

УДК 550.43: 549.88 (477.8)

До питання про можливість застосування деяких термобарогеохімічних методів для вирішення проблем пошукової геохімії (на прикладі дослідження жильних утворень з флішових відкладів Кросненської та Дуклянської структурно-тектонічних одиниць Українських Карпат)

Головченко Д. М.

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів

Наведено результати дослідження флюїдних включень з жильних мінералів. Викладено нові дані про газовий склад флюїдних включень з жильного кальциту. Розглянуто питання застосування геохімічних та термобарогеохімічних досліджень жильних утворень (а саме, кальциту та кварцу типу "мармароських діамантів") для вирішення проблем пошукової геохімії на прикладі дослідження жильних утворень флішу Кросненської та Дуклянської структурно-тектонічних одиниць Українських Карпат.

Морфологія тріщин і деякі особливості виповнюючої їх речовини. Формування скибово-насувної структури Українських Карпат обумовило утворення в осадово-теригенних комплексах великої кількості тріщинуватих зон. Найбільш розвинуті системи тріщин північно-східного (40–600) і північно-західного (300–320°) простягання. Вони відмічені у всіх літологічних різновидах порід незалежно від віку відкладів. Орієнтування цих систем тріщин співпадає з напрямком регіональних північно-західних повздовжніх і північно-східних поперечних розломів. У фліші Східних Карпат крейдяного і палеогенового віку зустрінуті також дві субмеридіальні (340–350° і 10–200) і одна субширотна (255–275°) системи тріщин, які найчіткіше прослідковуються у відкладах середнього і верхнього палеоцену. Багато дослідників відмічають, що тріщинні зони відіграють важливу роль у міграції нафтогазоносних флюїдів і формуванні промислових накопичень вуглеводнів [11, 12].

Тріщини у теригенних породах Українських Карпат виповнені, здебільшого, кальцитом у вигляді кристалічних індивідів різного габітусу, гранулярних агрегатів і полісинтетично здвійникованих агрегатів. У центральній частині карбонатних жил широко розвинуті кристали кварцу типу "мармароських діамантів".

Мінеральний склад жильних утворень. Кальцит розповсюджений в жилах усіх структурно-тектонічних зон Українських Карпат. Він формує зальбанди або виповнює всю жилу. Колір білий, молочно-білий, медово-жовтий. Має зазвичай ромбоєдричний і, рідше, скаленоєдричний габітуси.

Крупні зерна кальциту – полісинтетичні двійники, часто з перетинаючою ромбоєдричною решіткою і спайністю. "Мармароські діаманти" – прозорі безколірні, рідше димчасті, медово-жовті кристали кварцу з типовим скляним блиском. Основні габітусні форми – призма m 1010, додатній і від'ємний ($x\{1011\}$ і $z\{0111\}$) ромбоєдри, зрідка зустрінуті грані тригональної піраміди $s\{1121\}$ [3]. Серед другорядних мінералів кварц-кальцитових прожилків найбільш часто фіксуються доломіт, ангідрит, пірит. З рудних мінералів – барит, реальгар, антимоніт, аурипігмент, кіновар, метацинобарит, йодиста ртуть.

Термобарометрія та геохімія газів флюїдних включень з жильних кальцитів і кристалів кварцу типу "мармароських діамантів". Для проведення термобарогеохімічних досліджень у якості досліджуваного матеріалу використовували кристали кварцу типу "мармароських діамантів" та кальциту. Морфологія та розміщення флюїдних включень у кристалах описані за допомогою мікроскопу МПС-2. Термометричне вивчення включень виконано у мікротермокамері конструкції В. А. Калюжного [4], з використанням мікроскопу МБИ-8М. Газовий склад включень визначено з допомогою газового аналізу на мас-спектрометрі МХ-1304 (аналізи виконані у лабораторії ІТТК НАН України, аналітик О. О. Яринич).

Термометрія та інші дослідження включень проводились у мінералах, відібраних з прожилків у флішових комплексах пізньокрейдяного (Дуклянській покрив) та палеогенового (Кросненська зона) віку.

Включення у мінералах жил вивчено багатьма дослідниками [1, 2, 5, 7, 9, 10, 13, 15]. У даній статті

викладено результати наших досліджень, що суттєво не відрізняються від даних, одержаних попередниками.

Флюїдні вклучення у кристалах різняться між собою за розмірами, формою вакуолей і за фазовим складом законсервованої речовини. У досліджуваних мінералах зустрінуті два генетичні види вклучень: первинні і вторинні. Первинні – більш дрібні (0,1–2 мм), знаходяться у зонах росту основних граней. Форма вакуолей ізометрична, видовжена, часто має форму негативних кристалів кварцу з плоскими гранями та гострими ребрами. За складом – суттєво метанові, метанові з невеликою (до 5 %) кількістю води та суттєво водні (газово-рідкі).

Вторинні вклучення розташовані у вигляді ланцюжків і розміщені вздовж залікованих тріщин, розмір їх до 0,3–0,5 мм. Форма вакуолей різна. За фазовим співвідношенням вклучень виділені однофазні (тверді, рідкі та газові), двофазні (газово-рідкі) та багатофазні (газ+рідина+тверді бітуми). У рудинах вторинних вклучень у межах однієї залікованої тріщини сингенетичні суттєво водні і суттєво метанові вклучення зустрічаються значно частіше, ніж у рудинах первинних.

Найвні також вуглеводневі вклучення поділені на три групи – тверді, рідкі і газові. Перші представлені різними бітумами (вони також є і у вільному просторі прожилків між кварцом і кальцитом). Другі знаходяться у залікованих тріщинах, бувають одно- і двофазні. Треті – переважно первинні – найчастіше мають форму негативних кристалів кварцу, виповнені метаном з невеликою домішкою (до 1 %) важких вуглеводнів. Зустрінуто також вклучення перехідних типів: газ-рідкі вуглеводні-водний розчин, газ-рідкі вуглеводні-водний розчин-тверді бітуми, рідкі вуглеводні-твердий бітум.

Дуклянський покрив. Жильні утворення відбирали з пізньокрейдових відкладів у районах р. Уж і с. Ставне. Вклучення – первинні, мають форму негативних кристалів кварцу з плоскими гранями та гострими ребрами, розмір від 0,01–0,5 до 1 мм. Вклучення істотно газові до істотно рідких, часто з вуглеводнями і твердими бітумами. Гомогенізація відбувається у рідку і газову фази, що свідчить про скипання розчинів у момент захоплення мінералотвірного середовища. Температура гомогенізації до 70–90 °С.

Між двома крайніми типами – чисто водними та метановими – існує низка перехідних вклучень зі змінним співвідношенням фаз газу і рідин. Їх наявність, часто у межах однієї зони росту або одної залікованої тріщини, свідчить про гетерогенний стан флюїду у період росту кристалів.

Навколо крупних “вибухнувших” вклучень з вуглеводнями є дочірні газово-рідкі вклучення світло-

жовтого кольору. Цей ореол дочірніх вклучень утворився внаслідок часткової декриптації та наступного заліковування. При підвищенні температури до 110 °С пухирець газу зменшується вдвічі, потім за 115 °С вибухає. У “вибухнувших” вклученнях світло-жовтого кольору на стінках є виділення бітумів у вигляді плівок коричневого кольору.

У вклученнях з вуглеводнями іноді у твердій фазі відмічені частинки бітумів чорного кольору. За підвищення температури бітум залишається у твердій фазі і не реагує з газово-рідкою фазою. На гранях росту пірамід кварцу є газово-рідкі вуглеводневі вклучення різних відтінків жовтого (рідина) та коричневого (газ) кольорів. Форма цих вклучень округла чи веретеноподібна (подібна на спотворений негативний кристал кварцу).

Кросненська зона. Жильні утворення відібрано з еоценових відкладів у районах р. Чорна Тиса, р. Ріка, р. Ріпінка (с. Ріпінне, Пилипець), с. Воловець, Нижні Ворота, р. Уж (Ужоцький перевал) та ін. Вклучення у кварці Кросненської зони такі ж, як і у кварці Дуклянського покриву.

Вуглеводневі – газові, рідкі та тверді. Газові вклучення первинні, мають форму негативних кристалів кварцу з плоскими гранями та гострими ребрами, виповнені метаном. Рідкі вклучення – первинно-вторинні, форма вакуолей різна, колір різних фаз від світло-жовтого до коричневого. Тверді вклучення містять різні фази, знаходяться у периферійних частинах кристалу, також містять бітуми чорного кольору. Цей же бітум є і у вільному просторі між кристалами кварцу.

Зрідка стінки вклучень з переважаючими рідкими вуглеводнями вкриті твердою парафіноподібною речовиною жовто-бурого кольору.

Крім гомогенних є і гетерогенні вклучення. Газова фаза їх займає до 20 % об'єму вакуолі. Температура гомогенізації рідких вуглеводневих вклучень від 80 до 150–160 °С. Але більшість вклучень утворилась при температурі 120–140 °С.

Вклучення, у яких є тверді грудочки антраксоліту, гомогенізуються за максимальної температури жильного мінералотворення – 150–160 °С.

Кальцит, що виповнює прожилки у флішовій товщі, представлений трьома генераціями, які виділені завдяки різним співвідношенням з “мармароськими діамантами” та бітуминозною речовиною, а також за суцільними агрегатами або друзами. Першій генерації притаманні гранулярні агрегати, полісинтетичні двійники з дзеркалами ковзання та слідами відриву внаслідок тектонічного впливу. Для другої генерації

Таблиця.

Хімічний склад газу флюїдних включень у жильному кальциті з Кросненської та Дукалянської структурно-тектонічних одиниць Українських Карпат, об. %

№ проби	Місце відбору	Зона, покрив	Вік вмісних порід	CH ₄	N ₂	CO ₂	H ₂
2	р. Чорна Тиса	Кросненська	P ₁	60,0	28,0	8,0	4,0
4/1	Там же	Там же	те саме	38,1	38,1	19,0	4,8
16	с. Ольшани	" "	" "	68,0	12,0	20,0	—
17	с. Голятин	" "	" "	61	35,2	1,7	2,0
22	с. Новоселиця	" "	" "	58,1	37,2	4,7	—
24	Там же	" "	" "	50,0	28,6	21,4	—
25	" "	" "	" "	77,2	20,1	1,6	1,2
28	р. Ріпінка, с. Ріпінне	" "	" "	40,8	44,9	8,2	6,1
31	Там же	" "	" "	19,6	58,8	19,6	2,0
36	" "	" "	" "	28,5	57,1	11,4	2,7
42	р. Ріпінка, с. Пилипець	" "	" "	58,2	18,2	21,8	2,8
47	с. Нижні Ворота	" "	" "	66,3	30,4	2,8	0,5
54/1	Там же	" "	" "	69,5	28,0	1,9	0,6
54/2	" "	" "	" "	54,3	37,2	6,8	1,7
61/1	Ужоцький перевал	" "	K ₂	57,1	28,5	11,4	3,0
59/1	с. Ставне	Дукалянський	те саме	64,6	32,2	1,6	1,6
59/2	Там же	?	P ₁	78,2	18,2	9,6	—

Аналізи газового складу флюїдних включень з жильного кальциту виконані у лабораторії ПІТГК НАН України, аналітик Яримич О. О.

характерні темнозабарвлені кристали медово-жовтого кольору, помітно насичені бітумінозною речовиною. Проміжки між кальцитом цієї генерації заповнені бітумами чорного кольору. У бітумі наявні дуже дрібні кристалики "мармароських діамантів". На кристали кальциту цієї генерації наростали вже більші кристали "мармароських діамантів". Третя генерація, найбільш пізня, формувалась на завершальній стадії жильного мінералотворення. Цей кальцит має білий колір і займає центральну частину прожилків. На гранях кристалів є примазки бітумів чорного кольору зі смолистим блиском. Можливо, ці бітуми утворились через окислення мігруючих рідких вуглеводнів.

Газовий склад включень, %: для Кросненської зони – CH₄ – 19,6–69,5, N₂ – 12,0–58,8, CO₂ – 1,4–21,8, H₂ – 0,5–6,1; для Дукалянського покриву – CH₄ – 64,6–78,2, N₂ – 18,2–32,2, CO₂ – 1,6–9,6, H₂ – до 1,6, постійно відмічені сліди важких вуглеводнів (табл. 1). Отримані нами результати дещо відрізняються від даних попередніх дослідників [6].

На сьогодні основні промислові запаси нафти та газу зосереджені в олігоценових відкладах Карпат, особливо це характерно для порід кросненського типу, де наявні нафтопрояви і декілька невеликих родовищ на території Польщі [14]. Це дозволяє розглядати Кросненську зону як одну з найбільш перспективних з точки зору нафтогазоносності для складчастих Карпат [4].

Крім цього, за результатами досліджень можна припустити, що міграція вуглеводнів по тріщинах у цій зоні відбувалась від моменту розкриття тріщин і відбувається потепер – про це свідчать наявні у "мармароських діамантах" вуглеводневі флюїдні включення, газовий склад включень кальциту з великим вмістом метану та наявність продуктів окислення рідких вуглеводнів на гранях кристалів кальциту.

На продовженні Дукалянського покриву на захід на територію Польщі відкриті нафтові родовища Вентліна і Дверник. Це, а також наявність вуглеводневих включень та бітумів у жильних утвореннях та вмісних породах, може свідчити про можливу перспективність пошуку покладів вуглеводнів на території української частини Дукалянського покриву, наприклад у районі с. Ставне (що раніше було зауважено й іншими дослідниками [13, 15]).

Висновки. Вивчення тріщинних зон, а саме, геохімічне та термобарогеохімічне дослідження жильних утворень, що виповнюють тріщини, є дуже важливим, оскільки вирішення проблеми тріщинуватості порід у нафтовій геології, з одного боку, дасть змогу збільшити запаси і видобуток нафти та газу. З другого – відповідь на низку питань, пов'язаних з міграцією нафтогазових систем та формуванням покладів нафти та газу, що є викрай потрібним для вирішення завдань пошукової геохімії – наприклад, при розробці нових геохімічних по-

1. Братусь М. Д., Сворень И. М., Даныш В. В. Включения углеводородов в "мармарошских алмазах" Карпат как показатели миграции нефтяных флюидов // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по данным изучения флюидных включений в минералах). – Львов, 1975. – С. 60–62.
2. Возняк Д. К., Грицик В. В., Квасница В. Н., Галабурда Ю. А. Про включения нефти в "мармарошских алмазах" // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1973. – № 12. – С. 1059–1062.
3. Возняк Д. К., Квасница В. Н., Галабурда Ю. А. Типоморфные особенности "мармарошских алмазов" // Типоморфизм кварца Украины. – К.: Наук. думка, 1984. – С. 78–92.
4. Гавура С. П., Даныш В. В. К оценке перспектив нефтегазоносности Кросненской зоны Украинских Карпат // Проблемы геологии и геохимии горючих ископаемых запада Украинской ССР: Тез. докл. респ. конф. (Львов, 2 – 6 окт. 1989 г.) – Львов, 1989. – Т. I – С. 51–52.
5. Дудок И. В. Геохимические особенности формирования жильных образований в олигоценовых отложениях Скибовой зоны Украинских Карпат // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1990. – Вып. 74. – С. 66–71.
6. 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.
7. Зацха Б. В. Включения углеводородов в гидротермальном кварце Закарпатской металлогенической провинции // Углерод и его соединения в экзогенных процессах минералообразования (по данным изучения флюидных включений в минералах). – Львов, 1975. – С. 62–64.
8. Калюжний В. А. Основы учения о минералообразующих флюидах. – Киев: Наук. думка, 1982. – 240 с.
9. Калюжний В. А., Ломов С. Б. Флюїдні включення і середовище кристалізації кварцу ("мармарошського діаманту") з району Воловець – Нижні Ворота (Закарпаття) // Мін. зб. Львів. ун-ту. – 1992. – № 46, вип. 2. – С. 76–81.
10. Калюжний В. А., Сахно Б. Е. Перспективи прогнозування корисних копалин за типоморфними ознаками флюїдних включень вуглеводів та вуглець-діоксиду. (Закарпатський прогин. Складчасті Карпати. Україна.) // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1998. – № 3 (104). – С. 133–147.
11. Копистянський Р. С. Проблема тріщинуватості порід у нафтовій геології. – Київ: Наук. думка, 1966. – 160 с.
12. Петриченко О. И. О возможности применения термобарогеохимии в нефтяной геологии // Нефтеобразование на больших глубинах. – М., 1986. – 261 с.
13. Dudok I., Jarmolowicz-Szulc K. Hydrocarbon inclusions in vein quartz (the "Marmarosh diamonds") from the Krosno and Dukla zones of the Ukrainian Carpathians // Geological Quarterly. – 2000. – vol. 44 (4). – P. 415 – 423.
14. Karnkowski P. Zloza gazu ziemnego i ropy naftowej w Polsce. T. 2. Karpati i zapadlisko przedkarpackie. – Krakow, 1993. – 256 p.
15. Vityk M. O., Bodnar R. J., Dudok I. V. Fluid inclusions in "Marmarosh diamonds": evidence for tectonic history of the Foder Carpathian Mountains // Ukraine. Tectonophysics. – 1996. – vol. 255. – P. 163 – 174.

Приведены результаты исследования флюидных включений из жильных минералов. Изложены новые данные о газовом составе флюидных включений из жильного кальцита. Рассмотрены вопросы использования геохимических и термобарогеохимических исследований жильных образований (а именно, кальцита и кварца типа "мармарошских алмазов") для решения проблем поисковой геохимии на примере исследования жильных образований флиша Кросненской и Дуклянской структурно-тектонических единиц Украинских Карпат.

In paper results of study of fluid inclusions from vein minerals are given. The new data about a gaseous composition of fluid inclusions from veins calcite also are resulted. Questions of usage geochemical and termobarogeochemical studies of vein formations (namely, calcite and quartz of type marmarosh diamonds) for a solution of problems of search geochemistry on an example of study of vein formations of flysh Krosno and Dukla structural - tectonic unities of the Ukrainian Carpathian mountains are considered.

E-mail: iggk@ah.ipm.lviv.ua