

УДК 548.4+552.3+552.4

**ФЛЮЇДНІ ВКЛЮЧЕННЯ В ЖИЛЬНОМУ КВАРЦІ
МЕТАМОРФІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ ЧИВЧИНСЬКИХ ГІР
(МАРМАРОСЬКИЙ МАСИВ)**

І. Бакуменко, В. Марусяк, І. Попівняк

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

Розглянуто особливості флюїдних включень у кварці кварцових жил, прожилків і лінз у кристалічних сланцях Чивчинських гір (Мармароський масив). Виконано термобарометричні та кріометричні дослідження. Обґрунтовано сингенність однофазових включень скраплених вуглеводнів (метану й етану) та включень водних розчинів.

Ключові слова: включення, жильний кварц, мінералотворні та супутні флюїди, метан, етан, Мармароський масив, Українські Карпати.

Чивчинський рудний район, де відібрані для дослідження взірці жильного кварцу, розташований у південно-східній частині Українських Карпат у верхів'ї Чорного та Білого Черемошу. Тут у глибоко врізаних долинах річок і струмків виходять на денну поверхню корінні доверхньопалеозойські породи фундаменту Мармароського кристалічного масиву, регіонально метаморфізовані в умовах зеленосланцевої фації.

Вони представлені переважно слюдисто-хлоритовими, слюдистими, хлорит-слюдистими, серицит-хлорит-кварцовими, серицит-кварцовими та кварцитовими сланцями [6, 9, 11]. Є графітоносні ділянки. Деінде трапляються лінзи та прошарки слюдисто-карбонатних сланців, кварцитів і карбонатних порід.

Товща кристалічних сланців переважно зім'ята в лінійні видовжені складки північно-західного орієнтування. Деякі структурні ускладнення простежуються в зоні меридіональних розломів на ділянці долини р. Перкалаб (басейн р. Білий Черемош) [3, 11].

За С.Г. Рудаковим [11] кристалічні сланці належать до боєрівської світи, а за О.І. Матковським [9] – до нижньої сланцевої. М.П. Габінет зі співавт. [6] вважають, що ці породи відповідають сланцево-кварцито-карбонатній діловецько-боєрівській світі і зіставні з нижньою теригенною світою Мармароського (Марамурського) масиву Румунських Східних Карпат.

У сланцевій товщі трапляються кварц-польовошпатові, кварц-гранатові, баритові, карбонатні й інші жильні утворення, однак переважають кварцові жили і прожилки, представлені зазвичай молочно-білим чи сірим зернистим кварцом. Потужність жильних утворень становить перші сантиметри, зрідка в роздувах сягає 0,5 м і більше [9]. Менше поширені кварцові жили з убогою сульфідною мінералізацією – зернистими агрегатами й окремими кристалами піриту. Обмеженіше наявні галеніт,

сфалерит, халькопірит. Дуже зрідка в аншліфах трапляються арсенопірит і самородне золото.

Кварцові прожилки зазвичай перетинають вмісні породи і лише іноді залягають згідно з шаруватістю та мікроскладками кристалічних сланців. Детальне дослідження контактів навіть згідних кварцових жил і прожилків свідчить, що вони зазвичай теж є постметаморфічними утвореннями. Тільки в окремих випадках їх можна вважати пізніми синметаморфічними.

Досліджувані взірці жильного кварцу ми відібрали з відслонень, утворених лівими притоками р. Чорний Черемош (струмки Добрин, Альбин, Попадинець, Мокрин та Лостун). Окремі взірці відібрала Л. Шот в усті струмка Великий Прелучний у ділянці його впадіння в р. Перкалаб (басейн р. Білий Черемош).

У жильному кварці поширені різноманітні одно-, дво- та трифазові флюїдні включення.

Однофазові включення звичайно мають малі розміри (перші мікрони), що не дало нам змоги виконати повноцінні комплексні дослідження, зокрема КР-спектроскопічні (раманівські) мікроаналізи, які б дали додаткову інформацію щодо кількості другорядних (домішкових) компонентів у складі включень. До того ж, більшість включень мають об'ємну форму, дуже контрастні обриси і тому часто майже непрозорі (чорні). Це стосується передусім зовні подібних однофазових флюїдних включень різного складу (водних, вуглеводневих тощо), які візуально дуже подібні (рис. 1).

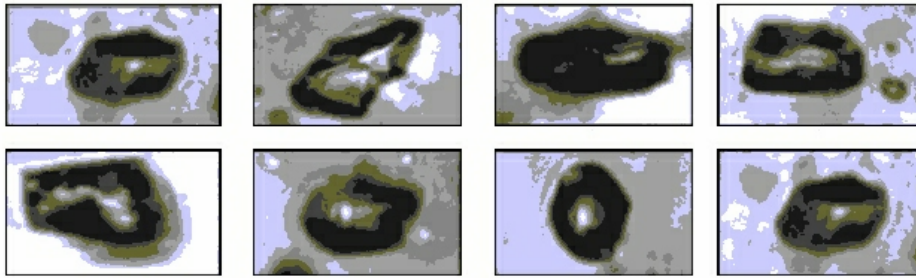


Рис. 1. Однофазові флюїдні включення в кварці рудопоряву Великий Прелучний, зб. 600.

Вакуолі включень інколи мають “негативне” гексагонально-призматичне огранювання з ромбоєдричними голівками. Такі поодинокі включення в зернах кварцу розташовані азонально (рис. 2). Вірогідно, деякі з них були законсервовані під час росту кварцу і є ізольованими порціями гідротермального мінералотворного флюїду, можливо, метаморфогенного походження.

Двофазові включення. У чивчинському кварці кількісно різко переважають дрібніші двофазові вторинні включення водних дуже низькоконцентрованих мінералотворних розчинів (див рис. 2. та рис. 3 і 4). Ймовірно, вони були ізольовані під час заліковування тріщин на стадії інтенсивного пізнього- та, частково, навіть пост-метаморфогенного розтріскування жильного кварцу.

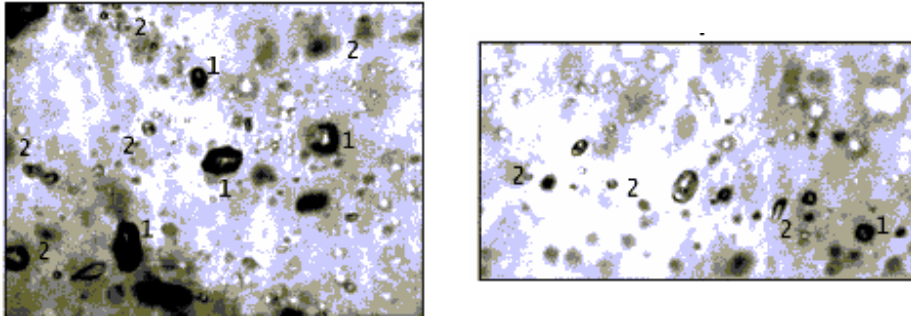


Рис. 2. Співвідношення первинних суттєво газових (скраплених) і водних (1) та вторинних газопо-рідинних (2) включень у кварці ділянки Великий Прелучний, зб.1100.

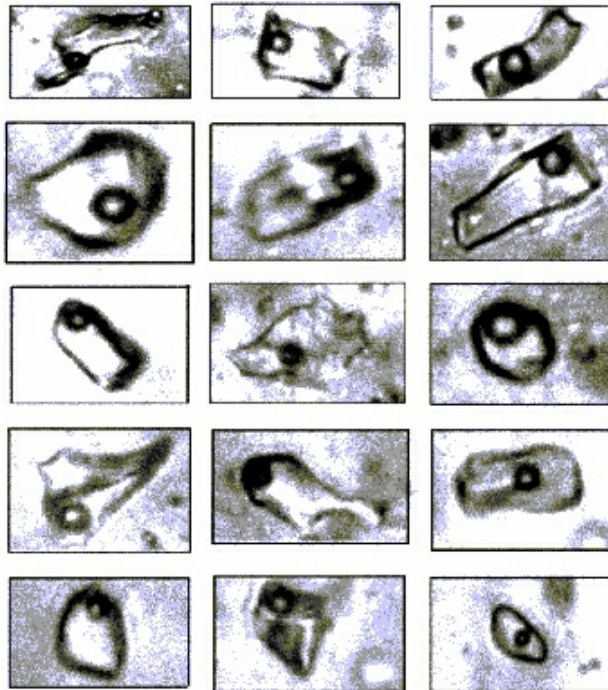


Рис. 3. Окремі газопо-рідинні включення у кварці ділянки Попадинець.

Двофазові включення у кварці, відбраному з різних місць, гомогенізувалися за дещо різних, але загалом близьких температур. У зернах жильного кварцу завжди простежується декілька різнотемпературних серій вторинних включень. Вони гомогенізувалися в таких узагальнених інтервалах температури (відслонення перераховано в порядку розташування в напрямі на південний схід), °С: відслонення на ділянці струмка Добрин – 125–90, Альбін – 110–70, Попадинець – 100–75, Мокрин – 110–85, Лостун – 100–60.

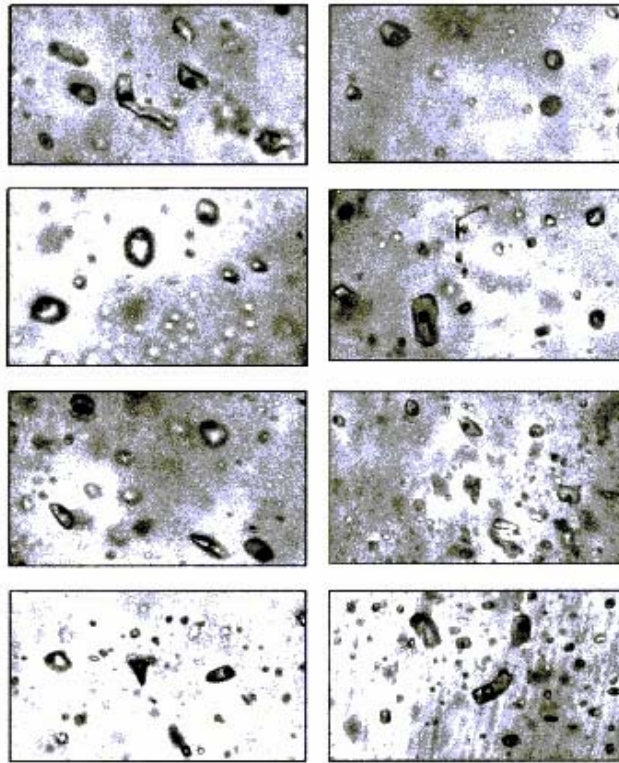


Рис. 4. Особливості поширення флюїдних включень у кварці рудопрояву Великий Прелучний.

Дещо інші значення температури гомогенізації включень отримані за взірцями, відібраними у відслоненнях стрілки р. Перкалаб та струмка Великий Прелучний – 245–230°C. Підвищені температури, характерні для взірців з Великого Прелучного, можливо, пов'язані з прирозломним розташуванням цієї ділянки.

Трифазові включення. Візуальні спостереження засвідчили, що в окремих різновидах дослідженого жильного кварцу трапляються поодинокі трифазові первинні включення, що мають наповнення близько 70 об. %. У них за кімнатної температури в водному розчині наявні фаза галіту кубічної форми та газовий пухирець. Первинні трифазові включення є в жильному кварці з відслонень долин струмків Мокрин і Попадинець. Ці включення не вдалося гомогенізувати, оскільки за температури 380–375°C (Мокрин) та 350–325°C (Попадинець) вони розгерметизувалися й починали інтенсивно темніти внаслідок втрати води. Це також є наслідком розгерметизації численних сусідніх більш низькотемпературних вторинних включень, які не витримують такого перегрівання й руйнують структуру кварцу.

Найбільш високотемпературні включення в кварці рудопрояву Перкалаб гомогенізувалися за дещо нижчої температури (305°C). Очевидно, ці значення температури є наближеними до температури ізоляції ранніх включень.

Цікаво, що $T_{\text{гом}}$ включень у більшості золоторудних кварцових жил зеленока-м'яних поясів, сформованих метаморфогенними флюїдами в процесі низькотемпературного регіонального метаморфізму (зв'язки підтверджені ізотопними дослідженнями), також коливаються в близьких межах – 200–300°C [10, 15, 19]. Проте в цих включеннях звичайно нема дочірніх галітових фаз, тобто концентрація розчинів була низькою.

Методика дослідження. Щодо визначення температури, складу та густини метаморфогенного флюїду, то наші висновки ґрунтуються на спостереженнях фазових перетворень під час гомогенізації три- і двофазових включень у термокамері конструкції Єрмакова–Калюжного та заморожування й повільного відігрівання двой однофазових флюїдних включень у криокамері конструкції Томіленка–Осоргіна. Глибоке заморожування рідким азотом дає змогу охолоджувати препарати майже до температури його кипіння (за атмосферного тиску) – близько –195,8°C.

Хімічний склад та агрегатний стан речовини наявних включень ми з'ясували за допомогою криометричного аналізу.

Детально досліджено флюїдні включення порівняно більших розмірів у тих ділянках кварцу, які були прозорими. Криометричні та термометричні спостереження дали змогу розрізнити різні за складом включення і дати попередні термобаричні оцінки умов кристалізації та змін жильних кварцових новоутворень.

Результати криометричних досліджень. Як зазначено, в досліджених препаратах найпоширеніші однофазові майже чисто водні та метанові включення. В окремих випадках (жили у відслоненнях на ділянках струмків Добрин та Великий Прелучний) є обґрунтована криометричними спостереженнями підозра на наявність азотних та азотно-метанових включень. На жаль, не вдалося відшукати більші за розмірами включення для виконання раманівських мікроаналізів і підтвердження цього припущення.

Ми дослідили однофазові вторинні включення різного складу в тріщинах у кварці, серед них – включення скрапленого (рідкого) метану, які виявлено майже в усіх досліджуваних взірцях. Лише у взірцях з ділянки Добрин у скрапленій вуглеводневій суміші переважає етан.

В однофазових метанових включеннях унаслідок переохолодження в криокамері у рідкій фазі за дуже низької температури відособлюється газова фаза. А під час повільного нагрівання простежується гомогенізація вмісту включень за *H*-типом [14] (I тип за М.П.Єрмаковим). Отримані значення температури гомогенізації метанових включень для чивчинських кварцових жил з різних ділянок різні, проте загалом є в досить вузьких межах – від –98,3 до –133,0°C (табл. 1). Усі вони нижчі від значення критичної точки метану та можливих значень температури співіснування рідкої й газової вуглекислоти, проте значно вищі від критичної точки азоту (рис. 5).

Як видно з рис. 5, такі $T_{\text{гом}}$ могла б мати і етанова рідина. Проте її густина й тиск за реальної температури захоплення цих включень були б занадто високими. Тому нема сумнівів у тому, що рідина цих включень – метан. Результати вимірювання температури гомогенізації включень дають змогу оцінити густина метанової рідини за допомогою діаграми (рис. 6, *A*) та обчислити залежні значення питомого й мольного об'ємів вмісту включень. Результати обчислень наведені в табл. 1.

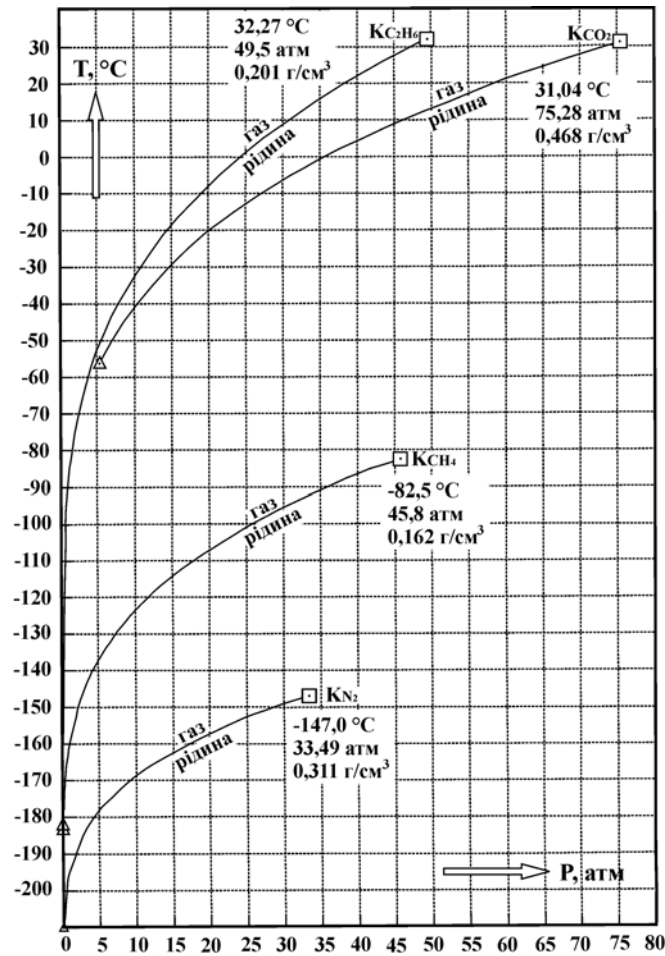


Рис. 5. Криві двофазової рівноваги (газ+рідина) для азотної, метанової, етанової та вуглекислотної систем у PT -координатах, за даними Н.Б. Варгафтіка [4]. К – критичні точки, трикутники – потрійні точки цих речовин.

Під час нагрівання препаратів масова декрепітація наявних у полірованих пластинках однофазових метанових включень відбувається при 240–250°C (Лостун, Мокрин). Етанові включення зі значно більшою густиною (Добрин) починають розтріскуватися уже за 225°C. Саме тому частина більш високотемпературних первинних включень теж розгерметизується внаслідок розтріскування вуглеводневих включень.

У деяких метанових включеннях наявна візуально не помітна тонка водна облямівка. Її наявність підтверджена криометричними спостереженнями: після глибокого охолодження під час повільного нагрівання до порівняно високої температури у включеннях залишається низькозаломлювальна тверда фаза. Вона розчиняється в рідкому метані на декілька градусів вище 0°C, тобто це не може бути фаза льоду або солі.

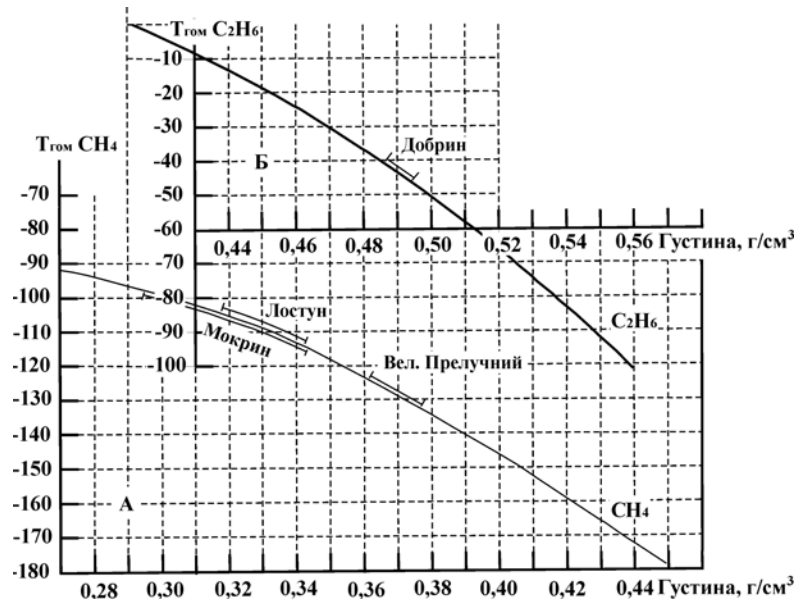


Рис. 6. Густина скраплених метану (А) та етану (Б) при температурі гомогенізації вуглеводневих включень, за даними [4, 12] та нашими.

Таблиця 1

Результати криометричних досліджень вторинних однофазових вуглеводневих включень

Місце відбору взірців	Інтервал $T_{гом}$, °C	Густина, г/см ³	Питомий об'єм, см ³ /г	Мольний об'єм, см ³ /моль
Метанові однофазові включення				
Лостун	Від -104,8 до -114,4	0,318 0,342	3,145 2,924	50,446 46,901
Мокрин	Від -98,3 до -115,5	0,295 0,344	3,390 2,907	54,376 46,628
Великий Прелучний	Від -124,6 до -133,0	0,362 0,377	2,762 2,653	44,302 42,554
Етанові однофазові включення				
Добрин	Від -41,0 до -46,2	0,486 0,494	2,058 2,024	61,884 60,862

Це свідчить про утворення метанової газогідратної фази, з якої за вищої температури (після зникнення газогідрату) повинна виділитися фаза рідкої води. Такі уявно однофазові метанові включення з невидимою тонкою плівкою-обляміркою води є, по суті, двофазовими комбінованими [1] водно-метановими. Подібна неви-

дима плівка водної фази часто є навколо гетерогенізованої (за кімнатної температури) газової фази багатьох розплавних включень, особливо в мінералах низькотемпературних магматичних порід. Однак у наших взірцях, з огляду на незмішуваність емульсійних водно-метанових рідинних сумішей та різну здатність змочувати кварц, водні та метанові включення здебільшого ізолюються окремо.

Однофазові етанові включення виявлено у взірці з ділянки Добрин. Під час нагрівання (після охолодження та гетерогенізації) вони гомогенізувалися в інтервалі температури від $-41,0$ до $-46,2^{\circ}\text{C}$. Така температура гомогенізації принципово можлива і для включень рідкого CO_2 . Проте під час охолодження етанових включень газова фаза продовжує перебувати в рівновазі з рідиною за температури, що значно нижча від температури потрійної точки вуглекислоти (див. рис. 5). Крім того, рідка фаза етанових включень не розкристалізується до дуже низької (-180°C і нижче) температури, тоді як вуглекислотні включення, навіть дуже маленькі, а тим більше – великі, обов'язково розкристалізувалися б у разі переохолодження до (-75) – $(-80)^{\circ}\text{C}$. Водночас новоутворена тверда фаза CO_2 під час нагрівання обов'язково розплавилась би за температури, близької до $-56,6^{\circ}\text{C}$ (залежно від кількості домішок). В етанових включеннях таке порівняно високотемпературне плавлення не спостерігали.

Етан, як і метан, утворював емульсійну суміш з водним розчином. За включеннями етану оцінено його густину (див. рис. 6, Б). Оскільки ж у нас не було інформації щодо положення ізохор рідкого етану високої густини в PT -координатах, то не вдалося оцінити PT -параметри ізоляції етанових включень.

Однофазові водні включення. Внаслідок розшнування низькотемпературних двофазових вторинних включень водних розчинів у жильному кварці з'являються також однофазові водні включення з дуже низьким вмістом хлоридів (можливо, в них є лужні метасилікати чи інші солі з дуже високою температурою евтектик): під час відтаювання цих заморожених включень фаза льоду розчиняється лише за температури, близької до 0°C .

Однофазові метанові включення легко відрізняються від однофазових водних тим, що в метанових газова фаза з'являється в рідкій за дуже низької температури (значно нижчої $T_{\text{кр}} = -82^{\circ}\text{C}$). Гомогенізувалися вони в інтервалі між $T_{\text{кр}}$ та температурою потрійної точки ($-182,5^{\circ}\text{C}$). У водних включеннях за цієї низької температури простежуються лише твердофазові рівноважні перетворення.

Ми виявили просторові зв'язки (іноді навіть розташування в межах різних ділянок однієї зарощеної тріщини) однофазових метанових включень і двофазових включень водних розчинів. Тому однофазові метанові включення можна трактувати як супутні, а двофазові водні – як нормальні синхронно утворені включення мінералотворних розчинів [1, 7]. Тобто, на стадії заліковування тріщин активно функціонували розшаровані (гетерогенні) метаново-водні розчини (емульсія рідкого метану в водному розчині). Це дало змогу визначити тиск і температуру в момент одночасної ізоляції обох типів включень (PT -параметри є на перетині відповідних ізохор води й метану – табл. 2, рис. 7). Звертають на себе увагу аномально високі значення PT -параметрів включень у кварці з прирозломної ділянки струмка Великий Прелучний.

Таблиця 2

Оцінка максимальних тиску і температури в момент ізоляції сингенних включень за методом Наккена–Леммлейна–Калюжного (за результатами криометричних досліджень однофазових вуглеводневих включень та термометрії двофазових включень водних розчинів)

Місце відбору взірців у відслоненнях	Максимальна $T_{\text{гом}}$, °С (і густина, г/см ³) включень водних розчинів	Мольний об'єм вуглеводневих включень, см ³ /моль	Максимальний тиск при ізоляції включень, кбар	Температура ізоляції включень, °С
Емульсія скрапленого метану в водному розчині				
Лостун	100 (0,958)	Від 50,446 до 46,901	1,7 2,1	200 220
Мокрин	110 (0,951)	Від 54,376 до 46,628	1,4 2,2	190 240
Великий Прелучний	245 (0,806)	Від 44,302 до 42,554	3,8 4,3	520 550
Емульсія скрапленого етану в водному розчині				
Добрин	125 (0,939)	Від 61,884 до 60,862	?	?

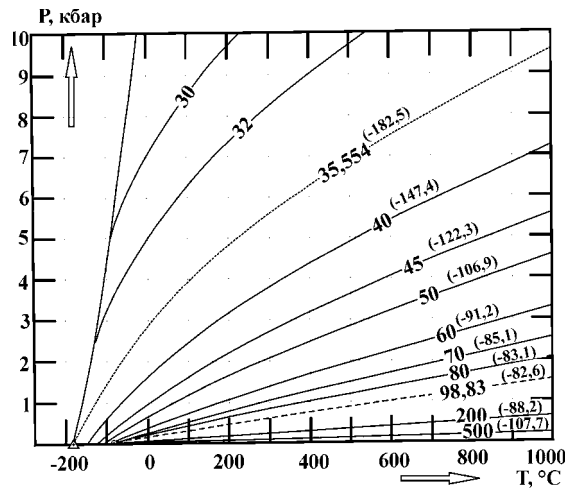


Рис. 7. Ізохори метану в PT -координатах, за даними [14]. Цифри на лініях – мольний об'єм метану (від 30 до 500 см³/моль), цифри в дужках – температура гомогенізації, °С.

Цікаво, що в досліджених нами чивчинських взірцях взагалі не зафіксовано одно- чи двофазових включень вуглекислотного складу, які, поряд з вуглеводневими, азотними та водними включеннями, дуже характерні для мінералів різних, особливо більш метаморфізованих гірських порід та син- і постметаморфічних кварцових жил у них [2, 7, 10, 13, 20, 21].

Наявність у межах досліджуваних рудопроявів включень вуглеводнів і відсутність включень CO_2 свідчить про високовідновний стан цих флюїдів і про те, що в умовах поширеного тут зеленосланцевого метаморфізму продукти переробки органіки з метаморфізованих теригенних відкладів не були винесені за межі метаморфізованої товщі. Ймовірно також, що вуглеводнево-водна емульсія могла надходити по тріщинних зонах з підпокривних флішових відкладів. Повна відсутність рідких нафтових і затверділих бітумних включень, які так характерні для мармароських діамантів, свідчить, що температура метаморфізму на дослідженій ділянці була не менше $250\text{--}300^\circ\text{C}$ (уважають, що за умов прогресивного метаморфізму при $250\text{--}300^\circ\text{C}$ більшість вищих вуглеводнів уже руйнується з переходом у метан і графіт [10 та ін.]).

Вуглеводневі включення у кварці відомі не лише в метаморфогенних кварцових жилах, утворених у кристалічних породах різних ступенів метаморфізму. Вони поширені й у більш низькотемпературних катагенетичних і субметаморфічних гідротермальних кварцових жилах [5, 8, 16, 18 та ін.]. Включення в метаморфогенних кварцових жилах Чивчинських гір відрізняються від включень у кварці низькотемпературних утворень тим, що в них нема нафтоподібних високомолекулярних рідких та аморфізованих затверділих нафтопродуктів, а також включень CO_2 .

1. *Бакуменко І.Т.* Сопутствующие, комбинированные и аномальные включения, критерии их распознавания и возможности использования // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982. С. 126–140.
2. *Бердников Н.В.* Термобарогеохимия докембрийских метаморфических комплексов Дальнего Востока. М., 1987.
3. *Безр М.А., Бызова С.Л., Славин В.И.* Тектоника юго-восточной части Советских Карпат // Очерки по геологии Советских Карпат. М., 1966. С. 151–163.
4. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1963.
5. *Возняк Д.К., Павлишин В.И., Шелухин В.И.* Угледороды в кварце из жильных образований Донецкого бассейна // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. К., 1978. С. 127–134.
6. *Габинет М.П., Кульчицкий Я.О., Матковский О.И.* Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат. Часть 1. Стратиграфический и литолого-геохимический очерк. Львов, 1976.
7. *Ермаков Н.П., Долгов Ю.А.* Термобарогеохимия. М., 1979.
8. *Калюжный В.А.* Современное состояние проблемы «Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по включениям в минералах)» // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. К., 1978. С. 3–14.
9. *Матковский О.И.* Минералогия и петрография Чивчинских гор. Львов, 1971.
10. *Реддер Э.* Флюидные включения в минералах. Т. 2. Использование включений при изучении генезиса пород и руд. М., 1987.

11. Рудаков С.Г. О метаморфическом комплексе Чивчинских гор и его взаимоотношениях с древнейшими породами Раховского массива // Очерки по геологии Советских Карпат. М., 1966. С. 6–15.
12. Справочник химика. Т. 1. Л.; М., 1963.
13. Томиленко А.А., Чупин В.П. Термобарогеохимия метаморфических комплексов. Новосибирск, 1983.
14. Kerkhof A.M. van den. The system CO₂-CH₄-N₂ in fluid inclusions: theoretical modelling and geological applications. Amsterdam, 1988.
15. Kerrich R. Yellowknife gold mineralization: the product of metamorphic degassing (abstr.) // Geol. Soc. Am. Abstr. Programs, 9. 1977. P. 1048–1049.
16. Kreulen R., Schuiling R.D. N₂-CH₄-CO₂ fluids during formation of the Dome de l'Agout, France // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1982. Vol. 46. P. 193–203.
17. Mullis J. The system methane-water as a geologic thermometer and barometer from the external part of the Central Alps // Bull. Minéral. 1979. Vol. 102. P. 526–536.
18. Poty B., Stalder H.A. Kryometrische Bestimmungen der Salz- und Gas-gehalte eingeschlossener Lösungen in Quarzkristallen aus Zerklüften der Schweizer Alpen. // Schweiz. Miner. und Petrogr. 1970. Bd. 50, N 1. S. 141–154.
19. Rye D.M., Rye R.O. Homestake gold mine, South Dakota: I. Stable isotope studies // Econ. Geol. 1974. Vol. 69. P. 293–317.
20. Touret J.L.R. The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks // D.G. Fraser (ed.). Thermodynamics in geology. Dordrecht, 1977. P. 203–227.
21. Touret J.L.R., Kerkhof A.M. van den. High density fluids in the lower crust and upper mantle // Proceedings of the 10th AIRART Intern. High Pressure Conf. 1986. P. 834–840.

**FLUID INCLUSIONS IN THE VEINED QUARTZ
FROM METAMORPHIC COMPLEXES OF THE CHYVCHYNY MOUNTAINS
(MARMAROSH MASSIF)**

I. Bakumenko, V. Marusyak, I. Popivnyak

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

Some peculiarities of fluid inclusions in the quartz from veins, veinlets and lenses in crystalline schists of the Chyvchyny Mountains (Marmarosh massif) have been examined. Thermobarometric and cryometric investigations have been conducted. Syngenetic nature of the monophase inclusions of the condensed liquid hydrocarbons (methane, ethane) with aqueous solution inclusions have been suggested.

Key words: inclusions, veined quartz, mineral-forming and accessories fluids, methane, ethane, Marmarosh massif, Ukrainian Carpathians.

Стаття надійшла до редколегії 11.09.2003
Прийнята до друку 24.10.2003