

І. М. Наумко, член-кореспондент НАН України О. М. Пономаренко,
Г. О. Занкович, В. С. Мороз, Л. І. Проскурко

Ізотопний склад карбону й оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат

Визначено ізотопний склад карбону й оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації теригенних породних комплексів геологічних структур північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат. Встановлено достатньо однорідні величини $\delta^{13}\text{C}$ ($-2,53 \dots -0,29\%$, стандарт PDB) і $\delta^{18}\text{O}$ ($22,57 \dots 26,52\%$, стандарт SMOW), що не корелюють з просторовим розташуванням прожилків у природних відслоненнях, місцем відбору проби, складом й віком вміщаючої породи тощо. Близькість цих значень до кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації і вміщаючих порід у межах Лопушнянського і Коханівського нафтових родовищ в алохтонному й автохтонному комплексах Передкарпаття вказує на подібність процесів перенесення вуглеводнів мігрувальними флюїдами і заліковування міграційних тріщин мінеральною речовиною внаслідок інтенсифікації вертикально-міграційних явищ, і, отже, на можливість формування покладів вуглеводнів у параавтохтонних відкладах флішового палеогену в так званих зонах ущільнених колекторів.

Прожилково-вкраплена мінералізація, як природний феномен літосфери Землі [1], значно поширена у породних комплексах Карпатської нафтогазоносної провінції та представлена головним чином кварцом і кальцитом з домішками бариту, доломіту, піриту, галіту, гіпсу й інших мінералів [2]. Відтворенню джерел і шляхів мігрувальних мінералоутворювальних флюїдів сприяють дані з розподілу стабільних ізотопів карбону й оксигену в кальциті прожилків і вкраплень, що певною мірою вже схарактеризовано як в регіональному плані [3], так і в межах конкретних нафтових родовищ, зокрема Лопушнянського і Коханівського [4, 5]. Це й стало визначальною передумовою для поширення ізотопних досліджень карбону й оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації на території розвитку перспективно нафтогазоносних комплексів у межах такої структурно-фаціальної одиниці Українських Карпат, як Кросненська зона, насамперед, в її північно-західній частині, на продовженні якої на території Польщі відкрито низку нафтових і газових родовищ [2]. Значимість отриманих з такою метою даних полягає в тому, що вони можуть свідчити про вплив глибинних флюїдів на перебіг процесів синтезу, генезису, міграції та локалізації вуглеводнів [1].

Кальцит у прожилках природних відслонень теригенних породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат (Бітлянський і Турківський субпокрови [2]) утворює зернисті щільні агрегати, друзи, інколи добре огранені кристали (Боринська луска). Колір кальциту здебільшого молочно-білий, забарвлений домішками в різні світлі кольори (сірий, жовтий), трапляються прозорі індивіди. Кальцит І-ї генерації — крупнозернистіший, напівпрозорий з жовтуватим відтінком, кальцит ІІ-ї генерації — непрозорий, молочно-білого кольору [6].

© І. М. Наумко, О. М. Пономаренко, Г. О. Занкович, В. С. Мороз, Л. І. Проскурко, 2015

Ізотопний аналіз карбону й оксигену кальциту виконували на мас-спектрометрі “МІ-1201” з точністю $\pm 0,2\text{‰}$ з приведенням значень до міжнародних стандартів: $\delta^{13}\text{C}$ — PDB (чікагський стандарт Г. Крейга) і $\delta^{18}\text{O}$ — SMOW (середній ізотопний склад оксигену й гідрогену сучасної океанічної води).

Ізотопний склад карбону й оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у теригенних відкладах низки локальних перспективно нафтогазоносних структур північно-західної частини Кросненської зони виявився відносно однорідним як за величинами $\delta^{13}\text{C}$ у межах $-2,53 \dots -0,29\text{‰}$ (стандарт PDB), так і $\delta^{18}\text{O}$ — $22,57 \dots 26,52\text{‰}$ (стандарт SMOW), що не корелюють з просторовим розташуванням прожилків у межах природних відслонень, місцем відбору проби, складом й віком вміщаючої породи тощо (табл. 1; рис. 1).

Порівняємо ці результати з уже наявними даними з ізотопного складу карбону й оксигену кальциту прожилків та вміщаючих порід Складчастих Карпат.

Зіставлення отриманих даних ізотопного складу карбону й оксигену кальциту із жил і прожилків-вкраплень у породних комплексах північно-західної частини Кросненської зони показало їхню близькість як до жильного кальциту Українських Карпат [3], так і кальци-

Таблиця 1. Результати ізотопного аналізу карбону й оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат

Номер проби	Структура, луска	Місце відбору проби	Мінерал, вміщаюча порода	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
1/6л	Лімницька структура	Ліва притока р. Завадка, с. Ільник	Кристали кальциту	-0,29	26,52
2/3гр	Гронзівська структура	Правий берег р. Завадка, с. Закіпці	Друзи кальциту	-2,53	26,13
2/5гр	Те саме	Правий берег струм. Багнуватка, с. Риків	Прожилок кальциту в аргіліті	-0,63	26,30
4/9р	Ропавська структура	Ліва притока р. Стрий, с. Ропавське	Прожилок кальциту в пісковіку	-0,62	23,51
4/10р	Те саме	Те саме	Те саме	-0,82	23,05
4/15р I-ї генерації	”	Правий берег р. Стрий, с. Ропавське	Кальцитова жила	-1,59	23,34
4/15р II-ї генерації	”	Те саме	Те саме	-1,27	23,68
4/20р	”	Правий берег р. Стрий, між с. Ропавське і смт Бориня	Кальцитові вкраплення	-2,15	22,75
5/1яб I-ї генерації	Яблунівська структура	Лівий берег р. Стрий, смт Бориня	Кальцитова жила	-1,22	23,12
5/1яб II-ї генерації	Те саме	Те саме	Те саме	-1,37	22,57
6/4б	Боринська луска	Лівий берег р. Бітлян-ка, с. Нижнє Висоцьке	Прожилок кальциту в пісковіку	-0,75	24,60
6/5б	Те саме	Лівий берег р. Стрий, с. Нижнє Висоцьке	Те саме	-0,89	24,59
6/7б	”	Те саме	Кристали кальциту	-0,86	26,01
7/9яв	Яворівська луска	Лівий берег р. Либохір-ка, с. Либохора	Прожилок кальциту в пісковіку	-1,86	23,10
7/11яв	Те саме	Те саме	Те саме	-1,46	22,93
8/9ш-з	Шум'яч-Завадівська луска	Каменоломня, м. Турка	Кальцитова жила	-0,96	23,01

Примітка. Аналітики В. С. Мороз, Л. І. Проскурко, мас-спектрометр “МІ-1201” (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, Київ).

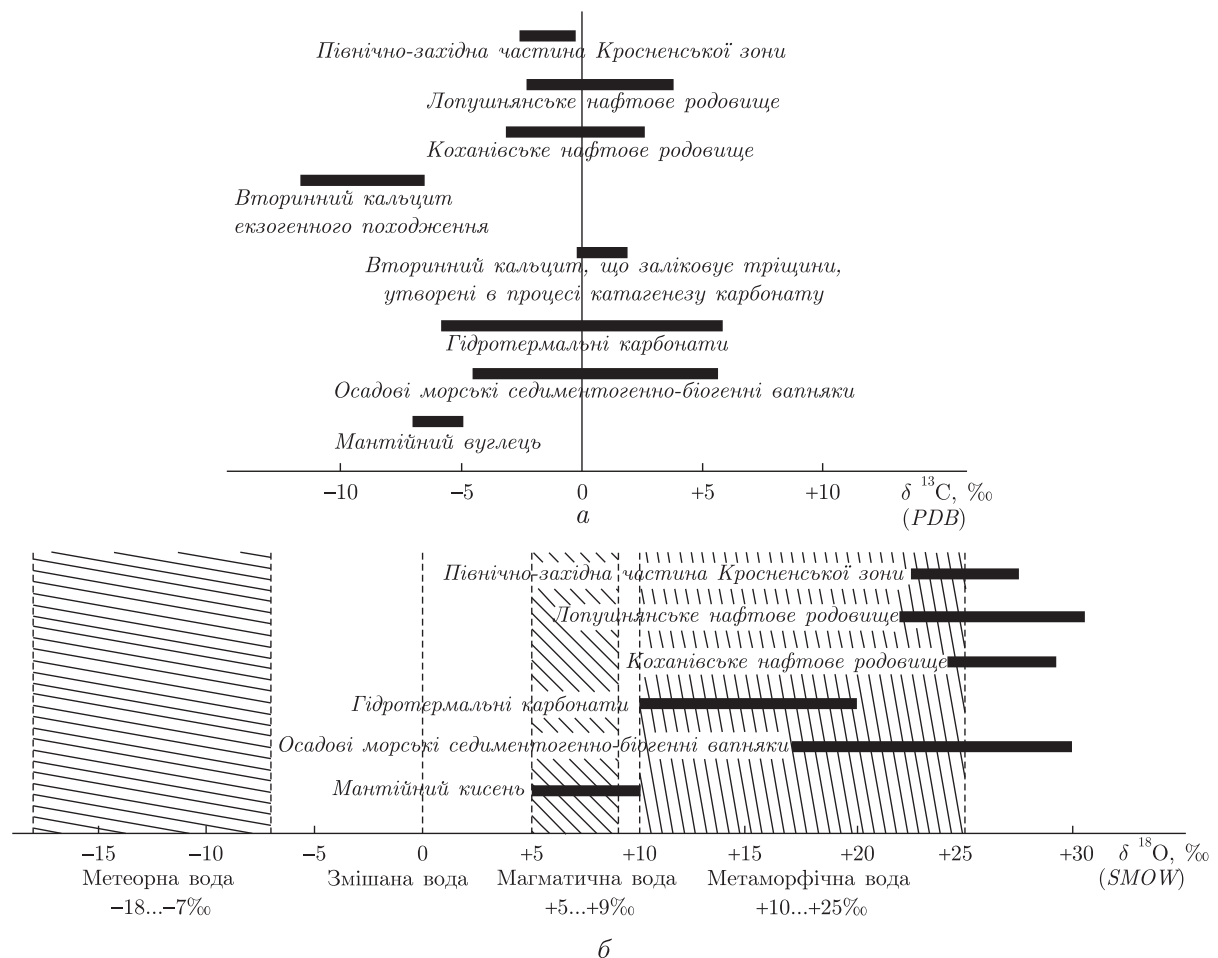


Рис. 1. Ізотопний склад карбону (а) та кисню (б) кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у флішових відкладах породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат

ту прожилково-вкрапленої мінералізації та вміщуючих порід у межах окремих нафтових родовищ: Лопушніянського [4] і Коханівського [5] (рис. 2).

Ізотопний склад карбону жильного кальциту Українських Карпат [3] характеризується інтервалом значень $\delta^{13}\text{C}$ від $-5,6$ до $+1,5\text{‰}$, зокрема, $-4,8 \dots -0,6\text{‰}$ — спорадичні визначення в інших частинах Кросненської зони (рис. 3). $\delta^{13}\text{C}$ карбону кальциту-I парагенезу з “мармарошськими діамантами” в жилах у різновікових породах різних структурно-фаціальних зон наближена за величиною ($-4,9 \dots -0,4\text{‰}$ [7] і $-4,8 \dots -2,5\text{‰}$ [8]) до карбонатів різновікових вапняків ($-2,9 \dots -0,7\text{‰}$ [7]), а також розсіяних карбонатів з різних за складом порід від крейди до міоцену та карбонатів скременілих вапняків з роговикового горизонту [9–11]. Однак вуглець кальциту-II з цього парагенезу легший від кальциту-I ($\delta^{13}\text{C} = -7,1 \dots -14,1\text{‰}$), що пояснено окисненням мігрувальних вуглеводнів [7]. Величини ж $\delta^{18}\text{O}$ кисню варіюють тут у таких межах: $15,3 \dots 20,8\text{‰}$ — кальцит-I, $17,1 \dots 24,3\text{‰}$ — кальцит-II, $21,0 \dots 27,0\text{‰}$ (окремо відзначимо цифру $7,6\text{‰}$) — карбонати різновікових вапняків [7]; $19,4 \dots 27,7\text{‰}$ — жильний кальцит (кальцит-I: $\delta^{18}\text{O}_{\text{сер}} = 19,9\text{‰}$, кальцит-II: $\delta^{18}\text{O}_{\text{сер}} = 21,2\text{‰}$), зокрема, $19,7 \dots 25,4\text{‰}$ — спорадичні визначення в інших частинах Кросненської зони [3] (див. рис. 3).

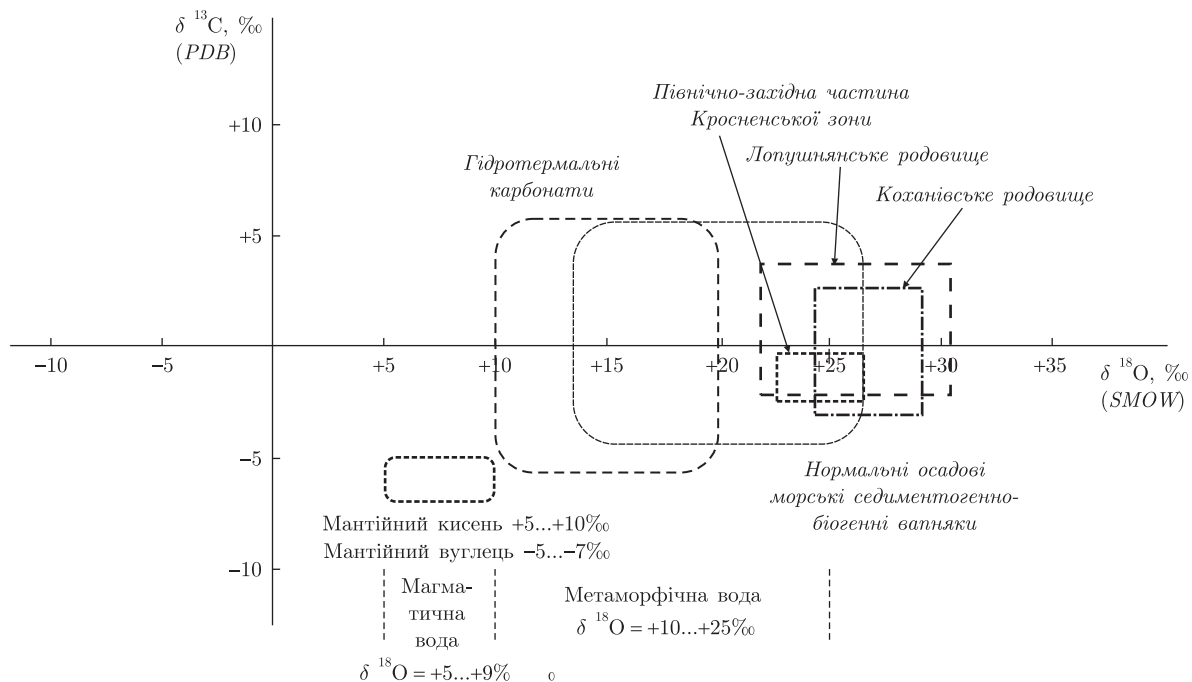


Рис. 2. Ізотопний склад карбону й оксигену кальциту жил, прожилків і вкраплень та вміщуючих порід породних комплексів у межах північно-західної частини Кросненської зони та Коханівського й Лопушнянського нафтових родовищ (Українські Карпати)

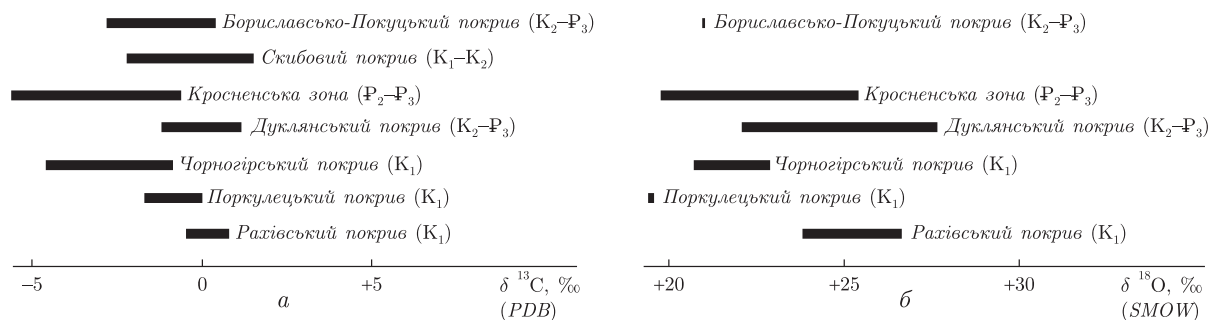


Рис. 3. Узагальнені дані з ізотопного складу карбону (а) та оксигену (б) кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів Українських Карпат

Аналіз наведених результатів у координатах $\delta^{13}\text{C}$ — $\delta^{18}\text{O}$ дав змогу виділити ряд полів, згідно з належністю жильного кальциту до певних структурно-тектонічних одиниць або різновікових комплексів Українських Карпат [3].

Порівняно з наведеними вище даними у флішових відкладах північно-західної частини Кросненської зони Складчастих Карпат ізотопний склад карбону кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації коливається у приблизно таких самих межах (від $-2,53$ до $-0,29$ ‰), причому різниця між кальцитом двох генерацій тут практично відсутня відповідно: $-1,59 \dots -1,22$ ‰ та $-1,37 \dots -1,27$ ‰ (див. табл. 1; рис. 1, а). Щодо ізотопного складу оксигену, то величини $\delta^{18}\text{O}$ кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації становлять $22,57 \dots 26,52$ ‰, зокрема, в кальциті двох генерацій досить близькі: $23,12 \dots 23,34$ ‰ і $22,57 \dots 23,68$ ‰ (див. табл. 1; рис. 1, б).

З аналізу даних [8, 7], а також [4], випливає, що вихідним матеріалом для жильно-прожилкового карбонатогенезу, пов'язаного з тектонічною активізацією, припливом глибинних флюїдів і формуванням парагенезів жильних мінералів, які приурочено до тріщин у розломних зонах і зонах розущільнення та подрібнення, були розсіяний кальцит і діагенні конкреції флішу Складчастих Карпат, що сформувалися за участі CO_2 , виділеного з розсіяної органічної речовини в час її геохімічного перетворення на стадії діагенезу. Водночас із зіставлення отриманих значень $\delta^{13}\text{C}$ для карбону кальциту-I й кальциту-II з парагенезу з "мармарошськими діамантами", а також заміряних і розрахованих для CO_2 флюїдних включень у кальциті-II впливає [7], що флюїдогенераторами водної складової для кальциту-утворювальних розчинів жильно-прожилкових і прожилково-вкраплених утворень були головним чином вміщуючі породи, віддаючи до них порові розчини, продукти дегідратації мінералів. Вуглеводні, що синтезувалися в середовищі глибинного високотемпературного флюїду [1], надходили розломами у порожнини вже сформованими.

Отримані матеріали про особливості флюїдного режиму мінералогенезу осадових товщ у межах північно-західної частини Кросненської зони Складчастих Карпат [6] засвідчують перебіг постседиментогенних змін порід з формуванням кальцитової прожилково-вкрапленої мінералізації в області $200\text{ }^\circ\text{C}$. Згідно з даними [12], деталізованими В.М. Загнітком (2011), різниця між CO_2 і кальцитом по карбону при $50\text{ }^\circ\text{C}$ становить, ‰: $9,08$, $100\text{ }^\circ\text{C}$ — $4,22$, $150\text{ }^\circ\text{C}$ — $1,37$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ — $-0,35$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ — $-2,04$. У цьому при температурі порядку $200\text{ }^\circ\text{C}$ діоксид карбону і кальцит мали б бути практично однаковими за ізотопним складом карбону.

Оскільки карбон кальциту досліджених нами прожилків має значення $\delta^{13}\text{C}$ у межах $-2,53 \dots -0,29\text{‰}$, то в його кристалізації брав участь CO_2 з важчим карбоном, ніж типовий для флюїдів глибинного-мантіїного походження ($\delta^{13}\text{C} = -8 \dots -5\text{‰}$ [13]). Отже, мало б бути наявне його можливе запозичення чи з осадових товщ, в яких формувалися кальцитові прожилки, або внаслідок мікробіальних процесів, або з евалоритових товщ тощо. Однак на відміну, щодо прикладу, від Лопушнянського і Коханівського родовищ, поклади нафти і прожилково-вкраплена мінералізація у межах яких залягають у вапнякових верствах, для прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони у теригенних верствах, тобто практично без впливу карбонатної складової вміщуючих порід, механізм збагачення флюїдів важким ізотопом карбону має бути дещо іншим. Він криється в кінетичному ізотопному ефекті, коли в результаті ізотопно-обмінних реакцій за участі карбону в мінералоутворювальній системі типу $\text{CO}_2\text{--CO}_3^{-2}$ важким ізотопом (^{13}C) збагачується розчинна складова флюїду, з якої кристалізуються карбонати.

За таких передумов ізотопний склад кальцитуутворювальних флюїдів періоду формування прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони визначався перерозподілом стабільних ізотопів карбону в системі $\text{CO}_2\text{--CO}_3^{-2}$ мігрувального глибинного полікомпонентного флюїду, який містив CaO , CO_2 й H_2O разом з домішковими CH_4 та іншими вуглеводнями [14], а взаємодія летких сполук, що знаходяться у флюїдних включеннях і закритих порах мінералів вміщуючих порід, і флюїдів глибинного походження не була істотною.

Загалом наведені у повідомленні значення ізотопного складу карбону й кисню кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації вказують на глибинне походження і відносно добре згомогенізоване джерело флюїдів при можливому формуванні покладів вуглеводнів у межах північно-західної частини Кросненської структурно-фаціальної одиниці Складчастих Карпат у параавтохтонних відкладах флішового палеогену Скибової зони під покривом

Кросненської зони та Кросненської — під покривом Чорногорсько-Дуклянської зони, насамперед на ділянках їхніх пологих насувів, у так званих зонах ущільнених колекторів [15]. Близькість виміряних нами величин $\delta^{13}\text{C}$ й $\delta^{18}\text{O}$ до $\delta^{13}\text{C}$ й $\delta^{18}\text{O}$ кальциту прожилків і вкраплень та вміщуючих порід у межах Лопушнянського і Коханівського нафтових родовищ в алохтонному і автохтонному комплексах Передкарпаття дає змогу стверджувати про подібність процесів переносу вуглеводнів мігрувальними флюїдами з формуванням покладів у породах різного віку в регіоні, з одного боку, та заліковування міграційних тріщин мінеральною речовиною з утворенням прожилково-вкрапленої мінералізації як безпосереднього показника процесів флюїдопереносу речовини і механізмів заліковування потужних тріщинних систем [1] — з іншого.

1. *Наумко І. М.* Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів): Автореф. дис. ... д-ра геол. наук: 04.00.02 / ІГГГК НАН України. — Львів, 2006. — 52 с.
2. *Колодій В. В., Бойко Г. Ю., Бойчевська Л. Т. та ін.* Карпатська нафтогазоносна провінція. — Львів; Київ: ТОВ “Український видавничий центр”, 2004. — 390 с.
3. *Матковський О. І., Білоніжська П. М., Бойко Г. Ю. та ін.* Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди / Голов. ред. О. І. Матковський. — Львів: Видав. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. — 344 с.
4. *Наумко І. М., Загнітко В. М., Белецька Ю. А.* Ізотопний склад вуглецю й кисню кальциту прожилків та вміщуючих порід у межах Лопушнянського нафтового родовища (Українські Карпати) // Доп. НАН України. — 2011. — № 2. — С. 100–115.
5. *Naumko I., Zagitko V., Belets'ka Yu.* The isotopic composition of carbon and oxygen in calcite of veinlets and host rocks within the limits of the Kokhanivka oil field (Carpathian Foredeep, Ukraine): Goldschmidt Conf. Abstracts 2011. — (Prague, Czech Republic, Aug. 14–19, 2011) // Mineral. Mag. — 2011. — **75**, No 3. — P. 1526.
6. *Наумко І., Занкович Г., Яремчук Я.* Поширеність і склад прожилково-вкрапленої мінералізації у теригенних відкладах північно-західної частини Кросненської зони (Українські Карпати) // Мінерал. зб. — 2013. — № 63, вип. 1. — С. 81–93.
7. *Братусь М. Д., Ломов С. Б.* Умови мінералоутворення та ізотопна природа компонентів флюїдів в жилах серед осадових порід Складчастих Карпат // Геологія і геохімія горюч. копалин. — 1996. — № 1./2 (94./95). — С. 85–96.
8. *Дудок І. В.* Мінералого-геохимические особенности жильных образований флишевых отложений Украинских Карпат (в связи с нефтегазоносностью): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 04.00.02 / ИГГГИ АН УССР. — Львов, 1991. — 19 с.
9. *Габинет М. П.* Постседиментационные образования флиша Украинских Карпат. — Киев: Наук. думка, 1985. — 148 с.
10. *Рипун М. Б., Сиван Т. П., Ярыныч О. А.* Изотопный состав углерода прожилков и пород мезокайнозой Карпатской и Крымской нефтегазоносных провинций // Тез. докл. XI Всесоюз. симп. по геохимии изотопов. — Москва: Б. и., 1986. — С. 301–302.
11. *Колтун Ю. В., Мамчур Г. П.* Об условиях формирования олигоценых отложений Карпат по данным изотопного состава углерода карбонатных минералов и органического вещества // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1988. — № 42, вып. 1. — С. 54–61.
12. *Bottinga Y.* Calculated of Fractionation Factors for Carbon and Oxygen Isotopic Exchange in the System Calcite-Carbon Dioxide-Water // J. Phys. Chem. — 1968. — **72**, No 3. — P. 800–808.
13. *Галимов Э. М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. — Москва: Недра, 1968. — 226 с.
14. *Сворень Й. М., Наумко І. М.* Надра Землі — природний фізико-хімічний реактор // Доп. НАН України. — 2009. — № 9. — С. 138–143.
15. *Крупський Ю. З.* Геодинамічні умови формування і нафтогазоносність Карпатського та Волино-Подільського регіонів України. — Київ: УкрДГРІ, 2001. — 144 с.

*Інститут геології і геохімії горючих копалин
НАН України, Львів*

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М. П. Семененка НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 30.10.2014

И. М. Наумко, член-корреспондент НАН Украины **А. Н. Пономаренко**,
Г. О. Занкович, **В. С. Мороз**, **Л. И. Проскурко**

**Изотопный состав карбона и кислорода кальцита
прожилково-вкрапленной минерализации породных комплексов
северо-западной части Кросненской зоны Украинских Карпат**

Определен изотопный состав углерода и кислорода кальцита прожилково-вкрапленной минерализации терригенных породных комплексов геологических структур северо-западной части Кросненской зоны Украинских Карпат. Установлены достаточно однородные величины $\delta^{13}\text{C}$ ($-2,53 \dots -0,29\%$, стандарт PDB) и $\delta^{18}\text{O}$ ($22,57 \dots 26,52\%$, стандарт SMOW), не коррелирующие с пространственным расположением прожилков в природных обнажениях, местом отбора пробы, составом и возрастом вмещающей породы и т. д. Близость этих значений к кальциту прожилково-вкрапленной минерализации и вмещающих пород в пределах Лопушнянского и Котановского нефтяных месторождений в аллохтонном и автохтонном комплексах Предкарпатъя указывает на подобие процессов переноса углеводородов мигрирующими флюидами и залечивания миграционных трещин минеральным веществом вследствие интенсификации вертикально-миграционных явлений, и, следовательно, на возможность формирования залежей углеводородов в параавтохтонных отложениях флишевого палеогена в так называемых зонах уплотненных коллекторов.

I. M. Naumko,
Corresponding Member of the NAS of the Ukraine **O. M. Ponomarenko**,
H. O. Zankovych, **V. S. Moroz**, **L. I. Proskurko**

**The isotopic composition of carbon and oxygen of the calcite of
veinlet-impregnated mineralization of rock complexes of the
north-western part of the Krosno zone of the Ukrainian Carpathians**

The isotopic composition of carbon and oxygen of the calcite of veinlet-impregnated mineralization of terrigenous rock complexes of geological structures of the north-western part of the Krosno zone of the Ukrainian Carpathians is established. Sufficiently homogeneous values of $\delta^{13}\text{C}$ ($-2.53 \dots -0.29\%$, standard PDB), and $\delta^{18}\text{O}$ ($22.57 \dots 26.52\%$, standard SMOW) have revealed. They are not correlated with a depth of the occurrence and a spatial distribution of veinlets in natural denudations, the composition and the age of the enclosing rock, etc. The proximity of these values to those of the calcite of the veinlet-impregnated mineralization and enclosing rocks within the limits of the Lopushna and Kokhanivka oil fields in allochthonous and autochthonous complexes of the Cis-carpathia suggests a similarity of the processes of transfer of hydrocarbons by migrating fluids and the healing of migration fractures with a mineral matter as a result of the intensification of vertical migration phenomena, and, therefore, the possibility of the formation of hydrocarbon deposits in paraautochthonous sediments of the fliish Paleogene in the so-called zones of tight collectors.