

ОГРАНИЧЕНИЯ, НАКЛАДЫВАЕМЫЕ ДАННЫМИ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ И СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ С И О НА ГЕНЕЗИС МЕСТОРОЖДЕНИЙ МЕТАСОМАТИЧЕСКОГО МАГНЕЗИТА В ЗАПАДНЫХ КАРПАТАХ (Словакия)

В. Хурай, М. Хурайова*, П. Кодера, В. Прочаска***, А. Возарова*, И. Дианишка******

Geological Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, P.O. Box 109, 840 05 Bratislava, Slovakia

** Department of Mineralogy and Petrology, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovakia*

*** Department of Economic Geology, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovakia*

**** Institut für Geowissenschaften, Montanuniversität Leoben, 8700 Leoben, Austria*

***** Mierová 16, 048 01 Rožňava, Slovakia*

Первичные флюидные включения в месторождениях метасоматического магнетита, залегающих в палеозойском фундаменте Западных Карпат, представлены водно-солевыми растворами низкой до умеренной солёности с локально повышенными концентрациями CO_2 (до 34 моль. %). Реже встречаются включения рассолов с концентрацией растворённых солей до 42 мас. %. Рассчитанные по K/Na отношениям водных вытяжек флюидных включений температуры образования минерала составляют 180—310°C для блока Гемерик и 230—300°C для тектонического блока Вепорик.

Изотопы углерода в метасоматическом магнетите и доломите показывают больший разброс значений по сравнению с изотопами кислорода. В некоторых месторождениях в различных генерациях метасоматических карбонатов Mg значения $\delta^{18}\text{O}$ почти постоянны, тогда как значения $\delta^{13}\text{C}$ в них варьируют в интервале нескольких промиллей. Ковариантность изотопов С и О отражает низкие концентрации CO_2 (менее нескольких моль. %) в водном флюиде, отлагающем карбонаты Mg в открытой гидротермальной системе, и высокие отношения флюид/порода ($w/r > 5$). Рассчитанные значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ в интервале 2—10 ‰ (V-SMOW) свидетельствуют об изотопном обмене, происходившем при повышенных температурах между отлагающим карбонат флюидом и коровыми силикатными породами и/или морскими карбонатами. Укладываемые в интервал $-5 \dots +3$ ‰ рассчитанные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$ по-видимому, отражают растворение метасоматизируемого карбоната, а также выделение более легкого изотопа углерода в ходе дегазации CO_2 .

Флюиды, отлагавшие карбонат Mg , обычно содержат повышенные концентрации Vg и напоминают фракционированные остаточные рассолы, образующиеся при испарении морской воды. Однако степень обогащения Vg значительно превышает буферную ёмкость испаряющейся морской воды и даже выше, чем в пространственно ассоциированных месторождениях сидеритовых жил и месторождениях типа замещения. Наряду с испарением морской воды, вероятно, важную роль играло совмещённое выщелачивание органического вещества из морских осадков. Однако этот механизм оказывает слабое влияние в открытых гидротермальных системах. Поэтому механизм дополнительного обогащения Vg флюидов, отлагавших магнетит, остаётся неизвестным.

Наблюдаемые концентрации стабильных изотопов возникли в результате действия альпийских гидротермальных процессов, о которых можно судить по крупнозернистому доломиту с минеральной ассоциацией альпийского типа (рутил, апатит, циркон, мусковит-фенгит), которые наблюдаются также в пространственно связанных между собой месторождениях сидеритовых жил и месторождениях типа замещения. Ещё одним свидетельством альпийского происхождения являются часто наблюдаемые первичные, богатые CO_2 водные включения диаметром до 50 мкм, которые не смогли бы сохраниться при раннемеловой альпийской метаморфической складчатости, а также различная ковариация стабильных изотопов в месторождениях сидерита, в которых значительно большие флуктуации изотопов кислорода сопровождаются менее широким фракционированием изотопов углерода. Это указывает на действие различных механизмов отложения, т.е. удаление CO_2 в открытой системе в ходе Mg -метасоматоза и отложение сидерита без потери летучих в закрытой системе, инициированное повышением температуры.

Ассоциирующие месторождения магнетита и сидерита могут быть родственными, так как в рудообразующем флюиде присутствуют компоненты испарявшейся морской воды, но не могут быть разновозрастными вследствие различий в составе первичных флюидных включений, разных гидрологических режимов (открытая и закрытая гидротермальные системы) и различных механизмов отложения. Данные изучения флюидных включений и стабильных изотопов не опровергают существующие генетические модели и связывают Mg -метасоматоз с инфильтрацией крепких рассолов по разломам в течение пермтриасового рифтогенеза, однако следы действия этого процесса были полностью уничтожены в ходе позднеальпийской (меловой) гидротермальной деятельности, проявленной в зонах дробления, которые возникли в результате среднепозднемелового растяжения—удлинения орогенного клина. Пермтриасовое рифтогенное происхождение магнетита должно разрешить проблему полной потери первоначального

изотопного состава метасоматических карбонатов Mg в период наложенной альпийской гидротермальной активности в отличие от отсутствия или незначительных следов метаморфических/гидротермальных процессов, проявленных на пространственно ассоциирующих месторождениях жильных карбонатов Fe и месторождениях типа замещения.

Флюидные включения, месторождения магнезита, Словакия.

FLUID INCLUSION AND STABLE C–O ISOTOPE CONSTRAINTS ON THE ORIGIN OF METASOMATIC MAGNESITE DEPOSITS OF THE WESTERN CARPATHIANS, SLOVAKIA

V. Hurai, M. Huraiová, P. Koděra, W. Prochaska, A. Vozárová, and I. Dianiška

Primary fluid inclusions in metasomatic magnesite deposits hosted in Palaeozoic basement of the Western Carpathians are filled with lowly to moderately saline aqueous solutions, with locally increased CO₂ concentrations (up to 34 mol.%). Brine inclusions with up to 42 wt.% dissolved salts are less frequent. The K/Na ratios in the fluid inclusion leachates indicate formation temperatures between 180–310°C in the Gemeric unit and 230–300°C in the Veporic tectonic unit.

Carbon isotopes in metasomatic magnesite and dolomite show a larger spread than oxygen ones. In some deposits, the δ¹⁸O values are almost fixed in various generations of the metasomatic Mg-carbonates, while δ¹³C values vary within several ‰. The C- and O-isotope covariation reflects low concentrations of CO₂ (less than several mol. %) in the aqueous fluid precipitating the Mg-carbonates in an open hydrothermal system and high fluid/rock ratios (*w/r* > 5). Calculated δ¹⁸O_{fluid} values between 2 and 10‰ (V-SMOW) indicate isotopic exchange of the carbonate-precipitating fluid with crustal silicate rocks and/or marine carbonates at increased temperatures. Calculated δ¹³C_{fluid} values between -5 and 3‰ are thought to reflect dissolution of the metasomatised carbonate as well as the escape of lighter carbon isotope during the CO₂ degassing.

Magnesium-carbonate-precipitating fluids typically contain increased Br concentrations resembling the halite-fractionated residual brines originated by seawater evaporation. However, the extent of the Br enrichment substantially exceeds the buffering capacity of the seawater evaporation and is even greater than that in the spatially associated siderite vein- and replacement-type deposits. Apart from the seawater evaporation, superimposed leaching of the organic matter from marine sediments probably played an important role. This mechanism has, however, little effect in open hydrothermal systems. Hence, the mechanism of the additional Br enrichment of the magnesite-forming fluids remains unknown.

The observed stable isotope record is a result of Alpine hydrothermal processes, as evidenced by coarse-grained dolomite with Alpine-type mineral assemblage (rutile, apatite, zircon, muscovite-phengite) identified also in the spatially associated siderite vein- and replacement-type deposits. Another evidence for the Alpine origin is frequently observed primary CO₂-rich aqueous inclusions, up to 50 μm in diameter, which could not survive the Early Cretaceous Alpine metamorphic overprint, as well as different covariation of stable isotopes in siderite deposits, where larger oxygen isotope fluctuations are accompanied by less extensive carbon isotope fractionation. This indicates different precipitation mechanisms, i.e., CO₂-devolatilization in an open system during Mg-metasomatism and devolatilization-absent precipitation of the siderite in a closed system triggered by rising temperature. The associated magnesite and siderite deposits may be consanguineous with respect to the presence of the evaporated seawater component in the ore-forming fluid, but they cannot be coeval because of the different compositions of primary fluid inclusions, hydrologic regimes (open versus closed hydrothermal system), and precipitation mechanisms. The fluid inclusion and stable isotope evidence does not definitely discard genetic models, linking the Mg-metasomatism with infiltration of bitter brines along faults during the Permo-Triassic rifting, but this process must have been entirely obliterated by the Late Alpine (Cretaceous) hydrothermal activity along shear zones formed during Middle-Late Cretaceous transtension-extension of the orogenic wedge. The Permo-Triassic rift-related origin of the magnesite must cope with the problem of complete loss of pristine isotopic signature of the metasomatic Mg-carbonates during the superimposed Alpine hydrothermal activity, contrasting with none or negligible Alpine metamorphic/hydrothermal overprint of the spatially associated Fe-carbonate vein- and replacement-type deposits.

Fluid inclusions, magnesite deposits, Slovakia

ВВЕДЕНИЕ

В палеозойском фундаменте Западных Карпат располагаются многочисленные средние по запасам месторождения крупнозернистого (шестоватого) магнезита, который во второй половине XX столетия стал одним из наиболее важных видов полезных ископаемых в Словакии. Средняя годовая добыча магнезитового сырья в период с 1991 по 2003 г. достигала 1.2—1.6 Мт. Разведанные промышленные запасы магнезита составляют около 350 Мт, а за весь период эксплуатации месторождений магнезита с начала XX столетия было добыто 1600 Мт магнезитового сырья [Grecula et al., 2000; Csikosova et al., 2000].

Происхождение карпатских месторождений магнезита до сих пор остается невыясненным. Многие исследователи поддерживают концепцию гидротермально-метасоматического происхождения магнезитовых руд [Kuzvart, 1954; Trdlička, 1959; Varček, 1968; Varga, 1970; Abonyi, 1971; Abonyi, Abonyiova, 1981]. Большинство авторов их происхождение приписывают богатым Mg флюидам, связанным с магматическими интрузиями [Kuzvart, 1954; Trdlička, 1959; Varček, 1967] или метаморфическими процессами [Plavsky, 1957; Varček, 1968]. Mg-метасоматоз коррелируется либо с варисийскими [Kuzvart, 1954; Plavsky, 1957], либо с альпийскими процессами [Trdlička, 1959; Slavik, 1967; Varček, 1968; Abonyi, 1971].

Одни авторы [Plavsky et al., 1975, 1991; Turan, Vančova, 1976, 1979; Turanova et al., 1996] предложили модель синседиментационного хомогенного отложения магнезита в ходе испарения морской воды, другие [Zorkovsky, 1955; Plavsky, 1979] рассматривали также осадочно-эксгалиационное отложение магнезита, связанное с подводным базитовым вулканизмом. В некоторых моделях предполагалось первоначальное синседиментационное (хемогенное или осадочно-эксгалиационное) отложение магнезита, за которым следует его переработка и метасоматоз в ходе наложенного метаморфизма [Turan, Vančova, 1979; Plavsky et al., 1991; Grecula et al., 1995]. Совсем недавно Mg-метасоматоз стал связываться с гидротермально-метасоматическим замещением морских рифовых карбонатов окисленными рассолами, просачивающимися по рифтовым зонам сквозь фундамент в пермское и триасовое время [Radvanec, Prochaska, 2001; Radvanec et al., 2004a,b].

Считается, что метасоматический магнезит карпатского фундамента является сингенетичным и одновозрастным с пространственно ассоциирующими месторождениями жильного и метасоматического сидерита и Fe-доломита [Radvanec et al., 2004a]. Существующая для них генетическая модель идентична модели, предложенной для магнезитовых месторождений Восточных Альп, согласно которой привнос рудообразующих рассолов осадочного бассейна связывается с позднепермским-раннетриасовым рифтогенезом [Prochaska, 1999, 2001; Ebner et al., 1999]. Опубликованные данные изучения флюидных включений и стабильных изотопов по карпатским месторождениям магнезита [Vozarova et al., 1995; Huraiova et al., 2002; Koděra, Radvanec, 2002; Radvanec et al., 2004a,b] однозначно свидетельствуют о метаморфогенной природе рудообразующих флюидов, наличии флюидов разных типов, в том числе крепких рассолов и богатых CO_2 водных флюидов низкой солености.

В данной статье дается обзор опубликованных в литературе данных изучения флюидных включений и стабильных изотопов [Vozarova et al., 1995; Huraiova et al., 2002; Koděra, Radvanec, 2002; Radvanec et al., 2004a,b], а также приводятся новые результаты анализов водных вытяжек и стабильных изотопов. Также приводятся оценки температур, основанные на термометрии флюидных включений и катионного обмена. Для выявления возможных источников рудообразующих флюидов используются концентрации галогенов и щелочных металлов. Термометрические данные и данные изучения стабильных изотопов используются для расчета изотопного состава отлагавшего магнезит флюида, а также для его корреляции с составом флюида, отлагавшего пространственно ассоциирующей с магнезитом жильной и метасоматический сидерит.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СИТУАЦИЯ

Крупнейшие месторождения магнезита Западных Карпат располагаются вдоль границы Палеоальпийского надвига между тектоническими суперблоками Гемерик и Вепорик (рис. 1). Важнейшие магнезитовые месторождения в пределах блока Гемерик приурочены к формации Храдок верхнетурнейского—визейского возраста [Planderova, 1982; Bajanič, Planderova, 1985] и формации Любеник верхневизейского—серпуховского возраста [Kozur et al., 1976]. В нижнепалеозойских породах, относимых к группе Гельника, выделяется второй продуктивный горизонт блока Гемерик, к которому приурочено тальк-магнезитовое месторождение Гемерска Полома (также известное под названием Дла Долина) и ряд более мелких рудопроявлений, расположенных вблизи поселков Хенклова, Влачово, Мнишек-над-Хнилком. Карбонаты Mg здесь отмечены в вулканогенно-осадочных комплексах, сложенных черными сланцами, хлорит-серицитовыми сланцами, метариолитами, пирокластитам и порфириоидами основного состава формаций Быстрый Поток и Влачово [Grecula et al., 1995; Treger et al., 2004]. Структурные характеристики, геологическая ситуация и запасы некоторых упоминаемых в статье промышленно важных карпатских месторождений магнезита приведены в табл. 1.

Магнезитовые месторождения блока Гемерик обычно сложены тонкозернистыми слоями пропитанного графитом черного диагенетического доломита I, слагающего внешние части карбонатных линз, которыми насыщены черные сланцы и вулканокластиты основного состава (рис. 2). Доломит I включает реликты неизмененного известняка или доломитовой породы. Метасоматический грубозернистый доломит II встречается совместно с метасоматическим магнезитом. Доломит II иногда образует идиоморфные кристаллы в открытых полостях. Метасоматический доломит II пересекают жилы, сложенные доломитом III. Генезис ромбоэдрических кристаллов доломита IV (также называемых «лошадиными зубами»)

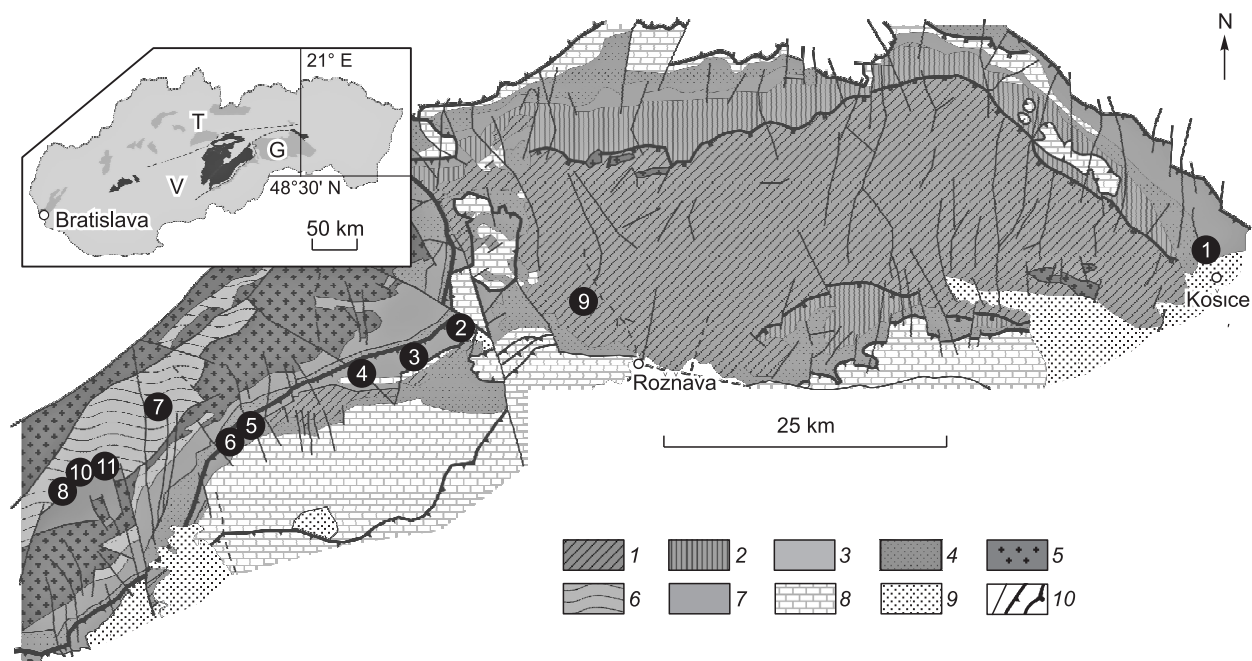


Рис. 1. Упрощенная геологическая карта тектонического блока Гемерик и прилегающей части тектонического блока Вепорик [Lexa et al., 2000] с расположением изученных месторождений.

Блок Гемерик, 1 — песчаники, сланцы, конгломераты, карбонаты, базальтовые туфы, порфириды кембрийско-нижнедевонского возраста, 2 — песчаники, сланцы, metabазальты среднедевонско-нижнекарбонового возраста, 3 — песчаники, черные сланцы, карбонаты, metabазальты, габродiorиты нижневерхнекарбонового возраста, 4 — конгломераты, песчаники, вулканиты кислого и основного состава пермского возраста, 5 — гранитные интрузии верхнепермского возраста. **Блок Вепорик**, 5 — герцинские граниты, гранодиориты, мигматиты, 6 — слюдяные сланцы умеренной фазии метаморфизма раннепалеозойского возраста, 7 — раннепалеозойские слабометаморфизованные сланцы и карбонаты. 8 — мезозойские надвиговые и покровные толщи в основном карбонаты, 9 — палеоген-четвертичные осадки, 10 — разломы, поверхности надвигов 1-го и 2-го порядков. Территория Словакии с герцинским фундаментом околнурена на врезке, на которой Т, V и G обозначают тектонические блоки Татрик, Вепорик и Гемерик соответственно. Цифры в кружках соответствуют месторождениям магнетита: карбоновые толщи (1 — Кошице, 2 — Охтина, 3 — Джелшава, 4 — Лубеник, 5 — Плоске, 6 — Бурда), нижнепалеозойские толщи (7 — Хнушта, 8 — Кокава, 9 — Гемерска Полома, 10 — Синек, 11 — Само).

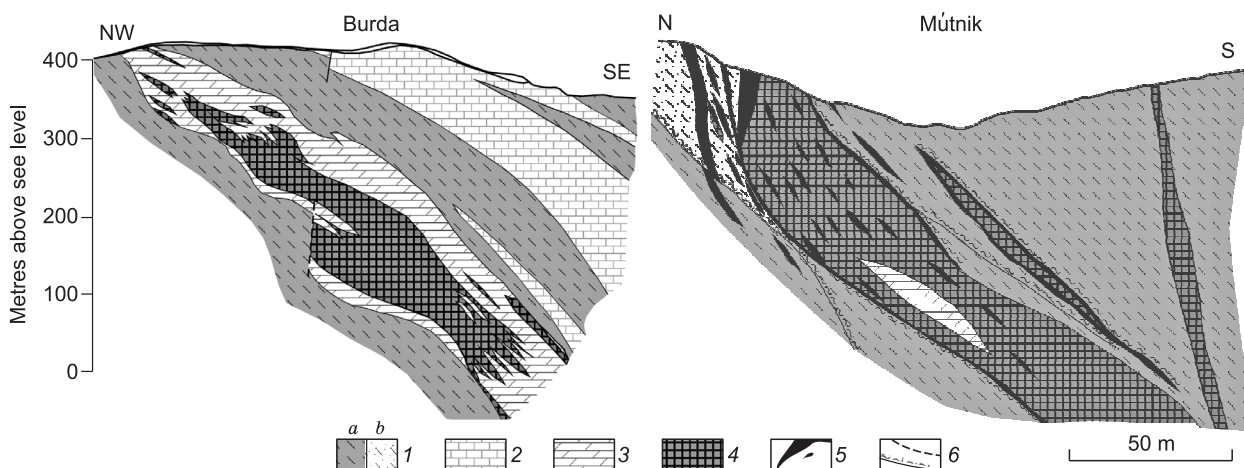


Рис. 2. Геологические разрезы магнетитового месторождения Бурда, блок Гемерик [Zlocha, Tomko, 1968], и тальк-магнетитового месторождения Мутник, блок Вепорик [Suchar, 1960].

1 — сланцы: а — серицит-хлоритовые, б — тальковые сланцы, 2 — известняк, 3 — доломит/доломитовый известняк, 4 — магнетит, 5 — тальк, 6 — разлом/милонитовая зона дробления.

Таблица 1. Структурная характеристика и запасы некоторых промышленно важных месторождений магнетита Западных Карпат

Месторождение	Блок	Структура	Литология	Запасы	Ссылка
Кошице	Гемерик	Две неправильные линзы, ориентированные в СЗ-ЮВ направлении, угол падения 40—70° на ЮЗ, длина по простиранию 1600—1800 м, макс. мощность 280 м	Графит-серицитовые сланцы с прослоями темных доломитов раннекарбонového возраста	540 млн т	[Grecula et al., 1995]
Охтина	»	Несколько субгоризонтальных линз СЗ-ЮВ простирания с макс. мощностью 55—230 м, длиной 1000 м и видимой шириной 400 м	Серицит-графитовый сланец раннекарбонového возраста	6 млн т	[Grecula et al., 1995; Mihalik, Treger, 1995]
Джелшава	»	Несколько линз субширотного простирания с ЮВ падением 45—85°, длиной по простиранию 4500 м и макс. мощностью 600—1000 м. Богатые магнетитом фрагменты линз имеют мощность 5—80 м и протяженность до 1500 м	Черный сланец раннекарбонového возраста с прослоями зеленокаменных пород (габбро-амфиболиты?) в лежачем боку, прослоями диабазовых туфов и туффитов с хлоритом, серицит-хлоритом, черных сланцев в висячем боку	535 млн т	[Grecula et al., 1995; Treger, Balaz, 2001]
Лубеник	»	Линзообразная залежь СВ-ЮЗ простирания, ЮВ падением 55—60°, прослеженным выходом на поверхность 300 м, общей длиной по простиранию 880 м и макс. мощностью 200 м	Черные сланцы раннекарбонového возраста	13 млн т	[Ganovsky, 1995]
Плоске	»	Одна крупная и четыре мелкие линзы СВ-ЮЗ простирания, ЮВ падением с углом 60°, длиной по простиранию 180 м, макс. мощностью 25 м	Лежачий бок: графитовые сланцы раннекарбонového возраста, сланцеватые доломиты и метабазалты. Висячий бок: метапсаммиты, серицит-графитовые сланцы	0.2 млн т	[Varga, 1992]
Бурда	»	Одна линза СВ-ЮЗ простирания, ЮВ падением с углом 25—55°, длиной по простиранию 1500 м и мощностью 200 м	Лежачий бок: хлорит-серицитовые сланцы раннекарбонového возраста. Висячий бок: черные сланцы, кварцевые филлиты с прослоями сланцеватого кристаллического известняка	51 млн т	[Grecula et al., 1995; Varga, 1992]
Мутник	Вепорик	Несколько линз неправильной формы, мощностью 20—100 м, углом падения на юг 45° и субширотным простиранием	Лежачий бок: серицит-хлоритовые сланцы, тальковые сланцы, гранат-слюдястые сланцы и амфиболиты. Висячий бок: серицитовые и хлоритовые сланцы	2.3 млн т магнетита 0.7 млн т талька	[Varga, 1992; Lisy, 1971]
Кокава	»	Несколько милонитизированных линз СВ-ЮЗ простирания и углом падения 55° на ЮВ	Хлорит-серицитовые сланцы	0.25 млн т талька	[Lisy, 1971]

связывается с заполнением пустот усадки (усадных пустот) в ходе метасоматического замещения. Жилы, сложенные доломитом V генерации, иногда ассоциируются с кварцевым выполнением трещин ССВ—ЮЮЗ ориентировки. Прозрачные друзы кристаллов доломита розовой и красной окраски образуются в кавернах доломита V и представляют последнюю VI генерацию карбоната. На некоторых месторождениях жилы доломита, секущие доломит II и IV типов, проявляют признаки антиаксиального роста, когда шестоватые кристаллы ориентируются перпендикулярно простиранию жилы (рис. 3, а). Идиоморфные кристаллы в пинолитовом доломите (темный доломит с белыми идиоморфными чечевицеобразными кристаллами магнетита) и агрегаты кристаллов, заключенные в диагенетическом доломите I, представляют раннюю генерацию магнетита. Крупно- и среднезернистый метасоматический (брусочный) магнетит II образует идиоморфные кристаллы в некоторых открытых полостях. Магнетитовые жилы III генерации сложены шестоватыми и удлинненными зернами магнетита, ориентированными перпендикулярно простиранию жил [Trdlička, 1959; Abonyi, Abonyiova, 1981].

За исключением кварца и карбонатов Mg другие минералы редко встречаются. Кварц встречается в виде отдельных линз и ксеноморфных зерен, заключенных в карбонатах Mg, либо в виде жил, пересекающих «брусковидные», имеющие форму «лошадиных зубов» и столбчатые кристаллы карбонатов Mg

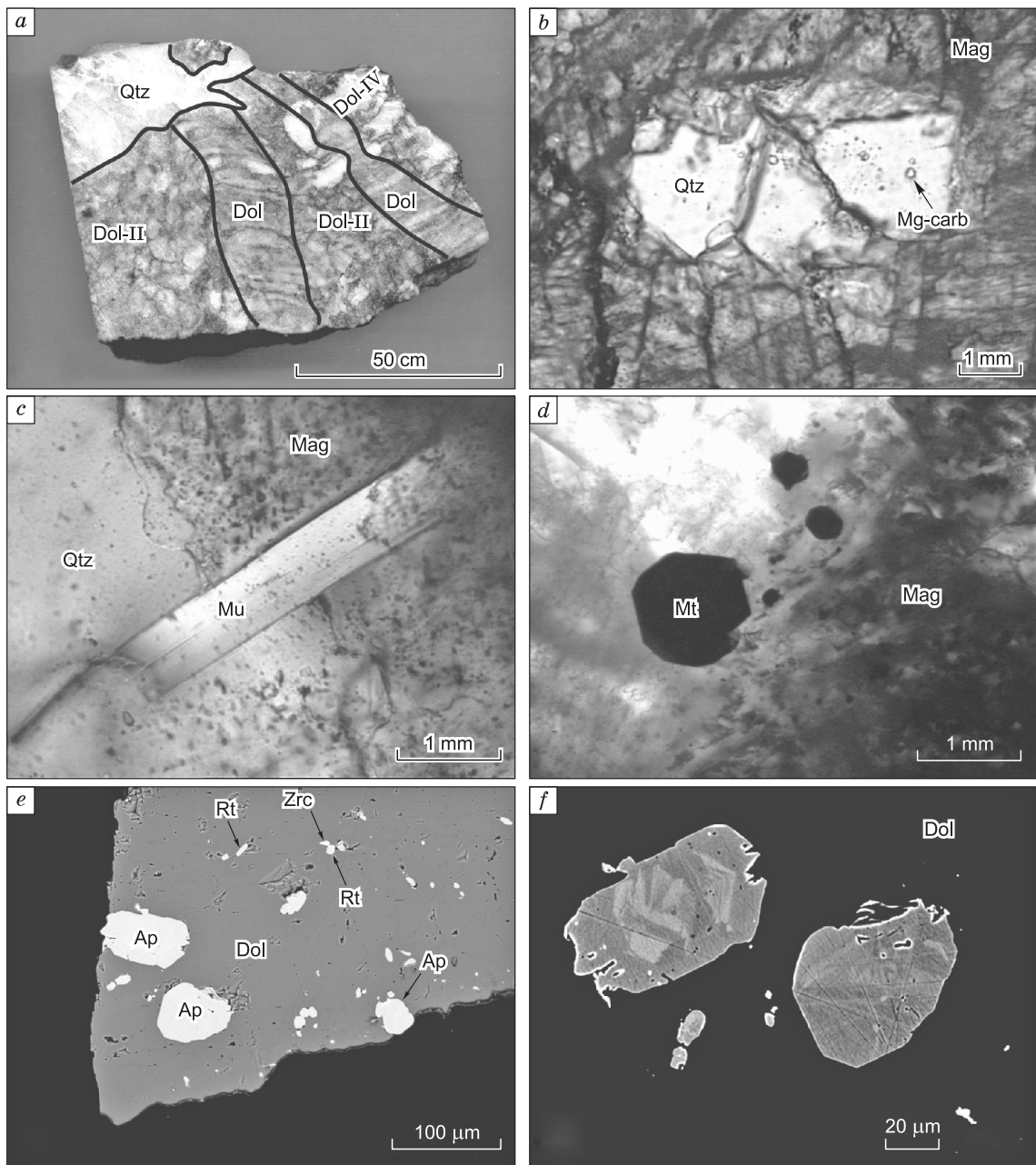


Рис. 3. Структуры и минеральные ассоциации некоторых магнезитовых месторождений блока Гермерик.

a — пример временных соотношений между различными минеральными фазами: линзы кварца поздней стадии (Qtz) пересекают крупнозернистый («брусочный») доломит II с кристаллами доломита IV, имеющими форму «лошадиных зубов». Жилы с антиаксиальным доломитом (Dol) пересекают доломиты II и IV, однако они более ранние, чем кварц. Несмотря на явную разновременную кристаллизацию, все доломиты показывают почти одинаковый изотопный состав кислорода ($12.47 \pm 0.02\text{‰ SMOW}$), тогда как значения $\delta^{13}\text{C}$ изменяются от -3.04‰ в раннем до -1.97‰ в позднем доломите (месторождение Лубеник). *b* — обособленный агрегат кристаллов кварца в магнезите с флюидными включениями и включениями карбоната Mg (обр. OCH-5), месторождение Охтина. *c* — кристалл мусковита, растущий вдоль контактовой зоны между линзами кварца и кристаллами магнезита (обр. OCH-5) (месторождение Охтина). *d* — мартитизированные кристаллы магнетита в магнезите (обр. OCH-5) (месторождение Охтина). *e* — изображение фрагмента крупнозернистого доломита II из месторождения Бурда (обр. BU-3) в обратнорассеянных электронах, на котором видны включения фтор-апатита с 4 мас. % F (Ap), а также мелкие включения циркона (Zrc) и рутила (Rt). На увеличенном изображении зерна рутила (*f*) видны светлые участки, обогащенные Nb_2O_5 (до 1.7 мас. %) и V_2O_5 (1.1 мас. %). Повышенные концентрации UO_2 (0.9 мас. %) и HfO_2 (1.7 мас. %) зафиксированы в ассоциирующих кристаллах циркона. На микрофотографиях этого доломита, сделанных в проходящем свете (рис. 9), видны первичные водные включения с переменными содержаниями и плотностями жидкой CO_2 .

(см. рис. 3, *a, b*). Кварц часто ассоциирует с мусковитом, магнетитом и пиритом, но эти минералы также встречаются в виде отдельных включений в метасоматическом магнезите и доломите (см. рис. 3, *c, d*). Крупнозернистый «брусочный» доломит II иногда содержит округлые зерна циркона, рутила и апатита, которые часто интерпретируются как детрит метасоматизированных карбонатных пород.

Мелкие магнезитовые тела Южно-Вепорикского блока залегают в нижнепалеозойских хлорит-серпичитовых сланцах, биотитовых и гранатовых слюдистых сланцах, переслаивающихся с черными сланцами и карбонатами, телами серпентинитов, амфиболитами и тальковыми сланцами. Сильнооталькованные магнезит-доломитовые тела залегают вблизи или в пределах зон рассланцевания альпийского возраста (см. рис. 2, *b*). Тальк однозначно моложе метасоматитовых карбонатов Mg и сопровождается сульфидной минерализацией (арсенопирит, халькопирит, висмутин, сульфосоли висмута, кобальтин), шеелитом, метакристаллами пирита (диаметром до нескольких дециметров), турмалином, апатитом и хлоритом [Trdlička, 1959, 1960].

МИКРОТЕРМОМЕТРИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Первые данные по флюидным включениям в карпатских магнезитах ограничиваются описанием различных типов водных и высокоплотных, богатых CO₂ включений при комнатной температуре [Elias, 1979]. Количественные микротермометрические измерения были выполнены на месторождении Бурда [Rybarova, 1985], на месторождениях Бурда, Плоске, Охтина [Huraiova et al., 2002], на месторождениях Микова-Джедловек и Хнушта-Мутник [Koděra, Radvanec, 2002], на месторождении Гемерска-Полома [Radvanec et al., 2004a] и на месторождении Кошице-Медведиа [Radvanec et al., 2004b].

Как правило, первичные флюидные включения в карбонатах Mg встречаются редко и имеют диаметр менее 20 мкм (рис. 4). Они встречаются преимущественно в крупнозернистом («брусочный») доломите и магнезите II, в кристаллах доломита IV формы «лошадиного зуба» и жильном доломите III и IV. Первичные двухфазные водные включения являются наиболее распространенным типом включений во всех вышеупомянутых карбонатах. Включения рассолов с дочерними кристаллами галита обнаружены в магнезите II и доломите II в месторождениях Хнушта-Мутник и Кошице-Медведиа (см. рис. 4, *b, h*). Трехфазные богатые CO₂ водные включения (см. рис. 4, *a, d, g*) в магнезите II и доломите II, по-видимому, являются одновозрастными с двухфазными водными включениями (Бурда), тогда как на других участках они однозначно являются более поздними (Микова-Джедловек, Кошице-Медведиа), либо показывают неопределенные возрастные соотношения (Хнушта-Мутник). На месторождении Кошице-Медведиа богатые CO₂ водные включения в магнезите II, по-видимому, одновозрастны с галитсодержащими включениями рассола и, вероятно, являются первичными в кварце, ассоциирующем с рудными минералами, наложенными на метасоматические карбонаты Mg. Первичные, богатые CO₂ водные включения встречаются также в шеелите, ассоциирующем с тальком, который наложен на магнезит II и доломит II на месторождении Синек блока Вепорик (см. рис. 4, *i*).

Первичные двухфазные водные включения в магнезите показали сложные, часто метастабильные, фазовые переходы при их нагревании или охлаждении [Koděra, Radvanec, 2002; Radvanec et al., 2004a,b], которые различаются на разных месторождениях. Варьирующие, но обычно низкие, стабильные и метастабильные температуры эвтектики (T_e), попадающие в интервал от 75 до -32 °C, указывают на присутствие солей CaCl₂ и/или MgCl₂ в дополнение к основной соли NaCl. Гидрогалит плавится после или до растворения льда, а общая соленость, выраженная либо по плавлению гидрогалита в системе NaCl—H₂O, либо по температуре растворения льда в системе CaCl₂—H₂O (месторождение Гемерска Полома), варьирует в основном в интервале 23—29 мас. % NaCl-экв. Температуры полной гомогенизации (T_h) в основном попадают в интервал 195—248 °C, кроме нескольких выбросов (до 358 °C) и T_h для месторождения Хнушта-Мутник блока Вепорик, которые зафиксированы в интервале 299—336 °C. Локальное повышение температур полной гомогенизации связано с примесью CO₂ и/или с возможным более поздним переуравновешиванием включений. Явления переуравновешивания (мелкие сопутствующие включения, декрепитационные трещины, искривленные стенки включений) повсеместно наблюдаются в пределах блока Вепорик.

Вторичные двухфазные водные включения в магнезите показывают больший диапазон значений T_e (от -61 до -23 °C) и солености (1—22 мас. % NaCl-экв.), при этом большинство значений имеют величину менее 8 мас. % NaCl-экв. (месторождения Микова-Джедловек, Бурда, Плоске). Значения T_h варьируют, но в целом ниже значений T_h в первичных включениях (132—260 °C — на месторождениях Микова-Джедловек, Кошице-Медведиа, Гемерска-Полома, 100—130 °C — на месторождениях Бурда и Плоске).

Первичные и вторичные многофазные (галитсодержащие) водные включения в магнезите из месторождений Хнушта-Мутник и Кошице-Медведиа имеют значения T_e в интервале от -71 до -35 °C, свидетельствующие о наличии примеси CaCl₂ и/или MgCl₂ в дополнение к основной соли NaCl. Солености, рассчитанные по T_m галита в упрощенной системе NaCl—H₂O, соответствуют 29—32 мас. % NaCl-экв.

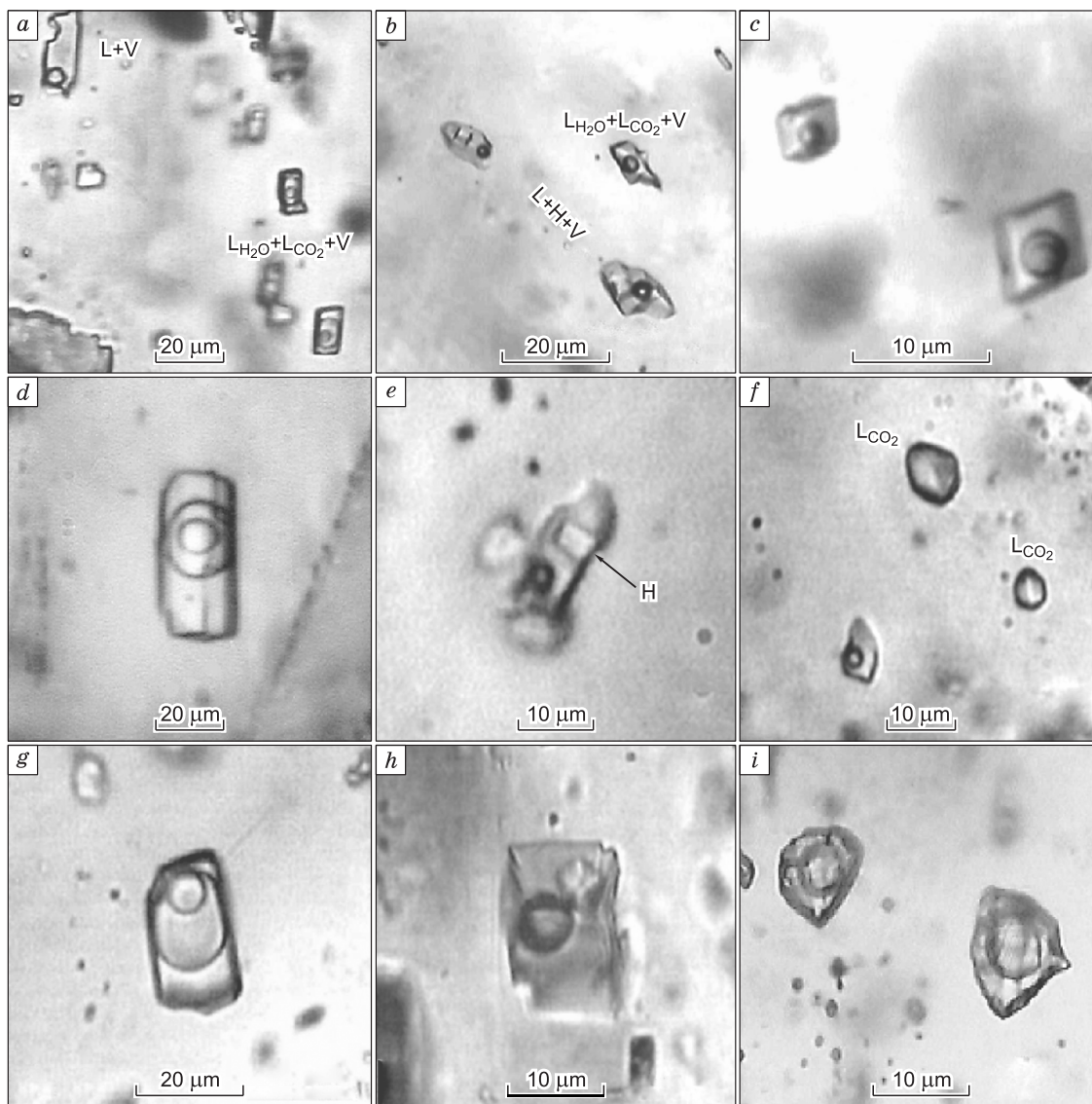


Рис. 4. Флюидные включения в магнезитовых месторождениях Карпат.

a — первичные, вероятно, переуравновешенные двухфазные включения рассола ($L + V$) и цепочка ненарушенных вторичных трехфазных богатых CO_2 водных включений ($L_{H_2O} + L_{CO_2} + V$) в магнезите. Месторождение Микова-Джедловек. *b* — галитсодержащие включения рассола ($L + H + V$) и трехфазные богатые CO_2 водные включения ($L_{H_2O} + L_{CO_2} + V$) в кварце, наложенном на магнезит. Все включения, по-видимому, являются первичными и, таким образом, свидетельствуют о гетерогенности флюидной системы, хотя включения с преобладанием CO_2 не были зафиксированы. Месторождение Кошице-Медведиа. *c* — вторичные богатые CO_2 водные включения в магнезите. Месторождение Кошице-Медведиа. *d* — первичные богатые CO_2 водные включения в доломите II (обр. ВU-3), месторождение Бурда. *e* — первичное, вероятно, переуравновешенное галитсодержащее включение рассола в кварце (обр. ОСН-8), месторождение Охтина. *f* — первичные преимущественно с жидкой углекислотой (L_{CO_2}) и водные включения в кварце, свидетельствующие о гетерогенном захвате флюида (обр. ОСН-5), месторождение Охтина. *g* — богатое CO_2 водное включение (вероятно, первичное) в магнезите. Месторождение Хнушта-Мутник. Обратите внимание на декрепитационную трещину, отходящую от верхнего кончика включения. *h* — первичное включение рассола с галитом в магнезите. Месторождение Хнушта-Мутник. О переуравновешивании свидетельствуют неправильные перекристаллизованные стенки включения. *i* — первичные, частично переуравновешенные богатые CO_2 водные включения в шеелите, заключенном в оталькованной породе, наложенной на магнезит, месторождение Синек.

Некоторые включения гомогенизировались при растворении кристалликов галита, что указывает на очень высокую плотность флюида. Повышенные значения T_h (определенные по исчезновению пузырька газа) и более низкие плотности галитсодержащих включений рассола с месторождения Хнушта-Мутник (319—348 °С), вероятно, являются результатом переуравновешивания. Переменные значения T_h (полная гомогенизация происходит при исчезновении газового пузырька или при растворении галита) на месторождениях Кошице-Медведя (208—298 °С), вероятно, отражают захват гетерогенного флюида с переменными концентрациями CO_2 .

Все захваченные карбонатами Mg богатые CO_2 водные включения содержали в газовой фазе практически чистую углекислоту с небольшой примесью других газов, что фиксировалось снижением температуры плавления твердой CO_2 в присутствии жидкой углекислоты от -56.6 °С, т.е. тройной точки чистой CO_2 , до -57.5 °С. В отличие от обедненных CO_2 включений рассолов, водно-углекислотные включения показали существенно более низкую общую соленость (в основном 0—8 мас. % NaCl-экв.). Плотность богатой CO_2 фазы колеблется в пределах 0.53 и 0.69 г·см $^{-3}$, но на месторождении Кошице-Медведя зафиксированы более широкие диапазоны колебаний плотности CO_2 (0.28 — 0.77 г·см $^{-3}$) и солености (1—22 мас. % NaCl-экв.). Полная гомогенизация включений на месторождениях Микова-Джедловек, Кошице-Медведя, Бурда и Хнушта-Мутник происходила в интервале 260 — 343 °С, но большая часть богатых CO_2 водных включений в карбонатах Mg декрепитировали до наступления полной гомогенизации вследствие высокого внутреннего избыточного давления.

Флюидные включения в сопутствующих минералах имеют приблизительно аналогичный состав и представлены бедными CO_2 включениями рассолов и богатыми CO_2 включениями с низкой соленостью. В отличие от карбонатов Mg, существенно углекислотные включения обычны в зернах и линзах ассоциирующего кварца (рис. 4, f). Их непосредственные пространственные сочетания с бедными CO_2 водными включениями свидетельствуют о захвате гетерогенного флюида. Первичные водно-углекислотные включения (с наличием жидкой фазы CO_2 или без нее при комнатной температуре) в ассоциирующем с тальком шеелите из месторождения Синек тектонического блока Вепорик обнаруживают признаки переуравновешивания (см. рис. 4, i). Максимальная плотность богатой CO_2 фазы достигает 0.8 г·см $^{-3}$ (частичная, в жидкость, $T_h = 17.8$ °С). Плавление твердой CO_2 происходило в интервале между -57.5 и -58 °С, что свидетельствует о наличии небольшой примеси других газовых компонентов. Эвтектическое плавление в водной фазе происходило при температуре около -49 °С (солевая система с преобладанием CaCl_2), но значения T_h не были определены вследствие декрепитации включений до их полной гомогенизации.

АНАЛИЗЫ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК

По карпатским магнезитовым месторождениям в целом имеется 42 анализа водных вытяжек (см. табл. 2). Водные вытяжки из ранних метасоматических доломитов блока Гемерик показывают широкий интервал отношений Br/Cl и узкий диапазон отношений K/Na (рис. 5, a). Доломиты блока Гемерик не обнаруживают заметных различий между продуктивными горизонтами карбонового (месторождения

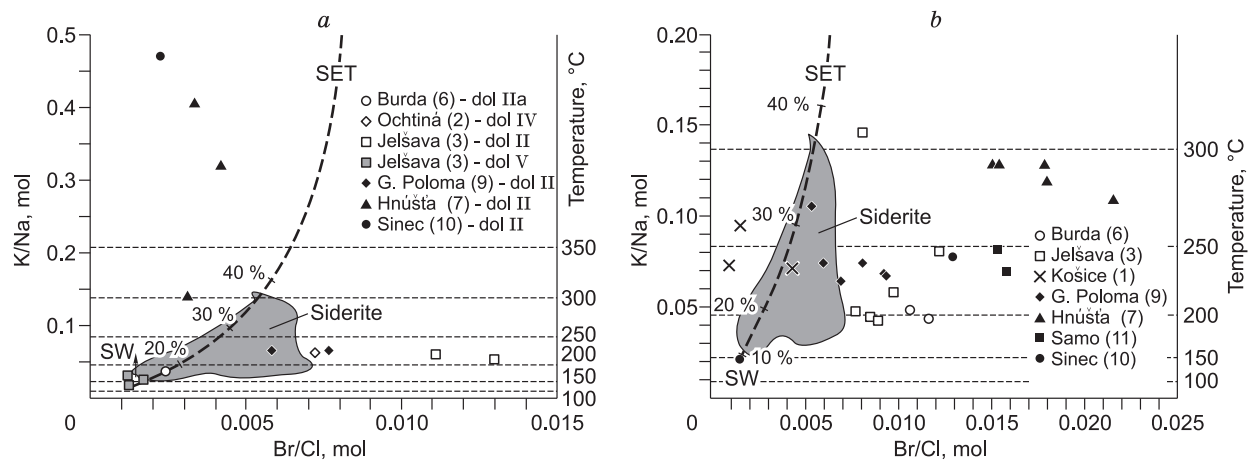
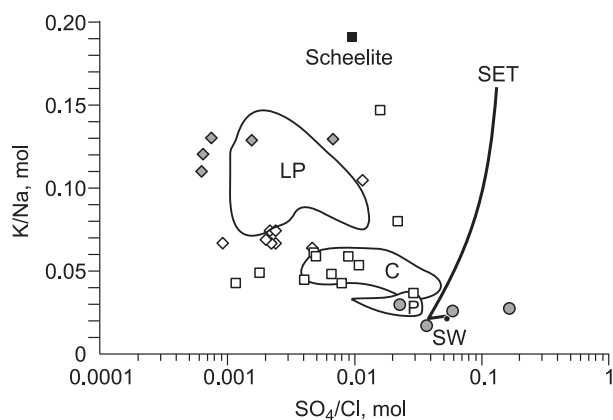


Рис. 5. К-Na-Br-Cl-корреляционная диаграмма анализов водных вытяжек из различных типов доломитов (a) и метасоматического (шестоватого) магнезита (b).

Серые поля соответствуют отлагающим сидерит флюидам блока Гемерик [Hurai et al., 2008a]. SET — тренд упаривающейся современной морской воды [McCaffrey et al., 1987]. Температуры, отложенные на правой вертикальной оси, рассчитаны на основе отношения K/Na по [Verma, Santoyo, 1997].

Рис. 6. Корреляционная диаграмма K-Na-SO₄-Cl анализов водных вытяжек из метасоматического магнетита и доломита блока Гемерик с вмещающими породами карбонового (незалитые квадратики) и нижнепалеозойского (незалитые ромбики) возраста.

Остальные символы соответствуют метасоматическому магнетиту блока Вепорик (залитые ромбики), шеелиту из оталькованной породы магнетитового месторождения Синек блока Вепорик (залитый квадрат). Залитые кружки представляют фигуративные точки жил доломита V блока Гемерик. Оконтурены поля сидеритовых жил, пересекающих породы пермского (P), каменноугольного (C) и нижнепалеозойского (LP) возраста блока Гемерик [Huraj et al., 2008a]. SET — тренд испаряющейся морской воды (SW), рассчитанный по данным [McCaffrey et al., 1987].



Охтина, Бурда, Джелшава) и раннепалеозойского (Гемерска-Полома) возраста. В отличие от них, ранние метасоматические доломиты блока Вепорик показывают переменные, в основном экстремально высокие отношения K/Na, сопровождающиеся низкими отношениями Br/Cl. Такое поведение, вероятно, является незаконномерным, на что указывают низкий выход вытяжек и повышенные значения (более 20) поправочных коэффициентов. Химический состав водных вытяжек из доломита IV типа «лошадиных зубов» из блока Гемерик не отличается от состава вытяжек из ранних метасоматических Mg карбонатов II, однако более поздний жильный доломит V по составу водных вытяжек отличается от них значительно и показывает содержания элементов, характерные для морской воды.

За исключением двух образцов из месторождения Кошице-Медведа, анализы водных вытяжек из магнетита II (см. рис. 5, b) аналогичны для блоков Гемерик и Вепорик и показывают значительное обогащение бромом. Мольное отношение Br/Cl достигает максимального значения 0.021, но максимальное обогащение (мольное отношение Br/Cl = 0.038) зафиксировано в шеелите из магнетит-талкового месторождения Синек в блоке Вепорик. Как правило, магнетиты блока Вепорик показывают более высокие отношения K/Na и большее обогащение Br по сравнению с месторождениями, приуроченными к блоку Гемерик, где отлагающие карбонат Mg флюиды более обогащены Br по сравнению с рудообразующими флюидами сопутствующих им метасоматических и жильных месторождений сидерита.

Концентрации лития в водных вытяжках из карбоната Mg обычно очень низкие. Атомные отношения Li/Na обычно имеют значения ниже 0.01 за исключением месторождения Гемерска-Полома, залегающего над богатым Li гранитным телом и для которого были зафиксированы Li/Na отношения до 0.05. Это свидетельствует о восходящей миграции флюидов. Концентрации лития во флюидах, отлагающих карбонат Mg, несколько ниже (среднее значение 0.013, N = 42), чем во флюидах сопутствующих месторождений жильного и метасоматического сидерита (средняя концентрация 0.019, N = 37 [Huraj et al., 2008a]).

В отлагавших карбонат Mg флюидах между содержаниями брома и сульфат-иона существует отрицательная корреляция. Соответственно, все анализы водных вытяжек, кроме анализов доломита V, укладываются в левой части тренда испарения морской воды, построенного в координатах K/Na—SO₄/Cl, и таким образом указывают на обеднение флюидов SO₄ с ростом отношения K/Na (рис. 6). Конкурентное поведение SO₄ и Br во флюидах, отлагавших карбонат Mg, качественно сходно с их поведением в сопутствующих месторождениях сидерита [Huraj et al., 2008a], но колебания содержаний Br выше в месторождениях магнетита.

Приложение. Химический состав водных вытяжек определялся с использованием модифицированного метода [Bottrel et al., 1988]. Минеральная фракция исследовалась под бинокулярным микроскопом с целью удаления посторонних фаз и раздроблена до зерен размером 0.25—1 мм. Кварц очищался путем промывания в кипящей азотной кислоте и в дистиллированной воде двойной перегонки. Зерна магнетита, доломита и шеелита очищали в ультразвуковой ванне, наполненной дистиллированной водой и затем отбирали под бинокуляром вручную. Один грамм очищенных зерен минерала с добавлением 5 мл дистиллированной воды двойной перегонки истирали в агатовой ступке до состояния пудры. Полученный молокообразный раствор обрабатывался на центрифуге с отделением водной вытяжки от пробы. Отфильтрованный раствор анализировался на ионном хроматографе DIONEX DX-500 (в Горном университете г. Леобен, Австрия), оборудованном микромембранным фильтром и импульсным амперометрическим детектором.

Концентрации элементов (в мг/т, из расчета на водную вытяжку объемом 5 мл дистиллированной воды двойной перегонки, полученную из 1 г пробы), нормированы на 10 мас. % NaCl-экв. (60663 г/т Cl)

и пересчитаны на измеренную концентрацию Cl (Cl в г/т) путем умножения на поправочный коэффициент $CF = (\text{общая соленость в г/т} \cdot M_{Cl}/M_{NaCl})/Cl$, где M — атомные/молекулярные массы Cl (35.453) и NaCl (58.443) соответственно (с изменениями по [Banks et al., 2002]). Повышенные значения CF (табл. 2, выделены жирным шрифтом) получаются вследствие большого дефицита анионов из-за низкого выхода материала водных вытяжек вкупе с сильной контаминацией растворов ионами Ca и/или Mg, поступающими из вмещающих кристаллов карбоната, шеелита или из карбонатных включений в кварце. Температуры рассчитаны при помощи K/Na термометра [Verma, Santoyo, 1997].

ИЗОТОПЫ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА

Изотопные отношения углерода и кислорода в метасоматических карбонатах Mg Западных Карпат изучали [Kralik et al., 1989; Ilavsky et al., 1991; Vozarova et al., 1995; Turanova et al., 1996; Huraiova et al., 2002; Radvanec et al., 2004a]. Большая вариация изотопного состава углерода в сравнении с меньшими колебаниями изотопного состава кислорода типична для карпатских карбонатов Mg. В некоторых месторождениях магнезита (например, Бурда, Хнушта-Мутник, Кокава) различные генерации метасоматических карбонатов Mg имеют почти постоянные значения $\delta^{18}O$, при этом отношения изотопов углерода варьируют в пределах нескольких ‰ (рис. 7). Наиболее поздние жилы доломита V существенно обогащены ^{18}O в сравнении с более ранними метасоматическими карбонатами. Карбонаты Mg блока Гемерик в сравнении с карбонатами блока Вепорик обогащены изотопом ^{18}O , по крайней мере, на ~ 2 ‰, однако заметных отличий между месторождениями, залегающими в карбонатных и раннепалеозойских продуктивных горизонтах, зафиксировано не было (рис. 8).

ОБСУЖДЕНИЕ

Температура. Неоднозначность количественной интерпретации поведения стабильных изотопов на карпатских месторождениях магнезита обусловлена отсутствием либо противоречивостью имеющихся определений температур. Температура, определенная методами акустической и термовакuumетрической декрепитации [Trdlička, Kupka, 1964; Elias, 1979] флюидных включений из метасоматического магнезита, варьирует в интервале от 175 до 320 °C. В отличие от этих значений, рассчитанные с использованием геотермометра Mg-в кальците/Fe-в доломите значения температуры попадают в интервал 300—490 °C [Radvanec, Prochaska, 2001; Koděra, Radvanec, 2002; Radvanec et al., 2004a,b].

Однако микротермометрические данные не могут непосредственно использоваться для оценки истинных температур кристаллизации минералов вследствие часто происходящих явлений переуравновешивания флюидных систем после захвата включений в блоке Вепорик. Сложность интерпретации данных микротермометрии по флюидным включениям может быть проиллюстрирована на примере месторождения Бурда из блока Гемерик, где необычно крупные первичные водные включения с переменными содержаниями CO_2 располагаются параллельно зонам роста кристаллов доломита II (рис. 9), ассоциирующей с зернами апатита, рутила и циркона (см. рис. 3, e, f). Температуры гомогенизации флюидных включений варьируют от 210 до > 280 °C (рис. 10, a), но большинство обогащенных CO_2 включений декрепитировало до полной гомогенизации, которая во всех случаях происходила в жидкость с исчезновением пузырька газа. Включения с преобладающей обогащенной CO_2 фазой не наблюдались. Фигуративные точки составов флюидных включений, положение которых рассчитано на основе объемных отношений фаз при комнатной температуре, не попадают на линии, соединяющие сосуществующие фазы в двухфазной области несмесимости системы $H_2O-NaCl-CO_2$ (см. рис. 10, б).

Если рассматривать гомогенный захват флюида, то температура кристаллизации должна быть выше 280 °C, т.е. больше максимального зафиксированного значения T_h . Однако при этой температуре разность давлений между бедными CO_2 и богатыми CO_2 водными включениями достигает ~ 2 кбар, и любой режим охлаждения должен привести к переуравновешиванию некоторых включений после преодоления предельной величины избытка или недостатка внутривакуольного давления ~ 0.35 кбар [Naušnov et al., 1966]. Поэтому отсутствие структур переуравновешивания указывает на кристаллизацию при намного более низких температуре и давлении внутри поля двухфазной несмесимости. В этом случае минимальная температура гомогенизации бедных CO_2 водных включений, т.е. 210 °C, должна соответствовать истинной температуре кристаллизации при условии, что в эти включения происходил захват водной фазы гетерогенной двухфазной системы. В этом случае наблюдаемые сопутствующие богатые CO_2 водные включения содержат произвольные смеси сосуществующих фаз, а их температуры полной гомогенизации будут превышать температуры захвата включений. Гипотезу неявного гетерогенного захвата, когда включения с преобладанием газа отсутствуют вследствие особенностей смачиваемости карбоната, можно проверить путем применения независимого термометра.

Для гидротермальных обстановок грубые оценки температур можно получить из отношений щелочных металлов при применении эмпирических термометров, основанных на катионном обмене

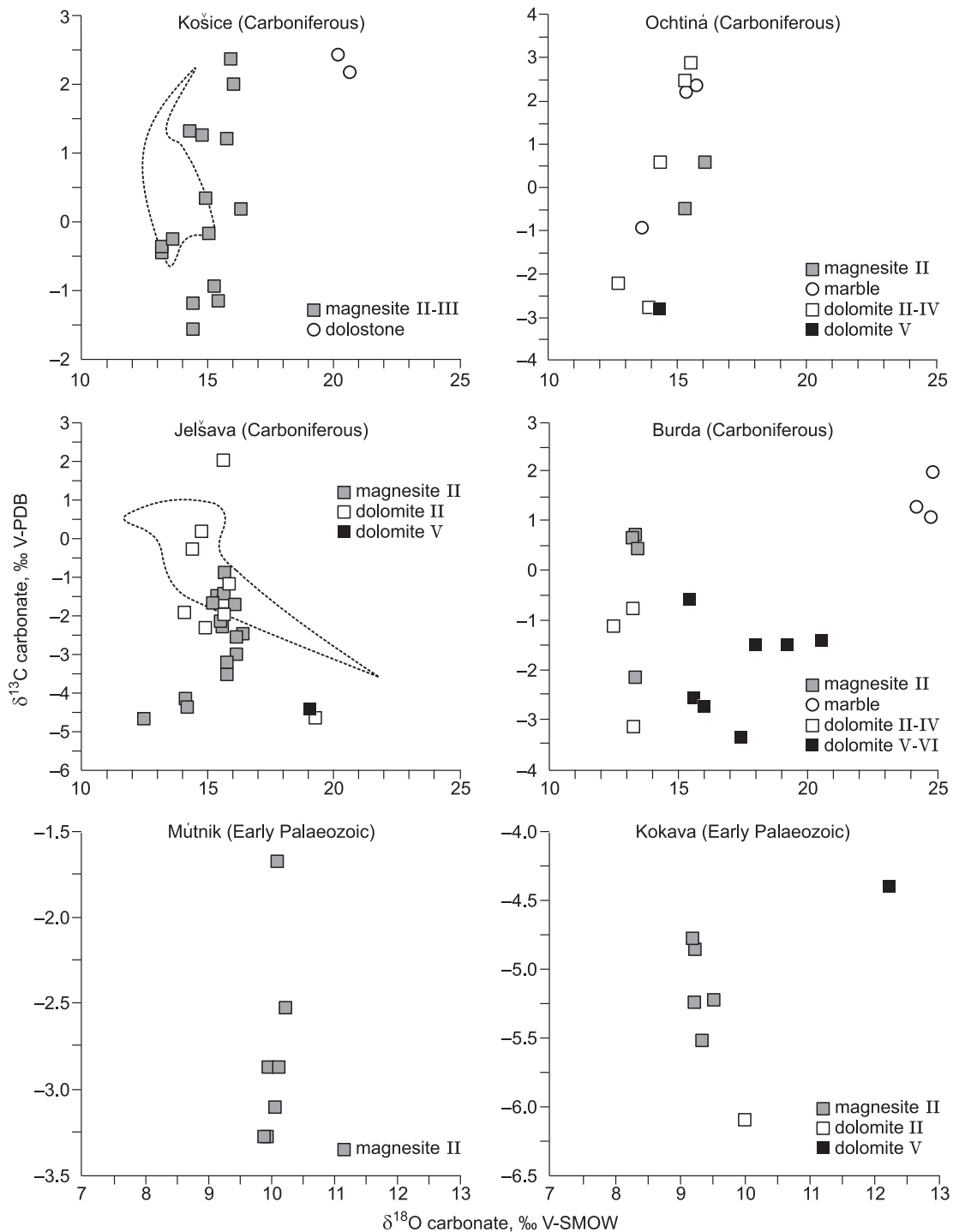


Рис. 7. Ковариация стабильных изотопов в карбонатах некоторых месторождений магнезита блока Гемерик (Кошице-Банков, Охтина, Джелшава, Бурда) и блока Вепорик (Хнушта-Мутник, Кокава).

Контурсы на диаграммах месторождений Джелшава и Кошице представляют поля значений отношений стабильных изотопов, опубликованных [Turanova et al., 1996].

([Fournier, Truesdell, 1973; Michard, Fouillac, 1981; Verma, Santoyo, 1997] и ссылки в этих работах). Вследствие переменного состава флюидных включений в метасоматических карбонатах Mg, анализы водных вытяжек отражают средневзвешенный состав флюидных включений, вскрываемых при дроблении минерала. Дополнительным осложнением является возможное недостижение равновесия при низких температурах и загрязнение материала вытяжек Ca и Mg из вмещающего минерала-хозяина. По этой

Таблица 2.

Концентрации элементов в водных выляжках по месторождениям Западных Карпат

Образец	Минерал	Месторождение	Блок	Исходные аналитические данные (концентрации в мг/л)											CF/1000	Нормирование на 100000 г/т общей концентрации солей					Ссылка	T, °C	
				Li	Na	K	Mg	Ca	F	Br	I	SO ₄	Cl	Li		Na	K	F	Br	I			SO ₄
ОСН-3	Доломит V	Охтина	Гем.	25.8	8338	870	18858	16832	8	293	4.3	232	6309	3.4	87	28065	2928	26	987	14	781	[1]	223
ОСН-5	Кварц	»	»	2.1	3854	690	4092	4813	11	66	1.4	83	6799	8.9	18	34388	6160	100	589	13	737	[1]	273
31b/VI	Магнезит II	Бурда	»	2.7	6858	497	21477	Н.о.	63	658	2.7	79	25066	2.4	6	16597	1202	152	1.593	7	192	[1]	195
46b/VI	»	»	»	11.3	9107	746	21106	»	45	794	3.9	162	33192	1.8	21	16644	1363	83	1.452	7	296	[1]	204
BU-3	Доломит II	»	»	6.1	4866	298	22217	14341	43	53	4.2	778	14341	6.2	38	30150	1845	265	328	26	4.819	[1]	183
M-16	Доломит V	»	»	5.4	4754	222	22246	14797	2.607	Н.о.	1.2	2.723	6309	9.6	51	45714	2135	25.071	Н.о.	11	26.182	[1]	164
Jel-1	Магнезит II	Джелшава	»	20	5616	559	19204	1837	95	353	Н.о.	396	16008	3.8	76	21282	2118	360	1.338	Н.о.	1.501	[2]	219
Jel-2	»	»	»	8	2377	591	20143	1556	116	104	»	250	5712	10.6	85	25244	6277	1.323	1.104	»	2.655	[2]	308
Jel-4	»	»	»	18	4278	583	20451	9344	68	295	»	639	10747	5.6	102	24148	3291	384	1.665	»	3.607	[2]	246
Jel-5a	»	»	»	31	7477	608	25791	12586	58	345	»	352	19807	3.1	95	22900	1862	178	1.057	»	1.078	[2]	203
Jel-7a	»	»	»	12	11024	840	19427	1215	17	507	»	296	26660	2.3	27	25084	1911	39	1.154	»	674	[2]	198
Jel-26	»	»	»	21	7896	562	18700	2461	65	468	»	501	23278	2.6	55	20582	1465	169	1.220	»	1.306	[2]	193
Jel-7b	Доломит II	»	»	8	3269	292	23662	10922	49	285	»	287	9741	6.2	50	20358	1818	305	1.775	»	1.787	[2]	211
Jel-27	»	»	»	64	10261	1037	19384	15016	81	834	»	453	33328	1.8	116	18677	1888	147	1.518	»	825	[2]	221
Jel-5b	Доломит V	»	»	2	4492	197	22336	9468	60	26	»	1.044	6957	8.7	17	39169	1718	523	227	»	9.103	[2]	160
Jel-5c	»	»	»	3	6365	182	20777	5582	63	33	»	1.125	11984	5.1	15	32219	921	319	167	»	5.695	[2]	135
Jel-6	»	»	»	1	8071	412	20220	10945	57	44	»	970	16529	3.7	4	29621	1512	209	161	»	3.560	[2]	170
VDD-39/240m	Магнезит II	Г. Полома	»	56	6114	771	17753	9315	43	431	2	137	23753	2.6	143	15614	1969	110	1.101	5	350	[3]	240
VDD-45	»	»	»	13	5890	742	14739	1595	32	203	0.4	97	15177	4.0	52	23542	2966	128	811	2	388	[3]	239
VDD-39/341m	»	»	»	251	15412	1662	15578	12071	90	646	0.6	515	41375	1.5	368	22597	2437	132	947	0.9	755	[3]	226
VDD-39/269m	»	»	»	98	11984	1357	19047	3694	56	847	0.5	100	40304	1.5	148	18037	2042	84	1.275	0.8	151	[3]	230
GP-3a	»	»	»	77	11651	1354	25421	4883	110	718	2.8	190	34533	1.8	135	20467	2379	193	1.261	5	334	[3]	232
GP-1a	»	»	»	34	3593	642	25938	9554	202	92	1.9	238	7576	8.0	272	28770	5141	1.617	737	15	1.906	[3]	272
GP-1b	Доломит II	»	»	114	8149	920	17898	8291	91	338	2.8	166	25785	2.4	268	19172	2164	214	795	7	391	[3]	230
GP-3b	»	»	»	57	7737	871	21168	10732	103	332	2.6	120	19292	3.1	179	24329	2739	324	1.044	8	377	[3]	230
GP-2	Кварц	»	»	25	20194	1579	3807	6560	721	874	3.2	68	41106	1.5	37	29801	2330	1.064	1.290	5	100	[3]	200
Van-5	Магнезит II	Кошице	»	11	9283	1499	21974	1605	11	103	0.7	144	28808	2.1	23	19548	3157	23	217	1.5	303	[4]	262
Van-6	»	»	»	22	14520	1819	33368	1786	Н.о.	95	1.0	142	42557	1.4	31	20697	2593	Н.о.	135	1.4	202	[4]	239
Van-8	»	»	»	37	19234	2331	35169	2183	37	584	2.0	286	59560	1.0	38	19590	2374	38	595	2	291	[4]	236

HN-3(S)	»	Мутник	Веп.	46	10464	2285	26987	8421	91	1.198	Н.о.	546	29856	2.0	93	21261	4643	185	2.434	Н.о.	1.109	[5]	293
HN-13	»	»	»	127	30835	6284	34525	5675	98	3.751	»	169	92829	0.7	83	20150	4107	64	2.451	»	110	[5]	286
HNU-1	»	»	»	50	23659	5193	34721	3724	4	2.125	0.9	124	61359	1.0	49	23390	5134	4	2.101	0.9	123	[5]	294
HNU-2	»	»	»	32	18179	3975	29631	1536	9	1.646	0.6	208	48577	1.2	40	22702	4964	11	2.056	0.7	260	[5]	293
HNU-4	»	»	»	36	13656	2552	29677	1304	41	1.734	0.4	61	35805	1.7	61	23137	4324	69	2.938	0.7	103	[5]	277
HNU-6	»	Доломит II	»	0	939	224	6588	6013	25	18	0.1	129	2578	23.5	Н.о.	22095	5271	588	424	2	3.035	[5]	303
HNU-7	»	»	»	1	792	546	10211	6183	32	20	0.3	133	2667	22.7	23	18015	12419	728	455	7	3.025	[5]	452
HN-3	»	»	»	2	804	438	20087	9722	52	24	Н.о.	518	2541	23.9	48	19194	10457	1241	573	Н.о.	12.366	[5]	413
SN-1	»	Синек	»	4	1169	936	26767	18736	54	11	0.5	70	2161	28.1	112	32816	26275	1516	309	14	1.965	[5]	480
SAM-1	»	Магнезит II	»	66	11592	1598	19571	8162	17	1.154	0.4	62	33402	1.8	120	21053	2902	31	2096	0.7	113	[5]	248
SAM-4	»	»	»	28	12319	1458	19556	2074	18	1.087	0.7	Н.о.	30615	2.0	55	24410	2889	36	2154	1.4	Н.о.	[5]	234
SN-2	»	Синек	»	22	7918	1038	24285	2867	11	563	0.5	63	19415	3.1	69	24740	3243	34	1759	2	197	[5]	243
SIN-1	»	Шеллит	»	14	3039	983	575	9987	4	372	0.8	113	4355	13.9	190	42331	13695	60	5177	11	1578	[1]	339

Примечание. Источники данных: [1] — данная работа, [2] — [Radvanec, Prochaska, 2001], [3] — [Radvanec et al., 2004a], [4] — [Radvanec et al., 2004b], [5] — [Nemeth et al., 2004]. Н.о. — не определено.

причине можно применять только термометры, основанные на одновалентных катионах (Li, Na, K), а полученные значения будут представлять максимальные температуры, если не учитывать содержания кальция. С учетом всего вышесказанного, полученные значения температур следует использовать с осторожностью.

Несмотря на все ограничения, температуры, пересчитанные по K/Na отношению отлагавшего карбонат флюида, являются вполне согласованными, а на частотной гистограмме (рис. 11) фиксируются резкий максимум в интервале 220—240 °С, отвечающий метасоматическим карбонатам месторождений блока Гемерик, сдвиг к 135—223 °С, соответствующий наложенным жилам доломита V, и повышенные температуры, характерные для метасоматических карбонатов Mg блока Вепорик. Температуры выше 400 °С, отвечающие метасоматическим доломитам месторождений Хнушта-Мутник и Синек блока Вепорик, скорее всего, являются ошибочными вследствие малого количества извлеченного вещества для анализа водных вытяжек и высоких значений поправочных коэффициентов *CF* (см. выше).

Значения $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов (см. рис. 7, 8) хорошо согласуются, проявляя тенденцию к снижению с ростом отношения K/Na (или температуры), что подтверждает внутреннюю непротиворечивость данных, полученных по водным вытяжкам, и существование равновесных условий для K-Na хлоридных растворов, буферизуемых силикатными породами, содержащими щелочной полевоидной шпат и плагиоклаз. Другое косвенное свидетельство непротиворечивости данных водных вытяжек представляет жильный доломит V, в котором содержания галогенов, сульфат-иона и щелочных металлов близки к таковым неизменной морской воды (см. рис. 5, а; б). Коэффициент фракционирования изотопов кислорода в системе доломит—вода [Friedman, O'Neil, 1977], значения $\delta^{18}\text{O}$ доломита (15.4—20.5 ‰) и значение $\delta^{18}\text{O}$ морской воды (0 ‰) сходятся в интервале температур 110—160 °С, который, таким образом, частично перекрывает интервал 135—223 °С, выведенный из отношений K/Na во флюидах. С вводом поправки на Ca интервалы температур, полученных двумя независимыми методами, еще более перекроются.

Значение отношения K/Na водной вытяжки из богатого включениями образца доломита BU-3 соответствует температуре 183 °С, которая согласуется с моделью гетерогенного захвата флюида в пределах поля двухфазной несмесимости. Низкой температурой захвата включений объясняется отсутствие явлений переуравновешивания богатых CO_2 водных включений, имеющих диаметр 20—50 мкм (см. рис. 4, а; 9).

В отличие от K—Na системы, расчет с использованием Li/Na термометра дал геологически нереальные температуры в интервале 0—334 °С

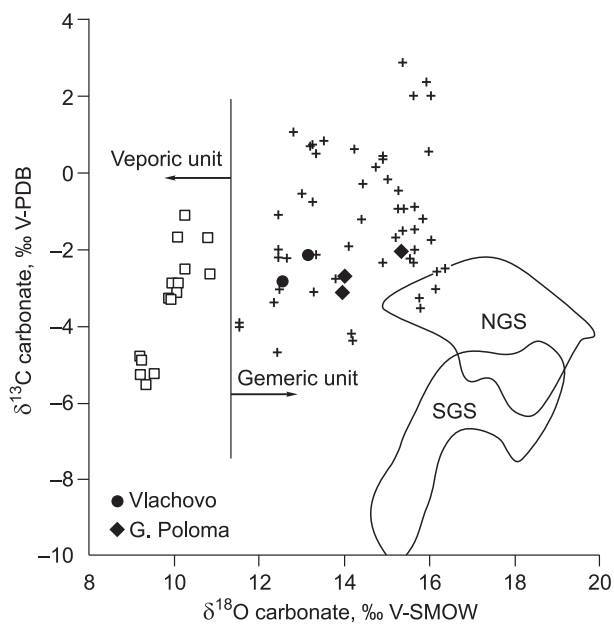


Рис. 8. Изотопный состав углерода и кислорода метасоматических карбонатов Mg блоков Гемерик и Вепорик.

Незалитые и залитые символы соответствуют карбонатам Mg, залегающим в раннепалеозойском фундаменте, крестики — линзы магнезита в слоях карбонового возраста. Для сравнения также показаны изотопные составы сидеритов: NGS — жилы северной части блока Гемерик, залегающие преимущественно в толщах пермского и карбонового возраста, SGS — месторождения жильного типа и типа замещения южной части блока Гемерик, залегающие в раннепалеозойском фундаменте [Hurai et al., 2008a].

вследствие колеблющихся содержаний лития при явном недостижении равновесия с Li-содержащей слюдой. Повышенные содержания Li в отлавленных карбонат флюидах месторождения Гемерска Полома обусловлены восходящей фильтрацией флюидов через пермские граниты, залегающие под магнезитовым телом.

Таким образом, температуры кристаллизации карпатских метасоматических карбонатов Mg, оцененные с использованием K/Na термометрии, данных изучения флюидных включений и стабильных изотопов, попадают в интервал 180—310 °С, при этом большинство значений укладывается в пределах 220—240 °С. Вторичный высокотемпературный максимум, приуроченный к интервалу 270—310 °С и наблюдаемый в основном по метасоматическим карбонатам Mg блока Вепорик, перекрывает интервал температур образования разломов альпийского возраста на этой территории [Hurai et al., 1997] и поэтому может интерпретироваться как свидетельство

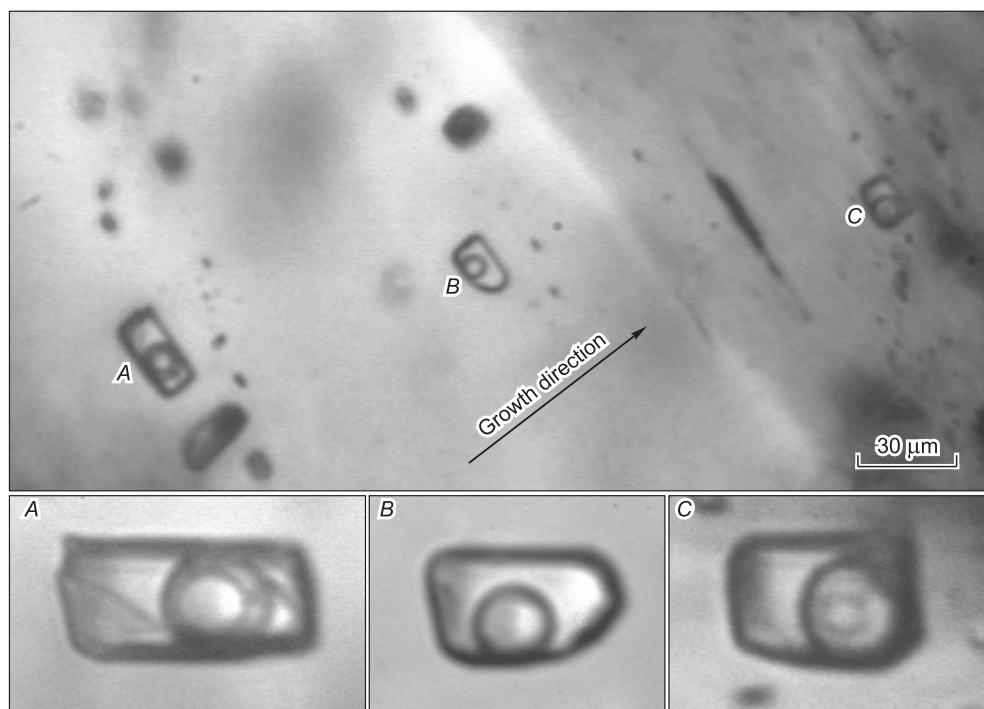


Рис. 9. Фрагмент крупнозернистого доломита II из месторождения Бурда (обр. ВU-3), содержащий первичные углекислотно-водные флюидные включения с резко переменным содержанием жидкой CO₂, которые лишены каких-либо признаков вторичного переуравновешивания.

Во включении A частичная гомогенизация богатой CO₂ фазы происходит в пар при 27.1 °С, а во включении C — в жидкую фазу при 24 °С. Во включении B при охлаждении фаза жидкой CO₂ не образовывалась, однако повторное замораживание благодаря кристаллизации клатрата CO₂ однозначно указало на присутствие небольшого количества двуокси углерода, растворенной в водной жидкой фазе.

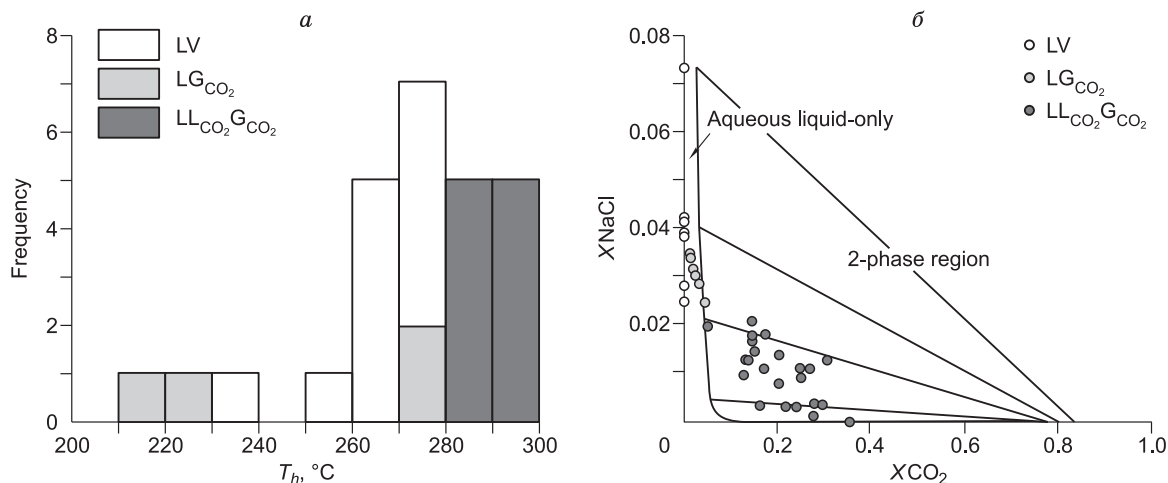


Рис. 10. Гистограмма температур гомогенизации (а) и состав первичных флюидных включений (б) в доломите из месторождения Бурда, обр. ВУ-3.

Флюидные включения различаются по фазовому составу при комнатной температуре. LV — двухфазные жидко-газовые водные включения, не содержащие CO_2 , LG_{CO_2} — двухфазные водные включения с небольшим содержанием CO_2 , выявленным при повторном замораживании, $\text{LL}_{\text{CO}_2}\text{G}_{\text{CO}_2}$ — трехфазные водные включения с жидкой фазой CO_2 при комнатной температуре. Нижняя диаграмма показывает составы определенных выше типов флюидных включений, вынесенных на фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ с линиями, соединяющими составы сосуществующих фаз, обогащенных $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ и CO_2 соответственно, и проведенными в области несмешиваемости двух фаз. Фазовая диаграмма рассчитана для температуры $235\text{ }^\circ\text{C}$ и давления 50 МПа с использованием уравнения состояния [Duan et al., 1995]. Давление и температура соответствуют PT -условиям, оцененным для того же образца [Nurafiova et al., 2002] по пересечению изохор водных включений, обогащенных и обедненных CO_2 .

альпийской (меловой) (пере)кристаллизации. Высокие температуры (около $490\text{ }^\circ\text{C}$), полученные с использованием кальцит-доломитового термометра [Radvanec, Prochaska, 2001; Koděra, Radvanec, 2002; Radvanec et al., 2004a,b], и ассоциации метаморфических минералов вмещающих пород [Radvanec et al., 2004a] не согласуются с наблюдаемыми плотностями и составами флюидных включений, если только не рассматривать возможность существования крайне высоких давлений захвата включений. Однако в этом случае флюидные включения не смогли бы сохраниться при любом сценарии охлаждения без широко проявленных явлений переуравновешивания.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ РУДОБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ

Несмотря на большие различия в содержаниях $\delta^{18}\text{O}$ в метасоматических карбонатах Mg блоков Гемерик и Вепорик (см. рис. 8), изотопные составы материнских флюидов близки благодаря уравновешивающему влиянию температуры (рис. 12). Рассчитанные значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$ равны $+2\dots+10$ и $-5\dots+3\text{ ‰}$ соответственно. Не было зафиксировано заметных различий между изотопными составами флюидов, отлагавших карбонаты Mg в слоях карбонового и нижнепалеозойского возраста, а также между изотопными составами флюидов двух изученных тектонических блоков.

Больший разброс значений изотопов углерода в отлагавшем карбонат Mg флюиде может быть обусловлен кинетическим неравновесным фракционированием или непрерывным удалением (фракционирование рэлевского типа) вследствие дегазации CO_2 в открытой гидротермальной системе. Фиксированные значения $\delta^{18}\text{O}$ в сочетании с переменными значениями $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах (например, месторождения Бурда, Кошице-Банков, Лубеник-Туркок, Охтина, Кокава и Хнушта-Мутник), а также постоянство или наличие незначительных различий в значениях δ_{fluid} между раннепалеозойскими и карбоновыми продуктивными горизонтами являются диагностическими признаками потери летучих при низких содержаниях CO_2 и высоких отношениях флюид/порода.

МОДЕЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПРИ Mg-МЕТАСОМАТОЗЕ

Небольшое тело метасоматических магнезит-доломитов около месторождения Бурда представляет собой подходящий для моделирования объект ввиду того, что карбонаты здесь содержат необычно крупные флюидные включения, распределение изотопов формирует однозначный тренд, а изотопный состав нематасоматизированного карбоната хорошо изучен [Vozafova et al., 1995]. Модель изменения, предложенная авторами [Zheng, Hoefs, 1993], перекрывает почти вертикальную линию тренда, фиксируемую

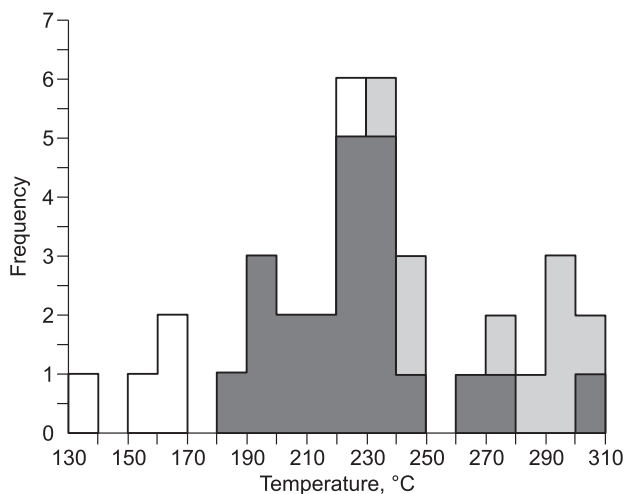


Рис. 11. Частотная гистограмма частоты встречаемости температур,

рассчитанных с использованием К-На термометра [Verma, Santoyo, 1997] для метасоматического магнезита и доломита блока Вепорик (серые столбцы) и блока Гемерик (затитые столбцы), а также жил доломита V (незатитые столбцы) блока Гемерик.

для месторождения Бурда при отношениях флюид/порода более 5 и величине общей концентрации CO_2 в отлагавшем карбонат Mg флюиде менее 0.05 моль. % (рис. 13). Более значительный разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, наблюдаемый для некоторых карпатских месторождений, также может быть объяснен этой моделью при более низких значениях отношений вода/порода и/или повышенных содержаниях CO_2 в отлагавшем карбонат флюиде.

Ввиду большего числа переменных (T , X_{CO_2} , отношение флюид/порода), модель изменения допускает больший разброс значений δ_{fluid} по сравнению с двухкомпонентными системами доломит—вода и доломит— CO_2 (см. рис. 12). При данном изотопном составе неизмененного карбоната-предшественника и диапазонах значений $\delta^{13}\text{C}$ ($\Delta = 3.8 \text{‰}$) и концентраций CO_2 во флюидных включениях от 0.5 до 36 моль. % равновесные значения δ_{fluid} на месторождении Бурда могли колебаться от 0.5 до 7.6 ‰ ($\delta^{18}\text{O}$) и от -5.6 до -2.1‰ ($\delta^{13}\text{C}$) в интервале температур 150—300 °C при величине отношения w/r более 5. Принимая допущение, что рассчитанные по К/Na термометру температуры в интервале 183—204 °C представляют максимально возможные температуры кристаллизации, интервалы значений δ_{fluid} сокращаются до $3.25 \pm 0.55 \text{‰}$ ($\delta^{18}\text{O}$) и $-3.9 \pm 0.3 \text{‰}$ ($\delta^{13}\text{C}$) соответственно (рис. 14). В частности, значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$, рассчитанные с использованием трехкомпонентной модели изменения, являются существенно более точными по сравнению со значениями, полученными с использованием коэффициентов фракционирования изотопов в двухфазной системе доломит— CO_2 .

КОРРЕЛЯЦИИ С МЕСТОРОЖДЕНИЯМИ СИДЕРИТА

Крупные отработанные сидерит-Fe-доломит-анкеритовые месторождения типа замещения (например, Нижна Слана, Железник, Ракош) встречаются в известняках силурийского возраста наряду с месторождениями магнезита, залегающими преимущественно в морских карбонатных толщах карбонатового возраста вдоль границы Палеоальпийского надвига, разделяющего блоки Гемерик и Вепорик. Ситуация здесь напоминает обстановку граувакковой зоны Восточных Альп, где стратифицированные мес-

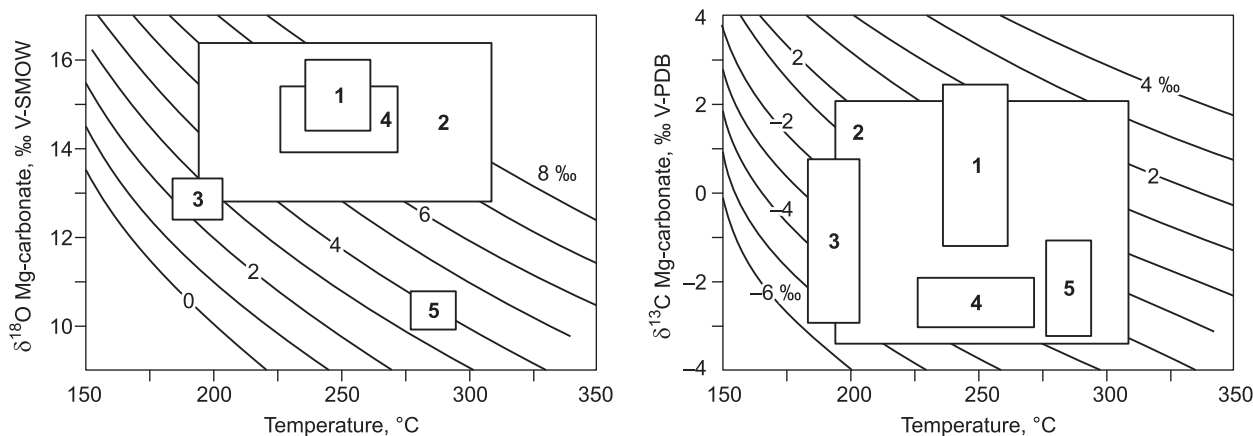


Рис. 12. Изотопный состав кислорода и углерода флюидов, отлагавших магнезит и доломит, рассчитанный на основе коэффициентов фракционирования в системах магнезит—вода [Zheng, 1999] и доломит— CO_2 [Ohmoto, Rue, 1979] с использованием температур, полученных с применением К/Na геотермометра (см. Приложение).

Цифры соответствуют месторождениям Кошице (1), Джелшава (2), Бурда (3), Гемерска Полома (4) и Хнушта-Мутник (5).

Рис. 13. Модель изменения [Zheng, Hoefs, 1993], рассчитанная для месторождения Бурда, блок Гермерик, при фиксированных значениях T , $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ рудообразующего флюида с фигуративными точками составов метасоматического доломита и магнетита различных генераций (II—IV).

Изотопный состав материнского флюида и значения отношений флюид/порода (w/r) рассчитаны по уравнениям фракционирования изотопов кислорода и углерода в системах H_2O —кальцит [O'Neil et al., 1969] и CO_2 —кальцит [Ohmoto, Rye, 1979] соответственно. Значения изотопных отношений в неизменном карбонате взяты из работы [Vozarova et al., 1995].

торожения метасоматического сидерита мирового класса залегают в девонских известняках, а карбоновые морские карбонаты замещаются метасоматическим крупнозернистым магнетитом. Сидеритовые жилы Восточных Альп пересекают толщи карбонового и пермского возраста; аналогичная ситуация наблюдается в Западных Карпатах. С учетом химического состава водных вытяжек, происхождение карбонатов Mg в Альпах связывается с близповерхностной циркуляцией обогащенных Br эвапоритовых рассолов, тогда как очень низкие содержания SO_4 в водных вытяжках из ассоциирующих месторождений карбонатов Fe интерпретируются как показатели глубинной циркуляции тех же рассолов вдоль рифтовых зон пермско-скифского возраста [Prochaska, 1999]. В поддержку этой модели можно привести химически идентичные анализы водных вытяжек эвапоритовых магнетитов (типа Кассвассерграбен) и вмещающих хомогенных доломитов. В отличие от эвапоритовых магнетитов, водные вытяжки из метасоматических магнетитов проявляют типичные признаки упаривания морской воды (с фракционированием галита), тогда как анализы водных вытяжек из вмещающих известняков карбонового возраста покрова Вейтш близки к анализам нефракционированной морской воды. Метасоматические сидериты и вмещающие их породы девонского возраста граувакковой зоны показывают те же соотношения. Соответственно, сидерит- и магнетитобразующие флюиды были определены как родственные и одновозрастные, но циркулирующие на различных глубинных уровнях [Prochaska, 1999, 2001; Ebner et al., 1999].

Концепция близповерхностной и глубинной гравитационной инфильтрации морской воды с фракционированием галита вдоль рифтов была принята также и для карпатских месторождений магнетита и сидерита [Radvanec, Prochaska, 2001; Radvanec et al., 2004a,b,c]. Однако различия в составе флюидных включений, водных вытяжек и стабильных изотопов, описанные ниже, не согласуются с их одновозрастным происхождением:

Состав флюидов. Карпатские метасоматические карбонаты Mg содержат флюидные включения с переменной соленостью и повышенными содержаниями CO_2 . Несмесимость между водной и богатой CO_2 фазами обычно наблюдается во включениях ассоциирующего кварца. В отличие от кварца, ранний сидерит гидротермальных жил кристаллизовался из гомогенного водного раствора, содержащего 18—26 мас. % NaCl-экв. и следы CO_2 . Солености до 35 мас. % NaCl-экв. наблюдались во флюидных включениях кристаллов сидерита из каверн. Бедный CO_2 , существенно водный состав включений от умеренной до

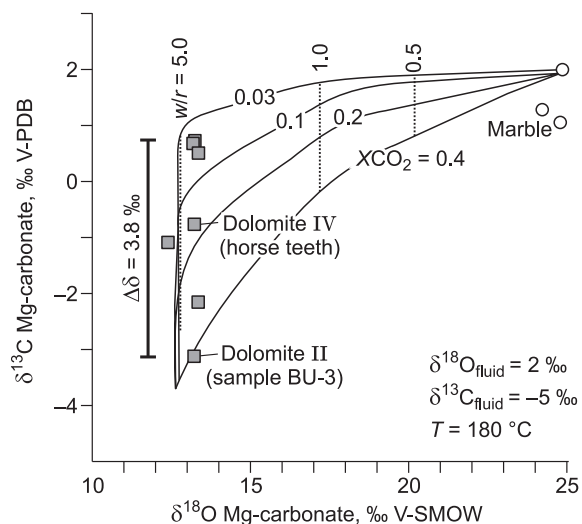
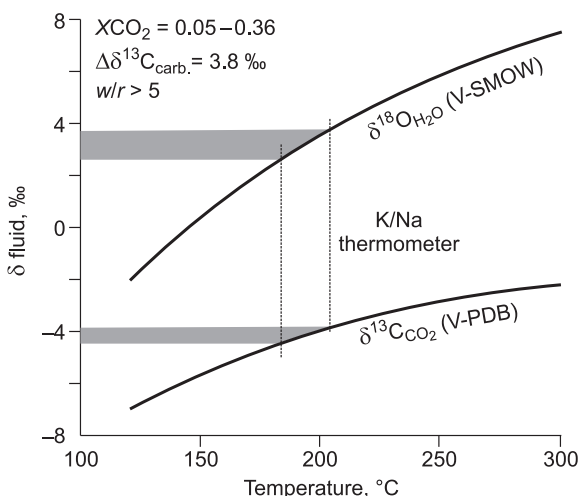


Рис. 14. Возможный диапазон вариации изотопных составов флюида на магнетитовом месторождении Бурда,

рассчитанный с использованием трехкомпонентной модели изменения [Zheng, Hoefs, 1993], коэффициентов изотопного фракционирования в системах доломит—вода [Zheng, 1999] и доломит— CO_2 [Ohmoto, Rye, 1979], содержания CO_2 в водном флюиде от 5 до 36 моль. %, значениях отношения флюид/порода > 5 и интервале фракционирования изотопа углерода в ходе отложения метасоматического доломита и магнетита, равном 3.8 ‰, как показано на рис. 13. Также показан интервал температур, определенный с использованием K/Na термометра (затененные поля), который ограничивает наиболее вероятные верхние предельные изотопные составы метасоматического флюида.

высокой солености характерен также для месторождения метасоматического сидерита Нижна Слана. Существенных различий состава флюидных включений жил, пересекающих породы фундамента верхне- и раннепалеозойского возраста не было зафиксировано [Hurái et al., 2008a]. Обогащенный CO_2 состав флюидов, зафиксированный во включениях большинства изученных карбонатов Mg, аналогичен составу, характерному для стадий сульфидной минерализации, наложенной на ранний сидерит, за исключением отсутствия экстремально плотных газов, выявленных во включениях баритовой и турмалиновой стадий формирования сидеритовых полиметаллических жил [Hurái et al., 2008b].

Химизм водных вытяжек. Испарение морской воды приводит к существенному обогащению бромом остаточных рассолов [McCaffrey et al., 1987; Fontes, Matray, 1993], а повышенные содержания Br в карпатских магнезит- и сидеритобразующих флюидах служат одним из важнейших аргументов в пользу их пермского рифтогенного происхождения. Однако аналогично ситуации с сидеритами [Hurái et al., 2002, 2008a] фигуративные точки анализов водных вытяжек карпатских метасоматических карбонатов Mg располагаются за пределами тренда упаривания морской воды (SET) вследствие очень сильного обогащения Br, компенсируемого обеднением флюидов SO_4 (см. рис. 5, 6). Максимальное значение мольного отношения Br/Cl, равное 0.018, превышает предельное значение ~ 0.010 , достигнутое при степени испарения морской воды $\sim 80\%$ [McCaffrey et al., 1987], при котором контролируемый плотностью процесс гравитационного отделения остаточного рассола из испаряющегося морского бассейна становится невозможным. Максимальное обогащение Br (мольное отношение Br/Cl = 0.038) зафиксировано во включениях шеелита, ассоциирующего с тальком на магнезитовом месторождении Синек блока Вепорик. Оталькование, наложенное на Mg-метасоматоз, происходило в период Альпийского орогенного цикла [Radvanec et al., 2004a,b]. Поэтому богатые Br рассолы должны были циркулировать в карпатском фундаменте также и в меловое время, а дополнительное обогащение Br карпатских рудообразующих флюидов должно было быть наложенным на упаривание исходной морской воды. Возможными механизмами могли быть [Hurái et al., 2008a]:

1. Выщелачивание богатого Br органического вещества из анхиметаморфического осадочного чехла.
2. Отделение галита от пересыщенного водного флюида при повышенной температуре в результате протекания реакций катионного обмена, приводящее к повышению концентрации Ca (например, дедоломитизация, альбитизация, растворение ангидрита и кальцита).
3. Отделение хлора вследствие гидратации и разной степени поглощения Br и Cl вновь образующимися OH-содержащими минералами.
4. Отделение хлора вследствие дегазации HCl.
5. Длительное взаимодействие между водой и горной породой при низких температурах.

Выщелачивание органического вещества, по-видимому, является главным источником обогащения Br карпатских флюидов, отлагавших сидерит [Hurái et al., 2002, 2008a], но оно практически невозможно при высоких отношениях флюид/порода на месторождениях метасоматического магнезита. За исключением последнего механизма, остальные механизмы также нереальны, поскольку на месторождениях карбоната Mg отделения галита не происходило, а удаление хлора из флюида происходит при высоких температурах.

Распределение стабильных изотопов. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в раннем сидерите из гидротермальных жил блока Гемерик обычно уменьшаются со скоростью от -0.9 до -2.3% /км, тогда как значения $\delta^{13}\text{C}$ остаются практически постоянными или незначительно уменьшаются [Zak et al., 1991; Hurái et al., 2002, 2008a]. Зоны роста кристаллов сидерита из сидеритовых жил показывают аналогичный тренд. Значения $\delta^{13}\text{C}$ изменяются умеренно (от -4.2 до -4.5%) к периферии кристаллов сидерита, а значения $\delta^{18}\text{O}$ уменьшаются (от 18 до 16.6 ‰). Еще большее обеднение флюида изотопом ^{18}O с глубиной и течением времени, сопровождавшееся постоянством значений $\delta^{13}\text{C}$ или их слабым изменением, что объяснялось отложением сидерита при растущей температуре без сопутствующего удаления в газообразной форме растворенного углеродсодержащего компонента. Наблюдаемый тренд был воспроизведен с использованием модели отложения сидерита без сопутствующей дегазации в закрытой системе с H_2CO_3 в качестве преобладающего углеродсодержащего компонента в водном флюиде, валовый изотопный состав которого варьировал от 4 до 10 ‰ ($\delta^{18}\text{O}$) и от -7 до -11% ($\delta^{13}\text{C}$). Повышенные значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ превышающие типичные значения $\delta^{18}\text{O}$ морской воды, интерпретировались как отражающие буферизуемую породой гидротермальную систему и низкое отношение флюид/порода [Hurái et al., 2008a].

Большая степень фракционирования изотопов углерода по сравнению с изотопами кислорода в карбонатах Mg может быть объяснена только отложением минерала, которому способствует потеря CO_2 при высоких отношениях флюид/порода, и таким образом она свидетельствует о наличии буферизуемой флюидом открытой гидротермальной системы. Соответствующие равновесные значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ 2—10 ‰, аналогичны этим значениям в образующих сидерит флюидах, но введение температурной поправки на содержание Ca в анализах водных вытяжек приведет к росту различий вследствие понижения

значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ из-за уменьшения температуры. Отношение изотопов углерода во флюидах, отлагавших магнезит, существенно выше соответствующих значений в сопутствующих месторождениях сидерита, что можно объяснить с привлечением механизма растворения морского карбоната. Большой разброс в значениях $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$ отражает действие различных механизмов отложения минералов в открытой и закрытой гидротермальных системах, которые также могли оказать небольшое влияние на величину $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$. Следовательно, флюиды, отлагавшие сидерит и магнезит, не могли быть одновозрастными, хотя перекрытие интервалов значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ а также конкурентное поведение Вг и SO_4 согласуются с концепцией их родственного происхождения.

Влияние альпийских (меловых) метаморфических процессов на первоначальный химический состав флюидов включений в карбонатах незначительно, о чем свидетельствуют контрастные составы водных вытяжек из Fe- и Mg-карбонатов, а также составы водных вытяжек из вмещающих неметасоматизированных альпийских известняков [Prochaska, 1999]. Это подтверждается также и для месторождений сидерита, на которых исходный изотопный состав сохранился в сидеритах, пронизанных прожилками сидерита II, ассоциирующего с кварцем, турмалином, мусковитом-фенгитом, монацитом, ксентимом, цирконом, рутилом и апатитом, меловой возраст которых определен U-Pb-Th и Ar-Ag методами датирования [Hurai et al., 2008a]. Поэтому наблюдаемая на месторождениях магнезита концентрация стабильных изотопов, по-видимому, является характеристикой, присущей именно флюиду, и приобретенной в период действия альпийских гидротермальных процессов. Об этом свидетельствует крупнозернистый доломит II, ассоциирующий с минеральной ассоциацией альпийского типа (рутил, апатит, циркон, мусковит-фенгит), которая фиксируется также и на месторождениях сидерита. Присутствие в метасоматических карбонатах первичных неизмененных и обогащенных CO_2 водных включений диаметром до 50 мкм является еще одним свидетельством их возможного альпийского возраста, поскольку такие включения не могли сохраниться при позднеюрском-раннемеловом орогенном сжатии и метаморфическом воздействии.

ВЫВОДЫ

Карпатские месторождения магнезита образовались при температурах 180—310 °С.

Рудообразующие флюиды характеризуются заметным обогащением Вг, сопровождающимся сильным обеднением сульфатом. Степень обогащения Вг намного превышает буферную емкость испаряющейся морской воды, однако источники и механизмы дополнительного обогащения Вг остаются неизвестными.

Температуры, химизм, изотопный и фазовый составы флюидов, отлагавших карбонаты Mg, исключают возможность их одновозрастного образования с пространственно тесно ассоциирующими месторождениями сидерита. Однако флюиды, отлагавшие карбонаты Mg и Fe, могут быть родственными вследствие вероятного присутствия в них компонента испарявшейся морской воды.

Наблюдаемый на месторождениях карбоната Mg состав стабильных изотопов и флюидных включений, вероятно, сформировался в ходе позднеальпийской (среднемеловой) гидротермальной активности.

Работа поддержана грантом VEGA № 2/0040/08. Авторы благодарны д-рам Г.Г. Павловой и Д. Банку за существенные рецензии статьи.

ЛИТЕРАТУРА

Abonyi A. Magnesite deposits of Slovakia // *Mineralia Slov.*, 1971, v. 3, p. 319—342 (на словацком языке).

Abonyi A., Abonyiova M. Magnesite deposits of Slovakia. *Mineralia Slov — Monograph*, Alfa, Bratislava, 1981, 98 p. (на словацком языке).

Bajanik S., Planderova E. Stratigraphic position of the lower part of the Ochtina Fm. (between Magnezitovce and Magura) // *Geol Prace — Spravy*, 1985, v. 82, p. 67—76 (на словацком языке).

Banks D.A., Boyce A.J., Samson I.M. Constraints on the origins of fluids forming Irish Zn—Pb—Ba deposits: evidence from the composition of fluid inclusions // *Econ. Geol.*, 2002, v. 97, p. 471—480.

Bottrel S.H., Yardley B., Buckley F. A modified crush-leach method for the analysis of fluid inclusion electrolytes // *Bull. Miner.*, 1988, v. 111, p. 279—290.

Csiksova A., Novek Z., Kamenikova K. Position of the Slovak magnesite on world market // *Miner. Slov.*, 2000, v. 32, p. 530—532.

Duan Z., Moller N., Weare J. Equation of state for NaCl—H₂O—CO₂ system — prediction of phase equilibria and volumetric properties // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, p. 2869—2882.

Ebner F., Cerny I., Eichhorn R., Gotzinger M., Paar W., Prochaska W., Weber L. Mineral resources in the Eastern Alps and adjoining areas // *Mitt Osterr Geol Gess*, 1999, v. 92, p. 157—184.

Elias K. Contribution to elucidation of formation conditions of magnesite deposits by thermometric research // *Zap Karpaty, Ser Mineral Petrogr Geochem Metalog*, 1979, v. 6, p. 7—32 (на словацком языке).

Fontes J.C., Matray J.M. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 1. Brines associated with Triassic salts // *Chem. Geol.*, 1993, v. 109, p. 140—175.

Fournier R.O., Truesdell A.H. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, v. 37, p. 1255—1275.

Friedman I., O'Neil J.R. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. US Geol. Surv. Profess Paper 440, 1977.

Ganovsky J. Lubeník — reserve calculation of magnesite deposit, stand 1.1.1994. Manuscript, Geofond, Bratislava, 1995, 17 p. (на словацком языке).

Grecula P., Abonyi A., Abonyiova M., Antas J., Bartalsky B., Bartalsky J., Dianiska I., Drnzik E., Ďud'a R., Gargulak M., Gazdačko Ľ., Hudaček J., Kobulsky J., Lorincz L., Macko J., Navesňák D., Nemeth Z., Novotny L., Radvanec M., Rojkovič I., Rozložník L., Rozložník O., Varček C., Zlocha J. Mineral deposits of the Slovak Ore Mountains. *Mineralia Slov — Monograph*, Bratislava, 1995, 834 p.

Grecula P., Radvanec M., Nemeth Z. Magnesite and talc mineralization in Slovakia // *Miner. Slov.*, 2000, v. 32, p. 533—542.

Hurai V., Simon K., Bezak V. Contrasting chemistry and H, O, C isotope composition of greenschist-facies, Hercynian and Alpine metamorphic fluids (Western Carpathians) // *Chem. Geol.*, 1997, v. 136, p. 281—293.

Hurai V., Harčova E., Huraiova M., Ozdín D., Prochaska W., Wiegerova V. Origin of siderite veins in the Western Carpathians I. *P-T-X- $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$* relations in ore-forming brines of the Rudňany deposits // *Ore Geol. Rev.*, 2002, v. 21, p. 67—101.

Hurai V., Lexa O., Schulmann K., Montigny R., Prochaska W., Frank W., Konečný P., Kral' J., Thomas R., Chovan M. Mobilization of ore fluids during Alpine metamorphism: evidence from hydrothermal veins in the Variscan basement of Western Carpathians, Slovakia // *Geofluids*, 2008a, v. 8, p. 181—207.

Hurai V., Prochaska W., Lexa O., Schulmann K., Thomas R., Ivan P. High-density nitrogen inclusions in barite from a giant siderite vein: implications for Alpine evolution of the Variscan basement of Western Carpathians, Slovakia // *J. Metamorph. Geol.*, 2008b, v. 26, p. 487—498.

Huraiova M., Vozarova A., Repčok I. Fluid inclusion and stable isotope constraints on the origin of magnesite at Burda, Ochtina, Lubeník, and Ploske deposits (Slovakia, Western Carpathians) // *Geol. Carpath.*, 2002, v. 53 (Spec Issue), p. 98—100.

Ilavský J. Geology of ore deposits of the Spissko-gemerske Rudohorie Mts. // *Geol Prace — Zosit*, 1957, v. 46, p. 51—95.

Ilavský J. Metallogenese de l'Europe alpine central et du sud-est. GUDS, Bratislava, 1979, 413 p.

Ilavský J., Bajanik S., Stohl J., Vozar J. Volcanism and metallogenesis of the Western Carpathians // *Geol. Prace — Spravy*, 1975, v. 64, p. 97—134 (на словацком языке).

Ilavský J., Turan J., Turanova L. Metallogenesis of stratiform magnesite deposits in Western Carpathians // *Zap. Karpaty, Ser Miner. Petrogr. Geochem. Metalog.*, 1991, v. 14, p. 93—155.

Koděra P., Radvanec M. Comparative mineralogical and fluid inclusion study of the Hnuš'a-Mutník talc-magnesite and Mikova-Jedľova magnesite deposit (Western Carpathian, Slovakia) // *Bol. Paranaense Geociencias*, 2002, v. 50, p. 131—150.

Kozur H., Mock R., Mostler H. Stratigraphische Neueinstufung der Karbonatgesteine der unteren Schichfolge von Ochtina (Slowakei) in das oberste Vise-Serpukhovichian (Namur A) // *Mitt. Geol. Palaont.*, 1976, v. 6, p. 1—29.

Kralík M., Aharon P., Schroll E., Zachmann D. Carbon and oxygen isotope systematics of magnesites: a review // *Monogr. Ser. Miner. Dep.*, 1989, v. 28, p. 197—223.

Kuzvart M. Report on provisional research on magnesite deposits of Slovakia // *Věst Ustř Ust Geol. Praha*, 1954, v. 29, p. 178—185 (на чешском языке).

Lexa J., Bezak V., Elečko M., Mello J., Polak M., Pottfaj M., Vozar J., Schnabel G.W., Palensky P., Csaszar G., Rylko W., Mackiv B. Geological map of Western Carpathians and adjacent areas 1:500 000 // *Geol. Surv. Slovak Republic*, Bratislava, 2000.

Lisy E. Talc deposits of Slovakia // *Miner. Slov.*, 1971, v. 3, p. 343—348 (на словацком языке).

McCaffrey M.A., Lazar B., Holland H.D. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br^- and K^+ with halite // *J. Sedim. Petrol.*, 1987, v. 57, p. 928—937.

Michard G., Fouillac C. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs // *Geothermics*, 1981, v. 10, p. 55—70.

- Mihalik F., Treger M.** The Ochtina deposit — magnesite — prospecting, reclassification of reserves, stand 1995. Final report, Geol Survey Spisska Nova Ves, 1995, 16 p. (на словацком языке).
- Naumov V.B., Balitskiy V.C., Khetchikov L.N.** About correlation among temperatures of formation, homogenization and decrepitation of fluid inclusions // *Doklady AN SSSR*, 1966, v. 171, p. 146—148.
- Nemeth Z., Prochaska W., Radvanec M., Kovačik M., Madaras J., Koděra P., Hrasko L.** Magnesite and talc origin in the sequence of geodynamic events in Veporicum, Inner Western Carpathians, Slovakia // *Acta Petrologica Sinica*, 2004, v. 20, p. 837—854.
- O'Neil J.R., Clayton R.N., Meyeda T.K.** Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates // *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 5547—5558.
- Ohmoto H., Rye R.O.** Isotopes of sulfur and carbon / Ed. H.L. Barnes // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd edition. Wiley, New York, 1979, p. 509—567.
- Planderova E.** First finding of Visean microflora in Gemerides (Slovakia) // *Zap Karpaty, Ser. Paleont.*, 1982, v. 8, p. 111—126 (на словацком языке).
- Prochaska W.** Die Bedeutung der chemischen Zusammensetzung von Einschlussfluiden und laugbaren Salzen für die Genese von hydrothermalen und sedimentären Karbonatgesteinen in den Ostalpen // *Mitt. Osterr. Geol. Gess.*, 1999, v. 90, p. 175—183.
- Prochaska W.** Magnesite mineralization of the Eastern Alps and the Carpathians / Ed. A. Piestrzyński // *Mineral deposits at the beginning of the 21st century*. Swets & Zeitlinger Publishers, Lisse, 2001, p. 1017—1019.
- Radvanec M., Prochaska W.** Successive replacement of Upper Carboniferous calcite to dolomite and magnesite in Dubrava magnesite deposit (Western Carpathians, Slovakia) // *Miner. Slov.*, 2001, v. 33, p. 517—525.
- Radvanec M., Koděra P., Prochaska W.** Mineralogy, fluid inclusion and C, O, Sr isotope study of the Kosice-Medvedia magnesite deposit, Western Carpathians, Slovakia // *Acta Petrol Sinica*, 2004a, v. 20, p. 855—876.
- Radvanec M., Koděra P., Prochaska W.** Mg replacement at the Gemerska Poloma talc-magnesite deposit, Western Carpathians, Slovakia // *Acta Petrol Sinica*, 2004b, v. 20, p. 773—790.
- Radvanec M., Grecula P., Zak K.** Siderite mineralization of the Gemericum superunit (Western Carpathians, Slovakia): review and a revised genetic model // *Ore Geol. Rev.*, 2004c, v. 24, p. 267—298.
- Rybarova J.** Thermometry on fluid inclusions in quartz and carbonates from selected deposits of the Slovenske rudohorie Mts. // Unpublished MSc Thesis, Comenius University, Bratislava, 1985, 66 p. (на словацком языке).
- Slavik J.** Mineral raw materials of Slovakia. SVTL, Bratislava, 1967, 510 p. (на словацком языке).
- Suchar A.** Final report and calculation of reserves — Mutník — magnesite. Unpublished report, Geofond, Bratislava, 1960 (на словацком языке).
- Trdlička Z.** Contribution to mineralogy of Slovak magnesites // *Geol. Prace — Zosit*, 1959, v. 56, p. 165—200 (на чешском языке).
- Trdlička Z.** Mineralogical and geochemical research on talc and polymetallic ores in magnesite deposits of Slovakia // *Geol. Prace — Spravy*, 1960, v. 24, p. 5—69 (на чешском языке).
- Trdlička Z., Kupka F.** Determination of formation temperature of metasomatic magnesites of the Spisskogemerske rudohorie Mts., using decrepitation method // *Geol. Sborn. Slov. Akad. Vied.*, 1964, v. 15, p. 95—100 (на чешском языке).
- Treger M., Balaz.** Economic assessment of magnesite and talc deposits in the Slovak Republic // *Miner. Slov.*, 2001, v. 33, p. 527—534.
- Treger M., Malachovsky P., Mesarčík I., Kilik J., Mihal' F.** Position of the Betliar Formation in Gemericum geological structure // *Miner. Slov.*, 2004, v. 36, p. 51—60 (на словацком языке).
- Turan J., Vančova L.** Occurrences of magnesite in evaporites of the Western Carpathians // *Zap Karpaty, Ser. Mineral. Petrogr. Geochem. Metal.*, 1976, v. 2, p. 95—149 (на словацком языке).
- Turan J., Vančova L.** Strukturen und Texturen der Lagerstätten-Ausfüllung von Magnesitlagerstätten im Karbon der Westkarpaten // *Geol. Zborn. Geol. Carpath.*, 1979, v. 30, p. 207—226.
- Turanova L., Turan J., Morteani G.** Isotopic evidences and REE contents of the Slovak magnesite deposits (Western Carpathians) / Ed. P. Grecula // *Variscan metallogeny in the Alpine orogenic belt*. Mineralia Slov — Monograph, Bratislava, 1996, p. 293—306.
- Varček C.** Überblick der Metallogene der Westkarpaten // *Geol. Sborn. Geol. Carpath.*, 1967, v. 18, p. 3—9.
- Varček C.** Ore deposits of the West Carpathians // *23rd International Geological Congress — Praha, Guide to Excursion 24 AC, Ustř Ust Geol Praha*, 1968, 48 p.

Varga I. Some regularities of origin and development of geological environment of metasomatic carbonate deposits of the Spissko-gemerske Rudohorie Mts. // Miner. Slov., 1970, v. 2, p. 85—92 (на словацком языке).

Varga I. Possible resources of the mineral raw materials of Slovakia — magnesite, prospecting, stand 31.12.1991. Final report // Geol. Survey Spisska Nova Ves, 1992, 177 p. (на словацком языке).

Verma S., Santoyo E. New improved equations for K/Na, Na/Li and SiO₂ geothermometers by outlier detection and rejection // J. Volcanol. Geotherm. Res., 1997, v. 79, p. 9—23.

Vozarova A., Ďurkovičova J., Repčok I. Data on chemical and isotope composition of Carboniferous and Mesozoic carbonates of Inner Western Carpathians // Slov. Geol. Mag., 1995, v. 1, p. 127—152.

Zak K., Radvanec M., Grecula P., Bartalsky B. Sr, S, C, O-isotopes and metamorphic-hydrothermal model of vein mineralization in the Gemericum // Miner. Slov., 1991, v. 23, p. 95—108 (на словацком языке).

Zheng Y-F. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals // Geochem. J., 1999, v. 33, p. 109—126.

Zheng Y-F., Hoefs J. Carbon and oxygen isotope covariations in hydrothermal calcites. Theoretical modelling on mixing processes and application to Pb-Zn deposits in the Harz Mountains, Germany // Miner. Deposita, 1993, v. 28, p. 79—89.

Zlocha J., Tomko I. Final report and calculation of reserves — Burda-Poproč, Burda-Rovne — magnesite. Final report // Geol. Survey Spisska Nova Ves., 1968 (на словацком языке).

Zorkovsky B. Question of the magnesite origin // Geol. Sborn. Slov. Akad. Vied., 1955, v. 6, p. 131—145 (на словацком языке).

*Поступила в редакцию
17 февраля 2011 г.*