

УДК 548.4:550.4:549:551.263.036:553.98(477-924.52)

ВУГЛЕВОДНІ ФЛЮЇДНИХ ВКЛЮЧЕНЬ У МІНЕРАЛАХ НАФТОГАЗОНОСНИХ ПОРОДНИХ КОМПЛЕКСІВ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ (СТАН І ПРІОРИТЕТИ ДОСЛІДЖЕНЬ)

І. Наумко, Г. Занкович

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 м. Львів, Україна
E-mail: igggk@mail.lviv.ua*

Проаналізовано й узагальнено результати вивчення мінералого-геохімічних особливостей порід і флюїдних включень у мінералах Кросненської зони Українських Карпат. У включеннях виявлено значне поширення вуглеводневих сполук у складі мігрувальних флюїдів. Їхній вплив на післяседиментогенні зміни нафтогазоносних породних комплексів виявився у перетвореннях мінералів вмісних порід і формуванні прожилково-вкрапленої мінералізації. Зроблено висновок про важливість дослідження прожилково-вкрапленої мінералізації для відтворення умов глибинного мінералофлюїдогенезу, його впливу на синтез і генезис вуглеводнів, їхню міграцію й локалізацію в покладах. Найважливіші завдання, які вирішують за допомогою вивчення флюїдних включень у мінералах, такі: визначення температури, тиску і складу флюїдів, їхнього генезису, відтворення шляхів міграції й побудова схеми еволюції флюїдів, створення моделі післяседиментаційного мінералогенезу за участю вуглеводневих речовин. Це сприятиме з'ясуванню фізико-хімічної природи і просторово-часової послідовності проявів вуглеводневмісних флюїдів у породах Кросненської зони Українських Карпат, яка перспективна на газ і нафту. Передусім це стосується її північно-західної частини, на продовженні якої в Польщі відкрито низку родовищ нафти і газу.

Ключові слова: флюїдні включення, вуглеводні, прожилково-вкраплена мінералізація, мінералогенез, Кросненська зона, Українські Карпати.

На сучасному етапі за потреби забезпечення приросту запасів вуглеводнів в Україні зростає важливість досліджень Складчастих Карпат як перспективної області Карпатської нафтогазоносної провінції [22], зокрема, ще мало вивчена на газоносність Кросненська структурно-фаціальна зона, незважаючи на значні обсяги проведеного тут структурно-розшукового, розшуково-розвідувального і параметричного буріння. Відкриття Гринявського газового родовища, наявність у низці свердловин припливів горючого газу, інколи з конденсатом [26], результати буріння й випробовування двох свердловин у межах Лютнянської структури зумовили необхідність розробки нових підходів до визначення перспектив розшуків і відкриття промислових покладів вуглеводнів.

З огляду на це актуальним є вивчення за флюїдними включеннями [50] умов як післяседиментогенних перетворень осадових товщ загалом і порід-колекторів зокрема, так і формування прожилково-вкрапленої мінералізації – продукту заліковування міграційних тріщин і безпосереднього показника процесів міграції вуглеводневих флюїдів [33, 42].

Складчасті Карпати є результатом формування великих насувних структур під впливом дрейфу Панонської плити у напрямі Східноєвропейської платформи [18]. Унаслідок цього відбувалося скальпування крейдово-палеогенових відкладів та їхнє пересування на північний схід [9] з утворенням численних тріщин і формуванням під час їхнього заліковування жильної та прожилково-вкрапленої мінералізації. Флюїдний режим процесу жильного і прожилково-вкрапленого мінералогенезу вивчало багато дослідників, отримані результати висвітлено в численних опублікованих працях, насамперед узагальнювальних монографічних зведеннях, у тім числі генетичного спрямування [22, 29, 30, 45]. Вивчення й порівняння мінерального складу, товщини і простягання прожилків епігенетичного походження з тріщин різного генезису, з'ясування впливу геологічних чинників на їхній розподіл, орієнтування і склад, виявлення зв'язку з вмісними породами і нафтогазоносністю в межах різних структурно-фаціальних одиниць Карпатської нафтогазоносною провінції започатковано працями [7, 8, 25, 38, 39 та ін.]. Згідно з цими даними, переважають кальцитові прожилки, помітно збагачені в Карпатах нафтовими бітумами (у відслоненнях) та нафтою (у нафтових родовищах). Подекуди наявні тверді чорні бітуми типу антраксоліту [36]. Незалежно від віку порід, у яких вони трапляються (від крейдових до палеогенових), час утворення прожилків тектонічного походження визначають як післяпалеогеновий [38].

Розглянемо детальніше матеріали, присвячені власне Кросненській зоні.

Кросненська зона – важливий структурний елемент Складчастих Карпат у межах України. Її геологічна структура формувалася за специфічних умов значного прогинання охопленої нею території в межиріччі Сяну й Ріки, чим вона відрізняється від свого продовження в Західних Карпатах у вигляді Сілезької зони (Польща). Однак і в східному напрямі від басейну Ріки вона теж зазнає підняття. Щодо верхньої крейди, то тут вона представлена лолінською й урдинською світами, фаціально близькими до істебнянських верств Сілезької зони Польських Карпат [22].

Переважно олігоцен-нижньоміоценові відклади, що представлені малопотужними менілітовими верствами, верецькою і кросненською світами, вповнюють зону між витокami Дністра, Сяну й Ужу і до околиць Міжгір'я. Кросненську зону поділяють на Турківську й Бітлянську (Сойменсько-Свидовецьку) підзони, а їх, відповідно, – на серію лусок, розділених між собою поздовжніми розривними порушеннями типу насувів [10]. Лінії чола Кросненського покриття властива зміна орієнтації: до околиць с. Розлуч вона має субширотне простягання, далі до Міжгір'я змінює його на субмеридіональне, а потім знову на субширотне. Крайньою з півночі Турківського субпокриття є Гронзівська луска, представлена пісковиками нижньокросненської підсвіти в чолі насуву і глинистими породами верхньокросненської підсвіти в тилевій частині. Наступна Шум'яцька луска завширшки 0,2–0,8 км простежується лише між с. Вовче і м. Турка, де зливається зі значно ширшою (1,5–3,0 км) Лімницькою, що простягається від державного кордону до с. Завадівка і виклинює. На заході в ній розміщена Хащівська антикліналь з породами верецької світи в ядрі. За даними буріння, східним продовженням цієї структури є глибинні Загорівська й Турківська складки. Значно довшою є наступна, Ропавська луска (ширина – 2,0–3,5 км), яка на схід від перетину р. Стрий роздвоюється. Південна, Яблоньківська, луска з верецькими утвореннями в чолі насуву простягається вузькою (1–2 км) смугою до Сможівського підняття, де обмежена поперечними скидами. Усі названі луски є складовими Турківської підзони з характерним для неї тричленным поділом кросненського розрізу [22]. Друга складова зони Кросно – Бітлянська (Сойменсько-

Свидовецька) підзона також охоплює серію лусок різної протяжності. Досі ще не визначено чітких меж цих лусок, і дослідники висвітлюють їх по-різному.

Крейдово-палеогенові відклади перебувають на стадії раннього й середнього катагенезу [1, 7 та ін.].

Для хімічного складу аргілітів (фракція до 0,001 мм) кросненських верств, що входять до складу головецької й верховинської світ у межах Кросненської зони (райони сіл Яблуниця, Яворів, Ясиня тощо), характерний підвищений вміст лугів, насамперед K_2O , кількість Al_2O_3 досить значна і залежить від домішок хлориту [8]. Аргіліти за розрізом св. 2-Бориня мають такий хімічний склад, %: SiO_2 – 50,9, TiO_2 – 1,16, Al_2O_3 – 16,98, FeO – 2,66, MnO – 0,18, CaO – 4,67, MgO – 0,6, K_2O – 2,93, Na_2O – 1,05, H_2O^- – 1,44, H_2O^+ – 6,17, CO_2 – 3,78, P_2O_5 – 0,18, FeS_2 – 3,82, органічна речовина – 3,13, сума – 99,65; мінеральний склад, %: гідрослюда – 41,90, монтморилоніт, каолініт, хлорит – 24,20, кварц – 17,85, кальцит – 8,75, K_2O в глинистій фракції – 4,43 [7]. Геотермічний градієнт становить $2,75\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ м}$.

Породи на глибині 5,14 км св. 2-Бориня зазнали значніших катагенних змін, ніж на цій же глибині в Скибовій зоні [7].

Особливості прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів Кросненської зони. Тріщини в осадових породах утворюють паралельні й субпаралельні системи. Ці тріщини починали формуватися, можливо, ще на стадії літифікації осаду, особливо за умов градієнтів тиску, а далі поновлювалися, про що, подібно до [24], пише В. Краюшкін [25], з одного боку, доходячи висновку про “парагенезис” тріщин з тектонічними деформаціями, а з іншого, – допускаючи виникнення частини тріщин (для сланців і аргілітів) унаслідок оживлення діагенних тріщин. На початковій стадії тріщиноутворення можливе накладення пізніших стадій.

Прожилки різноорієнтовані, їхня товщина загалом коливається від 0,05 до 10 мм [11, 12, 36, 38]. Товщина власне кальцитових жил досягає 10 см і змінюється навіть у межах відслонення. Серед них домінують жили з крутим падінням ($60\text{--}90^\circ$), тобто субвертикальні й вертикальні, причому найбільшої крутості ($75\text{--}90^\circ$) і товщини вони досягають саме у кросненській світі [46].

Прожилки складені кальцитом, кварцом, кальцитом з домішками кварцу, бариту, доломіту, галіту, ангідриту, гіпсу, халцедону, піриту, Mn-сполук та іншими мінералами [38 та ін.]. Кальцит трапляється у вигляді кристалічних індивідів різного габітусу, гранулярних агрегатів, полісинтетично здвійникованих агрегатів, з домішками. У центральній частині карбонатних жил часто розвинуті кристали кварцу типу мармароських “діамантів”. Кальцит представлений трьома генераціями. Для мінералу першої генерації характерна масивна текстура, молочно-білий колір та дзеркала ковзання. Кальцит другої генерації зазвичай ромбодричного габітусу, сірого або смоляно-чорного кольору. Кристали кальциту третьої генерації темнозбарвлені й сірувато-білого кольору. Для деяких кристалів характерна зональність від сірого до чорного кольорів. Кристали цього кальциту нарастають на кристалах кварцу [11, 12, 38, 46].

Характерним є склад карбонатно-кварцових жил і прожилків з кристалами кварцу, які за досконалість кристаломорфології отримали назву мармароські “діаманти”. Його типові представники ромбодричного і псевдокубічного габітусу повсякчас тісно контактують з твердими вуглецевистими сполуками типу антраксоліту й нерідко оточені антраксолітом з усіх боків, немовби зависають у ньому [22].

Термобаричні особливості мінералогенезу і складу флюїдів періоду формування прожилково-вкрапленої мінералізації Кросненської зони. *Кальцит-ангідрит-кварцові прожилки, пов'язані з нафтогазоносними верствами.* Флюїдні включення (табл. 1) у дрібнокристалічному кальциті загалом нерівномірно насичують зерна мінералу. Найчастіше неоднорідність виявляється у чергуванні зон тріщинуватості, перенасичених включеннями, з прозорими ділянками. Первинні (?) (рис. 1, а) чи ранньовторинні (див. рис. 1, б) включення розташовані у вигляді відокремлених груп поза видимим зв'язком із площинами залікованих тріщин, пізньовторинні – у площинах залікованих тріщин за спайністю [51]. Температура гомогенізації $T_{\text{гом}}$ газиво-рідких включень у мінералах прожилків у межах різних родовищ регіону коливається від 105 до 218 °С (у рідку фазу) (див. табл. 1). Витриманий інтервал $T_{\text{гом}}$ газиво-рідких включень у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації за розрізом св. 1-Бітля становить 215–218 °С.

Таблиця 1

Характеристика включень флюїдів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах Кросненської зони Українських Карпат [51]

Номер проби, свердловина	Мінерал, вмісна порода	Інтервал відбирання проби, м	Характеристика включень	Температура гомогенізації, °С (у рідку фазу)
1982, 1-Бітля	Кальцит із прожилка в аргіліті	2 289–2 303	$L + G = 90 + 10$ (у площинах залікованих тріщин за спайністю)	140
1983, 1-Бітля	Кальцит із виділення в аргіліті	2 239–2 247	$L + G = 70 + 30$ (у вигляді відокремлених груп поза видимим зв'язком із площинами залікованих тріщин); $L + G = 80 + 20$; $L + G = 90 + 10$ (у площинах залікованих тріщин за спайністю)	215–218 160–185 105

У складі летких компонентів флюїдних включень у мінералах з прожилків у відкладах Кросненської зони домінує метан. Основною складовою частиною газової фази включень у кальциті зі св. 1-Бітля виявився CH_4 з концентрацією 91,2 об. %, визначено також етан (3,3) і пропан (3,8 об. %) [51]. Значний вміст газу характерний і для всіх взірців порід, відібраних з різних інтервалів св. 1-Гринявська (1 725–4 366 м) Гринявського газового родовища: флюїдні включення у мінералах прожилків містять 99,0–100,0 об. % CH_4 , вмісні теригенні породи – 95,4–100,0 об. %, а починаючи з принасувної зони і глибше в інтенсивно дислокованих породах параавтохтона під Чорногірським насувом у їхньому складі з'являються C_2H_6 (до 0,8 об. %) і C_3H_8 (до 0,2 об. %) [44].

Показовою є відносна газонасиченість ΔP , що характеризує приріст тиску в напускній системі мас-спектрометра МСХ-3А після подрібнення проби мінералу (породи) за вакууму порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па й однакової наважки у 200 мг. Її значення [49] для досліджених проб у св. 1-Бітля досягає 12,6 Па [51], у св. 1-Гринявська – 3,40 Па [44].

Вміст води у флюїдах св. 1-Бітля, що визначений за показником $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ (відносна водонасиченість – відсотковий вміст пари води у загальному об'ємі вивільнених летких компонентів з включень у разі подрібнення проби мінералу (породи)), достатньо низький і становить 5,0 об. % [51], а у св. 1-Гринявська – високий (до 78,7 об. %) [44].

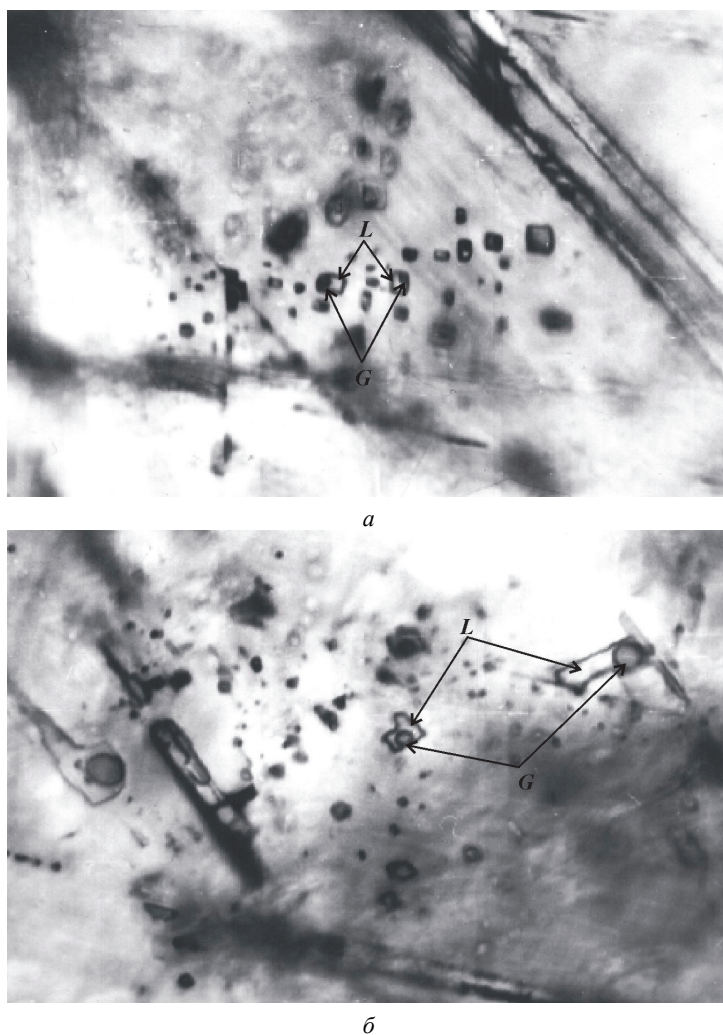


Рис. 1. Флюїдні включення в епігенетичному кальциті з мономінеральних кальцитових прожилків в аргілітистих вапняках, св. 1-Бітля, інт. 2 239–2 247 м, $\times 900$ [51]:

a – відокремлена родина первинних (?) включень типу $L + G = 75 + 25$ поза видимим зв'язком з залікованими тріщинами за спайністю; *б* – ранньовторинні включення $L + G = 80 + 20$ у площині залікованої тріщини за спайністю.

Прожилки мономінерального кальцитового складу. Включення в кальциті з прожилків у відкладах кросненської світи (табл. 2) декрепітували у температурних межах 120–160 і 220–280 °С (проба 5/5, відслонення на лівому березі р. Прут навпроти с. Ворохта)*, що свідчить про принаймні два температурні інтервали надходження флюїдів, розділених температурно-часовою перервою.

* Аналізи виконав С. Ціхонь на вакуумному декрептометрі ВД-4 (Львівський національний університет імені Івана Франка).

Таблиця 2

Характеристика жильних утворень мономінерального кальцитового складу у відкладах Кросненської зони (кросненська світа, P_3) [46]

Номер проби	Місце відбирання проби	Товщина прожилків, см	Азимут падіння, град	Кут падіння, град
Б ₉	Відслонення, правий берег р. Абранка	1	190	75
5/5	Відслонення, лівий берег	3	140	90
5/6	р. Прут навпроти с. Ворохта	3	140	90

Примітка. Заміри виконано і проби відібрано І. Бубняком та А. Бубняком у рамках гранту ААРГ “Дослідження тріщинної тектоніки”, наданого І. Бубняку.

Склад летких компонентів у флюїдних включеннях визначений наявністю CO₂, N₂, метану та його перших гомологів (етан, пропан, бутан) (табл. 3). У жильних утвореннях кросненської світи різко переважає метан (96,1–99,3 об. %). Виявлено також його гомологи: C₂H₆, C₃H₈ і C₄H₁₀ у кількості від 1,1 до 3,9 об. % [46].

Таблиця 3

Склад летких компонентів флюїдних включень у прожилковому кальциті з відкладів Кросненської зони за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу [46]

Номер проби	Компоненти, об. %				Відносна газонасиченість ΔP , Па	Водонасиченість C _{H2O} , об. %
	CO ₂	N ₂	CH ₄	C _n H _{2n+2}		
Б ₉	–	–	96,1	3,9 ($n = 2, 3, 4$)	36,00	–
5/5	–	–	98,9	1,1 ($n = 2, 3, 4$)	9,33	75,7
5/6	0,3	–	98,6	1,1 ($n = 2, 3, 4$)	4,93	56,8

Примітки: проба 5/5 – середньозернистий кальцит центральної частини жили; проба 5/6 – приконтактовий дрібнозернистий кальцит. Склад C_nH_{2n+2} визначено за сумою C₂H₆, C₃H₈ і C₄H₁₀. Аналізи виконано на мас-спектрометрі МСХ-3А, аналітик Б. Сахно (Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів). Пробу мінералу (породи) наважкою 200 мг фракції +1–2 подрібнювали роздавлуванням у спеціально сконструйованій ступці; перед аналізом напускну систему мас-спектрометра вакуумували до значень порядку 1·10⁻³ Па. Відносна газонасиченість ΔP , Па – приріст тиску у напускній системі мас-спектрометра (щодо залишкового тиску порядку 1·10⁻³ Па у ній), який виникає внаслідок вивільнення летких компонентів (без урахування пари води, сорбованої на P₂O₅, поміщеному в напускну систему) із включень та закритих пор під час подрібнення проби і може бути порівняльною величиною для однакових наважок. Відносна водонасиченість C_{H2O}, об. % – відсотковий вміст пари води, яку сорбували на P₂O₅, поміщеному в напускну систему, у загальному об’ємі вивільнених летких компонентів.

Карбонатно-кварцові жили і прожилки з кристалами кварцу типу мармароських “діамантів”. Генетичні особливості кварцу типу мармароських “діамантів” детально вивчено за його парагенезисами, типоморфними ознаками і флюїдними включеннями як у ньому, так і в парагенних кальциті й антраксоліті, що дало змогу відтворити умови жильно-прожилкового мінералогенезу у флішових відкладах Карпатської покривно-складчастої споруди, у тім числі Кросненської структурно-фаціальної одиниці.

Оскільки вважають, що мармароські “діаманти” – це новий генетичний тип кварцу: скелетні кристали з включеннями вуглеводнів [6], то і власне вони, і флюїдні включення

в них набувають подвійного генетичного значення: з одного боку, як фіксатори хімічного складу і PT -параметрів міграційних процесів вуглеводневих сполук, з іншого, – через безпосередній зв'язок поширення з нафтогазоносними землями.

Уперше флюїдні включення в мармароських “діамантах” у жильних утвореннях з флішових порід крейди (верхів'я Чорного й Білого Черемошів) і палеогену (с. Підполоззя) дослідив О. Матковський [27]. Серед них виділено одно- (L) і двофазові ($L + G$) включення, які гомогенізуються за $T = 155\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$, що дало підставу пов'язати утворення мармароських “діамантів” з гідротермальними розчинами. Включення ж нафти у мармароських “діамантах” уперше виявив Д. Возняк з колегами [37].

За узагальненнями [20], флюїдним середовищем кристалізації мармароських “діамантів”, у тім числі у відкладах Кросненської структурно-фаціальної зони, був суттєво водний флюїд з відособленими фазами вуглеводнів різного складу й консистенції та CO_2 у водному середовищі. Результати комплексного вивчення вуглеводно-водних і метано-діоксидвуглецево-водних флюїдів у включеннях у кристалах мармароських “діамантів” (рис. 2, $a\text{--}e$) зведено в табл. 4. Зазначимо, що включення метану форми негативних кристалів з ореолами розтріскування (див. рис. 2, a) є найбільш ранніми реліктами флюїдів гідротермального мінералогенезу.

Таблиця 4

Систематика флюїдних включень у кристалах кварцу типу мармароських “діамантів” з району Воловець–Нижні Ворота [20]

Включення	Фазовий склад (формула), температура гомогенізації включень, гомогенізація у рідку (р) чи газову (г) фазу
Метанові ($T_{\text{гом/р}} < T_{\text{крит/CH}_4}$) та сингенетичні їм	$100L_2$, від -135 до $-145\text{ }^\circ\text{C}$, р; $25L + 75L_2$, $-95\text{ }^\circ\text{C}$, р; $65L + 35L_2$, $-92\text{ }^\circ\text{C}$, р; $80L + 20G$, $230\text{ }^\circ\text{C}$, р
Метанові ($T_{\text{гом/р}} > T_{\text{крит/CH}_4}$) та сингенетичні їм	$100L_2$, від -77 до $-81\text{ }^\circ\text{C}$, р; $85L + 15G$
Суттєво водних розчинів	$80L + 20G$, $200\text{--}230\text{ }^\circ\text{C}$, р; $(10\text{--}100)L + G$, $< 230\text{ }^\circ\text{C}$, р

П р и м і т к и: L – водний розчин; L_2 – метановий розчин високої густини; $T_{\text{крит/CH}_4}$ – критична температура CH_4 ($-82,6\text{ }^\circ\text{C}$); цифри при буквених позначеннях фаз – їхні об'ємні відсотки.

Характер включень у мармароських “діамантах” з району сіл Воловець та Нижні Ворота свідчить про достатньо складні умови мінералогенезу [20]: по-перше, на початковому етапі кристалізації флюїди перебували під дуже високим тиском у системі ($330\text{--}420$ МПа) і тривалою дією порівняно високої температури (до $230\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$); по-друге, надзвичайно поширені первинні (рідше вторинні) включення, стінки вакуоль яких покриті щільною бурою, жовто-коричневою плівкою (кіркою), а за нормально-поверхневих умов вони були фазово-однорідними, без зріджених складників.

Біля смт Міжгір'я утворення зональних кристалів мармароських “діамантів” (рис. 3), подібно до альпійських [49], відбувалося в режимі зниження температури, тиску, густини і складу метанового флюїду [4]. У центрі одного з таких кристалів є найбільш ранні суттєво метанові включення типу L_2 і $L_2 + L$, оточені ореолами розтріскування. За даними про температуру фазового переходу L_2 в рідку фазу (від -112 до $-119\text{ }^\circ\text{C}$), густину CH_4 ($0,337\text{--}0,355\text{ г/см}^3$) і температуру гомогенізації сингенних газиво-рідких включень

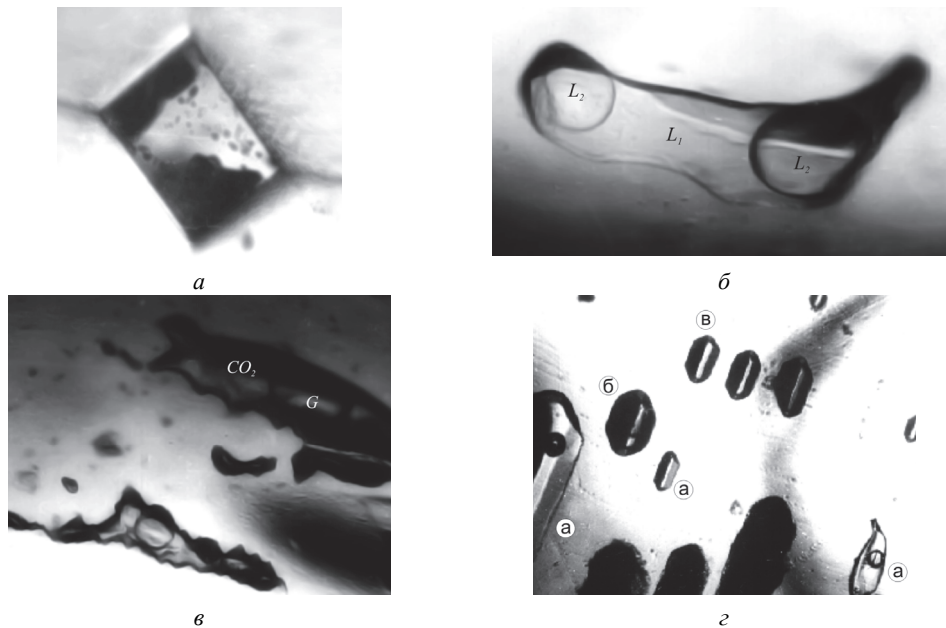


Рис. 2. Вуглеводно-водні та метаново-діоксидвуглецево-водні включення флюїдів у кристалах кварцу типу мармароських “діамантів” [20]:

a – первинне суттєве метанове включення типу L_2 з ореолами розтріскування, прозоре, форма негативного кристала; $T_{\text{гом}} = -113$ °C у рідку фазу; $\times 440$ (с. Нижні Ворота, взірець 54-1); *б* – включення легкої нафти (фаза нафтової рідини легкої конденсації) типу $L_1 + L_2$, за $T < -64$ °C – $L_1 + L_2 + G$; часткова гомогенізація $G \rightarrow L_2$ – за -64 °C; повна гомогенізація у критичний стан – за $38,5$ °C; $\times 700$ (с. Ставне, взірець 762-0); *в* – первинне включення рідкого діоксиду вуглецю типу $H_2O + CO_2$, $T_{\text{гом}} = 25$ °C у фазу рідкого CO_2 $G \rightarrow L_1$ (у цьому випадку $L_1 - CO_2$ в рідкому стані); $\times 70$ (с. Соїми, взірець 71); *з* – первинні близько-сингенетичні складні включення полікомпонентного складу типу $H_2O + CO_2 + CH_4$ з переважанням: *a* – H_2O , *б* – CO_2 ($T_{\text{гом}} = 24$ °C, газова фаза, критичні явища), *в* – CH_4 ($T_{\text{гом}} = -87$ °C, газова фаза; $T_{\text{гом}} = -65$ °C, газова фаза, критичні явища); $\times 132$ (с. Соїми, взірець 47-3, склад легких компонентів включень *б* і *в* див. нижче в табл. 5).

($227-230$ °C) визначено тиск у межах $230-255$ МПа. Під час формування проміжної зони температура становила $210-220$ °C, а тиск – $180-200$ МПа. У периферійній зоні тиск дорівнює $50-76$ МПа. Знахідки в периферійній зоні кристала включень рідких вуглеводнів типу $L_1 + G$ або $L + L_1 + G$ дає підставу стверджувати, що рідкі вуглеводневі фази, яких не було на початкових етапах росту, на завершальних етапах з’явилися у значній кількості.

Достить подібними до даних по району сіл Воловець–Нижні Ворота виявилися результати визначення температури, густини й тиску у включеннях у кристалах мармароських “діамантів” околиць с. Беласовиця і смт Міжгір’я – відповідно, $190-260$ і $85-350$ °C, $0,182-0,361$ і $0,182-0,361$ г/см³, $133-292$ і $155-232$ МПа [28].

Флюїдні включення у кристалах мармароських “діамантів” з району с. Ставне [12, 20] мають широке розмаїття фазового складу та кристалогенетичних ознак, що значно ускладнює відтворення загального термобаричного й геохімічного стану середовища мінералоутворення. Переважна більшість включень містить відокремлену фазу нафтової

рідини легкої конденсації (легку нафту). Термобаричні умови кристалізації кварцу району с. Ставне були значно нижчими, ніж району сіл Воловець–Нижні Ворота. Максимальне значення температури не перевищувало 150–180 °С, а тиску – 180–250 МПа.

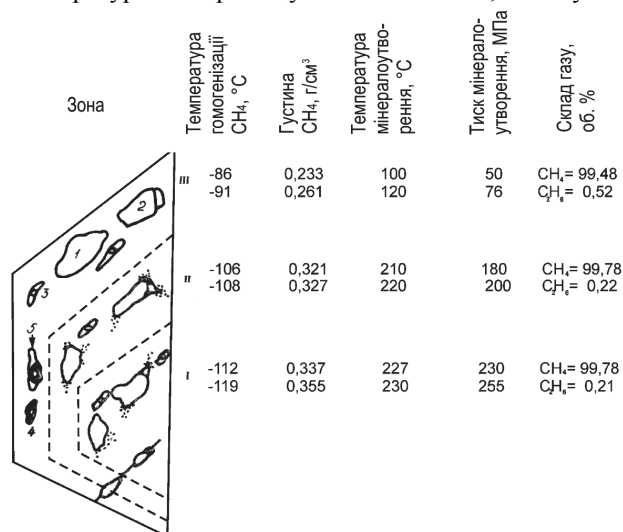


Рис. 3. Схематичний розріз зонального кристала мармароського "діаманта" (район смт Міжгір'я) [4], подібного до альпійських утворень [49].

У районі с. Майдан у прибережних алювіальних відкладах долини р. Голятинки відшукали кристали кварцу доброї збереженості з вуглеводневими включеннями. Фазові співвідношення в них змінюються в разі легкого нагрівання до 40–50 °С; в окремих включеннях гомогенізація настає за 70–80 °С (стан, близький до критичного). Прояви легких (газоконденсатних) вуглеводнів у цьому кварці треба вважати перспективною ознакою на нафтогазоносні структури, оскільки вони розташовані на лінії Орів-Уличнянського й Заводівського родовищ через нафтопрояви в районі сіл Козьова, Тухля, Плав'є. Можливо, вона відповідає поперечному розлому, провідному для глибинних вуглеводнів [20].

Мармароські "діаманти" з прожилків у районі р. Люта містять 97,48 об. % CH₄ і 2,52 об. % N₂ [3]. Наявність домішок важких вуглеводнів підтверджують кріометричні дані: зріджена метаново-вуглеводнева суміш включень з підвищенням температури переходить у газ за –70,5 °С (часткова гомогенізація відбувається в газову фазу). У пізніших призматично-видовжених кристалах кварцу у включеннях за від'ємних значень температури кристалізується тверда фаза, яка плавиться за –57 °С, тобто усталоється діоксидвуглецево-водний склад флюїдів (потрійна точка CO₂ становить –56,6 °С).

Наголосимо на тому, що в гідротермальних жильних утвореннях серед осадових товщ Кросненської зони в районі сіл Соїми–Майдан знайдено добре ограничені кристали кварцу з включеннями рідкого CO₂ високої густини [15, 20, 22], що є першою знахідкою у флішодних товщах Українських Карпат і Закарпаття.

Матеріали з фазових перетворень вуглеводневої речовини включень дали змогу розділити все природне розмаїття вуглеводневих включень на чотири групи [5, 16, 47]:

- 1) суттєво метанові (рідкі, газові та критичної густини) з $L_1 = 0\text{--}5\%$;

- 2) нафтово-метанові (рідкі, газові критичної густини) з $L_1 = 20-70\%$;
- 3) метаново-нафтові (рідкі або критичної густини) з $L_1 = 80-100\%$;
- 4) суттєво нафтові (рідкі) з $L_1 = 80-95\%$.

Постійна пов'язаність мармароських “діамантів” зони Кросно і прилеглих структурно-фаціальних зон з вуглецевистими сполуками та збагачення включеннями свідчить про реальність міграції нафтово-газових флюїдів у місцях поширення відповідних жильних утворень. Вуглеводні у включеннях, що перебували під незвичайно високим тиском (420–300 МПа) і тривалою дією підвищеної температури (250–230 °С), зазнали хімічного руйнування з переходом у смолисті антраксолітоподібні речовини (так звана буре плівка), метан і високомолекулярні вуглеводні. Включення з піролітично деструктурованим вмістом значно поширені в районі сіл Воловець–Нижні Ворота, Міжгір'я, Беласовиця.

Чітко відмінні за складом і термобаричними параметрами включення в мармароських “діамантах” з району с. Ставне, вакуоли яких не містять бурої плівки та переважно зріджені метаном і зрідженими легкими вуглеводнями типу газових конденсатів.

За даними криометричного і мас-спектрометричного хімічного аналізів окремих індивідуальних включень, їхній склад з району сіл Воловець–Нижні Ворота є суттєво метановим, причому більш ранні включення гомогенізуються в рідку фазу за температури, нижчої від критичної температури CH_4 (–82,5 °С): від (–145)–(–135) до (–100)–(–84) °С (табл. 5). Температура гомогенізації пізніших включень перевищує критичну для метану. Різниця цих значень – до 10 °С – свідчить про невеликі домішки високомолекулярних вуглеводнів. Результати аналізів газових компонентів засвідчують зростання вмісту важчих гомологів метану у включеннях, що мають інтенсивніше забарвлення (взірці 91-24, 91-15, 91-6, 91-7, 101-3 у табл. 5). У складі газів включень району с. Ставне переважає метан (91,4–98,3 об. %), домішки – етан, пропан, бутан. Суттєво метанові включення в центрі зонального кристала мармароських “діамантів” у районі смт Міжгір'я містять 99,48 об. % CH_4 і 0,52 об. % C_2H_6 , у проміжній зоні – 99,78 і 0,22, у периферійній зоні – 99,79 і 0,21, відповідно [4]. Склад газу складних включень рідкого CO_2 в районі сіл Соїми–Майдан також наведено в табл. 5 за номерами 47-1, -3, -3А та 17-7.

Таблиця 5

Склад газу (легких вакуумного екстрагування) та характеристика флюїдних включень у кристалах кварцу типу мармароських “діамантів” Українських Карпат [20]

Місце відбирання і номер взірця	Склад газу, об. %				Характеристика включень, температура гомогенізації, °С	
	CO_2	N_2	CH_4	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$		
1	2	3	4	5	6	7
Нижні Ворота	91-24	0,0	0,0	100	0,0	Первинне, ледь бурувате, розтріскане, в УФ-променях не реагує, G_2 , $T_{\text{гом}} = -78$, г
	91-15	0,0	0,0	99,6	0,4	Первинні, безбарвні, розтріскані, L_2 , $T_{\text{гом}}$ – від –135 до –129, г
	91-25	0,0	0,0	96,4	3,6	Первинне, світло-буре, розтріскане, L_2 (G_2), криометрія – непрозоре
	91-6	0,0	0,0	93,9	6,1	Первинне, темно-буре, розтріскане, в УФ-променях реагує, L_2 (G_2), криометрія – непрозоре

Закінчення табл. 5

1	2	3	4	5	6	7
Нижні Ворота	91-7	0,0	7,1	81,3	11,6	Первинне, темно-буре, розтріскане, в УФ-променях реагує, $L_2(G_2)$, криометрія – непрозоре
	43-3	0,0	0,0	100,0	Сліди	Первинне, безбарвне, не розтріскане, в УФ-променях не реагує, $L_2(G_2)$, $T_{\text{гом}} = -65$, г, критичні явища
	101-6	0,0	1,1	87,7	11,2	Первинне, темно-буре, розтріскане, в УФ-променях реагує, однофазове, $L_2(G_2)$, криометрія – непрозоре
Ставне	762-5	0,0	1,7	91,4	6,9	Первинне, блідо-жовте, рідкісні тверді виділення, не розтріскане, в УФ-променях реагує, $L_1 + G_2$, $T_{\text{гом}} = 52$, р
	762-17	0,4	0,0	98,3	1,3	Первинне, безбарвне, не розтріскане, в УФ-променях реагує, $G_2 + L_1 + L$, $T_{\text{гом}} = 53$, г
	762-19	0,0	0,0	93,6	6,4	Вторинні, сингенетичні, не розтріскані, різнонаповнені, в УФ-променях реагують, $L_1 + G_2$, $T_{\text{гом}} = 36$, р; 37, г; 57, г; 75, г
Сойми	47-1	6,9	0,3	92,8	0,0	Первинне, безбарвне, не розтріскане, L_2 , подвійна $T_{\text{гом}}$: -79, р; -69, р з критичними явищами
	47-3	68,0	2,7	29,3	0,0	Первинне, безбарвне, не розтріскане, складне, CO_2 , $L_1 + G$ ($L_1 = 40\%$), $T_{\text{гом}} = 24$, г (включення б на рис. 2, з)
		4,7	1,0	94,3	0,0	Первинне, безбарвне, не розтріскане, однофазове, G_2 , $T_{\text{гом}} = -87$, г; -65, г, критичні явища (включення в на рис. 2, з)
	47-3А	88,8	3,1	8,1	0,0	Первинне, безбарвне, не розтріскане, складне CO_2 , $40L_1 + 50G + 10L$, $T_{\text{гом}} = 22,5$, г, критичні явища
Майдан	17-7	20,2	3,8	76,8	0,0	Група вторинних включень: складних CO_2 , газових CH_4 і рідинно-газових H_2O
	18	0,0	0,0	100,0	0,0	Включення в кристаликах кварцу звичайного й гідротермального типу, які нарастають на жильному субстраті

П р и м і т к и: L – водний розчин, L_1 – CO_2 або C_nH_m у рідкому стані, $L_2(G_2)$ – рідина або газ у надкритичному стані; г, р – гомогенізація, відповідно, у газову або рідку фазу. Аналізи індивідуальних включень і сингенетичних груп виконано на мас-спектрометрі МСХ-3а.

На підставі численних даних про валовий склад летких компонентів флюїдних включень у кальциті-I і кальциті-II, парагенно пов'язаних з мармароськими “діамантами” у різних структурно-фаціальних зонах Українських Карпат [2, 14], виявлено закономірну зміну газового складу кальциту-I: зменшення вмісту CH_4 і збільшення – CO_2 від південно-західних структурно-фаціальних зон Карпат до Передкарпатського прогину (Бориславсько-Покутська зона). Водночас зіставлення складу газів включень у кальциті-I з різновікових осадових комплексів Карпат (від нижньої крейди до олігоцену) засвідчило,

що у включеннях в кальциті з нижньокрейдового й олігоценового осадових комплексів максимальний вміст CH_4 сумірний з CO_2 , також є сліди важких вуглеводнів; зафіксовано явне розділення кальциту на дві групи залежно від віку вмісних порід [14, 29].

Кристали мармароських “діамантів” почали формуватися після кальциту-I на наступному етапі жильного мінералогенезу в час інтенсивної міграції вуглеводнів тріщинними зонами, що підтверджене домінуванням у складі включень у них, як з’ясовано вище, різних за фазовим складом вуглеводневих флюїдів. У первинних включеннях переважає метан (до 100 об. %) [2, 4, 20]. Лише в кварці з еоценових відкладів Кросненської зони різко збільшується вміст CO_2 (88,3 об. %).

Хроматографічний аналіз середнього вуглеводневого складу включень у мармароських “діамантах” Кросненської зони виявив вуглеводні від метану до октану включно [13], а аналіз газу, вилученого під час нагрівання від 20 до 300 °С, дав змогу визначити вміст таких трьох головних компонентів, як CH_4 , CO_2 і N_2 (табл. 6).

Таблиця 6

Склад газів у включеннях у мармароських “діамантах” Кросненської зони [15]

Номер взірця	Вік вмісних порід, місце відбирання взірця		Маса взірця, г	Вміст газу у включенні					
				10 ⁻⁶ г			відсотки		
				CH_4	CO_2	N_2	CH_4	CO_2	N_2
704	Олігоцен	с. Сойми	0,0265	1,43	0,13	–	91,7	8,3	–
708а		с. Міжгір’я	0,0942	2,15	0,29	–	88,1	11,9	–
708б			0,0195	0,13	0,26	–	33,3	66,7	–
722		р. Веча	0,0209	0,91	0,09	0,08	84,3	8,3	7,4
723			0,0198	0,10	0,13	0,03	38,5	50,0	11,5
724			0,1033	1,57	0,08	–	95,2	4,8	–
725			0,0265	1,43	0,13	–	86,3	13,7	–
796		с. Репинне	0,0730	0,09	0,12	–	42,9	57,1	–
799		Перевал Бескит	0,2950	4,92	1,44	0,07	76,4	22,4	1,2
Середнє значення							71,8	26,0	2,2

У кристалах кварцу типу мармароських “діамантів” внутрішні стінки включень нерідко покриває крихка бура плівка. Бурі плівки та подібні до них грудкуваті утворення на стінках вакуоль найчастіше наявні в материнських включеннях типу $L_1 + L_2 + G$ і $G + B + L_1$ з ореолами розтріскування. Утворення ореолів пояснюють підвищенням температури [37] чи раптовим зниженням внутрішнього тиску в процесі приєднання вільного об’єму до вакуолі, що приводить до проникнення у тріщину найбільш летких фаз і до часткового випадання з вуглеводневої фази у материнському включенні важких нафтових вуглеводнів [3, 21, 52]. Допускають і поєднання обох чинників [28]. Даними [43] обґрунтовано як утворення власне тріщинок, так і розпад первинних вуглеводнів з подальшою диференціацією внаслідок, найімовірніше, адіабатичних явищ [41] у сфері функціонування глибинного високотемпературного флюїду [31]. У підсумку в материнських включеннях залишаються високомолекулярні вуглеводні у вигляді твердих згустків, а в дочірніх – низькомолекулярні газові вуглеводневі сполуки.

Важливо, що склад вуглеводневих включень у кристалах мармароських “діамантів” змінюється під дією радіаційного випромінювання [5]. Наприклад, унаслідок гамма-опромінювання кристалів з району с. Нижні Ворота первісний метановий розчин вклю-

чення збагачується важчими, ніж метан, вуглеводнями і збіднюється метаном, розчинені у воді вуглеводні (феноли, метанол) разом з метановим розчином у включеннях синтезують рідкі (типу нафти) і тверді вуглеводні, а майже чиста вода відособлюється. У такому випадку за наявності природного фону гамма-опроміювання і впливу геологічного часу треба очікувати на зміну складу в напрямі генерування вищих вуглеводнів, як тих, що наявні у флюїдних включеннях, так і тих, що формують поклади вуглеводнів.

За даними [4, 12, 19, 21, 48], флюїдний тиск, за якого формувалися кристали кварцу в жилах, досягав 255–420 МПа за температури 220–230 °С.

Пов'язувати ці значення з умовним літостатичним чи гідростатичним тиском у нас немає підстав. Простий розрахунок засвідчує, що для врівноваження цих значень тиску стовпом породи густиною 2 800 кг/м³ потрібна глибина понад 10 м, стовпом води – понад 30 км. З огляду на глибину ерозійного зрізу Карпат формування вивчених гідротермальних жил не могло відбуватися на глибині понад 10 км від їхніх сучасних виходів на денну поверхню.

Особливості ізотопного складу вуглецю й кисню кальциту жильних утворень. Ізотопний склад вуглецю жильного кальциту [29] потрапляє в інтервал за $\delta^{13}\text{C}$ від –5,6 до +1,5 ‰ (зокрема, кальциту-I: від –4,8 до –2,5 ‰, кальциту-II: від –2,8 до +0,1 ‰), наближаючись до $\delta^{13}\text{C}$ вуглецю вмісних порід; кисню – $\delta^{18}\text{O}$: 19,4–27,7 ‰ (кальциту-I: $\delta^{18}\text{O}_{\text{сер}}$ – 19,9 ‰, кальциту-II: $\delta^{18}\text{O}_{\text{сер}}$ – 21,2 ‰), причому аналіз цих даних у координатах $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ дав змогу виділити низку полів згідно з належністю жильного кальциту до певних структурно-фаціальних зон Карпат чи віку вмісних порід.

Значення $\delta^{13}\text{C}$ вуглецю кальциту-I з парагенезису з мармароськими “діамантами” в жилах у різновікових породах різних структурно-фаціальних зон (від –0,4 до –4,9 [2] і від –2,5 до –4,8 ‰ [12]) близькі до карбонатів вапняків (від –0,7 до –2,9 ‰ [2]) і розсіяних карбонатів з різних за складом порід від крейди до міоцену і седиментогенних карбонатів скременілих вапняків [7, 23, 40]. Вуглець кальциту-II легший від вуглецю кальциту-I: $\delta^{13}\text{C}$ – від –7,1 до –14,1 ‰. Значення $\delta^{18}\text{O}$ в кальциті-I змінні в межах 15,3–20,8 ‰, у кальциті-II – 17,1–24,3, у карбонатах з вапняків юри і крейди – 21,0–27,0 ‰ [2]. Допускають, що кальцит-I є продуктом перевідкладення розсіяного карбонату вмісних порід, а кальцит-II – продуктом впливу мігрувальних вуглеводнів, оскільки внаслідок їхнього окиснення й, отже, припливу ізотопно легшого вуглецю CO_2 у розчин стає легшим і вуглець кальциту-II. Значення $\delta^{13}\text{C}$ вуглецю CH_4 із включень у кальциті-II дорівнює –17,7 ‰ [2].

Узагальнені дані з ізотопного складу вуглецю й кисню карбонатів та флюїдних компонентів включень у мармароських “діамантах” у зв'язку із з'ясуванням ізотопної природи речовини флюїдів у жилах серед різновікових осадових верств Складчастих Карпат наведено у табл. 7.

Дослідження ізотопного складу кисню кварцу типу мармароських “діамантів” дали змогу визначити [17] досить широкі варіації $\delta^{18}\text{O}$: 21,3–27,4 ‰ (табл. 8). Менші значення $\delta^{18}\text{O}$ кварцу з району с. Репинне Кросненської зони є ознакою дещо вищої температури його утворення.

Застосування визначеного гетерогенного стану флюїдного середовища мінералогенезу дало змогу за сингенними включеннями гомогенного захоплення визначити *PT*-параметри флюїду, який брав участь у кристалізації кварцу типу мармароських “діамантів” у жильних утвореннях Українських Карпат: температура – від 240–230 до 80–75 °С; тиск – від 420 до 60–40 МПа (див. рис. 3–5).

Таблиця 7

Ізотопний склад вуглецю й кисню карбонатів та флюїдних компонентів включень у них [2]

Номер взірця	Місце відбирання взірця, вік порід	Ізотопний склад карбонатів		Т _{ГОМ} ВКЛЮЧЕНЬ, °С	Обчислений ізотопний склад компонентів включень	
		δ ¹³ C, ‰ (PDB)	δ ¹⁸ O, ‰ (SMOW)		δ ¹³ CO ₂ , ‰ (PDB)	δ ¹⁸ H ₂ O, ‰ (SMOW)
Кальцит-I із жил серед різновікових піщано-глинистих порід						
722	с. Нижні Ворота, P ₂	-2,6	18,6			
723		-4,9	15,3			
15-1	с. Репінне, P ₂	-2,5	20,8	200	-2,8	11,2
Кальцит-II із жил серед різновікових піщано-глинистих порід						
723	с. Нижні Ворота, P ₂	-7,1	17,1			
22-1		-9,2	24,3	120	-6,2	9,3
29-1	с. Люта, P ₂	-10,3	22,7	150	-8,7	10,0
15-1	с. Репінне, P ₂ ³	-12,3		100	-8,3	
Тверді бітуми (антраксоліт) із гідротермальних жил						
723	с. Нижні Ворота, P ₂	-23,8				
724		-26,0				
Бітумоїди з порід олігоценового віку, за [22]						
	Кероген	-24,7				
		-26,6				
	Бітумоїд С	-25,0				
		-27,9				
	Бітумоїд А	-24,5				
		-28,0				

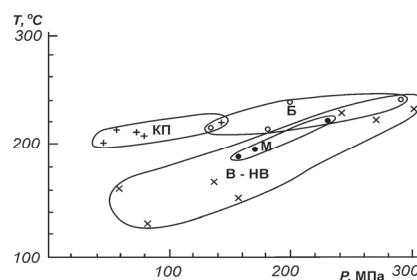
Примітки: У чисельнику – виміряне значення, у знаменнику – обчислене. Аналізи виконано на мас-спектрометрах МІ-1305 і МІ-1209, аналітики О. Яринич та І. Лазурко (Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів).

Таблиця 8

Ізотопний склад кисню кварцу типу мармароських “діамантів” із прожилків у верхньопалеогенових відкладах флішу Кросненської зони [17]

Номер взірця	Місце відбирання взірця	δ ¹⁸ O, ‰ (SMOW)
724	с. Яблуниця	27,4
725	с. Лази	27,1
784	р. Рипинка	21,3

Рис. 4. Поля термобаричних умов кристалізації гідротермального кварцу південно-західного схилу Українських Карпат [28]. Райони: Б – Беласовиця; М – Міжгір'я [28]; В-НВ – Воловець-Нижні Ворота [19]; КП – Кобилецька Поляна [21].



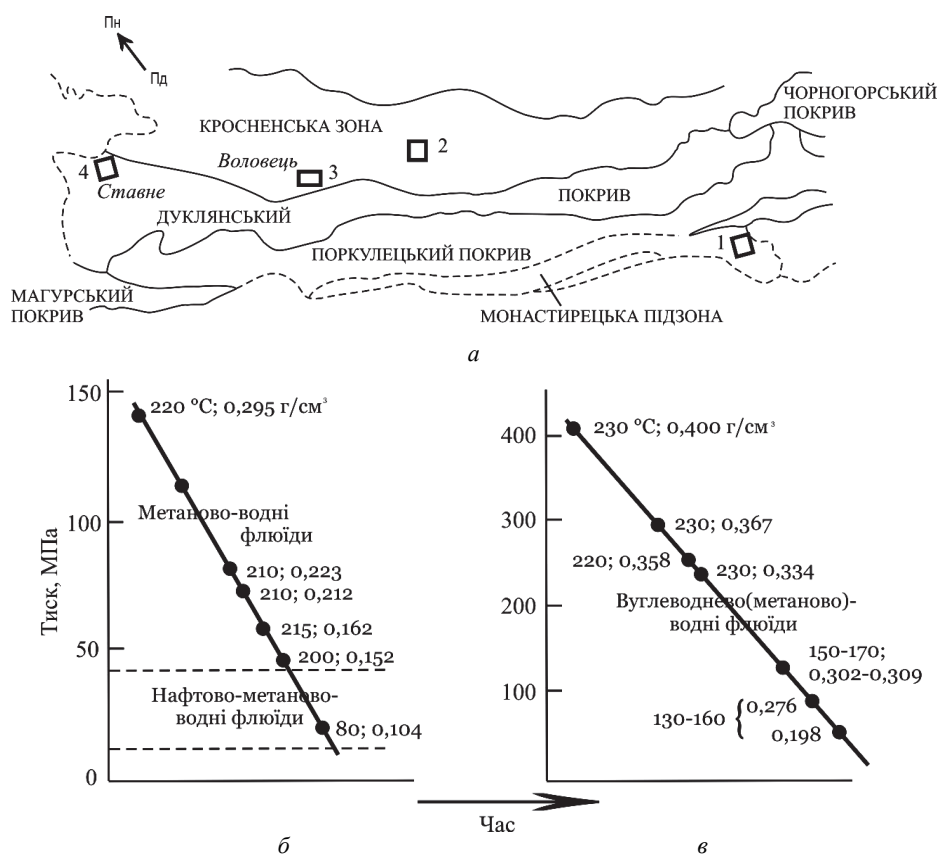


Рис. 5. Умови міграції вуглеводнів палеогідротерм південно-західного схилу Українських Карпат за флюїдними включеннями в мармароських “діамантах” [20]:

а – схема розташування об’єктів дослідження: 1 – Кобилецька Поляна, прожилки в осадових породах крейдового віку, 2 – Майдан (визначено легкі вуглеводні типу газоконденсатних, критична температура – 83–80 °С), 3 – Воловець–Нижні Ворота, прожилки в породах палеогенового флішу, 4 – Ставне (виявлено метаново-водні й нафтово-метаново-водні флюїди; вуглеводні мають склад середніх і легких нафт); *б* – діаграма для об’єкта 1; *в* – діаграма для об’єкта 3.

Загалом аналіз численних даних [2, 4, 12, 19–22, 28, 48] засвідчує, що під час формування парагенезисів мармароських “діамантів” у жильних утвореннях серед осадових порід Складчастих Карпат, у тім числі в межах Кросненської зони, ряд послідовної кристалізації парагенезисів мінералів такий: кальцит I + антраксоліт (ранній) → мармароські “діаманти” + антраксоліт (середній) → кальцит II + керит (пізній), причому кальцит-I кристалізувався разом з антраксолітом за температури 250–210 °С, мармароські “діаманти” – (240–230)–(80–75), кальцит-II – 160–110 °С.

Отже, за даними узагальнення й аналізу результатів вивчення флюїдних включень у мінералах зафіксовано значне поширення вуглеводневих сполук у складі мігрувальних флюїдів, вплив яких на післяседиментогенні зміни перспективно газонесних комплексів Кросненської зони Українських Карпат виявився у вигляді перетворень мінералів вмісних порід та новоутвореної прожилково-вкрапленої мінералізації.

Узагальнені матеріали з відтворення флюїдного режиму післяседиментогенного мінералогенезу Кросненської зони є підґрунтям для напрацювань у цьому напрямі, оскільки (незважаючи на низку мінералогічних, геохімічних, тектонічних досліджень, значні обсяги структурно-розшукового, розшуково-розвідувального та параметричного буріння, дослідження флюїдів мігрувальних процесів, що зафіксовані включеннями у жильній та прожилково-вкрапленій мінералізації) щодо нафтогазоносності виконано ще недостатньо, а в північно-західній частині зони включення флюїдів не вивчали взагалі.

Це є передумовою для продовження вже започаткованих нами [32, 34, 35] цілеспрямованих дослідницьких робіт, дані яких сприятимуть з'ясуванню фізико-хімічної природи і просторово-часової послідовності прояву вуглеводневмісних флюїдів у породних комплексах Кросненської структурно-фаціальній зони, перспективної на нафту й газ, насамперед, її північно-західній частині, на продовженні якої на території Польщі відкрито низку нафтових і газових родовищ.

З огляду на це, першочерговими завданнями дослідницьких робіт треба вважати:

1) дослідження легких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих порах у вмісних породах, насамперед у прожилково-вкрапленій мінералізації, за розрізами всіх наявних свердловин досліджуваної території з метою визначення складу мігрувальних вуглеводневих флюїдів;

2) вивчення особливостей післяседиментогенного мінералогенезу для відтворення процесів формування вторинної пористості (тріщинуватості, кавернозності);

3) реконструкцію умов утворення систем міграційних тріщин як наслідку тектонічного режиму формування палеоструктур регіону.

Такі дослідження стануть основою для відтворення впливу глибинних флюїдів на перебіг процесів генезису вуглеводнів, їхньої міграції та можливої локалізації в покладах, насамперед у відкладах олігоцену, де розвинені ущільнені породи-колектори, а також дадуть змогу визначити співвідношення діоксидвуглецево-водних і метаново(вуглеводне)-водних флюїдів як показника окисності–відновності мінералоутворювальних систем. Це сприятиме відтворенню шляхів міграції та еволюції флюїдів для побудови схеми і створення моделі післяседиментогенного мінералогенезу в породах української частини Кросненської зони.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Афанасьєва И. М. Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат / И. М. Афанасьєва. – Киев : Наук. думка, 1983. – 183 с.
2. Братусь М. Д. Умови мінералоутворення та ізотопна природа компонентів флюїдів в жилах серед осадочних порід Складчастих Карпат / М. Д. Братусь, С. Б. Ломов // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1996. – № 1–2 (94–95). – С. 85–96.
3. Братусь М. Д. Вуглеводневі сполуки гідротермальних утворень Карпат / М. Д. Братусь, В. В. Даниш, Й. М. Сворень // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1981. – № 7. – С. 3–6.
4. Братусь М. Д. Нові дані про параметри консервації вуглеводневих флюїдів у кварцах гідротермальних утворень Українських Карпат / М. Д. Братусь, С. Б. Ломов, М. О. Вітик // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1991. – № 1. – С. 102–105.
5. Возняк Д. К. Мікровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення / Д. К. Возняк. – К. : Наук. думка, 2007. – 280 с.

6. Возняк Д. К. Новый генетический тип кварца – скелетные кристаллы с включениями углеводов / Д. К. Возняк, Е. К. Лазаренко, В. И. Павлишин // Региональная и генетическая минералогия : [Респ. межвед. сб.]. – Киев : Наук. думка, 1978. – Вып. 2. – С. 15–26.
7. Габинет М. П. Постседиментационные образования флиша Украинских Карпат / М. П. Габинет. – Киев : Наук. думка, 1985. – 148 с.
8. Габинет М. П. До літології кросненських флішевих відкладів Українських Карпат / М. П. Габинет // Геологія і геохімія горючих копалин : [Респ. міжвід. зб.]. – К. : Наук. думка, 1972. – Вип. 31. – С. 15–23.
9. Геофлюїдодинамічні і геохімічні аспекти формування і перспектив нафтогазоносності Карпатського регіону / Б. Й. Масвський, О. Ю. Лукін, Р. М. Окрепкий, С. І. Гривнак // Нафтова і газова промисловість. – 1993. – № 2. – С. 6–8.
10. Гнилко О. Про зсувну зону в західній частині Українських Карпат / О. Гнилко // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2011. – № 3–4 (156–157). – С. 68–79.
11. Головченко Д. Мінеральний склад та поширення карбонатних утворень кросненської світи Українських Карпат / Д. Головченко, Т. Кшановська // Мінерал. зб. – 2004. – № 54, вип. 2. – С. 230–234.
12. Дудок И. В. Минералого-геохимические особенности жильных образований флишевых отложений Украинских Карпат (в связи с нефтегазоносностью) : Автореф. дис. на соискание уч. степени канд. геол.-мин. наук / Игорь Васильевич Дудок. – Львов, 1991. – 19 с.
13. Дудок И. В. Углеродный состав включений в “мармарошских диамантах” Украинских Карпат (Кросненская и Дуклянская зоны) / И. В. Дудок, С. Н. Шанина // Доп. НАН України. – 2000. – № 11. – С. 176–180.
14. Дудок І. В. Газовий склад включень у жильних мінералах з флішу Українських Карпат / І. В. Дудок // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1996. – № 3–4 (96–97). – С. 98–104.
15. Дудок І. В. Особливості вуглеводневого складу включень в “мармароських діамантах” Українських Карпат / І. В. Дудок // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2001. – № 2. – С. 51–62.
16. Дудок І. В. Морфогенетичні типи вуглеводневих включень у “мармароських діамантах” Східних Карпат / І. В. Дудок // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2011. – № 3–4 (156–157). – С. 96–111.
17. Дудок І. В. Геохімія ізотопів вуглецю і кисню у жильних утвореннях флішу Українських Карпат / І. В. Дудок, С. В. Вовнюк // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2000. – № 4. – С. 30–37.
18. История геологического развития Украинских Карпат / [О. С. Вялов, С. П. Гавура, В. В. Даньш и др.]. – Киев : Наук. думка, 1981. – 180 с.
19. Калюжний В. А. Флюїдні включення і середовище кристалізації кварцу (“мармароського діаманту”) з району Воловець–Нижні Ворота (Закарпаття) / В. А. Калюжний, С. Б. Ломов // Мінерал. зб. – 1991. – № 45, вип. 2. – С. 76–81.
20. Калюжний В. А. Перспективи прогнозування корисних копалин за типомофними ознаками флюїдних включень вуглеводнів та вуглець-діоксиду (Закарпатський прогин, Складчасті Карпати. Україна) / В. А. Калюжний, Б. Е. Сахно // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1998. – № 3 (104). – С. 133–147.

21. Калюжный В. А. Флюидные включения и среда кристаллизации кварца из Кобилецкой Поляны в Закарпатье (аспекты эволюции) / В. А. Калюжный, С. Б. Ломов // *Минерал. сб.* – 1990. – № 44, вып. 2. – С. 73–80.
22. Карпатська нафтогазоносна провінція / [В. В. Колодій, Г. Ю. Бойко, Л. Т. Бойчевська та ін.]. – Львів; К. : ТОВ “Український видавничий центр”, 2004. – 390 с.
23. Колтун Ю. В. Об условиях формирования олигоценовых отложений Карпат по данным изотопного состава углерода карбонатных минералов и органического вещества / Ю. В. Колтун, Г. П. Мамчур // *Минерал. сб.* – 1988. – № 42, вып. 1. – С. 54–61.
24. Копистянський Р. С. Значення тріщинуватості порід у формуванні нафтових родовищ Радянських Карпат / Р. С. Копистянський. – К. : Вид-во АН УРСР, 1959. – 76 с.
25. Краюшкін В. О. Акумуляція нафти та газу в Битківському родовищі / В. О. Краюшкін. – К. : Вид-во АН УРСР, 1961. – 92 с.
26. Крупський Ю. З. Геодинамічні умови формування і нафтогазоносність Карпатського та Волино-Подільського регіонів України / Ю. З. Крупський. – К. : УкрДГРІ, 2001. – 144 с.
27. Матковский О. И. О так называемых “мармарошских алмазах” / О. И. Матковский // *Материалы Комиссии минералогии и геохимии.* – Львов, 1961. – № 1. – С. 149–158.
28. Мачальський Д. В. До умов формування гідротермального кварцу з включеннями вуглеводнів (Кросненська зона Карпат) / Д. В. Мачальський // *Геологія і геохімія горючих копалин.* – 1995. – № 3–4 (92–93). – С. 116–119.
29. Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди / [О. І. Матковський, П. М. Білоніжка, Г. Ю. Бойко та ін.]. – Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. – 344 с.
30. Мінерали Українських Карпат. Силікати / [О. Матковський, В. Квасниця, І. Наумко та ін.]. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 520 с.
31. Наумко И. М. О важности глубинного высокотемпературного флюида в создании условий для формирования месторождений природных углеводородов в земной коре / И. М. Наумко, И. М. Сворень // *Новые идеи в науках о Земле : 6 Междунар. конф. : материалы.* – М., 2003. – Т. 1. – С. 249.
32. Наумко І. Поширеність і склад прожилково-вкрапленої мінералізації у теригенних відкладах північно-західної частини Кросненської зони (Українські Карпати) / І. Наумко, Г. Занкович, Я. Яремчук // *Мінерал. зб.* – 2013. – № 63, вип. 1. – С. 81–93.
33. Наумко І. М. Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів) : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра геол. наук / Ігор Михайлович Наумко. – Львів, 2006. – 52 с.
34. О составе летучих компонентов флюидов постседиментогенных процессов перспективно газоносных геологических разрезов зоны Кросно Украинских Карпат (по включениям в минералах) / Г. О. Занкович, И. М. Наумко, И. М. Куровец [и др.] // *15 Всерос. конф. по термобарогеохимии : тез. докл.–материалы.* – М. : ИГЕМ РАН, 2012. – С. 146–147.
35. Перспективи пошуків покладів вуглеводнів у відкладах олігоцену зони Кросно (Українські Карпати) / І. М. Куровець, Ю. З. Крупський, І. М. Наумко [та ін.] // *Геодинаміка.* – 2011. – № 2 (11). – С. 144–146. [Геофізичні технології прогнозування та моніторингу геологічного середовища : Міжнар. наук. конф., присвячена 20-річчю створення Карпатського відділення Ін-ту геофізики ім. С. І. Субботіна та 80-річчю

- від дня народження відомого українського геофізика, першого керівника КВ ІГФ, д-ра геол.-мін. наук, проф. Я. С. Сапужака : матеріали].
36. Післяседиментаційні перетворення крейдово-палеогенових відкладів Флішових Карпат / К. Деревська, І. Бубняк, А. Субботін [та ін.] // Мінерал. зб. – 2009. – № 59, вип. 1. – С. 95–104.
 37. Про включення нафти в “мармароських діамантах” / Д. К. Возняк, В. В. Грицик, В. М. Квасниця і Ю. А. Галабурда // Доп. НАН України. Сер. Б. – 1973. – № 12. – С. 1059–1062.
 38. Рипун М. Б. Про орієнтування, час утворення і зв'язок з нафтоносністю мінеральних прожилків у флішевих відкладах Карпат / М. Б. Рипун // Геологія і геохімія горючих копалин : [Респ. міжвід. зб.]. – К. : Наук. думка, 1971. – Вип. 23. – С. 71–78.
 39. Рипун М. Б. Про деякі автигенні мінералоутворення в нафтогазоносних відкладах Передкарпаття / М. Б. Рипун, Л. Г. Ткачук // Геол. журн. – 1958. – Т. 18, вип. 4. – С. 32–37.
 40. Рипун М. Б. Изотопный состав углерода прожилков и пород мезокайнозоя Карпатской и Крымской нефтегазоносных провинций / М. Б. Рипун, Т. П. Сиван, О. А. Ярынич // 11 Всесоюз. симпозиум по геохимии изотопов : тез. докл. – М., 1986. – С. 301–302.
 41. Сворень И. М. Роль адиабатических явлений в процессах накопления–концентрации и превращения углеводородсодержащих веществ в литосфере Земли / И. М. Сворень, И. М. Наумко // Новые идеи в науках о Земле : 6 Междунар. конф. : материалы. – М., 2003. – Т. 1. – С. 257.
 42. Сворень Й. М. Термобарометрія і геохімія газів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах нафтогазоносних областей і металогенічних провінцій – природний феномен літосфери Землі / Й. М. Сворень, І. М. Наумко // Доп. НАН України. – 2005. – № 2. – С. 109–113.
 43. Сворень Й. М. Термобарометрія і геохімія газів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах нафтогазоносних областей і металогенічних провінцій: глибинні флюїдопотоки / Й. М. Сворень, І. М. Наумко // Доп. НАН України. – 2007. – № 9. – С. 91–95.
 44. Участь вуглеводневих сполук у постседиментогенних перетвореннях осадових товщ за розрізом параметричної свердловини І-Гринява (Складчасті Карпати) / І. Зінчук, І. Наумко, Б. Сахно, Ю. Крупський // Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат : Міжнар. наук. конф. до 100-річчя від дня народження чл.-кор. НАН України Миколи Романовича Ладиженського та 55-річчя Ін-ту геології і геохімії горючих копалин НАН України : тези доп. – Львів : ПРОМАН–Прес–Експрес–Львів, 2006. – С. 85–87.
 45. Флюїдний режим мінералоутворення в літосфері (в зв'язку з прогнозуванням корисних копалин) / [М. Д. Братусь, М. М. Давиденко, І. М. Зінчук та ін.]. – К. : Наук. думка, 1994. – 192 с.
 46. Флюїдний режим формування жильних утворень у різновікових відкладах української частини Складчастих Карпат / О. Д. Матвієнко, І. М. Наумко, А. М. Бубняк [та ін.] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2004. – Вип. 18. – С. 239–246.
 47. Dudok I. V. Peculiarities of phase composition and the problems of systematization of hydrocarbon inclusions in “marmarosh diamonds” of the Ukrainian Carpathians /

- I. V. Dudok, V. A. Kalyuzhnyi, D. K. Voznyak // European Current Research On Fluid Inclusions ECROFI XIV : Abstracts. – Nancy, 1997. – P. 97–98.
48. Kalyuzhnyi V. A. The peculiarities of the evolution of hydrothermal fluids $H_2O+CH_4+C_nH_m$ as a medium of the rock–crystal (“Marmarosh diamonds”) crystallization from the Ukrainian Carpathians / V. A. Kalyuzhnyi // European Current Research On Fluid Inclusions ECROFI XII : Abstracts. – Warszawa, 1993. – P. 109–110.
49. Mullis J. Einschlusse in Quarzkristallen der Schweizer depen und ihre mineralogisch-geologische Bedeutung / J. Mullis // Bull. Soc. Frib. Sc. Nat. – 1983. – Vol. 72, N 1/2. – P. 5–19.
50. Roedder E. Fluid inclusions / E. Roedder // Reviews in Mineralogy. – Virginia : Mineralogical Society of America, 1984. – Vol. 12. – 644 p.
51. Towards forming conditions of veinlet mineralization in sedimentary oil- and gas-bearing layers of Carpathian region (obtained by data of fluid inclusions research) / I. M. Naumko, Z. I. Kovalyshyn, J. M. Svoren' [et al.] // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1999. – № 3 (108). – С. 83–91.
52. Vityk M. O. Natural and synthetic re-equilibration textures of fluid inclusions in quartz (Marmarosh Diamonds): Evidence for refilling under conditions of compressive loading / M. O. Vityk, R. J. Bondar and I. V. Dudok // Eur. J. Mineral. – 1995. – N 7. – P. 1071–1087.

Стаття: надійшла до редакції 12.07.2014

прийнята до друку 24.09.2014

HYDROCARBONS OF FLUID INCLUSIONS IN MINERALS OF OIL AND GAS BEARING COMPLEXES OF THE UKRAINIAN CARPATHIANS KROSNO ZONE (STATE AND PRIORITIES OF INVESTIGATIONS)

I. Naumko, H. Zankovych

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine,

3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine

E-mail: igggk@mail.lviv

The results of rocks and fluid inclusions mineralogical-geochemical features investigations in the Ukrainian Carpathians Krosno zone have been analyzed and summarized. Hydrocarbon compounds are much common as the part of the migrating fluids in the inclusions. Their influence on the oil- and gas-containing rocks post-sedimentary changes manifested in the transformation of the host rocks minerals and forming of vein-disseminated mineralization. It is concluded that it is important to research the vein-disseminated mineralization to recreate the conditions of deep mineral-fluid genesis, its influence on the synthesis and the genesis of hydrocarbons, their migration and localization in deposits under favourable conditions. The most important problems that are solved by the fluid inclusions in minerals researches are: the definition of temperature, pressure and fluid composition, their genesis, the restoration of migration routes and the construction of the scheme of fluids evolution to create a model of post-sedimentary minerogenesis involving

hydrocarbon substances. This will help to identify physical and chemical nature and the spatio-temporal sequence of hydrocarbon-containing fluids displays in the rocks of Folding Ukrainian Carpathians Krosno zone, which is promising for oil and gas. In particular this applies to its north-western part, on the extension of which in Poland number of oil and gas deposits have been discovered.

Key words: fluid inclusions, hydrocarbons, vein-disseminated mineralization, minerogenesis, Krosno zone, Ukrainian Carpathians.

УГЛЕВОДОРОДЫ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ ПОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КРОСНЕНСКОЙ ЗОНЫ УКРАИНСКИХ КАРПАТ (СОСТОЯНИЕ И ПРИОРИТЕТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ)

И. Наумко, Г. Занкович

*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины,
ул. Наукова, 3а, 79060 г. Львов, Украина
E-mail: igggk@mail.lviv.ua*

Проанализировано и обобщено результаты изучения минералого-геохимических особенностей пород и флюидных включений в минералах Кросненской зоны Украинских Карпат. Во включениях выявлено значительное распространение углеводородных соединений в составе мигрирующих флюидов. Их влияние на постседиментогенные изменения нефтегазоносных породных комплексов проявилось в преобразованиях минералов вмещающих пород и формировании прожилково-вкрапленной минерализации. Сделано вывод о важности исследований прожилково-вкрапленной минерализации для воссоздания условий глубинного минералофлюидогенеза, его влияния на синтез и генезис углеводородов, их миграцию и локализацию в залежах при благоприятных условиях. Наиболее важные задачи, которые решают с помощью изучения флюидных включений в минералах, таковы: определение температуры, давления и состава флюидов, их генезиса, воссоздание путей миграции и построение схемы эволюции флюидов, создание модели постседиментогенного минералогенеза при участии углеводородных веществ. Это будет способствовать выяснению физико-химической природы и пространственно-временной последовательности проявлений углеводородовмещающих флюидов в породах Кросненской зоны Украинских Карпат, которая перспективна на нефть и газ. В первую очередь это касается ее северо-западной части, на продолжении которой в Польше открыт ряд нефтяных и газовых месторождений.

Ключевые слова: флюидные включения, углеводороды, прожилково-вкрапленная минерализация, минералогенез, Кросненская зона, Украинские Карпаты.