

УДК 549.742 (477.87)

**С.Я. Кріль**

Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005, м. Львів, Україна, вул. Грушевського, 4  
E-mail: solia\_kr@ukr.net

## ІЗОТОПНИЙ СКЛАД ВУГЛЕЦЮ ТА КИСНЮ ЖИЛЬНИХ КАРБОНАТІВ ЗОНИ РАХІВСЬКО-ТИСЕНСЬКОГО РОЗЛОМУ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

---

У роботі показано результати дослідження ізотопного складу вуглецю та кисню карбонатів із жильної мінералізації в зоні Рахівсько-Тисенського розлому переважно у флішових відкладах крейдового віку південно-східної частини Українських Карпат. Визначено  $\delta^{13}\text{C}$  та  $\delta^{18}\text{O}$  понад 50 проб карбонатів. Результати ізотопних досліджень кальциту, кальцитового оніксу та арагоніту дали змогу більш детально охарактеризувати особливості формування жильної мінералізації, джерело компонентів розчинів і генезис.

*Ключові слова:*  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , жильна мінералізація, кальцит, кальцитовий онікс, арагоніт, Українські Карпати.

**Вступ.** Різновіковим стратиграфічним комплексом Українських Карпат властива жильна мінералізація переважно карбонатного мінерального складу, яка, на думку багатьох учених, приурочена до розломів загальнокарпатського та поперечного простягання [2, 3, 5, 7, 13, 14]. Відомо, що розривні порушення є своєрідними каналами, по яких мігрують різнокомпонентні флюїди, зокрема рудні, з глибинних горизонтів Землі у приповерхневі, де відбувається їх розвантаження [19]. Упродовж міграції флюїд активно взаємодіє із вмисними породами, внаслідок чого відбувається постійна зміна його термодинамічних параметрів і компонентного складу, вагомий вплив має також змішування із водами водоносних горизонтів [15, 23]. Одним із найважливіших компонентів у складі флюїду зазвичай є розчинений вуглекислий газ, що утворюється унаслідок процесів глибинної дегазації магми, метаморфізму або катагенетичних змін осадових порід [23, 25]. Збагачений розчиненим  $\text{CO}_2$  флюїд взаємодіє з вмисними породами, що призводить до збільшення концентрації гідрокарбонат- та карбонат-іонів.

Подібні процеси характерні і для розривних порушень в Українських Карпатах. Так, у зоні Рахівсько-Тисенського розлому Українських Карпат у різновікових флішових відкладах поширені переважно карбонатні жили і прожилки, численні сучасні травертинові утворення на поверхні, джерела вуглекислих гідрокарбонатно-хлоридно-натрієвих мінеральних вод та дифундування еманцій "сухих" газів (ймовірно  $\text{CO}_2$ ) уздовж долини р. Чорна Тиса. Зона Рахівсько-Тисенського розлому (Тисенська зона розломів, за А.К. Бойком [1], Я.В. Федориним [12]), що має субмеридіональне простягання уздовж верхів'я р. Тиса та долини р. Чорна Тиса, згідно з працею Ю.З. Крупського та О.Ю. Крупської [6], є фрагментом Солотвинсько-Надвірнянсько-Дубненської зони поперечних розломів. Виявлені прояви жильної карбонатної мінералізації різного мінерального складу і, ймовірно, генезису, зосереджені в зоні перетину цього розлому та насуву Мармароського кристалічного масиву на Рахівський покрив, Поркулецького (Буркутського) покриву на Чорногірський та Дуклянський покриви (рис. 1).

Єдиної думки про походження флюїдів, генезис та вік жильної карбонатної мінераліза-

ції в межах Українських Карпат немає [2–5, 13, 14].

**Метою дослідження** є встановлення особливостей генезису різної за мінеральним складом карбонатної мінералізації у зоні Рахівсько-Тисенського розлому за результатами ізотопних досліджень карбонатів.

**Геологічна будова.** Рахівсько-Тисенський розлом знаходиться в південно-східній частині Українських Карпат і перетинає з півдня на північ загальнокарпатські тектонічні структури: Мармароський кристалічний масив, Кам'янопотіський покрив та флішові (Рахівський, Поркулецький, Дуклянський і Чорногірський) покриви Зовнішніх Карпат (рис. 1). Рахівський, Поркулецький та Дуклянський покриви в досліджуваному районі складені флішовими відкладами крейдового віку. Рахівська світа, що утворює однойменний покрив, складена чорним та темно-сірим, переважно тонкоритмічним флішом ранньокрейдового віку із прошарками вапняків та мергелів [8]. Крейдові відклади білотисенської та буркутської світ складають нижню частину розрізу Поркулецького покриву. Безпосередньо в зоні насуву Поркулецького на Дуклянський та Чорногірський покриви спостерігаються виходи порід тростянецького вулканічного комплексу юрського-нижньокрейдового віку [8]. Нижня частина розрізу Поркулецького покриву в межах досліджуваної території представлена сірими та вапнистими аргілітами, тонко- та грубошаруватими пісковиками барем-альбського віку (білотисенська світа). Розріз нарашують товщі (до 1,5 м) масивних пісковиків буркутської світи (рис. 1) [8, 11].

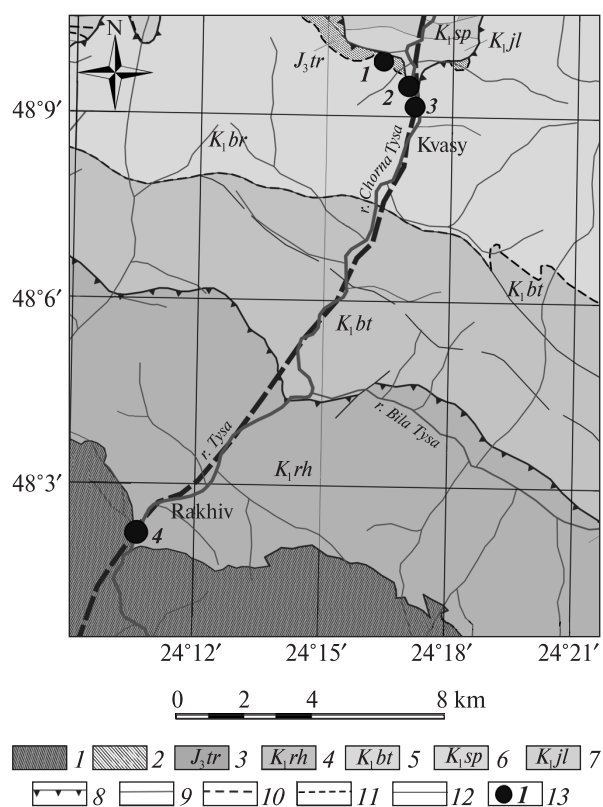
Подібно до Чорногірського, найдавніші відклади ранньокрейдового віку в межах Дуклянського покриву представлені чорними сланцями, аргілітами, пісковиками з включеннями кременистих вапняків та сидеритів шипітської світи. Відклади верхньокрейдового віку складені темно-сірим, піщано-глинистим тонкоритмічним флішом яловичорської світи з прошарками пісковиків, вапняків, мергелів (рис. 1).

**Методи і методологія досліджень.** Для досліджень обрано карбонатні мінерали (мономінеральні фракції арагоніту, кальциту, Fe-Mn карбонатів, давсоніту) із жил та прожилків в осадових породах.

Дослідження ізотопного складу вуглецю та кисню карбонатних мінералів здійснено в лабораторії Інституту наук про Землю Грацького

університету ім. Карла і Франца м. Грац, Австрія (Institute of Earth Sciences, Karl-Franz University of Graz).

Із мономінеральних фракцій виготовлено порошоків препарати, що за температури 70 °C реагували з 100%-ю фосфатною кислотою до розчинення карбонатів і виділення чистого CO<sub>2</sub> [22]. Вимірювання параметрів підготовлених проб виконано за допомогою мас-спектрометра *Thermo-Finnigan Delta Plus isotope-ratio mass spectrometer*. Для отримання достовірних результатів вимірювання кожного зразка виконували тричі. Стандартне відхилення вимірювання відносно NBS-19 і внутрішнього стан-



**Рис. 1.** Геологічна карта району досліджень (за матеріалами Б. Мацьківа та ін., 2005 [8] та Я. Федоріна, 1981 [12]): 1 – Мармароський кристалічний масив, 2 – тростянецька товща, 3 – рахівська світа, 4 – білотисенська світа, 5 – буркутська світа, 6 – шипітська світа, 7 – яловичорська світа, 8 – насуви, 9 – розломи, 10 – Рахівсько-Тисенський розлом, 11 – геологічні границі, 12 – річки, 13 – точки опробування в проявах жильної мінералізації

**Fig. 1.** Geological map of the studied area (after Matskiv et al., 2005 [8] and Ya. Fedorin, 1981 [12]): 1 – Marmarosh massif, 2 – Trostianets formation, 3 – Rakhiv formation, 4 – Bila Tysa formation, 5 – Burkut formation, 6 – Shypit formation, 7 – Yalovychor formation, 8 – thrusts, 9 – faults, 10 – Rakhiv-Tysa fault, 11 – geological boundaries, 12 – rivers, 13 – veins mineralization points

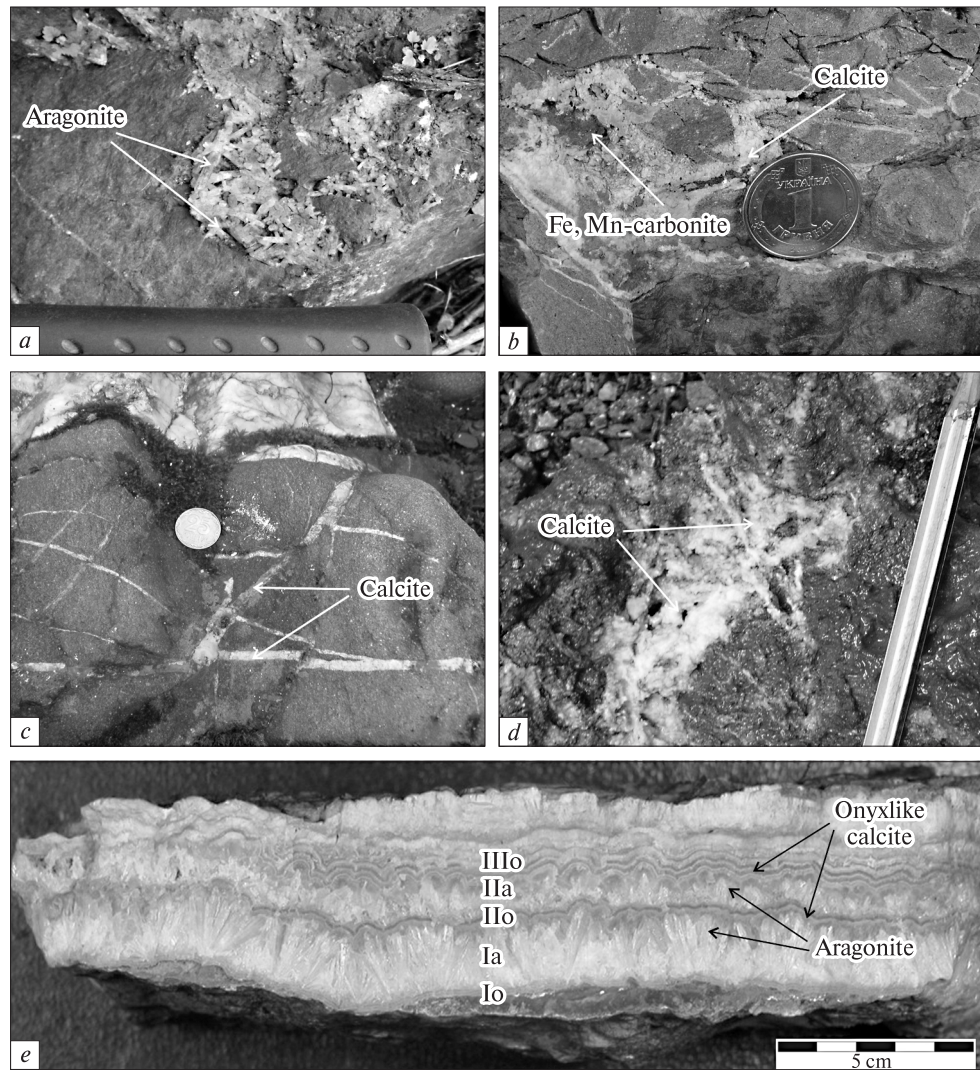


Рис. 2. Прожилки, виповнені арагонітом (а), кальцитом та Fe-Mn карбонатами (b, c), кальцитом (зона карбонатизації порід) (d), кальцитовим оніксом і арагонітом (e)

Fig. 2. Veins filled with aragonite (a), calcite and Fe-Mn carbonate (b, c), calcite (intensive carbonatization zone) (d), calcite onyx with aragonite (e)

дарту лабораторії становить 0,1 ‰ для  $\delta^{18}\text{O}$  і  $\delta^{13}\text{C}$ . Результати представлені у проміле (‰), стандарт *V-PDB*.

Стандарт *V-PDB* зазвичай використовують для визначення  $\delta^{13}\text{C}$  та  $\delta^{18}\text{O}$  у карбонатах. Значення  $\delta^{18}\text{O}$  були приведені до стандарту *V-SMOW*. Для перетворення значень  $\delta^{18}\text{O}$  із *V-PDB* до *V-SMOW* використано класичне співвідношення [20]:

$$\delta^{18}\text{O}_{SMOW} = 1,03086 \delta^{18}\text{O}_{PDB} + 30,86.$$

**Результати досліджень.** Загалом відібрано для визначення  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  та  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$  52 проби арагоніту, кальциту, Fe-Mn карбонатів (сидериту, анкериту) (рис. 2) із чотирьох проявів жильної мінералізації (точок опробування) у

відкладах яловичорської, поркулецької, рахівської світ (табл. 1).

**Кальцитові жили.** Нами опробувано кальцит із кількох точок у межах Поркулецького покриву. Так, у с. Кваси у лівому борті р. Тиса (точка опробування (ТО) № 2) у корінному виході порід буркутської світи розміром  $4 \times 15$  м у зоні розривного порушення в ядрі антиклінальної складки, утвореної масивними пісковиками, виявлено численні карбонатні жили і прожилки, виповнені кальцитом, давсонітом, залізистими карбонатами, кварцом (мармароськими діамантами (рис. 2, b).

Кальцит характеризується різними значеннями  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ . За вмістом важкого ізотопу карбону можна виділити два типи кальциту:

1) із середніми значеннями  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB} -0,5 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB} -11 \dots -9 \text{ ‰}$ ; 2) збагачений важким ізотопом  $^{13}\text{C}$  (середнє значення  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB} +7,2 \text{ ‰}$ ) та значеннями  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$  близько  $-4 \text{ ‰}$ . Залістисті карбонати мають додатні значення  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  та  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ , що змінюються в широкому діапазоні (табл. 1; рис. 3, b).

У правому борті р. Тиса (с. Кваси) в пісковиках буркунської світи (ТО № 3) кальцит характеризується  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ , близьким до  $0 \text{ ‰}$  (від  $+0,0$  до  $+0,4 \text{ ‰}$ ), і збагачений легким ізотопом кисню  $^{16}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$  від  $-10,8$  до  $-11,8 \text{ ‰}$ ).

У зоні насуву Мармароського кристалічного масиву на Рахівський покрив у правому борті

р. Тиса (150 м над рівнем русла) на південній околиці м. Рахів (ТО № 4) розвиваються активні сучасні процеси карбонатизації у вмісних породах, що проявлені у заміщенні порід пелітоморфним кальцитом із подальшим утворенням прожилків (рис. 2, d). Такі складені переважно кальцитом карбонатні утворення характеризуються середніми значеннями  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB} +1,4$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB} +10,6 \text{ ‰}$ .

*Арагонітові жили.* Рідкісний для Українських Карпат мінерал арагоніт виявлений у зоні перетину двох розривних порушень: насуву Поркулецького покриву на Дуклянський та поперечного розривного порушення (Рахівсь-

Таблиця 1. Ізотопний склад вуглецю та кисню карбонатів  
Table 1. Carbon and oxygen isotopes composition of carbonates

| Number                       | Information                             | Carbon and oxygen isotopic composition |                               |                                | Number                       | Information  | Carbon and oxygen isotopic composition |                               |                                |
|------------------------------|---|--|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--|--|-------------------------------|--------------------------------|
|                              |   | $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$          | $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ | $\delta^{18}\text{O}_{V-SMOW}$ |                              |  | $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$          | $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ | $\delta^{18}\text{O}_{V-SMOW}$ |
| <i>Точка опробування № 1</i> |   |  |                               |                                | 27                           | Арагоніт   | 8,0                                    | 3,5                           | 34,5                           |
| 1                            | Арагоніт                                | 7,8                                    | 8,8                           | 39,9                           | 28                           | Те саме  | 7,1                                    | 1,9                           | 32,9                           |
| 2                            | Те саме                                 | 7,7                                    | 8,7                           | 39,8                           | 29                           | Кальцит  | 0,1                                    | -10,8                         | 19,7                           |
| 3                            | "                                       | 7,8                                    | 9,1                           | 40,3                           | 30                           | Те саме  | 0,1                                    | -10,9                         | 19,6                           |
| 4                            | "                                       | 7,7                                    | 8,7                           | 39,8                           | 31                           | Арагоніт (I генерація)   | 8,1                                    | -2,7                          | 28,1                           |
| 5                            | Арагоніт (білі зони кристалів)          | 8,1                                    | 9,2                           | 40,3                           | 32                           | Те саме  | 8,1                                    | -2,7                          | 28,1                           |
| 6                            | Те саме                                 | 8,1                                    | 9,4                           | 40,6                           | 33                           | Кальцитовий онікс (II генерація)                                     | 7,7                                    | -0,7                          | 30,1                           |
| <i>Точка опробування № 2</i> |   |  |                               |                                | 34                           | Те саме  | 7,8                                    | -1,1                          | 29,8                           |
| 7                            | Кальцит                                 | 7,4                                    | -4,6                          | 26,1                           | 35                           | Арагоніт (II генерація)  | 8,5                                    | -2,4                          | 28,4                           |
| 8                            | Те саме                                 | 7,0                                    | -5,1                          | 25,6                           | 36                           | Те саме  | —                                      | —                             | 30,9                           |
| 9                            | "                                       | -0,6                                   | -11,3                         | 19,2                           | 37                           | Кальцитовий онікс (III генерація)                                    | 7,6                                    | -1,4                          | 29,4                           |
| 10                           | "                                       | -0,4                                   | -11,0                         | 19,5                           | 38                           | Те саме  | 7,5                                    | -1,7                          | 29,1                           |
| 11                           | Прожилок кальциту із бітумами           | -0,5                                   | -9,8                          | 20,8                           | 39                           | Кальцитовий онікс  | 8,0                                    | 3,6                           | 34,5                           |
| 12                           | Те саме                                 | -0,5                                   | -9,9                          | 20,7                           | 40                           | Те саме  | 8,0                                    | 3,6                           | 34,6                           |
| 13                           | Давсоніт                                | 7,3                                    | 13,4                          | 44,6                           | 41                           | Кальцит (тонкий прожилок)  | 0,4                                    | -11,8                         | 18,7                           |
| 14                           | Те саме                                 | 7,4                                    | 13,7                          | 45,0                           | 42                           | Те саме  | 0,3                                    | -11,8                         | 18,7                           |
| 15                           | Сидерит                                 | 6,7                                    | 1,3                           | 32,2                           | 43                           | Арагоніт (давніша генерація)   | 8,6                                    | -5,9                          | 24,8                           |
| 16                           | Те саме                                 | 6,3                                    | 1,3                           | 32,2                           | 44                           | Те саме  | 8,6                                    | -6,0                          | 24,7                           |
| 17                           | "                                       | 4,0                                    | 9,1                           | 40,3                           | 45                           | Арагоніт (молодша генерація)   | 9,1                                    | -5,9                          | 24,7                           |
| 18                           | "                                       | 3,9                                    | —                             | —                              | 46                           | Те саме  | 9,0                                    | -5,9                          | 24,7                           |
| <i>Точка опробування № 3</i> |   |  |                               |                                | <i>Точка опробування № 4</i> |  |  |                               |                                |
| 19                           | Радіально-променистий агрегат арагоніту | 9,5                                    | 3,9                           | 34,9                           | 47                           | Кристалічний кальцит зі змінених вмісних порід (зона карбонатизації) | 1,5                                    | -10,3                         | 20,3                           |
| 20                           | Те саме                                 | 9,2                                    | 3,0                           | 34,0                           | 48                           | Те саме  | 1,5                                    | -10,1                         | 20,4                           |
| 21                           | "                                       | 8,9                                    | -1,4                          | 29,4                           | 49                           | "  | 1,4                                    | -10,7                         | 19,8                           |
| 22                           | "                                       | 9,0                                    | -1,3                          | 29,5                           | 50                           | "  | 1,4                                    | -10,8                         | 19,7                           |
| 23                           | Кальцит, масивний прожилок              | 0,0                                    | -11,1                         | 19,5                           | 51                           | "  | 1,2                                    | -10,8                         | 19,7                           |
| 24                           | "                                       | 0,1                                    | -11,0                         | 19,5                           | 52                           | "  | 1,4                                    | -11,1                         | 19,4                           |
| 25                           | Арагоніт                                | 8,8                                    | -5,7                          | 25,0                           |                              |  |  |                               |                                |
| 26                           | Те саме                                 | 8,8                                    | -5,9                          | 24,8                           |                              |  |  |                               |                                |

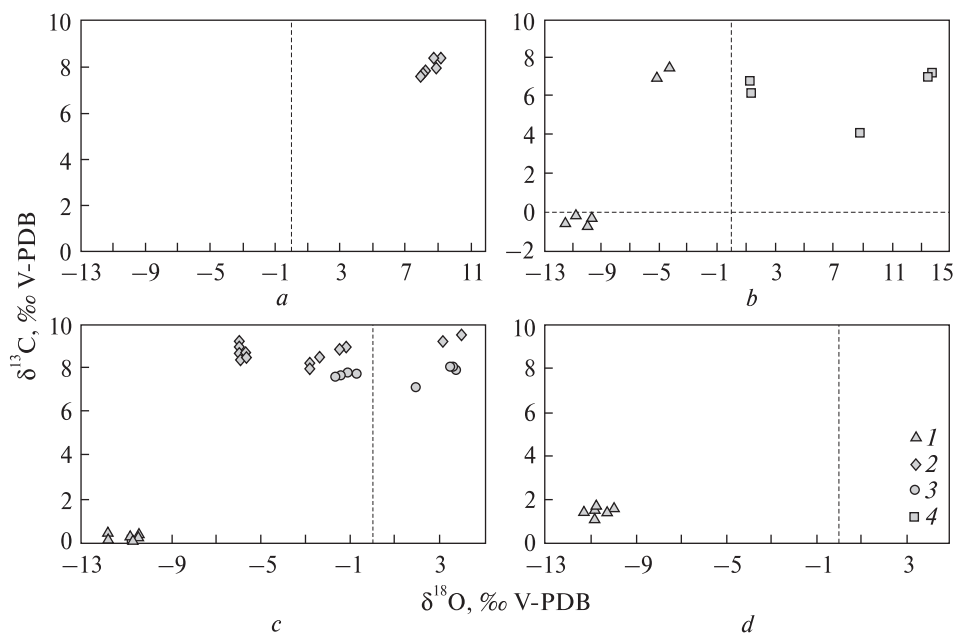


Рис. 3. Співвідношення  $\delta^{13}\text{C}$  та  $\delta^{18}\text{O}$  у карбонатах із жил в межах проявів жильної мінералізації у точках опробування № 1 (а), № 2 (b), № 3 (c), № 4 (d): 1 — кальцит, 2 — арагоніт, 3 — кальцитовий онікс, 4 — Fe-карбонат  
 Fig. 3.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values in carbonates from veins in mineralization points by observation point No 1 (a), No 2 (b), No 3 (c), No 4 (d): 1 — calcite, 2 — aragonite, 3 — calcite onyx, 4 — Fe-carbonate

ко-Тисенського розлому) в долині р. Тиса в межах с. Кваси (рис. 1). У долині потоку Тростянець у правому борті в 100 м від гирла локально відслонені флішові відклади яловичорської світи (ТО № 1) та магматичні породи тростянецького комплексу (рис. 1). Жильна мінералізація виповнює тріщини в пісковиках крейдового віку і представлена карбонатними мінералами (арагонітом та залістими карбонатами). Арагоніт утворює окремі видовжено-призматичні кристали розміром 0,5—3 см, а також друзи та щітки (рис. 2, а). Більшість кристалів арагоніту прозорі, хоча для деяких із них характерною є зональна будова, що зумовлено послідовною зміною забарвлення (пома-

ранчеві, білі та безбарвні зони). Середнє значення  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  арагоніту становить +7,9, а  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$  — +9 ‰ (табл. 1; рис. 3).

Також арагоніт виявлений у крейдових пісковиках буркутської світи в урочищі Скали у с. Кваси, у правому борті і руслі р. Чорна Тиса (розмір 30×85 м). Мінералізація приурочена до зони лівостороннього зсуву у бортах та руслі річки. У межах прояву спостерігаємо зони дроблення, брекчіювання порід, дзеркала ковзання різного розміру.

Зони брекчіювання представлені слабозцементованим аргілітом, брилами (розміром до 0,7—0,8 м) та уламками пісковиків буркутської світи. Тріщини у породах здебільшого виповнені карбонатними мінералами (кальцит, арагоніт, кальцитовий онікс, сидерит, давсоніт), що утворюють прожилки і жили потужністю від кількох міліметрів до 10—15 см, а також ре-альгаром та ярозитом (рис. 2, с, е) [10].

За результатами мінералого-генетичних та текстурно-структурних досліджень жил із різним мінеральним виповненням виявлено закономірну послідовність мінералоутворення. Так, жили, виповнені натічними, масивними агрегатами кальцитового оніксу та радіально-променистим крупнокристалічним арагонітом, перетинають та змішують відносно давніші кальцитові жили [10].

Таблиця 2. Ізотопний склад вуглецю та кисню арагоніту і кальцитового оніксу  
 Table 2. Carbon and oxygen isotopes composition of aragonite and calcite onyx

| Mineral                  | $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ | $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ | $\delta^{18}\text{O}_{V-SMOW}$ |
|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
|                          | average value                 |                               |                                |
| Арагоніт (Ia)            | 8,1                           | -2,7                          | 28,1                           |
| Кальцитовий онікс (IIo)  | 7,8                           | -0,9                          | 30,0                           |
| Арагоніт (IIa)           | 8,5                           | -2,4                          | 29,7                           |
| Кальцитовий онікс (IIIo) | 7,6                           | -1,6                          | 29,3                           |

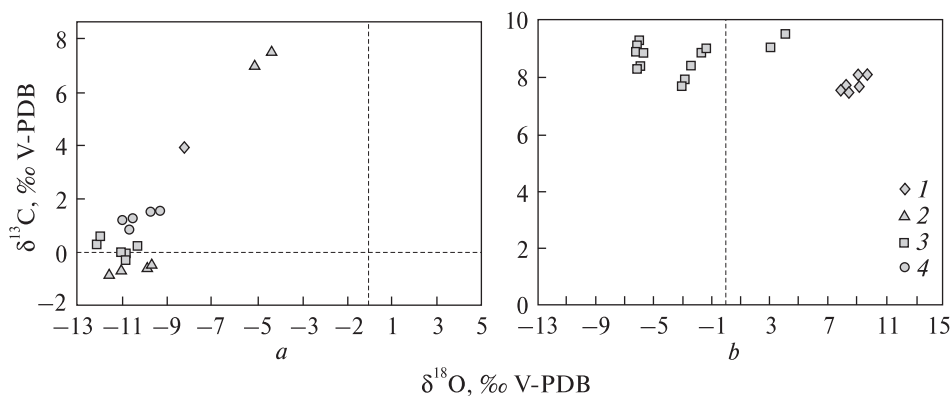


Рис. 4. Співвідношення  $\delta^{13}\text{C}$  та  $\delta^{18}\text{O}$  у кальциті (а) та арагоніті (б) із жил. Точки опробування: 1 — № 1, 2 — № 2, 3 — № 3, 4 — № 4

Fig. 4.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values in calcite (a) and aragonite (b) from veins. Observation points: 1 — No 1, 2 — No 2, 3 — No 3, 4 — No 4

Кальцитовий онікс та радіально-променистий арагоніт збагачені важким ізотопом вуглецю  $^{13}\text{C}_{V-PDB}$ . Середнє значення  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  арагоніту  $+8,8$ , а в деяких пробах сягає  $+9,5$  ‰,  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  кальцитового оніксу змінюється від  $+7,0$  до  $+8,0$  ‰ (рис. 3, с),  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ , як і  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ , змінюється в широкому діапазоні:  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$  арагоніту — від  $-6$  ‰ до  $+3,9$  ‰, кальцитового оніксу — від  $-1,7$  ‰ до  $+3,6$  ‰.

Кальцитовий онікс і арагоніт утворюють мінеральну асоціацію. Досить часто кальцитовий онікс і різні генерації арагоніту ритмічно чергуються, утворюючи своєрідну смугастість (рис. 2, е).

Проаналізовано ізотопний склад вуглецю та кисню із кількох генерацій арагоніту та кальцитового оніксу (табл. 2). Зазначимо, що різновікові генерації арагоніту зазвичай на  $0,4$ — $0,6$  ‰ збагачені важкими ізотопами  $^{13}\text{C}$  та  $^{18}\text{O}$  порівняно з кальцитовим оніксом.

**Обговорення результатів.** У працях М.Д. Брагуса та С.Б. Ломова [2], О.І. Матковського та ін. [9] узагальнено дані щодо ізотопного складу кальциту жильних утворень із різновікових флішових відкладів Українських Карпат. Так,  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  жильного кальциту зазвичай змінюється від  $-5,6$  до  $+1,5$  ‰ і наближається до значення  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  вмисних порід. Наприклад, у межах Поркулецького та Рахівського покривів  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  жильного кальциту становить  $-1,7 \dots +0,8$  та  $-0,5 \dots +0,8$  ‰ [9], а значення  $\delta^{18}\text{O}_{V-SMOW}$  кальцитів різновікових флішових комплексів Українських Карпат складає  $+19,4 \dots +27,7$  ‰ ( $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB} -11,12 \dots -3,06$  ‰, відповідно до формули).

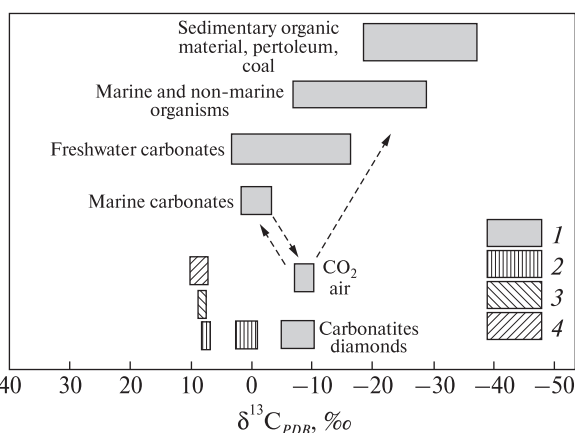
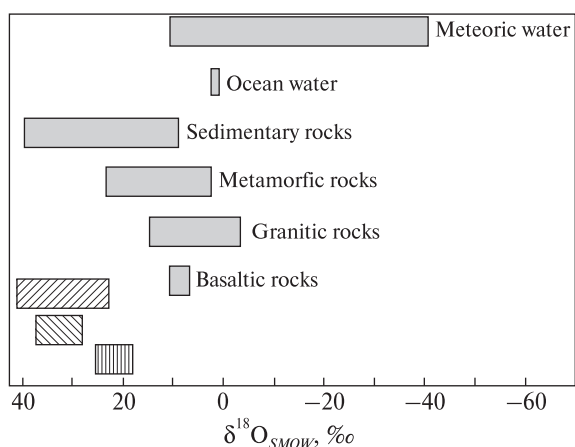


Рис. 5.  $\delta^{13}\text{C}_{PDB}$  та  $\delta^{18}\text{O}_{SMOW}$  основних природних резервуарів вуглецю і кисню (1) (за Дж. Гоефсом, 2009 [21]) та досліджуваних карбонатів (2 — кальцит, 3 — кальцитовий онікс, 4 — арагоніт)

Fig. 5.  $\delta^{13}\text{C}_{PDB}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{SMOW}$  values of the main nature carbon and oxygen reservoirs (1) (by Hoefs, 2009 [21]) and carbonates under study (2 — calcite, 3 — calcite onyx, 4 — aragonite)

Отримані нами результати дослідження кальцитових жил (табл. 1; рис. 4) узгоджуються з раніше опублікованими даними щодо Українських Карпат [2, 9].

Дослідження ізотопного складу арагоніту із жильних утворень у межах Українських Карпат проведено вперше. Арагоніти із жил у пісковиках яловичорської та буркутської світ мають подібні значення  $\delta^{13}\text{C}$ , але суттєво різняться за  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ . Наприклад, у межах прояву жильної мінералізації в масивних крейдових пісковиках буркутської світи середнє значення  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  становить +8,8, а в пісковиках яловичорської світи —  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  +7,9 ‰. Кристали арагоніту в обох проявах збагачені важким ізотопом  $^{13}\text{C}$  порівняно із вмісними породами. Натомість,  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$  має діапазон значень від -6,0 до +3,9 та +8,8 ... +9,2 ‰ відповідно (рис. 4). Кальцитовий онікс, що асоціює з арагонітом, характеризується дещо нижчим значеннями  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ : від +7,0 до +8,0 ‰,  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$  — +1,7 ... +3,6 ‰.

У природних карбонатах кальцію значення  $\delta^{13}\text{C}$  та діапазон їх зміни залежить не тільки від значень  $\delta^{13}\text{C}$  карбону  $\text{CO}_{2(\text{газ})}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  та інших аніонів у мінералоутворювальному розчині, але і від багатьох термодинамічних параметрів середовища, зокрема температури (наприклад,  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатів, що осаджуються з розчину, змінюється на 0,04 ‰ внаслідок зростання температури розчину на 1 °C), які впливають на фракціонування ізотопів карбону між рідкою, твердою та газовою фазами в середовищі [22]. Окрім параметрів середовища на ізотопний склад вуглецю в кальциті та арагоніті впливають також відмінності в структурі мінералів. Так, експериментальними дослідженнями підтверджено, що в процесі кристалізації кальцит збагачується  $^{13}\text{C}_{V-PDB}$  на 0,9, а арагоніт на 2,7 ‰ відносно карбонат-іонів у розчині [21]. В умовах термодинамічної рівноваги за температури 25 °C арагоніт також буде збагачений на  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$  відносно кальциту на 0,6 ‰ [15]. Тому можна припустити, що відмінності у значеннях  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  та  $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$  арагоніту та кальцитового оніксу, які асоціюють в жилах, зумовлені особливостями входження  $^{13}\text{C}_{V-PDB}$  у структуру мінералів і могли сформуватися з однотипних розчинів.

Таке значне збагачення важким ізотопом вуглецю  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  +7 ... +9 ‰) зазвичай нетипове для низькотемпературних карбонатів (рис. 5). Лише карбонатні мінерали пізніх па-

рагенетичних асоціацій рудних родовищ, часто збагачені  $^{13}\text{C}$  порівняно з більш ранніми карбонатами, можуть характеризуватися високими позитивними значеннями  $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$  [20]. Ізотопний склад вуглецю таких гідротермальних карбонатів залежить не тільки від загального ізотопного складу вуглецю рудогенерувального флюїду, а також від фугітивності кисню ( $f\text{O}_2$ ), рН, температури, іонної сили розчину і від загальної концентрації вуглецю. В гідротермальному флюїді основними вуглецьвмісними сполуками є  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  і  $\text{CH}_4$ . Вміст сполук вуглецю безпосередньо визначається активністю іонів водню, рН, частково — іонною силою і температурою флюїду. Значення  $\delta^{13}\text{C}$  в системі  $\text{CO}_2$  —  $\text{H}_2\text{CO}_3$  за даної  $f\text{O}_2$  залежить від рН, оскільки зі змінами кислотності змінюється вміст  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ . Так, на основі експериментальних даних встановлено, що за  $f\text{O}_2 = 10^{-39}$  атм, рН від 2 до 6, значення  $\delta^{13}\text{C}$  в системі  $\text{CO}_2$  —  $\text{H}_2\text{CO}_3$  може досягати +22 ‰, а зі збільшенням рН від 6 до 12 збільшується ще на +4 ‰ [20]. Відповідно, значення  $\delta^{13}\text{C}$  кальциту, який осаджується із гідротермального флюїду, залежить не лише від  $\delta^{13}\text{C}$  флюїду, а й від значень рН,  $f\text{O}_2$ .

Фракціонування ізотопів карбону між вуглекислим газом та гідрокарбонатами у розчині також могло спричинити надважкі значення  $\delta^{13}\text{C}$  в арагоніті та кальцитовому оніксі. За умов активної дегазації  $\text{CO}_{2(\text{газ})}$  легкий ізотоп  $^{12}\text{C}$  внаслідок фракціонування переходить у  $\text{CO}_2$ , а тверді фази карбонатів, що осаджуються, збагачуються  $^{13}\text{C}$  [16, 17, 24]. За даними польських дослідників М. Дулінські та ін. [18] в районі м. Криниця (Польські Карпати) виявлено, що із вуглекислими мінеральними водами пов'язано формування збагаченого  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C} + 8,2 \pm 0,5$  ‰) кальциту у вмісних породах.

Подібні процеси, ймовірно, діяли і діють у зоні Рахівсько-Тисенського розлому вздовж долини р. Чорна Тиса, на що вказують формування сучасних травертинів, численні джерела вуглекислих мінеральних вод та активне повсюдне поширення мофет (дифундування газів, ймовірно  $\text{CO}_2$ ).

**Висновки.** Результати ізотопних досліджень жильних карбонатів дали підстави зробити висновок, що утворення карбонатних прожилків у крейдових відкладах відбувалося за активної участі вуглекислоти глибинного походження, яка активно взаємодіяла з вмісними флішовими породами, а також рудних розчинів.

Формування карбонатної мінералізації відбувалося із розчинів різного генезису. Жили, виповнені кальцитом, сформувалися із розчинів, що активно взаємодіяли із вмісними породами. Ізотопний склад вуглецю та кисню кальцитових жил із досліджених флішових товщ Українських Карпат вказує на просторово-генетичний зв'язок жильних мінералів і вмісних порід. Більш пізні жили, виповнені кальцитом та арагонітом, збагачені важким ізотопом вуглецю  $^{13}\text{C}$  порівняно із вмісними породами та кальцитовими жилами. Таке збагачення характерне для пізніх парагенетичних асоціацій у межах рудних родовищ [20], підтверджує зв'язок формування арагоніту в крейдових відкладах із рудною арсеновою мінералізацією. Сучасні прояви мінералізації пов'язані із процесами карбонатизації вмісних порід у зоні насуву Мармароського кристалічного масиву на Рахівський покрив. Зона карбонатизації просторово пов'язана із джерелами високомінералізованих вуглекислих мінеральних вод, які, ймовірно внаслідок взаємодії з вмісними породами збагатилися вуглецем. Ізотопний склад вуглецю та кисню кальциту із таких зон співпадає зі складом жильного кальциту в досліджуваних крейдових відкладах, що вказує на формування із подібних розчинів, які тісно взаємодіяли із вмісними породами.

Відмінності в мінеральному складі жил, геохімічних особливостях ізотопного складу вуглецю та кисню карбонатів і відповідні особливості генезису вказують на стадійність процесів мінералоутворення в регіоні, зокрема в зоні Рахівсько-Тисенського розлому. Кальцитові жили (інколи з мармароськими діамантами) сформувались із переважно гідрокарбонатно-кальцієвих розчинів, що тісно взаємодіяли з вмісними породами. Очевидно, ці розчини утворились внаслідок процесів катагенезу у флішових осадових породах. А більш пізня арагонітова жильна мінералізація сформувалася внаслідок надходження низькотемпературних залишкових рудних розчинів, з якими також пов'язано формування реальгару та вуглекислих арсенових мінеральних вод. Сучасні процеси карбонатизації вмісних порід зумовлені циркуляцією вуглекислих мінеральних вод, які є сучасними флюїдами, та активною взаємодією із ними.

*Наведені в статті дослідження виконано в рамках стипендії ОєАД в Інституті наук про Землю Грацького університету імені Карла і Франца (м. Грац, Австрія).*

*Окрема подяка за слушні поради та зауваження науковому керівнику, доценту кафедри геології корисних копалин Львівського національного університету імені Івана Франка, канд. геол. наук С.І. Ціхоню.*

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Бойко А.К.* Доверхнепалеозойский комплекс северо-западного окончания Мармарошского массива (Восточные Карпаты). — Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1970. — 245 с.
2. *Братусь М.Д., Ломов С.Б.* Умови мінералоутворення та ізотопна природа компонентів флюїдів у жилах серед осадових порід Складчастих Карпат // Геологія і геохімія горючих копалин. — 1996. — № 1—2. — С. 94—95.
3. *Возняк Д.К.* Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення. — К. : Наук. думка, 2007. — 277 с.
4. *Головченко Д., Попівняк І.* Особливості мінерального складу гідротермальних жил у пісковиках з околиць с. Кваси (Рахівський рудний район, Закарпаття) // Мінерал. зб. — 2009. — 59 (2). — С. 143—148.
5. *Дудок І.В.* Газовий склад включень у жильних мінералах з флішу Українських Карпат // Геологія і геохімія горючих копалин. — 1996. — № 3—4 (96—97). — С. 98—104.
6. *Крупський Ю.З., Крупська О.Ю.* Виділення перспективних територій для пошуку родовищ зі значними запасами вуглеводнів у Західному нафтогазоносному регіоні // Геологія і геохімія горючих корисних копалин. — 2008. — № 1 (142). — С. 5—11.
7. *Літогенез і гіпогенне рудоутворення в осадових товщах України / В.О. Шумлянський, К.І. Деревська, Т.В. Дудар, О.М. Івантишина, А.Г. Субботін, М.В. Безугла, О.Л. Александров.* — К. : Знання України, 2003. — 272 с.
8. *Мацьків Б., Пукач Б., Пастуханова С., Воробканич В.* Геологічна карта дочетвертинних утворень масштабу 1 : 200 000 аркушів М-35-XXXI (Надвірна) та L-35-I (Вишеу-де-Сус) / Держ. підприємство "Західургеологія". — Львів, 2006.
9. *Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди / О.І. Матковський, П.М. Білоніжка, Г.Ю. Бойко, Д.К. Возняк, Ю.А. Галабурда, С.П. Гринів, О.В. Діденко, І.В. Дудок, В.М. Ковалевич, Г.О. Кульчицька, Л.З. Скакун, Б.І. Сребродольський, В.О. Хмельвський, О.Й. Петриченко, А.В. Побережський, А.Ю. Сеньковський, Ю.Р. Данилович, Б.Г. Ремешило, С.Л. Балабаєва, С.В. Бірук* — Львів : Видав. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. — 344 с.
10. *Попівняк І.В., Криль С.Я., Ціхонь С.І.* Мінералогенетичні особливості формування травертинів у Рахівському рудному районі (Закарпаття) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. — 2007. — Вип. 21. — С. 83—101.
11. *Стратотипы меловых и неогеновых отложений Украинских Карпат / О.С. Вялов, С.П. Гавура, В.В. Даныш, О.Д. Лемишко, Р.И. Лещух, Л.Д. Пономарева, А.М. Романив, С.Е. Смирнов, Н.И. Смолин-*



- ская, П.Н. Царненко. — Киев : Наук. думка, 1988. — 204 с.
12. Федорин Я.В. Вулкано-тектонические структуры северо-западной части Мармарошского массива : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — Киев, 1981. — 27 с.
  13. Флюїдний режим мінералоутворення в літосфері (в зв'язку з прогнозуванням корисних копалин) / М.Д. Братусь, М.М. Давиденко, І.М. Зінчук., В.А. Калюжний, О.Д. Матвієнко, І.М. Наумко, Н.Е. Пірожик, Л.Р. Редько, Йо.М. Сворень; За ред. О.Й. Петриченко. — К. : Наук. думка, 1994. — 190 с.
  14. Флюїдний режим формування жильних утворень у різновікових відкладах української частини Складчастих Карпат / О. Матвієнко, І. Наумко, А. Бубняк, І. Бубняк, І. Попівняк, Б. Сахно, С. Ціхонь // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. — 2004. — Вип. 18. — С. 239—246.
  15. Boch R., Spötl Ch., Reitner J.M., Kramers J.A. Lateglacial travertine deposit in eastern Tyrol (Austria) // J. Earth Sci. — 2005. — 98. — P. 78—91.
  16. Craig N. The geochemistry of the stable carbon isotopes // Geochim. et cosmochim. acta. — 1953. — 3. — P. 53—92.
  17. Deines P., Lankmuir D., Haxmon R.S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters // Geochim. et cosmochim. acta. — 1974. — 38. — P. 1147—1164.
  18. Duliński M., Grabczak J., Kostecka A., Wędawik S. Stable isotope composition of spelean calcites and gaseous CO<sub>2</sub> from Tylicz (Polish Carpathians) // Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sect.). — 1995. — 125. — P. 271—280.
  19. Faulkner D.R., Jackson C.A.L., Lunn R.J., Schlische R.W., Shipton Z.K., Wibberley C.A.J., Withjack M.O. A review of recent developments concerning the structure, mechanics and fluid flow properties of fault zones // J. Struct. Geol. — 2010. — 32. — P. 1557—1575.
  20. Faure G. Principles of isotope geology. — New York : John Wiley and Sons, Inc., 1986. — 589 p.
  21. Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. — Verlag-Berlin-Heidelberg : Springer, 2009. — 285 p.
  22. Michener R., Lajtha K. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. — Blackwell Publ. Ltd., 2007. — 594 p.
  23. Minissale A. Origin, transport and discharge of CO<sub>2</sub> in central Italy // Earth-Sci. Rev. — 2004. — 66. — P. 89—141.
  24. Ohmoto H. Systematics of Sulfur and Carbon Isotopes in Hydrothermal Ore Deposits // Econ. Geol. — 1972. — 67. — P. 551—578.
  25. Pentecost A. Travertine. — London : Springer, 2005. — 445 p.
  3. Voznyak, D.K. (2007), *Microinclusion and reconstruction of the endogenous mineralization conditions*, Naukova dumka, Kyiv.
  4. Holovchenko, D. and Popivnyak, I. (2009), *Mineralogical collection*, Vol. 59 (2), pp. 143-148.
  5. Dudok, I.V. (1996), *Geology and Geochemistry of Combustible Minerals*, Vol. 3-4 (96-97), pp. 98-104.
  6. Krupskiy, Yu. and Krupskaya, O. (2008), *Geology & Geochemistry of Combustible Minerals*, Vol. 1 (142), pp. 5-11.
  7. Shumlianskyi, V.O., Derevska, K.I., Dudar, T.V., Ivantyshyna, O.M., Subbotin, A.H., Bezuhla, M.V. and Aleksandrov, O.L. (2003), *Lithogenesis and hypogene mineralization in sedimentary strata of Ukraine*, Znannia Ukrainy, Kyiv.
  8. Matskiv, B., Pukach, B., Pastukhanova, S. and Vorobkanych, V. (2006), *Geolohichna karta docheivertynykh utvoren' masshtabu 1 : 200 000 arkushiv M-35-XXXI (Nadvirna) ta L-35-I (Visheu-de-Sus)*, Derzh. pidpryyemstvo "Zakhidukrheolohiya", L'viv.
  9. Matkovskiy, O.I., Bilonizhka, P.M., Boyko, H.Yu., Voznyak, D.K., Halaburda, Yu.A., Hryniv, S.P., Didenko, O.V., Dudok, I.V., Kovalevych, V.M., Kulchytska, H.O., Skakun, L.Z., Srebrodolskiy, B.I., Khmelivskiy, V.O., Petrychenko, O.Y., Poberezhskiy, A.V., Senkovskiy, A.Yu., Danylovykh, Yu.R., Remeshylo, B.H., Balabayeva, S.L. and Biruk, S.V. (2003), *Minerals of the Ukrainian Carpathians. Borates, arsenates, phosphates, molybdates, sulfates, carbonates, organic minerals and mineraloids*, Publ., Center of the Ivan Franko Nat. Univ. of Lviv, Lviv.
  10. Popivniak, I., Kril, S. and Tsikhon, S. (2007), *Proc. of the Lviv Univ., Geol. Ser.*, 21, pp. 83-101.
  11. Vyalov, O.S., Havura, S.P., Danysh, V.V., Lemyshko, O.D., Leshchukh, R.Y., Ponomareva, L.D., Romanyv, A.M., Smyrnov, S.E., Smolynskaya, N.Y. and Tsarnenko, P.N. (1988), *Cretaceous and Paleogene deposits stratotypes of the Ukrainian Carpathians*, Naukova dumka, Kyiv.
  12. Fedoryn, Ya.V. (1981), *Vulkano-tektonychneskye struktury severo-zapadnoy chasty Marmaroshskoho massyva*, Avtoref. dys.kand. heol.-mineral. nauk, Kyev.
  13. Bratus, M.D., Davydenko, M.M., Zinchuk, I.M., Kalyuzhnyy, V.A., Matviyenko, O.D., Naumko, I.M., Pirozhyk, N.E., Redko, L.R. and Svoren, Y.M. (1994), *Fluid regime of mineral formation in lithosphere (due to the prediction of mineral resources)*, Naukova dumka, Kyiv.
  14. Matviyenko, O., Naumko, I., Bubniak, A., Bubniak, I., Popivniak, I., Sakhno, B. and Tsikhon, S. (2004), *Proc. of the Lviv Univ., Geol. Ser.*, Vol. 18, pp. 239-246.
  15. Boch, R., Spötl, Ch., Reitner, J.M. and Kramers, J.A. (2005), *J. Earth Sci.*, Vol. 98, pp. 78-91.
  16. Craig, N. (1953), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 3, pp. 53-92.
  17. Deines, P., Lankmuir, D. and Haxmon, R.S. (1974), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 38, pp. 1147-1164.
  18. Duliński, M., Grabczak, J., Kostecka, A. and Wędawik, S. (1995), *Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sect.)*, Vol. 125, pp. 271-280.
  19. Faulkner, D.R., Jackson, C.A.L., Lunn, R.J., Schlische, R.W., Shipton, Z.K., Wibberley, C.A.J. and Withjack, M.O. (2010), *J. Struct. Geol.*, Vol. 32, pp. 1557-1575.
  20. Faure, G. (1986), *Principles of isotope geology*, John Wiley and Sons, Inc., New York.

Надійшла 19.03.2014

## REFERENCES

1. Boyko, A. (1970), *Pre-Upper Paleozoic complexes of the north-western part of the Marmarosh massif (Eastern Carpathians)*, Publ. Center of the Ivan Franko Nat. Univ. of Lviv, Lviv.
2. Bratus, M. and Lomov, S. (1996), *Geology and Geochemistry of Combustible Minerals*, No 1-2, pp. 94-95.

21. Hoefs, J. (2009), *Stable Isotope Geochemistry*, Springer, Verlag-Berlin-Heidelberg.
22. Michener, R. and Lajtha, K. (2007), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Blackwell Publ. Ltd.
23. Minissale, A. (2004), *Earth-Sci. Rev.*, Vol. 66, pp. 89-141.
24. Ohmoto, H. (1972), *Econ. Geol.*, Vol. 67, pp. 551-578.
25. Pentecost, A. (2005), *Travertine*, Springer, London.

Received 19.03.2014

С.Я. Криль

Львовский национальный университет  
имени Ивана Франко  
79005, г. Львов, Украина, ул. Грушевского, 4  
E-mail: solia\_kr@ukr.net

**ІЗОТОПНИЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА І КИСЛОРОДА  
ЖИЛЬНИХ КАРБОНАТІВ ЗОНИ РАХОВСЬКО-  
ТИСОВСЬКОГО РОЗЛому (ЗАКАРПАТЬЕ)**

В работе описаны результаты исследования изотопного состава углерода и кислорода из карбонатных жил во флишевых отложениях мелового возраста юго-восточной части Украинских Карпат в зоне Раховско-Тисовского разлома. Определены  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  более 50 проб карбонатов из жил и прожилков во флишевых отложениях. Результаты изотопных исследований кальцита, кальцитового оникса и арагонита позволили определить особенности формирования жильной минерализации, источник компонентов растворов и генезис.

*Ключевые слова:*  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , жильная минерализация, кальцит, кальцитовый оникс, арагонит, Украинские Карпаты.

S. Ya. Kril

Ivan Franko National University of Lviv  
4, Hryshesky str., 79005, Lviv, Ukraine  
E-mail: solia\_kr@ukr.net

**ISOTOPIC COMPOSITION OF THE CARBON  
AND OXYGEN OF THE CARBONATE VEINS  
IN THE RAKHIV-TYSA FAULT ZONE  
(TRANSCARPATHIANS)**

*Introduction.* Carbonate veins mineralization is widespread in the different tectonic units of the Ukrainian Carpathians. This type of mineralization is mainly concentrated in the

thrusts and transcurrent fault zones. The purpose of the article is to determine main features of carbonate veins formation from the area of the Rakhiv-Tysa fault zone using isotope research. *Geological setting.* The Rakhiv-Tysa fault is located in the south-eastern part of the Ukrainian Carpathians and crosses Marmarosh Massif and flysch deposits of Rakhiv, Porculets, Chornohora and Dukla nappes. *Methods.* We selected carbonate monomineral fractions for isotopes research. Measuring was performed in the laboratory of the Institute of Earth Sciences of the University of Karl and Franz Graz (Austria) using a Thermo-Finnigan Delta Plus isotope-ratio mass spectrometer. *Results and Discussion.* More than 50 samples from four mineralization points (observation points) in Rakhiv, Burkut and Yalovychor formations outcrops were investigated. We measured calcite in few observation points in Porculets nappe. Different  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  values are characteristic of such calcite. It's possible to single out two types of the calcite: 1) with  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} -0.5\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} -11 \dots -9\text{‰}$  values; 2) enriched in heavy  $^{13}\text{C}$  isotope —  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} +7.2\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} -4\text{‰}$ . In Marmarosh Massif overthrust to Rakhiv nappe calcite from veins characterizes by  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} +1.4\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} - +10.6\text{‰}$  values. Rare for the Ukrainian Carpathians vein mineral aragonite was found in the Yalovychor formation outcrop in Trostianets stream valley. Average value  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  is  $+7.9\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} - +9\text{‰}$ . Aragonite and aragonite-calcite onyx veins were found in Chorna Tysa river valley in Burkut formation outcrop. Average value  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  in aragonite is  $+8.8\text{‰}$ , sometimes even  $+9.5\text{‰}$ .  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  in calcite onyx change from  $+7.0\text{‰}$  up to  $+8.0\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} - +9\text{‰}$ .  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$  in aragonite changes from  $-6\text{‰}$  up to  $+3.9\text{‰}$ , calcite onyx from  $-1.7\text{‰}$  to  $+3.6\text{‰}$ . *Conclusions.* Carbonate mineralization was formed from different solutions. Veins filled by calcite formed from solutions that actively interact with the host rocks. Younger aragonite (rarely with realgar), aragonite and calcite onyx veins enriched with heavy carbon isotope  $^{13}\text{C}$  compared to the enclosing rocks and calcite veins. Such enrichment is characteristic of the ore deposits late mineral associations, which confirms connection between aragonite and arsenic ore mineralization.

*Keywords:*  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , veins mineralization, calcite, calcite onyx, aragonite, Ukrainian Carpathians.