

УДК 548.4:550.4:552.4(477.8)

**ОСОБЛИВОСТІ ГАЗОВОЇ СКЛАДОВОЇ ФЛЮЇДІВ
МЕТАМОРФОГЕННО-МЕТАСОМАТИЧНОГО МІНЕРАЛОГЕНЕЗУ
ПОРОДНО-РУДНИХ КОМПЛЕКСІВ
ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ МАРМАРОСЬКОГО МАСИВУ
(ЗА ДАНИМИ ВИВЧЕННЯ ВКЛЮЧЕНЬ У МІНЕРАЛАХ)**

І. Наулко¹, Р. Бондар¹, Й. Сворень¹, Б. Сахно¹, О. Нечепуренко²

¹*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79053 м. Львів, вул. Наукова, 3,а
E-mail: igggk@ah.iprt.ua*

²*Закарпатська геологорозвідувальна експедиція ДП Західукргеологія
90201 Закарпатська обл., м. Берегове, просп. Геологів, 10*

За даними мас-спектрометричного хімічного аналізу летких компонентів флюїдних включень у мінералах з'ясовано склад і особливості просторово-часового розподілу газової фази флюїдів метаморфогенно-метасоматичного мінералогенезу породно-рудних комплексів північно-західної частини Мармароського масиву. Виокремлено ділянки з переважанням у складі флюїдних включень діоксиду вуглецю, азоту чи метану. Наголошено на визначальній ролі співвідношень окиснених і відновлених сполук вуглецю у зміні окисно-відновного потенціалу мінералоутворювальних флюїдів. З'ясовано, що вуглецевмісні сполуки мають важливе значення для комплексоутворення, перенесення сполук, мінерало- й рудогенезу, а також для синтезу, міграції та нагромадження вуглеводнів.

Ключові слова: флюїдні включення, леткі компоненти, вуглеводневі сполуки, мінерал, парагенезис, Мармароський масив, Українські Карпати.

З'ясування особливостей генезису флюїдів перспективних проявів корисних копалин, пов'язаних з метаморфічними породами Мармароського масиву, є актуальним завданням сьогодення, оскільки в межах північно-західної частини масиву розвинене золоте зруденіння (полігенне родовище Сауляк) та полігенні стратиформні рудопрояви колчеданово-поліметалевих, залізних, манганових руд і субграфіту [5, 13], можлива наявність у них пасток і покладів вуглеводнів [10, 11, 2].

Породи Мармароського масиву сформувалися під дією процесів середньо- і низькотемпературного регіонального метаморфізму та метасоматозу [13].

Оскільки мінерало- і рудоутворювальні флюїди функціонували за умов регіональних метаморфічних перетворень, стимульованих глибинними процесами, то їхні флюїдні фази брали активну участь як у тектонічних і петрогенних процесах, так і в формуванні флюїдного середовища нагромадження, міграції, локалізації і, врешті-решт, мінерало- й рудоутворення. Зв'язок між регіональними геологічними явищами і локальними процесами мінерало- й рудоутворення можна виявити завдяки дослідженням флюїдних включень у мінералах [8, 15], які надають унікальну можливість визначити температуру, тиск і хімічні особливості зазначених процесів.

Особливий вплив на їхній перебіг мають легкі компоненти, режим яких визначає інтервали функціонування мінералоутворювальних розчинів, параметри існування й міграції в їхньому складі розчинних компонентів, а нестійкість за певних фізико-хімічних умов сприяє розвитку явищ гетерогенізації, що веде до зміни таких важливих чинників, як агрегатний стан, концентрація, кислотно-лужний і окисно-відновний показники флюїдного середовища кристалізації мінералів [14, 15].

Геологічну будову Мармароського масиву в межах України визначають [13] два різновікові комплекси, побудовані двома головними автохтонними покривами: гнейсово-сланцевим (білопотіцьким), метаморфізованим за умов епідот-амфіболітової до амфіболітової фацій (верхній докембрій), і кварцито-сланцево-порфіроїдним (діловецьким), метаморфізованим за умов фації зелених сланців (нижній палеозой). Еродована поверхня різних частин метаморфічного комплексу перекрита слабо метаморфізованими карбонатно-філітовими утвореннями верхнього палеозою (C_2-P), теригенно-карбонатними й осадово-вулканогенними відкладами тріас-юрського віку і потужними товщами крейдового й палеогенового флішу.

З погляду металогенії Рахівській частині масиву притаманне стратиформне золоте зруденіння (полігенне родовище Сауляк, розташоване на межі порід діловецького й білопотіцького комплексів з низкою рудопроявів) [5]. У межах діловецького комплексу (Чивчинська частина масиву) наявні полігенні стратиформні рудопрояви колчеданово-поліметалевих руд (Альбин, Добрин тощо) [13]. В обох фрагментах масиву відшукали прояви залізозмісних (магнетитових і гематит-магнетитових), манганових силікатно-карбонатних руд та субграфіту, а також поліметалеве зруденіння у кварц-барит-карбонатних жильних утвореннях.

Розподіл і концентрація корисних копалин у межах Мармароського масиву залежали від геологічних і тектонічних особливостей окремих ділянок і, безумовно, генетично пов'язані з метаморфічними процесами та наступним метасоматичним перетворенням порід.

Досліджено флюїдні включення у кварці різновікових метаморфічних порід Мармароського масиву. Більшість включень розташована вздовж залікованих тріщин, які перетинаються в різних напрямках. Вони мають незначні розміри, переважно до 0,001 мм, тому лише в поодиноких випадках можна було залучити термометричні дослідження. Зокрема, для кварцу родовища Сауляк характерні ранньо- і пізньовторинні газозаліковані двофазові включення з наповненням 80–90 %. Їхню температуру гомогенізації $T_{\text{гом}}$ вимірювали у термометричній камері В. Калюжного [8]. З'ясовано, що $T_{\text{гом}}$ ранньовторинних включень у кварці золото-кварц-слюдисто-карбонатного типу руд становить 260–270 °С, тоді як пізньовторинних – 160–175 °С. У кварці золото-кварц-сульфідного типу руд флюїдні включення гомогенізуються за температури 150–210 °С.

Склад легких компонентів визначали мас-спектрометричним хімічним методом [8]. Через незначні розміри флюїдних включень використано методику аналізу валової проби мінералу або породи, зокрема, на часопролітному мас-спектрометрі МХ-1303, модифікованому для аналізу мікрокількостей газів із наважок 0,5–3,0 г. Вимірювання виконували в діапазоні 2–600 а. о. м., аналізи на часопролітному мас-спектрометрі МСХ-3А – з наважки 200 мг у діапазоні 1–200 а. о. м. Оригінальність сконструйованої вакуумної системи напуску газів із включень зводить до мінімуму утворення вторинного водню завдяки деформації металу ступки і процесам дисоціації води. Таким методичним прийомом (за необхідності) можна також визначити

відносну газонасиченість ΔP – приріст тиску в напускній системі стосовно його залишкового значення порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па внаслідок вивільнення летких компонентів включень шляхом механічного подрібнення проби мінералу чи породи, а також відносну водонасиченість C_{H_2O} – відсотковий вміст пари води (поглинач – P_2O_5) в їхньому загальному об'ємі.

Результати досліджень узагальнено в табл. 1–4 (аналітик Й. Сворень, прилад МХ-1303) та 5–6 (аналітик Б. Сахно, прилад МСХ-3А). Дослідження дали змогу виявити певну відмінність складу летких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих пор у породах різновікових метаморфічно-метасоматичних утворень північно-західної частини Мармароського масиву. Вони значно доповнюють епізодичні дані [9, 19, 12, 21, 20], які ми попередньо узагальнили [2].

Таблиця 1

Склад летких компонентів флюїдних включень у мінералах
кварц-карбонатного парагенезису з золотом родовища Сауляк (штольня 2),
за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу

Номер зразка	Місце відбору	Компоненти, об'ємна частка, %		
		CO ₂	N ₂	CH ₄
874-77	Головний стовбур, 226 м	56,32	9,95	33,73
876-77	Штольня 2, штрек 1, 112 м	62,62	–	37,38
877-77	15,0 м	83,03	4,98	11,97
878-77	Розсічення 5 25,0 м	69,91	–	30,09
879-77	25,5 м	88,01	1,56	10,43
875-77	Устя, штрек 1	11,56	78,91	8,70
882-77	Головний стовбур, 96 м	–	70,26	29,73
897-77	Штрек 1, 38 м	30,00	68,62	1,38
908-77	Розсічення 8, 4 м	24,38	60,98	14,62
909-77	Головний стовбур 393 м	38,55	52,10	9,33
910-77	395 м	37,92	38,43	23,64
1329-80	Штрек 7, 113 м	80,60	4,74	14,66
1333-80	Квершлаг 4, 212 м	83,60	10,36	6,04
1337-80	Розсічення 27, штрек 9, 12 м	61,34	16,48	22,18
1338-80	Штрек 9, 33 м	73,80	2,40	24,40
1451-81	Розсічення 23 6 м	41,15	10,61	48,24
1454-81	42 м	41,16	6,78	51,05
1457-81	Штрек 7, 320 м	62,41	6,43	31,16
1460-81	23 м	61,06	7,24	31,70
1461-81	Квершлаг 2 53 м	36,94	12,42	50,64
1462-81	68 м	59,40	26,90	13,70

Примітка: Пояснення до таблиць див. у тексті.

Серед летких компонентів флюїдних включень у кварці і карбонатах, які асоціюють з золотом, родовища Сауляк (штольня 2) переважають діоксид вуглецю і азот (11,56–88,01 і 1,56–88,01 об. %, відповідно) (див. табл. 1). Вміст метану підпорядкований (1,38–48,24 об. %). Лише у двох досліджених зразках концентрація метану становить 50,64 і 51,05 об. %. Подібну тенденцію зафіксовано й у кварц-карбонатних породах штольні 1 (див. табл. 2). У них у газовій фазі переважає діоксид вуглецю (18,05–74,94 об. %) і метан (12,76–75,28 об. %); азоту помітно менше – 0,28–15,85 об. %.

Таблиця 2

Склад летких компонентів флюїдних включень у мінералах кварц-карбонатного парагенезису з золотом родовища Сауляк (штольня 1), за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу

Номер зразка	Місце відбору	Компоненти, об'ємна частка, %			
		CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
715-75	Стовбур, 110 м, права стінка	64,15	15,85	20,00	–
728-75	Стовбур, 269 м, права стінка	69,95	6,8	23,26	–
734-75	Розсічення 8, 22 м від устя	52,60	–	47,40	–
736-75	Розсічення 6, 30 м від устя	18,05	6,67	75,28	–
739-75	Розсічення 3,18 м від устя	54,62	5,30	32,41	7,67
741-75	Стовбур, 118 м від устя	74,94	12,30	12,76	–
870-77	Розсічення 12, 25,5 м	66,32	7,92	35,88	–
871-77	Розсічення 9, 55 м	58,72	0,28	41,00	–
867-77	Розсічення 12, 10,5 м	56,20	7,92	35,88	–

Таблиця 3

Склад летких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих пор у породах Мармароського масиву, за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу

Номер зразка	Місце відбору	Компоненти, об'ємна частка, %			
		CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
177-71	Рудопрояр Камінь Кльовка	4,26	91,86	3,88	4,26
308-72		7,0	46,45	46,55	7,0
173-71		13,24	75,95	10,81	13,24
175-71		12,32	83,88	3,78	12,32
307-72		0,81	98,65	0,54	0,81
175a-71		12,48	6,77	80,69	12,48

Таблиця 4

Склад летких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих пор у різновікових породах Мармароського масиву, за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу

Номер зразка	Місце відбору	Компоненти, об'ємна частка, %				
		CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
747-75	Гора Піп Іван, білопотіцька світа	57,01	18,22	20,41	4,36	–
743-75	Рудопрояр Берлебаський, діловецька світа	20,21	0,47	79,32	–	–
777-75	Гора Менчул, діловецька світа	1,3	2,65	94,01	1,21	0,84
758-75	Потік Малий Росош, філіти, розіська світа	66,95	13,19	17,06	2,80	–
770-75	Потік Великий Росош, кузінська світа	83,31	13,79	2,90	–	–
771-75	Кар'єр Рахівський, кузінська світа	50,17	4,58	45,25	–	–

Таблиця 5

Склад летких компонентів флюїдних включень у мінералах

і закритих пор у породах берлебаської світи Мармароського масиву,
за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу

Номер зразка	Глибина відбору, м	Компоненти, об'ємна частка, %		
		CO ₂	N ₂	CH ₄
Свердловина Бп 5				
Бп 5/44,3	44,3	3,9	3,7	92,4
Бп 5/75,7	75,7	35,5	2,8	61,7
Бп 5/83,0	83,0	15,6	–	84,4
Бп 5/88,3	88,3	35,1	5,2	59,7
Свердловина Бп 6				
Бп 6/22,2	22,2	14,3	–	85,7
Бп 6/39,8	39,8	21,2	–	78,8
Бп 6/66,4	66,4	15,4	–	84,6
Бп 6/71,9	71,9	2,9	–	97,1
Бп 6/78,0	78,0	1,4	–	98,6
Бп 6/92,5	92,5	5,8	–	94,2
Бп 6/95,0	95,0	21,3	–	78,7
Бп 6/97,2	97,2	20,6	–	79,4
Свердловина Бп 7				
Бп 7/10,4	10,4	62,9	4,0	33,1
Бп 7/20,3	20,3	91,9	0,6	7,5
Бп 7/56,7	56,7	17,6	–	82,4
Бп 7/58,6	58,6	35,9	1,0	63,1
Свердловина Бп 8				
Бп 8/29,0	29,0	68,7	5,4	25,9
Бп 8/68,0	68,0	32,0	2,8	65,2
Бп 8/75,0	75,0	17,4	–	82,6
Бп 8/102,1	102,1	6,3	–	93,7
Бп 8/108,7	108,7	23,6	1,4	75

Таблиця 6

Склад летких компонентів флюїдних включень у мінералах
і закритих пор у вуглецевмісних породах Мармароського масиву,
за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу

Номер зразка	Місце відбору	Компоненти, об'ємна частка, %		
		CO ₂	N ₂	CH ₄
G1	Потік Великий Прелучний	1,2	–	98,8
G1/1		0,3	–	99,7
G2/1	Хребет Прелучний	35,9	9,4	54,7
G2/2		5,6	19,1	75,3
G3/1	Потік Велика Веснарка	34,0	–	66,0
G3/2		9,4	–	90,6
Бп 6/22,2	Св. Бп 6, гл. 22,2 м	14,3	–	85,7
Бп 4/3	Рудопрояв Білий Потік	–	–	100
Бп 4/31		3,3	4,4	92,3

У межах північно-західної частини Мармароського масиву виявлено ділянки, де в газовій фазі флюїдних включень істотно переважає азот або метан. Зокрема, у

зразках кварцу й бариту з рудопрояву Камінь Кльовка вміст азоту становить 46,45–98,65 об. %, діоксиду вуглецю – 0,81–13,24 об. %, метану 0,54–46,55 об. % (див. табл. 3). У поодиноких випадках таку ж закономірність простежують у зразках золотоносного кварцу рудопрояву Білий Потік, які містять 48,00–84,33 об. % азоту, а CO_2 й CH_4 – 11,35–24,00 і 4,32–28,00 об. %, відповідно.

Переважання азоту в газовій фазі флюїдних включень виявлено також у зразках з ділянки потоку Квасний (див. табл. 4), де у прожилковій мінералізації у гнейсах і габро-діабазах з рудною мінералізацією вміст азоту становить 93,49–96,26 об. %, а діоксиду вуглецю й метану – перші відсотки.

Для кварцу з порід берлебаської світи ($V-C_1br$), розріз якої вздовж русла потоку Білий розкрили чотири свердловини (Бп-5, Бп-6, Бп-7 і Бп-8), за результатами досліджень (див. табл. 5) з'ясовано [2], що головним компонентом газової фази флюїдних включень є метан (59,7–98,6 об. %). Лише в поодиноких випадках його вміст зменшується до 7,5–33,1 об. %. У підпорядкованій кількості є діоксид вуглецю (1,9–35,4 об. %) і азот (0,6–5,4 об. %). В окремих пробах вміст CO_2 становить 62,9–92,9 об. %. Зазначимо таке: якщо вміст діоксиду вуглецю у леткій фазі досягає 23 і більше об'ємних відсотків, то фіксують азот (0,6–5,4 об. %). Цю закономірність простежено в розрізі всіх чотирьох свердловин.

Кварцу з вуглистих сланців різновікових порід Мармароського масиву, з якими асоціює сульфідна мінералізація, притаманне переважання метану (54,70–100 об. %) [22]. Діоксиду вуглецю й азоту або нема, або їхній вміст незначний – 1,20–35,90 і 4,40–19,1 об. %, відповідно (див. табл. 6).

Аналіз наведених даних свідчить про те, що в газовій складовій флюїдів метаморфогенно-гідротермального мінералогенезу породно-рудних комплексів Мармароського масиву, які сформувалися за умов регіонального метаморфізму первинно-осадових відкладів, збагачених органічною речовиною, переважають як окиснені, так і відновлені вуглецевмісні леткі сполуки. Це свідчить про функціонування на постседиментогенному етапі метаморфогенно-метасоматичного мінералогенезу в межах північно-західної частини Мармароського масиву діоксидвуглецево-водних та метаново-водних (вуглеводнево-водних) флюїдів, і, відповідно, про наявність діоксидвуглецевої та вуглеводневої гілок дегазації [14].

Їхнє співвідношення визначене, передусім, режимом кисню, оскільки в природних флюїдних системах саме його леткість (поряд з температурою і тиском) активно впливає на окисно-відновний характер флюїдної фази під час формування самородних елементів, інтерметалевих сполук, оксидів, сульфідів, силікатів, карбонатів тощо. Компоненти флюїдів впливають на перебіг реакції між твердими фазами – підтримують між ними окисний потенціал на певному рівні. Отож, спрямованість процесу залежить, головне, від активності кисню. Визначальний вплив на активність кисню має початковий склад флюїдної фази.

За даними термодинамічного моделювання дво-, три- і чотирикомпонентних флюїдних систем, які перебувають на різних рівнях окисного потенціалу, визначено [16], що з усього розмаїття газових компонентів поширені вода, діоксид вуглецю, водень, оксид вуглецю, метан, сірка і сірководень, які вирішально впливають на перебіг процесів мінералоутворення.

Під час безпосереднього вивчення природних флюїдів ми, зазвичай, маємо справу з речовиною, яка здолала тривалий шлях еволюції. Реконструювати характер і напрям еволюції флюїдно-мінеральної системи можна за певними елементами-

індикаторами зміни окисно-відновних умов у процесі мінерало- й рудогенезу. Одним із таких індикаторів є вуглець.

Вуглецевмісні породно-рудні комплекси досить поширені в геологічній історії Землі. Ще в архей сформувалась низка золоторудних родовищ, пов'язаних із зонами метаморфізму органічної речовини. Вона є активним комплексоутворювачем для більшості дво- і тривалентних катіонів. Про це свідчать підвищені концентрації золота у вуглистих та інших вуглецевмісних породах.

Зокрема, золото здатне вступати в реакцію з вуглеводневими сполуками з утворенням складних комплексів – елементоорганічних (золотоорганічних) сполук типу $(\text{CH}_3)_3\text{Au}$ та складніших з хлором, сіркою, кремнієм, залізом і фосфором [18]. Вони можуть існувати на глибинах, де градієнт тиску сталий, а температурний градієнт і окисний потенціал знижуються. Внаслідок розпаду цих сполук у зоні різкого падіння тиску чи зростання потенціалу кисню у верхніх горизонтах зруденіння й утворюється самородне золото [18].

За умов зеленосланцевої фації метаморфізму золото виноситься з високотемпературної зони і відкладається у низькотемпературній [7], тобто під час метаморфізму осадових порід відбувається його перерозподіл. У цьому разі більша частина органічної речовини зазнає окиснення. Як наслідок, золото, відновлене органічними сполуками, на регресивному етапі осаджується з метаморфогенних розчинів разом з сульфідами в тріщинах або ж його повторно сорбує тонкодисперсна органічна речовина. Внаслідок такого повторного концентрування утворюються рудопрояви золота, які за наявності гідротерм укрупнюються.

Характерною рисою вуглецевмісних верств є полікомпонентний склад – теригенні, вулканогенно- і карбонатно-теригенні породи з різним вмістом органічної речовини. Родовища золота, пов'язані з ними, полігенні й багатостадійні [3].

З огляду на наявність тісного зв'язку золота з Ag, Cu, Pt, Fe і, передусім, $\text{C}_{\text{орг}}$ [4], припускаємо, що під час первинного осадонагромадження, діагенезу й літифікації у межах Мармароського масиву золото теж нагромаджувалося разом з органічною речовиною. Це стало основою для формування високометаморфізованих вуглистих утворень [6] та функціонування металоорганічних (золотоорганічних) сполук [18]. Такі передумови впливали на перерозподіл й перегрупування золота та формування шляхів для його міграції; саме так забезпечувалися умови для нагромадження металу. Процеси відбувалися за участю як мобілізованої з вуглистих (метантрацитових) сланців флюїдної складової, так і мігрувальних глибинних флюїдів з синтезованими в середовищі глибинного високотемпературного флюїду вуглеводнями [17]. Завершальні продукти перетворення органічної речовини – діоксид вуглецю, вода, метан тощо [23] – визначали окисне чи відновне спрямування процесів і формування відповідних парагенезисів. Саме певні співвідношення цих продуктів характерні для флюїодинамічних умов метаморфогенно-метасоматичного мінералогенезу в межах Мармароського масиву за температури порядку 250–300 °C.

Отже, найвагомим чинником мінерало-вуглеводнегенезу в проявах різного походження північно-західної частини Мармароського масиву, сформованих, головню, в разі поєднання флюїдних режимів метаморфізму й метасоматозу за участю глибинних і постседиментогенних чинників, виявилася газова складова мінералоутворювальних флюїдів. Її склад та особливості просторово-часового розподілу в різновікових утвореннях регіону відтворено за даними мас-спектрометричного

хімічного аналізу летких компонентів флюїдних включень у мінералах рудних та безрудних парагенезисів і закритих пор у породах.

Просторово виділено ділянки з переважанням у складі флюїдних включень у мінералах діоксиду вуглецю й азоту (кварц і карбонат рудних жил, що асоціюють з золотом, на родовищі Сауляк), азоту (кварц і барит рудопроявів Камінь Кльовка, Білий Потік, потоку Квасний) чи метану (кварц з порід білопотіцької, берлебаської, діловецької світ, а також вуглистих сланців з сульфідами). Різний склад флюїдних включень у мінералах дає змогу зробити і певні генетичні висновки. Він свідчить про зміну окисно-відновного потенціалу під час мінерало- й рудогенезу, який визначений переважанням діоксидвуглецево-водних або метаново-водних (вуглеводне-водних) флюїдів та співвідношеннями, у зв'язку з цим, окиснених (оксиди металів) і відновлених (сульфіди, самородне золото, метаантрацитові сланці) сполук, а також про еволюцію умов мінералогенезу від прогресивного метаморфізму фації зелених сланців до проявів регресивного метаморфізму та метасоматичних явищ.

По розломних зонах глибинного закладення внаслідок субвертикальної міграції у складі вуглеводнево-водної системи припливали вуглеводні, синтезовані в середовищі глибинного високотемпературного флюїду. Як складові мігрувальних вуглеводне(метано)вмісних флюїдів, що активізували флюїдну складову з високометаморфізованих вуглистих утворень, передусім, вуглистих (метаантрацитових) сланців берлебаської і кузинської світ, вони фіксувалися в мінералах у вигляді флюїдних включень. Частина цих флюїдів могла формувати поклади вуглеводнів як під насувом Мармароського масиву, так і в сприятливих структурах-пастках тектонічного походження в межах метаморфічних комплексів Мармароського масиву. Водночас вуглеводневі сполуки були основою елементоорганічних сполук із золотом. Інша частина флюїдів окиснювалась і разом з метеорною складовою сприяла утворенню рудних парагенезисів.

Такою була принципова схема еволюції мінералоутворювальних флюїдів у породно-рудних комплексах північно-західної частини Мармароського масиву.

1. *Бондар Р.* Про газову фазу мінералоутворювальних флюїдів метаморфічних порід берлебаської світи Мармароського масиву (за включеннями у мінералах) // Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє: Матеріали III міжнар. наук.-практ. конф. (Луцьк, 13–14 травня 2009 р.). Луцьк: Вежа, 2009. С. 13–14.
2. *Бондар Р., Наумко І.* Флюїдні включення у мінералах породно-рудних комплексів північно-західної частини Мармароського масиву (підсумки досліджень, нові підходи, перспективи) // Мінерал. зб. 2007. № 57. Вип. 2. С. 85–94.
3. *Буряк В.А.* Метаморфизм и рудообразование. М.: Недра, 1982. 256 с.
4. *Буряк В.А.* Основы минерогенеза золота. Владивосток: Дальнаука, 2003. 262 с.
5. *Волошин А.А.* Геологическое строение и рудоносность северо-западного окончания Мармарошского массива. Киев: Наук. думка, 1981. 106 с.
6. *Вульчин Є.І., Братусь М.Д., Іванців О.Є., Шабо З.В.* Високометаморфізовані вуглисті утворення і графіти України. К.: Наук. думка, 1967. 140 с.
7. *Глюк Д.С.* О перераспределении золота в колонке горных пород в термоградиентных условиях // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 5. С. 1232–1235.

8. *Калюжний В.А.* Основы учения о минералообразующих флюидах. Киев: Наук. думка, 1982. 240 с.
9. *Ковалишин З.И., Вишталюк С.Д.* О составе рудообразующих флюидов северо-западной части Мармарошского массива // Минерал. сб. 1985. № 39. Вып. 2. С. 76–80.
10. *Марушкін О.І., Дудок І.В.* Про можливість скупчення вуглеводнів під насувами Мармароського масиву Українських Карпат // Доп. АН України. 1991. № 11. С. 96–97.
11. *Марушкін О.І., Нечепуренко О.О., Панов Г.М.* та ін. Прояви вуглеводневих газів на північно-західному закінченні Мармароського масиву (Українські Карпати) // Доп. НАН України. 1995. № 4. С. 83–84.
12. *Матвієнко О., Мацьків Б., Пукач Б., Шклянка В.* Диференціація золота й газової фази мінералотворних флюїдів при формуванні родовища Сауляк (Рахівський рудний район) // Наукові основи прогнозування, пошуків та оцінки родовищ золота: Матеріали міжнар. наук. конф. Львів: ВЦ ЛДУ імені Івана Франка, 1999. С. 80–81.
13. *Матковский О.И.* Минералогия и петрография Чивчинских гор. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1971. 214 с.
14. *Наумко І.М.* Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів): Автореф. дис. ... д-ра геол. наук: 04.00.02 / ІГГГК НАН України. Львів, 2006. 52 с.
15. *Наумко І.М., Калюжний В.А.* Підсумки та перспективи досліджень термобарометрії і геохімії палеофлюїдів літосфери (за включеннями у мінералах) // Геологія і геохімія горючих копалин. 2001. № 2. С. 162–175.
16. *Никольский Н.С.* Флюидный режим эндогенного минералообразования. М.: Наука, 1987. 200 с.
17. *Сворень Й.М., Наумко І.М.* Нова теорія синтезу і генезису природних вуглеводнів: абіогенно-біогенний дуалізм // Доп. НАН України. 2006. № 2. С. 111–116.
18. *Слободской Р.М.* Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах. Новосибирск: Наука, 1981. 141 с.
19. *Степанов В.Б.* Минералого-геохимические особенности золотого оруденения в доверхнепалеозойских метаморфических образованиях Украинских Карпат (Раховское рудное поле): Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук: 04.00.20 / ЛГУ им. Ив. Франко. Львов, 1993. 32 с.
20. *Ціхонь С.І.* Фізико-хімічні умови розвитку та зональність гідротермального зруденіння Рахівського золоторудного району (за даними термобарогеохімічних та мінералого-фізичних досліджень): Автореф. дис. ... канд. геол. наук: 04.00.11 / ЛНУ ім. Ів. Франка. Львів, 2004. 24 с.
21. *Kovalyshyn Z.I., Naumko I.M.* The peculiarities of fluid composition in gold ore mineralization within metamorphic rocks of north-western part among Marmarosh massif (Ukrainian Carpathians) // Тез. докл. X Міжнарод. конф. по термобарогеохімії (Александров, 10–14 септембрі 2001 г.). Александров: ВНИИСИМС, 2001. С. 85–88.
22. *Naumko I., Bondar R., Sakhno B.* Notes on the genesis of high-grade metamorphized carbonaceous formations of the north-western part of the Marmarosh massif (according to data of fluid inclusions and closed pores of rocks research) // 7th European

- Coal Conf.: Abstracts (Lviv, August 26–29, 2008). Lviv: Proman Limited Company and Press-Express-Lviv Enterprise, 2008. P. 77–79.
23. Svoren' Yo. Nature of coal methane // 7th European Coal Conf.: Abstracts (Lviv, August 26–29, 2008). Lviv: Proman Limited Company and Press-Express-Lviv Enterprise, 2008. P. 158–159.

**PECULIARITIES OF THE GAS PHASE
OF THE METAMORPHOGENIC-METASOMATIC MINEROGENESIS FLUIDS
IN THE ROCK-ORE COMPLEXES
OF THE MARMAROSH MASSIF NORTH-WESTERN PART
(FROM DATA OF FLUID INCLUSIONS RESEARCHES)**

I. Naumko¹, R. Bondar¹, Yo. Svoren'¹, B. Sakhno¹, O. Nечepurenko²

¹*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU
Naukova St. 3a, UA – 79053 Lviv, Ukraine
E-mail: igggk@ah.ipm.ua*

²*Zakarpats'ka Geological-Survey Expedition
Geologiv Av. 10, UA – 90201 Berehove, Ukraine*

The composition of the fluids gas phase of the metamorphogenic-metasomatic mineralogenesis of rock-ore complexes from the North-Western part of the Marmarosh massif and peculiarities of their spatial-temporal distribution according to data of mass spectrometric chemical analysis of the fluid inclusions volatile are installed. The areas, where dioxide of carbon, nitrogen or methane predominates in composition of fluid inclusions in minerals, have been selected. The dominant role of the oxidized and reductive carbon compounds ratio in the change of oxidative-reductive potential of mineral-forming fluids is certain. It is set that carbon-containing compounds are important for complexation formation, transfer of compound, mineral- and ore-genesis, and also for a synthesis, migration and accumulation of hydrocarbons.

Key words: fluid inclusions, volatile, hydrocarbon compounds, mineral, paragenesis, Marmarosh massif, Ukrainian Carpathians.

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ФЛЮИДОВ

**МЕТАМОРФОГЕННО-МЕТАСОМАТИЧЕСКОГО МИНЕРАЛОГЕНЕЗА
ПОРОДНО-РУДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ МАРМАРОШСКОГО МАССИВА
(ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ)**

И. Наумко¹, Р. Бондар¹, И. Сворень¹, Б. Сахно¹, А. Нечепуренко²

¹*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины
79053 г. Львов, ул. Научная, 3,а
E-mail: igggk@ah.ipm.ua*

²*Закарпатская геологоразведочная экспедиция ГП Западукргеология
90201 Закарпатская обл., г. Берегово, просп. Геологов, 10*

По данным масс-спектрометрического химического анализа летучих компонентов флюидных включений в минералах установлены состав и особенности пространственно-временного распределения газовой фазы флюидов метаморфогенно-метасоматического минералогенеза породно-рудных комплексов северо-западной части Мармарошского массива. Выделены участки с преобладанием в составе флюидных включений в минералах двуокиси углерода, азота или метана. Определена главенствующая роль соотношений окисленных и восстановленных соединений углерода в изменении окислительно-восстановительного потенциала минералообразующих флюидов. Установлено, что углеродсодержащие соединения имеют важное значение для комплексообразования, переноса соединений, минерало- и рудогенеза, а также для синтеза, миграции и накопления углеводородов.

Ключевые слова: флюидные включения, летучие компоненты, углеводородные соединения, минерал, парагенезис, Мармарошский массив, Украинские Карпаты.

Стаття надійшла до редколегії 09.09.2009

Прийнята до друку 30.10.2009