. We used the thermobarogeochemical methods to determine physical-chemical conditions of the formation of aragonite. Fluids temperature was determined by the homogenization method (fluid inclusions heating), aggregate state by the phase investigation, composition and concentration by the cryometry (fluid inclusions cooling). The ICP-MS method was used for the determination of Sb, S, As, Fe, Mn, Sr, Ba et al. in the carbonate minerals.

Findings. The results of the fluid inclusions investigation indicated that the aragonite crystallization was affected by the low mineralized (salt content does not exceed a few percent), low-temperature hydrothermal solutions (90–130°C), enriched with Fe, Mn, Sr, Ba, S, As. Presence of the numerous realgar crystals protogenetic solid inclusions in the aragonite radiate-fibrous aggregates indicates simultaneous formation of these minerals. Probably aragonite was formed from bicarbonate or bicarbonate-chloride solutions on post-ore formation stage of the arsenic mineralization. The formation of aragonite in the veins in Cretaceous sandstones was associated with the arsenic mineralization of the Kvasy ore occurrence and the bicarbonate arsenic mineral water circulation at “Hirska Tysa” deposit.

Originality. The geochemical properties and formation conditions of the aragonite veins in Cretaceous sediments (Porkulets and Dukla nappes, southeastern part of the Ukrainian Carpathians) were described and investigated for the first time.

Practical value. Formation of aragonite veins and its connection with ore mineralization can help us to understand and reconstruct the conditions of the low-temperature hydrothermal process in the Cretaceous deposits of the Ukrainian Carpathians, probably caused by magmatic activity in the Transcarpathian deep in early Pliocene late Quarterly time and, features of formation of the arsenic mineral water of “Hirska Tysa” deposit.

Keywords: aragonite, realgar, arsenic mineralization, fluid inclusions, solid inclusion, homogenization temperature

Рекомендовано до публікації докт. геол.-мінер. наук О.І. Матковським. Дата надходження рукопису 05.06.13.