

УДК 553.068.1:553.2(234.421.1)(477)

**МІНЕРАЛІЗУВАЛЬНІ РОЗЧИНИ І ГЕОХІМІЯ РТУТІ
В ПОРОДАХ ПІВНІЧНО-СХІДНОГО ОБЛЯМУВАННЯ
ВИГОРЛАТ-ГУТИНСЬКОГО ВУЛКАНІЧНОГО ПАСМА**

**В. Шумлянський¹, К. Деревська², В. Загнітко³,
О. Івантишина¹, О. Александров²**

¹*Інститут фундаментальних досліджень Української наукової асоціації
м. Київ, вул. Мельникова, 30,а*

E-mail: vshumlyanskyu@yahoo.com

²*Інститут геологічних наук НАН України*

01601 м. Київ, вул. О. Гончара, 55,б

E-mail: zimkakatyia@gmail.com

³*Київський національний університет імені Тараса Шевченка*

03022 м. Київ, вул. Васильківська, 90

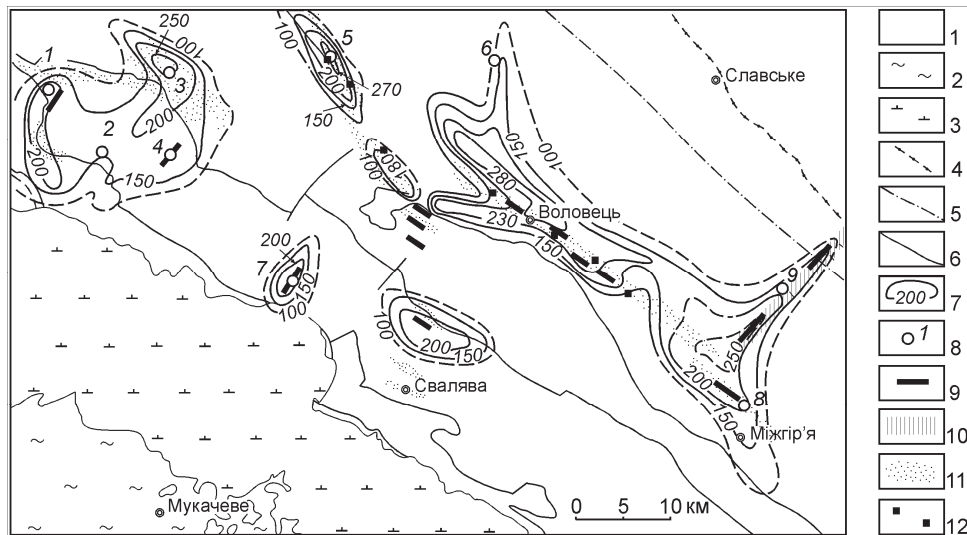
Територія північно-східного облямування Вигорлат-Гутинського вулканічного пасма відома як зона поширення ртутно-стибієво-арсенових рудопроявів. Виконані дослідження дали змогу визначити вміст ртуті як у вмисних породах, так і в мінеральних утвореннях прожилків та жил. Термобаричні та ізотопно-геохімічні дослідження допомогли виявити деяку спорідненість ртуті та вуглеводнів у процесах метагенезу і гідротермального рудоутворення. Міграція ртуті не була рівномірною, вона тяжіє до зон розривних порушень, гідротермальних змін порід та зон підвищеної температури метагенезу.

Ключові слова: мінералізувальні розчини, геохімія ртуті, рудопрояви ртуті, ізотопний склад вуглецю, Складчасті Карпати.

У межах північно-східного облямування Вигорлат-Гутинського вулканічного пасма розташовані вісім рудопроявів: Дубриничі (Hg), Сімерки (Hg), Чорноголова (As, Sb, Hg), Туриця (Hg), Голятин (As, Ba), Кам'яний кар'єр (Hg), Сойми (As, Sb, Hg), Торунь (As). Під час досліджень ми виявили новий прояв ртутної мінералізації Розтока. Більшість рудних зон фіксована первинними ореолами ртуті (див. рисунок). Геологічна будова та мінеральний склад руд на рудопроявах ртуті, стибію й арсену Складчастих Карпат описані в [8, 9 та ін.]. Ми розкриємо особливості мінералізувальних розчинів та наведемо нові дані, отримані під час досліджень.

Привертає увагу те, що головні рудопрояви ртуті – Дубриничі, Сімерки, Туриця, Кам'яний кар'єр (як і всі рудопрояви Оленівського рудного поля) – розташовані в зоні початкового метагенезу, тобто на периферії області найбільших метагенетичних змін [10]. Вони тяжіють до північно-східного облямування Вигорлат-Гутинського пасма – пліоцен-плейстоценових андезитобазальтів, тобто просторово пов'язані з ними. Рудопрояви ртуті можна пов'язати також з малими інтрузіями – штоками, силами і дайками мікрогранітів, мікрогранодіоритів (Дубриничі), андезитобазальтів (Оленівське рудне поле), які Є. Лазаренко зі співавт. [8] вважають піз-

ньомуіоценовими. Деякі рудопрояви ртуті безпосередньо розташовані у вивержених породах. Однак вік малих інтрузій вивченого нами району все ще остаточно не з'ясований, а в ефузивних породах гутинської світи пліоцену теж трапляються рудопрояви ртуті [5]. Поблизу ртутного рудопояву Дубриничі, за 11 км на південний захід від с. Дубриничі, розташована Чонтош-Новоселицька структура – складова частина Вигорлат-Гутинського вулканічного пасма. Тут на глибині 654–665 м свердловинами розкрита інтрузія діоритового порфіриту, а над нею – в андезитобазальтах пліоцену – прожилкові зони з рудною мінералізацією. Кварц-кальцитові прожилки містять сфалерит, галеніт, пірит, піротин і марказит. У верхньому інтервалі температура гомогенізації газиво-рідких включень (ГРВ) у кварці коливається від 260 до 235 °С.



Карта температур утворення карбонатних прожилків, розташування геохімічних аномалій ртуті та накладених змін у породах флішу:

1 – крейда-палеогеновий фліш; 2 – осадові відклади неогену; 3 – андезити і базальти пліоцену та плейстоцену; 4 – формаційна межа між Скибовим покривом і зоною Кросно; 5 – Ужоцький глибинний розлом; 6 – тектонічні межі між структурно-фаціальними зонами; 7 – ізолінії максимальних температур гомогенізації ГРВ у карбонатах прожилків; 8 – рудопояви та їхні номери; 9 – аномальні геохімічні зони з вмістом $\text{Hg} \geq 1 \cdot 10^{-5} \%$; 10 – зона окварцювання; 11 – зони карбонатизації; 12 – зони піритизації. Рудопояви: 1 – Дубриничі (Hg), 2 – Сімерки (Hg), 3 – Чорноголова (As, Sb, Hg), 4 – Туриця (Hg), 5 – Розтока (Hg), 6 – Голятин (As, Ba), 7 – Кам'яний кар'єр (Hg), 8 – Сойми (As, Sb, Hg), 9 – Торунь (As).

У межах палеовулкана Синяк, на південь від Оленівського рудного поля, в андезитобазальтах виявлено вторинні кварцити з телур-бісмутовою мінералізацією (верліт, самородний бісмут, пірит, арсенопірит) [8], а також прожилки кварцу в аргілізованих андезитах. Температура гомогенізації ГРВ у кварці – 165–145 °С. Прожилки містять метацинабарит, кіновар, марказит, верліт, кальцит [5].

Ртутні рудопояви в північно-східному облямуванні Вигорлат-Гутинського вулканічного пасма мають прожилково-вкраплену мінералізацію в аргілізованих вивержених або осадових породах (фліші).

На рудопрояві Туриця серед флішу трапляються найбільш ранні прожилки, які містять доломіт (температура гомогенізації ГРВ – 205–185 °С), кальцит (215 °С) і мармароські “діаманти” (170 °С). На ці мінерали нарастають призматичні кристали гідротермального кварцу з характерним штрихуванням на гранях призми. Парагенетичні з цим кварцом кальцит і доломіт мають температуру гомогенізації ГРВ в межах 215–120 °С [5]. У св. 4 на глибині 300 м виявлені прожилки кальциту, температура гомогенізації ГРВ у яких становила 125–115 °С. Газова фаза ГРВ містить CO_2 (65,85 %), CH_4 (29,2) та C_2H_6 (0,11 %) [9]. Кіновар спостерігають разом з марказитом, кальцитом і дикітом у тонких прожилках або одноосібно як примазки в брекчіюваних пісковиках.

У рудопроявах ртуті Оленівського рудного поля за морфологічними ознаками виявлено три модифікації кварцу, чотири чи п'ять модифікацій кальциту і дві модифікації кіноварі. Температура утворення кварцу становить 200–180 °С (кварц-2, Кам'яний кар'єр), кальциту – 180–150 (кальцит-1, Кам'яний кар'єр), 110 (кальцит-2), 80–60 °С (кальцит-3, Мале). Кристалізація кіноварі відбувалась на тлі кипіння розчинів за температури 200–120 °С, а метацинабариту – за 200–130 °С [4]. У рудах виявлено рідкісні вкраплення галеніту і сфалериту в парагенезисі з доломітом, до відкладення кварцу-2, а разом з пізнім кальцитом – значну кількість твердих чорних і коричневих бітумів класу асфальту і кристалічних вуглеводневих мінералів – кертиситу $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}$ і карпатиту $\text{C}_{32}\text{H}_{17}\text{O}$ [5]. Ізотопний склад вуглецю вуглеводнів близький до складу як вуглецю органічної речовини флішу, так і нафти: асфальтит має $\delta^{13}\text{C}$ від –21,1 до –27,2 ‰, кертисит – від –20,9 до –26,5 ‰ [7]. Вуглеводні поширені в кварц-кальцитових прожилках серед аргілізованих базальтоїдів малої інтрузії.

На рудопрояві Чорноголова мінерали рудної асоціації утворилися після метабетичних кварц-кальцитових прожилків. ГРВ у кварці типу мармароських “діамантів” розтріскані. Призматичний кварц-2 нарастає на “діаманти”. Температура гомогенізації ГРВ у ньому становить 220–180 °С. Кальцит з прожилків зі св. 6 (на глибині 83 м) та штольні 2 має температуру гомогенізації ГРВ 180–130 °С. Газова фаза ГРВ у кальциті складена з CO_2 (84,42–86,57 %) і CH_4 (2,91–3,19 %).

Реальгар утворився за температури 80–90 °С, газова фаза ГРВ у ньому має 98,28 % CO_2 та 1,72 % CH_4 [4]. Послідовність мінералоутворення на рудопрояві Чорноголова відповідає такій схемі: кварц типу мармароських “діамантів” → кварц-2 (220–180 °С) → сидерит → кальцит (180–125 °С) → антимоніт → кришталеподібний кварц, реальгар (90–80 °С) → метацинабарит → кальцит-2 (80–60 °С) → давсоніт [5].

На рудопрояві Сойми кварц-2 разом з кальцитом утворює самостійні прожилки [4]. В них є незначна кількість галеніту і сфалериту. Головні мінерали – реальгар і аурипігмент – розвинені в зонах брекчіювання. Вони утворюють гнізда (до 3 см) і тонко просочують глинисту масу брекчії. Антимоніт спостерігають разом з реальгаром і кіновар'ю у вигляді самостійних прожилків потужністю до 6 см. Температура гомогенізації ГРВ в метацинабариті – 200–120 °С, кіноварі-1 – 180–130, кіноварі-2 – 120–100, реальгарі – 135–130 °С [2]. Температура гомогенізації ГРВ у кришталеподібному кварці-3 (разом з кіновар'ю-2) становить 120 °С (табл. 1). У складі газової фази ГРВ зафіксовано значну кількість CO_2 (45,03 %), що відрізняє цей кварц від мармароських “діамантів”.

Таблиця 1

Результати досліджень включень у кварці типу мармароських “діамантів” [6]

Номер аналізу	Склад газової фази, %						Температура, °C		Тиск, МПа
	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	гомо- гені- зації	крио- мет- рії	
Чорноголова									
1	Нема	2,52	97,48	–	–	–	+140	–83,5 (Р)*	48,0
Воловець									
2	Нема	2,34	97,66	–	–	–	+140	–80 (Г)	20,0
3	–“–	Нема	81,60	8,10	4,10	6,20	+140	–110	Не визн.
Нижні Ворота									
4	Нема	Нема	100,0	–	–	–	–	–	–
5	1,04	5,37	62,21	6,71	6,06	3,97	–	–	–
Сойми									
6	–	–	100,0				+140	–82 (Г)	36,0
7	45,03	2,26	52,33	0,06	0,04	–	+120	–	–
Торунь									
8	–	–	44,6	34,20	5,10	10,00	+140	–68 (Г)	–
Лисковець									
9	–	–	99,23	0,61	0,13	–	+180	–80 (Г)	25,0

П р и м і т к и. Аналізи 3, 8, 9, виконані хроматографічно, решта – на мас-спектрометрі МХ-1303, аналітик Й. Сворень. В ан. 5 визначено 1,32 % C₅H₁₂ і 13,82 % H₂O, в ан. 7 – 0,28 % H₂, в ан. 8 – 3,1 % C₅H₁₂. Аналіз 7, мабуть, належить кристалеподібному кварцу-3 (температура гомогенізації ГРВ – 120 °C). Р – рідина, Г – газ.

Голятинський рудопрояр, приурочений до однойменної антикліналі, розташований у пісковиках еоценового флішу. В аргілізованих породах розміщені прожилки з кварцом і баритом, які містять пірит, реальгар та озокерит. Гомогенізація ГРВ у реальгарі відбувається за 135–130 °C [1]. На рудопроярві Торунь в окварцованих пісковиках олігоцену виявлені кварцові прожилки, у роздувах яких наявний реальгар. Пісковики також перетяті тонкими прожилками нижчого антраксоліту. Температура гомогенізації ГРВ у кварці прожилків становить 200–150 °C [3].

Унаслідок петрографічного вивчення порід виділено накладені зміни, до яких належать окварцювання, карбонатизація і піритизація.

В осадових породах північно-східного облямування Вигорлат-Гутинського вулканічного пасма найбільше поширені зони карбонатизації (переважно кальцитизації) порід. Одна з таких зон, завширшки до 2,5 км, виявлена на заході площі (див. рисунок). В її межах розвинутий агресивний карбонатний цемент у пісковиках крейди і палеоцену. Зона витягнута в північно-західному напрямі, до неї приєднана така ж субширотна зона. Рудопрояр стибію Чорноголова тяжіє до згаданих зон карбонатизації. Друга значна зона карбонатизації простежена на 27 км (за ширини до 1 км) уздовж південно-західної межі Сілезької зони. Вона приурочена до насувів

як на межі, так і в Сілезькій зоні. У деяких місцях разом з карбонатизацією спостерігають збагачення порід дуже дрібним піритом. Третя значна зона карбонатизації простежена за 40 км майже в центральній частині Кросненської зони. Ширина зони карбонатизації досягає 2 км, уздовж майже 18 км вона збагачена тонкокристалічним піритом. Поблизу її південно-східного закінчення розташований стибієвий рудопрояр Сойми. У межах зон карбонатизації трапляються найпізніші прожилки субдовготного напрямку. Ізотопний склад кисню в кальциті цих прожилків свідчить про гідротермальне “магматичне” походження води мінералоутворювальних розчинів (табл. 2, проби 7–11).

Таблиця 2

Ізотопний склад кальциту з прожилків

Но- мер з/п	Номер проби	Максимальна $T_{\text{гом}}$ ГРВ, °C	$\delta^{18}\text{O}_w$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)	Delta	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (VPDB)	Delta
1	1/15	212	13,30	22,30	0,034	-1,42	0,049
2	2/2	210	14,14	23,14	0,018	0,17	0,045
3	2/14	258	15,82	22,82	0,026	0,81	0,023
4	5/3	232	14,70	22,70	0,019	0,15	0,035
5	5/13	193	12,85	13,35	0,024	-0,87	0,047
6	6/10	269	16,5	22,50	0,045	-0,67	0,055
7	1/18	110	7,45	23,45	0,038	0,53	0,034
8	3/2	108	7,20	23,40	0,028	-3,82	0,028
9	4/10	137	6,80	20,80	0,013	1,04	0,020
10	6/2	150	10,11	22,61	0,015	-0,27	0,019
11	6/6	95	5,8	23,30	0,022	-0,18	0,060

Примітки: ізотопні аналізи виконано в лабораторії ІГМР НАН України; Delta – середньоквадратична похибка ізотопного аналізу; температуру гомогенізації ГРВ визначала К. Деревська.

Зона окварцювання виявлена у зв'язку з Ріцьким розломом, який є південно-західною частиною регіонального Вишків-Долинського розлому. Ріцький розлом має північно-східне (антикарпатське) простягання і простежений на поверхні уздовж 16 км. Ширина зони досягає 2 км. У її межах породи флішу іноді заміщені кварцом на 50–100 %. Серед окварцьованих пісковиків поширені тонкі прожилки кварцу, що утворюють прожилкові зони. Кварц білий, кристалічний, з великою кількістю витягнутих порожнин, усіяних кристалами кварцу розміром до 3 мм за довгою віссю. Кристали безбарвні, прозорі, містять багато первинних ГРВ. Газова фаза становить 15–30 % включення. Температура гомогенізації ГРВ коливається від 218 до 180 °C. Виявлена “перерва” в простяганні зони окварцювання, до якої приурочений рудопрояр арсену Торунь. В інших частинах зони зафіксовано підвищений вміст ртуті в окварцьованих породах.

Для з'ясування поведінки ртуті в процесах перетворення порід ми виконали 113 аналізів вмісних порід і 49 аналізів прожилків. Вміст ртуті визначали атомно-абсорбційним методом з чутливістю $1 \cdot 10^{-8}$ %. Загалом вміст ртуті в породах крейда-палеогенового флішу невисокий, він не досягає $1 \cdot 10^{-5}$ %, а часто становить тільки $(1-3) \cdot 10^{-6}$ %. Це особливо характерно для підзон початкового і раннього метасегменту. На цьому геохімічному тлі виділяються аномалії, зафіксовані в районі рудопроярів ртуті Дубриничі ($90,6 \cdot 10^{-6}$ %), Туриця ($6,1 \cdot 10^{-6}$ – $9,2 \cdot 10^{-6}$ %), рудопроярів сти-

бію Сойми ($18,9 \cdot 10^{-6}$ – $19,4 \cdot 10^{-6}$ %), а також у межах зони Ріцького розлому ($94 \cdot 10^{-6}$ – $182 \cdot 10^{-6}$ %).

Виявлено геохімічні аномалії ртуті, приурочені до розривних структур, уздовж яких зафіксовано карбонатизацію, а часто й піритизацію порід. Відомо близько десяти таких аномалій з вмістом ртуті від $10,6 \cdot 10^{-6}$ до $23,8 \cdot 10^{-6}$ %. Ці аномалії спостерігають у будь-яких підзонах зони метагенезу (див. рисунок).

Для з'ясування зв'язку міграції і накопичення ртуті з процесами метагенезу ми визначили та проаналізували вміст ртуті у кварці й кальциті прожилків (табл. 3). Як бачимо з табл. 3, вміст ртуті в мінералах прожилків коливається від $0,18 \cdot 10^{-6}$ до $31,2 \cdot 10^{-6}$ %, причому абсолютна більшість прожилків містить до $1 \cdot 10^{-6}$ % ртуті.

Таблиця 3

Вміст ртуті в прожилках з крейда-палеогенових порід
південно-західного схилу Карпат

Вік вмісної породи	Номер проби	Об'єкт визначення	Вміст Hg, $n \cdot 10^{-6}$, %	Коефіцієнт вилучення
Оліго- цен	1/14(2)	Карбонатний прожилок	0,47	0,08
	1/16-с	Карбонатний прожилок з мергелю	1,15	0,75
	1/16-а	Прожилок з пісковика	0,58	0,11
	1/17(1)	Кварц-бітумний прожилок в алевроліті	0,78	0,22
	1/17(2)	Карбонатний з бітумом прожилок	0,50	0,64
	1/18(1)	Прожилок кальциту з алевроліту	0,27	0,06
	1/19	Карбонатний прожилок з бітумом	0,86	0,07
	1/20	Прожилок кварц (?)–карбонатний в алевроліті	0,60	0,12
	1/20(2)	Прожилок молочно-білого кальциту	0,29	0,06
	1/21(1)	Кальцитовий прожилок без бітуму	0,30	0,08
	3/9(2)	Карбонатний прожилок	9,20	2,60
	5/1(1)	Кварц-карбонатний прожилок з алевроліту	2,10	0,09
	5/3(1)	Прожилок кальциту (світлий) з бітумом	0,53	0,27
	5/3(2)	Чорний кальцит з бітумом з алевроліту	0,47	0,24
	5/3(2-2)	Білий карбонатний прожилок	0,54	0,27
	5/4(1)	Кальцитовий прожилок з мармароськими “діамантами” з алевроліту	1,00	0,16
	5/4(2)	Мармароські “діаманти”	2,40	0,39
	5/5	Кальцитовий прожилок з мармароськими “діамантами” і бітумом	0,78	0,03
	5/5(1)	Білий кальцитовий прожилок	4,77	0,22
	5/6(1)	Прожилок кальциту в алевроліті	1,29	0,16
	5/7(2)	Кальцитовий прожилок з пісковика	0,32	0,13
	5/13(1)	Карбонатний прожилок	1,38	0,32
	5/13(4)	Карбонат-бітумний прожилок	0,43	0,10
	5/13(3)	Кварц-бітумний прожилок з аргіліту	3,33	0,78
	6/2(1)	Карбонатний прожилок	0,32	0,08
Еоцен	2/2(1)	Те ж	0,18	0,06
	2/4(2)	Карбонатний прожилок з пухкого пісковика	31,20	18,90
	3/2(1)	Карбонатний прожилок з пісковика	0,38	0,09
	4/9(2)	Карбонатний прожилок	0,52	0,28

Закінчення табл. 3

Вік вмісної породи	Номер проби	Об'єкт визначення	Вміст Hg, $n \cdot 10^{-6}$, %	Коефіцієнт вилучення
Еоцен	4/10(2)	Карбонатний прожилок	0,33	0,58
	5/9(2)	Кварцовий прожилок	1,00	0,29
Еоцен– палеоцен	1/7(1)	Карбонатний прожилок з пісковика	0,66	0,28
	1/9(1)	Прожилок карбонату з пісковика	0,69	0,06
	1/13(1)	Карбонатний прожилок з пісковика	0,28	0,02
Палео- цен	1/15	Кальцит із прожилку	0,53	0,06
	1/15(1)	Карбонатний прожилок з алевроліту	0,38	0,04
Палео- цен– верхня крейда	1/5(4)	Карбонат із друзи	3,50–7,30	
	1/5(2)	Кварц-карбонатний прожилок з пісковика	7,10	1,90
	1/5(3)	Карбонатний прожилок з пісковика	0,51	0,13
	2/7(1)	Прожилок кальциту	0,41	0,16
Верхня крейда	2/14(3)	Карбонатний прожилок (рожеві кристали)	0,67	0,38
	2/14(1)	Карбонатний прожилок (сірий кальцит)	0,48	0,27
	6/3(1)	Карбонат	0,58	0,38
	6/4(1)	Карбонат-кварцовий прожилок з бітумом	0,71	0,20
	6/6(2)	Карбонатний прожилок з пісковика	0,23	0,09
	6/10(1)	Карбонатний прожилок з пісковика	4,40	3,80
	6/11(1)	Кварцовий прожилок з пісковика	0,64	0,23
Нижня крейда	3/5(2)	Кварцовий зливний прожилок	2,01	0,83
	3/5(2a)	Мармароські “діаманти” (кварц)	<1,40	0,58

Для подальшого аналізу застосовано коефіцієнт вилучення (Кв) ртуті з порід у прожилки, який визначають як співвідношення вмісту ртуті в прожилках до вмісту ртуті у вмісній породі. Як бачимо, вилучення ртуті в процесі метагенезу (температура до 230°C) незначне і здебільшого не перевищує 30–40 %.

Аналіз розподілу значень Кв стосовно підзон зони метагенезу дає змогу зробити такі висновки. Поблизу вулканічного пасма відокремлена зона поширення ртутних рудопроявів, де Кв перевищує 1,0, що свідчить про привнесення ртуті в породу. На іншій значній частині території, де метагенез перебував на початковому ступені, $K_v < 0,1$. Підзони раннього і пізнього катагенезу часто збігаються з ділянками, де $K_v > 0,1$, що могло б свідчити про слабку, але все ж таки відчутну міграцію ртуті під час метагенезу.

Отже, для початку гідротермального рудоутворення здебільшого характерні вищі значення температури (260–200 °C), ніж для метагенетичного мінералоутворення. У випадках, коли гідротермальні мінеральні асоціації накладаються на метагенетичні кварц-кальцитові прожилки, у кварці типу мармароських “діамантів” спостерігають розтріскані внаслідок перегрівання включення. Гідротермальні рудопрояви розташовані незалежно від метагенетичної зональності, проте утворюють власну зональність у розташуванні щодо Вигорлат-Гутинського пасма пліоцен-плейстоценових андезито-базальтів. Найближче до ефузивів поширені ртутні рудопрояви, далі від них – арсенові зі стибієм і ртуттю, зовнішня зона представлена рудопроявами арсену.

Вік рудопроявів остаточно не з'ясований. Нині поширена думка, що вони утворилися в пізньому міоцені, однак є деякі підстави вважати їх пізньопліоценовими (до виливів базальтів бужорської світи пліоцен-плейстоценового віку).

Газова фаза включень у гідротермальних карбонатах, кварці, реальгарі переважно вуглекисла з невеликою кількістю метану. В гідротермальних мінеральних асоціаціях трапляються тверді бітуми – антраксоліт, асфальтит та вуглеводневі мінерали – кертисит і карпатит. За даними ізотопного складу кисню води рудоутворювальні розчини мають глибинне “магматичне” походження. Тобто разом з глибинними розчинами, які переносили Hg, Sb, As, мігрували і рідкі вуглеводні, що полімеризувалися у тверді бітуми. Як відомо, на пізніших стадіях рудоутворення в багатьох рудних родовищах у вмісній породі надходить деяка кількість нафти [9]. Залишком процесів поствулканічного мінералоутворення є сучасне надходження з глибини вуглекисло-гідрокарбонатних розчинів, які на південно-західному схилі Українських Карпат утворюють провінцію мінеральних вод, розташовану між областями азотно-метанових і метанових підземних вод, переважно розсолів Скибової структурно-формаційної зони і Закарпатської западини.

Походження вуглеводнів (переважно рідких) у гідротермальному процесі не з’ясоване. Ізотопний склад вуглецю твердих бітумів відповідає такому, як у нафті та органічній речовині порід крейди-палеогенового флішу. Можливо, метаново-вуглекислі гази, які у складі гідротермальних розчинів надходили у флішові товщі, вилугувували вуглеводні з вмісних порід або запозичували їх з більш ранніх (ранньоміоценових) покладів нафти і газу, які збереглися під насувами тектонічних скиб, у тому числі тих, що перекриті андезитобазальтами Вигорлат-Гутинського пасма. Принаймні простежено деяку спорідненість ртуті і вуглеводнів у процесах метагенезу й гідротермального рудоутворення [10]. Можливо, частина ртуті мігрувала у формі метилортуті (CH_3Hg), яка є леткішою, ніж елементна ртуть. Вилучення ртуті з порід флішу в процесі метагенезу (температура до 230 °C) незначне і здебільшого не перевищує 30–40 % від вмісту сингенетичної ртуті порід. Міграція ртуті не була рівномірною; ртуть тяжіє до зон розривних порушень, гідротермальних змін порід та зон підвищеної температури метагенезу. Це може свідчити про те, що ртуть частково надходила з більших глибин, ніж зона метагенезу, а збіг полів із $K_v > 0,1$ з підзоною пізнього метагенезу свідчить про їхню однакову природу, тобто вони зумовлені висхідним потоком нагрітих флюїдів, які переносили ртуть, можливо, CO_2 і CH_4 , вилуговуючи також вуглеводні з бітумінозних порід крейди-палеогену. На етапі рудоутворення гідротермальні розчини значно використовували для міграції як розривні порушення, закладені ще під час метагенезу, так і новоутворені, переважно антикарпатського (субдовготного) простягання.

1. *Афанасьева И.М.* Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат. Киев: Наук. думка, 1983. 184 с.
2. Геология ртутных месторождений и рудопроявлений Украины / Под ред. В.И. Скаржинского. Киев: Наук. думка, 1975. 285 с.
3. *Диденко А.В.* Геохимия углеродсодержащих соединений ртутных месторождений Украины. Киев: Наук. думка, 1985. 122 с.
4. *Зацixa Б.В.* Кристаллогенезис и типоморфные особенности минералов ртутного и флюоритового оруденения Украины. Киев: Наук. думка, 1989. 192 с.
5. *Зацixa Б.В., Квасница В.Н., Галий С.А., Матковский О.И.* Типоморфизм минералов полиметаллических и ртутных месторождений Закарпатья. Киев: Наук. думка, 1984. 168 с.

6. Зацixa Б.В., Панов Б.С. О кварце с углеводородными включениями // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 5. С. 1186–1189.
7. Ковалишин З.Н., Братусь М.Д. Флюидный режим гидротермальных процессов Закарпатья. Киев: Наук. думка, 1984. 100 с.
8. Лазаренко Э.А., Гнилко М.К., Зайцева В.Н. Металлогения Закарпатья. Львов: Изд. Львов. ун-та, 1968. 174 с.
9. Шумлянський В.О., Деревська К.І., Дудар Т.В. та ін. Літогенез і гіпогенне рудоутворення в осадових товщах України. К.: Знання України, 2003. 272 с.
10. Шумлянський В.О., Деревська К.І., Загнітко В.М. та ін. Деякі особливості літогенезу і рудоутворення у флішових Карпатах // Наук. праці Ін-ту фундамент. досліджень. Київ: Логос, 2008.

**MINERALIZING SOLUTIONS AND GEOCHEMISTRY OF MERCURY
IN THE ROCKS OF THE VYGORLAT-HUTYN VOLCANIC RIDGE
NORTH-EASTERN CIRCUMFERENCE**

V. Shumlyanskyi¹, K. Derevska², V. Zagritko³, O. Ivantyshyna¹, O. Aleksandrov²

¹*Institute of Fundamental Studies of the Ukrainian Scientific Association
Melnykov St. 30a, UA – Kyiv, Ukraine
E-mail: vshumlyanskyi@yahoo.com*

²*Institute of Geological Sciences of NASU
O. Honchar St. 55b, UA – 01601 Kyiv, Ukraine
E-mail: zimkakatya@gmail.com*

³*Taras Shevchenko National University of Kyiv
Vasylkivska St. 90, UA – 03022 Kyiv, Ukraine*

A number of Hg-Sb-As ore occurrences are known within the Vygorlat-Hutyn Volcanic Ridge Northern-Eastern circumference. Mercury content is defined both in the host rocks and in the neogenetic minerals of the veins and veinlets. Thermobaric and stable isotope data obtained show some relationship between mercury and hydrocarbon activity during eometamorphism and hydrothermal ore formation. Mercury migrated irregularly, major nearly the faults, areas of hydrothermal activity and the most eometamorphism appearance.

Key words: mineralizing solutions, geochemistry of mercury, mercury ore occurrences, carbon stable isotope ratio, Folded Carpathians.

**МИНЕРАЛИЗУЮЩИЕ РАСТВОРЫ И ГЕОХИМИЯ РТУТИ
В ПОРОДАХ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО ОБРАМЛЕНИЯ
ВЫГОРЛАТ-ГУТИНСКОЙ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ГРЯДЫ**

**В. Шумлянський¹, Е. Деревська², В. Загнітко³, О. Івантишина¹,
А. Александров²**

¹*Институт фундаментальных исследований Украинской научной ассоциации
г. Киев, ул. Мельникова, 30,а
E-mail: vshumlyanskyu@yahoo.com*

²*Институт геологических наук НАН Украины
01601 г. Киев, ул. О. Гончара, 55,б
E-mail: zimkakatya@gmail.com*

³*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
03022 г. Киев, ул. Васильковская, 90*

Территория северо-восточного обрамления Выгорлат-Гутинской вулканической гряды известна как зона распространения ртутно-сурьмяно-мышьяковых рудопроявлений. Проведенные исследования позволили определить содержания ртути во вмещающих породах и в минеральных образованиях прожилков и жил. Термобарические и изотопно-геохимические исследования способствовали установлению некоторой родственности ртути и углеводородов в процессах метабазита и гидротермального рудообразования. Миграция ртути не была равномерной, она тяготеет к зонам разрывных нарушений, гидротермальных изменений пород и повышенной температуры метабазита.

Ключевые слова: минерализующие растворы, геохимия ртути, рудопроявления ртути, изотопный состав углерода, Складчатые Карпаты.

Стаття надійшла до редколегії 25.08.2009

Прийнята до друку 15.09.2009