

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ГЕОЛОГІЇ І ГЕОХІМІЇ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН**

На правах рукопису

Занкович Галина Онуфріївна

УДК 548.4:550.4:549:551.263.036:553.98 (477.8)

**ГЕОХІМІЯ ФЛЮЇДІВ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОЇ
МІНЕРАЛІЗАЦІЇ ПЕРСПЕКТИВНО НАФТОГАЗОНОСНИХ
КОМПЛЕКСІВ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ
КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ**

Спеціальність 04.00.02 – геохімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата геологічних наук

Науковий керівник:
доктор геологічних наук,
старший науковий співробітник
Наумко Ігор Михайлович

Львів – 2016

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. СТАН ПРОБЛЕМИ ВИВЧЕНОСТІ ФЛЮЇДНОГО РЕЖИМУ ПОСТСЕДИМЕНТОГЕННОГО МІНЕРАЛОГЕНЕЗУ ПОРОДНИХ КОМПЛЕКСІВ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ	12
1. 1. Висновки	27
РОЗДІЛ 2. ОСОБЛИВОСТІ ГЕОЛОГІЧНОЇ БУДОВИ ПІВНІЧНО- ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ І ПОШИРЕНІСТЬ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ	29
2. 1. Тектоніка і геологічна будова північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат	29
2. 2. Стратиграфія, літолого-петрографічний і мінеральний склад відкладів з т. зв. ущільненими колекторами	35
2. 3. Висновки	46
РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ МІНЕРАЛО- І ВУГЛЕВОДНЕГЕНЕЗУ У ЛІТОСФЕРІ ЗЕМЛІ ЗА УМОВ ГЛИБИННОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФЛЮЇДУ	49
3. 1 Аналіз та інтерпретація фізико-хімічних систем типу вода–вуглеводні, вода–нафта (за експериментальними даними)	49
3. 2 Аналіз експериментальних матеріалів з відтворення поведінки і фазових станів вуглеводне-водних флюїдів за високих температур і тисків	60
3. 3. Висновки	72
РОЗДІЛ 4. КРИСТАЛОГЕНЕТИЧНІ І МЕТОДИЧНІ ЗАСАДИ ВИВЧЕННЯ ВКЛЮЧЕНЬ ПАЛЕОФЛЮЇДІВ	74
4. 1. Кристалогенетичні аспекти	75
4. 2. Апробовані експериментально-аналітичні методи	77
4. 3. Висновки	86

РОЗДІЛ 5. ПОШИРЕНІСТЬ І ПАРАГЕНЕЗИ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОЇ КАЛЬЦИТОВОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ У ВІДКЛАДАХ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ..... 87

- 5. 1. Загальні відомості про прожилково-вкраплену мінералізацію у межах Кросненської зони Українських Карпат 87
- 5. 2. Кальцит – типоморфний мінерал прожилково-вкраплених утворень північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат 91
- 5. 3. Висновки 114

РОЗДІЛ 6 УМОВИ ФОРМУВАННЯ ТА ПОХОДЖЕННЯ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ У ВІДКЛАДАХ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ 116

- 6. 1. Флюїдні включення у мінералах прожилково-вкраплених утворень північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат .. 116
- 6. 2. Склад летких компонентів прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат... 123
- 6. 3. Ізотопний склад Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту та питання походження прожилково-вкрапленої мінералізації 130
- 6. 4. Висновки 144

РОЗДІЛ 7. ФЛЮЇДНИЙ РЕЖИМ ПРОЦЕСІВ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОГО МІНЕРАЛОГЕНЕЗУ ПОРОДНИХ КОМПЛЕКСІВ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ 146

- 7. 1. РТ-параметри мінералоутворювальних флюїдів періоду формування прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах Кросненської зони Українських Карпат (за включеннями у мінералах) 146
- 7. 2. Природа вторинних флюїдів і міграційні процеси в геологічних розрізах нафтогазоносних провінцій та їхнє відображення у породних комплексах Кросненської зони Українських Карпат 173
- 7. 3. Висновки 184

ВИСНОВКИ 187

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 190

ВСТУП

Актуальність теми. На сучасному етапі в умовах сповільнення темпів приросту запасів вуглеводнів в Україні зростає важливість цілеспрямованих досліджень Складчастих Карпат як перспективної нафтогазоносною області Карпатської нафтогазоносною провінції. До таких територій в її межах належить Кросненська зона [64; 45] – одна з перспективних зон нетрадиційних скупчень газу в ущільнених породах [133; 168; 76; 71]. Досі вона є недостатньо вивченою в контексті газоносності, незважаючи на значні обсяги структурно-пошукового, пошуково-розвідувального і параметричного буріння. Донедавна тут, крім Гринявського газоконденсатного родовища, промислових скупчень вуглеводнів не виявлено, лише у низці свердловин спостерігали інтенсивні прояви горючого газу, інколи з конденсатом. Однак, отримані останнім часом результати буріння і випробовування двох свердловин у межах Лютнянської структури підтвердили перспективи нафтогазоносності Кросненської зони, насамперед у межах її північно-західної частини, відкриттям Лютнянського газового родовища у низькопористих колекторах, вивчення яких потребує нових оригінальних методичних підходів.

До одного з найважливіших критеріїв перспективності геологічного розрізу в нафтогазоносних областях, за теоретичними і експериментальними дослідженнями, належить прожилково-вкраплена мінералізація. Насиченість її законсервованими у мінералах включеннями, збагаченими відновними компонентами, виявляє пряму кореляцію з масштабністю і тривалістю прояву флюїдів та у підсумку вважається вірогідним показником наявності покладів вуглеводнів. Саме вивчення фазового стану, агрегатного складу і *P-T*-умов захоплення капсульованих реліктів флюїдного середовища кристалізації мінералів методами термобарогеохімії–мінералофлюїдології дає змогу отримати цю важливу генетичну інформацію.

Прожилково-вкраплена мінералізація, як один з показників процесів флюїдопереносу речовини і механізмів заліковування мігрувальних тріщин [97],

значно поширена у теригенних відкладах досліджуваного району в зоні т. зв. ущільнених колекторів. Незважаючи на численність таких досліджень в інших структурно-фаціальних одиницях Складчастих Карпат, у північно-західній частині Кросненської зони її ще не вивчали. Отримані результати вивчення включень у мінералах прожилків і вкраплень як реліктів мігрувальних флюїдів складуть основу для з'ясування флюїдного режиму прожилково-вкрапленого мінералогенезу у перспективно нафтогазоносних верствах району. Це у комплексі з геологічними і геофізичними матеріалами сприятиме прогнозу геологічного розрізу та освоєнню зон нетрадиційних газових скупчень в ущільнених породах з метою забезпечення приросту запасів вуглеводнів, зокрема, в Західному нафтогазоносному регіоні, як передбачається Загальнодержавною програмою розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року [39].

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертацію підготовано у відділі геохімії глибинних флюїдів за час навчання в аспірантурі з відривом від виробництва в Інституті геології і геохімії горючих копалин (ІГГК) НАН України.

Автор є одним з виконавців досліджень і співавтором заключних звітів про НДР відділу геохімії глибинних флюїдів ІГГК НАН України у 2011–2016 рр. за держбюджетними темами: “Вуглеводні флюїдних включень у мінералах формацій областей альпійського тектогенезу України” (державний реєстраційний № 0107U000154) і “Леткі компоненти флюїдів гідротермально-метасоматичних і катагенетичних процесів мінералогенезу породно-рудних комплексів провінцій горючих копалин України” (державний реєстраційний № 0112U000047).

Дослідження за темою дисертаційної праці виконували у рамках наукового напрямку Відділення наук про Землю НАН України “Геохімія, термобарометрія флюїдів мінералоутворюючого середовища” (постанова Президії НАН України від 30.03.2011 № 117).

Мета і завдання дослідження.

Мета роботи – відтворити флюїдний режим процесів мінералогенезу періоду формування прожилково-вкрапленої мінералізації

нафтогазоперспективних теригенних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Складчастих Карпат – складової частини Карпатської нафтогазоносної провінції.

Основні завдання дослідження:

- встановлення особливостей поширення прожилково-вкрапленої мінералізації у теригенних верствах;
- вивчення мінерального складу жил, прожилків і вкраплень;
- відтворення P - T -параметрів і складу мінералоутворювальних флюїдів;
- з’ясування генетичних особливостей кальциту – типоморфного мінералу прожилково-вкраплених утворень;
- визначення джерел і походження кальцитоутворювальних флюїдів;
- ідентифікація шляхів міграції, побудова схем еволюції флюїдів і створення узагальненої моделі прожилково-вкрапленого мінералогенезу;
- відтворення флюїдного режиму мінералогенезу періоду формування прожилково-вкрапленої мінералізації у породних комплексах.

Об’єкт дослідження – прожилково-вкраплена мінералізація жильних, прожилкових і вкраплених утворень у різних типах відкладів мезозойсько-кайнозойського розрізу Турківської та Бітлянської підзон північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат.

Предмет дослідження – флюїдні включення у мінералах, мінеральні парагенезиси і типоморфні ознаки мінералів типових парагенезисів та ізотопний склад Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації.

Методи дослідження: 1) польові геологічні: опис штуфів і керну, відбір проб для аналітичних визначень; 2) мінералого-онтогенічні, зокрема діагностування мінералів за допомогою рентгено-фазового аналізу; 3) кристаломорфологічні; 4) геохімічні : встановлення хімічного складу кальциту методом валового хімічного аналізу та ізотопного складу Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту – мас-спектрометричним методом; 5) термобарогеохімічні–мінералофлюїдологічні : визначення температури гомогенізації включень флюїдів

у мінералах методом термометричного аналізу та складу летких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих пор порід та відносних газонасиченості і водонасиченості – методом мас-спектрометричного хімічного аналізу.

Основні наукові положення, що подаються до захисту.

1. Кальцит – типоморфний мінерал прожилково-вкрапленої мінералізації у перспективно нафтогазоносних відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат – сформувався у температурній області 200 °C, що відповідає умовам максимальної збереженості вуглеводневих сполук нафти і газу в осадовій верстві земної кори.

2. Значний вміст насичених вуглеводнів (метану, етану, пропану, бутану), високі відносна газонасиченість та сумарна вагова концентрація вуглеводнів у включеннях у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації, як реліктів висхідних відновних флюїдів, порівняно з фоновими значеннями – свідчення їхнього спільного надходження у складі глибинного високотемпературного флюїду в область формування вуглеводневих покладів.

3. Ізотопний склад Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації теригенних відкладів північно-західної частини Кросненської зони свідчить про глибинний характер мігрувальних флюїдів і перебіг процесів заліковування міграційних тріщин мінеральною речовиною внаслідок інтенсифікації вертикально-міграційних явищ.

4. Насиченість відкладів флішової формації північно-західної частини Кросненської зони вторинною прожилково-вкрапленою мінералізацією з капсульованими у її мінералах флюїдними включеннями, збагаченими відновними вуглеводневими компонентами, – сприятлива прогнозно-пошукова ознака перспективно нафтогазоносних земель у межах вивченої території.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Виявлено значне поширення прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат у межах Бітлянського і Турківського субпокровів, вивчено особливості розподілу

прожилків і вкраплень за латераллю в осадовій товщі, з'ясовано їхнє співвідношення із вмісними верствами, товщину і виповненість мінеральною речовиною.

2. Встановлено, що типоморфним мінералом прожилків і вкраплень є кальцит, до найвагоміших типоморфних ознак якого належать хімічні особливості та вміст елементів-домішок, температура утворення і склад (за флюїдними включеннями) та джерело (за ізотопним складом Карбону, Оксигену і Стронцію) флюїдів.

3. За даними детального вивчення флюїдних включень у кальциті прожилків і вкраплень показано відповідність вперше отриманих найпоширеніших температур гомогенізації (інтервал 170–225 °C) температурам прожилково-вкрапленого мінералогенезу в області 200 °C, що відповідає оптимальним умовам збереженості вуглеводневих сполук нафти і газу в осадовій верстві земної кори.

4. Вперше встановлено склад летких компонентів флюїдних включень у кальциті прожилків і вкраплень, який визначається наявністю лише вуглеводневих компонентів. Значний вміст вуглеводнів (метану та його перших гомологів (етан, пропан, бутан), високі відносна газонасиченість та сумарна вагова концентрація вуглеводнів у включеннях як реліктах висхідних відновних флюїдів порівняно з фоновими значеннями є свідченням спільного надходження вуглеводневих сполук у складі глибинного високотемпературного флюїду в область вірогідного формування покладів нафти і газу.

5. Вперше визначено ізотопний склад Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації теригенних комплексів північно-західної частини Кросненської зони, який вказує на глибинне підкорове джерело флюїдів при можливому формуванні покладів вуглеводнів у межах цієї структурно-фаціальної одиниці Складчастих Карпат.

6. У підсумку відтворено флюїдний режим прожилково-вкрапленого мінералогенезу і запропоновано схему міграції глибинних мінералоутворювальних флюїдів у відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат.

Практичне значення одержаних результатів.

З практичного боку ефективними є дані з термобарометрії і геохімії флюїдів прожилково-вкрапленої мінералізації у перспективно нафтогазоносних відкладах північно-західної частини Кросненської зони, які загострили проблему перспектив пошуків та відкриття промислових покладів вуглеводнів у межах цієї нафтогазоперспективної структурно-фаціальної одиниці. Це дало змогу доповнити термобарогеохімічними показниками (за флюїдними включеннями у мінералах) відомі критерії прогнозу і пошуків родовищ паливних копалин в нафтогазоносній області Складчастих Карпат.

Особистий внесок здобувача. Автором особисто відібрано представницький кам'яний матеріал у природних відслоненнях, каменоломні та в керні свердловин у теригенних комплексах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат, здійснено його систематизацію і кваліфікований опис (понад 100 зразків). Узагальнено і проаналізовано наявні опубліковані матеріали з мінералофлюїдологічного (термобарогеохімічного) вивчення відкладів усієї української частини зони Кросно та проведено цілеспрямовані мінералофлюїдологічні дослідження перспективних верств у її північно-західній частині (понад 50 полірованих плоскопаралельних пластинок і спайних виколів кальциту). Проінтерпретовано отримані дані хімічного аналізу кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації (21 повний силікатний аналіз). Вивчено кристаломорфологію кальциту і її порівняно з кристалогенезисом мінералу з інших структурно-фаціальних одиниць Складчастих Карпат. Для встановлення складу летких компонентів флюїдних включень у кальциті, їхньої відносної газо- і водонасиченості застосовано мас-спектрометричний хімічний аналіз (36 визначень), ізотопного складу Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту – мас-спектрометричний ізотопний метод (16 визначень по кожному елементу, всього 48 визначень). Формулювання висновків здійснено дисертантом особисто.

Апробація результатів дисертації. Основні матеріали дисертації доповідалися і обговорювалися на наступних Міжнародних і Всеукраїнських наукових конференціях : XV Всероссийская конференция по термобарогеохимии

(Москва, 2012); IX наукова конференція молодих вчених та спеціалістів Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України (Львів, 2013); 5th International Students Geological Conference (Budapest, Hungary, 2014); XVI Всероссийская конференция по термобарогеохимии (Иркутск, 2014); VIII наукові читання імені академіка Євгена Лазаренка “Мінералогія: сьогодення і майбуття (присвячено 150-річчю заснування кафедри мінералогії у Львівському університеті)” (Львів, 2014); Міжнародна наукова конференція “Фундаментальне значення і прикладна роль геологічної освіти і науки”, присвячена 70-річчю геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка (Львів, 2015); Наукова конференція з міжнародною участю “Геохронологія та рудоносність докембрію та фанерозою (до 110 річниці від дня народження академіка АН УРСР Семененка Миколи Пантелеймоновича)” (Київ, 2015); XXVII науковій сесії наукового товариства ім. Шевченка (Львів, 2016), II міжнародній науково-практичній конференції “Геотуризм: Практика і досвід” (Львів, 2016); Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Сучасні проблеми нафтогазової геології” (Київ, 2016).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 16 наукових праць, з них 4 статті у журналах, що входять до переліку фахових видань Міністерства освіти і науки України, 1 стаття – у зарубіжному фаховому виданні, та 11 тез доповідей у збірниках матеріалів міжнародних і державних наукових і науково-практичних конференцій.

Об’єм та структура роботи. Дисертація загальним обсягом 210 сторінок складається із вступу, семи розділів, висновку і списку використаних джерел з 172 найменувань, ілюстрована 70 рисунками та 21 таблицями.

Подяки. Автор щиро вдячний за допомогу, сприяння і консультації у процесі роботи над дисертацією науковому керівнику – завідувачу відділу геохімії глибинних флюїдів ІГГГК НАН України, доктору геологічних наук, старшому науковому співробітнику І. М. Наумку.

Дисертацію значно покращила співпраця з головним науковим співробітником, д. г.-м. н. Б. І. Пісоцьким (ІПНГ РАН, м. Москва) і старшим науковим співробітником, к. геол. н. О. М. Гнилком (ІГГГК НАН України).

Автор глибоко вдячний науковим співробітникам і висококваліфікованим спеціалістам за повне сприяння при виконанні польових робіт (В. М. Гишин, В. О. Дяків, Я. Д. Куземко), наданні кернавого матеріалу (І. М. Куровець), проведенні мікроскопічних досліджень та аналітичних визначень (Л. К. Білик, Б. Е. Сахно, Л. Ф. Телепко, Я. В. Яремчук (ІГГГК НАН України), О. Б. Висоцький, І. М. Котвіцька, В. С. Мороз, Л. І. Проскурко (ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ), О. П. Вовк (СНУ імені Лесі Українки, м. Луцьк).

Автор висловлює подяку всім працівникам відділу геохімії глибинних флюїдів ІГГГК НАН України за повсякчасну підтримку і розуміння.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПРОБЛЕМИ ВИВЧЕНОСТІ ФЛЮЇДНОГО РЕЖИМУ ПОСТСЕДИМЕНТОГЕННОГО МІНЕРАЛОГЕНЕЗУ ПОРОДНИХ КОМПЛЕКСІВ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

Кросненська зона – важливий структурний елемент Складчастих Карпат у межах України. Специфікою формування її геологічної структури було значне прогинання охопленої нею території у межиріччі Сяну й Ріки, чим вона відрізняється від свого продовження в Західних Карпатах у вигляді Сілезької зони (Польща). На схід від басейну Ріки вона знову ж таки зазнає підняття [64]. Щодо літофацій верхньої крейди, то вони представлені урдинською і лолинською світами у Східних Карпатах та істебнянською світою – у Західних. Між витоками Дністра, Сяну й Ужа і до околиць Міжгір'я зону виповнюють переважно олігоцен-нижньоміценові відклади: малопотужні менілітові верстви, верецька та кросненська світи.

І. М. Афанасьєва 1979 р. [3] встановила петрохімічні особливості флішової формації південного схилу Українських Карпат, а 1983 р. – провела літогенетичні, геохімічні та мінералогічні дослідження флішових формацій північного схилу Українських Карпат [2]. За мінеральним складом та температурно-структурними змінами порід флішу вона виділила початковий і глибинний катагенез та вважала, що перехід початкового катагенезу в глибинний відбувався на межі відкладів палеогену і крейди, і вже пісковики верхньої частини еоцену Кросненської зони в межах Голятинського антиклінального підняття зазнали глибинного катагенезу. Водночас, частково, виділила мінерали накладених процесів (епігенетичних), які заповнювали прожилки у породах. Наведено мінералогічний опис і деякі температури утворення жильних мінералів, а також вказано, що вторинне нагромадження бітумів у прожилках проходило в результаті дії розплавлених мас магматичних порід на присутні у породах органічні речовини [3; 2].

М. П. Габінет [14] вважав, що крейдово-палеогенові відклади Кросненської зони Українських Карпат утворилася на стадії раннього і середнього катагенезу. Він наводить результати визначення хімічного і мінерального складу аргілітів крейдового і палеогенового флішу Кросненської зони за свердловиною 2-Бориня, зокрема 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, ОР – 3,13, сума – 99,65; мінеральний склад (%): гідрослюда – 41,9, монтморилоніт, каолініт, хлорит – 24,2, кальцит – 8,75, кварц – 17,85, K_2O в глинистій фракції (перерахований на 100 %) – 4,43. Геотермічний градієнт становить 2,75 °С. За даними автора, породи свердловини 2-Бориня на глибині 5,14 км зазнали більших катагенетичних змін, ніж на такій самій глибині у Скибовій зоні. Тому там було знайдено лише природний газ, а не нафту. В Кросненській і Скибовій зонах рідкі вуглеводні генерували, крім крейдових, палеогенові відклади та, особливо, їхні бітумінозні товщі. Останні потрапили до головної фази нафтогазоутворення не раніше, ніж в пізньому міоцені. Вважається, що у них на глибинах 2,5–7,5 км при температурі 60–175 °С продукувалися і зараз продукуються рідкі вуглеводні [14].

Усі структурно-фаціальні одиниці Складчастих Карпат є результатом формування великих насувних структур під впливом дрейфу Панонської плити у напрямі Східноєвропейської платформи [49]. Внаслідок цього відбувалося скальпування крейдово-палеогенових відкладів та їхнє пересування на північний схід [79] з утворенням численних тріщин і формуванням при їхньому заліковуванні жильної та прожилково-вкрапленої мінералізації. Як продукт гідротермально-метасоматичних змін, жильна і прожилково-вкраплена мінералізація може свідчити про вплив глибинних процесів на синтез, генезис, міграцію вуглеводнів та їхню локалізації у покладах [101].

Жильна, прожилкова і прожилково-вкраплена мінералізація значно поширена серед осадових товщ Карпатської нафтогазоносною провінції (Передкарпатська нафтогазоносна область, нафтогазоносна область Складчастих Карпат, Закарпатська газоносна область) у межах України [98; 99].

Жильні утворення Складчастих Карпат України вперше, за даними [85; 84] були описані С. А. Зіпсером (Zipser, 1817 р.). В праці головну увагу приділяли опису “мармароських діамантів”, а також кальциту.

Вивчення і порівняння мінерального складу, потужності і простягання прожилків епігенного походження, з’ясування впливу геологічних чинників на їхній розподіл, орієнтування і склад, виявлення зв’язку з вмісними породами і нафтогазоносністю у межах Карпатської нафтогазоносної провінції, що цілеспрямовано розпочалося з праць [117; 70], продовжилося у [118; 14] (табл. 1. 1).

Надалі прожилково-вкраплену мінералізацію вивчали багато дослідників й отримані результати узагальнено у численних опублікованих працях [98; 99], зокрема монографіях [144; 84; 64; 101; 85; 86 та ін.].

За складом переважають кальцитові прожилки, помітно збагачені у Передкарпатті і Карпатах нафтовими бітумами (у відслоненнях) та нафтою (в нафтових родовищах). Незалежно від віку порід, в яких вони зустрічаються (від крейдових до палеогенових), час утворення прожилків тектонічного походження визначається як після палеогеновий [118]. Це зіставимо з міграцією нафти карпатських родовищ, яка заповнювала пастки у проміжкові часу між середнім і пізнім пліоценом [74].

Таблиця 1. 1

Порівняння мінералогічного складу прожилків з тріщин різного генезису [118]

Мінеральний склад прожилків	Борислав							Долина						Платформа			Карпати		Генезис тріщин з прожилками	В чому вивчались прожилки
	Стрийська	Ямненська	Вітвицька	Попельська	Менілітова	Полянська	Воротищенська	Ямненська	Еоцен	Шешорський горизонт	Менілітова	Полянська	Воротищенська	Девон	Юра	Верхня крейда	р.Білий Черемош	р.Чорний Черемош		
																	Нижньо- крейдові відклади Шипотської світи			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Кальцит	+++	+	+	+	+	+++	++	++	+	+	+	+++	++	+	+	+	++	++	Тектонічні	Відслонення, керн, шліф
Кальцит з баритом	+	+	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	Тектонічні	Керн, шліф
Кальцит з доломітом	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	Тектонічні, діагенетичні	Керн, шліф
Кальцит з галітом	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	Діагенетичні	—
Кальцит з ангідритом	-	-	-	-	+(?)	+	+	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	Тектонічні, діагенетичні	—
Кальцит з кварцом ідіоморфним	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	++	++	Тектонічні	—
Барит	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	—	—
Барит з доломітом	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	Неясний, тектонічний	—
Ангідрит-гіпс	-	-	-			+	+	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	Діагенетичні	—
Галіт	-	-	-			-	+	-	-	-	-	-	+	-	+(?)	-	-	-	—	—
Халцедон	-	-	+		+	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	+	-	-	Діагенетичні, тектонічні	Відслонення, керн, шліф
Кварц жильний	-	-	+(?)		+	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	Тектонічні	Відслонення, керн, шліф
Халцедон і кальцит	-	-	+		+	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	Діагенетичні	Керн, шліф

Продовж. табл. 1. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Халцедон і пірит	-	-	-		+	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	Діагенетичні (?)	Керн, шліф
Пірит	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	Діагенетичні (?)	—
Пірит, кальцит і доломіт	-	-	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	Нафтовий епігенез, тектонічні	—
Бітум (нафта)	-	-	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	Тектонічні	—
Бітум, кальцит, доломіт	-	-			+	+	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	Нафтовий епігенез, тектонічні	—
Бітум з кальцитом	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-	++	++	Тектонічні	Відслонення, зразки
Бітум і пірит	-	-	-		+	+	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	Неясно	Шліф
Бітум з баритом	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	Тектонічні	Керн, шліф
Кальцит з Мп-сполуками	-	-	-			-	-	-	-	-	-	-	-	++	+	++	+	+	Вивітрювання, тектонічні	Відслонення, зразки, шліф
Кальцит з піритом	-	-	-		+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	Тектонічні	Відслонення, зразки, шліф

Примітки:

1. ++ – частота знаходження;

2. + – рідке;

3. ++ – часте;

4. +++ – дуже часте.

М. Б. Рипун [118], дослідивши нафтогазоносні породні комплекси Складчастих Карпат України, встановила значне поширення прожилково-вкрапленої мінералізації, представленої, головню, кальцитом з кварцом, баритом, доломітом, галітом, ангідритом, гіпсом, халцедоном, піритом, Mn-сполуками та іншими мінералами, і виявила дві системи тріщин, які взаємно перетинаються. Перша система прожилків з кальцитом має північно-західне простягання (до 45 °), рідше субширотне (до 70 °), друга – північно-східне і рідше субмеридіальне орієнтування, меншу потужність (табл. 1.2). Прожилки постійно збагачені бітумами, на контакті з породою нерідко трапляється пірит. За даними проведених досліджень мінеральний склад обидвох видів прожилків зумовлений дією гідрокарбонатних кальцій-магнієвих вод, до яких періодично доєднувалися нафтові флюїди і поверхневі води, збагачені кисневими сполуками Mn і Fe. На думку автора, вік утворення прожилків тектонічного походження – післяпалеогеновий, так само як і вік більшості нафтових родовищ Карпат [118].

Таблиця 1.2

Орієнтування прожилків кальциту з тектонічних тріщин [118]

Місце знаходження	Вік порід	Потужність прожилків, мм	Простягання тріщин		Породи з прожилком
			ПЗ	ПС	
1	2	3	4	5	6
с. Тербовля, каменоломня	D ₂	3–10	20	310	Пісковики, аргіліти
с. Застіночне, каменоломня	D ₂	50–100 (до 250)	25	310	Пісковики, алевроліти
с. Незвисько, каменоломня	Cr	10–20	55	325	Вапняки
р. Дністер	I ₃	20	35	355	Вапняк, доломіт
р. Дністер	I ₃	відкрита тріщина*	65	325	Вапняк
р. Золота Липа	Cr ₂	7	20	335	Вапняк, пісковик
с. Буковинці, каменоломня	Cr ₂	2–10	45	335	Вапняк, пісковик
с. Нижнів	I ₃	1–5	40-60	340	Вапняк, доломіт
с. Олішівка, каменоломня	Cr ₂	1–2	60-70	345	Вапняки
р. Дністер	D ₂₋₃	1–2	25	315	Пісковики
р. Лінинка	Cr ₂	5–15	20	300	Пісковик
р. Дністер (Спас)	Pg	5	60	300	Пісковик, алевроліт
р. Дністер (Спас)	Pg	5–8	20	340	Пісковики, алевроліти

Продовж. табл. 1. 2

1	2	3	4	5	6
р. Топільниця	Pg	5	22	300	Пісковик, алевроліт
Потік Солоний	Cr ₁	5–20	70	340	Алевроліти, пісковики, не карбонатні
Потік Солоний	Cr ₁	5–20	55	350	Пісковики, аргіліти, алевроліти, слабо карбонатні
Потік Облазний	Cr–Pg	10–15–20	–	355	Пісковики, алевроліти, аргіліти
с. Пасічна, каменеломня	Pg	1–5	15	300	Пісковики, алевроліти
с. Пасічна, лівий берег	Pg	3–5	20	300	Пісковики, алевроліти, аргіліти
р. Бистриця Надвірнянська	Pg	3–5			
с. Пасічна	Pg	5–10	50	300	Пісковики
р. Бистриця Надвірнянська	Pg	3–10	–	310	Пісковики
с. Пасічна	Pg	10–20	50	330	Пісковики, вапняки
р. Ілемка	Pg	5–10	40	310	Пісковики, алевроліти, аргіліти
р. Ілемка	Pg	5–10	45	320	Скременілі мергелі
р. Білий Черемош	Cr ₁	1–3	15	300	Пісковики, алевроліти
р. Білий Черемош	Cr ₁	2–16	45	330	Алевроліти, пісковики
р. Чорний Черемош (6 замірів)	Cr ₁	3–20	25–40	300	Аргіліти, алевроліти, пісковики
р. Білий Черемош	Cr ₁	3	45	330	Пісковики, алевроліти
р. Білий Черемош (потік)	Cr ₁	3	50	290	Алевроліти, аргіліти
м. Верховина	Pg	10	30	273	Алевроліти, пісковики
р. Дністер, Тершів	Cr ₁	Відкриті	50–70	310–345	Пісковики, алевроліти
потік Уклін	Cr ₁ (?)	3–5	55	350	Алевроліти
р. Білий Черемош	Cr ₁	3	50	280	Аргіліти, алевропеліти
Там же	Cr ₁	5	–	350	Аргіліти, алевроліти

Примітка. * – по стінках відкритих тріщин кірки Mn-сполук.

За вперше отриманими даними [167], у керні свердловин, в яких отримано припливи нафти і газу в Передкарпатському і Закарпатському прогинах, прожилки катагенного походження виповнюють тріщини відриву або сколювання, відкладаються на стінках каверн, жеод, заповнюють у вигляді примазок і стяжін простір між зернами породоутворювальних мінералів. За складом вони переважно мономінеральні кальцитові, постійно збагачені бітумами, залягають серед аргілітів, рідше вапняків. Поодинокими є гіпс-ангідритові прожилки.

За спостереженнями Д. М. Головченко [27; 26; 25], тектонічні тріщини у всіх осадових породах Кросненської зони утворюють паралельні і субпаралельні системи. На першу генерацію тріщин можливе накладення пізніших тріщин. Тріщини, головню, виповнені кальцитом у вигляді: кристалічних індивідів різного габітусу, гранулярних агрегатів, полісинтетично здвійникованих агрегатів. У центральній частині карбонатних жил розвинені кристали кварцу типу “мармароських діамантів”. Прожилки різноорієнтовані, потужністю від 0,05 до 10 мм. Кальцит, що виповнює прожилки, представлений трьома генераціями. Для кальциту першої генерації характерна масивна текстура, молочно-білий колір і дзеркала ковзання. Кальцит другої генерації зазвичай має ромбоєдричний габітус, сірий або смоляно-чорний колір. Кристали кальциту третьої генерації темнозабарвлені, сірувато-білого кольору. Для деяких кристалів кальциту характерна зональність від сірого до чорного кольорів, вони нарастають на кристалах кварцу [27; 26; 25].

Ці дані підтверджуються результатами досліджень [145], якими встановлено, що прожилково-вкраплена мінералізація в регіоні представлена кварцом, кальцитом і органічними сполуками з домішками бариту, доломіту, піриту, галіту, гіпсу, халцедону, хлориту, часто містить у різній кількості глинистий матеріал, уламки зерен кварцу, слюди.

На сучасному етапі стверджують [107], що відклади Кросненської зони майже повністю представлені олігоценним флішем. Фліш кросненської світи поділяють на окремі потужні (до 2–3 км) пачки піщавого й алевролітового складу, серед яких трапляються промерстки вапняків (2–3 см) або сидеритів (до 30 см). Прожилково-жильна мінералізація має кварцовий, кальцитовий, кальцит-кварцовий склад, часто присутні тверді чорні бітуми. Прожилки виявлені в підзоні початкового метабенезу в межах Дуклянського і Кросненського покривів і мають кальцитовий склад. Виділено два різновиди кальциту: перший – метабенетичний кальцит, головню крупнокристалічний, ромбоєдричного габітусу, інколи чорні тверді бітуми забарвлюють його кристали в темно- або медово-жовтий колір; другий – білий кристалічний кальцит з гідрооксидами заліза, інколи

містить включення кольорового бітуму. З кальцитом першого різновиду тісно асоціюють “мармароські діаманти”. Дослідники вважають, що друга велика смуга порід пізнього метагенезу збігається з Турківською і Бітлянською підзонами Кросненської зони. Вона містить ділянки порід на ступені раннього метагенезу. Сильне тектонічне порушення порід цієї зони, особливо Бітлянської підзони, наявність олістолітів і літокластів, а також глибинного тектонічного Ужоцького лінеамента свідчить не лише про нагрівання порід крейди-палеогену внаслідок стиску, складкоутворення та інверсії в межах Центральнокарпатського синклінорію, а й про можливий вплив флюїдно-теплогового потоку, пов’язаного з означеним глибинним розломом [107].

Детальне вивчення кристалів кварцу типу “мармароських діамантів”, які постійно трапляються в складі кальцитових жил і прожилків, що найчастіше пронизують пісковикові товщі, рідше інші породи флішу, нерідко покривають стінки тріщин цих порід, знаходяться в зонах тектонічних порушень серед перем’ятих розсипчастих піщано-глинистих порід, розпочалося з перших повідомлень (С. А. Zipser, 1817; J. Tokarski, 1905) і продовжилося [4; 80; 83].

Найчастіше “мармароські діаманти” знаходять у вигляді ізольованих кристалів, рідше їхніх зростків і скупчень. Вони звичайно “сидять” на вершинах ромбоедричних і скаленоедричних кристалів кальциту, часто разом з кальцитом входять до складу друз цього мінералу або ж у вигляді включень містяться в самому кальциті. Їхні розміри переважно невеликі і коливаються від 0,5 до 10,0 мм за головною кристалографічною віссю. Рідкісні індивіди розміром 1–1,5 см і більше. Виділяють три типи кристалів “мармароських діамантів” [80]: 1) добре огранені дрібні за розміром, водяно-прозорі, сильно блискучі без внутрішніх дефектів; 2) добре сформовані тріщинуваті як великі так і дрібні кристали з численними включеннями і вrostками; 3) обломані, погано сформовані мутні крупні кристали зі зглаженими ребрами. Гоніометричними дослідженнями установлені такі прості форми: гексагональні призми $\{10\bar{1}0\}$, ромбоедри $\{10\bar{1}1\}$ і $\{01\bar{1}1\}$ і дуже слабо розвинена тригональна дипіраміда $\{11\bar{2}1\}$. Відносно нерівномірний розвиток призми і ромбоедрів визначає

своєрідність габітусу кристалів, серед них яких виділяють три типи: 1) призматичний з переважним розвитком граней призми; 2) ромбоєдричний з переважним розвитком граней ромбоєдрів (позитивного, негативного); 3) псевдокубічний з різко переважним розвитком граней позитивного ромбоєдра і за відсутності або майже повної відсутності граней призми. Останній тип розвинутий порівняно рідко і має невеликі розміри ($< 1\text{--}1,5$ мм). Між виділеними габітусними типами кристалів спостерігаються проміжні. В більшості кристалів переважають грані позитивного ромбоєдра, на деяких розвинуті грані обидвох ромбоєдрів. Досить відрізняються між собою кристали “мармароських діамантів” Підполоззя, Чивчин і долини р. Стрий.

За узагальненнями [64; 11] кварц “мармароського типу” містить значну кількість первинних і вторинних включень мінералоутворювального середовища. Здебільшого групи первинних включень форми негативних кристалів, рідше неправильної невеликих розмірів знаходяться в одній площині, паралельній грані ромбоєдра або призми; інколи вони оточують каверни або великі сплюснені включення.

Первинні включення більших розмірів – це великі (2–6 мм) порожнини переважно неправильної і більш-менш сплюсненої форми у пірамідах росту основних ромбоєдрів, рідше призм *m*. На їхню первинність, пов’язану з скелетним ростом кристалів, вперше вказав В. А. Калюжний. Також до первинних віднесено включення, що утворилися при заростанні вхідних кутів великих, складних за формою каверн, які виникли внаслідок скелетного росту і з’єднуються з поверхнею кристалів [12].

Вторинні включення форми негативних кристалів або неправильної – приурочені до залікованих тріщин.

Більшість виявлених вуглеводневих включень містять або істотно метанові флюїди, або рідкі нафтоподібні рідини; рідше у групах включень проміжного складу трапляються розчини критичної густини. Включення метану форми від’ємних кристалів є найранішими реліктами середовища гідротермального мінералогенезу.

Вперше флюїдні включення у “мармароських діамантах” у жильних утвореннях з флішових порід крейди (верхів’я Чорного і Білого Черемошів) і палеогену (с. Підполоззя) Закарпаття дослідив О. І. Матковський [80]. Серед них було виділено однофазові (L) і двофазові (L+G) включення, які гомогенізуються при температурі 155–180 °C, що дало підставу пов’язати утворення “мармароських діамантів” з гідротермальними розчинами.

Включення нафти у “мармароських діамантах” вперше виявили [114]. За їхніми даними встановлено, що склад багатоконпонентного нафтовмісного флюїду змінювався так: спочатку мігрували газоконденсатні нафти (за включеннями типу L_2 , у яких встановлено насичені вуглеводні від метану до бутану з перевагою метану), що не містять за нормальних умов рідкої нафтоподібної речовини (за включеннями типу L_1), потім кількість нафтоподібної складової L_1 в гомогенному (рідкому або газовому) флюїді збільшилася (за включеннями типу L_1+G або L_1+L_2), а на завершальному етапі мігрувала лише гетерогенна суміш водного розчину і нафтоподібної рідини L_1 . Тиск нафтового флюїду на початку процесу складав близько 100 МПа, а надалі спадав до 28–30 МПа; температура – понижувалася від 200–205 °C (розтріскування вторинних включень) через 170 °C (мінімально виміряна температура гомогенізації первинних газово-рідких включень) і аж до 75–85 °C (температура гомогенізації включень типу L_1+G , L_1+L_2).

Подальші дослідження флюїдних включень у “мармароських діамантах”, аналіз та інтерпретацію отриманих даних проводили М. Д. Братусь, М. О. Вітик, Д. К. Возняк, Ю. А. Галабурда, В. В. Грицик, О. В. Діденко, І. В. Дудок, Б. В. Заціха, В. А. Калюжний, В. М. Квасниця, Є. К. Лазаренко, С. Б. Ломов, Д. В. Мачальський, В. І. Павлишин, Б. Е. Сахно, Й. М. Сворень та ін.

На підставі вивчення “мармароських діамантів”, відібраних із верхньокрейдових і олігоценових відкладів Кросненської зони і Дуклянського покриву, встановлено [5], що включення вуглеводнів представлені такими типами: однофазові газові (G), знаходилися під тиском 4–5 МПа при кімнатних умовах; двофазові газово-рідкі ($L+G$ або L_1+G , де L – водний розчин, L_1 –

світлобура рідина типу нафти); рідкі (L_1+L_2 , де L_1 і L_2 – дві світлобурі рідини, розділені чіткою видимою фазовою межею). У всіх типах включень присутній смолистий бітум до 1,0–1,5 %. За даними мас-спектрометричного хімічного аналізу склад включень типу G – метановий (CH_4 – 97,5–100 об. %, N_2 до 2,5 об. %), у включеннях типу L_1+L_2 , крім метану, виявлено його вищі гомологи та інші компоненти (об. %): метан – 62,21, етан – 6,71, пропан – 6,06, бутан – 3,97, пентан – 1,32, діоксид вуглецю – 1,04, азот – 5,37, вода – 13,32.

У підсумку вивчення температур фазових переходів складу та інших параметрів вважають, що газові включення у “мармароських діамантах” Карпат за складом представлені газоконденсатом, а включення іншого складу генетично пов’язані з газоконденсатами і відображають розмаїття утворення та складність термобаричних умов перетворення нафтових флюїдів у процесі міграції [5].

Дослідженнями мінерало-геохімічних особливостей жильних утворень флішових відкладів Українських Карпат було встановлено [33], що найпоширеніший мінерал жил у всіх структурно-тектонічних одиницях Українських Карпат – кальцит. Іншим провідним жильним мінералом є кварц типу “мармароських діамантів”. Кальцит утворює зальбанди або виповнює усю жилу. В межах Скибового покриву і Кросненської зони в породах олігоценного віку жильний кальцит-I інколи покритий плівкою твердих бітумів. Методом спектрального аналізу кальциту із різних зон Українських Карпат визначено ряд хімічних елементів (г/т): Ni, Cu, Ti, Cr, Mn, V, Zr, La, Mo, Ba і Sr. В кальциті з прожилків у відкладах Кросненської зони фіксується підвищений вміст Cr і La.

У кристалах “мармароських діамантів” Кросненської зони Українських Карпат І. В. Дудок спостерігав одно-, дво- і трифазові включення. Гомогенізація газопо-рідких включень відбувалася при температурах від 80 до 150–160 °С, більшість при – 120–140 °С. Включення з твердими бітумами гомогенізувалися при максимально високих температурах. Температура утворення кристалів кальциту-I медово-жовтого кольору, розташованих в зальбандах жил, складала 120–160 °С. Безбарвні кристали вільного росту цього ж кальциту-I в центрі жил

утворювалися при температурах 60–110 °С. В газовому складі переважає метан, відзначаються сліди більш важких вуглеводнів [33].

Утворення зональних кристалів “мармароських діамантів” району смт. Міжгір’я, подібно до альпійських [164], проходило у режимі зниження температури, тиску, густини і складу метанового флюїду [7]. У центрі одного з кристалів присутні найраніші істотно метанові включення типу L_2 і L_2+L , оточені ореолами розтріскування. За даними про температуру фазового переходу L_2 в рідку фазу ($-112\div-119$ °С) та густину CH_4 ($0,337\text{--}0,355$ г/см³) і температуру гомогенізації сингенних газопо-рідких включень $L+G$ ($227\text{--}230$ °С) визначено тиск 230–255 МПа. При формуванні проміжної зони температура складала 210–220 °С, а тиск – 180–200 МПа. У периферійній зоні тиск = 50–76 МПа. Знахідки у периферійній зоні кристала включень рідких вуглеводнів типу L_1+G або $L+L_1+G$ дають підставу стверджувати, що рідкі вуглеводневі фази, які були відсутні на початкових етапах росту, на завершальних етапах з’являються у значних кількостях.

Досить подібними до даних по району сіл Воловець–Нижні Ворота і смт. Міжгір’я виявилися результати визначення температур, густин і тисків у включеннях у кристалах “мармароських діамантів” околиць с. Беласовиця і смт. Міжгір’я, відповідно, 190–260 і 85–350 °С, $0,182\text{--}0,361$ і $0,182\text{--}0,361$ г/см³, 133–292 і 155–232 МПа [81].

М. Д. Братусь і С. Б. Ломов [8] встановили, що формування мінерального складу жильних утворень серед осадових товщ Складчастих Карпат розпочалося при температурі 250–220 °С для кальциту І і 160–100 °С – для кальциту ІІ. Мінералоутворювальний розчин – гетерогенний водно-метановий флюїд, який перебував під тисками до 420–250 МПа. Сольовий склад водної фази флюїду був переважно гідрокарбонатно-кальцієво-магнієвий. За ізотопним складом вуглецю та кисню ($\delta^{13}C$ – $-0,4\div-4,9$ ‰ і $\delta^{18}O$ – $15,3\div20,8$ ‰ для кальциту І та $\delta^{13}C$ – $-7,1\div-14,1$ ‰ і $\delta^{18}O$ – $17,1\div24,3$ ‰ для кальциту ІІ) флюїдогенераторами були окремі мінерали, захоронені води, органічна речовина вмістних порід [8].

Певним підсумком вивчення Кросненської зони Українських Карпат стало виділення флюїдних включень з ознаками міграції вуглеводнів та включення рідкого діоксиду вуглець [54], зокрема включення у мінералах жильних утворень (кварц типу “мармароських діамантів”) з ознаками міграції вивчали поблизу населених пунктів Майдан, Воловець, Нижні Ворота. Надзвичайно поширені первинні включення (рідше вторинні), стінки вакуолю яких покриті бурою плівкою. Склад включень істотно метановий. Термобаричні параметри початкової стадії кристалізації кварцу (за первинними метановими включеннями) становлять: 230 °C і 300 МПа. Склад газу флюїдних включень у “мармароських діамантах” такий (об. %): CO₂ – 20,2, N₂ – 1,1–7,1, CH₄ – 76,8–100, C_nH_{2n+2} – сліди–11,6. Включення рідкого вуглець-діоксиду у кристалах кварцу досліджували в районі сіл Сойми–Майдан. Саме тут серед гідротермалітів в осадово-флішодних товщах Українських Карпат і Закарпаття вперше знайшли включення рідкого CO₂ типу L₁+G і L+L₁+G (де L – водний розчин, L₁ – рідкий CO₂), серед яких встановили: 1) істотно вуглекислотні: 70L₁+25G+5L, T_{гом} = 22,5 °C, р. ф., 85L₁+15G, T_{гом} = 17 °C, р. ф.; 2) водно-вуглекислотні: 50L₁+25G+15L, T_{гом} = 27 °C, г. ф.; 3) 40L₁+60G₂, T_{гом} = 24 °C, г. ф.; 4) вуглекислотно-метанові: 100L₂, T_{гом} = -79 °C, р. ф., T_{гом} = -69 °C, р. ф. з критичними явищами; 5) істотно метанові: 100L₂, T_{гом} = -76 °C, р. ф., T_{гом} = -70 °C, р. ф.

Діяльність діоксидвуглецевих флюїдів пов’язують з сурм’яно-арсеновими рудопроявами в районі с. Сойми [83] та вуглекислотними джерелами, межа поширення яких знаходиться поблизу району дослідження [163; 54].

Прожилково-вкраплена мінералізація Кросненської зони розвинута дуже сильно.

У відкладах олігоцену за даними Ю. З. Крупського встановлено ущільнені породи-колектори як можливе вмістище вуглеводнів. Дотепер тут, крім Гринявського газоконденсатного родовища, інших промислових скупчень вуглеводнів не виявлено [71]. Найновіші результати досліджень показують у багатьох свердловинах інтенсивні прояви горючого газу, подекуди з конденсатом (св. 1, 2, 3-Бориня, 1, 18-Бітля та низка інших) [108].

Також доведено, що визначальними ознаками нетрадиційного газу в Кросненській зоні є наявність аномально високих пластових тисків, значна епігенетична перетвореність порід, інверсійне положення газоводяного контакту. Газовий поклад екранується зверху водонасиченими ущільненими колекторами [76].

Проте, незважаючи на низку виконаних мінералогічних, геохімічних, тектонічних досліджень, значні обсяги структурно-пошукового і пошуково-розвідувального та параметричного буріння, Кросненська зона Українських Карпат у плані нафтогазоносності вивчена недостатньо.

1. 1. Висновки

На підставі стислого огляду наявної величезної бази сучасних літературних джерел дійшли висновку про те, що в дослідження прожилково-вкрапленої мінералізації та флюїдних включень у мінералах, що її складають, у відкладах Кросненської структурно-фаціальної одиниці Українських Карпат, як однієї з перспективних зон української частини Карпатської нафтогазоносної провінції, на загальномінералогічних і термобарогеохімічних (мінералофлюїдологічних) засадах значний внесок зробили І. М. Афанасьєва, М. Д. Братусь, Д. К. Возняк, М. О. Вітик, М. П. Габінет, Ю. А. Галабурда, С. А. Галій, Д. М. Головченко, В. В. Грицик, О. В. Діденко, І. В. Дудок, Б. В. Заціха, В. А. Калюжний, В. М. Квасниця, З. І. Ковалишин, С. В. Кріль, Є. К. Лазаренко, С. Б. Ломов, О. І. Матковський, Б. Й. Маєвський, Д. В. Мачальський, І. М. Наумко, В. І. Павлишин, І. В. Попівняк, М. Б. Рипун, Б. Е. Сахно, Й. М. Сворень, Л. Ф. Телепко, Л. Г. Ткачук та ін.

В результаті досліджень було встановлено петрохімічні особливості флішових формацій, виділено початковий і глибинний катагенез. Зроблено опис і визначено деякі температури утворення жильних мінералів. Наведено результати хімічного і мінерального складу аргілітів крейдового і палеогенового флішу Кросненської зони за свердловиною 2-Бориня.

Виявлено, що численні тріщини у крейдово-палеогенових відкладах з формуванням при їхньому заліковуванні жильної та прожилково-вкрапленої мінералізації утворювалися в результаті дрейфу Панонської плити у напрямі Східноєвропейської платформи. Тріщини утворюють паралельні і субпаралельні системи. На першу генерацію тріщин можливе накладення пізніших тріщин.

Жильна та прожилково-вкраплена мінералізація представлена трьома типами: кварцовим, кальцитовим і кальцит-кварцовим. У центральній частині кальцитових жил спостерігаються кристали кварцу типу “мармароських діамантів”. Виділяють дві (три) генерації кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації.

У кальциті і кварці типу “мармароських діамантів” виділяють первинні і вторинні включення. Спостерігаються одно-, дво- і трифазові включення. Найнижчі температури гомогенізації становлять 60–85 °С, а найвищі сягають 350 °С. Склад включень метановий з домішками його гомологів: етану, пропану, бутану тощо. Поодинокі включення містять діоксид вуглецю, азот і воду.

Отже, дослідження прожилково-вкрапленої мінералізації і флюїдних включень у мінералах, що її складають, у межах Кросненської зони Українських Карпат проводили на загальномінералогічних і термобарогеохімічних (мінералофлюїдологічних) засадах у кальцит-ангідрит-кварцових прожилках, пов’язаних з нафтогазоносними верствами, прожилках мономінерального кальцитового складу, карбонатно-кварцових жилах і прожилках з кристалами кварцу типу “мармароських діамантів” тощо.

Наголосимо на спорадичності вивчення прожилково-вкрапленої мінералізації як одного з найважливіших показників процесів флюїдопереносу речовини і механізмів заліковування мігрувальних тріщин [97] у відкладах Кросненської зони Складчастих Карпат. Водночас стверджуємо, що прожилково-вкраплену мінералізацію у теригенних відкладах у її північно-західній частини до наших досліджень не вивчали взагалі. Цим визначається необхідність проведення тут цілеспрямованих дослідницьких робіт з відтворення фізико-хімічної природи, просторово-часову послідовності прояву і зміни параметричних характеристик флюїдів, а, отже, з відтворення флюїдного режиму прожилково-вкрапленого мінералогенезу за участі вуглеводневих сполук у перспективно нафтогазоносних теригенних відкладах, зокрема, у зоні розвитку т. зв. ущільнених колекторів.

Аналіз отриманих в дисертації матеріалів складе передумови для застосування мінералофлюїдологічних показників, насамперед, варіацій складу і фазового стану флюїдних включень у мінералах прожилково-вкраплених утворень [97], що сприятиме прогнозу покладів вуглеводнів у структурах насувно-піднасувних зон Прикарпатсько-Причорноморського насувного поясу [130], зокрема у межах Кросненської зони у контексті комплексування мінералофлюїдологічних і геохімічних методів пошуків вуглеводнів [101].

РОЗДІЛ 2

ОСОБЛИВОСТІ ГЕОЛОГІЧНОЇ БУДОВИ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ І ПОШИРЕНІСТЬ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ

2. 1. Тектоніка і геологічна будова північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат

Питання тектонічного районування української частини Карпат дотепер є спірним. Виділяють Зовнішні і Внутрішні Карпати, які мають складчасту будову і складені тектонічними покривами (зонами) [49; 152; 45]. Покриви в свою чергу поділяють на серію лусок, розділених між собою повздовжніми розривними порушеннями типу насувів (рис. 2. 1).

Будову та границі Кросненської зони дослідники висвітлюють по-різному. Особливо дискусійним є розташування її північно-східної межі [23].

Одні дослідники вважають [134; 135], що Кросненська зона – це єдина в Карпатах одиниця, що не є тектонічним покривом. Отже, вона має депресивний характер будови і є опущеним продовженням Сілезького покриву Західних Карпат (Польща), тому її зовнішню північно-східну межу проводять умовно в місці занурення крейдово-еоценових відкладів під потужну олігоценово-міоценову товщу кросненської світи. За такими уявленнями Сілезький покрив затухає на українській території, а Кросненська зона – це крупна олігоценово-міоценова міжгірська депресія, заповнена потужним, переважно, кросненським флішем, що простягається від польського до румунського кордону і включає Славську та Верховинську западини. Інші вчені стверджують, що Сілезький покрив не затухає на території Українських Карпат, а продовжується в східному напрямку. Деякі дослідники трасують поверхню його насування на південний схід майже до кордону з Румунією на північний схід від Чорногірського покриву [46; 10; 152]. При цьому до Кросненського покриву приєднують деякі структури

Горган – луски (скиби) Синевиру, Славська, Брустуранки, де розвинена сенонсько-палеоценова стрийська світа.

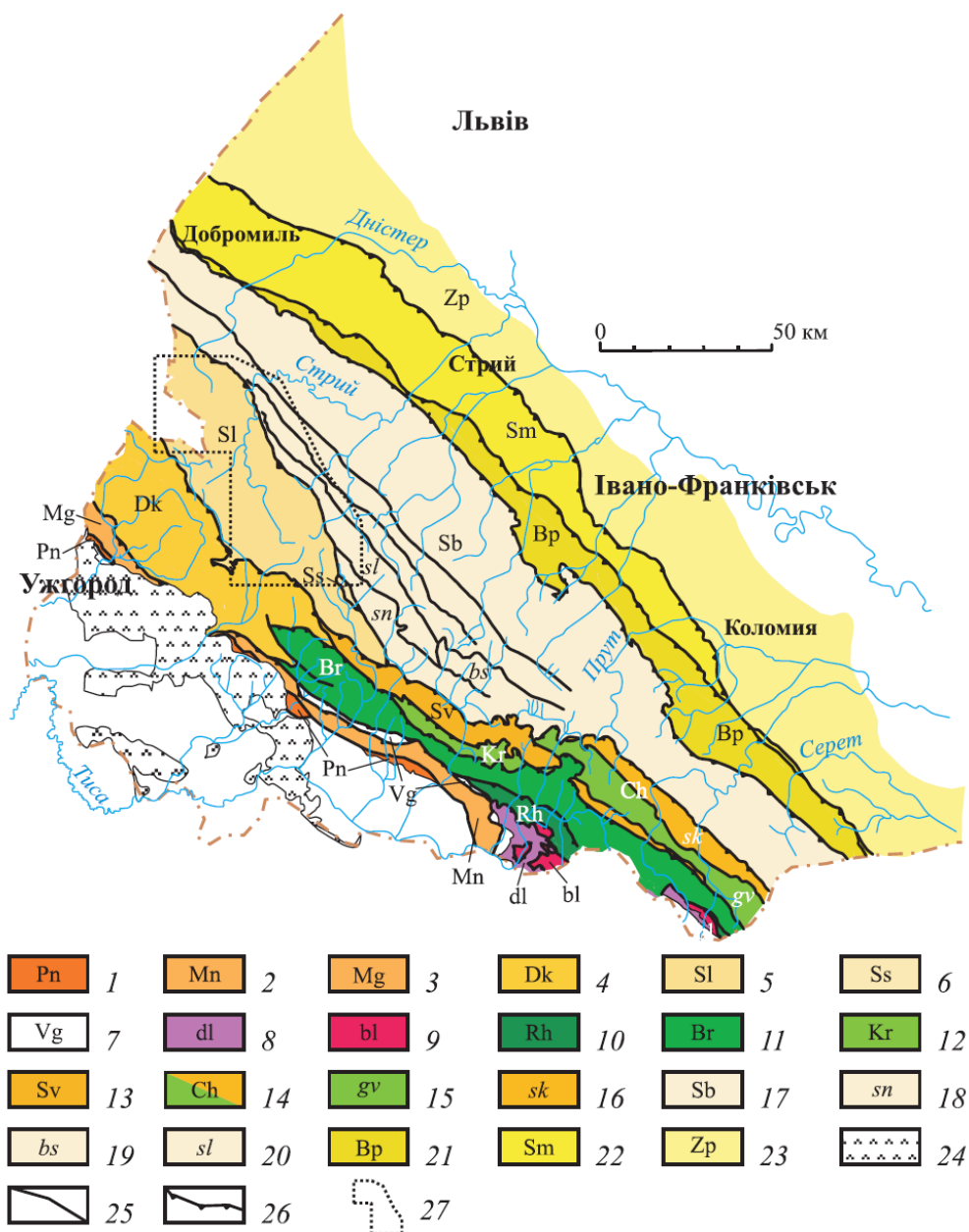


Рис. 2. 1. Тектонічна схема Українських Карпат. Склад О. М. Гнилко [23].

1–6 – тектонічні одиниці, розвинені перед фронтом мегаблоку АЛКАПА (1–2 – Внутрішні Карпати, 3–6 – Зовнішні Карпати, внутрішні флішові покриви): 1 – Пієнінська зона; покриви: 2 – Монастирецький (внутрішньокарпатський фліш), 3 – Магурський, 4 – Дуклянський, 5 – Кросненський (Сілезький), 6 – Субсілезький (Голятинська структура); 7–9 – тектонічні одиниці мегаблоку Тися–Дакія (Внутрішні Карпати): 7 – Вежанський покрив (Мармароські скелі), 8 – Діловецький покрив Мармароського масиву, 9 – Білопотоцький покрив Мармароського масиву; 10–16 – тектонічні одиниці, розвинені перед фронтом мегаблоку Тися–Дакія (Зовнішні Карпати, внутрішні флішові покриви): 10 – Кам'янопотоцький та Рахівський покриви, 11 – Буркутський покрив, 12 – Красношорський покрив, 13 – Свидовецький покрив, 14 – Чорногірський покрив; субпокриви: 15 – Говерлівський, 16 – Скупівський; 17–21 – тектонічні одиниці, розвинені перед двома мегаблоками (Зовнішні Карпати, зовнішні флішово-моласові покриви): 17 – Скибовий покрив, 18 – скиба Синевиру, 19 – скиба Брустуранки, 20 – скиба Славська, 21 – Бориславсько-Покутська одиниця; 22 – Внутрішня зона Передкарпатського неогенового прогину (Самбірський покрив); 23 – Зовнішня (Більче-Волицька) зона Передкарпатського прогину; 24 – неогенові вулканіти Закарпаття; 25 – розломи; 26 – поверхні крупних насувів; 27 – знаходження тектонічної схеми, зображеної на рис. 2. 2.

За результатами досліджень Кросненської тектонічної одиниці в басейнах річок Ріка, Латориця, Опір, Стрий, Дністер у 2006–2009 рр. було встановлено [23], що зона складена тектонічним меланжем, подекуди олістостромою. Більш точно проведено північно-східну межу Кросненської одиниці і підтверджено, що названий крупний покрив Західних Карпат не затухає на українській території, а продовжується принаймні до Голятинської структури (рис. 2. 2, 2. 3, див. рис. 2. 1).

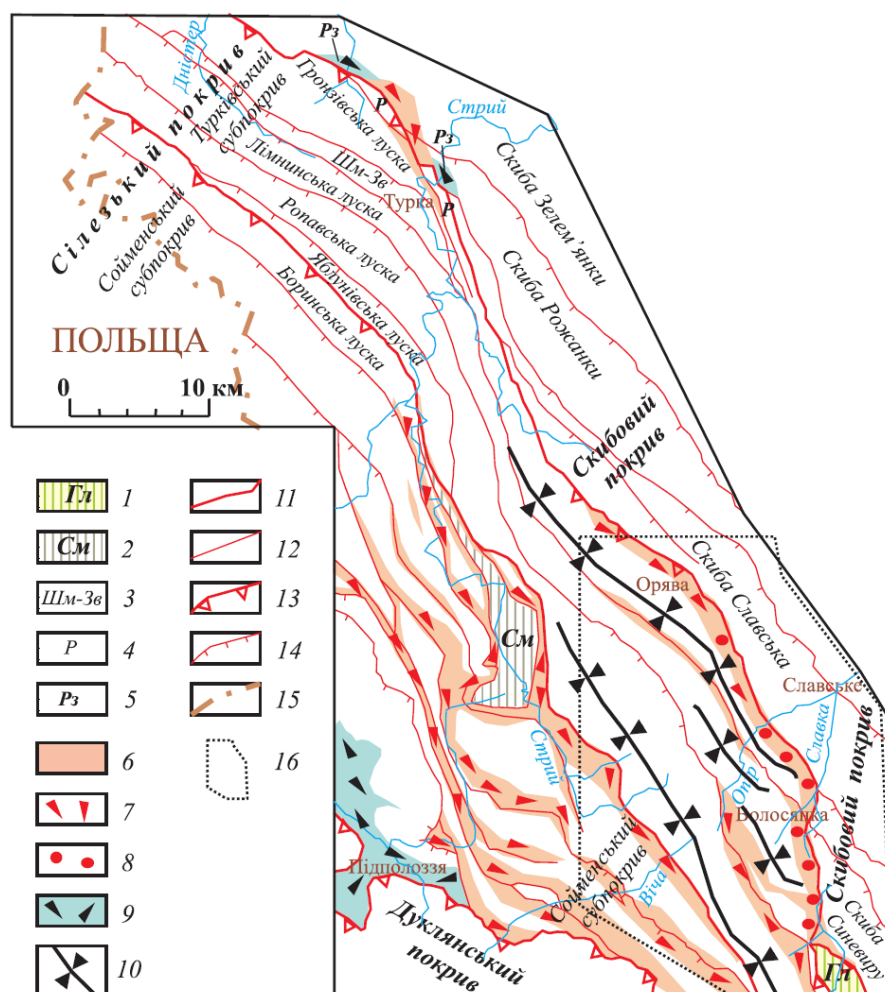


Рис. 2. 2. Тектонічна схема східної частини Кросненського (Сілезького) покриву [23].

Склав О. М. Гнилко з урахуванням матеріалів [46].

1 – Голятинська структура Субсілезького покриву; 2 – Сможевська структура Кросненського покриву; 3 – Шум'яч-Завадівська луска; 4 – Розлуцька луска; 5 – Розлуцька (Передсілезька) олістострома; 6 – зони розвитку тектонітів (тектонічних брекчій, меланжу, інтенсивної дрібної складчастості); тектоніти: 7 – крихкого типу, 8 – пластичного типу; 9 – олістостроми; 10 – осі крупних синкліналей; 11–12 – субвертикальні розломи: 11 – головні, 12 – підпорядковані; 13–14 – нахилені та субгоризонтальні розломи: 13 – головні (границі покривів, субпокривів), 14 – підпорядковані (границі скиб, лусок і ін.); 15 – державний кордон; 16 – місцезнаходження геологічної карти, зображеної на рис. 2. 3.

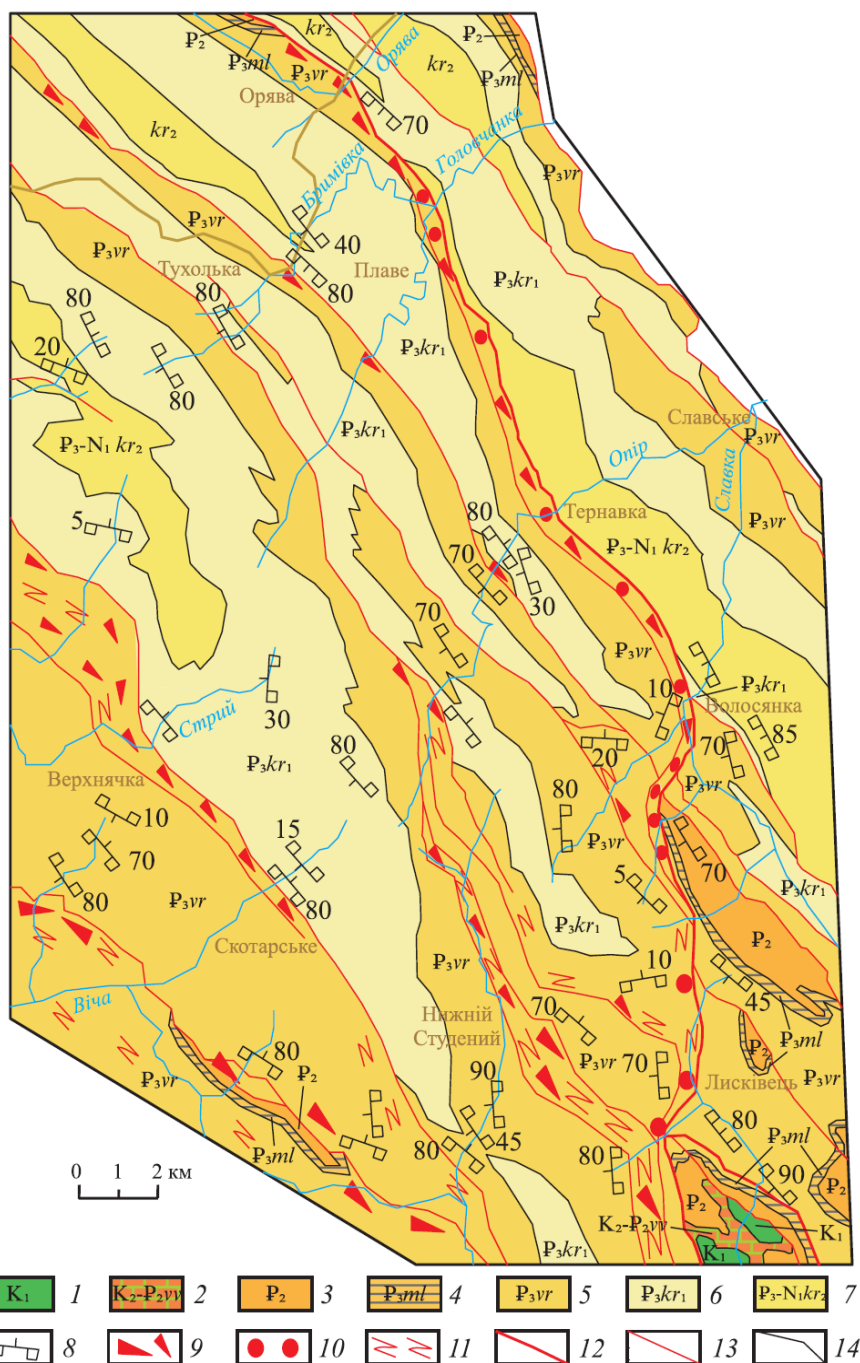


Рис. 2. 3. Геологічна карта східної частини Кросненського покритву в басейнах верхньої течії рік Стрий, Опір, Віча, Ріка [23]. Склад О. М. Гнилко за маршрутними спостереженнями та з урахуванням матеріалів [46].

1 – нижньокрейдовий темний фліш шипотської світи; 2 – верхньокрейдово-еоценові строкаті мергелі венгловецького типу; 3 – еоценовий фліш; 4 – менілітова світа; 5 – верецька (перехідна) світа; 6 – нижньокросненська підсвіта (товсторитмічний піскуватий фліш); 7 – середньокросненська підсвіта (середньоритмічний сірий фліш); 8 – елементи залягання пластів порід (прямокутниками показано нижню поверхню шарів); 9 – тектонічні брекчії, меланж крихкого типу; 10 – тектонічний меланж пластичного типу; 11 – зони розвитку інтенсивної дрібної складчастості; 12 – розломи головні, границі покриттів; 13 – розломи другорядні; 14 – геологічні границі стратонів.

Найновішими дослідженнями О. М. Гнилка і В. О. Ващенко (2006–2009 рр.) встановлено, що Кросненський покритв (зона) складений, переважно, олігоценно-

міоценовими відкладами, а крейдово-палеогенові утворення тут виходять на поверхню лише на обмежених ділянках. Його поділяють на два субпокрови (підзони) – *Бітлянський* та *Турківський*, які різняться між собою літофаціальними і структурними ознаками. Першій з названих підзон властивий Бітлянський, а другій – Кросненський (Турківський) типи розрізу олігоценно-міоценових відкладів [23]. Для лінії чола Кросненського покрову характерна зміна орієнтації: до околиць с. Розлуч вона має субширотне простягання, звідси до Міжгір'я змінює його на субмеридіональне, а далі знову – на субширотне [64]. Це пояснюють розвитком широкої субмеридіональної *Латорицько-Стрийської* зсувної зони, до якої прилягають всі інші структурні елементи [21].

У Турківському субпокрові доолігоцені відклади виходять на поверхню лише в її фронтальному елементі – Розлучській лусці, де вони представлені малопотужними палеоценово-еоценовими верствами. Олігоцені і міоценові відклади заповнюють основну частину Турківського субпокрову і виражені кросненським типом розрізу, основною складовою якого є сірий фліш кросненської світи, що в найнижчій частині містить горизонт-маркер тонколамінованих “смугастих” головоцьких вапняків та чітко ділиться на три підсвіти – нижню піскувату, середню піскувато-глинисту та верхню глинисту. Кросненська світа завершує розріз субпокрову. Стратиграфічно нижче залягає верецька світа – своєрідний комплекс порід, що займає проміжне положення між менілітовими і кросненськими утвореннями [23].

Турківський субпокров складений низкою тектонічних лусок – *Яблунівська*, *Ропавська*, *Лімнинська*, *Шум'яч-Завадівська*, *Гронзівська*, *Розлучька* (з північного заходу на південний схід) (див. рис. 2.2). У південно-східному напрямку Гронзівська та Лімнинська луски підіймаються і зрізаються поверхнею насування Кросненського покрову. Ропавська луска трасується аж до басейну р. Ріка, де на південь від Голятинської структури повністю складає Турківський субпокров і стикається зі Свидовецькою тектонічною одиницею. Інші луски тектонічно виклинюються [23].

У східному сегменті субпокриву луски переважно синкліналеподібні, заповнені олігоценно-міоценовими відкладами, зім'ятими у відносно широкі видовжені синклінали, ядра яких складені кросненськими, а крила – верецькими утвореннями [23].

У західному сегменті Турківського субпокриву структура лусок нагадує моноклінальну. Найскладніше побудованою є Розлуцька луска, роздібнена в серію тектонічних лінз розміром до сотень метрів та кількох кілометрів, розвинених у басейнах річок Дністер та Стрий у фронтальній частині Кросненського покриву і заповнених палеоценово-еоценовими та олігоценними, сильно дислокованими глинистими і глинисто-піскуватими відкладами [23].

За даними останніх геологічних карт, матеріали яких використовували при складанні Державної геологічної карти України масштабу 1:200000 аркушу “Стрий” (О. М. Гнилко, В. О. Ващенко) будова Бітлянського субпокрив є наступна (з північного заходу на південний схід) – *Волосянківська олістострома, Переддуклянська луска, алохтонний комплекс г. Гимба, Яворівська, Нижньо- і Верхньотур'янська та Боринська луски й структура Сможе*.

Сможівська структура розташована в північно-східній передовій частині Бітлянського субпокриву. Вона зображена як крупна тектонічна лінза (дуплекс), розбита розломами на кілька менших. Лінзи з усіх боків обмежені розломами та заповнені еоценово-олігеновим флішем, підосва та верхи стратиграфічного розрізу якого зрізані розривними поверхнями. Цей фліш складений сойменською, менілітовою, верецькою та кросненською світами [22]. Ядро Сможівського підняття складено крейдовими відкладами істебнянської світи [64].

Крайньою на північному заході Бітлянського субпокриву є Боринська луска – протяжністю понад 50 км. Наступна Нижньотур'янська луска тягнеться, приблизно за 45 км від кордону, на схід та представлена верецькими утвореннями на чолі насуву. Верхньотур'янська луска – суміжна й подібна за структурою до Нижньотур'янської і біля с. Комарники над р. Стрий перекривається Яворівською лускою, яка за виходами виключно кросненських порід простягається до околиць с. Кривки [64].

2. 2. Стратиграфія, літолого-петрографічний і мінеральний склад відкладів з т. зв. ущільненими колекторами

На відміну від інших структурно-фаціальних одиниць Кросненська структурно-фаціальної зони складена, переважно, олігоценно-міоценовими відкладами, а крейдово-палеогенові утворення тут виходять на поверхню лише на обмежених ділянках.

Крейда. Нижню крейду Кросненської зони представляє *шипоська світа* (верхній барем-альб) [64]. Вона охоплює темно-сірий піщано-глинистий фліш, що виходить на поверхню в ядрі Голятинської антиклінальної складки. Тут, як і у розрізах інших зон, світу чітко поділяють на дві частини: нижньо- і верхньошипотську.

Нижньошипотська підсвіта (потужність біля 100 м) виходить на поверхню тільки частково. Це тонко- й середньоритмічний некарбонатний фліш, у якому чергуються окременілі тонкорозсланцьовані темно-сірі до чорних аргіліти (від 0,05 до 1 м.), щільні косошаруваті алевроліти (0,1–0,2 м) і тонкозернисті хвилясто-шаруваті пісковики (0,05–0,7 м). Алевроліти і пісковики пронизані густою сіткою кальцитових прожилків. Відзначаються також лінзовидні (10–15 см) стяжіння сидеритів. В покрівлі товщі збільшується кількість і потужність пластів пісковика з неодноразовими прошарками кременів [49].

Верхньошипотська підсвіта (потужністю 250 м) представлена середнім- і груборитмічним чергуванням темно-сірих, сірих і зелено-сірих дрібнозернистих пісковиків (0,2–0,3, в окремих випадках до 4–5 м), темно-сірих та зеленкуватих алевролітів і аргілітів (2–8 см). Переважають тріщинуваті пісковики зі слідами проникнення гідротермальних розчинів та продуктами їхньої діяльності у вигляді карбонатно-кварцових жил з “мармароськими діамантами”. В покрівлі підсвіти виділяють 40–60 метрову пачку тонкого чергування темно-сірих і сірих із зеленкуватим відтінком пісковиків, алевролітів і аргілітів. Для верхньої частини розрізу характерні прошарки (5–15 см) кременів [49].

Верхня крейда. Згідно на породах шипотської світи залягають строкаті відклади *яловецької світи* (сеноман-даній) [64]. Це глинисто-мергелясті відклади Голятинської складки Турківської підзони Кросненської зони. На південному крилі складки в основі світи залягають бордово-червоні мергелі, що заміщуються у верх за розрізом вапнистими аргілітами, а вони переходять у невапнисті. Північніше, у ядрі складки, невапнисті аргіліти практично не зустрічаються. Тут розвинуті попелясто-зелені мергелі і вапнякові аргіліти. Слід зазначити, що червоні і зелені різновиди порід не утворюють витриманих пластів, а переходять один в одного без жодної закономірності. На північному крилі складки віковим аналогом порід південного крила є темно-сірі і голубувато-сірі піщанисті вапняки із пачкою зелених скременілих аргілітів у верхній частині. Загальна потужність світи змінюється від 60–70 м (р. Голятинка) до 120–130 м (р. Ріка) [49].

На сході Бітлянської підзони Кросненської зони перехідний розріз від яловецької до урдинської світи охоплюють переважно мергелисті відклади *лолинської світи* (верхи коньяку-сантон) потужністю до 520 м з туфогенними пісковиками у підосві [64].

Палеоген. Відклади *палеоцену* Кросненської зони представлені *урдинською світою* (маастрих-палеоцен). Це середньо- і тонкоритмічний темно-сірий, різною мірою вапнистий фліш потужністю понад 100 м [64].

Еоценові відклади в Бітлянському субпокрові представлені своєрідною темnobарвистою товщею – “чорним еоценом” або *сойменською світою*, яка виходить на поверхню частково, зокрема в “структурі Сможе”, по р. Стрий та її правих допливах. Її поділяють на три підсвіти. *Нижня підсвіта* представлена товщею (потужність близько 20 м) тонко- і середньоритмічного флішу. Це чергування чорних і зелених аргілітів з сірими аргілітами, алевролітами та дрібно-середньозернистими пісковиками [22]. У розрізі спостерігаються пісковики з прожилками кальциту. По тріщинах у пісковиках нерідко трапляються прозорі і димчасті кристали “мармароських діамантів” з включеннями вуглеводнів [49].

Середня підсвіта складена товщею товстошаруватих різнозернистих пісковиків потужністю 350–400 м, які інколи переходять в гравеліти з

різнообкратаних уламків кварцу, рідше – польових шпатів, метаморфічних і осадових порід [22]. Алевроліти і аргіліти зустрічаються спорадично [49].

Верхня підсвіта представлена товщею (потужністю приблизно 200 м) тонко-, рідше середньоритмічного флішу – перешаруванням чорних і зелених аргілітів, алевролітів, дрібно- і середньозернистих істотно кварцових пісковиків. На південному краю структури Сможе (рис. 2. 4) у верхніх ланках сойменської світи зафіксований *шешорський* горизонт, що завершує розріз еоцену. Він виражений темно-сірими і сірими мергелями потужністю 2 м [22].

В Турківському субпокрові доолігоценів відклади зустрічаються у Розлуцькій структурі в басейнах рік Ріки, Стрия, Дністра. Вони представлені товщею зелених і червоних аргілітів з проверстками алевролітів та різнозернистих пісковиків палеоценово–еоценового віку. Її загальна потужність в районі Розлуча і Турки досягає 100–200 м. Вище вона змінюється олігоценовими породами [24].

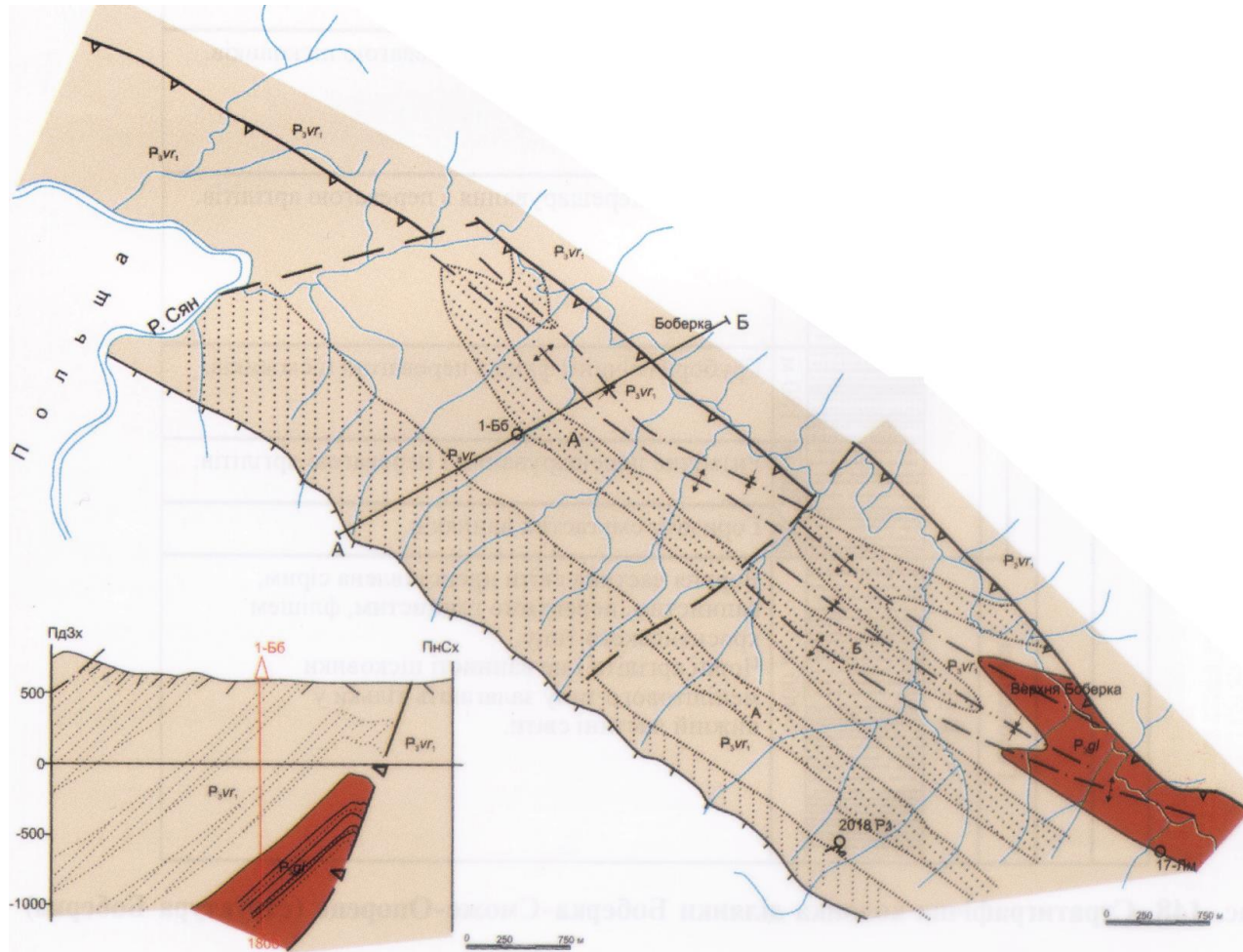
Олігоцен Кросненської зони трактується по різному. За даними [102; 108] олігоценів відклади до горизонту головецьких смугастих вапняків представлені *головецькою світою*, а після горизоту – *верховинською світою* (рис. 2. 5, 2. 6). Інші дослідники [49; 24; 64] вважають, що олігоцен представлений двома типами розрізу: північним – Турківським (кросненський тип розрізу) і Південним – Бітлянським (сойменський тип розрізу).

Олігоцен в Турківському субпокрові представлений *менілітовою, верецькою та кросненською (що відповідає верховинській світі) світами*.

Менілітова світа представлена темноколірними відкладами потужністю 50–150 м. На відкладах верхнього еоцену залягає пачка (10–15 м) чорних шаруватих і грубошаруватих аргілітів з рідкісними прошарками сірих мергелів. Її перекриває кремінний горизонт (потужність 8–10 м), що складається з чорних та коричнюватих силіцитів і темно-коричневих тонкорозшарованих озалізнених аргілітів. Над горизонтом кременів простежується перешарування (потужністю 30–120 м) коричневих і чорних аргілітів із прошарками темно-сірих, дрібнозернистих пісковиків [49].

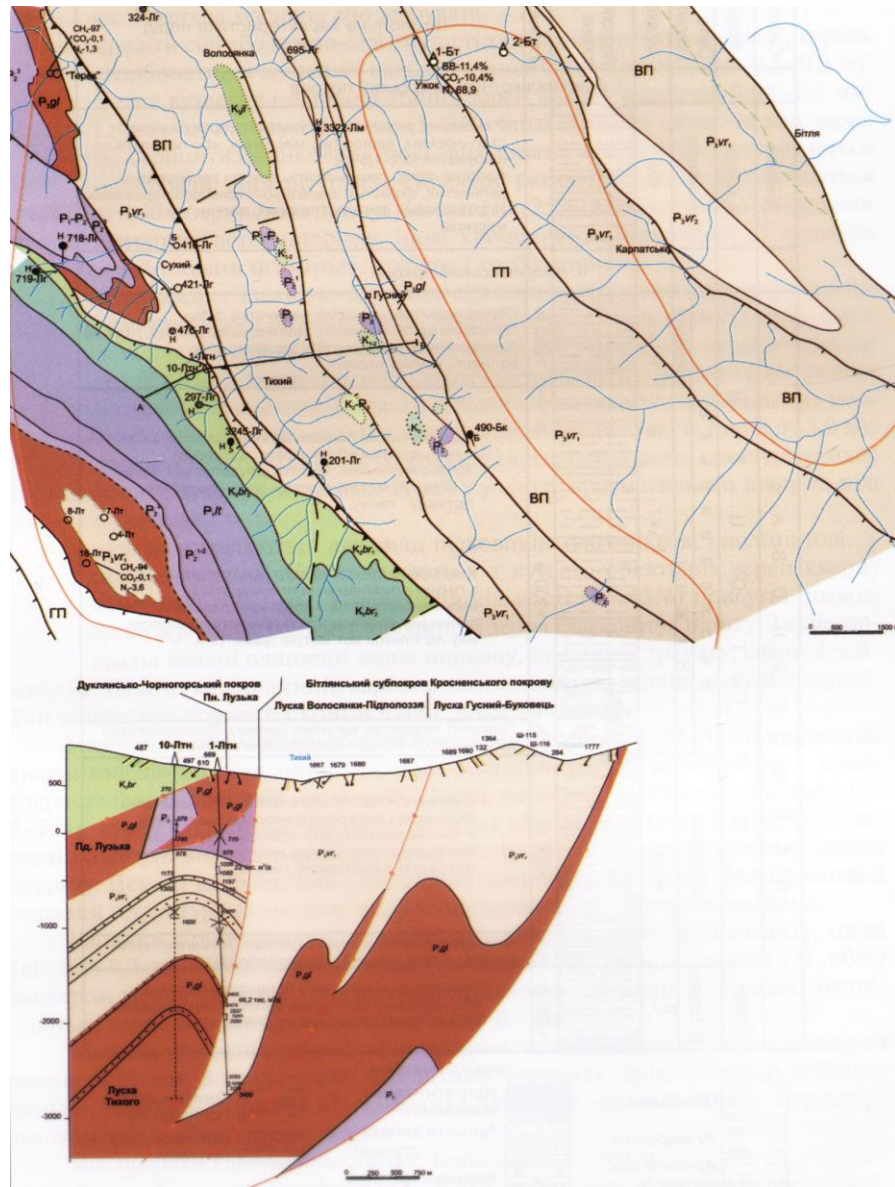
Рис. 2. 4. Геологічна карта та розрізи відкладів структури Сможе Кросненської зони (Склав О. М. Гнилко):

1 – тонко-середньоритмічний фліш; 2 – піскуватий фліш; 3 – товсторитмічний фліш, пісковики, гравеліти; 4 – лінзи олістостром (дебритів); світи: 5 – кросненська, 6 – верецька та кросненська об'єднані, 7 – верецька, 8 – менілітова; підсвіти: 9 – верхньосоймецька, 10 – середньосоймецька, 11 – нижньосоймецька; 12 – горизонт-маркер головецьких смугастих вапняків; 13 – тектонічні брекчії, меланж; 14 – дрібні складки; 15 – розломи; 16 – геологічні границі; 17 – елементи залягання порід (прямокутниками показані нижні поверхні шарів); 18 – авто-траса та Верецький перевал; 19 – номери відібраних проб; 20 – кореляція літостратиграфічних підрозділів [22].



Система	Відділ	Світа	Система	Літологічна колонка	Потужність	Літологічна характеристика порід
ПАЛЕОГЕН	Олігоцен	Верховинська	Середня	P.vr ₂	насув	Рівномірне ритмічне перешарування порід сірого вапнистого флішу.
					>250 м	Пісковики сірі дрібнозернисті, хвилястошаруваті. Алевроліти тонкошаруваті і аргіліти дуже вапнисті, майже мергелі.
					600 м	Груборитмічний фліш кросненського типу з перевагою пісковиків. Пісковики сірі, різнозернисті, вапнисті, масивні товстошаруваті (1-5м до 10м) з прошарками і пачками (1-2м до 5м) аргілітів сірих, дуже вапнистих і тонкошаруватих дрібнозернистих пісковиків або алевролітів.
					370 м	Ритмічне перешарування з перевагою аргілітів сірих, вапнистих, тонкошаруватих, з алевролітами і тонкошаруватими пісковиками рідше з товстошаруватими (1-2м).
					180 м	Груборитмічний фліш з перевагою пісковиків.
					300 м	Ритмічне перешарування з перевагою аргілітів.
					180 м	Груборитмічний фліш з перевагою пісковиків.
					200 м	Ритмічне перешарування з перевагою аргілітів.
					10 м	Горизонт смугастих вапняків.
					>900 м	Верхня частина світи представлена сірим, вапнистим, переважно глинистим, флішем кросненського типу. Чорні аргіліти і не вапнисті пісковики менілітового типу залягають тільки у нижній частині світи.
		Головецька		P.gl		

Рис. 2. 5. Геологічна карта, розріз і стратиграфічна колонка ділянки Боберка – Сможе – Опорець (Структура Боберка) [102]



Система	Відділ	Сяга	Підсвіта	Індекс	Літологічна колона	Потужність	Літологічна характеристика порід
I. Дуклянсько-Чорногорський покрив							
Крейдова	В. Крейда	Березнянська			K _{br}		Рівномірне ритмічне чергування пісковиків сірих, стальносірих, вапнистих, масивних, або паралельно шаруватих (0,2-1,5 м). Аргілітів сірих, темно-сірих, деколи зеленуватих, вапнистих, охристих, середньо- і тонкорозшарованих з прошарками алевролітів сірих, вапнистих і мергелів
II. Кросненський покрив							
ПАЛЕОГЕНОВА	ОЛІГОЦЕН	Верховинська	Нижня	Середня	P ₃ vr ₂	>250 м	Середньоритмічний сірий вапнистий фліш. Пісковики дрібнозерністі, хвилястошаруваті (0,1-0,4 м). Алевроліти тонкошаруваті і аргіліти дуже вапністі, майже мергелі
					P ₃ vr ₁	До 100 м	Сіра вапниста переважно глиниста товща з прошарками або лінзами пісковиків крупнозерністих, товстошаруватих (до 1-5 м). У верхній частині підсвіти вони утворюють потужну пачку.
		Головецька			P ₃ gl	>900 м	У нижній частині глиниста олістоформа з лінзами пісковиків, конгломератів і великих олістолітів з порід крейдового, палеоцен-еоценового і нижньоолігоценового віку до кількох сот метрів діаметром
						5	Горизонт смугастих вапняків (репер). Тонкоплитчасті вапняки (0,05-0,2 м) з прошарками аргілітів.
						>900 м	Сіра вапниста глиниста товща з прошарками пісковиків і алевролітів кросненського типу. У нижній частині світи збільшується кількість темно сірих або чорних аргілітів і невапнистих пісковиків менілітового типу.
Еоцен	В. Еоцен				P ₃	10	Нижньокременевий горизонт (репер). Тонкоплитчасті кремені з прошарками чорних аргілітів.
						>200 м	Тонкоритмічний фліш з перевагою зелених або червоних вапнистих аргілітів і прошарками кременистих пісковиків та алевролітів.

Умовні позначення					
	Пісковики		Аргіліти чорні, невапністі		Конгломерати і олістоліти
	Алевроліти		Аргіліти зелені строкаті		Вапняки смугасті
	Аргіліти сірі, вапністі		Кремені		

Рис. 2. 6. Геологічна карта, розріз і стратиграфічна колонка ділянки Луги – Буковець (Структура Тихого) [102]

Верецька світа (потужністю від сотень до 1000 м) є специфічною (менілітово-кросненського змішаного типу). Це – товща сірих вапнистих і темно-сірих невапнистих аргілітів, алевролітів і пісковиків, інколи ще й сидеритів з горизонтом смугастих (головецьких–ясельських) вапняків у верхній частині [64].

Кросненська світа (потужністю до 2500 м) тут розділена на три підсвіти (перехідну, піщану, піщано-глинисту), а її верхні ланки відносять вже до міоцену [64].

Нижня (перехідна) підсвіта представлена темно-сірими, коричнюватими і сірими аргілітами з прошарками пісковиків, алевролітів й мергелів. Нижня межа складена сірими вапнистими аргілітами і блакитно-сірими вапнисто-слюдистими пісковиками. У межах с. Хащів, м. Турка та с. Ропавське у покрівлі простежується горизонт смугастих вапняків. У південно-західній частині зони смугасті вапняки приурочені до середньої підсвіти. Потужність коливається від 300 м (м. Турка) до 700–900 м на південь.

Середня (піщана) підсвіта (потужність близько 1500 м) складена прошарками товстосмугастих і масивних сірих різнозернистих слюдистих пісковиків, малопотужних прошарків аргілітів [49].

Верхня (піщано-глиниста) підсвіта (потужність 400–500 м) представлена переважно алевролітово-аргілітовим флішем із характерними слабкоущільненими аргілітами і глинами та нечастими прошарками пісковиків. Пісковики й алевроліти блакитно-сірі, вапнисті, з численними прожилками кальциту. Локально зустрічаються тонкі прошарки сильно змінених туфів і бентонітових глин [49; 64].

В Бітлянському субпокрові олігоцен виражений цими самими світами, проте значно “опускається” межа кросненської та верецької світ, оскільки горизонт смугастих головецьких вапняків тут тяжіє до верхів розрізу кросненських утворень. Для верецької світи характерний розвиток сірих глинистих аргілітів і глин з різними прошарками (до 1,5 м) темно-сірих аргілітів менілітового вигляду, а також прошарки алевролітів і пісковиків з прожилками кальциту по площинах розшарування. В кросненській світі (120–150 м) чіткого

поділу на три частини не спостерігається. Її нижня частина представлена перешаруванням монотонно-сірих аргілітів і алевролітів (0,03–0,1 м), а у верхній частині помітна перевага пісковиків (0,1–0,4 м) [49].

Нижче наведемо результати цілеспрямованих лабораторних досліджень наявного кернового матеріалу свердловин Лютнянської структури [108; 104] з метою вивчення петрофізичних, мінералого-петрографічних і геохімічних особливостей порід.

Параметричну свердловину 1-Лютнянська (вибій 3400 м) заклали у крайовій частині Південнолузької складки Дуклянсько-Чорногорського покрову. Вона пройшла послідовно олігоценіві відклади Південно- і Північнолузької складок та розкрила в інтервалі 720–3400 м тильні луски Бітлянського субпокрову, представлені верховинськими і головоцькими відкладами олігоцену (рис. 2. 7).

В процесі буріння проводили випробування у відкритому стовбурі за допомогою ВПТ і в першому (1008–1087 м) та третьому (2404–2455 м) об'єктах отримали припливи газу з розрахунковими дебітами 22,5 і 46,2 тис. м³/добу відповідно. За даними ГДС виділено 145 пластів: 2 – газонасичені, 57 – слабкогазонасичені, 19 – з невизначеним характером насичення. У свердловині стаціонарно випробували 12 об'єктів. У більшості з них одержали припливи горючого газу (2 об'єкти – сухі) з дебітами 45–685 м³/добу. Спроби інтенсифікації припливів газу, зокрема й потужний гідророзрив пласта в 12-му об'єкті, результатів не дали. У низці об'єктів при повторному освоєнні спостерігали падіння тиску.

Свердловина 10-Лютнянська, яку заклали на віддалі 450 м на захід від свердловини 1-Лютнянська, досягла проектної глибини 1600 м і була ліквідована з геологічних причин за подібними показниками.

Встановлено, що відклади олігоцену представлені щільними і дуже щільними міцними аргілітами, алевролітами та дрібнозернистими пісковиками, їхня об'ємна вага змінюється у межах 2,58–2,73 г/см³.

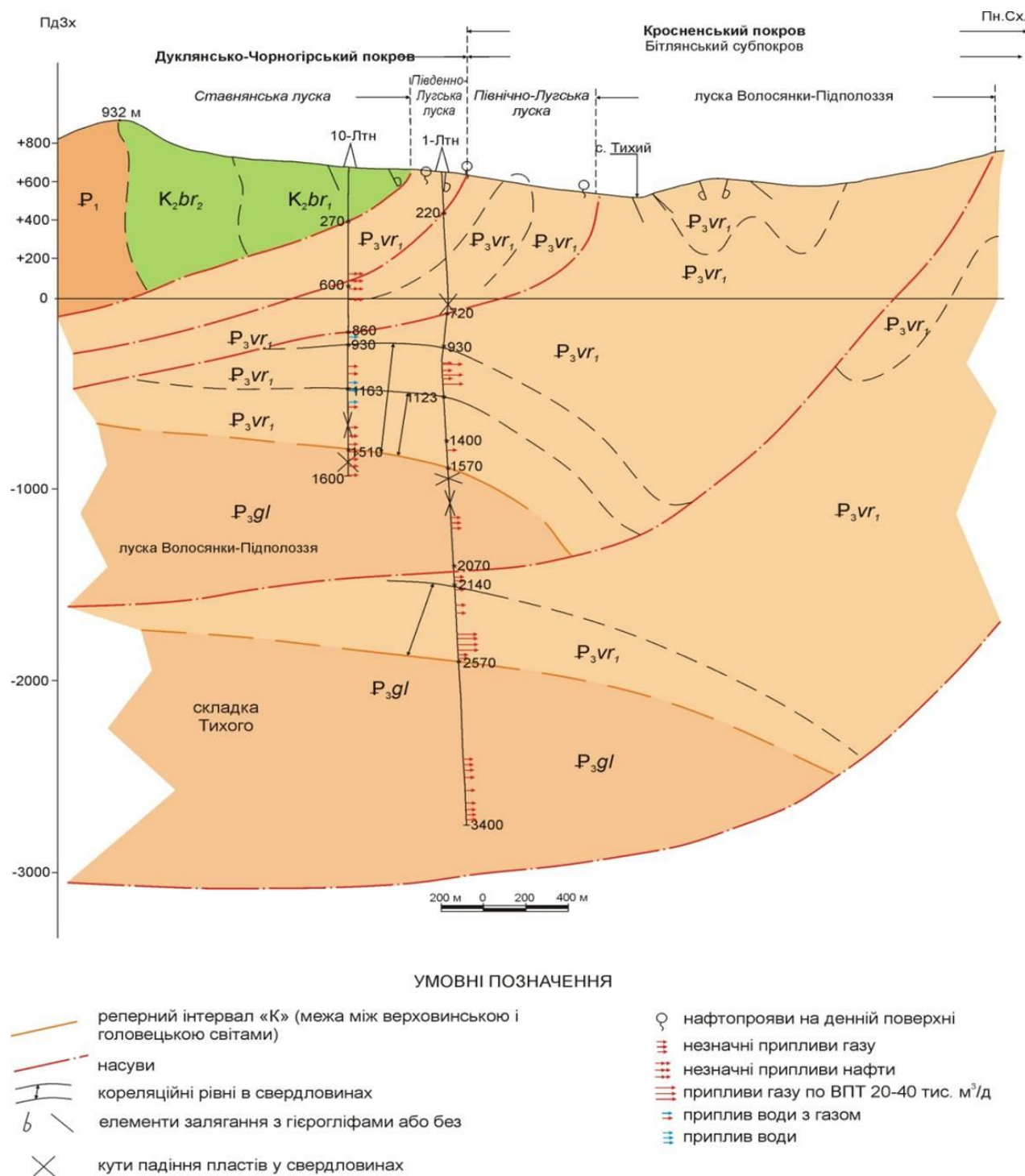


Рис. 2. 7. Геологічний розріз Лютнянської структури північно-західної частини Кросненської зони, побудований Ю. З. Крупським та В. Є. Шлапінським за даними буріння свердловин 1 і 10-Лютнянські [108].

Алевроліти і пісковики кварцові, дрібно- і мікрозернисті, цемент кальцитовий або кременисто-карбонатний (рис. 2. 8). Текстура масивна, структура алевро-псамітова. Карбонатність змінюється у межах 0–45 % (середньо – 15 %). За даними лабораторних визначень, коефіцієнт пористості варіює від 2,19 до

2,86 % (інтервали 1202–1210 та 1302–1308 м), що в 2–3 рази менше, порівняно з даними ГДС (очевидно, це пористість матриці).

У породах присутня значна кількість різноорієнтованих тріщин, виповнених переважно кальцитом (див. рис. 2. 8). Інколи тріщини відкриті, розміром до 0,02–0,5 мм. Добре виражена шаруватість, подекуди на границях шаруватості спостерігаються відкриті тріщини з гравелітами на поверхні.

Із врахуванням результатів досліджень інших свердловин [45] з'ясовано, що пісковики і алевроліти головецької і верховинської світ (крім клівських) мають низькі ємнісні характеристики, які змінюються на різних ділянках від 0,6 до 23,1, а проникність менше $0,1 \cdot 10^{-3}$ мкм². Переважають колектори дуже малої (менше 5 %), малої (5–10 %) і середньої (10–15 %) ємності. Колектори великої ємності зустрічаються на окремих ділянках. Поряд з поровими, розвинені тріщинно-порові колектори, тріщинна пористість у більшості випадків не перевищує 0,2 %, а проникність – $30\text{--}60 \cdot 10^{-3}$ мкм².

Процеси тектогенезу по-різному впливають на ємнісно-фільтраційні властивості порід-колекторів. В локальних структурах вони погіршуються від склепінь складок до їхніх крил. Відсутня залежність петрофізичних властивостей порід від глибини залягання. Колекторські властивості відкладів не залежать від їхнього віку.

На цій підставі вважають [108], що причиною від'ємних результатів буріння низки свердловин у Кросненському покріві є наявність ущільнених колекторів з низькими ємнісно-фільтраційними властивостями тріщинно-порового і порово-тріщинного типів у головецькій і верховинській світах, які погіршуються ще й внаслідок значних депресій на пласти. Через існування зон надгідростатичних тисків для запобігання аварійному викиду часто проводили обважнювання бурового розчину гематитом і баритом. Причиною падіння “до нуля” припливів газу є, очевидно, надмірна депресія на пласти, яка викликає змикання тріщин та ізолює пласти від стовбурів свердловин.

З викладеного випливає, що перспективи газоносності Кросненської зони, головню, пов'язують з газом ущільнених порід.

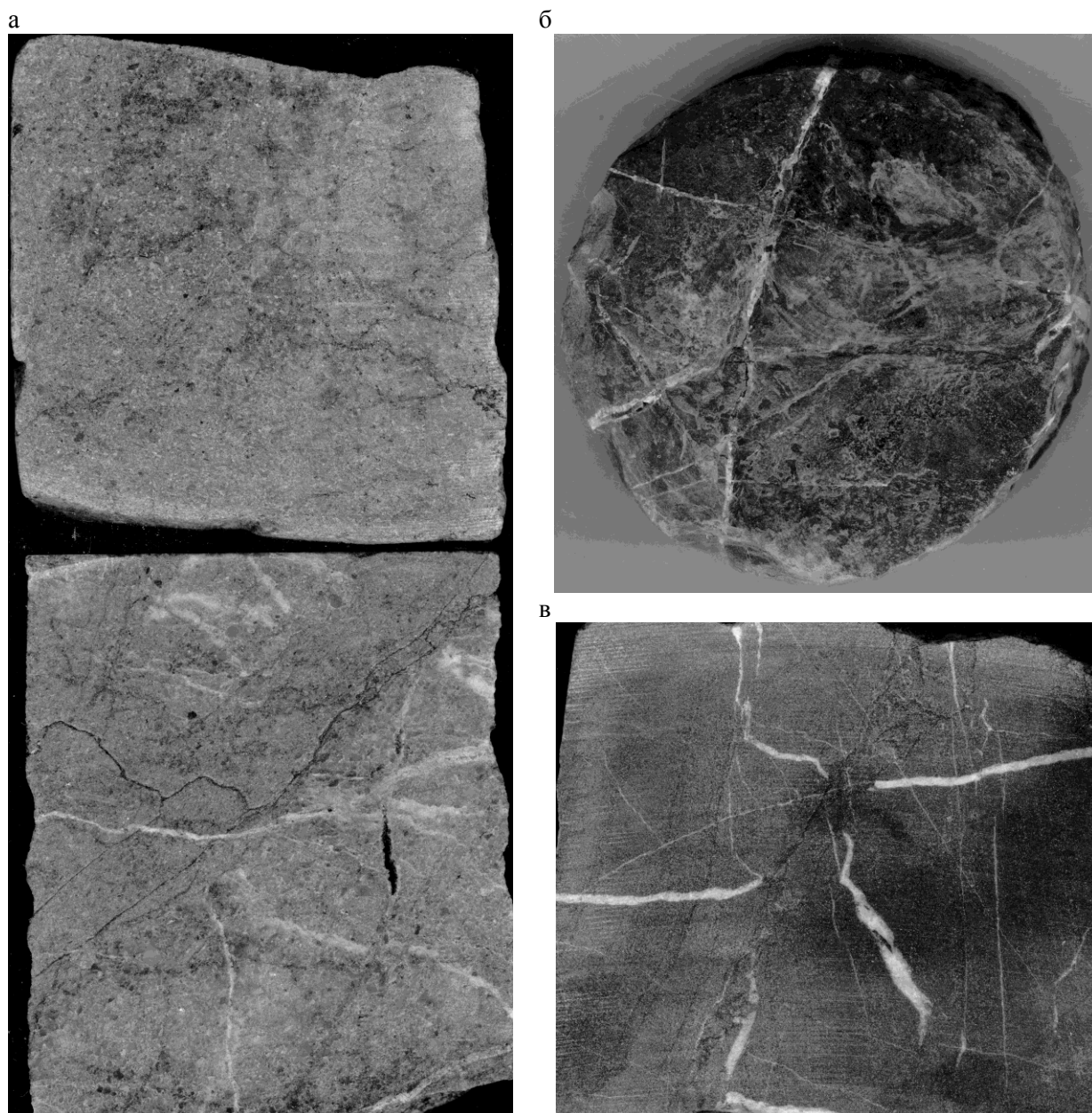


Рис. 2. 8 Зразки кернa св. 1-Лютнянська Лютнянської структури, відібрані з слабкогазонасичених інтервалів (за даними ГДС) [108; 104]:
 а) інт. 1504–1510 м, вертикальний зріз. Пісковик дрібнозернистий кварцовий, масивний, карбонатний з тріщинами і кавернами, виповненими карбонатами;
 б) інт. 1151–1158 м, торець. Піщано-алевритова порода, що розбита системою субвертикальних тріщин, частково залікованих карбонатами;
 в) інт. 3392–3400 м, вертикальний зріз. Алевроліт кварцовий гідрослюдистий, некарбонатний, розбитий різноорієнтованими тріщинами, частково залікованими карбонатами (кальцитом).

Врахування цього аспекту потребує застосування комплексу методів, як, насамперед, мінералофлюїдологічних, так і відомих тепер методів розкриття та випробування цих колекторів, що складе передумови для відкриття тут нових родовищ вуглеводнів.

2. 3. Висновки

Незважаючи на численність цілеспрямованих досліджень [49; 134; 135; 21–24; 10; 64 та ін.], на сьогодні питання тектонічного районування української частини Карпат продовжує залишатися спірним. Виділяють Зовнішні і Внутрішні Карпати, які мають складчасту будову і складені тектонічними зонами. Зони поділяють на серію лусок, розділених між собою повздовжніми розривними порушеннями типу насувів.

Будову та границі Кросненської зони дослідники висвітлюють по-різному. Одні дослідники вважають [134; 135], що Кросненська зона – це єдина в Карпатах одиниця, що не є тектонічним покривом, а опущеним продовженням Сілезького покриву Західних Карпат (Польща). Інші дослідники стверджують, що Сілезький покрив не затухає на території Українських Карпат, а продовжується в східному напрямку [46; 10].

За найновішими дослідженнями О. М. Гнилка і В. О. Ващенко Кросненська зона складений, переважно, олігоценно-міоценовими відкладами, а крейдово-палеогенові утворення тут виходять на поверхню лише на обмежених ділянках. Її поділяють на дві підзони – *Бітлянську* та *Турківську*, які відрізняються між собою літофаціальними і структурними ознаками. Першій підзоні властивий Бітлянський, другій – Кросненський тип розрізу олігоценно-міоценових відкладів [23].

Лінія чола Кросненського покриву до села Розлуч має субширотне простягання, звідси до Міжгір'я змінює його на субмеридіональне, а далі знову на субширотне [64]. Це пояснюють розвитком широкої субмеридіональної *Латорицько-Стрийської* зсувної зони, до якої прилягають всі інші структурні елементи [21].

Турківська підзона поділяють на серію тектонічних лусок – *Яблунівська*, *Ропавська*, *Лімнинська*, *Шум'яч-Завадівська*, *Гронзівська*, *Розлуцька* [23].

За даними останніх геологічних карт, які використовувалися до Державної геологічної карти України аркушу “Стрий” (О. М. Гнилко, В. О. Ващенко),

Бітлянську підзону поділяють на: *Волосянківську олістострому, Переддуклянську луску, алохтонний комплекс г. Гимба, Яворівську, Нижньо- і Верхньотур'янську та Боринську луски й структуру Сможе.*

Луски Кросненської зони складені олігоценно-міоценовими відкладами, а крейдово-палеогенові утворення тут виходять на поверхню лише на обмежених ділянках.

Нижня крейда представлена *шипотською світою* (темно-сірий піщано-глинистий фліш), яку поділяють на дві частини: *нижньо- і верхньошипотську. Нижньошипотська підсвіта* представлена тонко- й середньоритмічним некарбонатним флішем (аргіліти, алевроліти і тонкозернисті пісковики). Алевроліти і пісковики пронизані густою сіткою кальцитових прожилків. *Верхньошипотська підсвіта* складена середнім- і груборитмічним перешаруванням дрібнозернистих пісковиків, алевролітів і аргілітів. По тріщинах у пісковиках зустрічаються “мармароські діаманти”. Для покрівлі підсвіти характерні прошарки кременів.

Верхня крейда – строкатоколірний глинисто-мергелистий фліш *яловецької світи* і мергелисті відклади *лолинської світи* (на схилі Бітлянської підзони) з туфогенними пісковиками у підосві.

Палеоген. Палеоцен представлений середньо- і тонкоритмічним, різною мірою вапнистим флішем *урдинської світи*.

Еоценові відклади в Бітлянській підзоні представлені специфічною темnobарвистою товщею – “чорним еоценом” або *сойменською світою*, яку поділяють на три підсвіти. *Нижня підсвіта* – це тонко- і середньоритмічний фліш (аргіліти, алевроліти та дрібно- середньозернисті пісковики). У пісковиках трапляються прожилки кальциту та прозорі і димчасті кристали “мармароських діамантів” з включеннями вуглеводнів. *Середня підсвіта* складена товщею товстошаруватих різнозернистих пісковиків. Інколи пісковики переходять в гравеліти. Алевроліти і аргіліти зустрічаються частково. *Верхня підсвіта* представлена тонко-, рідше середньоритмічним флішем (аргіліти, алевроліти, дрібно- і середньозернисті істотно кварцові пісковики). На півдні структури

Сможе у верхніх ланках сойменської світи зафіксовано *шешорський* горизонт темно-сірих і сірих мергелів.

В Турківській підзоні доолігоценові відклади представлені товщею зелених і червоних аргілітів з проверстками алевролітів та різнозернистих пісковиків.

Стосовно *олігоценових* відкладів, то одні дослідники вважають, що відклади олігоцену до горизонту головоцьких смугастих вапняків представлені *головецькою світою*, а після горизоту – *верховинською світою*, інші – що олігоцен представлений двома типами розрізу: північним – Турківським (кросненський тип розрізу) і Південним – Бітлянським (сойменський тип розрізу).

Олігоцен в Турківському субпокрові представлений темноколірними відкладами *менілітової світи* з кремнієвим горизонтом чорних та коричнюватих силіцитів і темно-коричневих озалізнених аргілітів, товщею вапнистих і невапнистих аргілітів, алевролітів і пісковиків, інколи сидеритів з горизонтом смугастих (головецьких–ясельських) вапняків перехідної *верецької світи* та *кросненською* (що відповідає *верховинській світі*) *світою*, яка розділена на три підсвіти (перехідну, піщану, піщано-глинисту), а її верхні ланки відносять вже до міоцену.

В Бітлянському субпокрові олігоцен виражений цими самими світами, однак “опускається” межа кросненської та верецької світ, а горизонт смугастих головоцьких вапняків тут тяжіє до верхів розрізу кросненських утворень. Водночас кросненську світу не поділено.

Слід зазначити, що саме щільні аргіліти, алевроліти та дрібнозернисті пісковики менілітової, верецької і кросненської (верховинської і головоцької) світ олігоцену мають колекторські властивості і є перспективними породами на вуглеводні.

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ МІНЕРАЛО- І ВУГЛЕВОДНЕГЕНЕЗУ У ЛІТОСФЕРІ ЗЕМЛІ ЗА УМОВ ГЛИБИННОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФЛЮЇДУ

3. 1. Аналіз та інтерпретація фізико-хімічних систем типу вода–вуглеводні, вода–нафта (за експериментальними даними)

При порівнянні стану мінералоутворювального флюїду та ізольованої його частинки – включення визначальним для дослідника має залишатися виявлення способу кристалографічної індивідуалізації включень [56] з урахуванням експериментальних досліджень процесів кристалогенезу в умовах природної та штучної гетерогенізації розчинів [110]. Однак повної уяви про це співвідношення можна досягнути лише із застосуванням аналізу фізико-хімічних діаграм гетерогенних рівноваг.

Незважаючи на те, що за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу склад летких компонентів флюїдних включень у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат визначається наявністю, крім води, лише вуглеводневих компонентів: метану (переважає) і його перших гомологів, логічно розглянути фізико-хімічні діаграми типу H_2O –вуглеводні і в дещо ширшому діапазоні, беручи до уваги той факт, що можливості методу обмежені леткістю вуглеводнів і в природних умовах мінерало- і вуглеводнегенезу їхнє число може бути значно більшим.

Такі важливі компоненти флюїдів як вуглеводневі сполуки, відрізняючись різною взаєморозчинністю як з водою, так і між собою [136], залежно від концентрації повністю розчиняються у ній (гомогенні системи) або утворюють складні гетерогенні суміші – двофазові, у випадку багатокомпонентних вуглеводне-водних систем – й трифазові чи багатофазові. Ці речовини,

взаємодіючи з водою за умов змінних тиску і температури, створюють складні фізико-хімічні ситуації процесу мінералогенезу за участі вуглеводнів.

Мінералоутворення у системі H_2O –вуглеводні переважно наявне у випадку постседиментогенного мінералоутворення і пов'язане з міграцією гетерогенних вуглеводне-водних флюїдів. До складу флюїдної системи, крім, головню, метану можуть входити азот, діоксид вуглецю, вищі гомологи метану, інші вуглеводневі сполуки, але у низці випадків вони є другорядними через те, що розчинність при переході до наступного гомолога метану знижується у два–три рази. Тому інтерпретація мікротермометричних даних часто обґрунтовано базується на експериментальних даних про систему H_2O – CH_4 .

Об'єктом численних експериментальних робіт з розчинності води і вуглеводнів були бінарні системи, складені з води і різних індивідуальних вуглеводнів – від метану до н-гептану включно, а також бензолу і толуолу.

Стисло розглянемо наявні матеріали.

Зокрема, при вивченні суміші дистильована вода–метан в інтервалі тиску 1–110 МПа і температурі 150–360 °С встановлено [90], що розчинність метану у воді зростає із підвищенням тиску. Зростання температури також сприяє різкому збільшенню вмісту води у стисненому метані. Повної змішуваності води і метану було досягнуто у подвійній критичній точці з параметрами $T_{\text{крп}} = 351,9\text{ °C}$ і $P_{\text{крп}} = 96,5\text{ МПа}$.

За даними [156], критичні параметри розчинності досліджених ним бінарних систем вода–н-пентан, вода–2-метилпентан, вода–н-гептан і вода–бензол, відповідно, рівні (в °С і МПа): 351 і 34, 352 і 31, 352 і 29, 297 і 24. У них виникають такі самі явища, що у системах вода–метан чи вода–етан. Лише для системи вода–толуол в області нижче критичних параметрів обох компонентів, тобто при фазовому стані рідина–рідина, при $T_{\text{крп}} = 308\text{ °C}$ і $P_{\text{крп}} = 22\text{ МПа}$ досягається повна розчинність толуолу у воді.

В експериментах [150] у системах з водою досліджено вуглеводні, які належать до найважливіших вуглеводневих груп нафти: н-алкани (гексан, октан, декан, додекан), циклани (циклогексан) та арени (бензол).

Системи вода–н-алкани.

З метою визначення критичних параметрів розчинності, а також встановлення характерних відмінностей в діаграмах розчинності, що зумовлені будовою молекул н-алканів експерименти проводили за тиску до 70 МПа, але у різних інтервалах температури (°C): вода–н-гексан – 200–366, вода–н-декан – 260–368, вода–н-декан – 320–383, вода–н-додекан – 325–384.

Аналіз ізотерм розчинності, наведених на діаграмах (рис. 3. 1–3. 4), показує, що взаємна розчинність води і н-алканів зростає з підвищенням температури. За постійної температури вона зменшується із зростанням тиску. З ростом температури фазовий стан системи змінюється.

Відомості про критичні параметри розчинності у подвійній гомогенній точці системи вода–н-алкани, які узагальнено в [82], наведено у табл. 3. 1.

Таблиця 3. 1

Критичні параметри розчинності у подвійній гомогенній точці системи вода–н-алкани і критичні параметри чистих вуглеводнів* [150]

Система	Критичні параметри н-алканів		Критичні параметри розчинності		Фазовий стан системи за критичних параметрів розчинності	Значення $T_{кр}$ і $P_{кр}$ за даними
	$T_{крв}$, °C	$P_{крв}$, МПа	$T_{крр}$, °C	$P_{крр}$, МПа		
Вода–метан	-82,2	4,5	351,9	96,5	Рідина–газ	Намиот и др., 1971
Вода–етан	31,3	4,2	349,5	74,4	Те саме	Danneil et al., 1967
Вода–н-бутан	153,1	3,6	351,0~350	38,7~40	– “ – – “ –	Danneil et al., 1967; Циклис, Масленников, 1964
Вода–н-пентан	197,0	33	351,0	34,0	– “ –	Connolly, 1966
Вода–н-гексан	234,7	3,09	349,5	31,2	– “ –	Те саме
Вода–н-гептан	267,0	2,79	353,0	29,0	– “ –	
Вода–н-октан	295,0	2,52	351,5	28,1	– “ –	
Вода–н-декан	342,0	2,09	353,0	25,8	– “ –	
Вода–н-додекан	379,9	1,81	342,0	20,5	Рідина–рідина	
Вода–н-гексадекан	440,5	1,44	362,0	24,4	Те саме	Султанов и др., 1972

Примітка. Критичні параметри води: $T_{кр} = 374,2$ °C, $P_{кр} = 22,56$ МПа.

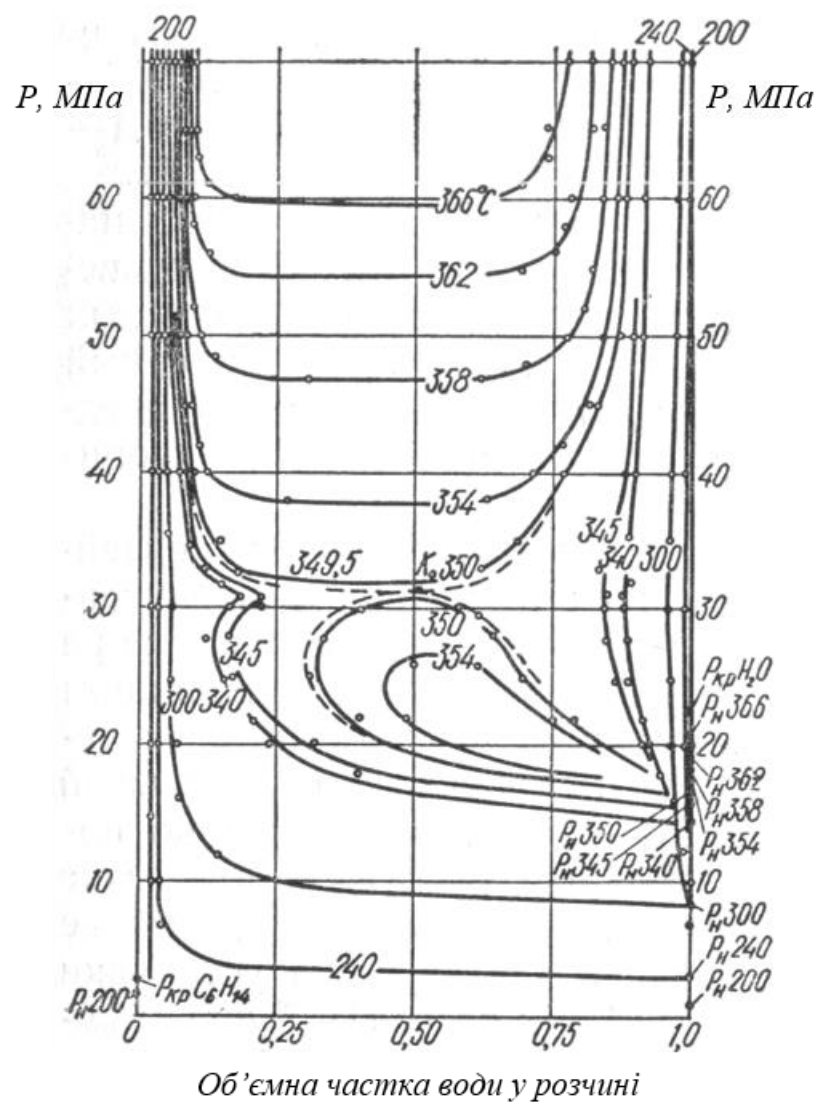


Рис. 3. 1. Система вода–н-гексан. Ізотерми розчинності [150].

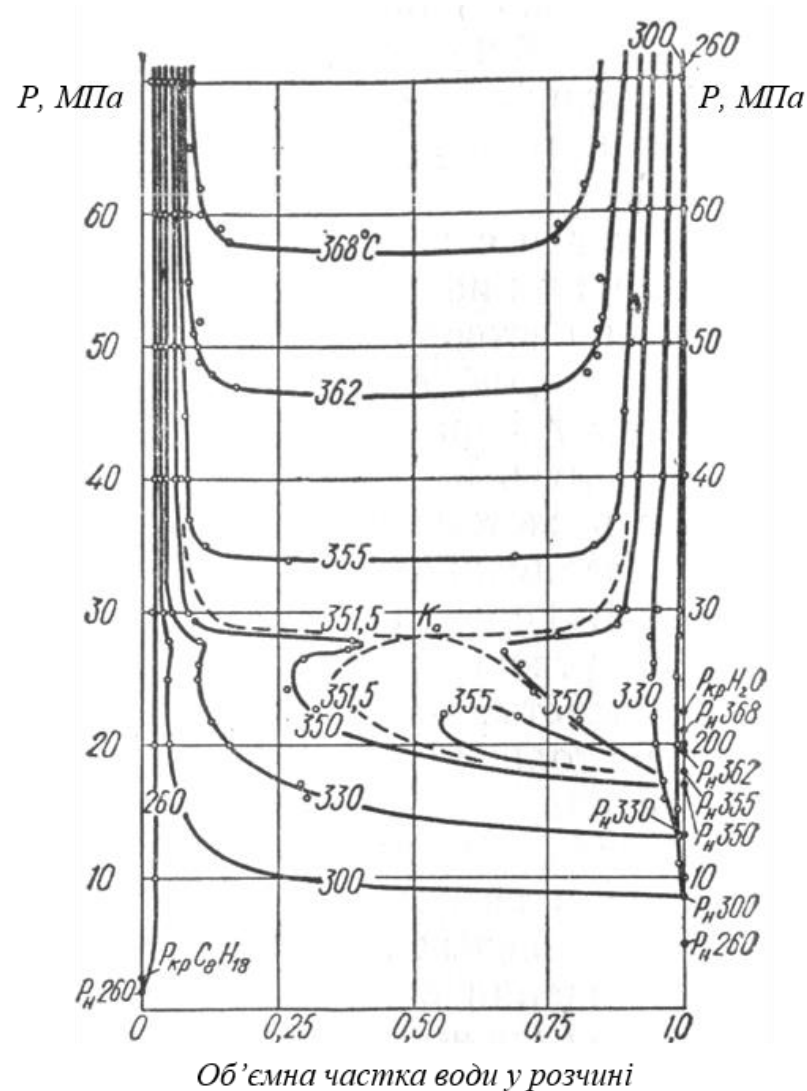


Рис. 3. 2. Система вода–н-октан. Ізотерми розчинності [150].

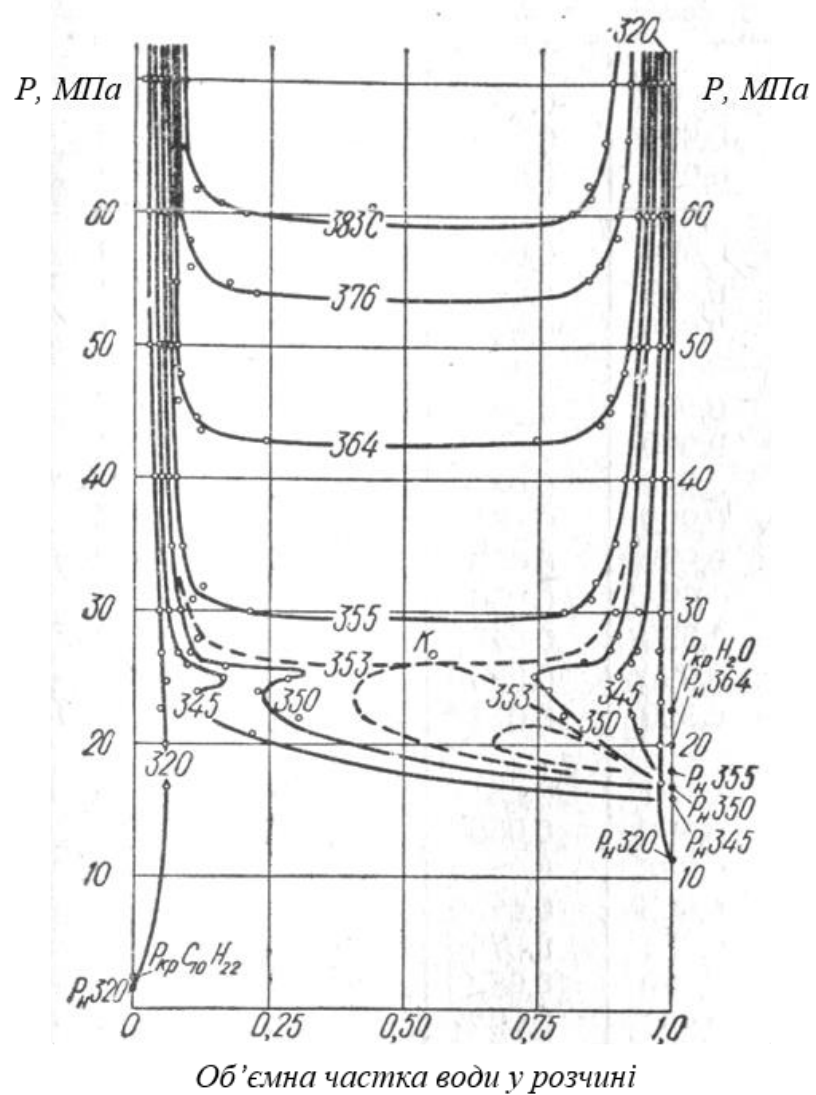


Рис. 3. 3. Система вода–н-декан. Ізотерми розчинності [150].

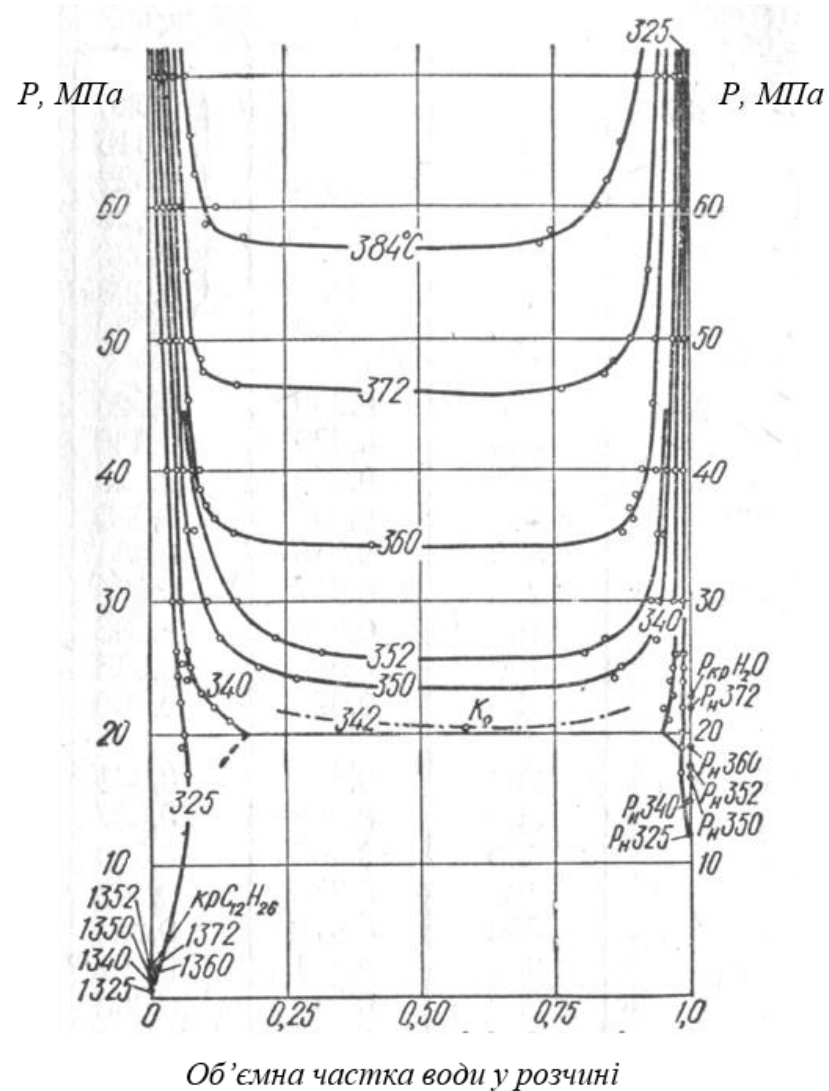


Рис. 3. 4 Система вода–н-додекан. Ізотерми розчинності [150].

Система вода–циклогексан.

Діаграма розчинності побудована за даними експериментальних визначень в інтервалі температури 260–345 °С за тиску до 55 МПа (рис. 3. 5). За температури 260 °С і тиску, вищому за 6,5 МПа, в системі встановлюється двофазова рівновага рідина–рідина, а наступна ізотерма – 290 °С відповідає вже фазовому станові рідина–газ, в цьому ж інтервалі температури реалізується необмежена взаємна розчинність води і циклогексана. Критичні параметри розчинності у системі складають 339,5 °С і 28 МПа.

За $T > T_{крр}$ утворюються дві криві фазових рівноваг, між якими знаходиться область необмеженої розчинності компонентів, межі якої з підвищенням температури істотно розширюються.

Система вода–бензол.

Діаграма розчинності побудована за даними експериментальних визначень в інтервалі температури 200–304 °С за тиску до 65 МПа (рис. 3. 6). За температури 200 °С і досить високому тиску в системі співіснують дві рівноважні рідкі фази і взаємна розчинність води і бензолу вже досить висока. З досягненням критичної температури бензолу (289,1 °С) система переходить з фазового стану рідина–рідина у стан рідина–газ, а подальше підвищення приводить до необмеженої розчинності води і бензолу за критичних параметрів розчинності 297 °С і 24,8 МПа.

На підставі отриманих експериментальних значень $T_{крр}$ і $P_{крр}$ для вивчених водо-вуглеводневих систем стверджується [150], що н-алкани належать до найважче розчинних у воді вуглеводнів, арени – до найкраще, а циклани за розчинністю є проміжними.

Експериментальні дані за підвищених температури і тиску бінарних систем вода–насичені вуглеводні метанового ряду (від метану до н-гексадекану) свідчать про значну близькість їхніх фізико-хімічних властивостей. Усі вони, як і система вода–діоксид вуглецю, можуть бути віднесеними до систем першого типу з обмеженою змішуваністю в рідкій фазі і критичними явищами.

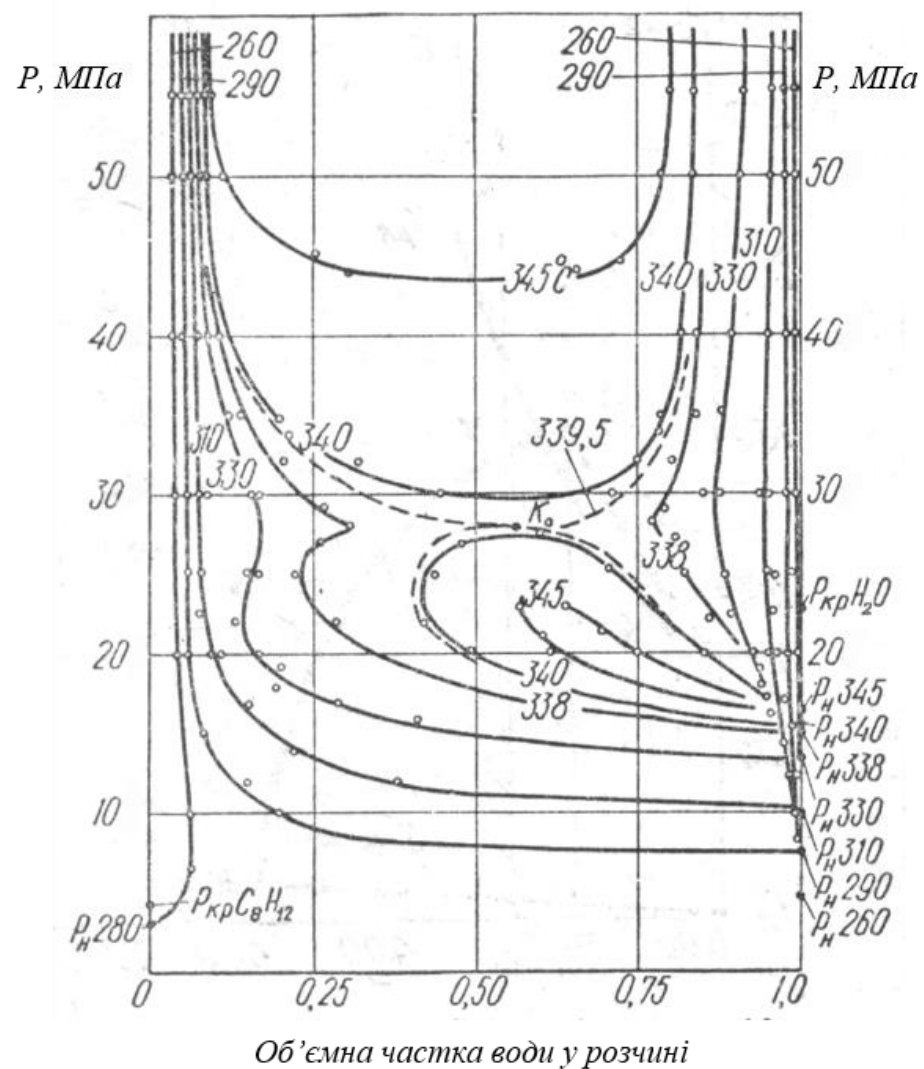


Рис. 3. 5. Система вода–циклогексан. Ізотерми розчинності [150].

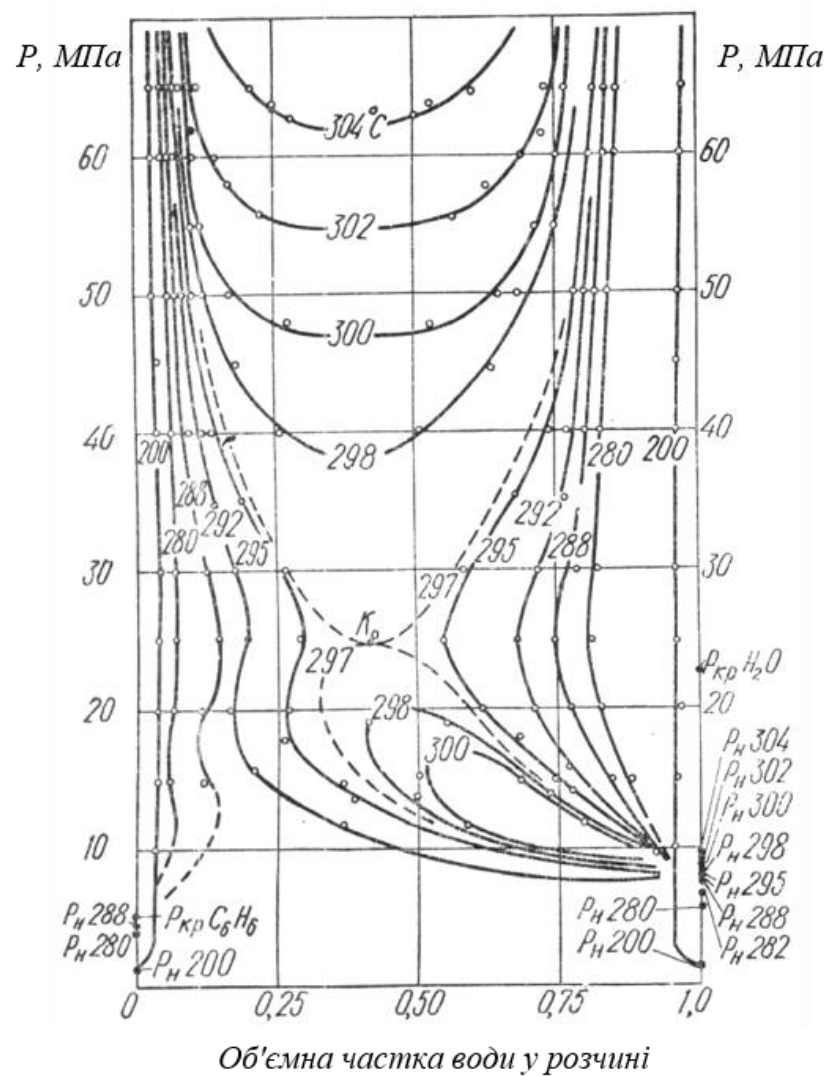


Рис. 3. 6. Система вода–бензол. Ізотерми розчинності [150].

Система вода–нафта.

Складна система вода–нафта як, зокрема, дегазована за [150] (рис. 3. 7, 3. 8), так і за [131; 132] (рис. 3. 9, 3. 10), також підпорядковується вказаним закономірностям взаєморозчинності.

Варто зазначити, що на відміну від систем вода–діоксид вуглецю і вода–метан експериментальна вивченість складних полікомпонентних систем типу вода–нафта, зокрема і в частині інтерпретації трифазних рівноваг типу вода–легка вуглеводнева суміш–важкі вуглеводні, значно менша і фрагментарніша. Тому характер їхньої поведінки в області реальних температури і тиску є складнішим порівняно з двокомпонентними системами і відповідна інтерпретація може бути зведена до таких систем із значною умовністю.

Обговорення наведених даних дає змогу дійти наступних висновків.

Аналіз діаграм (див. рис. 3. 1–3. 10) засвідчує, що за певних високих значень температури і тиску відбувається повна змішуваність води і вуглеводнів; в процесі зниження або підвищення тиску за відповідної температури може статися зміна агрегатного складу системи з гомогенного у гетерогенний і навпаки.

У природних умовах мінералогенезу в межах вивчених нами породних комплексів повна змішуваність компонентів не досягається і мінералоутворювальна система перебуває у гетерогенному стані. Це узгоджується з даними дослідження реальних об'єктів – кристалів кварцу з включеннями вуглеводнів у жильних утвореннях Альп, Карпат, Криму, Львівсько-Волинського і Донецького басейнів тощо [165; 162; 20; 48; 15 та ін.], інтерпретованими у координатах систем вода–метан чи вода–нафтоподібні суміші.

Використання експериментальних даних по системах індивідуальних вуглеводнів і системі вода–вуглеводень дає змогу на базі мікротермометричних даних робити обґрунтовані висновки про склад фаз, що мігрують, їхню зміну у часі залежно від глибини і температури, агрегатний стан системи.

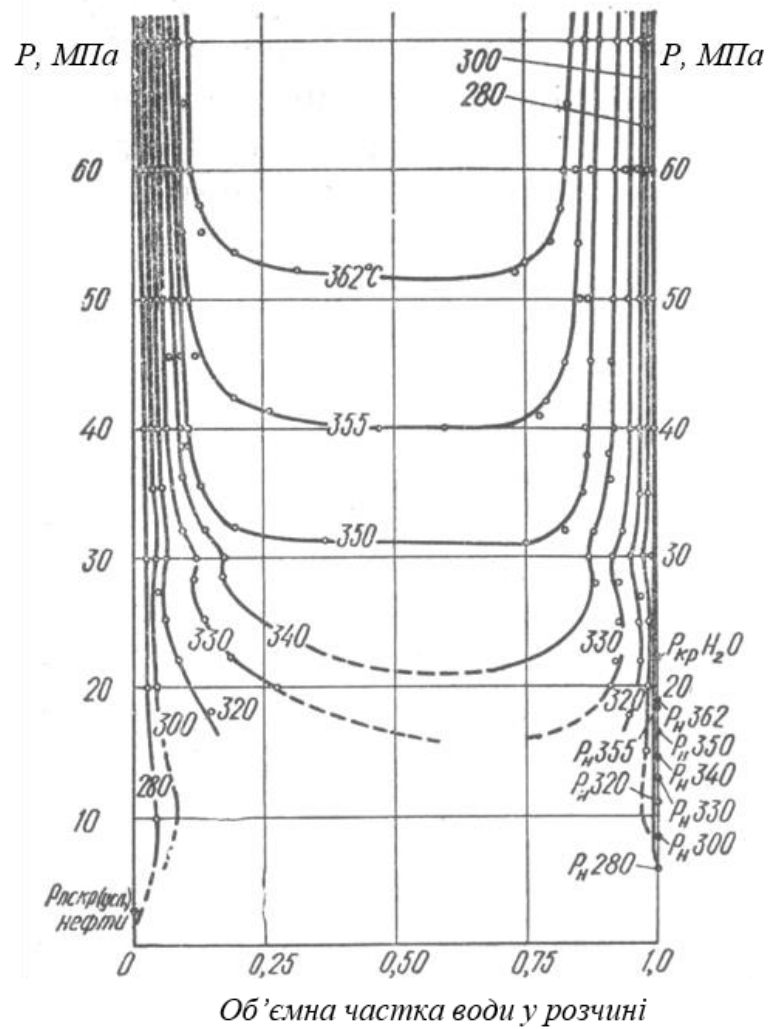


Рис. 3. 7. Система вода–дегазована нафта Октябрьского родовища. Изотермы розчинності [150].

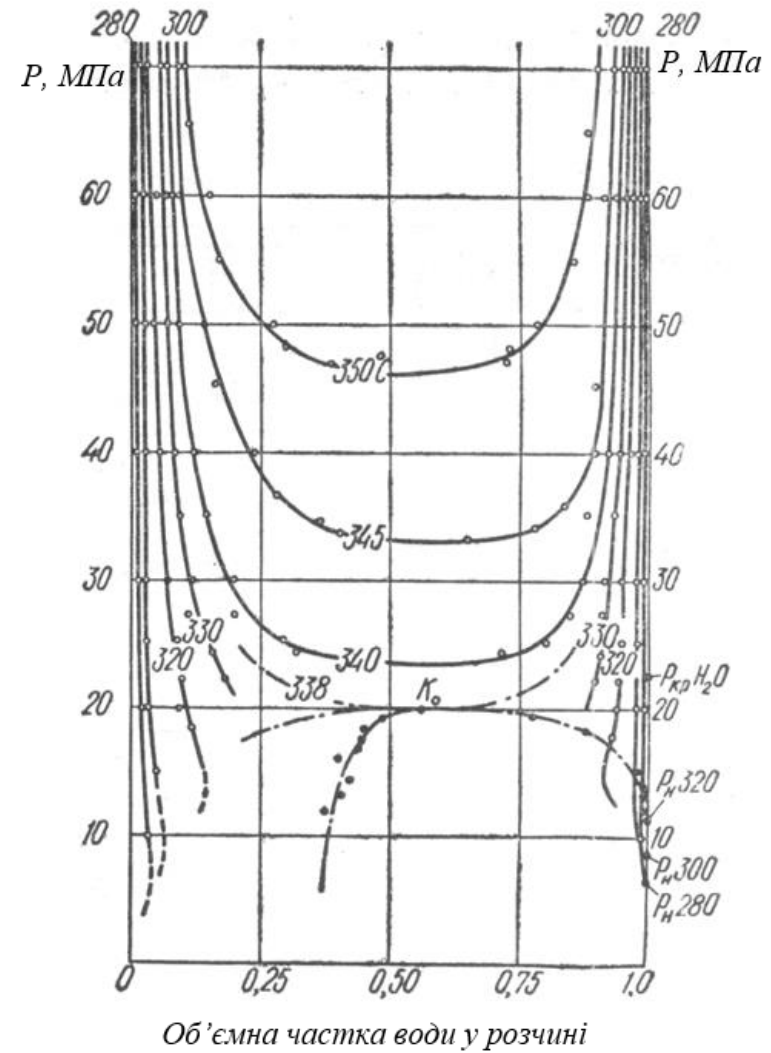


Рис. 3. 8. Система вода–дегазована нафта Долинського родовища. Изотермы розчинності [150].

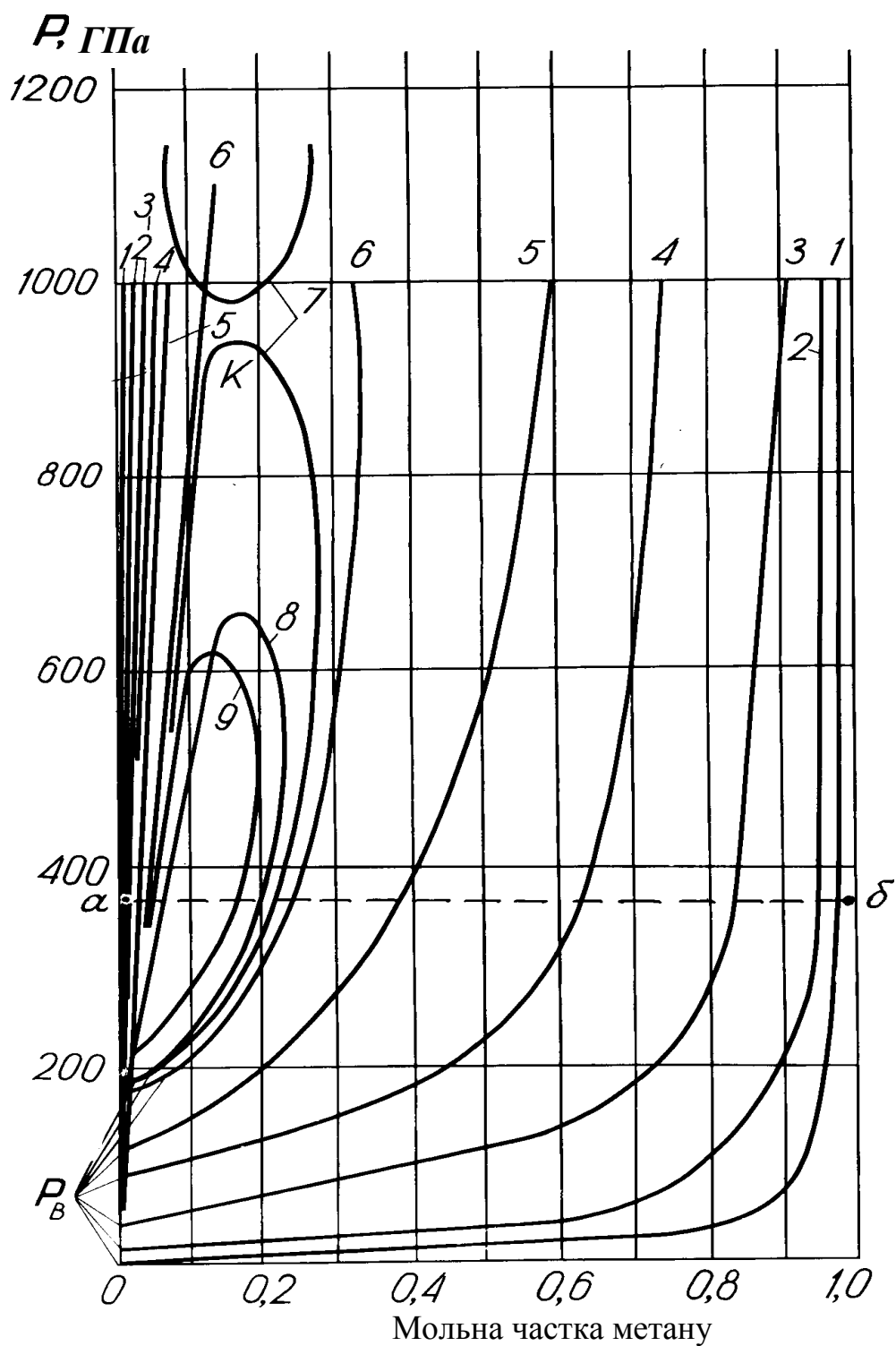


Рис. 3. 9. PX -проекція PTX -діаграми системи $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ з ізотермами за [131]:
 1 – 150; 2 – 200; 3 – 250; 4 – 300; 5 – 330; 6 – 352; 7 – 352; 8 – 355; 9 – 360 °C;
 а, б - умови консервації і склад фаз метано-водних флюїдів.

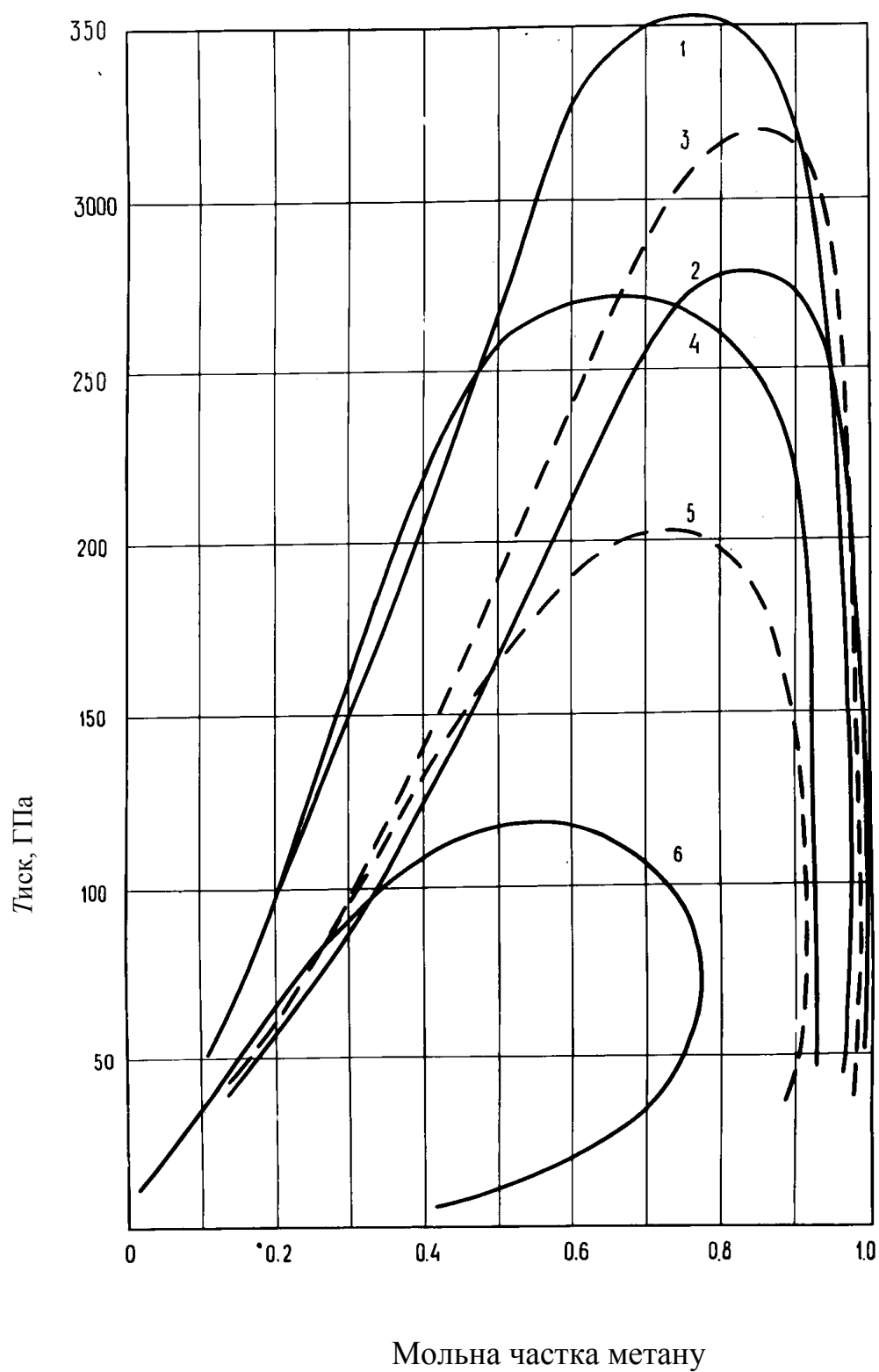


Рис. 3. 10. Діаграма P – X для сумішей метану з ароматичними і нормальними парафіновими вуглеводнями при 138 °С (пунктир) і 150 °С (суцільні лінії): 1 – метан–толуол, 2 – метан– n -нонан, 3 – метан– n -декан, 4 – метан–бензол, 5 – метан– n -гептан, 6 – метан– n -гексан (за [132]).

3. 2. Аналіз експериментальних матеріалів з відтворення поведінки і фазових станів вуглеводне-водних флюїдів за високих температур і тисків

Численні геологічні та мінералого-геохімічні дані свідчать про функціонування у земних надрах вуглеводне-водних флюїдів, пов'язаних з утворенням і міграцією рідких і газоподібних вуглеводнів, концентрацією твердих бітумів, перенесенням і локалізацією компонентів рудних корисних копалин. Це фіксується частою взаємодією гідротермальних розчинів з каустогенними породами чи безпосередньо з нафтою за підвищених температур і тисків, однак її характер за таких умов вивчено недостатньо. Особливо це стосується утворених при цих процесах вуглеводне-водних флюїдів, недоступних для безпосередніх спостережень за ними.

Чи не вперше ці ідеї були втілені в експериментах [66] з дослідження взаємодії крапель нафти з кристалами бури і кислого NaNH_4 -фосфату при їхньому рості.

Важливі й подальші експериментальні дані щодо вивчення механізмів утворення і форм захоплення водно-вуглеводневих включень в процесі росту кристалів синтетичних мінералів у гідротермальних нафтовмістних розчинах [154; 153; 103; 112; 141 та ін.], узагальнені в праці [106].

Аналіз виконаних дослідів дав змогу з'ясувати поведінку і фазові стани водно-вуглеводневих флюїдів, утворених при взаємодії гідротермальних розчинів як з каустогенними породами, так і нафтою та її фракціями.

З *каустогенними породами* водно-вуглеводневі флюїди формуються при взаємодії гідротермальних розчинів з горючими сланцями, богхедом, лігнітом, асфальтом і асфальтитом, менш активно – керитом, антраксолітом, бітумінозними сланцями і глинами. Вирощені за цих умов кристали кварцу досить недосконалі (рис. 3. 11, а). Ділянки затравних стержнів у нижній (високотемпературнішій) зоні піддалися частковому розчиненню, у верхній зоні – обросли дефектним шаром кварцу з численними флюїдними включеннями. Включення зароджувалися на дрібненьких часточках зруйнованих порід і бітумів, що випали на поверхні

затравних стержнів. Вони мають конічну або трубчасту форму, витягнуту уздовж оптичної вісі кристала (рис. 3. 11, б, в). Їхній розмір змінюється від тисячних до десятих часток мм. Крім того, включення присутні в самих затравних стержнях, де утворилися за рахунок або зарощування голчастих і трубчастих каналів травлення, що виникли на місці виходу дислокацій на базисній поверхні затравних стержнів (рис. 3. 11, г), або каверн розчинення на поверхні позитивної і рідше негативної тригональної призми. Довжина голчастих і трубчастих включень коливається від десятих часток до 2–3 мм, а діаметр – від сотих до перших десятих мм. Вони перетинають затравні стержні повністю або частково у напрямі, близькому до оптичної осі кварцу.

Фазовий склад і співвідношення фаз у включеннях у кварці змінюються у широких межах. Звичайно спостерігаються дво-, три- і багатофазові включення типу $L_1 > G$, $L_1 > G > SB$, $L_1 > G > L_2 > SB$ і $L_2 > L_1 \geq G > L_3 \geq SB$ (див. рис. 3. 9. б, в, г), причому фаза L_1 є водним розчином, фаза L_2 представлена нафтоподібною рідиною, газова фаза G включає головню метан та незначні кількості етану і пропану. Виділення і згустки фази SB віднесено до асфальту і асфальтиту [103]. Нерідко включення з різними фазами і розмаїтими їхніми співвідношеннями знаходяться в одних і тих самих зонах росту кристалів. Це доказує гетерогенний стан вуглеводне-водних флюїдів, утворених при взаємодії гідротермальних розчинів з вказаними породами. У водних розчинах включень у кварці постійно присутні краплі і більш крупні виділення нафтоподібних рідин світло-жовтого кольору і метан у вигляді одного або кількох газових пухирців. Нерідко, крім крапель, нафтоподібні рідини утворюють облямівку на межі водного розчину і газового пухирця, кількість якої змінюється від товщини у тисячні-десяті частки мм до 80 і більше процентів від об'єму вакуолі (рис. 3. 12). У нафтоподібній рідині практично завжди присутні крапельки червонувато-оранжевої фази L_3 і сферичні виділення та згустки бітумів чорного кольору.

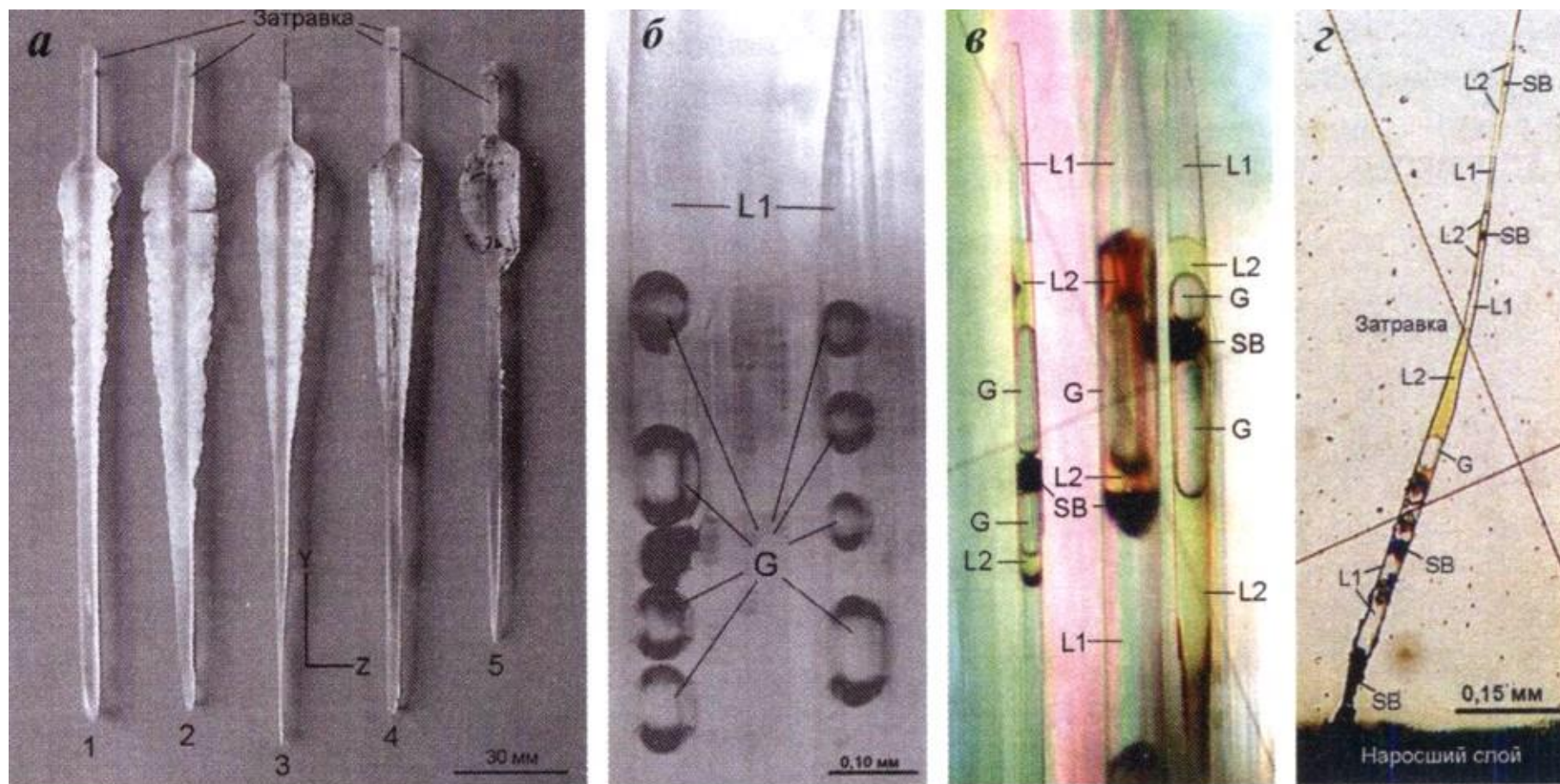


Рис. 3. 11. Кристали кварцу, вирощені одночасно із здійсненням взаємодії слабколужних хлоридно-бікарбонатних розчинів натрію за температури 320/340 °С і заповнення 50 % (а) з бітумінозними глинистими сланцями (1), горючими сланцями (2), лігнітом (3), богхедом (4) і асфальтитом (5).

Двофазові ($L_1 > G$) (б) і багатофазові ($L_1 > G > L_2 > SB$) (в) флюїдні включення, що утворилися у наростом шарі кварцу і в каналах травлення затравного стержня (г) за взаємодії хлоридно-бікарбонатно-натрієвих розчинів з богхедом (б, в) і горючими сланцями (г). Температура 350/380 °С, заповнення 73 % [106].

За мікротермометричними даними двофазові включення $L_1 > G$ у кварці гомогенізуються за температури, близької до температури росту кристалів. У трифазових включеннях типу $L_1 > G > L_2$ спочатку в інтервалі 168–324 °C спостерігали розчинення крапель та облямівки нафтоподібної рідини, а надалі за температури 368–375 °C відзначали повну гомогенізацію включення у рідку фазу. Проте переважно в інтервалі 308–350 °C включення розгерметизовуються, не досягнувши гомогенного стану. При нагріванні ж включень з співвідношенням фаз $L_2 > L_1 \geq G > L_3 \gg SB$, тобто з перевагою у 3–5 разів частки нафтоподібної рідини, у них спочатку за температури 200–220 °C в основній нафтоподібній фазі L_2 розчиняються рідкі краплі L_3 (рис. 3. 13), потім за температури 260–280 °C – газовий пухирець (в основному метан) і включення стає двофазовим з співвідношенням нафтоподібної і водної фаз як $L_2 > L_1$. Подальше підвищення температури до 353–360 °C призводить до повного розчинення водного розчину в нафтоподібній рідині з утворенням гомогенного флюїду, частка водного розчину у якому коливається у широких межах, досягаючи 15–20 об. %.

При взаємодії гідротермальних розчинів з *нафтою та її фракціями* досить крупні трубчасті та голчасті включення утворювалися у порожнинах травлення затравних стержнів, а за більш високих термобаричних параметрів також і в нарослому шарі кварцу.

За відносно невисоких температури (280/300 (тут і далі температури верхнього і нижнього торців автоклава) і 300/320 °C) і тиску (порядка 20–70 МПа) при частці нафти у вихідних водно-нафтових сумішах 0,01–0,1 об. % включення у порожнинах травлення затравних стержнів у кварці (рис. 3. 14) переважно двофазові, а рідкісні знахідки в рідкій безколірній фазі (водний розчин) дрібних крапель рідини світло-жовтого кольору (нафта), кількість та розміри яких зростають зі збільшенням частки нафти, дають підставу вважати їх трифазовими. Об'єм захопленої нафти у різних сингенетичних включеннях варіював від відсутності до 60–80 об. %. Присутності метану та інших вуглеводневих газів у таких включеннях не зафіксовано.

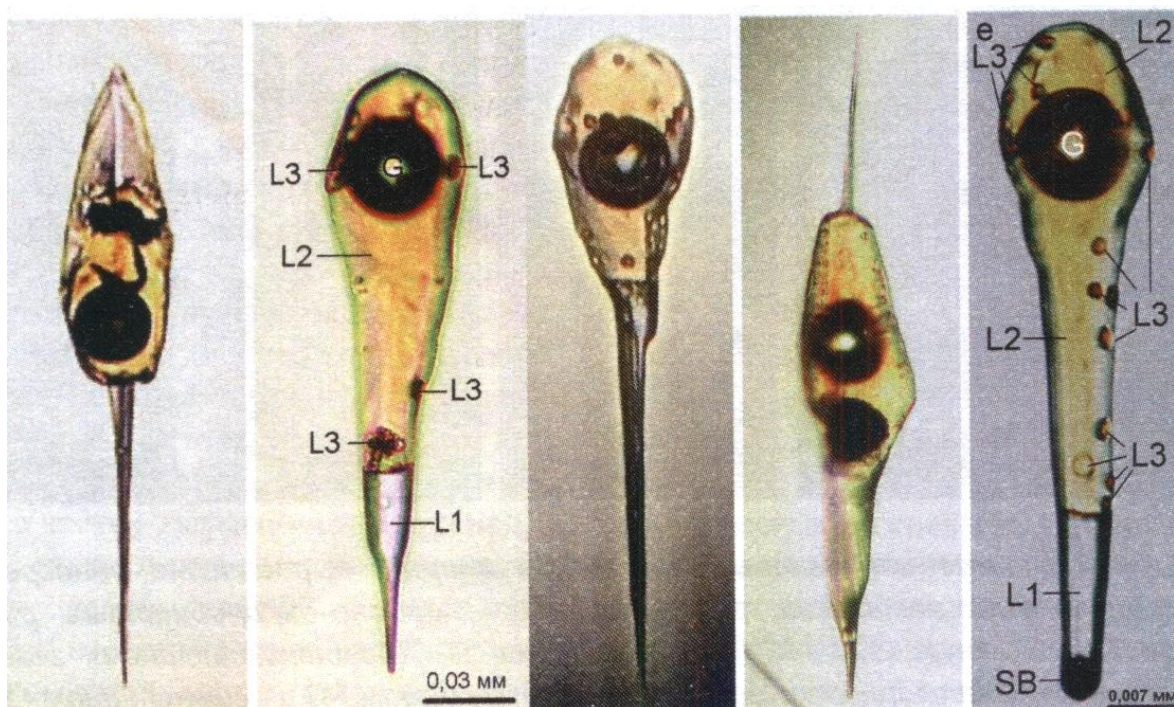


Рис. 3. 12 Типові водно-вуглеводневі включення у кварці з високою часткою нафтоподібної рідини (L_2), вирощеному одночасно з взаємодією гідротермальних розчинів з богхедом. Температура 350/380 °C, заповнення 73 % [106].

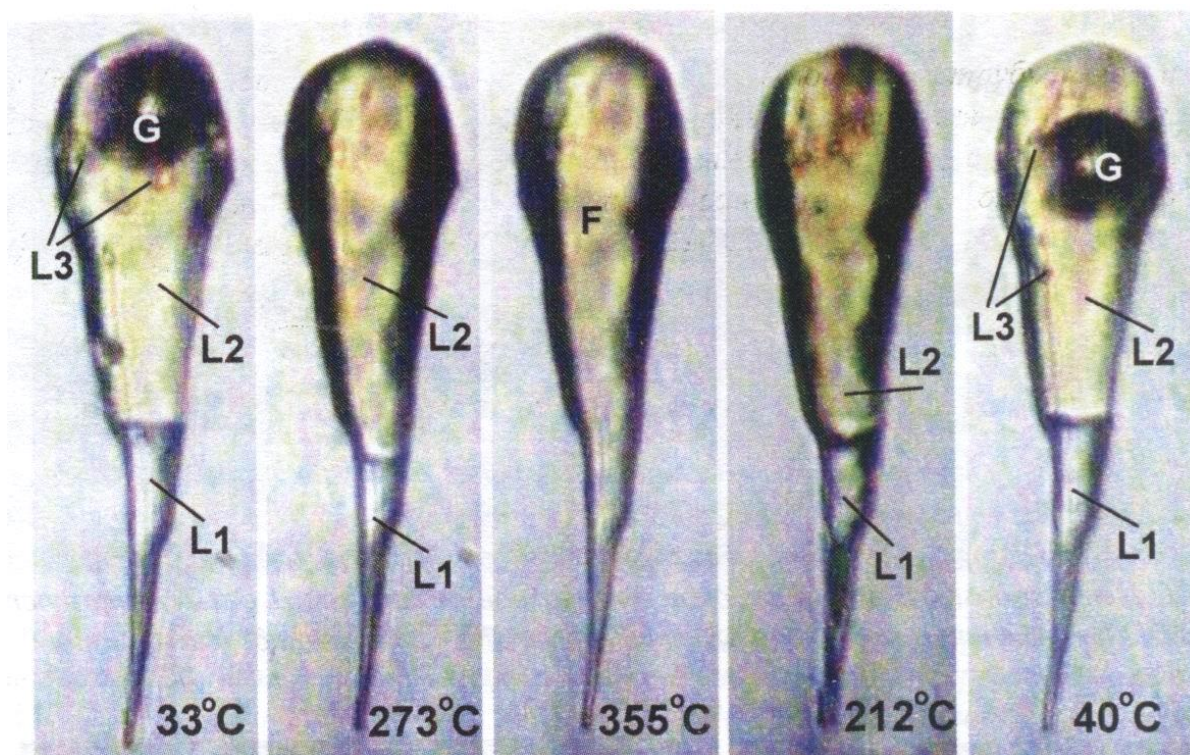


Рис. 3. 13 Фрагмент мікротермограми істотно рідкого водно-вуглеводневого включення у синтетичному кварці, вирощеному при взаємодії гідротермального розчину з богхедом. Співвідношення фаз у включенні при кімнатних умовах $L_2 > G \geq L_1 > L_3$. Спочатку при 273 °C газ розчиняється у нафтоподібній фазі з утворенням двофазового ($L_2 > L_1$) флюїду, а потім при 354 °C L_1 повністю розчиняється в L_2 з переходом флюїду у гомогенний стан. При охолодженні відбувається послідовне відродження усіх зниклих фаз. Масштаб: в 10 мм 0,012 мм [106].

Узагальнено співвідношення фаз у таких включеннях можна відобразити наступним чином: $L_1 > G$, $L_1 > G \gg L_2$, $L_1 \geq G > L_2$, $L_1 \geq L_2 > G$ та $L_2 \geq L_1 > G$ (рис. 3. 15). Повний або частковий набір включень з подібними співвідношеннями фаз нерідко спостерігали в одних і тих самих кристалах, що однозначно вказує на гетерогенний стан водно-вуглеводневого флюїду у час захоплення включень.

Дані, отримані при нагріванні включень з вмістом нафти не вище перших часток об. % (розчинення її крапель за температури 240–255 °С, а здійснення повної гомогенізації – при 280–300 °С), дають підставу вважати, що розчинність нафти у водному розчині за вказаних T - P -параметрів не перевищує перших десятих часток об. %.

Водночас трифазові включення з різними співвідношеннями водного розчину, нафти (її частка, порівняно з попередніми, є дещо вищою) і газу за температури у межах від 298 до 354 °С залежно від густини розчину стають двофазовими без вільної газової фази типу від $L_1 \gg L_2$ до $L_2 \gg L_1$. Стійкість таких двофазових рідких флюїдів експериментально прослідковано до температури 365–405 °С, після якої спостереження припиняли через розгерметизацію включень, часто з вибухом. Розрахована розчинність нафти за вказаних термобаричних параметрів виявилася рівною порядку 8–10 об. %.

Кристали кварцу, вирощені у лужних розчинах за більш високих термобаричних параметрів (330/350 °С), є відносно досконалішими. Частка нафти у водно-нафтових сумішах змінювалася від 0,01 до 15 об. %. У затравних стержнях і нарослому шарі кварцу з часткою нафти (вірніше рідких вуглеводнів) у розчинах менше 0,1 об. % формуються головню двофазові ($L_1 > G$) включення, рідше трифазові ($L_1 > G > L_2$) – за рахунок появи в L_1 крапель і облямівок L_2 . З появою в облямівках L_2 сферичних виділень твердих бітумів включення стають чотирифазовими ($L_1 > G > L_2 > SB$).

При нагріванні чотирифазових включень у кварці (частка нафти у розчині складала менше 4 об. %) спочатку розчиняються краплі рідких вуглеводнів, потім за температури 250–270 °С повністю зникає їхня облямівка (рис. 3. 16). Цей двофазовий флюїд ($L_1 > G$) в межах від 320 до 354 °С (залежно від співвідношення

фаз L_1 і G) гомогенізується у рідку фазу. Отже, розчинність рідких вуглеводнів у таких флюїдах складає за температури 330/350 °C і тиску не менше 80 МПа порядку 4 об. %.

Кристали кварцу, вирощені у сильно і слабколужних розчинах за ще вищої температури (380/420, 400/450 і 490/500 °C) з одночасною їхньою взаємодією розчинів з сировою нафтою, містять численні, як правило, багатофазові включення типу $L_1 \geq G > L_2 >> SB$ (рис. 3. 17). Рідше в тих самих кристалах знаходять переважно газові включення з співвідношенням фаз $G >> L_1 > L_2 > SB$, практично “сухі” (безводні) істотно рідкі вуглеводневі ($L_2 > G >>> L_1$) та істотно газові вуглеводневі ($G >> L_2 >>> L_1$).

У включеннях типу $L_1 \geq G > L_2 >> SB$ з підвищенням температури частка рідких вуглеводнів зростає, причому в основній рідкій фазі L_2 з’являються додаткові рідкі фази L_3 та L_4 (можливо вуглеводні або масла), об’єм яких не перевищує перших % фази L_2 (рис. 3. 18). Спочатку при нагріванні до температури 240–250 °C розчиняються краплі рідких вуглеводнів та їхня облямівка на межі газового (головно метанового) пухирця (рис. 3. 19), що супроводжується бурхливим кипінням в інтервалі температури від 70–90 °C до повного розчинення при 280–290 °C як свідченням переважно бензинкеросинового складу вуглеводневих рідин у включенні. Вище цієї температури флюїд стає двофазовим рідким, а при подальшому підвищенні температури до 375–385 °C набуває гомогенного стану (у рідку фазу).

Спостереження над численними флюїдними включеннями у цьому кварці показують, що частка рідких вуглеводнів у флюїдах нерідко зростає до 15–40 об. % й вище. Це пов’язане з підвищенням термобаричних параметрів і тривалістю дослідів. Рідкі вуглеводні у включеннях в таких високотемпературних кристалах кварцу представлені в основному легкими бензинкеросиновими фракціями. Зростання частки легких фракцій у флюїдах водночас з появою газових вуглеводнів (в основному метану) і залишкових твердих бітумів пов’язують [106] з крекінгом нафти, особливо її важких фракцій, у високотемпературних водних розчинах.

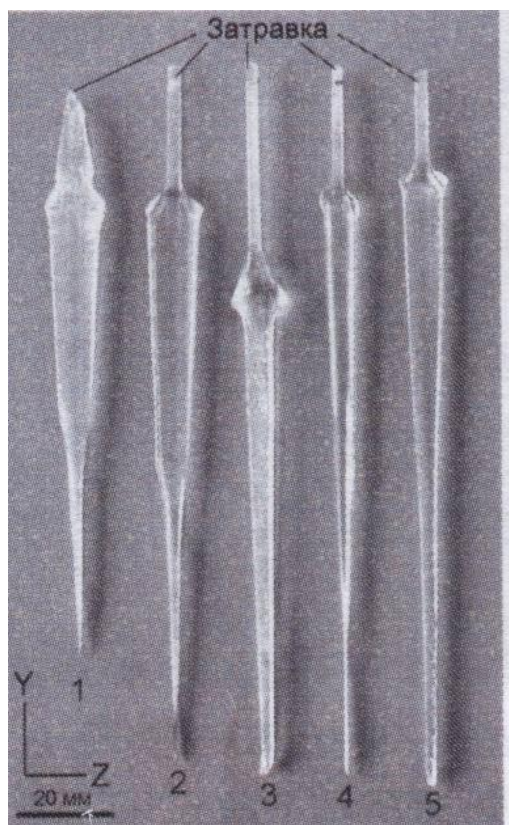


Рис. 3. 14. Кристали кварцу, вирощені у розчинах 7,5 мас. % Na_2CO_3 за температури 280/300 °C і заповненні 75 % з домішкою сирої нафти 0,01 (1); 0,1 (2); 1,0 (3); 5,0 (4) і 10 об. % [106].

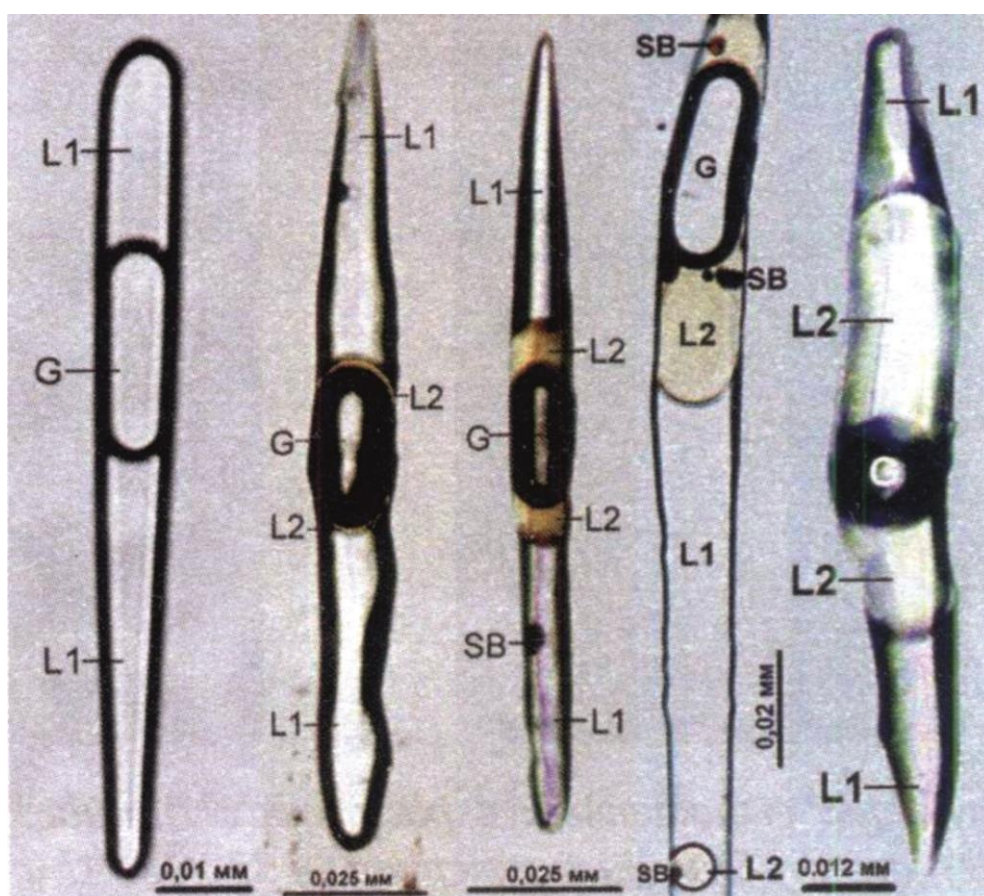


Рис. 3. 15. Флюїдні трубчасті і голчасті включення з різними співвідношеннями фаз – від $L_1 > G$ до $L_2 \geq L_1 > G$ у кварці, показаному на рис. 3. 12 [106].

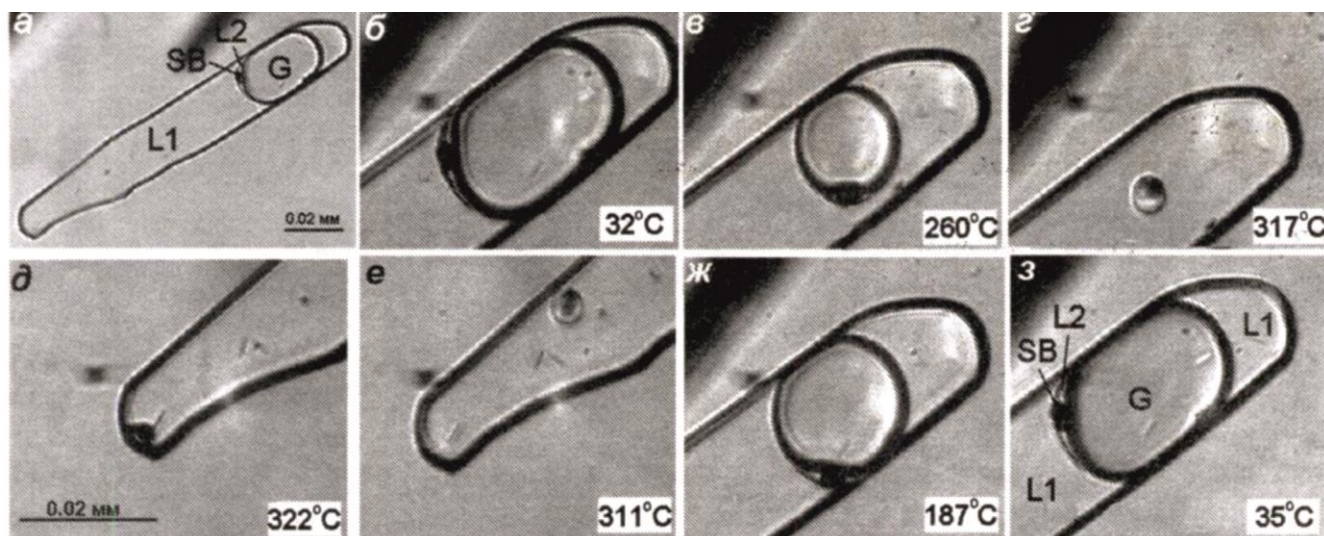


Рис. 3. 16. Фрагмент мікротермограми багатофазового істотно рідкого водно-вуглеводневого включення у кварці, вирощеному у гідротермальном розчині при 330/350 °С з часткою нафти 4 об. %. При 262–264 °С відбувається розчинення рідких вуглеводнів з переходом включення у двофазовий газопо-рідкий стан ($L_1 > G$). За температури 320–325 °С флюїд стає гомогенним. При зниженні температури спостерігається зворотний процес відтворення усіх зниклих фаз [106].

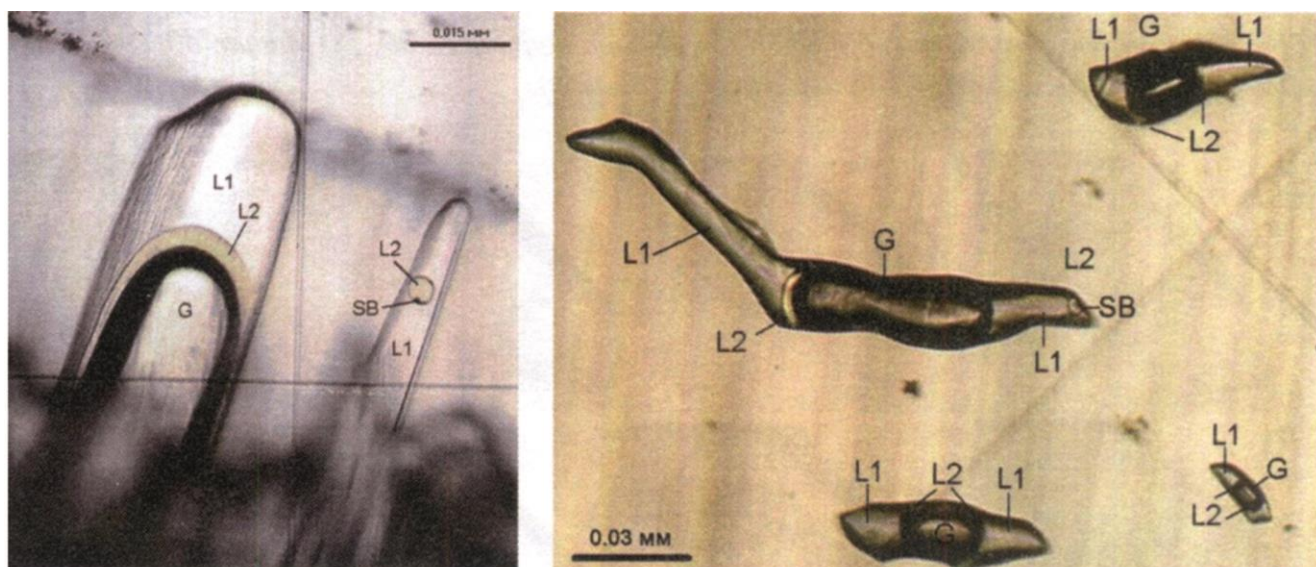


Рис. 3. 17. Багатофазові водно-вуглеводневі включення із співвідношенням фаз $L_1 \geq G > L_2 \gg SB$ у кварці, вирощеному при 490/500 °С і тиску порядку 120 МПа у розчинах 10 мас. % NaHCO_3 з часткою нафти 10 об. % [106].

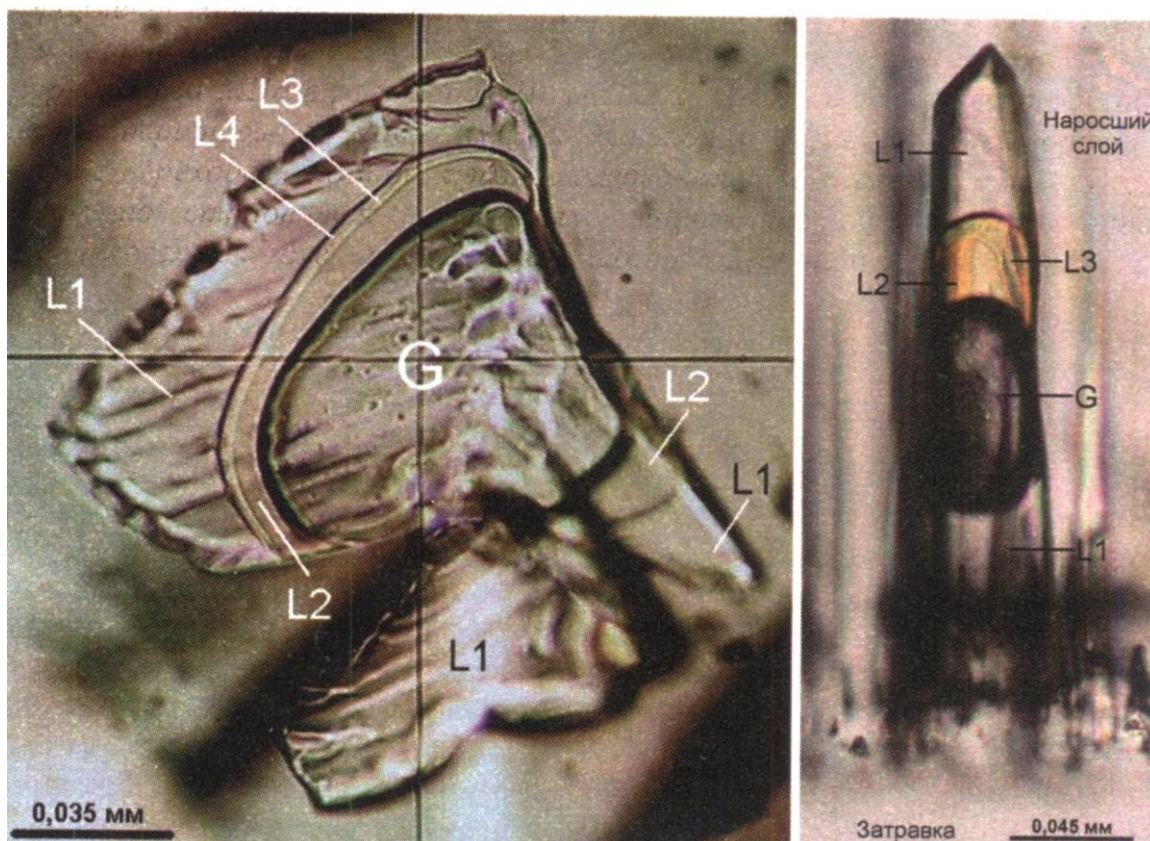


Рис. 3. 18. Багатофазові водно-вуглеводневі включення із співвідношенням фаз $L_1 \geq G \geq L_2 >> L_3 \approx L_4 > SB$ (фото зліва) і $L_1 \geq G \geq L_2 >> L_3 > SB$ (фото справа) у кристалах кварцу, вирощених, відповідно, при 380/420 і 400/450 °С і тиску порядку 80 і 100 МПа у розчинах 10 мас. % NaHCO_3 з часткою нафти 16 об. % [106].

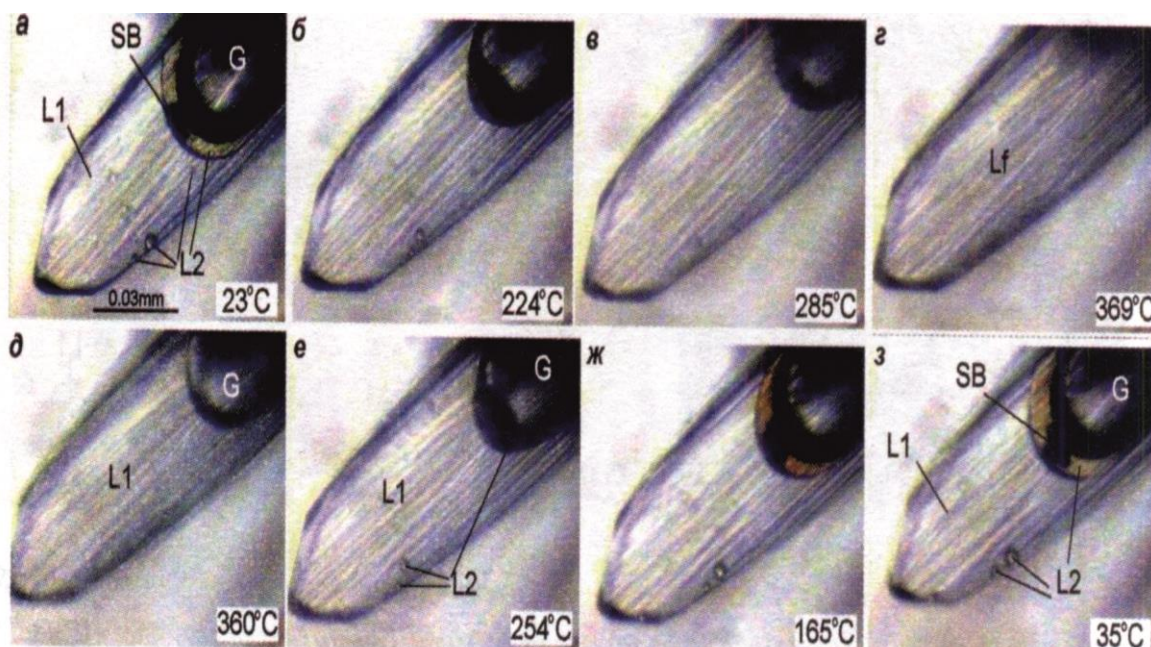


Рис. 3. 19 Фрагмент мікротермограми істотно рідкого водно-вуглеводневого включення із співвідношенням фаз $L_1 > G > L_2 >> SB$ у кварці, вирощеному при 490/500 °С і тиску порядку 120 МПа у розчинах 10 мас. % NaHCO_3 з часткою нафти 10 об. %. При підвищенні температури до 250–270 °С у флюїді відбувається розчинення рідких вуглеводнів з переходом його у двофазовий рідкий стан ($L_1 > G$). При 368–370 °С флюїд стає гомогенним. Зниження температури призводить до відтворення усіх зниклих фаз [106].

В істотно газових включеннях з співвідношенням фаз $G \gg L_1 > L_2 > SB$ при нагріванні спочатку за дещо вищої температури, ніж в істотно рідких флюїдах – від 290 до 360 °С, спостерігається розчинення L_2 в газових вуглеводнях (в основному, в метані) з переходом флюїду у двофазовий ($G \gg L_1$) стан, а надалі при 355–390 °С у включеннях повністю зникає водна фаза і утворюється гомогенний газовий флюїд.

При охолодженні флюїдних включень усіх типів послідовно відновлюються усі зниклі при нагріванні фази і включення набувають первинного вигляду та фазового стану.

Аналіз результатів виконаних експериментів підтверджує високу сумарну розчинність нафти у слабколужних і лужних розчинах з її збільшенням при зростанні температури (від 280 до 380–400 °С) і тиску (до 90 МПа) та дозволяє оцінити частку взаємної розчинності нафтоподібної рідини і водного розчину у водно-вуглеводневому флюїді, що складає 70–80 і 20–30 об. %, відповідно.

Дані про повне розчинення за температури 353–360 °С водного розчину у нафтоподібній рідині [106] відповідають матеріалам дослідження водо-нафтових розчинів [150].

Крім того, дуже важливим є встановлення близькості температури росту кристалів кварцу і температури гомогенізації двофазових включень у мінералі як ще один критерій метрологічного забезпечення методу термометрії.

Отож, сприятливі умови для вуглеводнегенезу у земних надрах досягаються [106]:

- для виникнення істотно вуглеводневих гомогенних флюїдів, утворених при взаємодії гідротермальних розчинів з каустогенними породами, – на глибинах не менше 10–12 км, що можуть зменшуватися при локальному прогріванні вмістних порід внаслідок втілення магматичних тіл;

- для існування двофазових рідких водно-нафтових флюїдів без вільного газу, утворених при взаємодії гідротермальних розчинів з нафтою, – на глибинах порядку 3,5–4,5 км;

– для існування і перенесення велетенських кількостей рідких вуглеводнів, збагачених легкими і середніми нафтовими фракціями, у вигляді надкритичного флюїду – на глибинах, більших від 12–15 км.

Обговорені матеріали експериментального моделювання взаємодії гідротермальних розчинів різного складу з каустогенними породами чи безпосередньо з нафтою в інтервалі температури 180–450 °C і тиску порядку 8–100 МПа при захопленні водно-вуглеводневих включень кристалами кварцу, а також кальциту і флюориту [154; 153] дають змогу відтворити поведінку і фазові стани водно-вуглеводневих флюїдів у широкому інтервалі температури і тиску за даними вивчення флюїдних включень у кварці, вирощеному водночас із взаємодією гідротермальних розчинів з каустогенними породами і нафтою, та показують особливості цієї взаємодії за підвищених температури і тиску.

За умов прямого температурного градієнту нафта активно вимивається з порід і нагромаджується у фронтальній частині конвективного гідротермального потоку. Під впливом підвищених температури і тиску нафта в гідротермальному розчині піддається помітним змінам з утворенням вуглеводневих газів, легких нафт і напіврідких та твердих бітумів, деякі ж фракції при цьому зазнають часткового або повного розчинення з утворенням водно-вуглеводневого флюїду полікомпонентного складу. Краплі рідких, напіврідких і твердих вуглеводнів налипають на грані кристалів мінералів, утворюючи водно-вуглеводневі та вуглеводневі включення. Їхня поява в мінералах, отже, трасує шляхи міграції вуглеводнів у земній корі і може вказувати на близькість їхніх скупчень у вигляді концентрованих джерел (покладів, родовищ).

3. 3. Висновки

Аналіз фізико-хімічних діаграм гетерогенних рівноваг застосовують для порівняння стану мінералоутворювального флюїду і включення та дослідження складу фаз флюїдів, що мігрують, їхньої зміни у часі залежно від глибини і температури й агрегатного стан.

Проаналізовано дані з критичних параметрів наступних фізико-хімічних систем типу вода–вуглеводні, вода–нафта [150]:

- вода–*n*-алкани (P до 70 МПа, $T = 200\text{--}366\text{ }^{\circ}\text{C}$ – вода–*n*-гексан, $T = 260\text{--}368\text{ }^{\circ}\text{C}$ – вода–*n*-декан, $T = 320\text{--}383\text{ }^{\circ}\text{C}$ – вода–*n*-декан, $T = 325\text{--}384\text{ }^{\circ}\text{C}$ – вода–*n*-додекан);
- вода–циклогексан (P до 55 МПа, $T = 260\text{--}345\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- вода–бензол (P до 65 МПа, $T = 200\text{--}304\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- вода–нафта (P до 60 МПа, $T = 280\text{--}362\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 320\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$).

З цих досліджень випливає:

- 1) за певних високих значень температури і тиску відбувається повна змішуваність води і вуглеводнів;
- 2) у процесі зниження або підвищення P за відповідної T може статися зміна агрегатного складу системи з гомогенного у гетерогенний і навпаки.

Аналіз експериментальних даних з вивчення механізмів утворення і форм захоплення водно-вуглеводневих включень під час росту кристалів синтетичних мінералів (кварц, флюорит, кальцит) у гідротермальних нафтовмісних розчинах, які здійснено авторським колективом, очолюваним професором В.С. Балицьким (Інститут експериментальної мінералогії РАН) [154; 153; 103; 112; 141 та ін.], та загалом узагальнено в праці [106], а, отже, з відтворення поведінки і фазових станів вуглеводне-водних флюїдів за високих температур і тисків продемонстрував процеси утворення і міграції рідких і газоподібних вуглеводнів, концентрацію твердих бітумів, перенесення і локалізацію компонентів рудних корисних копалин та дав змогу з'ясувати поведінку і фазові стани водно-вуглеводневих флюїдів, утворених при взаємодії гідротермальних розчинів як з каустогенними породами, так і нафтою та її фракціями.

Ці дослідження підтверджують високу сумарну розчинність нафти у слабколужних і лужних розчинах при зростанні температури і тиску. Дозволяють оцінити частку взаємної розчинності нафтоподібної рідини і водного розчину у водно-вуглеводневому флюїді.

Повне розчинення водного розчину у нафтоподібній рідині відбувається за температури 353–360 °С.

Температури росту кристалів кварцу і температури гомогенізації двофазових включень у мінералі є досить близькими.

Доказано [106], що істотно вуглеводневі гомогенні флюїди, утворені при взаємодії гідротермальних розчинів з каустогенними породами на глибинах не менше 10–12 км, що можуть зменшуватися при локальному прогріванні вмістних порід внаслідок втілення магматичних тіл. Існують двофазові рідкі водно-нафтові флюїди без вільного газу, утворені при взаємодії гідротермальних розчинів з нафтою, на глибинах порядку 3,5–4,5 км. А на глибинах понад 12–15 км існують і переносяться велетенські кількості рідких вуглеводнів, збагачених легкими і середніми нафтовими фракціями, у вигляді надкритичного флюїду.

За наявності прямого температурного градієнта нафта активно вимивається з порід і нагромаджується у фронтальній частині конвективного гідротермального потоку.

При збільшенні *P-T*-параметрів нафта в гідротермальному розчині піддається помітним змінам з утворенням вуглеводневих газів, легких нафт і напіврідких та твердих бітумів. Деякі фракції зазнають часткового або повного розчинення з утворенням водно-вуглеводневого флюїду. Краплі вуглеводнів налипають на грані кристалів мінералів, утворюючи водно-вуглеводневі та вуглеводневі включення.

Отже, поява таких включень у мінералах фіксує шляхи міграції вуглеводнів у земній корі і може свідчити на близькість їхніх скупчень у вигляді концентрованих джерел – покладів або родовищ.

РОЗДІЛ 4

КРИСТАЛОГЕНЕТИЧНІ ТА МЕТОДИЧНІ ЗАСАДИ ВИВЧЕННЯ ВКЛЮЧЕНЬ ПАЛЕОФЛЮЇДІВ

Огляд методів, застосованих у дисертації, розпочнемо з методів вчення про мінералоутворювальні флюїди (термобарогеохімії–мінералофлюїдології–fluid inclusions) [38; 59; 169], бо саме включення флюїдів у мінералах (в розумінні Г. Г. Леммлейна [78], Ф. Г. Сміта [128], М. П. Єрмакова та Ю. О. Долгова [38], В. А. Калюжного [59], Е. Реддера [169] та ін.), як релікти флюїдного середовища кристалізації мінералів та їхніх парагенних асоціацій [140; 95], дають змогу відтворити фізико-хімічну природу, просторово-часову послідовність прояву і мінливість параметричних характеристик флюїдів, тобто флюїдний режим процесів мінералогенезу, як загалом [94; 97], так і при формуванні об'єкту власне нашого дослідження – прожилково-вкрапленої кальцитової мінералізації, розвиненої у різних типах порід мезозойсько-кайнозойського розрізу Турківської та Бітлянської підзон північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат, зокрема.

При виконанні досліджень кальциту прожилково-вкраплених утворень використовували й інші методи мінералогічних і геохімічних досліджень (кристаломорфологічні, хімічні, спектральні, рентгенівські тощо).

Власне такий комплексний підхід сприяв досягненню мети дисертації – відтворенню флюїдного режиму періоду формування прожилково-вкрапленої мінералізації перспективно нафтогазоносних теригенних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат – складової частини Карпатської нафтогазоносною провінції.

4. 1. Кристалогенетичні аспекти

Включення у мінералах прожилкових і прожилково-вкраплених утворень вивчали на розроблених, головню, у відділі геохімії глибинних флюїдів ІГТГК НАН України кристалогенетичних і методичних засадах цієї нової галузі геологічної науки – вчення про мінералоутворювальні флюїди, підтриманої на початках свого становлення і розвитку В. С. Соболевим [129] та Є. К. Лазаренком [75].

Включення – це будь-яка з усіх боків ізольована в процесі кристалізації ділянка в тілі мінералу, фазово відмежована від останнього, що в структурному плані є простором внутрішнього дефекту кристалічної ґратки (вакансії або сукупності вакансій), заповненим в процесі кристалізації мінералоутворювальним флюїдом або іншою речовиною [59], та анатомічна недосконалість (неоднорідність) кристалів [105].

Флюїдні включення як релікти середовища кристалізації мінералів та мінеральних парагенезисів в процесі їхнього росту, з одного боку, та регенерації, з другого, ми розглядали в аспекті зв'язку з мінералом-господарем, елементами його кристалічної будови, зонами відкладання речовини, ділянками регенерації тощо. Враховуючи це і ґрунтуючись на критеріях, розроблених Д. П. Григор'євим [30], Г. Г. Леммлейном [77; 78], В. А. Калюжним [53; 59], виділяли первинні і вторинні (ранньо- і пізньо-) генетичні типи включень. “Первинні включення завжди приурочені до певної зони росту кристалу і перебувають в контакті з нею. Ранньовторинні включення контакту з такою зоною не мають. Пізньовторинні включення утворюються при заліковуванні тріщин внаслідок перевідкладення матеріалу, за суттю, без привнесення його ззовні. Сингенетичної зони росту кристалу тут немає” [59]. Відносний вік включень встановлювали методом перенаповнення [77; 60; 59].

У добре кристалографічно індивідуалізованих і прекрасно огранених кристалах кварцу, особливо типу “мармароських діамантів”, визначення генетичного типу включень звичайно не викликало труднощів. Встановлення

зв'язку включень з певними віковими зонами росту дослідженого кальциту, а також в епігенетично змінених агрегатах залишалося проблематичним, проте докази наводилися для кожного конкретного випадку за онтогенічними та іншими ознаками. Цьому сприяли порівняння, аналіз і типізація включень. Саме поглиблений аналіз кристалогенетичних особливостей включень та способу захоплення їхнього вмісту давав змогу встановити і дослідити постгенетично перетворені включення (перенаповнені, розтріскані, розшнуровані [56; 59 та ін.] й ідентифікувати включення гомогенного і (чи) гетерогенного походження [53; 59].

Стан гетерогенної рівноваги флюїдних фаз (кипіння) був характерним для більшості вивчених нами геологічних об'єктів. Це стосується співвідношення на межі контакту “мінерал – флюїдне середовище (переважно водний розчин певної концентрації) – ксеногенні часточки (газовий пухирець, сторонні рідкі чи тверді фази)”. Очевидно, стримування літостатичного навантаження і створення відносно невисоких тисків в ізольованих просторах – закономірне явище для верхніх горизонтів літосфери, – може повною мірою бути перенесеним і на осадові товщі нафтогазоносних провінцій як в умовах вільної кристалізації, так і прояву дифузійних чи інфільтраційних метасоматичних явищ при мінералогенезі.

4. 2. Апробовані експериментально-аналітичні методи

За систематикою В.А. Калюжного [57] методи дослідження включень у мінералах діляться на: 1) попереднього макро- і мікроскопічного вивчення; 2) дослідження хімічного складу включень: прямі (проводять розкриванням включень) і непрямі (без розкривання включень); 3) фізико-хімічного дослідження включень та аналізу умов мінералогенезу.

Підготовка мінералів з включеннями розпочинається з їхнього попереднього макрокопічного вивчення, що включає відбір зразків, аналіз їхніх структурних і текстурних особливостей; встановлення зональності і онтогенічних взаємовідношень мінералів з метою встановлення вікової послідовності їхнього утворення. Так визначали й орієнтовані напрями для виготовлення плоскопаралельних препаратів із штуфів чи кристалів.

Етап мікроскопічних досліджень включає вирішення двох головних питань: кристалогенез включень (генетичний тип, генетична інформативність ознак перетворення включень тощо) та агрегатний стан середовища у певні етапи процесу (за включеннями гомогенного і гетерогенного походження).

Для визначення термодинамічних параметрів утворення (перетворення) включень використовували вимір температури і встановлення агрегатного стану методом гомогенізації на термометричній камері нової конструкції [53]. Визначення мінімальної чи істинної температур мінералоутворення проводили за характером сингенетичних сімей включень, типом і температурою їхньої гомогенізації [59].

Визначення хімічного складу флюїдних включень ґрунтувалося на даних мас-спектрометричного хімічного аналізу.

Адже найважливішу інформацію про флюїдний режим мінералогенезу дають леткі компоненти (гази, леткі рідини), що дислокуються у включеннях, відкритих та закритих порах, дефектах кристалічної ґратки мінералів, порід тощо. Вони формують газовий простір цих об'єктів, що утворився за певних термодинамічних умов.

На думку [73], кількість та поширення газів у мінералах і породах залежить від температури, літостатичного та гідростатичного (флюїдного) тиску, активності іонів Гідрогену (кислотність) та Оксигену (ступінь окислення).

Знання хімічного складу газів проливає світло на фізико-хімічні процеси, які передували утворенню тих чи інших мінералів. На цьому наголошував ще В. І. Вернадський, створивши першу класифікацію природних газів (1912) і поділивши їх на азотні, сірководневі, вуглекислі, вуглеводневі та водяну пару.

За класифікацією В. А. Соколова (1966) гази, за умовами знаходження поділяються на а) атмосферні, б) гази земної поверхні, в) гази осадової товщі, г) метаморфічних порід, д) магматичних порід, е) вулканічні, є) гази космосу.

Щодо газів осадової товщі, то до них відносять гази нафтових родовищ (CH_4 , вищі вуглеводні, N_2 , CO_2), газових родовищ (CH_4 , C_2H_6 , N_2 , CO_2), вугільних родовищ (CH_4), соляних відкладів (N_2 , CO_2 , CH_4 , H_2).

Фактично у всіх промислово-генетичних типах родовищ корисних копалин в тій чи іншій формі присутні вуглеводні.

Отримані численні дані дають підставу для твердження про вуглеводневі сполуки, насамперед, метан та, певною мірою, його гомологи, у флюїдах як третій за значимістю компонент флюїдного середовища кристалізації мінералів та їхніх парагенезів, а, отже, природних процесів мінералогенезу [56]. В силу своїх відновних властивостей вуглеводні, змінюючи окисно-відновлювальні умови, є “регуляторами мінералоутворювального процесу, виконують роль концентраторів рудної речовини” [82].

Вуглеводневі гази домінують у складі природних горючих газів, які, до прикладу, в газових родовищах складаються головню з метану з домішками його важких гомологів: етану, пропану і бутану. інколи у невеликих кількостях присутні пентан і гексан.

Всі вуглеводні родовищ, розпочинаючи з етану, вважаються важкими, а їхня частка у газових покладах коливається від одиниць до частин процента, а вміст залежить від довжини шляху міграції. Метан як найбільш рухливий і найменш розчинний у воді, мінімально адсорбується, тому й випереджує інші вуглеводневі

гази на шляху міграції. Якщо врахувати, що гази переміщаються у пласті самостійно при газонасиченості 10–15 % від об'єму пор, то міграція метану дуже швидка і практично безперешкодна. Крім вуглеводневих компонентів як домішки присутні CO_2 , N_2 , H_2S , H_2 , He , Ar . Вміст N_2 , CO_2 , H_2S може складати десятки процентів, інколи перевищуючи кількість вуглеводневих газів.

У вільних газах нафтогазових родовищ можуть бути присутні пари різних вуглеводнів важчі від гексану, але в дуже незначних кількостях.

У газах з нафти (30–80 % гомологів метану) вміст метану може складати 20–30 % від складу газової суміші, причому вміст вуглеводнів залежить від складу нафти. Для легких метанових нафт важкі вуглеводні складають 20–30 %, а важкі нафти містять в основному метан. Залежно від віку порід співвідношення метану та його гомологів змінюється у нафтових газах так, що в давніх відкладах гази більш збагачені важкими вуглеводнями та азотом, ніж у молодих.

Важливе значення для визначення напрямку міграції флюїдів (газів чи рідин), а отже, можливість використання геохімічного методу пошуку нафтогазових родовищ, має визначення відношення кількості метану до суми його гомологів:

$$\frac{\text{CH}_4}{\text{C}_2\text{H}_6 + \text{вищі ВВ.}}$$

Детальне знання хімічного складу газів геологічних об'єктів уможливорює не лише класифікувати їх за формою знаходження, джерелами походження чи складом, а й глибше досліджувати фізико-хімічні процеси нафтогазогенезу та визначати напрямки міграції, що має велике нафтогазопошукове значення [125; 126].

У геохімії нафти і газу використовують всі основні аналітичні методи, які можна використати для ідентифікації вуглеводневих компонентів у газах чи рідинах у геологічних об'єктах (зразках) [32]. До найважливіших з них належать – мас-спектрометрія [82].

Мас-спектрометричний хімічний метод аналізу газової складової флюїдних включень у мінералах розроблений В. А. Калюжним, Й. М. Своренем і

Б. Е. Сахном. Використання мас-спектрометрів дає можливість виконувати як валовий аналіз летких компонентів включень, так і окремих включень мінералоутворювального середовища.

Для валового аналізу газових сполук застосовували мас-спектрометр МХ-1303 [62; 58], розрахований на дослідження газів з молекулярною масою 2–600 одиниць за температури 20–300 °С і об'єму не менше 0,3–0,5 мл (нормальні умови). Прилад оснащено додатковими пристроями для проведення валового аналізу газу включень із мікропроби мінералу масою 0,5–3,0 г, зокрема, лічильник іонів СИ-01.

У систему напуску приладу вмонтовано датчик для вимірювання і контролю тиску газу. Проби подрібнювали в умовах високого вакууму $1,33 \cdot (10^{-4} - 10^{-5})$ Па у виготовленій із нержавіючої сталі електромагнітній вакуумній ступці, що з'єднується безпосередньо з напускною системою мас-спектрометра. Вона оснащена пристроєм для автоматичного регулювання режиму роботи (час подрібнення, частота, сила удару). У верхній частині корпусу ступки безпосередньо над простором подрібнення встановлювали капсулу з P_2O_5 , в якій практично повністю поглиналася пара води, завдяки чому певною мірою виключали можливість новоутворення H_2 у джерелі іонів, значно поліпшували вакуум системи та фон, зменшували ймовірність адсорбції газу стінками систем приладу. Експериментально встановлено наступні оптимальні умови подрібнення проби мінералу чи породи: маса 1–3 г; розмір зерен – 3–5 мм; час подрібнення – 4–5 хв.; частота ударів – 60 хв^{-1} .

Газову фазу окремих або груп однотипних (одновікових, сингенних) включень досліджували на мас-спектрометрі МСХ-3А [59], що складається з системи напуску газу, датчика мас-аналізатора та системи реєстрації і дає змогу визначати гази з молекулярною масою 1–200 одиниць. У високому вакуумі ($4 \cdot 10^{-5}$ Па) в спеціально сконструйованому пристрої твердосплавною голкою розкривали окремі включення або в ступці–спеціальній вставці з плоскопаралельними твердосплавними поверхнями подрібнювали мікропробу мінералу (породи) з групою включень (закритих пор) і газ, що вивільнювався,

надходив в іонізаційний простір датчика мас-спектрометра. Показано, що для отримання достовірних результатів необхідне зростання тиску газу до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. При його перепаді від $1,33 \cdot 10^{-5}$ до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па досліджувана суміш газів проходить в іонізаційний простір датчика мас-спектрометра, внаслідок співударів з електронами, емітованими розжареним катодом, іонізується і в трубці дрейфу через неоднаковий час прольоту іонів з різними масами до реєструвального пристрою розділяється. Мас-спектр аналізованого газу, що з'являється на екрані електронно-променевої трубки, фіксують на фотоплівку і розшифровують. Так проаналізовано окремі включення розміром 50–70 мкм і менше.

У підсумку отримували склад летких компонентів включень у мінералах методом мас-спектрометричного хімічного аналізу, отримані дані якого постійно контролювали паралельним аналізом стандартної суміші, ємність для якої вмонтовано у схему мас-спектрометра МСХ-3А. Водночас визначали відносні газонасиченість (ΔP) – приріст тиску у напускній системі мас-спектрометра стосовно його початкової величини $1 \cdot 10^{-3}$ Па в результаті вивільнення летких компонентів та водонасиченість (C_{H_2O}) – процентний вміст пари води (поглинач – P_2O_5) у загальному об'ємі летких компонентів, вивільнених при механічному подрібненні проби мінералу (породи) (аналітик Б. Е. Сахно, мас-спектрометрична лабораторія відділу геохімії глибинних флюїдів ІГГГК НАН України).

Аналіз летких компонентів включень у мінералах мас-спектрометричним хімічним методом дає змогу одержати оптимальні дані про їхній склад. Внаслідок “холодного” подрібнення проби мінералу у вакуумі унеможлиблюється утворення нових сполук в результаті взаємодії газів під час нагрівання залежно від температури та часу прогріву [87]. Водночас методичними роботами [62; 58; 59; 127] показано, що у вакуумній ступці мас-спектрометра при подрібненні проби часто виділяється надмірна кількість водню як з матеріалу ступки, так і ультрамікропор й структурних дефектів кристалічних речовин. Його поява у складі газів, зазвичай, не пов'язана із складом флюїдних включень.

При визначенні летких компонентів, екстрагованих з порід і мінералів за кімнатної температури, з подальшим їхнім мас-спектрометричним чи

хроматографічним аналізом, важливим є дослідження впливу сорбційних явищ на тонкоподрібненому зразку (фракція 0,05 мм), що неоднократно обговорювалося дослідниками [151; 47; 59; 111; 88; 89]. Одержані ними результати засвідчують сорбцію H_2O , CO_2 та, значно меншою мірою, інших газів.

Гази можуть сорбуватися на зовнішній поверхні сорбенту, проникати в пористий або порошкоподібний сорбент, осідаючи на його внутрішніх поверхнях або дифундувати в глибину. Адсорбція зумовлена силами притягання між молекулами сорбента та молекулами газу, які присутні у приповерхневому просторі. Цей процес відбувається динамічно, міцність зв'язку адсорбованої молекули з сорбентом низька, тому підвищення його температури або пониження навколишнього тиску приводять до десорбції газів. Адсорбція випереджає інші процеси поглинання летких компонентів: хемосорбція, розчинення газу в об'ємі всього матеріалу, хімічні реакції з породою на поверхні або в об'ємі, утворення у матеріалі газових включень [151]. Такі явища мають вплив на виникнення похибок у визначеннях компонентного складу газів при деструктивних методах екстракції (в кульових млинах, дробарках, електромеханічних ударних ступках та інших такого роду пристроях) з утворенням тонкоподрібненої фракції (пудра), яка великою свіжоутвореною поверхнею сорбує леткі компоненти.

Встановлено, що величина сорбції залежить від мінерального складу породи через різну сорбційну здатність окремих мінералів. Так, з породоутворювальних мінералів пегматитів Кольського півострова при тонкому подрібненні найменше поглинає гази кварц (його порошок у вакуумі практично не сорбує CO_2), а найбільше мікроклін [47].

Різні автори дають рекомендації щодо можливого зменшення впливу адсорбції CO_2 на результати аналізів [47; 59; 111; 88; 83; 31]. Вважають [59; 111], що для оптимального використання механічного способу екстракції газів слід зменшити до мінімуму ступінь подрібнення матеріалу, а в праці [88] рекомендується аналізувати лише газонасичені проби, щоб гази, які сорбуються, становили малу частину від загальної їхньої кількості.

Отже, зважаючи на мінеральний склад породи, газонасиченість мінералів чи порід, а також вибираючи оптимальний спосіб подрібнення, можна мінімізувати вплив сорбційних процесів на похибку визначень при кімнатній температурі.

На нашу думку, важливе значення, крім вищезгаданих моментів, має і тип використовуваних аналітичних приладів, принцип їхньої роботи, а отже, як наслідок, швидкість проведення аналізу та можливості розширення досліджень.

У багаторічних дослідженнях складу летких компонентів, як з окремих включень, так і малих кількостей мінералів та порід, у відділі геохімії глибинних флюїдів ІГГК НАН України використовуємо часо-пробіотні мас-спектрометри МСХ-3А, МСХ-5, які відрізняються можливістю швидкого панорамного огляду мас-спектру [31] в процесі подрібнення або його закінчення. При цьому є мінімальним час перебування вивільнених летких компонентів над поверхнею сорбента.

Крім того, Б. Е. Сахном вибрано спосіб подрібнення проб через їхнє роздавлювання у металевій ступці невеликих розмірів, в якій матеріал (фракція 0,5–1,5 мм) розташовують між двома плоскопаралельними поверхнями площею $1,5 \text{ см}^2$, та є змога змінювати інтенсивність механічного зусилля на досліджуваній об'єкт. Залишковий вакуум у напускній системі мас-спектрометра становить порядку $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$, що підсилює процес дегазації. При великій газонасиченості проби (фіксують відповідним вакуумним давачем) величина напуску газу регулюють, а при малій – проводять його безпосередній ввід в аналізатор. На шляху руху летких компонентів у скляному лотку із P_2O_5 поглинається пара H_2O , яка, як відомо, змінює склад досліджуваних газів через їхнє новоутворення на розжареній до високої температури (1700°C) поверхні катода мас-спектрометра.

У породах та мінералах абсолютна більшість летких компонентів знаходиться у включеннях, що становлять найслабші місця у кристалах, міжзерновому просторі і тріщинах, в інших дефектах.

Вибраний Б. Е. Сахном спосіб подрібнення через роздавлювання зменшує ступінь подрібнення. Аналітик вважає, що за умов високого вакууму, при

відповідному механічному зусиллі, значна частина газу вивільняється та аналізується.

Отже, мінімізуючи тривалість перебування газу над тонкоподрібненою пробою за умов високого вакууму, значно понижували ефект сорбції. Це підтверджують й попередні дослідження процесів сорбції CO₂ поверхнею подрібненого кварцу та геракліту (Крим).

Досягненню мети дисертації також сприяло застосування й інших методів мінералогічних та геохімічних досліджень прожилково-вкраплених утворень: *рентгенівського, кристаломорфологічного, хімічного, спектрального*, та інших видів аналізів.

Ідентифікацію особливостей мінерального складу прожилково-вкраплених утворень здійснювали методом *рентгено-фазового аналізу* на дифрактометрі АДП-2.0, Fe K_α випромінювання, Mn-фільтр; умови зйомки: I = 14 mA, U = 34 kV, швидкість руху лічильника 2 град/хв (аналітик Я. В. Яремчук, рентгенівська лабораторія відділу геохімії осадових товщ нафтогазоносних провінцій ІГГК НАН України).

Кристаломорфологію кальциту вивчали на прикладному і двоколовому (ГД-1) гоніометрах (аналітик О. П. Вовк, СНУ імені Лесі Українки, м. Луцьк).

Геохімічні дослідження.

Валовим хімічним аналізом встановлювали вміст основних хімічних компонентів кальциту прожилково-вкраплених утворень, що дало можливість з'ясувати кількісний склад основних компонентів та їхніх оксидів у його складі (аналітик Л. К. Білик, хімічна лабораторія відділу геохімії осадових товщ нафтогазоносних провінцій ІГГК НАН України).

Атомно-емісійний спектральний аналіз виконували на спектрографах СТЕ-1 і ИСП-28. Оптичну густину фотопластинок вимірювали на мікроденситометрі MD-100. Чутливість методу 10–4 %, точність 30 % (аналітик Р. П. Козак, спектральна лабораторія відділу геології і геохімії твердих горючих копалин ІГГК НАН України).

Ізотопний аналіз Карбону і Оксигену кальциту проводили прецизійним методом з точністю $\pm 0,2\text{ ‰}$ (аналітики В. С. Мороз і Л. І. Проскурко, ізотопний мас-спектрометр МИ-1209, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ). Всі значення $\delta^{13}\text{C}$ наведено порівняно з міжнародним стандартом PDB (чікагський стандарт Г. Крейга), $\delta^{18}\text{O}$ – SMOW (стандартна сучасна океанічна вода).

Ізотопний склад Стронцію кальциту визначали з точністю $\pm 5\text{--}8$ (аналітики О. Б. Висоцький та І. М. Котвіцька, ізотопний мас-спектрометр МИ-1209 АТ, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ).

У підсумку виконаний комплекс досліджень змогу дав змогу належним чином відтворити умови прожилково-вкрапленого мінералогенезу жильних, прожилкових і вкраплених тіл у перспективно нафтогазоносних теригенних відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат.

4. 3. Висновки

Динаміку процесу мінералогенезу і еволюцію геохімічних і термобаричних і параметрів при формування прожилково-вкрапленої кальцитової мінералізації у відкладах північно-західної частини Кросненської зони відтворено за даними вивчення флюїдних включень та загальномінералогічних і геохімічних методів.

В дисертації використано наступні експериментально-аналітичні методи:

- макроскопічні дослідження прожилково-вкрапленої мінералізації і вмісних порід (відбір зразків, аналіз їхніх структурних і текстурних особливостей);
- мікроскопічні дослідження флюїдних включень (генетичний тип, генетична інформативність ознак перетворення, температура гомогенізації тощо);
- мас-спектрометричний хімічний метод (визначення складу летких компонентів флюїдних включень) (аналітик Б. Е. Сахно, ІГГК НАН України);
- рентгено-фазовий аналіз (визначення мінерального складу прожилково-вкрапленої мінералізації) (аналітик Я. В. Яремчук, ІГГК НАН України);
- кристаломорфологічні дослідження (аналітик О. П. Вовк, СНУ імені Лесі України, м. Луцьк);
- валовий хімічний аналіз (визначення хімічного складу кальциту) (аналітик Л. К. Білик, ІГГК НАН України);
- атомно-емісійний спектральний аналіз (визначення вмісту мікроелементів у кальциті) (аналітик Р. П. Козак, ІГГК НАН України);
- ізотопний аналіз Карбону і Оксигену (встановлення величин $\delta^{13}\text{C}$ і $\delta^{18}\text{O}$ кальциту) (аналітики В. С. Мороз, Л. І. Проскурко, ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ) та Стронцію кальциту (визначення співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) (аналітики О. Б. Висоцький, І. М. Котвіцька, ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ).

Комплексне застосування цих методів і методичних прийомів дало змогу відтворити умови формування прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат.

РОЗДІЛ 5

ПОШИРЕНІСТЬ І ПАРАГЕНЕЗИ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОЇ КАЛЬЦИТОВОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ У ВІДКЛАДАХ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

5. 1. Загальні відомості про прожилково-вкраплену мінералізацію у межах Кросненської зони Українських Карпат

Прожилково-вкраплена мінералізація Кросненської зони Українських Карпат представлена кварцом, кальцитом і органічними сполуками [118] з домішками бариту, доломіту, піриту, галіту, гіпсу, халцедону [145], хлориту, часто містить у різній кількості глинистий матеріал, уламки зерен кварцу, слюди [25; 26].

Власне кальцитова мінералізація, як правило, спостерігається в аргілітових товщах флішових ритмів. У товщах пісковиків вона розвинена менше або узагалі не зустрічається [14; 25–27; 42 та ін.]. Трапляються жили і прожилки кварцового, кальцитового, кальцит-кварцового складу, часто з твердими чорними бітумами [107].

Незважаючи на значне поширення прожилково-вкрапленої мінералізація у теригенних відкладах крейдово-палеогенового віку, лише спорадично вона була вивчена у межах південно-східної частини Кросненської зони (до прикладу, [35; 25–27]), а в північно-західній частині – її не вивчали взагалі, що зумовило необхідність проведення наших досліджень.

Проби для досліджень прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах північно-західної частини Кросненської зони автор дисертації особисто відібрав у природних відслоненнях в межах низки структур і лусок Бітлянського і Турківського субпокровів (рис. 5. 1–5. 3) та з порівняльною метою у камеломнях і в штучних відслоненнях в районі будівництва нової гілки Бескидського

залізничного тунелю (за сприяння геологічної служби тунелю). Керновий матеріал зі свердловин Лютнянської площі (св. 1- і 10-Лютнянські) був люб'язно наданий завідувачем відділу проблем нафтової геофізики ІГГК НАН України, к. г.-м. н. І. М. Куровцем.

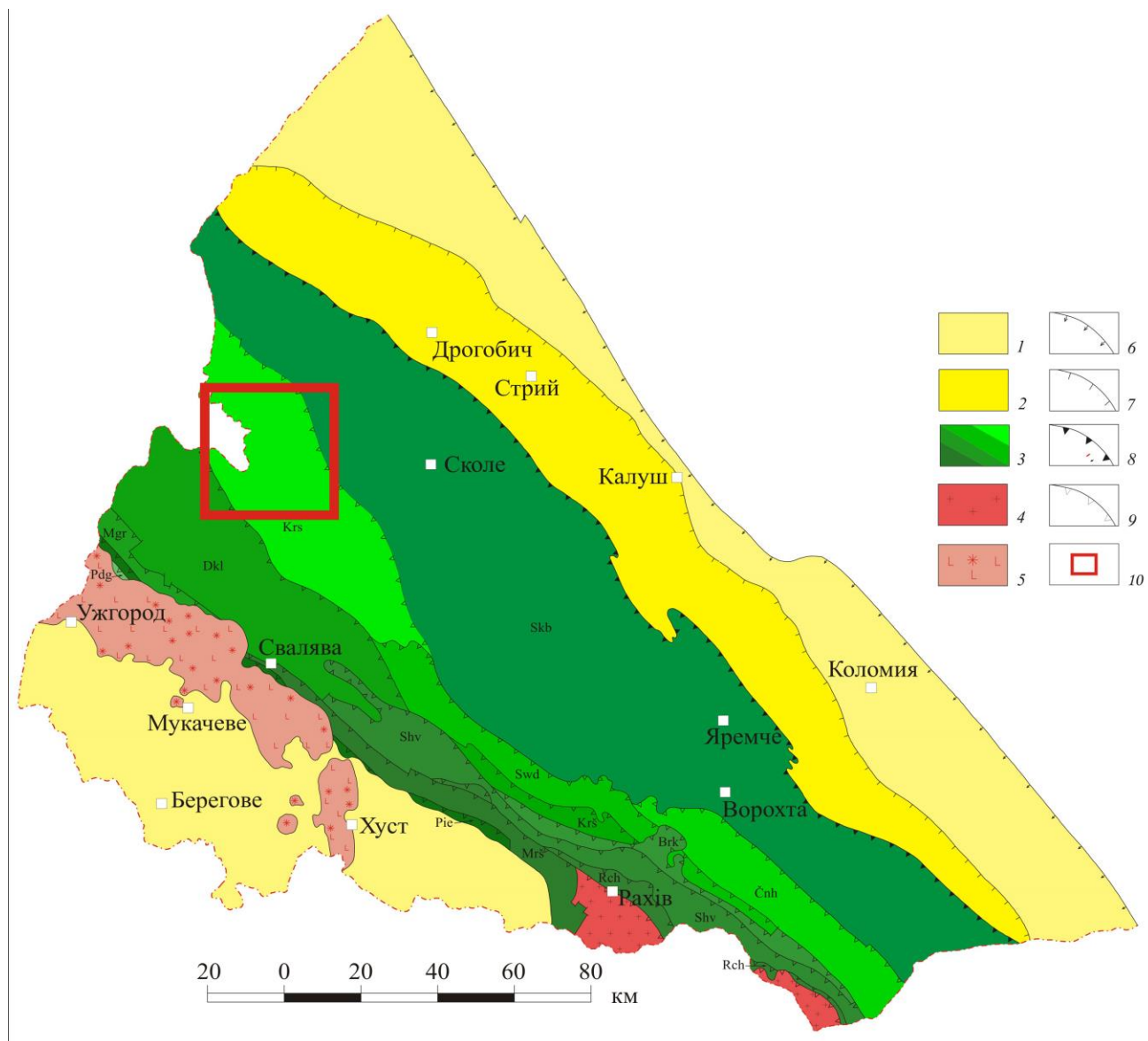
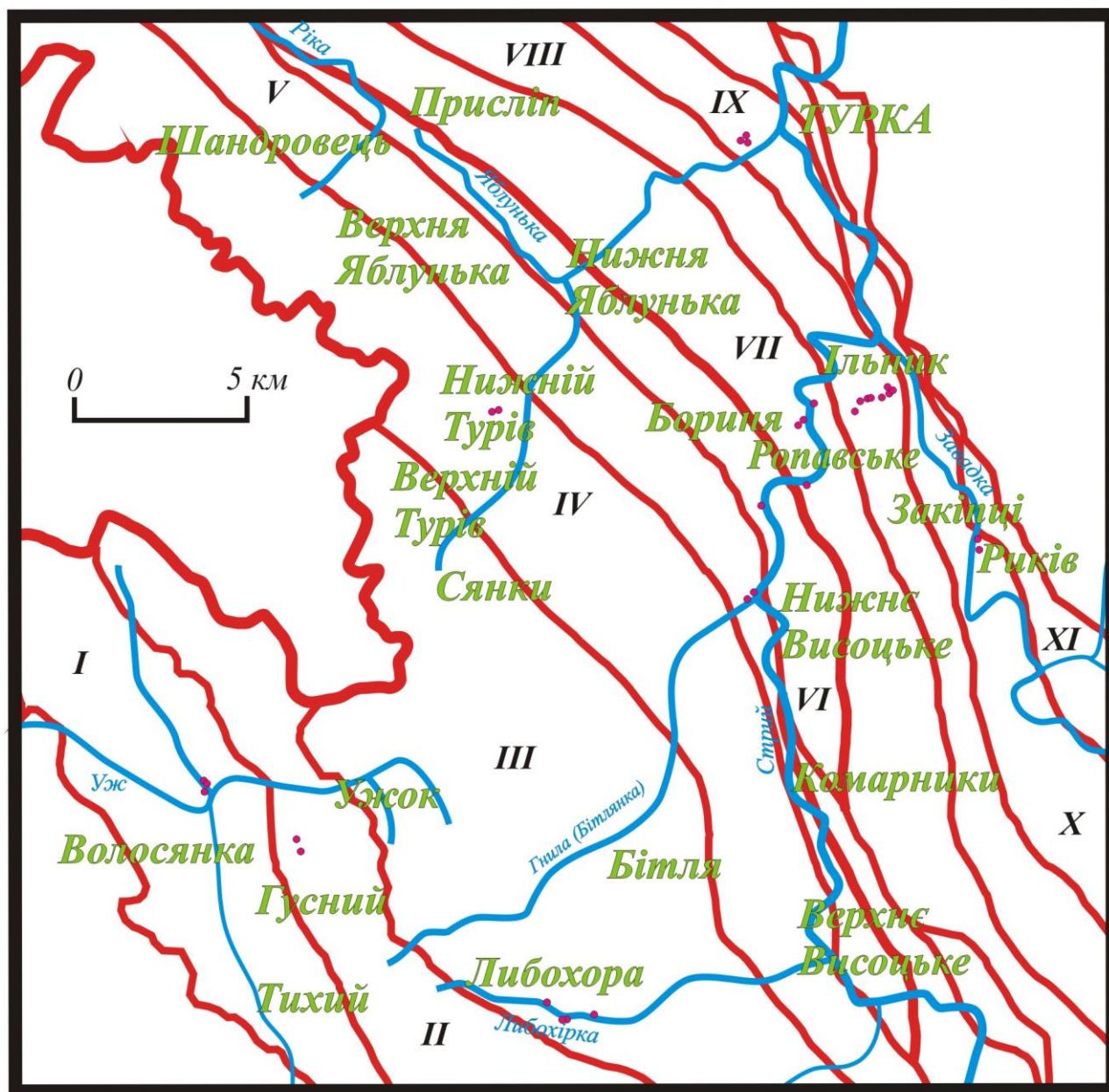


Рис. 5. 1. Тектонічна схема Українських Карпат та їхніх прогинів
(за О. С. Вяловим, С. П. Гавурою, В. В. Данишем, П. Н. Царненком, 1999 р.)

1 – автохтонні моласові прогини: Зовнішня зона Передкарпатського прогину і Закарпатський прогин; 2 – Внутрішня (алохтонна) зона Передкарпатського прогину; 3 – алохтонні зони Карпат: Skb – Скибова, Krs – Кросненська, Swd – Свидовецька, Čnh – Чорногорська, Krš – Красношорська, Dkl – Дуклянська, Mgr – Магурська; Brk – Буркутська, Shv – Сухівська, Rch – Рахівська; Pie – Пієнінська, Mrš – Мармароська, Pdg – Підгальська; 4 – Мармароський масив; 5 – Вигорлат-Гутинський хребет (зірочками позначені вулканічні центри); 6 – північно-східна границя Передкарпатського прогину; 7 – північно-східна границя Внутрішньої зони Передкарпатського прогину (Стебницький насув); 8 – Береговий насув Карпат; 9 – границі Карпатських зон; 10 – контури території наших досліджень.

СХЕМА ВІДБОРУ ФАКТИЧНОГО МАТЕРІАЛУ
(Кросненська зона Українських Карпат)

Складена за даними О. Гнілка



УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

- | | |
|--|---|
| | Назва населених пунктів |
| | Річки |
| | Границі підзон, тектонічних лусок, структур |
| | Точки відбору проб |

Кросненська зона:

— Бітлянська підзона

- I-Волосянківська структура,
II-Переддуклянська луска,
III-Яворівська луска,
IV-Нижньо- та Верхньотур'янські луски,
V-Боринська луска.

— Турківська підзона

- VI-Яблунівська луска,
VII-Ропавська луска,
VIII-Лімницька луска,
IX-Шум'яч-Завадівська луска,
X-Гронзівська луска,
XI-Розлуцька структура.

Рис. 5. 2. Схема тектонічної будови північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат (за даними О. М. Гнілка).



Рис. 5. 3. Вихід на денну поверхню корінних порід олігоцен-міоценового віку в північно-західній частині Кросненської зони Українських Карпат:

Турківська підзона (а – Яблунівська луска, у лівому борті р. Стрий, смт. Бориня; б – Ропавська луска, в правому борті р. Стрий біля с. Ропавське; в – Гронзівська луска, правий борт р. Завадка, с. Закіпці);

Бітлянська підзона (г – Яворівська луска, правий борт р. Либохірки, с. Либохора; д – Нижньо- та Верхньотур'янські луски, в лівому борті правої притоки р. Яблунька, с. Нижній Турів; е – Боринська луска, у лівому борті р. Стрий в околицях с. Нижнє Висоцьке).

5. 2. Кальцит – типоморфний мінерал прожилково-вкраплених утворень північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат

Кальцит, сформований на постседиментогеному етапі мінералогенезу нафтогазоносних породних (мінеральних [75]) комплексів, як найпоширеніший мінерал жил, прожилків і вкраплень у відкладах усіх структурно-фаціальних одиниць Українських Карпат [84; 64; 40; 41], перебуває у центрі уваги дослідників від часу перших отриманих результатів [117; 70].

Тому і виникала необхідність комплексного вивчення кальциту як основної складової прожилково-вкрапленої мінералізації у межах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат.

Присутність цього мінерала фіксує сліди міграції флюїдів різного генезису, які фільтруючись по системах тріщин, з одного боку, капсулюються включеннями в новоутвореній прожилково-вкрапленій мінералізації, з іншого – беруть участь у формуванні вуглеводневих скупчень, а, отже, він належить до одного з найважливіших показників процесів флюїдопереносу речовини і механізмів заліковування мігрувальних тріщин [97].

Як індикатор нафтогазоперспективності, кальцит прожилково-вкрапленої мінералізації Кросненської зони вивчено недостатньо, а в її північно-західній частині у межах Бітлянського і Турківського субпокривів, на відміну від інших структурно-фаціальних одиниць Українських Карпат [84; 64], його не досліджували взагалі.

Це і визначає необхідність комплексного вивчення кальциту як основної складової прожилково-вкрапленої мінералізації у межах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат, оскільки тут, у відкладах олігоцену, встановлено [133; 76; 71] ущільнені породи-колектори як можливе вмістилище вуглеводнів.

В результаті польових досліджень теригенних верств північно-західної частини Кросненської зони встановлено, що жили і прожилки переважно субпаралельні, інколи різноорієнтовані, часто виклинюються. Їхня потужність

коливається від мікроскопічних до 55 мм і більше (рис. 5. 4). Кут їхнього падіння – 60–80 °. Структура мікрозерниста, прихованокристалічна [172].

У підсумку встановлено, що жильно-прожилкові утворення у теригенних відкладах району складені, головню, кальцитом зі слідами кварцу[42].

Дані вивчення кальциту, отримані з застосуванням геолого-структурних, онтогенічних, загальномінералогічних, оптичних, рентгенівських, хімічних, спектральних, термобарогеохімічних-мінералофлюїдологічних, мас-спектрометричних хімічних і ізотопних методів, наводимо нижче.

Кальцит утворює плямисті гніздоподібні скупчення, лінзочки та різноорієнтовані жили (до 55 мм) і прожилки (рис. 5. 5–5. 7), потужність яких коливається від мікроскопічних до 2–3 см, а в роздувах і більше. Часто спостерігаються жили з частково, або повністю вилугованим кальцитом та слідами ковзання (див. рис. 5. 6). Представлений кристалічно-зернистими різновидами, головню, дрібнозернистими (0,1 мм) та крупнокристалічними (понад 0,1 мм) [40; 41].

Переважають крупнокристалічні різновиди (рис. 5. 8). Великі зерна кальциту сягають 4–6 мм. Нерідко спостерігаються зерна полісинтетично здвійниковані (рис. 5. 9). Часто трапляються щільні агрегати (рис. 5. 10), друзи (рис. 5. 11), інколи добре огранені кристали, як, до прикладу, у прожилках Боринської луски (рис. 5. 12).



Рис. 5. 4. Жили і прожилки у відслоненнях олігоцен-міоценового віку в північно-західній частині Кросненської зони Українських Карпат (а – Гронзівська луска, б – Боринська луска).



Рис. 5. 5. Жили і прожилки кальциту у пісковикі олігоцен-міоценового віку
Волосянківської олістостроми (р. Уж).

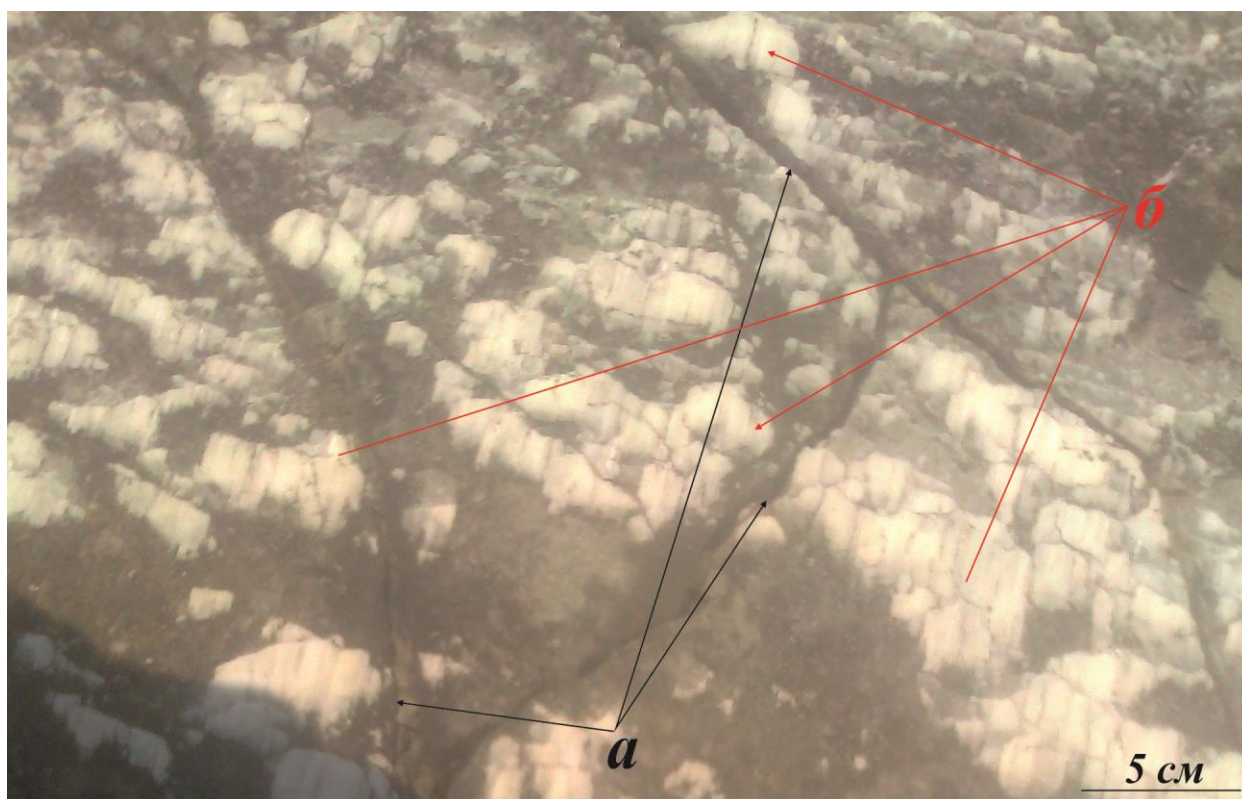


Рис. 5. 6. Східна стіна каменоломні у межах м. Турка:
а – частково вилугувані кальцитові жили; б – сліди ковзання (пісковик).



Рис. 5. 7. Прожилково-вкраплена мінералізація кальциту у пісковикі Волосняківської олістостроми (вихід корінних порід олігоцен-міоценового віку у природному відслоненні).



Рис. 5. 8. Крупнокристалічний кальцит у пісковикі (Шум'яч-Завадівська луска).



Рис. 5. 9. Полісинтетичні двійники кальциту у пісковикі (Лімницька луска).



Рис. 5. 10. Друзи кальциту у аргіліті (Гронзівська луска).



Рис. 5. 11. Щільні агрегати кальциту у пісковнику (Яворівська луска).



Рис. 5. 12. Кристали кальциту у пісковнику (Боринська луска).

На наданих О. П. Вовку (Східноєвропейський національний університет, м. Луцьк) кристалах кальциту ним встановлено типові прості форми, які повністю відповідають зображеним в [161]: ромбоedr $\{10\bar{1}2\}$ і призма $\{10\bar{1}0\}$ (рис. 5. 13, 5. 14). Отже, ці добре індивідуалізовані кристали мають ромбоedrничний і призматичний габітус, що власне й зумовлене переважним розвитком граней ромбоедра $\{10\bar{1}1\}$ (спайного) і призми $\{10\bar{1}0\}$. На гранях часто спостерігається штриховка росту і спайності. Спайність досконала по ромбоедру.



Рис. 5. 13. Кристали кальциту у пісковнику з добре вираженими гранями ромбоедра $\{10\bar{1}0\}$ і $\{01\bar{1}2\}$ (Боринська луска).

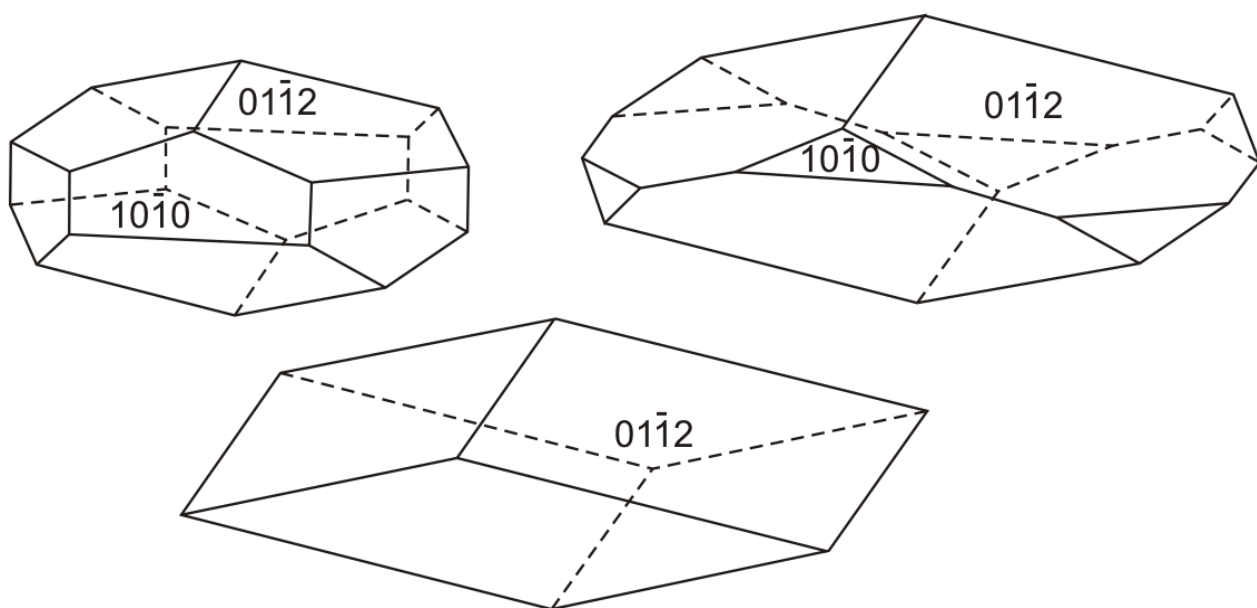


Рис. 5. 14. Габітусні форми кристалів кальциту [161].

Водночас за даними Б. В. Заціхи [43] на ділянках Внутрішньої зони Передкарпатського прогину та Скибової зони Складчастих Карпат еволюція зміни габітусних форм кальциту залежить, як правило, від глибини сучасного знаходження тектонічних тріщин (сучасного розташування прожилків), утворюючи ряд $\{10\bar{1}1\} \rightarrow \{21\bar{3}1\} \rightarrow \{40\bar{4}1\} \rightarrow \{10\bar{1}0\} + \{01\bar{1}2\}$ або $\{10\bar{1}2\}$, в якому знаходить місце і скаленоедричний габітус кристалів.

Логічно в картину, зображену на рис. 5.15, власне і вписуються отримані нами матеріали з кристаломорфології кальциту.

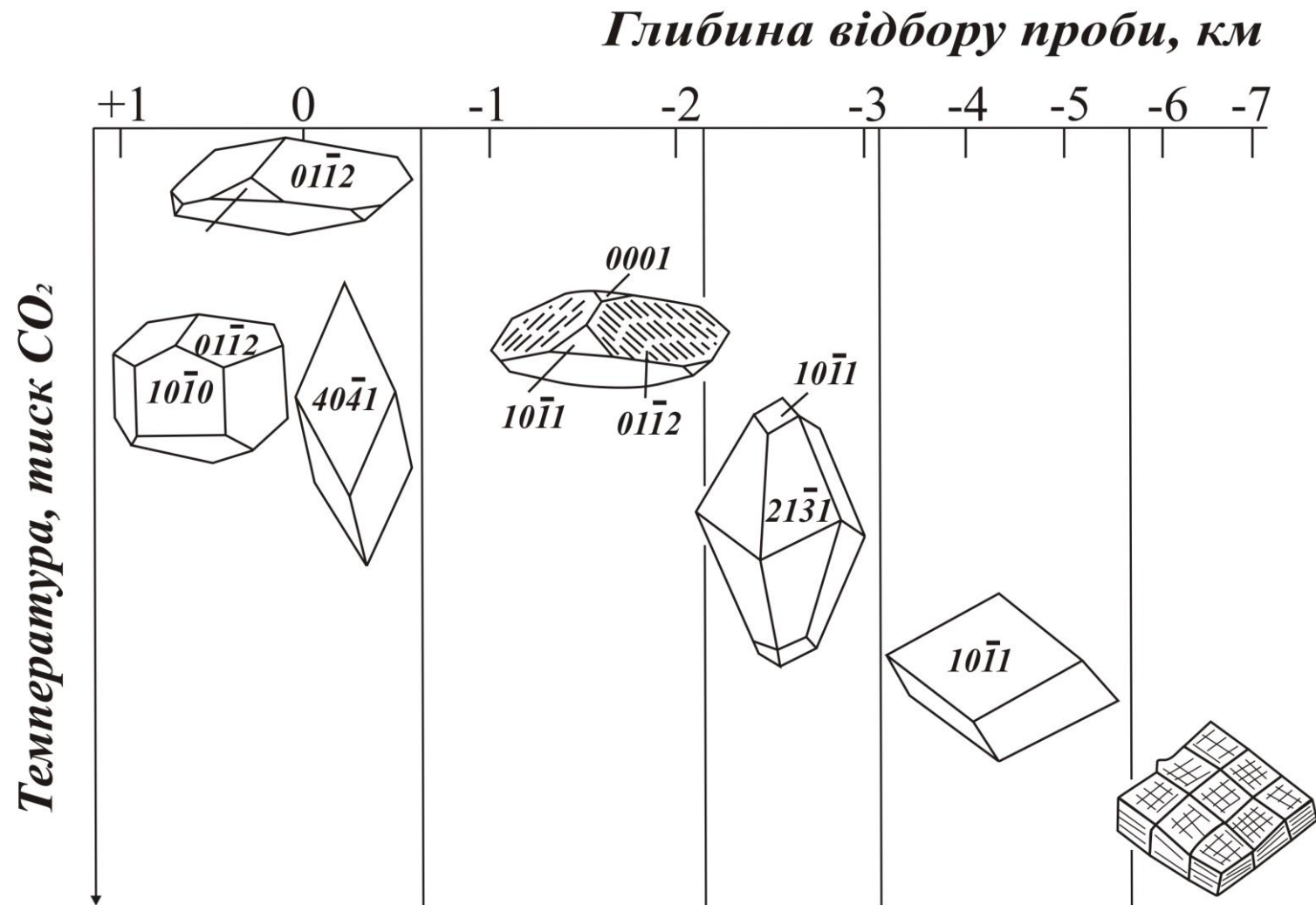


Рис. 5. 15. Зміна габітусу кристалів кальциту із тріщинних ділянок Внутрішньої зони Передкарпатського прогину та Скибової зони Складчастих Карпат (за даними Б. В. Заціхи [43]).

Широким є спектр забарвлення кальциту: від безбарвних, прозорих індивідів до молочно білих непрозорих кристалів, забарвлених в різні світлі кольори (сірий, жовтий) [172], природа яких пов'язана з ізоморфними домішками і включеннями сторонніх речовин (рис. 5. 16, 5. 17).

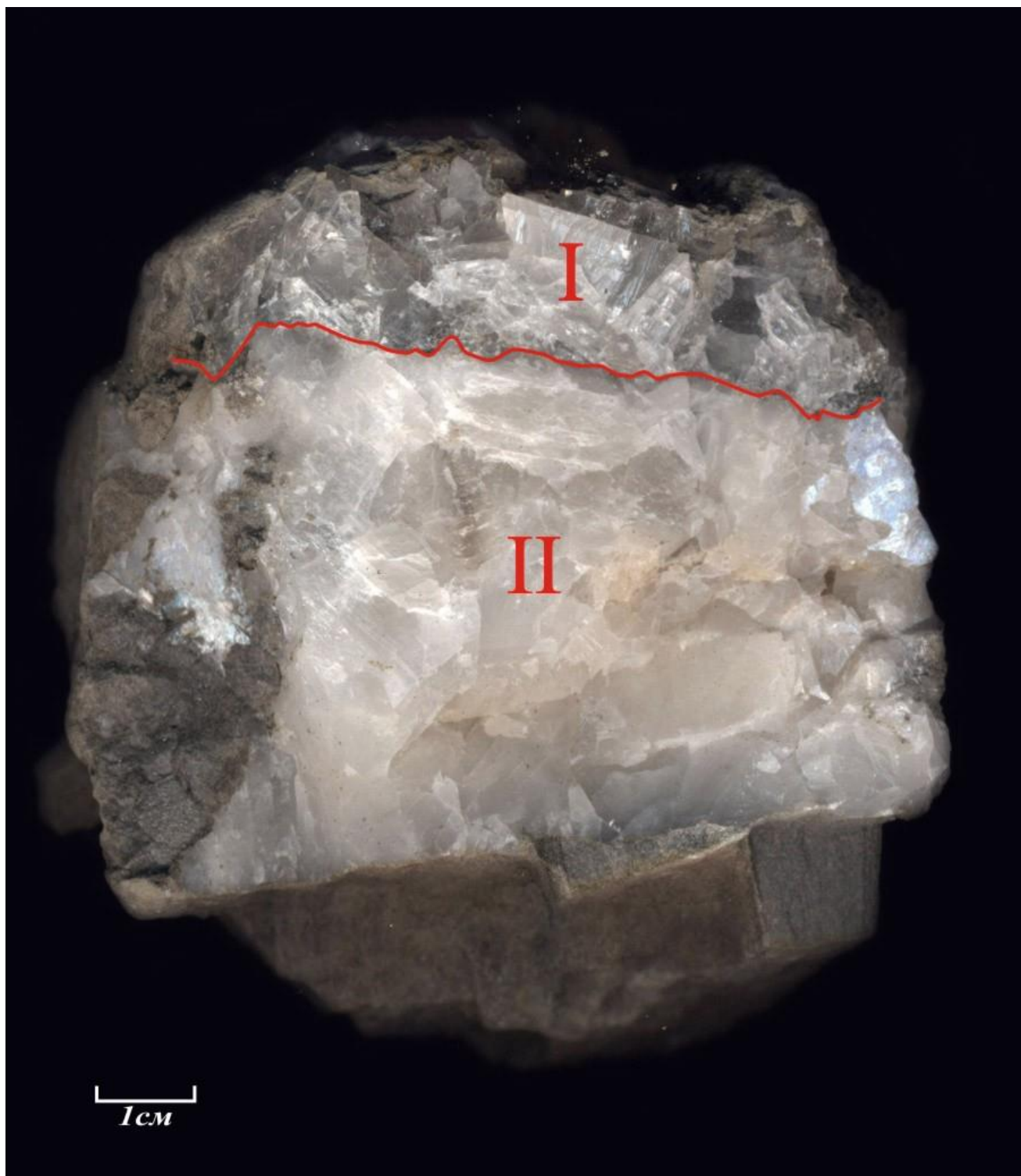


Рис. 5. 16. Дві генерації кальциту в пісковнику. Кальцит I-ої генерації переривається повздовжнім прожилком кальциту II-ої генерації (Яблунівська луска).



Рис. 5. 17. Дві генерації кальциту у аргіліті. Кальцит I-ої генерації переривається поперечними прожилками кальциту II-ої генерації (Ропавська луска).

Жили, виповнені крупно- дрібнозернистим, напівпрозорим, непрозорим кальцитом I генерації з жовтуватим відтінком, перериваються повздовжними і поперечними прожилками, містять вкраплення – непрозорого кальциту II генерації (до прикладу, див. рис. 5. 16, 5. 17), молочно-білого кольору (Ропавська, Яблунівська луски і Волосянківська олістострома).

Показники заломлення кальциту жильно-прожилкових утворень Українських Карпат мають наступні значення: $n_m = 1,658\text{--}1,668$; $n_p = 1,458\text{--}1,490$ [84].

Густина кальциту змінюється від 2,673 до 2,757 [84].

За даними рентгенівського аналізу (рис. 5. 18) кальцити різних генерацій характеризуються незначною різницею інтенсивностей (зокрема, див. рис. 5. 18, г) (дифрактометр ДРОН–05, аналітик Я. Яремчук, ІГГК НАН України, м. Львів), що можна вважати певним показником флюїдонасиченості мігрувальних кальцитоутворювальних флюїдів.

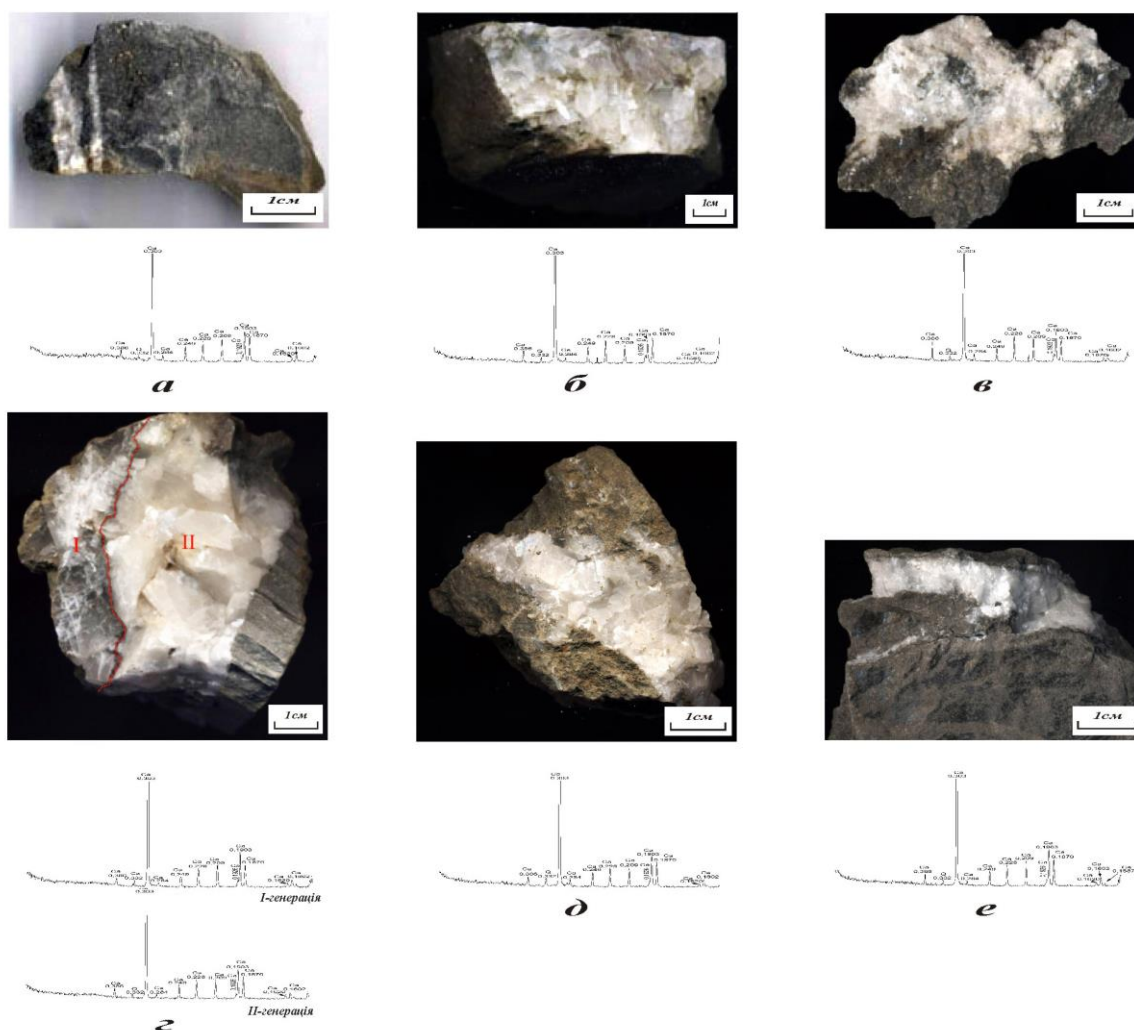


Рис. 5. 18. Жили, прожилки і вкраплення кальциту в теригенних верствах та його дифрактограми.

Турківський субпокрив: а) Лімницька структура (зразок 1.2л.); б) Гронзівська структура (зразок 2.4гр.); в) Ропавська структура (зразок 4.20р.); г) Яблунівська структура (зразок 5.1яб.), кальцит I-ої та II-ої генерацій.

Бітлянський субпокрив: д) Боринська луска (зразок 6.4б.); е) Яворівська луска (зразок 7.11яв.).

Хімічний склад кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони, визначений за допомогою біхроматного, фотометричного та інших методів (аналітик Л. Білик, ІГГК НАН України, м. Львів), близький до теоретичного (табл. 5. 1, рис. 5. 19).

Характеризується підвищеним вмістом магнезитової складової – до 1,6 % (Ропавська луска) і малим вмістом родохрозитової складової – від 0,07 % (Ропавська і Лімницька луски) до 0,91 % (Гронзівська луска) (рис. 5. 20). Інколи містить домішки кварцу до 1,61 % (Ропавська луска), що підтверджено рентгенівським аналізом.

Таблиця 5. 1

**Хімічний склад кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації
у відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат, %**

Номер проби	Луска	Місце відбору	SiO ₂	NiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	S _{заг}	H ₂ O	CO ₂	Σ
1/6	Лімницька	Притока р. Завадка, с. Ільник	0,34	0,03	0,10	0,34	0,16	54,56	1,01	0,013	0,037	0,123	0,07	0,11	0,21	43,21	100,3
2/4	Гронзівська	Р. Завадка, с. Закіпці	0,36	0,05	0,05	0,89	0,36	54,62	0,52	0,012	0,002	0,002	0,91	0,22	н/в	42,33	100,3
4/8	Ропавська	Притока р. Стрий, с. Ропавське	0,23	0,10	0,10	1,26	0,24	53,66	1,01	0,015	0,019	0,057	0,24	0,23	0,17	42,97	100,3
4/9	Ропавська	Притока р. Стрий, с. Ропавське	0,93	0,03	0,10	0,36	0,19	53,28	1,60	0,04	0,008	0,16	0,07	0,06	0,12	42,65	99,6
4/10	Ропавська	Притока р. Стрий, с. Ропавське	0,89	0,01	0,10	0,38	0,18	53,43	1,60	0,01	0,008	0,053	0,16	0,07	0,04	42,70	99,6
4/14	Ропавська	Р. Стрий, с. Ропавське	1,61	0,01	0,15	0,19	0,31	53,54	0,50	0,02	0,007	0,048	0,20	0,14	1,02	42,44	100,2
4/15	Ропавська	Р. Стрий, с. Ропавське	1,43	0,02	0,10	0,31	0,19	53,91	0,50	0,01	0,027	0,168	0,06	н/в	0,19	43,02	99,9
5/1-I	Яблунівська	Р. Стрий, смт. Бориня	0,32	0,02	0,50	0,77	0,23	54,48	1,01	0,015	0,029	0,026	0,11	0,32	0,09	42,46	100,4
5/1-II	Яблунівська	Р. Стрий, смт. Бориня	0,32	0,01	0,075	1,01	0,23	54,44	1,00	0,01	0,001	0,18	0,12	0,18	0,07	42,75	100,4
6/5	Боринська	Р. Стрий, с. Нижнє Висоцьке	2,31	0,05	0,10	0,23	0,08	53,86	0,50	0,02	0,013	0,05	0,08	н/в	н/в	42/93	100,2
6/6	Боринська	Р. Стрий, с. Нижнє Висоцьке	0,51	0,02	0,01	0,58	0,12	54,74	0,91	0,01	0,065	0,156	0,10	0,21	н/в	42,62	100,1
7/9	Яворівська	р. Либохірка, с. Либохора	1,41	0,01	0,10	0,07	0,24	54,08	0,40	0,035	0,008	0,050	0,07	0,20	0,14	43,59	100,4
8/9	Шум'яч-Завадівська	Каменоломня, м. Турка	0,61	0,04	0,12	0,19	0,31	54,62	1,30	0,012	0,06	0,18	0,12	0,20	0,23	42,20	100,2
9/3	Нижньо- та Верхньотур'янські	Притока р. Яблунька, с. Нижній Турів	0,66	0,03	0,25	0,86	0,34	54,54	1,01	0,015	0,008	0,073	0,21	0,26	0,06	41,84	100,2
10/1	Переддуклянська	Притока р. Уж, між с. Волосянка і с. Гусний	0,74	0,02	0,05	0,16	0,34	54,44	1,50	0,012	0,01	0,24	0,16	0,17	0,24	42,09	100,2
11/3 I	Волосянківська	Притока р. Уж, с. Волосянка	0,48	0,04	н/в	1,01	0,49	54,69	0,90	0,012	0,011	0,097	0,53	0,21	0,22	41,67	100,4
11/3 II	Волосянківська	Притока р. Уж, с. Волосянка	0,66	0,03	0,02	0,53	0,17	54,49	1,00	0,01	0,083	0,217	0,26	0,16	0,32	41,96	99,91

Примітка. Аналітик Л. К. Білик (Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів)

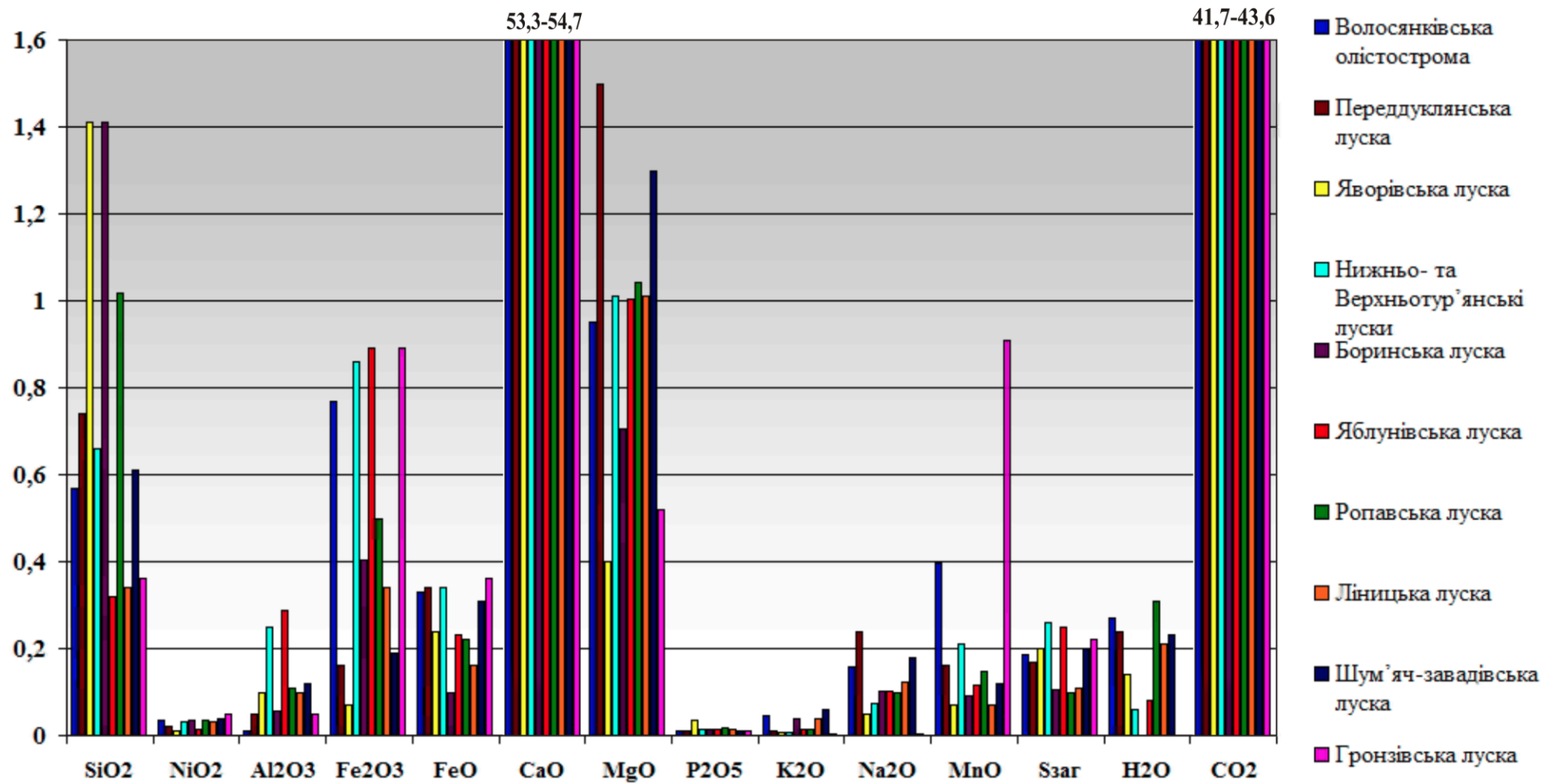


Рис. 5. 19. Хімічний склад кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат, %.

У Бітлянській підзоні порівняно з Турківською переважає вміст оксидів SiO_2 , Na_2O і K_2O , а в Турківській – FeO , Fe_2O_3 , MgO , MnO , Al_2O_3 та ін. (рис. 5. 21). Щодо кальциту I-ої і II-ої генерації, то відносно один до одного у кальциті I-ої генерації переважають оксиди P_2O_5 , $\text{S}_{\text{заг.}}$, в кальциті II-ої генерації – Na_2O .

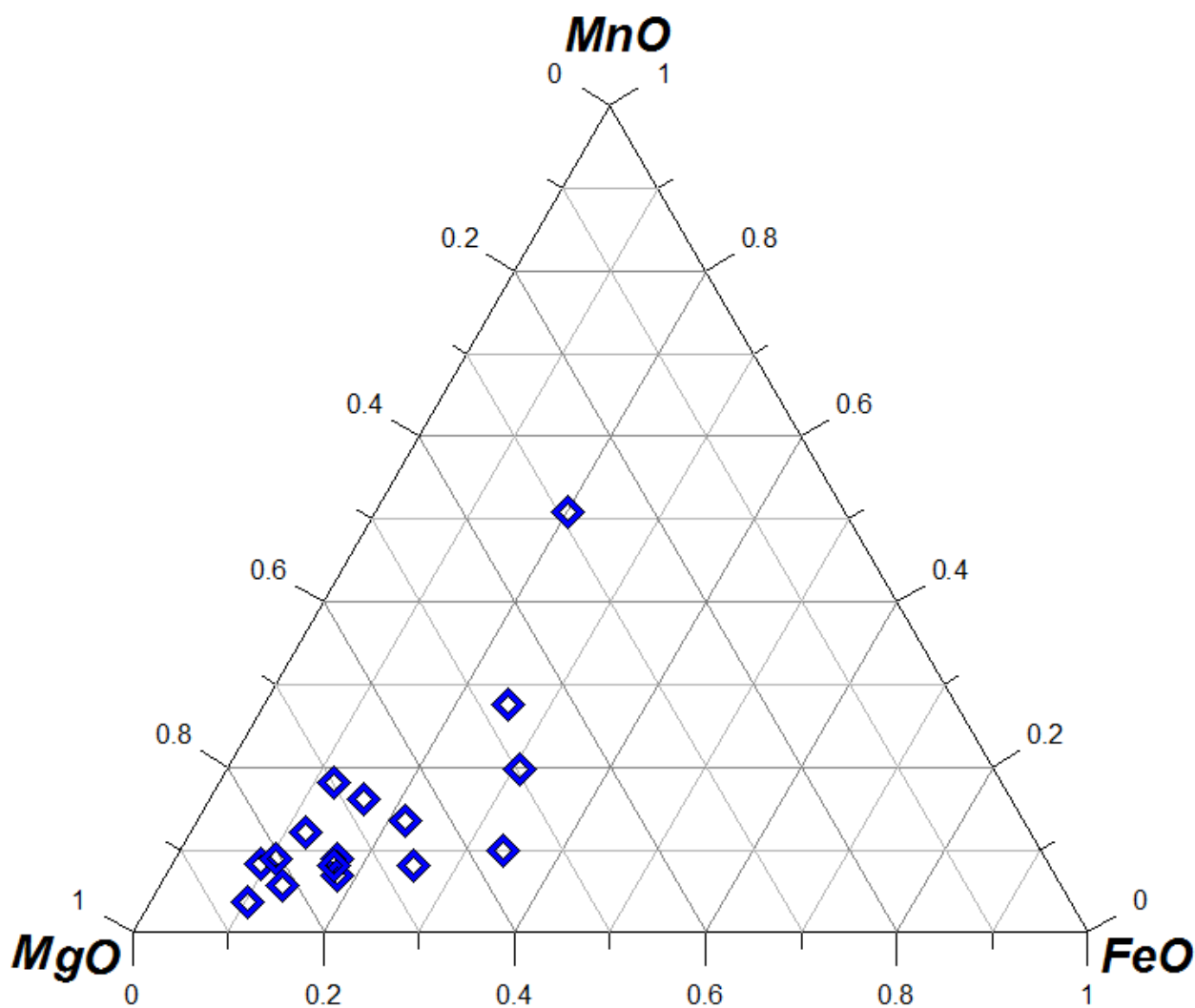


Рис. 5. 20. Трикутна діаграма співвідношення родохрозит – магнезит – сидеритової складової у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат.

Спектральний аналіз кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації (аналітик Р. Козак, ІГГК НАН України, м. Львів) (табл. 5. 2, рис. 5. 22) підтвердив хімічний склад кальциту, в якому підвищений вміст родохрозитової складової – до 0,55 % маси. Містить домішки Sr – до 0,27 % маси і Ba – до 0,01 % маси, в меншій кількості – Cr, Zr і Ti (до 0,004 % маси).

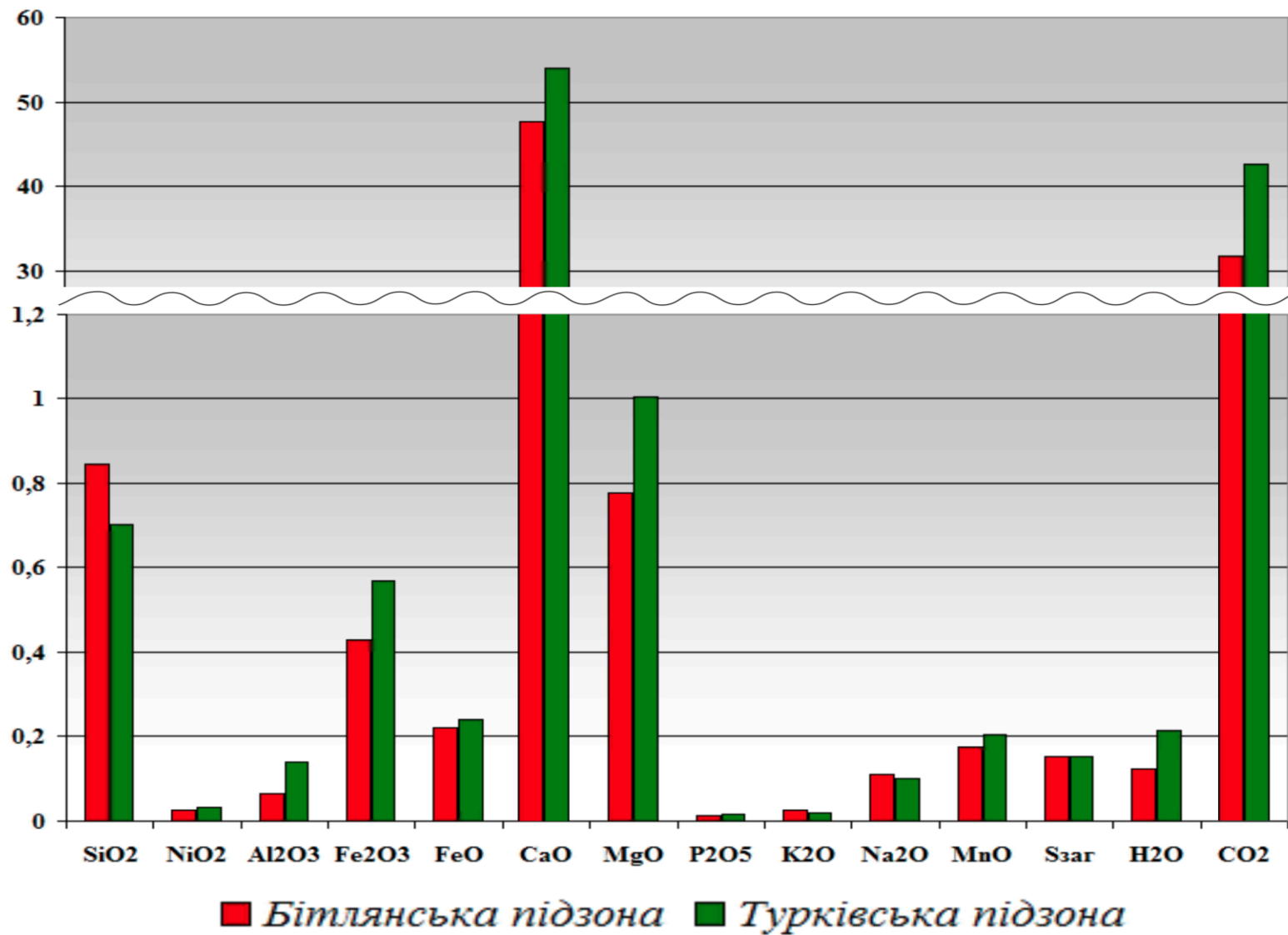


Рис. 5. 21. Порівняння хімічного складу кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах Бiтлянської і Турківської підзон Кросненської зони Українських Карпат, %.

Таблиця 5. 2

**Вміст мікроелементів у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах північно-західної частини
Кросненської зони Українських Карпат (за даними спектрального аналізу), % маси**

Номер проби	Луска	Місце відбору	Zr	Co	Fe	Pb	Be	Cr	Ni	Ti	V	Mo	Sn	Cu	Ba	Sr
5/1-I	Яблунівська	Р. . Стрий, сmt. Бориня	0,001	<0,001	0,42	<0,001	<0,0002	0,004	<0,001	0,002	<0,003	<0,001	<0,001	<0,001	0,015	0,11
5/1-II	Яблунівська	Р. Стрий, сmt. Бориня	0,004	<0,001	0,55	<0,001	<0,0002	0,004	<0,001	0,003	<0,003	<0,001	<0,001	<0,001	0,009	0,11
11/3-I	Волосянківська	Притока р. Уж, с. Волосянка	0,003	<0,001	0,42	<0,001	<0,0002	0,004	<0,001	0,002	<0,003	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	0,28
11/3-II	Волосянківська	Притока р. Уж, с. Волосянка	0,003	<0,001	0,42	<0,001	<0,0002	0,004	<0,001	0,003	<0,003	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	0,19

Примітка. Аналітик Р. П. Козак (Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів)

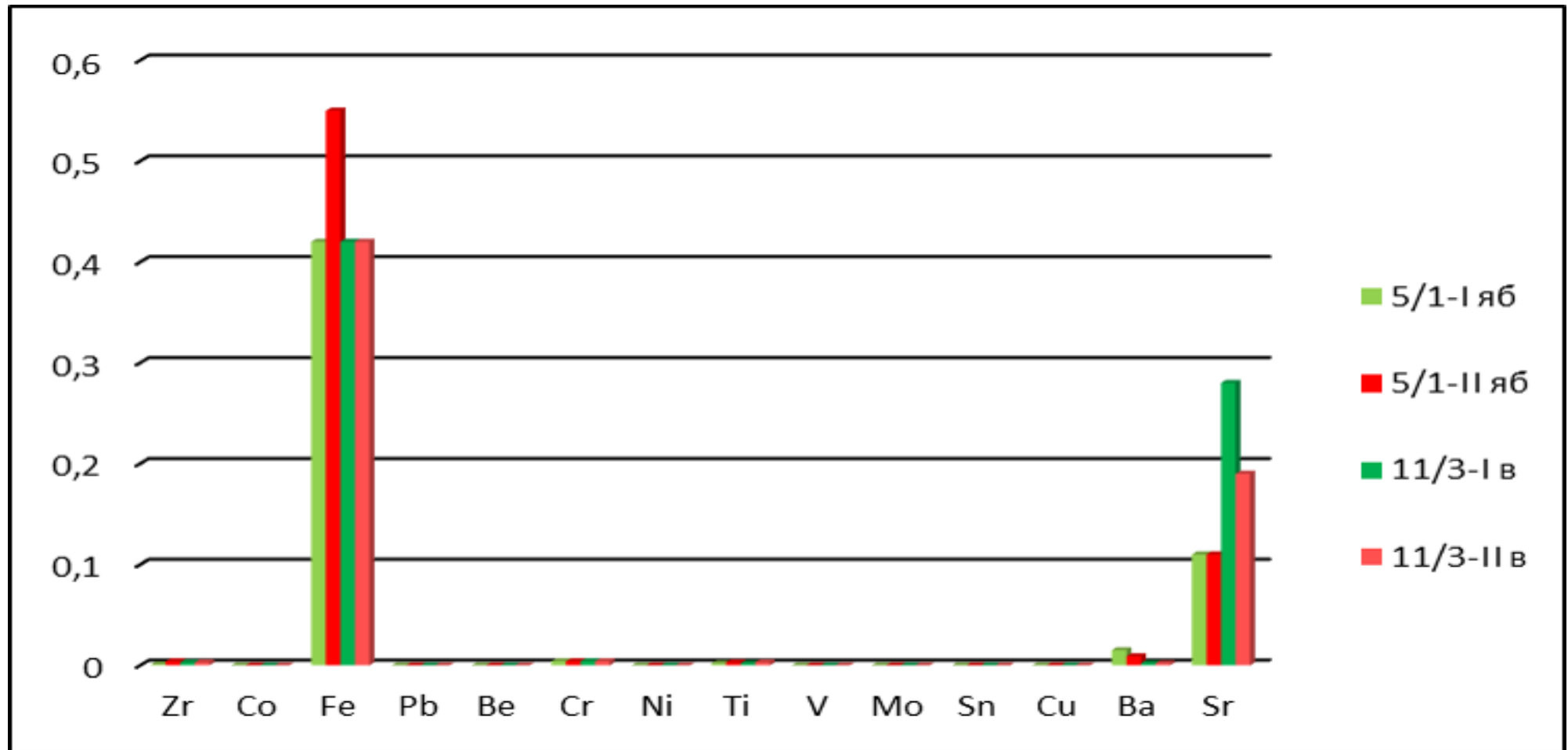


Рис. 5. 22. Вміст мікроелементів у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат, % маси.

Отже виконані нами дослідження [100], однозначно ствердили факт, що значно поширена у відкладах північно-західної частини Кросненської зони прожилково-вкраплена мінералізація має головно кальцитовий склад [40; 41] в істотно теригенних верствах, які не можуть вважатися єдиним джерелом кальцію для формування прожилків кальциту.

Розглянемо у цьому контексті можливості глибинного високотемпературного полікомпонентного флюїду, оскільки узагальнені дані [97] свідчать, що при втіленні флюїду з верхньої мантії у напрямі земної кори у його середовищі створюються умови як для синтезу природних вуглеводнів, так і кристалізації з його складових мінералів, зокрема кальциту [121].

Внаслідок потужного імпульсу вивільнення тектоногенної енергії у літосфері Землі утворюється глибинний розлом і в порожнину, яка виникла, з верхньої мантії у земну кору втілюється високотемпературний полікомпонентний флюїд з мінеральною і вуглеводневою складовими [92], з одного боку, і засмоктуються (при адіабатичному розширенні з частковим охолодженням порід у зоні контакту [123]) леткі речовини з вмісних порід – з другого, з подальшим потужним стисненням речовин, що знаходяться у порожнині розлому. Внаслідок цього у приконтактних породах виникають численні макро- і мікротріщини, орієнтовані за радіусом від центру цієї області.

Наявність складних фізико-хімічних чинників, високої температури, електричного поля, високого тиску, активних каталізаторів призвели до розкладу усіх наявних у порожнині речовин, як складових власне флюїду, так і сполук, засмоктаних з вмісних порід, на окремі атоми і радикали, тобто до різкої зміни (аж до невпізнання) його складу [120].

Вуглеводневмісні речовини за таких умов розклалися на атомарні водень, вуглець та C_nH_m -радикали, які після сортування в електричному полі в процесі спаду температури та стабілізації фізико-хімічної обстановки і склали основу для синтезу вуглеводнів за новою теорією синтезу і генезису природних вуглеводнів:

абіогенно-біогенний дуалізм [121; 97] за механізмом, запропонованим у праці [44] і розвинутих у працях [144; 159], що узагальнено виглядає так:



створюючи умови для формування родовищ вуглеводнів.

Мінеральні складові флюїду паралельно стали вихідними компонентами для кристалізації в порожнинах мікро- і макротріщин як багатьох мінералів: кальциту, кварцу, бариту, флюориту, “мармароських діамантів”, так і породи й інших вторинних утворень.

Оскільки маса вмісних порід на багато порядків перевищує потужність прожилків, останні утворюються досить швидко, що приводить до формування карбонатних, кварц-карбонатних прожилків тощо і значно рідше – до досконалих кристалів мінералів, які своїми дефектами в процесі росту – синтезу захоплюють і консервують речовини, що знаходяться в системі, зокрема і вуглеводні. З числа вуглеводнів метан втілюється у мікротріщини найінтенсивніше і пронизує навколишні породи на значні відстані та закономірно захоплюється дефектами прожилків, оскільки має найменший діаметр молекули та слабо виражені сорбційні властивості, порівняно з іншими вуглеводнями.

При цьому нам видається, що у теригенних верствах додатковим (якщо не основним) джерелом Ca^+ для утворення кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації є глибинний високотемпературний флюїд, у складі якого CaO , CO_2 і H_2O нижче 580°C утворюють “вапняне молоко” і переносяться разом з домішковими вуглеводнями [122]. Наявність у цій суміші CO_2 , CH_4 та інших вуглеводнів і пари H_2O – сполук з низьким коефіцієнтами внутрішнього тертя дає змогу такому полікомпонентному флюїду мігрувати на значні відстані, зокрема, у формі $\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{CH}_4$, і при спаді температури герметично заліковувати розмаїті за геометрією та розмірами макро- і мікротріщини карбонатами, які захоплюють у свої дефекти-включення релікти мінералоутворювального середовища разом з метаном (іншими вуглеводнями) подібно до вже отриманих результатів за розрізами Лютнянської і Бітлянської групи свердловин зони Кросно [167; 108; 104].

Отож, на підставі аналізу та узагальнення отриманих у межах породних комплексів Кросненської зони даних можна дійти висновку про значимість матеріалів дослідження прожилково-вкрапленої кальцитової мінералізації для відтворення вплив глибинних флюїдів на перебіг процесів синтезу і генезису вуглеводнів, їхньої міграції та можливої локалізації у покладах.

У цьому зв'язку особливо значними виглядають перспективи дослідження флюїдних включень вуглеводнів у мінералах жильно-прожилкових утворень у рамках такого наукового напрямку в геології як “термобарометрія і геохімія газів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах нафтогазоносних областей і металогенічних провінцій” [109; 144].

5. 3. Висновки

Прожилково-вкраплена мінералізація значно поширена у теригенних відкладах крейдово-палеогенового віку північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат.

Жили і прожилки переважно субпаралельні, іноді різноорієнтовані, часто виклинюються. Їхня потужність коливається від мікроскопічних до 55 мм і більше. Кут падіння – 60–80 °. Структура мікрозерниста, прихованокристалічна

За даними онтогенічних, мінералогічних і рентгенівських досліджень жильно-прожилкових утворень в природних відслоненнях цієї зони з'ясовано, що вона представлена головно кальцитом зі слідами кварцу.

Кальцит зустрічається у вигляді зернистих щільних агрегатів, друз, кристалів, полісинтетичних двійників. Розмір зерен коливається від 0,1 мм до 4–6 мм. Кристали ромбоєдричного і призматичного габітусу. Забарвлення кальциту молочно-біле, з сірим і жовтим відтінками, зустрічаються прозорі зерна.

Виявлено кальцит двох генерацій. Кальцит I-ої генерації більш крупнозернистий, напівпрозорий з жовтуватим відтінком, а кальцит II-ої генерації — непрозорий, молочно-білого кольору.

Показники заломлення кальциту жильно-прожилкових утворень Українських Карпат мають наступні значення: $n_m = 1,658\text{--}1,668$; $n_p = 1,458\text{--}1,490$.

Густина кальциту змінюється від 2,673 до 2,757.

Хімічний склад кальциту близький до теоретичного з підвищеним вмістом магнезитової складової. Містить домішки кварцу, на що вказують і результати рентгенівського аналізу. Спектральний аналіз підтвердив хімічний склад кальциту.

Отже виконані нами дослідження [100], однозначно ствердили факт, що значно поширена у відкладах північно-західної частини Кросненської зони прожилково-вкраплена мінералізація має головно кальцитовий склад [40; 41] в істотно теригенних верствах, які не можна вважати єдиним джерелом кальцію для формування прожилків кальциту.

За нашими уявленнями, які ґрунтуються на виконаному аналізі наведених даних, саме глибинний високотемпературний полікомпонентний флюїд, в якому CaO , CO_2 і H_2O у вигляді “вапняного молока” переносяться разом з домішковими вуглеводнями й був, вірогідно, основним джерелом Ca^+ для кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації. Наявність у суміші CO_2 , CH_4 та інших вуглеводнів і пари H_2O – сполук з низькими коефіцієнтами внутрішнього тертя дає змогу такому полікомпонентному флюїду мігрувати на значні відстані, зокрема, у формі $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_4$, та при спаді температури герметично заліковувати розмаїті геометрією та розмірами макро- і мікротріщини кальцитом, який захоплював у свої дефекти–включення релікти мінералоутворювального середовища разом з метаном (іншими вуглеводнями). Це підтверджують отримані дані про склад летких компонентів у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації в корінних виходах природних відслонень та за розрізами Лютнянської і Бітлянської групи свердловин у північно-західній частині Кросненської зони.

РОЗДІЛ 6

УМОВИ ФОРМУВАННЯ І ПОХОДЖЕННЯ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ У ВІДКЛАДАХ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

6. 1. Флюїдні включення у мінералах прожилково-вкраплених утворень північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат

Дослідження флюїдних включень у мінералах прожилків у породах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат з відтворення термобаричних і геохімічних параметрів міграції та геохімічної спеціалізації мігрувальних флюїдів [64; 113] показують їхні можливості у встановленні варіацій агрегатного стану, фазового складу й особливостей вуглеводневих сполук, що у них містяться.

Беззаперечна важливість отримання таких даних для дослідженої території Кросненської зони – однієї із перспективних зон розвитку нетрадиційних газових скупчень в ущільнених породах [133; 168; 71], до визначальних ознак яких належать наявність аномально високих пластових тисків, значна епігенна перетвореність порід, інверсійне положення газоводяного контакту. Газовий поклад екранується зверху водонасиченими ущільненими колекторами [76].

Незважаючи на незначні розміри ідентифікованих включень (0,01–0,001 мм і менше), що значно ускладнює їхнє вивчення, виявилось можливим виконати мікроскопічні спостереження, провести термометричні виміри та застосувати інші види аналізів. В необхідних випадках дослідження виконували валовими методами, зокрема, мас-спектрометричним хімічним [62].

Мас-спектрометричні дослідження прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат полягали в хімічному аналізі складу летких компонентів, вивільнених з однакових наважок

(200 мг) проб фракції 1–2 мм шляхом роздавлювання у високому вакуумі, та одержанні даних про їхню відносну газо- та водонасиченість.

Включення мінералоутворювальних палеофлюїдів вивчалися нами в дрібнокристалічному кальциті, що утворює мономінеральні прожилки та вкрапленики, а також у кристалічному кальциті, який виповнює порожнини у пісковиках, алевролітах та аргілітах.

Нижче наводимо конкретні результати мікроскопічних досліджень пластинок і спайних виколів кальциту з прожилків, внаслідок яких у ньому виявлені та описані характерні групи газОВО-рідких включень, узагальнені в табл. 6. 1.

Флюїдні включення у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації нерівномірно насичують його зерна і росташовані в площинах залікованих тріщин, часто за спайність, рідше у вигляді відокремлених груп без видимого зв'язку із площинами залікованих тріщин (рис. 6. 1–6. 7).

Домінують плоскі включення неправильної форми, що набуває округлої, овальної, трубчастої, кутової, трикутної, прямокутної, близької до негативного кристалу конфігурації [113; 143]. Переважає видовжена форма включень з т. з. “рваними” краями (див. рис. 6. 4). Окремі вакуолі мають ступінчастий розвиток стінок (див. рис. 6. 1, 6. 2), що характерно для карбонатів. За фазовим складом – це однофазові рідкі і двофазові – газОВО-рідкі включення з наповненням від 70 до 95 %. Розміри коливаються від 0,01 до 0,001 мм [143; 138].

Для описаних груп включень характерною є витриманість наповнення. Наявність в деяких з них однофазових істотно рідких включень з усіма переходами за наповненням як доказом, з одного боку, явищ розшнуровування включень, а з другого – гетерогенізації, може свідчити про нерівноважний стан мінералоутворювального флюїду, тобто перехід його у стан двофазової рівноваги в ослаблених зонах, якими є тріщини, що починають утворюватися ще на стадії літифікації осаду, особливо в умовах градієнтів тисків, а потім в умовах катагенезу поновлюються.

Таблиця 6. 1

**Характеристика включень флюїдів прожилково-вкрапленої мінералізації
у відкладах північно-західної частини Кросненської зони
Українських Карпат**

Номер проби	Структура, луска	Місце відбору проби	Мінерал, вмісна порода	Характеристика включень (склад, форма; L – рідка, G – газова фази)	Температура гомогенізації (у рідку фазу)
1/6	Лімницька структура	Ліва притока р. Завадка, с. Ільник	Кристали кальциту	L+G = 70+30 L+G = 75+25 (у площинах залікованих тріщин за спайністю)	208–210 105
2/3гр	Гронзівська структура	Правий берег р. Завадка, с. Закіпці	Друзи кальциту	L+G = 95+5 (у площинах залікованих тріщин за спайністю)	135
4/9р	Ропавська структура	Ліва притока р. Стрий, с. Ропавське	Прожилок кальциту у пісковіку	L+G = 70+30 L+G = 80+20 L+G = 75+25 L+G = 80+20 L+G = 85+15 (у площинах залікованих тріщин за спайністю)	205–220 205–215 210–225 160–175
4/10р	Ропавська структура	Ліва притока р. Стрий, с. Ропавське	Прожилок кальциту у пісковіку	L+G = 75+25 L+G = 70+30 L+G = 80+20 L+G = 75+25 (у площинах залікованих тріщин за спайністю)	220–225 175 90 180–190
5/1яб	Яблунівська структура	Лівий берег р. Стрий, смт. Бориня	Кальцит I-ої генерації з жили	L+G = 75+25 L+G = 80+20 L+G = 70+30 (у площинах залікованих тріщин за спайністю)	80 175–195 80–98
6/5б	Боринська луска	Лівий берег р. Стрий, с. Нижнє Висоцьке	Прожилок кальциту у пісковіку	L+G = 70+30 (у площинах залікованих тріщин за спайністю)	180

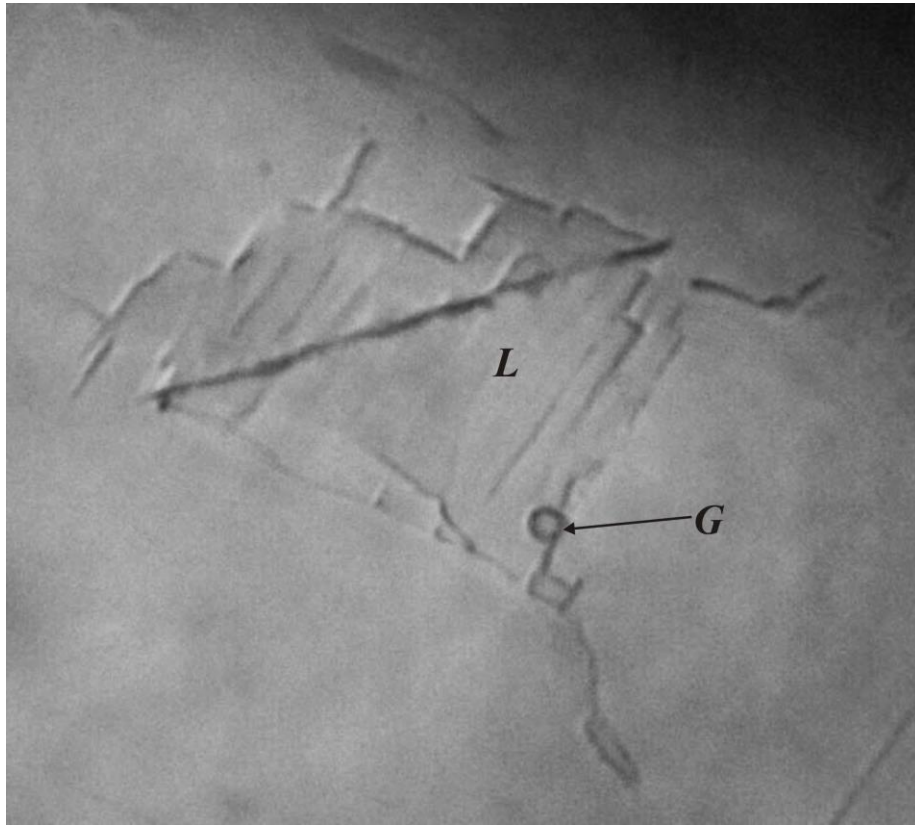


Рис. 6. 1. Газово-рідке включення прямокутної форми типу L+G у кальциті із мономінерального кальцитового прожилка у теригенних відкладах олігоцен-міоценового віку північно-західної частини Кросненської зони. Зб. 900х. Співвідношення фаз: L+G = 75+25, де L – водний розчин, G – газовий розчин. Температура гомогенізації – 225 °С (в рідку фазу).

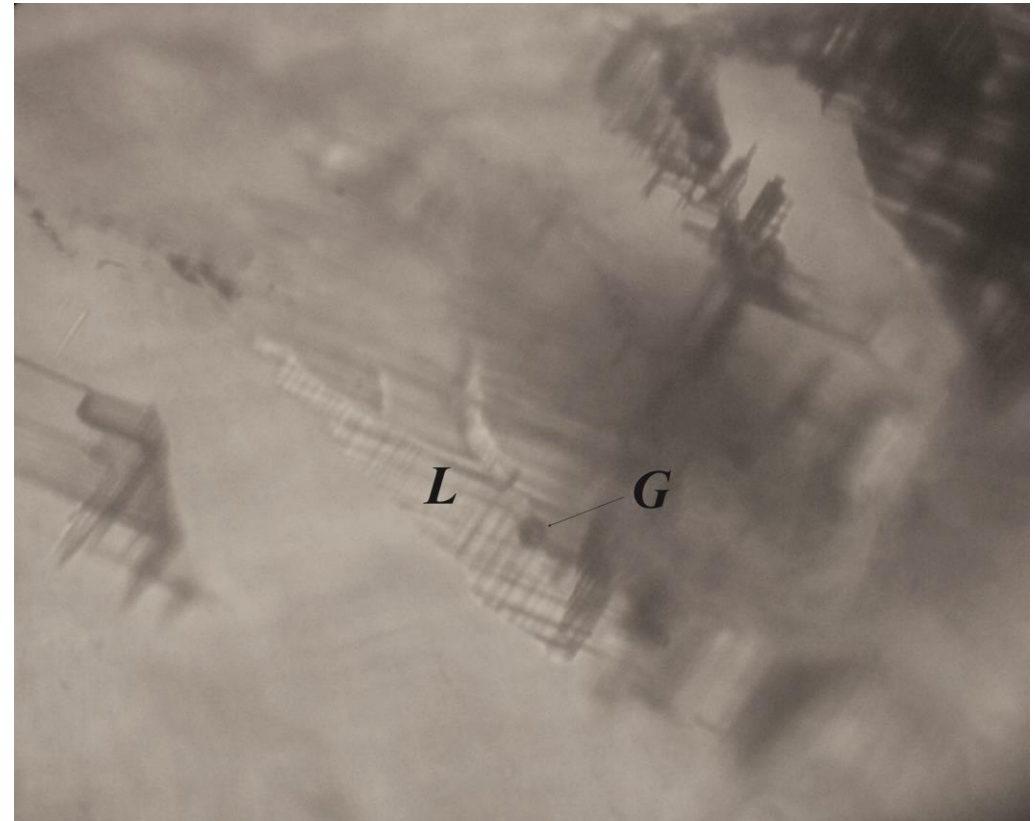


Рис. 6. 2. Газово-рідке включення трикутної форми типу L+G у кальциті із мономінерального кальцитового прожилка у теригенних відкладах олігоцен-міоценового віку північно-західної частини Кросненської зони. Зб. 900х. Співвідношення фаз: L+G = 80+20, де L – водний розчин, G – газовий розчин. Температура гомогенізації – 135 °С (в рідку фазу).

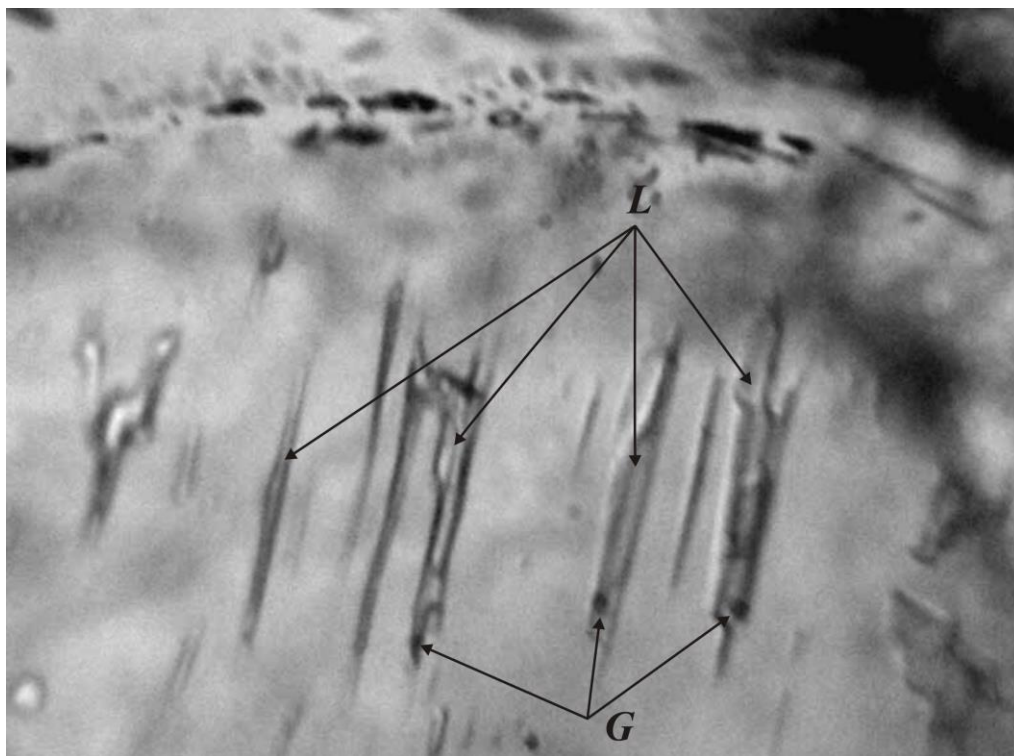


Рис. 6. 3. Родина газово-рідких взаємопаралельних включень видовженої форми типу L+G у кальциті першої генерації із мономінерального кальцитового прожилка у теригенних відкладах олігоцен-міоценового віку північно-західної частини Кросненської зони. Зб. 500х. Співвідношення фаз: $L+G = 80+20$, де L – водний розчин, G – газовий розчин. Температура гомогенізації – 185–195 °C (в рідку фазу).

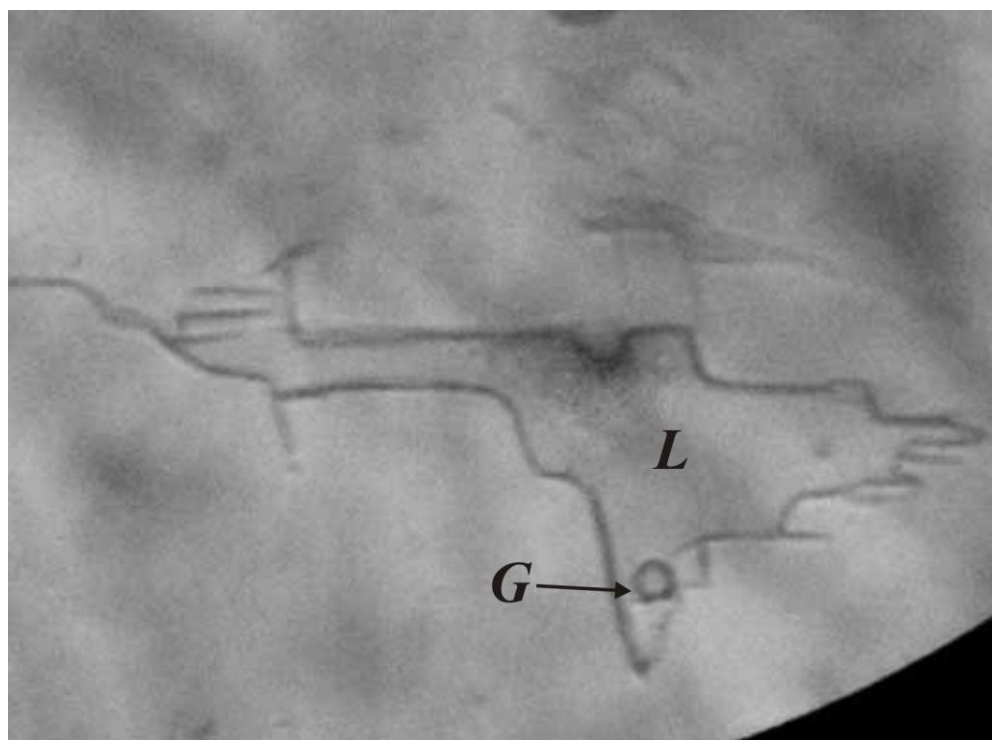


Рис. 6. 4. Газово-рідке плоске включення з т. з. “рваними” краями типу L+G у кальциті із мономінерального кальцитового прожилка у теригенних відкладах олігоцен-міоценового віку північно-західної частини Кросненської зони. Зб. 900х. Співвідношення фаз: $L+G = 70+30$, де L – водний розчин, G – газовий розчин. Температура гомогенізації – 175 °C (в рідку фазу).

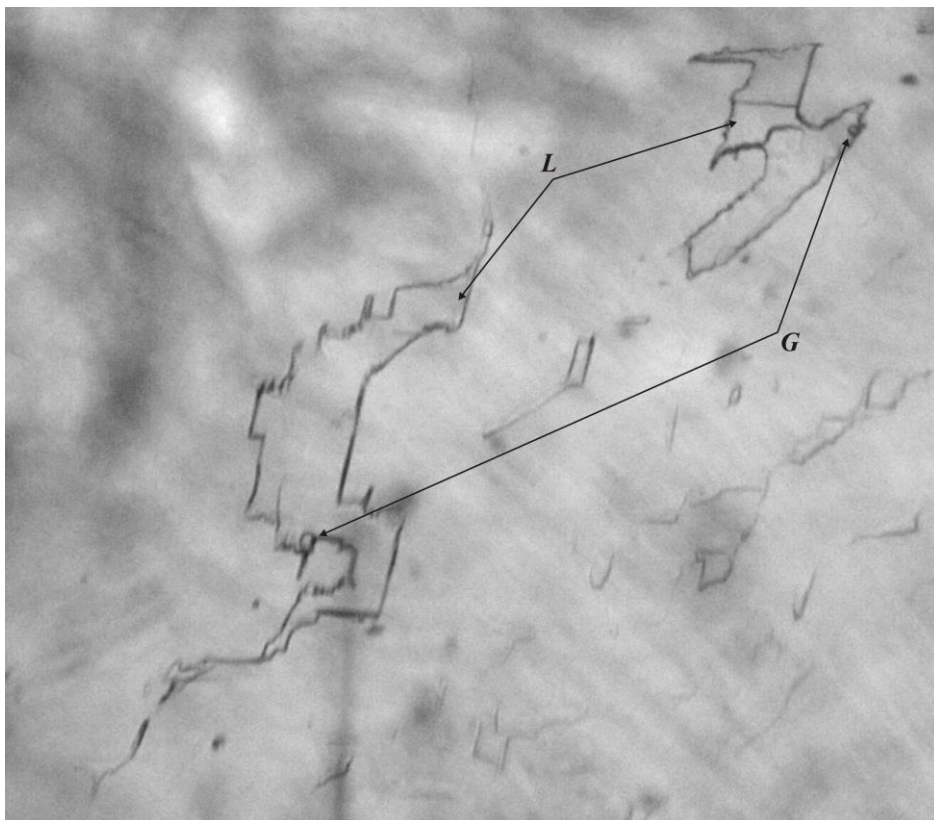


Рис. 6. 5. Газово-рідкі плоскі включення неправильної форми з т. з. “рваними” краями типу L+G у кальциті із мономінерального кальцитового прожилка у теригенних відкладах олігоцен-міоценового віку північно-західної частини Кросненської зони. Зб. 900х. Співвідношення фаз: $L+G = 85+15$, де L – водний розчин, G – газовий розчин. Температура гомогенізації – $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в рідку фазу).

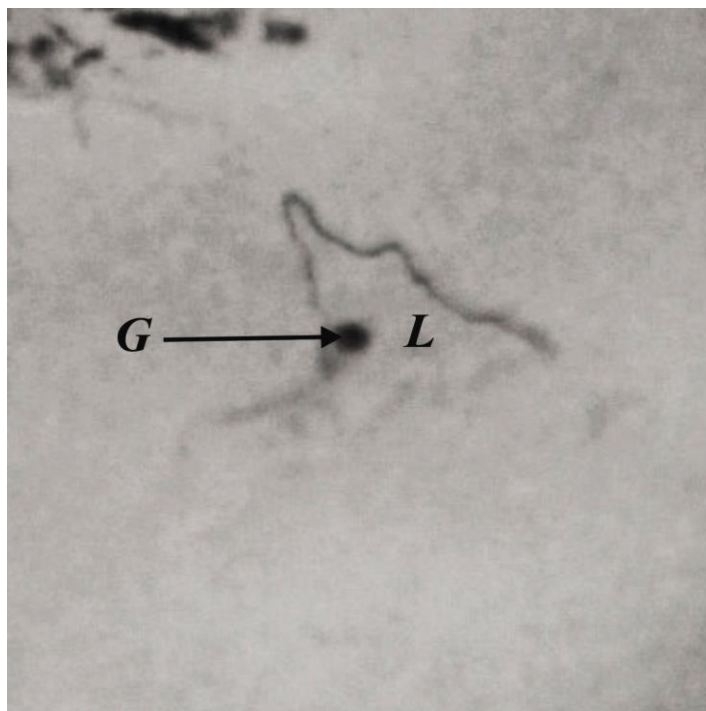


Рис. 6. 6. Газово-рідке включення неправильної форми L+G у кальциті із мономінерального кальцитового прожилка у теригенних відкладах олігоцен-міоценового віку північно-західної частини Кросненської зони. Зб. 1000х. Співвідношення фаз: $L+G = 75+25$, де L – водний розчин, G – газовий розчин. Температура гомогенізації – $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в рідку фазу).



Рис. 6. 7. Родина газово-рідких включень прямокутної форми типу L+G у кальциті із мономінерального кальцитового прожилка у теригенних відкладах олігоцен-міоценового віку північно-західної частини Кросненської зони. Зб. 500х.
Співвідношення фаз: $L+G = 95+5$, де L – водний розчин, G – газовий розчин.
Температура гомогенізації – $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в рідку фазу).

Найпоширеніші температури гомогенізації включень (див. табл. 6. 1) складають інтервал $170\text{--}225\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в рідку фазу) (див. рис. 6. 1, 6. 3, 6. 4). Проміжні значення температури гомогенізації становлять $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. табл. 6. 1, рис. 6. 2, 6. 7), найнижчі – $80\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. рис. 6. 6). Поправку на тиск визначити не вдалося, але, базуючись на даних про невисоку концентрацію солей, вона повинна бути незначною, а при існуванні двофазової рівноваги в умовах відкритої системи – відсутньою. Беручи за основу температури гомогенізації газово-рідких включень первинної (ранньовторинної) природи, температурами прожилкового мінералогенезу вважатимемо область до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [143]. Це відповідає верхній межі температур при термальних змінах в процесі катагенезу (дані Дж. М. Ханта, що наведені А. Х. Браунлоу [9]), а, отже, умовам максимальної збереженості вуглеводнів у земній корі незалежно від їхнього походження.

6. 2. Склад летких компонентів прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат

Склад летких компонентів флюїдних включень у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат є специфічним істотно вуглеводневим (табл. 6. 2), причому у всіх зразках, як у природних відслоненнях, так і за розрізами Лютнянської і Бітлянської групи свердловин, різко переважає метан та його перші гомологи (етан, пропан зі слідами бутану).

Зокрема, у переважній кількості зразків з природних відслонень метан має надзвичайно високу концентрацію (98,2–100 об. %) (табл. 6. 2, рис. 6. 8).

Другим за вмістом у газовій фазі є пропан, який присутній в більшості проб. Його вміст коливається від 0,3 (Гронзівська структура) до 1,8 об. % (Яблунівська структура) (див. табл. 6. 2, рис. 6. 8).

Етан присутній в меншій кількості проб. Найвищий його вміст складає 0,6 об. % (Яворівська луска), найнижчий виявлено лише у кальциті II-ої генерації – 0,3 об. % Яблунівської структури (див. табл. 6. 2, рис. 6. 8).

Привертає увагу надзвичайно висока вагова концентрація цих вуглеводневих газів, яка досягає $534,535 \cdot 10^{-6}$ г/г проби кальциту з прожилка у пісковіку в Яворівській лусці.

Показовою є відносна газонасиченість (ΔP , Па). Вона характеризує тиск газу в напускній системі мас-спектрометра МСХ-3А після роздавлювання проб кальциту з включеннями при вакуумі $1 \cdot 10^{-3}$ Па та однаковій наважці у 200 мг і, отже, загалом дає уявлення про газонасиченість мінералоутворювального флюїду. Її величина для досліджених проб коливається у значних межах, досягаючи найвищих значень також у Яворівській лусці (9,33–8,27 Па) (див. табл. 6. 2).

Потрібно зазначити також середній вміст пари води у флюїдах, що встановлюють за показником C_{H_2O} (див. табл. 6. 2). Він показує процентний вміст води відносно суми решти летких компонентів, які були виявлені при подрібненні кальциту з включеннями. Ця величина досить значна і становить 60,0–23,3 об. %.

Таблиця 6. 2

Склад летких компонентів флюїдних включень у кальциті прожилків у породах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат (за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу¹⁾)

Номер проби	Структура, луска	Місце відбору проби	Мінерал, вмісна порода	Компоненти ²⁾ : об'ємна частка, % вагові концентрації, $n \cdot 10^{-6}$ г/г проби			Відносна газонасиченість ΔP , Па ³⁾	Водонасиченість C_{H_2O} , об. % ⁴⁾	Сумарна вагова концент-рація, $n \cdot 10^{-6}$ г/г проби ⁵⁾
				CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1/2л	Лімницька структура	Ліва притока р. Завадка, с. Ільник	Кристали кальциту	<u>100,0</u> 212,000			3,73	–	212,000
1/6л	Лімницька структура	Ліва притока р. Завадка, с. Ільник	Кристали кальциту	<u>100,0</u> 15,333			0,20	26,0	15,333
1/7л	Лімницька структура	Ліва притока р. Завадка, с. Ільник	Кристали кальциту	<u>100,0</u> 37,222			0,57	35,0	37,222
2/3гр	Гронзівська структура	Правий берег р. Завадка, с. Закіпці	Друзи кальциту	<u>100,0</u> 6,500			0,12	29,4	6,500
2/5гр	Гронзівська структура	Правий берег струмка Багнуватка, с. Риків	Кальцит з прожилку в аргіліті	<u>99,2</u> 76,470	<u>0,5</u> 0,007	<u>0,3</u> 0,005	1,13	35,0	76,482
4/9р	Ропавська структура	Ліва притока р. Стрий, с. Ропавське	Кальцит з прожилку в пісковіку	<u>98,7</u> 28,571		<u>1,3</u> 0,007	0,37	–	28,578
4/10р	Ропавська структура	Ліва притока р. Стрий, с. Ропавське	Кальцит з прожилку в пісковіку	<u>100,0</u> 22,000			0,49	38,7	22,000
4/15р	Ропавська структура	Правий берег р. Стрий, с. Ропавське	Кальцит І-ої генерації з жили	<u>99,2</u> 45,500		<u>0,8</u> 0,006	0,80	60,0	45,506
4/15р	Ропавська структура	Правий берег р. Стрий, с. Ропавське	Кальцит ІІ-ої генерації з жили	<u>99,3</u> 32,500		<u>0,7</u> 0,004	0,57	57,0	32,504
4/20р	Ропавська структура	Правий берег р. Стрий, між с. Ропавське і смт. Бориня	Кальцитові крапління	<u>99,3</u> 52,000		<u>0,7</u> 0,006	1,13	43,5	52,006

Продовж. табл. 6. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5/1яб	Яблунівська структура	Лівий берег р. Стрий, смт. Бориня	Кальцит I-ої генерації з жили	<u>98,2</u> 24,666		<u>1,8</u> 0,020	0,33	–	24,686
5/1яб	Яблунівська структура	Лівий берег р. Стрий, смт. Бориня	Кальцит II-ої генерації з жили	<u>99,2</u> 60,666	<u>0,3</u> 0,002	<u>0,5</u> 0,005	0,80	32,0	60,673
6/4б	Боринська луска	Лівий берег р. Бітлянка, с. Нижнє Висоцьке	Кальцит з прожилку в пісковнику	<u>100,0</u> 67,500			1,17	45,0	67,500
6/5б	Боринська луска	Лівий берег р. Стрий, с. Нижнє Висоцьке	Кальцит з прожилку в пісковнику	<u>100,0</u> 13,500			0,23	23,3	13,500
6/7б	Боринська луска	Лівий берег р. Стрий, с. Нижнє Висоцьке	Кристали кальциту	<u>100,0</u> 6,500			0,12	–	6,500
7/9яв	Яворівська луска	Лівий берег р. Либохірка, с. Либохора	Кальцит з прожилку в пісковнику	<u>99,4</u> 470,000	<u>0,6</u> 0,035		8,27	–	470,035
7/11яв	Яворівська луска	Лівий берег р. Либохірка, с. Либохора	Кальцит з прожилку в пісковнику	<u>99,5</u> 534,500	<u>0,5</u> 0,035		9,33	–	534,535

Примітки:

1) – аналітик Б. Е. Сахно (мас-спектрометр МСХ-3А);

2) – пробу мінералу (породи) наважкою 200 мг фракції +1-2 подрібнювали шляхом роздавлювання у спеціально сконструйованій ступці, перед аналізом напускну систему мас-спектрометра вакуумували до величин порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па;3) – відносна газонасиченість ΔP , Па – приріст тиску у напускній системі мас-спектрометра (відносно залишкового тиску порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па у ній), який створюється у результаті вивільнення летких компонентів (без врахування пари води, сорбованої на P_2O_5 , поміщеному в напускну систему) із включень та закритих пор при подрібненні проби і може бути порівняльною величиною для однакових наважок;4) – відносна водонасиченість C_{H_2O} , об. % – відсотковий вміст пари води, яку сорбували на P_2O_5 , поміщеному в напускну систему, у загальному об'ємі вивільнених летких компонентів;

5) – для визначення вагової концентрації подрібнену проаналізовану пробу просівали через 0,25 мм сито і результати відносили до просіяної частини наважки.

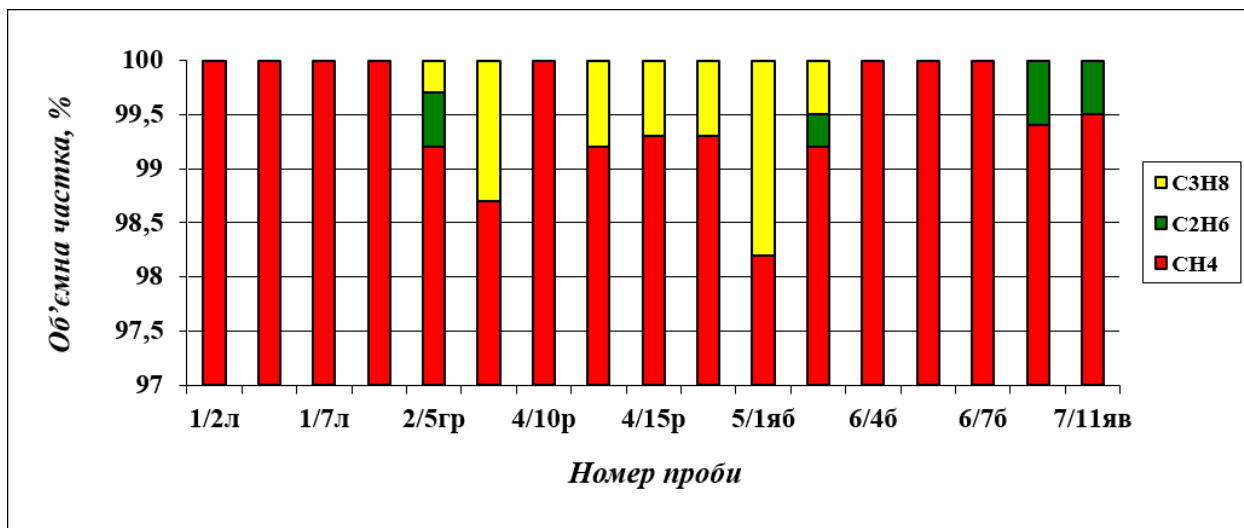


Рис. 6. 8. Співвідношення складу летких компонентів флюїдних включень у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації Кросненської зони Українських Карпат.

З метою порівняння було виконано мас-спектрометричний хімічний аналіз з визначення складу летких компонентів флюїдних включень у кальциті з прожилків у породах за розрізом свердловин Люшнянської структури і Бітлянського субпокриву Дуклянського і Кросненського покривів.

Отримані дані показали (табл. 6. 3), що у складі летких компонентів флюїдних включень у кальциті з прожилків у керні за розрізом св. 1-Люшня (інтервал 1302–1308 м) і 10-Люшня (інтервали 1349–1357 і 1532–1540 м) домінує метан (99,3 і 98,2–98,9 об. %, відповідно).

Наявні у вакуолях і перші гомологи метану: C₂H₆ – 0,5 і 0,8–1,3 об. %; C₃H₈ – 0,2 і 0,3–0,7 об. %, відповідно, а також сліди C₄H₁₀.

Звертаємо увагу на високу концентрацію вуглеводневих компонентів у флюїді $(154,516\text{--}827,186) \cdot 10^{-6}$ г/г проби кальциту), особливо порівняно з фоновими значеннями $(0,011 \cdot 10^{-6}$ г/г проби) з керна непродуктивної св. 33 на площі Доброміль–Стрільбичі в Передкарпатському прогині [109].

Дуже висока і відносна газонасиченість проб (до 25,3 Па) – вище від залишкових значень тиску в напускній системі мас-спектрометра MSX-3A (порядка $1 \cdot 10^{-3}$ Па) у 3–4 рази.

Таблиця 6. 3

**Склад летких компонентів флюїдних включень у кальциті прожилків у породах свердловин
Лютнянської структури і Бітлянського субпокриву Дуклянського і Кросненського покривів Українських Карпат
(за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу¹⁾)**

Номер проби	Глибина (інтервал) відбору, м	Компоненти ²⁾ : об'ємна частка, % вагові концентрації, $\text{н} \cdot 10^{-6}$ г/г проби					Відносна газонасиченість ΔP , Па ³⁾	Водонасиченість $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$, об. % ⁴⁾	Сумарна вагова концентрація, $\text{н} \cdot 10^{-6}$ г/г проби ⁵⁾
		CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	N_2			
Лют. 1-19	1302–1308	<u>99,3</u> 827,143	<u>0,5</u> 0,034	<u>0,2</u> 0,009	–	–	25,30	–	827,186
Лют. 10-59	1349–1357	<u>98,2</u> 316,666	<u>1,3</u> 0,093	<u>0,5</u> 0,035	–	–	4,26	–	316,794
Лют. 10-61	Там само	<u>98,9</u> 391,273	<u>0,8</u> 0,045	<u>0,3</u> 0,007	–	–	7,60	–	391,325
Лют. 10-71	1532–1540	<u>98,6</u> 154,483	<u>0,8</u> 0,019	<u>0,6</u> 0,014	–	–	4,00	–	154,516
Лют. 10-74	Там само	<u>98,4</u> 595,454	<u>0,9</u> 0,091	<u>0,7</u> 0,077	+	–	11,70	+	595,622
1-Бітля 1983-94	2239–2247	<u>91,2</u> 579,500	<u>3,3</u> 0,375	<u>3,8</u> 2,700	–	1,7	12,60	5,0	583,875

Примітки:

¹⁾ – аналітик Б. Е. Сахно (мас-спектрометр МСХ-3А);

²⁾ – пробу мінералу (породи) наважкою 200 мг фракції +1-2 подрібнювали шляхом роздавлювання у спеціально сконструйованій ступці, перед аналізом напускну систему мас-спектрометра вакуумували до величин порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па;

³⁾ – відносна газонасиченість ΔP , Па – приріст тиску у напускній системі мас-спектрометра (відносно залишкового тиску порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па у ній), який створюється у результаті вивільнення летких компонентів (без врахування пари води, сорбованої на P_2O_5 , поміщеному в напускну систему) із включень та закритих пор при подрібненні проби і може бути порівняльною величиною для однакових наважок;

⁴⁾ – відносна водонасиченість $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$, об. % – відсотковий вміст пари води, яку сорбували на P_2O_5 , поміщеному в напускну систему, у загальному об'ємі вивільнених летких компонентів;

⁵⁾ – для визначення вагової концентрації подрібнену проаналізовану пробу просівали через 0,25 мм сито і результати відносили до просіяної частини наважки.

Включення у кальциті з виділень в аргілітах св. 1-Бітля (інтервал 2239–2247 м) містять (об. %): 91,2 – метану, 3,3 – етану, 3,8 – пропану, 1,7 – азоту і мають високу відносну газонасиченість (12,6 Па) [167] (див. табл. 6. 3).

Отже, основу газової складової у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації, як за латераллю, так і вертикаллю, складає метан та його перші гомологи (етан, пропан). Це свідчить, що для флюїдів, які беруть участь в формуванні вуглеводневого покладу, характерною є наявність серед летких компонентів значних кількостей насичених вуглеводнів, насамперед, метану.

Слід зазначити, що аналогічна картина спостерігається для проб кальциту із свердловини 1-Бітля. Концентрація метану становить 91,2 об. %, а відносної газонасиченості досягає 12,6 Па. Вміст води у флюїдах свердловини 1-Бітля складає 5,0 % [167].

Певний інтерес викликає порівняння газової складової включень і супутного газу. В кальциті прожилків у породах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат вміст метану в загальному обсязі вивільнених летких компонентів становить 98,2–100 об. % і зіставимий з його вмістом у природних газах (71,2–97,5 об. %) [1], водорозчинних газах пластових вод (62,6–94,3 об. %) і вільних газів (66,0–91,9 об. %) [17]. Високий вміст метану разом із значною відотною водонасиченістю підтверджує пошуково-оцінювальне значення геохімії і термобарометрії газів прожилково-вкрапленої мінералізації для досліджуваного району.

Важливою в цьому аспекті виявилась кількісна оцінка концентрацій конкретних газів, зокрема, вуглеводнів у флюїдних включеннях в прожилково-вкраплених мінералах, що проведена [144; 159; 167; 64; 149], насамперед, з метою прогнозування покладів нафти і газу в осадових товщах Карпатського регіону.

З огляду на це, можна акцентувати на значенні прожилкового кальциту для прогнозування покладів вуглеводнів у межах цієї зони.

Отже, в межах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат температури постседиментогенного прожилково-вкрапленого мінералогенезу у теригенних відкладах визначаються інтервалом в області 200 °С,

що відповідає загальноприйнятим умовам максимальної збереженості вуглеводневих компонентів в осадовій оболонці.

Склад летких компонентів флюїдних включень у кальциті прожилків і вкраплень визначається наявністю лише вуглеводневих компонентів, відповідно, співвідношенням метану та його перших гомологів (етан, пропан, бутан). Ці дані підтверджують ще раз думку, що основною складовою глибинних мінералоутворювальних флюїдів був метан.

Разом взяті такі факти свідчать про перенесення вуглеводнів у складі гетерогенної вуглеводне-водної системи. Ця суміш мігрувала вертикально повздовжніми і поперечними глибинними розломами.

Подібність складу летких і сольових компонентів флюїдних включень у прожилково-вкраплений мінералізації та природних водорозчинених і вільних газів і пластових вод – свідчення їхнього просторово-часового зв'язку та спільного надходження у складі глибинного високотемпературного флюїду в область формування вуглеводневих покладів, якому сприяв приплив у складі вуглеводне-водної системи вуглеводневих сполук, синтезованих у середовищі глибинного високотемпературного флюїду [92]. А висока відносна газонасиченість мінералоутворювального флюїду і значний вміст насичених вуглеводнів (метану, етану, пропану) в газовій фазі – сприятлива локальна пошуково-розвідувальна ознака перспективно нафтогазоносних земель у межах вивченої території.

6.3. Ізотопний склад Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту та питання походження прожилково-вкрапленої мінералізації

Ізотопний склад Карбону і Оксигену кальциту.

Відтворенню джерел і шляхів мігрувальних мінералоутворювальних флюїдів при формуванні прожилково-вкрапленої мінералізації, як природного феномену літосфери Землі [97], сприяють дані з розподілу стабільних ізотопів Карбону і Оксигену в кальциті прожилків і вкраплень, що певною мірою вже схарактеризовано як в регіональному плані [84], так і в межах конкретних нафтових родовищ, зокрема Лопушнянського і Коханівського [93; 166].

Це і стало визначальною передумовою для поширення ізотопних досліджень Карбону і Оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації на терени розвитку перспективно нафтогазоносних теригенних 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 [64].

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 [97].

Кальцит у прожилках природних відслонень теригенних породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат (Бітлянський і Турківський субпокрови [64]) 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 1-ої генерації – крупнозернистіший, напівпрозорий з жовтуватим відтінком, кальцит 2-генерації – непрозорий, молочно-білого кольору [100; 40].

Ізотопний склад Карбону і 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 $-2,53 \div -0,29 \text{ ‰}$ (стандарт PDB), так і $\delta^{18}\text{O}$ – $22,57 \div 26,52 \text{ ‰}$ (стандарт SMOW), що не корелюють з просторовим розташуванням прожилків у межах природних відслонень, місцем відбору проби, складом й віком вмісної породи тощо (табл. 6. 4; рис. 6. 11, 6. 12) [52].

Порівняємо ці результати з уже наявними даними з ізотопного складу Карбону і Оксигену кальциту прожилків і вмісних порід Складчастих Карпат.

Зіставлення отриманих даних ізотопного складу Карбону і Оксигену кальциту із жил і прожилків-вкраплень у породних комплексах північно-західної частини Кросненської зони показало їхню близькість як до жильного кальциту Українських Карпат [84], так і кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації і вмісних порід Лопушнянського (табл. 6. 5 [93]) і Коханівського (табл. 6. 6 [166]) нафтових родовищ, що чітко відображено на узагальненому рисунку 6. 13.

Ізотопний склад Карбону жильного кальциту Українських Карпат [84] має значення $\delta^{13}\text{C}$ від $-5,6$ до $+1,5 \text{ ‰}$, зокрема, інтервал $-4,8 \div -0,6 \text{ ‰}$ складають спорадичні визначення в інших частинах Кросненської зони (рис. 6. 14). $\delta^{13}\text{C}$ Карбону кальциту-I парагенезу з “мармароськими діамантами” в жилах у різновікових породах різних структурно-фаціальних зон наближена ($-4,9 \div -0,4 \text{ ‰}$ [8] і $-4,8 \div -2,5 \text{ ‰}$ [33]) до карбонатів різновікових вапняків ($-2,9 \div -0,7 \text{ ‰}$ [8]), а також розсіяних карбонатів з різних за складом порід від крейди до міоцену та карбонатів скременілих вапняків з роговикового горизонту [14; 116; 67]. Однак вуглець кальциту-II цього парагенезу легший від кальциту-I ($\delta^{13}\text{C} = -7,1 \div -14,1 \text{ ‰}$), що пояснено окисненням мігрувальних вуглеводнів [8].

Величини ж $\delta^{18}\text{O}$ Оксигену варіюють тут у наступних межах: $15,3 \div 20,8 \text{ ‰}$ – кальцит-I, $17,1 \div 24,3 \text{ ‰}$ – кальцит-II, $21,0 \div 27,0 \text{ ‰}$ (окремо відзначимо цифру $7,6 \text{ ‰}$) – карбонати різновікових вапняків [8]; $19,4 \div 27,7 \text{ ‰}$ – 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, $19,7 \div 25,4 \text{ ‰}$ – спорадичні визначення в інших частинах Кросненської зони [84] (див. рис. 6. 14).

**Результати ізотопного аналізу Карбону і Оксигену кальциту
прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів
північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат**

Номер проби	Структура, луска	Місце відбору проби	Мінерал, вмісна порода	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)
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	Гронзівська структура	Правий берег струмка Багнуватка, с. Риків	Прожилок кальциту у аргіліті	-0,63	26,30
4/9р	Ропавська структура	Ліва притока р. Стрий, с. Ропавське	Прожилок кальциту у пісковіку	-0,62	23,51
4/10р	Ропавська структура	Ліва притока р. Стрий, с. Ропавське	Прожилок кальциту у пісковіку	-0,82	23,05
4/15р I-ї генерації	Ропавська структура	Правий берег р. Стрий, с. Ропавське	Кальцитова жила	-1,59	23,34
4/15р II-ї генерації	Ропавська структура	Правий берег р. Стрий, с. Ропавське	Кальцитова жила	-1,27	23,68
4/20р	Ропавська структура	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	Яблунівська структура	Лівий берег р. Стрий, смт. Бориня	Кальцитова жила	-1,37	22,57
6/4б	Боринська луска	Лівий берег р. Бітлянка, с. Нижнє Висоцьке	Прожилок кальциту у пісковіку	-0,75	24,60
6/5б	Боринська луска	Лівий берег р. Стрий, с. Нижнє Висоцьке	Прожилок кальциту у пісковіку	-0,89	24,59
6/7б	Боринська луска	Лівий берег р. Стрий, с. Нижнє Висоцьке	Кристали кальциту	-0,86	26,01
7/9яв	Яворівська луска	Лівий берег р. Либохірка, с. Либохора	Прожилки кальциту у пісковіку	-1,86	23,10
7/11яв	Яворівська луска	Лівий берег р. Либохірка, с. Либохора	Прожилок кальциту у пісковіку	-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, м. Київ)

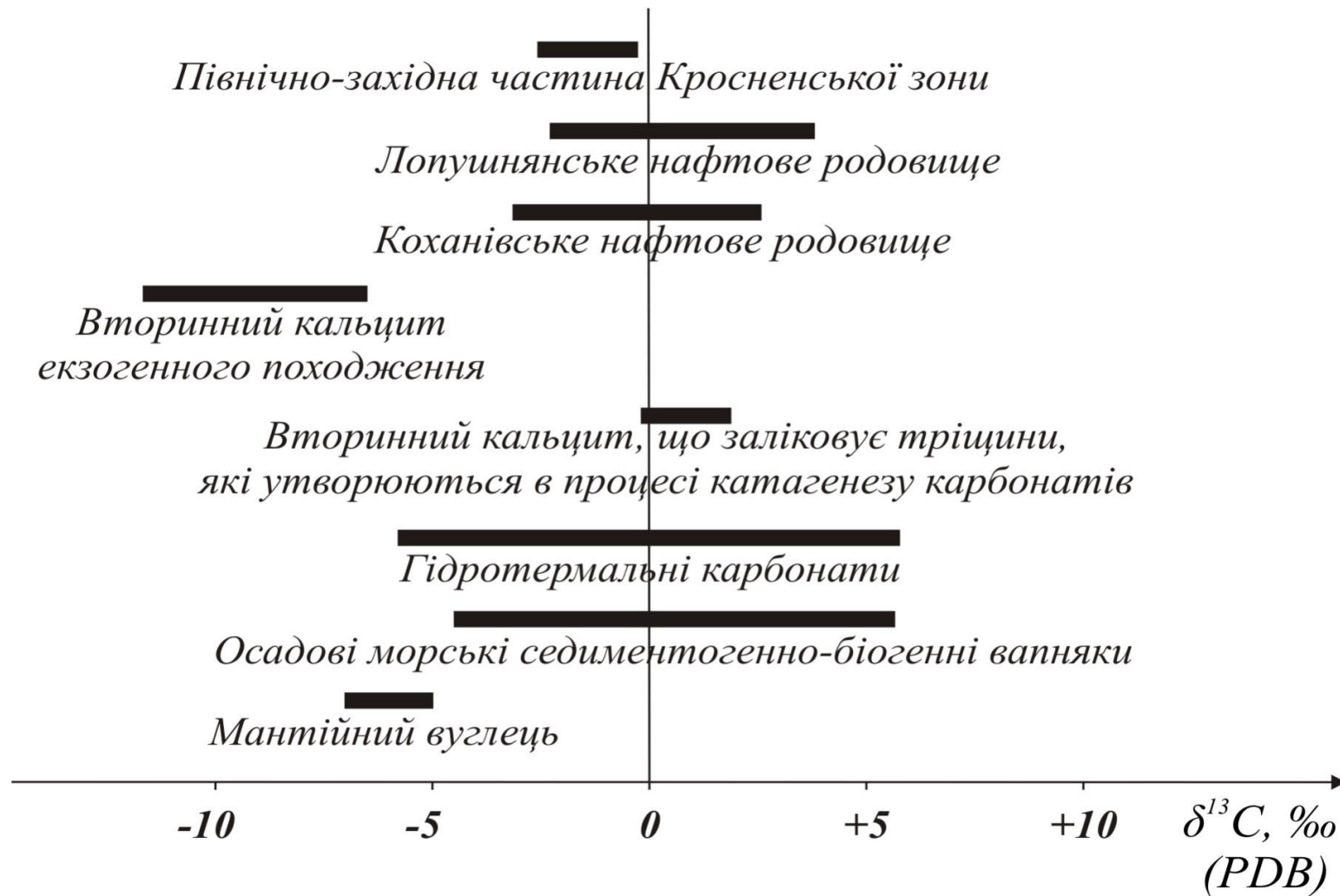


Рис. 6. 11. Ізотопний склад Карбону кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у флішових відкладах породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат.

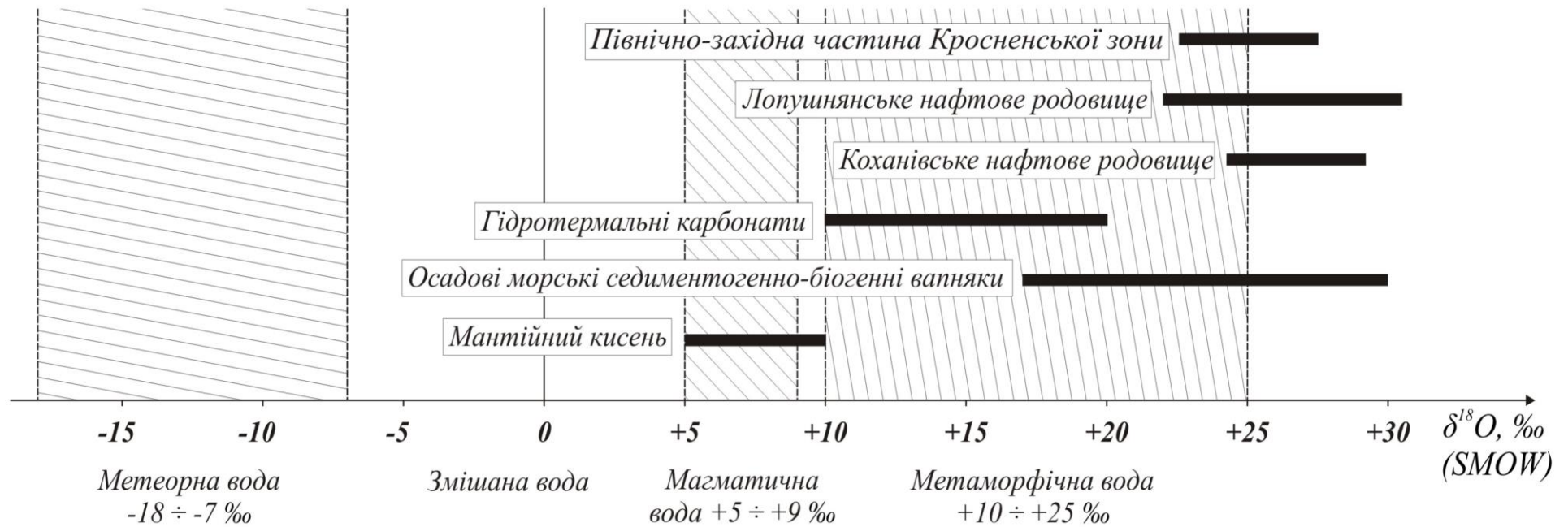


Рис. 6. 12. Ізотопний склад Оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у флішових відкладах породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат.

Таблиця 6. 5

**Ізотопний склад Карбону і Оксигену кальциту прожилків і вмісних порід
Лопушнянського нафтового родовища [93]**

Номер проби	Номер свердловини	Мінерал, вмісна порода	Інтервал відбору, м	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)
4499-п	1-Лопушнянська	Вапняк	4499–4506	+2,5	28,5
2680	2-Лопушнянська	Прожилок кальциту у пісковик	2680–2685	-1,4	22,2
2680-п	2-Лопушнянська	Пісковик	2680–2685	+1,6	26,6
1957/93	3-Лопушнянська	Прожилок кальциту у аргіліті	4180–4196	+1,9	23,8
1118	5-Лопушнянська	Прожилок кальциту у вапняку	1118–1123	+0,8	25,6
1118-п	5-Лопушнянська	Вапняк	1118–1123	+2,1	27,4
4393-п	5-Лопушнянська	Вапняк	4393–4398	-0,1	23,4
4403	5-Лопушнянська	Кальцитова жеода	4403–4408	+0,1	24,5
4403-п	5-Лопушнянська	Вапняк	4403–4408	+1,2	26,6
4325	6-Лопушнянська	Прожилок кальциту у вапняку	4323–4327	+0,5	23,2
4325-п	6-Лопушнянська	Вапняк	4323–4327	+1,1	26,0
4150-п	7-Лопушнянська	Вапняк	4150–4155	+1,1	24,2
1955/93	8-Лопушнянська	Кальцитові виділення	4086–4088	+2,5	25,2
4220	9-Лопушнянська	Кварц-кальцитовий прожилок	4216–4220	+2,1	27,5
4220-п	9-Лопушнянська	Вапняк	4216–4220	+2,1	27,8
4661-п	9-Лопушнянська	Вапняк	4661–4664	+1,4	27,3
1970/93	12-Лопушнянська	Прожилок кальциту у аргіліті	1894–1899	+1,7	25,9
2906	13-Лопушнянська	Прожилок кальциту у алевроліті	2906	+1,2	24,2
2906-п	13-Лопушнянська	Алевроліт	2906	+3,8	28,5
3001	13-Лопушнянська	Прожилок кальциту у пісковик	3001	+0,1	24,4
3001-п	13-Лопушнянська	Пісковик	3001	+0,1	27,0
3003	13-Лопушнянська	Прожилок кальциту у вапняку	3003	+0,1	24,3
3003-п	13-Лопушнянська	Вапняк	3003	+2,9	30,5
4865-п	13-Лопушнянська	Пісковик	4865	+0,1	24,8
2055	31-Лопушнянська	Прожилок кальциту у аргіліті	3801–3805	-2,3	22,0
2056	31-Лопушнянська	Прожилок кальциту у аргіліті	3917–3920	+7,1	27,7
2056-п	31-Лопушнянська	Аргіліт	3917–3920	+5,8 (мало газу)	26,5
2060	32-Лопушнянська	Прожилок кальциту у пісковик (середина)	1661–1664	-0,8	23,4
2059	32-Лопушнянська	Прожилок кальциту у пісковик (верх)	1661–1664	+1,6	25,1
2061	32-Лопушнянська	Прожилок кальциту у пісковик (низ)	1661–1664	+0,4	23,8
2061-п	32-Лопушнянська	Пісковик	1661–1664	+1,9	27,2

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

**Ізотопний склад Карбону і Оксигену кальциту прожилків і вмісних порід
Коханівського нафтового родовища [166]**

Номер проби	Номер свердловини	Мінерал, вмісна порода	Інтервал відбору, м	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)
1228	30-Коханівська	Кальцит	1228–1230,4	-3,13	25,75
1230	30-Коханівська	Кальцит	1230,4–1233,5	+2,06	25,15
1233	30-Коханівська	Кальцит	1233,5–1236,5	+1,83	24,25
1242	30-Коханівська	Кальцит	1242,5–1246,1	+0,62	25,09
1257	30-Коханівська	Кальцит	1257,6–1260,6	+2,16	24,48
1228-п	30-Коханівська	Вапняк	1228–1230,4	+0,09	27,99
1230-п	30-Коханівська	Вапняк органогенний	1230,4–1233,5	+2,38	27,58
1233-п	30-Коханівська	Вапняк	1233,5–1236,5	+2,53	29,21
1242-п	30-Коханівська	Вапняк	1242,5–1246,1	-0,46	25,11
1257п-I	30-Коханівська	Вапняк сірий	1257,6–1260,6	+2,55	27,68
1257п-II	30-Коханівська	Вапняк темносірий	1257,6–1260,6	+2,56	25,24
1257п-III	30-Коханівська	Вапняк органогенний	1257,6–1260,6	+2,25	27,73

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

Аналіз наведених результатів у координатах $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ дав змогу виділити поля згідно з належністю жильного кальциту до певних структурно-тектонічних одиниць чи різновікових комплексів Українських Карпат [84]. Порівняно з вищенаведеними 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 практично відсутня, відповідно, $-1,59 \div -1,22$ ‰ та $-1,37 \div -1,27$ ‰ (див. табл. 6. 4, рис. 6. 11). Щодо Оксигену, то величини $\delta^{18}\text{O}$ кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації становлять $22,57 \div 26,52$ ‰, зокрема, в кальциті двох генерацій досить близькі: $23,12 \div 23,34$ ‰ і $22,57 \div 23,68$ ‰ (див. табл. 6. 4, рис. 6. 12) [51].

З аналізу [33; 8], доповненого [93], виходить, 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 розщільнення та подрібнення були розсіяний кальцит і діагенні конкреції флішу Складчастих Карпат.

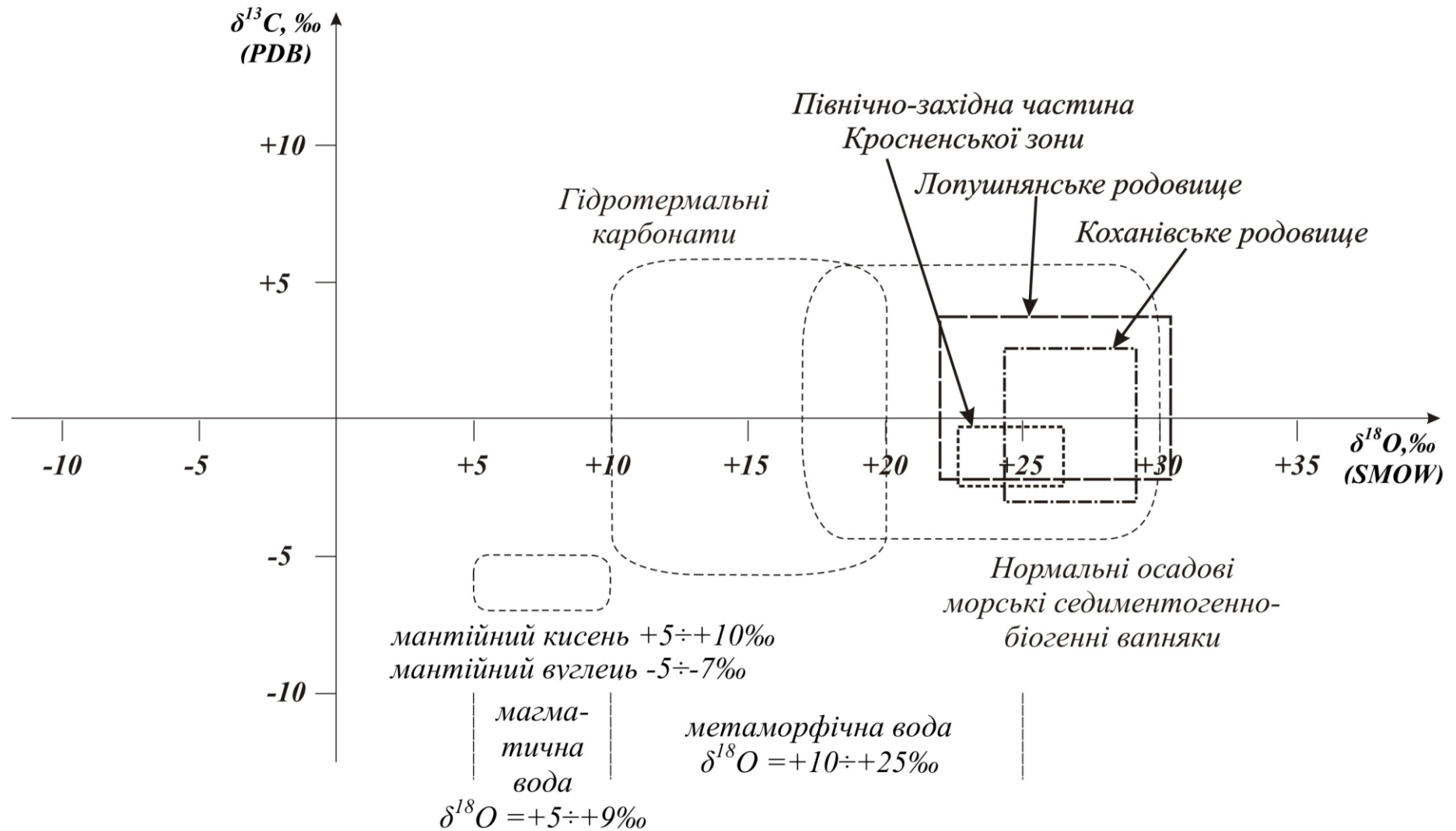


Рис.6. 13. Ізотопний склад Карбону і Оксигену кальциту жил, прожилків і вкраплень та вмістних порід породних комплексів у межах північно-західної частини Кросненської зони та Коханівського і Лопушнянського нафтових родовищ (Українські Карпати).

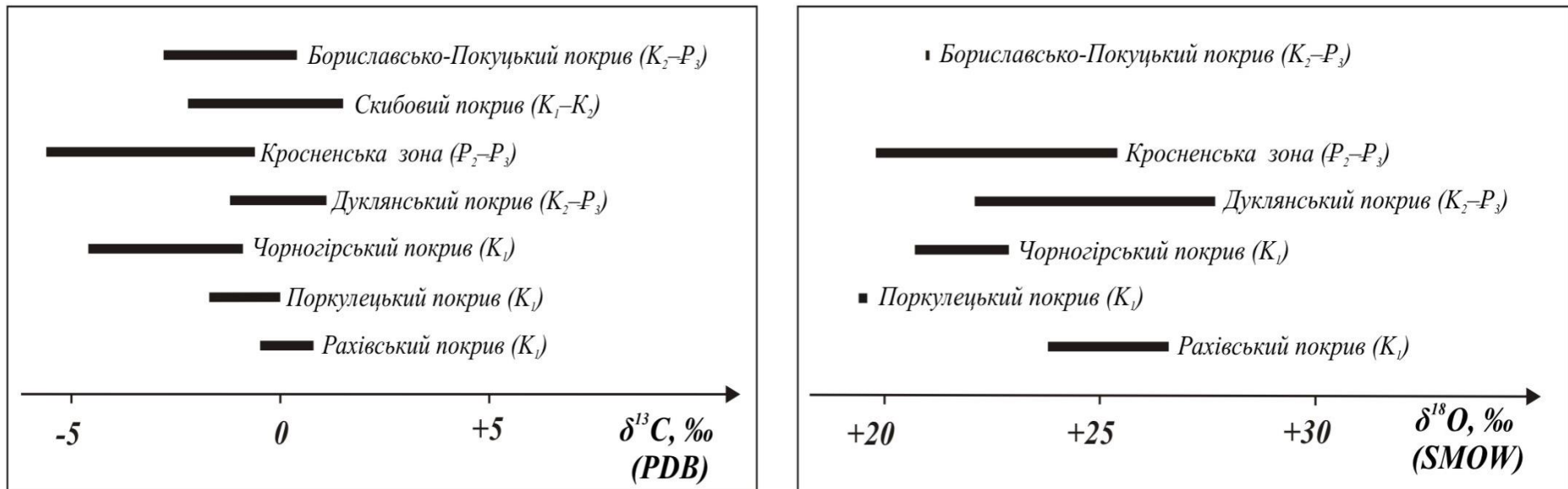


Рис. 6. 14. Узагальнені дані з ізотопного складу Карбону і Оксигену Кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів Українських Карпат.

Ці розсіяний кальцит і діагенні конкреції флішу Складчастих Карпат сформувалися за участі CO_2 розсіяної органічної речовини в час її геохімічного перетворення на стадії діагенезу. Водночас із зіставлення значень $\delta^{13}\text{C}$ Карбону кальциту-I і кальциту-II з парагенезу з “мармароськими діамантами”, а також заміряних і розрахованих – для CO_2 включень у кальциті-II впливає [8], що флюїдогенераторами водної складової для кальцитоутворювальних розчинів жильно-прожилкових і прожилково-вкраплених утворень були, головню, вмістні породи, віддаючи до них порові розчини, продукти дегідратації мінералів. Вуглеводні ж, синтезувавшись у середовищі глибинного високотемпературного флюїду [97], надходили розломами у порожнини вже сформованими.

Отримані матеріали про особливості флюїдного режиму мінералогенезу осадових товщ у межах північно-західної частини Кросненської зони Складчастих Карпат [91] засвідчують перебіг постседиментогенних змін порід з формуванням кальцитової прожилково-вкрапленої мінералізації в області $200\text{ }^\circ\text{C}$. Згідно з даними [155], деталізованими В. М. Загнітком (2011), різниця між CO_2 і кальцитом по Карбону за температури $50\text{ }^\circ\text{C}$ складає $+9,08\text{ }‰$, $100\text{ }^\circ\text{C}$ – $+4,22\text{ }‰$, $150\text{ }^\circ\text{C}$ – $+1,37\text{ }‰$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ – $-0,35\text{ }‰$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ – $-2,04\text{ }‰$. У цьому випадку за температури 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 $-2,53\div-0,29\text{ }‰$, то у його кристалізації брав участь CO_2 з важчим Карбоном, ніж типовий для флюїдів глибинного-мантийного походження ($\delta^{13}\text{C} = -8\div-5\text{ }‰$ [16]). Отже мало б бути наявне його можливе запозичення чи з осадових товщ, в яких формувалися кальцитові прожилки, чи внаслідок мікробіальних процесів, чи з евапоритових товщ тощо. Однак на відміну, до прикладу, від Лопушнянського і Коханівського родовищ, поклади нафти і прожилково-вкраплена мінералізація у межах яких залягає у вапнякових верствах, розсіяні карбонати в яких значно впливають на склад кальцитоутворювальних флюїдів, для прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони у теригенних верствах, тобто практично без впливу карбонатної складової

вмістних 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 кальцитоутворювальних флюїдів періоду формування прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони визначався перерозподілом стабільних ізотопів Карбону в системі $\text{CO}_2 - \text{CO}_3^{-2}$ мігровального глибинного полікомпонентного флюїду, який містив CaO , CO_2 і H_2O разом з домішковими CH_4 та іншими вуглеводнями [122], а взаємодія летких сполук, що знаходяться у флюїдних включеннях і закритих порах мінералів вмістних порід, і флюїдів глибинного походження була не істотною.

Загалом значення ізотопного складу Карбону і Оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації вказують на глибинне корове 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 і Кросненської – під покривом Чорногорсько-Дуклянської зони, насамперед на ділянках їхніх пологих насувів, у так званих зонах ущільнених колекторів [71].

Близькість виміряних нами величин $\delta^{13}\text{C}$ і $\delta^{18}\text{O}$ до $\delta^{13}\text{C}$ і $\delta^{18}\text{O}$ кальциту прожилків і вкраплень та вмістних порід у межах Лопушнянського і Коханівського нафтових родовищ в алохтонному і автохтонному комплексах Передкарпаття дає змогу стверджувати про подібність процесів переносу вуглеводнів мігровальними флюїдами з формуванням покладів у породах різного віку в регіоні, з одного боку, і заліковування міграційних тріщин мінеральною речовиною з утворенням прожилково-вкрапленої мінералізації як безпосереднього показника процесів флюїдопереносу речовини і механізмів заліковування потужних тріщинних систем [97], з іншого.

Ізотопний склад Стронцію кальциту.

За допомогою ізотопного складу Стронцію можна не лише встановити вік порід і мінералів, але й визначити походження порід, геологічні процеси, які змінюють їхній хімічний склад. Доведено, що співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ у континентальній корі значно більше за подібне співвідношення у породах верхньої мантії, причому величина 0,7037 прийнята як середнє значення співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ між верхньою мантією і континентальною корою [146].

Ізотопний склад Стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат визначено вперше. Встановлені співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ коливається в межах: від 0,70864 до 0,71030 (табл. 6. 4), які не корелюють з просторовим розташуванням прожилків у межах природних відслонень, місцем відбору проби, складом й віком вмістної породи тощо. Незначна й різниця даних між кальцитом першої і другої генерації.

Зіставивши наведені результати з даними [146], бачимо (рис. 6. 15), що співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Кросненської зони потрапляють в інтервал, характерний для порід континентальної кори (тобто мають типово корові значення), але різко відрізняються від значень континентальних карбонатних порід.

Оскільки прожилково-вкраплена мінералізація Кросненської зони пов'язана з тектонічною активізацією, припливом глибинних флюїдів і формуванням парагенезів жильних мінералів, які приурочені до тріщин у розломних зонах і зонах подрібнення, то у кристалізації кальциту брали участь флюїди, збагачені важким ізотопом Стронцію (^{87}Sr) порівняно з мантійними величинами.

Значення ізотопного складу Стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації підтверджують висловлену нами думку [100] про глибинне корове походження кальцитоутворювальних флюїдів при формуванні прожилково-вкрапленої мінералізації у перспективно нафтогазоносних теригенних верствах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат, як це впливає також із даних про ізотопний склад Карбону і Оксигену кальциту [51; 52]. До речі, в середньокорове значення повністю вписуються й ізотопні співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, визначені у зразках нафти з низки родовищ Передкарпаття [50].

**Ізотопний склад Стронцію кальциту
прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів
північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат**

Номер проби	Структура, луска	Місце відбору проби	Мінерал, вмісна порода	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1/6л	Лімницька структура	Ліва притока р. Завадка, с. Ільник	Кристали кальциту	0,71005
2/3гр	Гронзівська структура	Правий берег р. Завадка, с. Закіпці	Друзи кальциту	0,70983
2/5гр	Гронзівська структура	Правий берег струмка Багнуватка, с. Риків	Прожилок кальциту у аргіліті	0,70918
4/9р	Ропавська структура	Ліва притока р. Стрий, с. Ропавське	Прожилок кальциту у пісковіку	0,70949
4/10р	Ропавська структура	Ліва притока р. Стрий, с. Ропавське	Прожилок кальциту в пісковіку	0,70956
4/15р I-ї генерації	Ропавська структура	Правий берег р. Стрий, с. Ропавське	Кальцитова жила	0,70905
4/15р II-ї генерації	Ропавська структура	Правий берег р. Стрий, с. Ропавське	Кальцитова жила	0,70948
4/20р	Ропавська структура	Правий берег р. Стрий, між с. Ропавське і смт. Бориня	Кальцитові вкраплення	0,70864
5/1яб I-ї генерації	Яблунівська структура	Лівий берег р. Стрий, смт. Бориня	Кальцитова жила	0,70996
5/1яб II-ї генерації	Яблунівська структура	Лівий берег р. Стрий, смт. Бориня	Кальцитова жила	0,70937
6/4б	Боринська луска	Лівий берег р. Бітлянка, с. Нижнє Висоцьке	Прожилок кальциту у пісковіку	0,70903
6/5б	Боринська луска	Лівий берег р. Стрий, с. Нижнє Висоцьке	Прожилок кальциту у пісковіку	0,70914
6/7б	Боринська луска	Лівий берег р. Стрий, с. Нижнє Висоцьке	Кристали кальциту	0,70908
7/9яв	Яворівська луска	Лівий берег р. Либохірка, с. Либохора	Прожилки кальциту у пісковіку	0,71030
7/11яв	Яворівська луска	Лівий берег р. Либохірка, с. Либохора	Прожилок кальциту у пісковіку	0,71021
8/9ш-з	Шум'яч-Завадівська луска	Каменоломня, м. Турка	Кальцитова жила	0,70911

Примітка. Аналітик О. Б. Висоцький, мас-спектрометр МИ-1201 АТ (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ)

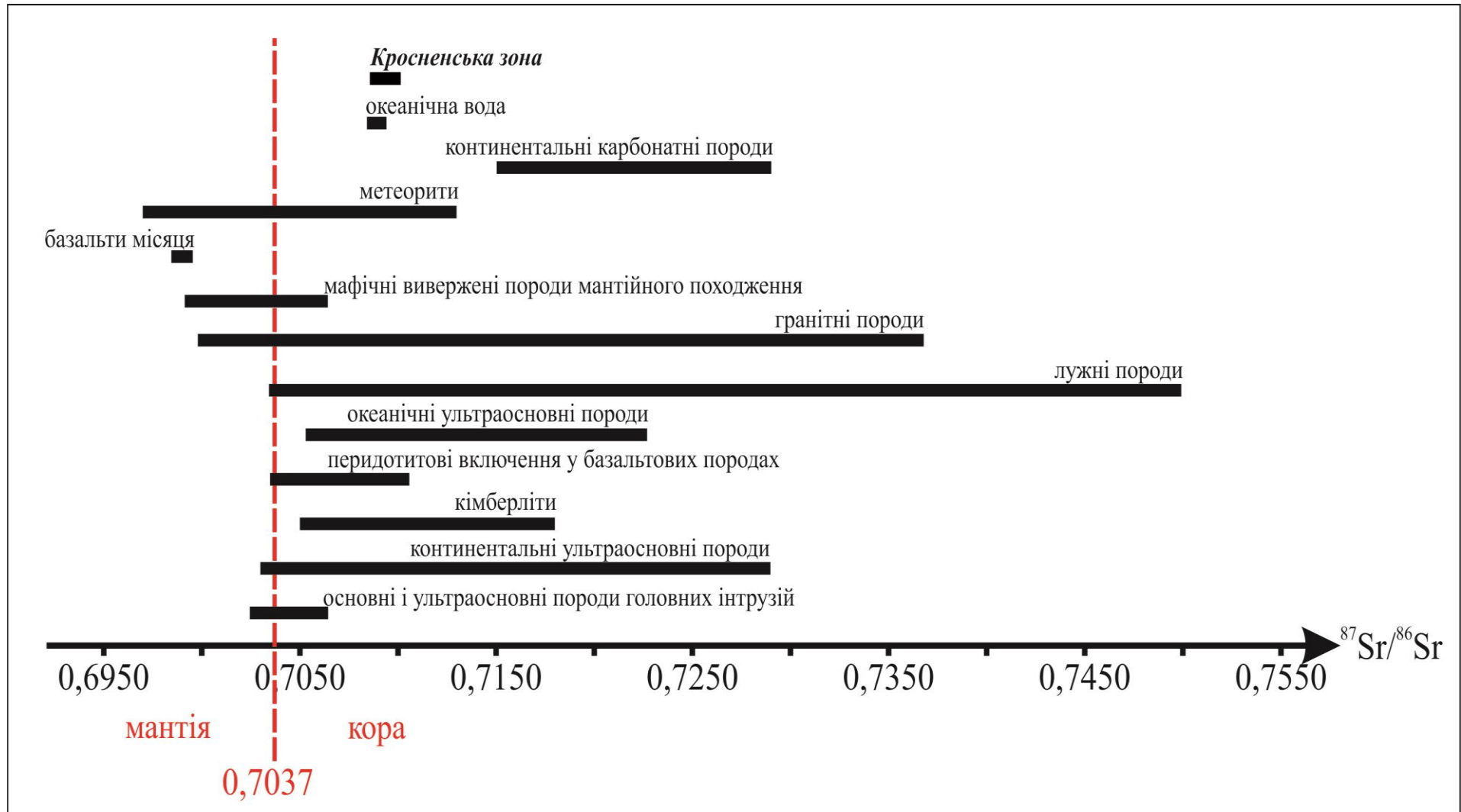


Рис. 6. 15. Ізотопний склад Стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у флішових відкладах породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат (основу взято з праці [146]).

6. 4. Висновки

Флюїдні включення у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат нерівномірно насичують його зерна і росташовані в площинах залікованих тріщин, часто за спайністю, рідше у вигляді відокремлених груп без видимого зв'язку із площинами залікованих тріщин.

Переважають плоскі включення неправильної форми (округлої, овальної, трубчастої, кутової, трикутної, прямокутної, близької до негативного кристалу конфігурації). Домінують включення видовженої форми з т. з. “рваними” краями. Окремі вакуолі мають ступінчастий розвиток стінок. За фазовим складом – це однофазові рідкі і двофазові – газово-рідкі включення з наповненням від 70 до 95 %. Розміри коливаються від 0,01 до 0,001 мм. Характерною є витриманість наповнення. Присутнє явище розшнуровування включень

Найпоширенішими температурами гомогенізації є 170–225 °С (у рідку фазу). Найпізніші включення гомогенізуються за температури 80–105 °С. Проміжні значення температури гомогенізації становлять 135 °С. Поправку на тиск визначити не вдалося, але, базуючись на даних про невисоку концентрацію солей, вона повинна бути незначною, а при існуванні двофазової рівноваги в умовах переважно відкритої системи – взагалі відсутньою. Беручи за основу температури гомогенізації газово-рідких включень первинної (ранньовторинної) природи, найімовірнішими температурами прожилкового мінералоутворення вважатимемо область до 200 °С. Це відповідає верхній межі температур при термальних змінах в процесі катагенезу [9].

Співвідношення і склад летких компонентів флюїдних включень у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації Кросненської зони є особливим. У всіх зразках різко переважає метан (98,2–100 об. %) та його перші гомологи (етан, пропан).

У переважній кількості зразків основною складовою частиною газової фази виявився метан з особливо високою концентрацією до 100 об. %. Другим за

вмістом у газовій фазі є пропан, який присутній в більшості проб. Його вміст коливається від 0,3 (Гронзівська структура) до 1,8 об. % (Яблунівська структура). Невиявлений у Лімницькій структурі та Боринській і Яворівській лусках (див. табл. 5. 2, рис. 5. 8). Третім за вмістом є етан. Він присутній в меншій кількості проб. Найменший його вміст 0,3 об. % (Яблунівська структура), а найбільший – 0,6 об. % (Яворівська луска). У Лімницькій і Ропавській структурі та Боринській лусці не виявлений взагалі. В Яблунівській структурі виявлений тільки у кальциті II-ої генерації до 0,3 об. %.

Показовою є відносна газонасиченість. Її величина для досліджених проб коливається у значних межах, досягаючи найвищих значень у Яворівській лусці (9,33 – 8,27 Па).

Середній вміст пари води у флюїдах становить 60,0–23,3 об. %.

Ізотопний склад Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у теригенних відкладах північно-західної частини Кросненської зони, як за величинами $\delta^{13}\text{C}$ у межах $-2,53 \div -0,29$ ‰ (стандарт PDB) і $\delta^{18}\text{O}$ – $22,57 \div 26,52$ ‰ (стандарт SMOW), так і співвідношенням $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $0,70864 \div 0,71030$, виявився таким, що не корелює з просторовим розташуванням прожилків у межах природних відслонень, місцем відбору проби, складом й віком вмістної породи тощо.

За даними узагальнення та аналізу результатів вивчення мінералого-геохімічних властивостей порід і флюїдних включень встановлено значне поширення вуглеводнів у складі мігрувальних флюїдів, вплив яких на постседиментогенні зміни нафтогазоносних комплексів Кросненської зони виявився у вигляді як перетворень мінералів вмістних порід, так і, головнo, новоутвореної прожилково-вкрапленої мінералізації.

Водночас значення ізотопного складу Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації підтверджують ще раз думку про глибинне корове походження кальцитоутворювальних флюїдів.

РОЗДІЛ 7

**ФЛЮЇДНИЙ РЕЖИМ ПРОЦЕСІВ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОГО
МІНЕРАЛОГЕНЕЗУ ПОРОДНИХ КОМПЛЕКСІВ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ
УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ****7. 1. РТ-параметри мінералоутворювальних флюїдів періоду
формування прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах Кросненської
зони Українських Карпат (за включеннями у мінералах)**

Особливості прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів Кросненської зони. Тріщини в осадових породах утворюють паралельні і субпаралельні системи. Ці тріщини розпочинали утворюватися, можливо, ще на стадії літифікації осаду, особливо за умов градієнтів тиску, а далі поновлювалися, про що, подібно до [69], пише В. О. Краюшкін [70], доходячи, з одного боку, висновку про “парагенезис” тріщин з тектонічними деформаціями, а з другого – допускаючи виникнення частини тріщин (для сланців і аргілітів) внаслідок оживлення діагенних тріщин. На початкові стадії тріщиноутворення можливе накладення більш пізніх стадій.

Прожилки різноорієнтовані, їхня товщина загалом коливається від 0,05 до 20–30 мм [118; 33; 25; 107]. Товщина власне кальцитових жил досягає 10 см і змінюється навіть у межах відслонення. Серед них домінують жили з крутим падінням (60–90 °), тобто субвертикальні і вертикальні, причому найбільшої крутизни (75–90 °) і товщини досягають саме у кросненській світі [145].

Прожилки складені кальцитом, кварцом, кальцитом з домішками кварцу, бариту, доломіту, галіту, ангідриту, гіпсу, халцедону, піриту, Mn-сполук та іншими мінералами [118 та ін.].

Кальцит зустрічається у вигляді: кристалічних індивідів різного габітусу, гранулярних агрегатів, полісинтетично здвійникованих агрегатів, з домішками. В центральній частині карбонатних жил часто розвинуті кристали кварцу типу

“мармароських діамантів”. Кальцит представлений двома (трьома) генераціями. Для кальциту першої генерації характерна масивна текстура, молочно-білий колір та дзеркала ковзання. Кальцит другої генерації зазвичай ромбоєдричного габітусу, сірого або смоляно-чорного кольору. Кристали кальциту третьої генерації темнозабарвлені, сірувато-білого кольору. Для деяких кристалів характерна зональність від сірого до чорного кольорів. Кристали цього кальциту нарастають на кристалах кварцу [118; 33; 25; 145].

Характерним є склад карбонатно-кварцових жил і прожилків з кристалами кварцу, які за досконалість кристаломорфології отримали назву “мармароські діаманти”. Його типові представники ромбоєдричного і псевдокубічного габітусу повсякчас тісно контактують з твердими вуглецевистими сполуками типу антраксоліту, і нерідко оточені антраксолітом з усіх боків, немовби зависають у ньому [64].

Термобаричні особливості мінералогенезу і складу флюїдів періоду формування прожилково-вкраплений мінералізації Кросненської зони.

Кальцит-ангїдрит-кварцові прожилки, пов’язані з нафтогазоносними верствами.

Флюїдні включення (рис. 7. 1, табл. 7. 1) у дрібнокристалічному кальциті загалом нерівномірно насичують зерна мінералу. Найчастіше неоднорідність виявляється у чергуванні зон тріщинуватості, перенасичених включеннями, з прозорими ділянками. Первинні (?) (див. рис. 7. 1, а) чи ранньовторинні (див. рис. 7. 1, б) включення розташовуються у вигляді відокремлених груп поза видимим зв’язком із площинами залікованих тріщин, пізньовторинні – у площинах залікованих тріщин за спайністю [167].

Витриманий інтервал температури гомогенізації газОВО-рідких включень у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації за розрізом свердловини 1-Бітля складає 215–218 °С.

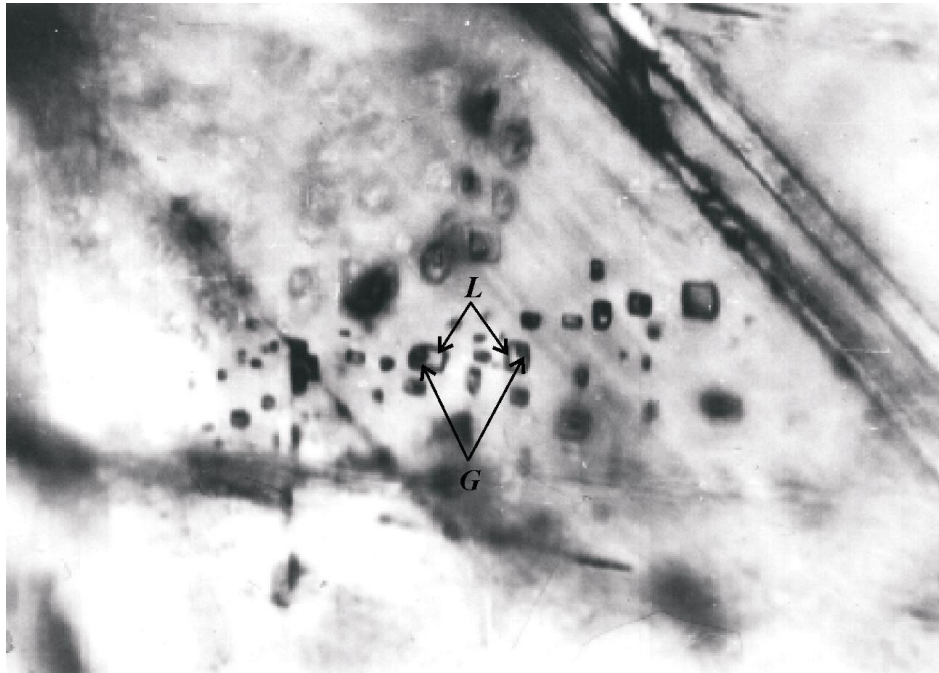
**а****б**

Рис. 7. 1. Флюїдні включення в епігенному кальциті з мономінеральних кальцитових прожилків в аргілістому вапняку:
 а) відокремлено розташована сім'я первинних (?) включень типу $L+G = 75+25$ поза видимим зв'язком з залікованими тріщинами заспайністю;
 б) ранньовторинні включення типу $L+G = 80+20$ у площині залікованої тріщини за спайністю. Сverdlovina 1-Бітля, інтервал 2239–2247 м. 36. 900x [167].

Таблиця 7. 1

Характеристика включень флюїдів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах Кросненської зони Українських Карпат [167]

Номер проби	Номер свердло-вини	Мінерал, вмісна порода	Інтервал відбору, м	Характеристика включень (склад, форма; L – рідка, G – газова фази)	Температура гомогенізації (у рідку фазу)
1982	1-Бітля	Кальцит з прожилку в аргіліті	2289–2303	L+G = 90+10 (у площинах залікованих тріщин за спайністю)	140
1983	1-Бітля	Кальцит з виділення в аргіліті	2239–2247	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 газової фази включень у кальциті з свердловини 1-Бітля виявився метан з концентрацією 91,2 об. %, встановлено також етан (3,3 об. %) і пропан (3,8 об. %) [167].

Значний вміст газу характерний також для порід, відібраних у різних за глибиною інтервалах свердловини 1-Гринявська (1725–4366 м) Гринявського газового родовища (табл. 7. 2, рис. 7. 2): флюїдні включення у мінералах прожилків містять 99,0–100,0 об. % CH_4 , вмісні теригенні породи – 95,4–100,0 об. %, а розпочинаючи з принасувної зони і глибше – в інтенсивно дислокованих породах параавтохтону Кросненської зони під Чорногорським насувом у їхньому складі з'являються C_2H_6 (до 0,8 об. %) і C_3H_8 (до 0,2 об. %) [139].

Показовою є величина відносної газонасиченості (ΔP (Па)), величина якої для досліджених проб у свердловині 1-Бітля складає 12,6 Па [167], 1-Гринявська – досягає 3,40 Па [139].

Вміст пари води у флюїдах, що встановлюють за показником $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$, у свердловині 1-Бітля досить низький (5,0 об. %) [167], у свердловині 1-Гринявська – високий (до 78,7 об. %) [139].

Таблиця 7. 2

Склад летких компонентів флюїдних включень у мінералах порід за розрізом параметричної свердловини 1-Гринявська у Складчастих Карпатах (за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу)¹⁾ [139]

Інтервал відбору, м	Назва мінералу, породи	Компоненти, об. % ²⁾				Відносна газонасиченість ΔP , Па ³⁾	Водонасиченість C_{H_2O} , об. % ⁴⁾
		CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CO_2		
1725–1730	кальцит	100,0	–	–	–	1,93	74,6
1725–1730	пісковик	100,0	–	–	–	0,08	–
1765–1770	кальцит	100,0	–	–	–	0,75	78,7
1765–1770	пісковик	98,6	–	–	1,4	0,08	–
3414–3419	кальцит	99,4	0,4	0,1	0,1	0,33	51,5
3414–3419	алевроліт	95,4	0,5	0,2	3,9	0,67	59,7
3736–3741	кальцит	99,4	0,5	–	0,1	0,90	41,1
4016–4022	кальцит	99,5	0,4	0,1	–	2,30	46,5
4180–4185	кальцит	99,0	0,8	0,1	0,1	3,00	11,0
4361–4366	кварц	99,3	0,5	0,1	0,1	3,40	–
4361–4366	пісковик	99,4	0,5	0,1	–	2,77	3,6

Примітки:

¹⁾ – аналітик Б. Е. Сахно (мас-спектрометр МСХ-3А);

²⁾ – пробу мінералу (породи) наважкою 200 мг фракції +1-2 подрібнювали шляхом роздавлення у спеціально сконструйованій ступці, перед аналізом напускну систему мас-спектрометра вакуумували до величин порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па;

³⁾ – відносна газонасиченість ΔP , Па – приріст тиску у напускній системі мас-спектрометра (відносно залишкового тиску порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па у ній), який створюється у результаті вивільнення летких компонентів (без врахування пари води, сорбованої на P_2O_5 , поміщеному в напускну систему) із включень та закритих пор при подрібненні проби і може бути порівняльною величиною для однакових наважок;

⁴⁾ – відносна водонасиченість C_{H_2O} , об. % – відсотковий вміст пари води, яку сорбували на P_2O_5 , поміщеному в напускну систему, у загальному об'ємі вивільнених летких компонентів.

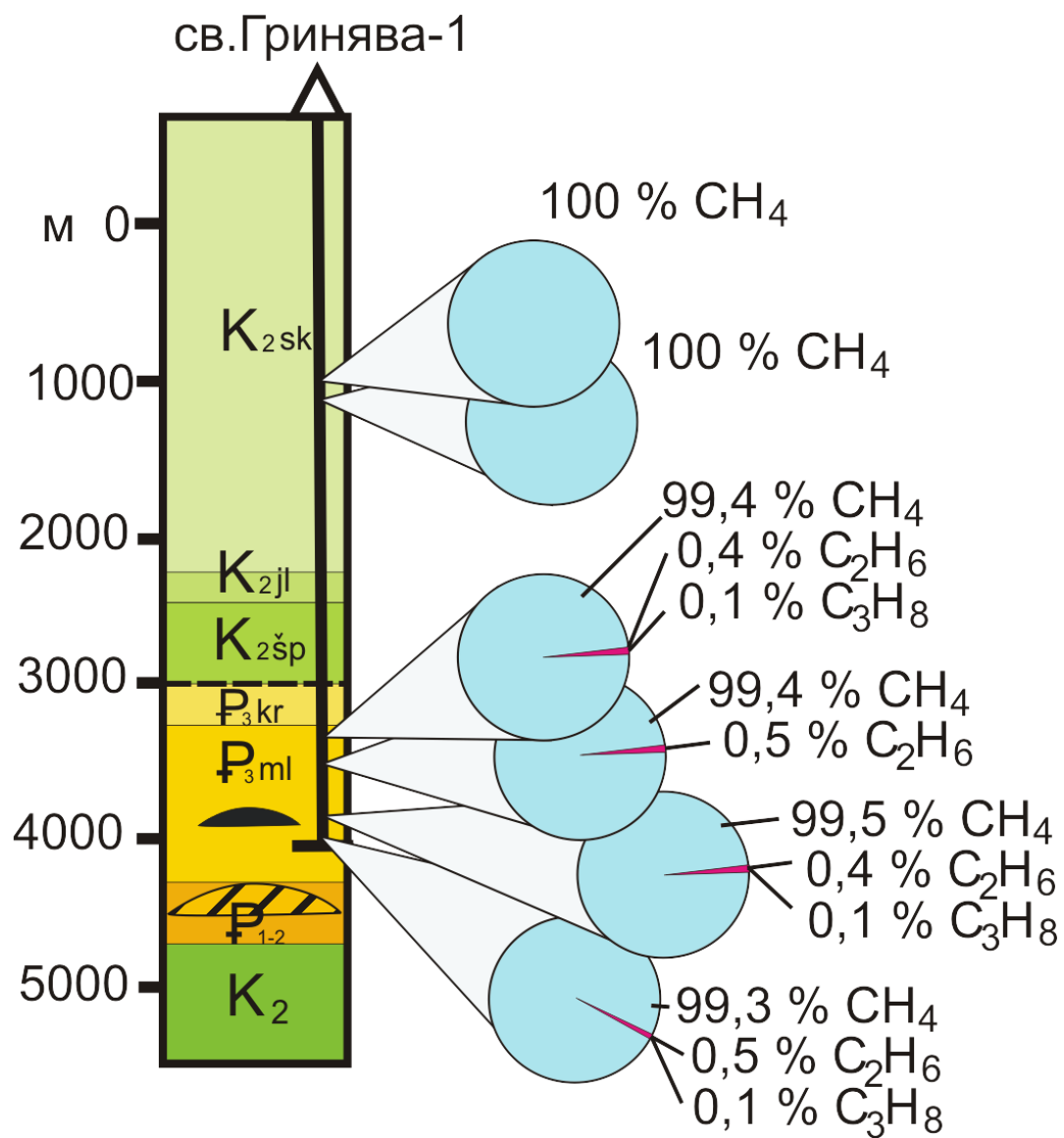


Рис. 7. 2. Розподіл вуглеводнів у флюїдних включеннях у кальциті з прожилків за розрізом параметричної свердловини 1-Гринявська у Складчастих Карпатах (за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу (див. табл. 7. 2)).

Прожилки мономінерального кальцитового складу.

Включення у кальциті з прожилків у відкладах кросненської світи (табл. 7. 3) декрепітували у температурних межах 120–160 і 220–280 °С (табл. 7. 4), що свідчить про принаймі два температурні інтервали надходження флюїдів, розділених температурно-часовою перервою.

Таблиця 7. 3

Характеристика жильних утворень мономінерального кальцитового складу у відкладах Кросненської зони Складчастих Карпат [145]

Номер проби	Структурно-фаціальна зона (серія, світа)	Вік відкладів	Місце відбору проби	Товщина, см	Азимут падіння, град	Кут падіння, град
Б ₉	Кросненська зона (кросненська світа)	Р ₃	Відслонення, правий берег р. Абранка	1	190	75
5/5	Те саме	Те саме	Відслонення, лівий берег р. Прут навпроти с. Ворохта	3	140	90
5/6	– “ –	– “ –	Те саме	3	140	90

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

Таблиця 7. 4

Температури декрепітації флюїдних включень у кальциті з прожилків у відкладах Кросненської зони Складчастих Карпат (за даними вакуумного декрептометричного аналізу) [145]

Номер проби	Структурно-фаціальна зона (серія, світа)	Вік відкладів	Місце відбору проби	Температура декрепітації, °С		Примітка
				I стадія	II стадія	
Б ₉	Кросненська зона (кросненська світа)	Р ₃	Відслонення, правий берег р. Абранка	Не визначали		
5/5	Те саме	Те саме	Відслонення, лівий берег р. Прут навпроти с. Ворохта	120–160	220–280	Центр жили, с/з кальцит
5/6	– “ –	– “ –	Те саме	Не визначали		Приконтактний д/з кальцит

Примітка. Аналізи виконано С. І. Ціхонем на вакуумному декрепітометрі ВД-4 (Львівський національний університет імені Івана Франка).

Склад летких компонентів у флюїдних включеннях визначається наявністю CO_2 , N_2 , CH_4 та його перших гомологів (етан, пропан, бутан) (табл. 7. 5).

У жильних утвореннях кросненської світи різко переважає метан (96,1–99,3 об. %). Встановлено також його гомологи: C_2H_6 , C_3H_8 і C_4H_{10} у кількості від 1,1 до 3,9 об. % [145].

Таблиця 7. 5

Склад летких компонентів флюїдних включень у кальциті з прожилків у відкладах Кросненської зони Складчастих Карпат (за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу)¹⁾ [145]

Номер проби (опис див. у табл. 7. 3, 7. 4)	Компоненти, об. % ²⁾				Відносна газонаси- ченість ΔP , Па ³⁾	Водонаси- ченість $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$, об. % ⁴⁾	Примітка
	CO_2	N_2	CH_4	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ⁵⁾			
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	Центр жили, с/з кальцит
5/6	0,3	–	98,6	1,1; n = 2,3,4	4,93	56,8	Приконтактний д/з кальцит

Примітки:

¹⁾ – аналітик Б. Е. Сахно (мас-спектрометр МСХ-3А);

²⁾ – пробу мінералу (породи) наважкою 200 мг фракції +1-2 подрібнювали шляхом роздавлювання у спеціально сконструйованій ступці, перед аналізом напускну систему мас-спектрометра вакуумували до величин порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па;

³⁾ – відносна газонасиченість ΔP , Па – приріст тиску у напускній системі мас-спектрометра (відносно залишкового тиску порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па у ній), який створюється у результаті вивільнення летких компонентів (без врахування пари води, сорбованої на P_2O_5 , поміщеному в напускну систему) із включень та закритих пор при подрібненні проби і може бути порівняльною величиною для однакових наважок;

⁴⁾ – відносна водонасиченість $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$, об. % – відсотковий вміст пари води, яку сорбували на P_2O_5 , поміщеному в напускну систему, у загальному об'ємі вивільнених летких компонентів;

⁵⁾ – склад $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ визначається сумою C_2H_6 , C_3H_8 і C_4H_{10} .

Карбонатно-кварцові жили і прожилки з кристалами кварцу типу “мармароських діамантів”.

Кварцу типу “мармароських діамантів” детально вивчено за парагенезами, типоморфними ознаками і флюїдними включеннями як у ньому, так і в парагенних кальцитах і антраксоліті, що дало змогу відтворити генетичні особливості жильно-прожилкового мінералогенезу у флішових відкладах Карпатської покривно-складчастої споруди, зокрема й Кросненської структурно-фаціальної одиниці.

Оскільки вважають, що “мармароські діаманти” – це новий генетичний тип кварцу: скелетні кристали з включеннями вуглеводнів [13], то і власне вони, і флюїдні включення у них набувають подвійного генетичного значення, з одного боку як фіксатори хімічного складу і *P-T*-параметрів міграційних процесів вуглеводневих сполук, з другого – через безпосередній зв’язок поширення з нафтогазоносними землями. При їхньому дослідженні можна почерпнути дуже важливу генетичну інформацію з відтворення процесів формування парагенезів з “мармароськими діамантами”, в яких особливу роль відіграють леткі компоненти – універсальні індикатори мінералогенезу [72], адже саме характер їхнього поширення і загальний (сумарний) склад у флюїдних включеннях як реліктах флюїдного вуглеводне-водного середовищу є одним з важливих показників генезису і масштабності нафтогазових покладів (родовищ) [97].

За узагальненнями [64; 11] кварц “мармароського типу” містить значну кількість первинних і вторинних флюїдних включень. Здебільшого групи первинних включень форми негативних кристалів, рідше неправильної невеликих розмірів знаходяться в одній площині, паралельній грані ромбоедра або призми; інколи вони оточують каверни або великі сплющені включення.

Первинні включення більших розмірів – це великі (2–6 мм) порожнини переважно неправильної і більш-менш сплющеної форми у пірамідах росту основних ромбоєдрів, рідше призм *m*. На їхню первинність, пов’язану з скелетним ростом кристалів, вперше вказав В. А. Калюжний. Також до первинних віднесено включення, що утворилися при заростанні вхідних кутів великих, складних за

формою каверн, які виникли внаслідок скелетного росту і з'єднуються з поверхнею кристалів [12].

Вторинні включення форми негативних кристалів або неправильної – приурочені до залікованих тріщин.

Більшість вуглеводневих включень містять або істотно метанові флюїди, або рідкі нафтоподібні рідини; рідше у групах включень проміжного складу трапляються розчини критичної густини. Включення метану форми від'ємних кристалів – найраніші релікти середовища гідротермального мінералогенезу.

Вперше флюїдні включення у “мармароських діамантах” у жильних утвореннях з флішових порід крейди (верхів'я Чорного і Білого Черемошів) і палеогену (с. Підполоззя) Закарпаття дослідив О. І. Матковський [80]. Серед них було виділено однофазові (L) і двофазові (L+G) включення, які гомогенізуються за температури 155–180 °С, що дало підставу пов'язати утворення “мармароських діамантів” з гідротермальними розчинами.

Включення нафти (рідких нафтоподібних вуглеводнів) у “мармароських діамантах” вперше виявили [114]. Встановлено, що склад багатокomпонентного нафтовмісного флюїду змінювався таким чином: спочатку мігрували газоконденсатні нафти (за включеннями типу L_2 , у яких встановлено насичені вуглеводні від метану до бутану з перевагою метану), що не містять за нормальних умов рідкої нафтоподібної речовини (за включеннями типу L_1), потім кількість нафтоподібної складової L_1 в гомогенному (рідкому або газовому) флюїді збільшилася (за включеннями типу L_1+G або L_1+L_2), а на завершальному етапі мігрувала лише гетерогенна суміш водного розчину і нафтоподібної рідини L_1 . Тиск нафтового флюїду на початку процесу складав близько 100 МПа, а надалі спадав до 28–30 МПа; температура – понижувалася від 200–205 °С (розтріскування вторинних включень) через 170 °С (мінімально виміряна температура гомогенізації первинних газovo-рідких включень) і аж до 75–85 °С (температура гомогенізації включень типу L_1+G , L_1+L_2).

За даними праці [54] флюїдним середовищем кристалізації “мармароських діамантів”, зокрема й у відкладах Кросненської структурно-фаціальної одиниці,

був істотно водний флюїд з відособленими фазами вуглеводнів різного складу і консистенції та діоксиду вуглецю, певною мірою насичуючи середовище.

Узагальнені дані комплексного вивчення вуглеводне-водних і метано-діоксидвуглецево-водних флюїдів включень у кристалах “мармароських діамантів” (рис. 7. 3, а–г) зведено у табл. 7. 6.

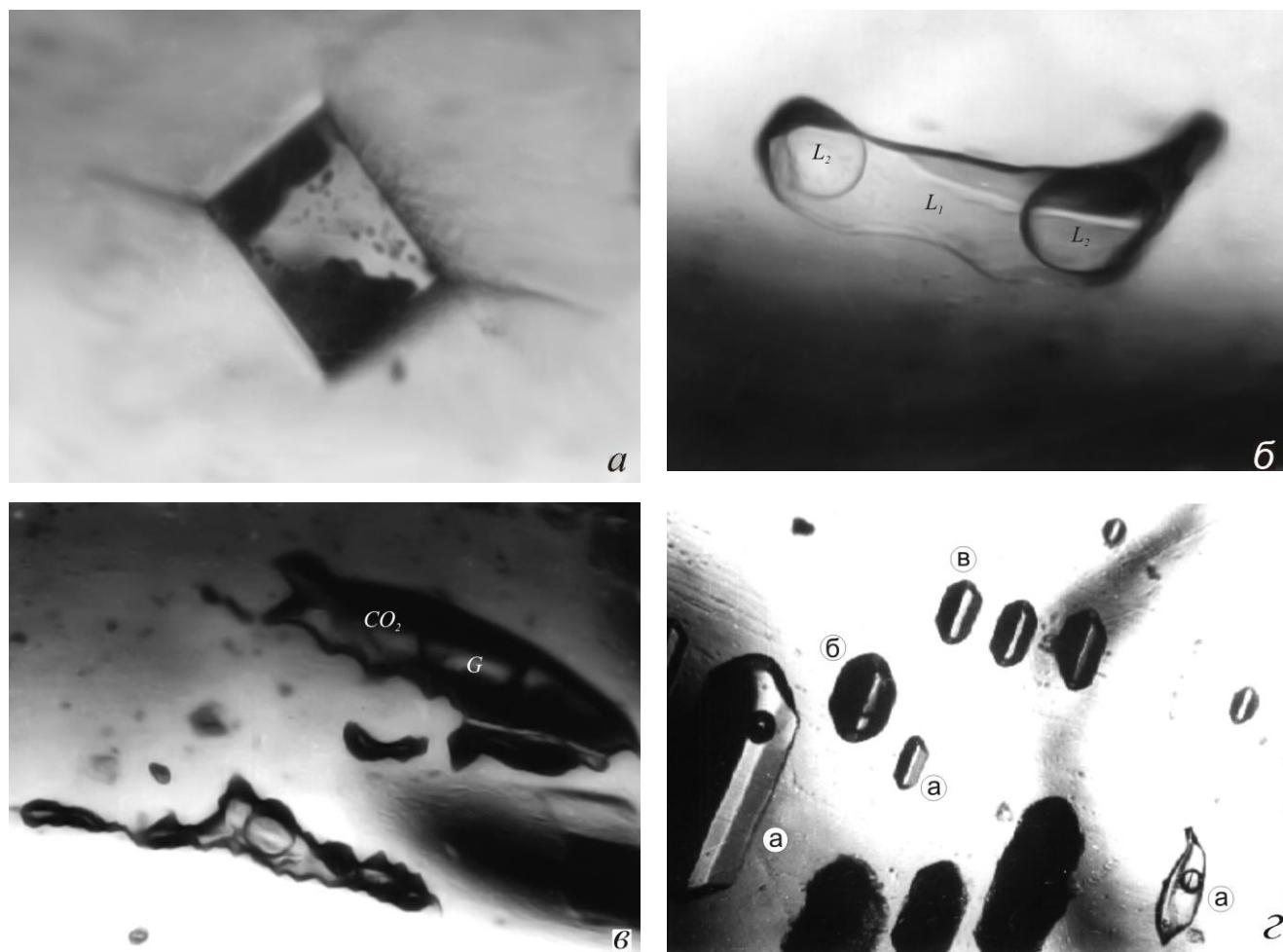


Рис. 7. 3. Вуглеводне-водні і метано-діоксидвуглецево-водні включення флюїдів у кристалах кварцу типу “мармароських діамантів” [54]:

а) первинне істотно метанове включення з ореолами розтріскування типу L_2 , прозоре, форми негативного кристала; $T_{\text{гом.}} = -113^\circ\text{C}$ у рідку фазу (с. Нижні Ворота, зр. 54-1. 3б. 440х);

б) включення легкої нафти (фаза нафтової рідини легкої конденсації) типу L_1+L_2 , за температури, нижчої від -64°C , – L_1+L_2+G ; часткова гомогенізація $G \rightarrow L_2$ – за -64°C ; повна гомогенізація у критичний стан – за $38,5^\circ\text{C}$ (с. Ставне, зр. 762-0. 3б. 700х);

в) первинне включення рідкого діоксиду вуглецю типу $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$, $T_{\text{гом.}} = 25^\circ\text{C}$ у фазу рідкого CO_2 $G \rightarrow L_1$ (у даному випадку L_1 – рідкий CO_2) (с. Сойми, зр. 71. 3б. 70х);

г) первинні сингенні складні включення полікомпонентного складу типу $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{CH}_4$ з перевагою: а – H_2O , б – CO_2 ($T_{\text{гом.}} = 24^\circ\text{C}$, газова фаза, критичні явища), в – CH_4 ($T'_{\text{гом.}} = -87^\circ\text{C}$, тверда фаза; $T''_{\text{гом.}} = -65^\circ\text{C}$, газова фаза, критичні явища (с. Сойми, зр. 47-3. 3б. 132х).

Позначення: L – водний розчин, L_1 – CO_2 або C_nH_m у рідкому стані, L_2 (G_2) – рідина або газ у надкритичному стані.

**Систематика флюїдних включень у кристалах кварцу
типу “мармароських діамантів” Українських Карпат [54]**

Включення	Воловець–Нижні Ворота	
	Фазовий склад (формула)	Температура гомогенізації, °C
Метанові ($T_{\text{гом}}^p < T_{\text{крит}}^{\text{CH}_4}$) та їм сингенетичні	100 L ₂ L+L ₂ = 25+75 L+L ₂ = 65+35 L+G = 80+20	-145÷-135, p -95, p -92, p +230, p
Метанові ($T_{\text{гом}}^p > T_{\text{крит}}^{\text{CH}_4}$) та їм сингенетичні	100L ₂ L+G = 85+15	-77÷-81, p
Істотно водних розчинів	L+G = 80+20 L+G, де L = 100–10	+230÷+200, p <+230, p

Примітка. Позначення: L – водний розчин, L₂ (G₂) – метановий розчин відповідно високої або низької густини, $T_{\text{гом}}^p$, $T_{\text{гом}}^z$ – температури гомогенізації включень у рідку або газову фазу, $T_{\text{крит}}^{\text{CH}_4}$ – критична температура CH₄ (-82,6 °C).

Зазначимо, що включення метану форми негативних кристалів з ореолами розтріскування (див. рис. 7. 3, а) вважають найранішими реліктами флюїдів гідротермального мінералогенезу.

В районах сіл Воловець і Нижні Ворота характер включень у “мармароських діамантах” свідчить про складні умови мінералогенезу [54]: 1) на початковому етапі кристалізації флюїди характеризувалися дуже високим тиском в системі (420–300 МПа) і тривалою дією відносно високої температури (до 240–230 °C), 2) надзвичайно широко поширені первинні (рідше вторинні) включення, стінки вакуолей яких покриті щільною бурою (жовто-коричневою) плівкою (кіркою), а за нормально-поверхневих умов вони були фазово-однорідними, без зріджених складників.

Утворення зональних кристалів “мармароських діамантів” району смт. Міжгір’я (рис. 7. 4), подібно до альпійських [164], проходило у режимі зниження температури, тиску, густини і складу метанового флюїду [7]. У центрі одного з кристалів присутні найраніші істотно метанові включення типу L₂ і L₂+L, оточені ореолами розтріскування. За даними про температуру фазового переходу

L_2 в рідку фазу ($-112 \div -119$ °C) та густину CH_4 ($0,337\text{--}0,355$ г/см³) і температуру гомогенізації сингенних газопо-рідких включень $L+G$ ($227\text{--}230$ °C) визначено тиск $230\text{--}255$ МПа. При формуванні проміжної зони температура складала $210\text{--}220$ °C, а тиск – $180\text{--}200$ МПа. У периферійній зоні тиск = $50\text{--}76$ МПа. Знахідки у периферійній зоні кристала включень рідких вуглеводнів типу L_1+G або $L+L_1+G$ дають підставу стверджувати, що рідкі вуглеводневі фази, які були відсутні на початкових етапах росту, на завершальних етапах з’являються у значних кількостях.

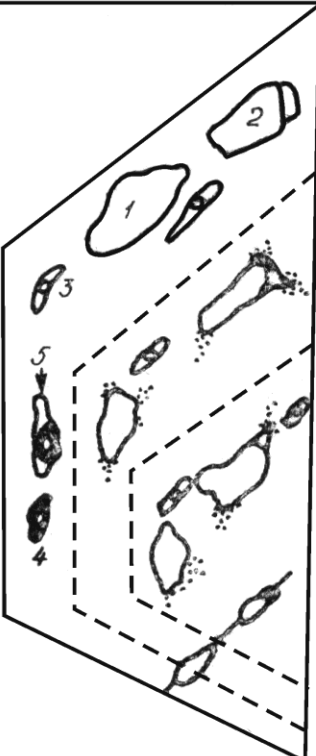
Зона	$t_{\text{гом. CH}_4},$ °C	$d_{\text{CH}_4},$ г/см ³	$t_{\text{мін. утв.}},$ °C	$P_{\text{мін. утв.}},$ МПа	Склад газу, % (об.)	
	III	-86	0,233	100	50	CH ₄ = 99,48
		-91	0,261	120	76	C ₂ H ₆ = 0,52
	II	-106	0,321	210	180	CH ₄ = 99,78
		-108	0,327	220	200	C ₂ H ₆ = 0,22
	I	-112	0,337	227	230	CH ₄ = 99,78
		-119	0,355	230	255	C ₂ H ₆ = 0,21

Рис. 7. 4. Схематичний розріз зонального кристала “мармароських діамантів” (район смт. Міжгір’я) [7], подібно до альпійських утворень [164]

Досить подібними до даних по району сіл Воловець–Нижні Ворота і смт. Міжгір’я виявилися результати визначення температур, густин і тисків у включеннях у кристалах “мармароських діамантів” околиць с. Беласовиця і смт. Міжгір’я, відповідно, $190\text{--}260$ і $85\text{--}350$ °C, $0,182\text{--}0,361$ і $0,182\text{--}0,361$ г/см³, $133\text{--}292$ і $155\text{--}232$ МПа [81].

Широке розмаїття фазового складу та кристалогенетичних ознак флюїдних включень у кристалах “мармароських діамантів” з району с. Ставне [33; 54] значно ускладнює відтворення загального термобаричного і геохімічного стану середовища мінералогенезу. Переважна більшість включень містить відокремлену фазу нафтової рідини легкої конденсації (легку нафту). Термобаричні умови кристалізації кварцу району с. Ставне були значно нижчими, ніж в районі сіл Воловець–Нижні Ворота. Максимальні значення температури не перевищували 150–180 °C, а тиску – 180–250 МПа.

У прибережних алювіальних відкладах долини р. Голятинки в районі с. Майдан знайдено кристали кварцу доброї збереженості з вуглеводневими включеннями. Фазові співвідношення в них змінюються при легкому нагріві до 40–50 °C; в окремих включеннях гомогенізація настає при 70–80 °C (стан, близький до критичного). Прояви легких (газоконденсатних) вуглеводнів у кварці слід вважати перспективною ознакою на нафтогазоносні структури, бо вони розташовані на лінії Орів–Уличнянського і Заводівського родовищ через нафтопрояви в районі сіл Козева, Тухля, Плав’є, яка, можливо, відповідає поперечному розлому, провідному для глибинних вуглеводнів [54].

“Мармароські діаманти” з прожилків в районі р. Лютої містять 97,48 об. % CH_4 і 2,52 – N_2 [6]. Наявність у включеннях домішок важких вуглеводнів підтверджують кріометричні дані: зріджена метано-вуглеводнева суміш при підвищенні температури переходить в газ при -70,5 °C (часткова гомогенізація проходить в газову фазу). В більш пізніх призматично-видовжених кристалах кварцу у включеннях при від’ємних температурах кристалізується тверда фаза, яка плавиться при -57 °C, тобто встановлюється діоксидвуглецево-водний склад флюїдів (потрійна точка CO_2 – -56,6 °C).

Наголосимо на тому, що у гідротермальних жильних утвореннях серед осадових товщ Кросненської зони в районі сіл Сойми–Майдан знайдено добре огранені кристали кварцу з включеннями рідкого діоксиду вуглецю високої густини [54; 37; 64], що є першою знахідкою в осадово-флішодних товщах Українських Карпат і Закарпаття.

Матеріали з фазових перетворень вуглеводневої речовини включень дали змогу усе природне розмаїття вуглеводневих включень поділити на чотири групи [158; 11; 36]:

- 1) істотно метанові (рідкі, газові та критичної густини) з $L_1 = 0\text{--}5\%$;
- 2) нафто-метанові (рідкі, газові критичної густини) з $L_1 = 20\text{--}70\%$;
- 3) метано-нафтові (рідкі або критичної густини) з $L_1 = 80\text{--}100\%$;
- 4) істотно нафтові (рідкі) з $L_1 = 80\text{--}95\%$.

Постійна пов'язаність “мармароських діамантів” зони Кросно і прилеглих структурно-фаціальних зон з вуглецевистими сполуками і збагаченість включеннями свідчить про реальність міграції нафто-газових флюїдів в місцях поширення відповідних жильних утворень. Вуглеводні у включеннях, що піддавалися незвичайно високому тиску (420–300 МПа) і тривалій дії підвищеної температури (250–230 °C), перетерпіли хімічне руйнування з переходом в смолисті антраксолітоподібні речовини (так звана бура плівка), метан і високомолекулярні вуглеводні. Включення з піролітично деструктованим вмістом широко 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, вакуолі яких не містять бурої плівки і переважно заповнені метаном та зрідженими легкими вуглеводнями типу газових конденсатів.

За даними кріометричного і мас-спектрометричного хімічного аналізів окремих індивідуальних включень їхній склад району сіл Воловець–Нижні Ворота є істотно метановим, причому раніші включення гомогенізуються в рідку фазу за температури, нижчої за критичну температуру метану (–82,5 °C): від –145÷–135 до –100÷–84 °C (табл. 7. 7). Температура гомогенізації пізніших включень перевищує критичну для метану. Різниця цих температур менше 10 °C і свідчить про невеликі домішки високомолекулярних вуглеводнів. Результати аналізів газових компонентів вказують на зростання вмісту важчих гомологів метану у включеннях, що мають інтенсивніше забарвлення (зразки 91-24, 91-15, 91-6, 91-7, 101-3 у табл. 7. 7).

**Склад газу (летких вакуумного екстрагування)
і характеристика флюїдних включень у кристалах кварцу
типу “мармароських діамантів” Українських Карпат [54]**

Номер зразка, район відбору	Склад газу				Характеристика включень, температури гомогенізації, °С
	CO ₂	N ₂	CH ₄	C _n H _{2n+2}	
91-24, Нижні Ворота	0,0	0,0	100	0,0	Первинне, ледь бурувате, розтріскане, УФ – не реагує, G ₂ , T _{гом.} = -78, г
91-15, Нижні Ворота	0,0	0,0	99,6	0,4	Первинні, безбарвні, розтріскані, L ₂ , T _{гом.} = -135÷-129, г
91-25, Нижні Ворота	0,0	0,0	96,4	3,6	Первинне, світло-буре, розтріскане, L ₂ (G ₂), кріометрія – непрозоре
91-6, Нижні Ворота	0,0	0,0	93,9	6,1	Первинне, темно-буре, розтріскане, УФ – реагує, L ₂ (G ₂), кріометрія – непрозоре
91-7, Нижні Ворота	0,0	7,1	81,3	11,6	Первинне, темно-буре, розтріскане, УФ – реагує, L ₂ (G ₂), кріометрія – непрозоре
762-5, Ставне	0,0	1,7	91,4	6,9	Первинне, блідо-жовте, рідкісні тверді виділення, не розтріскане, УФ – реагує, L ₁ +G ₂ , T _{гом.} = +52, р
762-17, Ставне	0,4	0,0	98,3	1,3	Первинне, безбарвне, не розтріскане, УФ – реагує, G ₂ +L ₁ +L, T _{гом.} = +53, г
762-19, Ставне	0,0	0,0	93,6	6,4	Вторинні, сингенетичні, не розтріскані, різнонаповнені, УФ – реагують, L ₁ +G ₂ , T _{гом.} = +36, р, +37, г, +57, г, +75, г
47-1, Сойми	6,9	0,3	92,8	0,0	Первинне, безбарвне, не розтріскане, L ₂ Подвійна T _{гом.} : T _{гом.} = -79, р і T _{гом.} = -69, р з критичними явищами
47-3, Сойми (включення б) (рис. 2, г)	68,0	2,7	29,3	0,0	Первинне, безбарвне, не розтріскане, складне CO ₂ , L ₁ +G (L ₁ = 40%), T _{гом.} = +24, г
47-3А, Сойми	88,8	3,1	8,1	0,0	Первинне, безбарвне, не розтріскане, складне CO ₂ , 40L ₁ +50G+10L, T _{гом.} = +22,5, г, критичні явища
47-3, Сойми (включення в) (рис. 2, г)	4,7	1,0	94,3	0,0	Первинне, безбарвне, не розтріскане, однофазове, G ₂ , T _{гом.} = -87, г, T _{гом.} = -65, г, критичні явища
43-3, Нижні Ворота	0,0	0,0	100, 0	Сліди	Первинне, безбарвне, не розтріскане, УФ – не реагує, L ₂ (G ₂), T _{гом.} = -65, г, критичні явища
17-7, Майдан	20,2	3,8	76,8	0,0	Група вторинних включень: складних CO ₂ , газових CH ₄ і рідинно-газових H ₂ O
18, Майдан	0,0	0,0	100, 0	0,0	Включення в кристаликах кварцу звичайного і гідротермального типу, нарастають на жильному субстраті
101-6, Нижні Ворота	0,0	1,1	87,7	11,2	Первинне, темно-буре, розтріскане, УФ – реагує, однофазове, L ₂ (G ₂), кріометрія – непрозоре

Примітки:

- Аналізи індивідуальних включень і сингенетичних їм груп виконано на мас-спектрометрі МСХ-3А (аналітик Б. Е. Сахно, ІГГК НАН України).
- Позначення: г, р – гомогенізація відповідно у газову або рідку фазу, L – водний розчин, L₁ – CO₂ або C_nH_m у рідкому стані, L₂ (G₂) – рідина або газ у надкритичному стані.

У складі газів включень району с. Ставне переважає метан (91,4–98,3 об. %); домішки – етан, пропан, бутан.

Істотно метанові включення у центрі зонального кристала “мармароських діамантів” в 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 [7].

Склад газу включень рідкого діоксиду вуглецю у районі сіл Сойми–Майдан також наведено у табл. 7. 7 за номерами 47(-1, -3, -3А, -3) та 17-7.

З огляду на узагальнені вище результати комплексного вивчення вуглеводне-водних і метано-діоксидвуглецево-водних флюїдів включень у кристалах “мармароських діамантів”, значущими виявилися отримані нами дані про склад летких компонентів включень у “мармароських діамантах” і кальциту з жил у породах флішової формації (пісковики, аргіліти) району нового Бескидського тунелю (Вуглеводні..., 2016), будівництво якого дало змогу розкрити протяжні виходи корінних порід і отримати відомості про будову ще однієї ділянки порід флішової формації Кросненської зони [18], доповнивши геологічні дані про цю перспективно нафтогазоносну структурно-фаціальну одиницю Складчастих Карпат.

Тим цікавішою виявилася надана можливість вивчити склад летких компонентів у кристалах з жил, розвинених у районі будівництва.

Потреба в отриманні таких даних впливає із необхідності доповнення ними наявних літературних матеріалів, щодо характеристики флюїдів періоду формування прожилкової мінералізації “мармароських діамантів” у відкладах флішової формації Кросненської зони Складчастих Карпат.

Досліджувані кристали приурочені до тріщин у пісковиках і аргілітах кросненської світи. Вони мають типовий для “мармароських діамантів” ромбоєдричний і псевдокубічний габітус [12], інколи дещо сплюснені в місці прилипання до породи, від якої їх часами складно відірвати, прозорі, з блискучими поверхнями граней, розміром головню в межах 0,4–0,8 мм. І кристали, і породи пахнуть нафтою як опосередкованою ознакою середовища, насиченого вуглеводневими флюїдами.

У досліджених нами зразках склад летких компонентів флюїдних включень характеризується лише наявністю вуглеводнів, головню, метану і його перших гомологів (вірогідно до C_9) (табл. 7. 8). Встановлення ще важчих вуглеводнів лімітується можливостями застосовуваного нетермічного способу вивільнення летких компонентів із проб, а також газоаналітичними можливостями прилада.

Зокрема, в усіх проаналізованих зразках різко домінує метан (87,6–98,3 об. %) (див. табл. 7. 8). Крім нього, у зразках NBT-1 – NBT-5 присутні гомологи метану до пропану (до 2,9 об. %), у зр. NBT-7 – до бутану зі слідами більш важчих вуглеводнів, вірогідно, метанового ряду (12,4 об. %).

Аномально вуглеводненасиченим є кристал зр. NBT-7, а також кристал NBT-1, значно менше – кристали зр. NBT-2 і зр. NBT-3. Вартує підкреслити високу вуглеводненасиченість вмісних порід (пісковик, аргіліт). Акцентуємо на водонасиченості відкритих пор на поверхні аргіліту (зр. NBT-6).

Деякі зразки пахнуть нафтою як опосередкованою ознакою їхнього формування (перебування) у флюїдному середовищі, насиченому нафтоподібними (вуглеводневими) сумішами. Зазначимо, що у відкритому вигляді в подібних жилах нафтові бітуми і парафіноподібну речовину описано [65]. Як вже вказувалося, включення нафти (рідких нафтоподібних вуглеводнів) у “мармарошських діамантах” вперше виявили [114].

Зазначимо високу вагову концентрацію вуглеводневих компонентів у флюїді (до $392,236 \cdot 10^{-6}$ г/г проби), що визначає можливості перенесення ним мінеральних речовин і кристалізації з такого флюїду парагенезів з “мармарошськими діамантами”.

До речі, про подібні процеси відкладання кристалів кварцу з водних залишків нафти на дні нафтозбірних резервуарів повідомляли в [61]. Відтворення ж процесів мінералогенезу у природних умовах здійснено в результаті експериментів з вивчення механізмів утворення і форм захоплення водно-вуглеводневих включень під час росту кристалів синтетичних мінералів (кварц, флюорит, кальцит) у гідротермальних нафтовмісних розчинах, виконаних авторським колективом на чолі з В. С. Балицьким (за узагальненнями [106]).

Таблиця 7. 8

Склад летких компонентів включень у “мармароських діамантах” і кальцитах прожилкової мінералізації та закритих пор вмісних порід Кросненської зони у районі нового Бескидського тунелю (за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу¹⁾

Номер зразка	Інтервал відбору м	Мінерал, порода (вага проби)	Компоненти: об'ємна частка, % вагові концентрації, $\text{н} \cdot 10^{-6}$ г/г проби ²⁾				Відносна газонасиченість ΔP , Па ³⁾	Водонасиченість $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$, об. % ⁴⁾	Сумарна вагова концентрація, $\text{н} \cdot 10^{-6}$ г/г проби ⁵⁾
			CO ₂	CH ₄	C _n H _{2n+2}				
NBT-1	1247,6 м	Кристал “мармарошського діаманту” (0,16 г)	–	<u>97,3</u> 248,430	<u>2,7</u> ⁷⁾ 0,370		36,0		248,800 / 311,000 ⁶⁾
NBT-2	1435 м	Те саме (0,19 г)	–	<u>97,1</u> 61,530	<u>2,9</u> ⁷⁾ 0,140		10,8		61,670 / 64,916 ⁶⁾
NBT-3	1445 м	– “ – (0,32 г)	–	<u>97,1</u> 113,560	<u>2,9</u> ⁷⁾ 0,250		33,3		113,81 / 71,130 ⁶⁾
NBT-4	–	Кристал кальциту (0,43 г)	–	<u>99,0</u> 8,420	<u>1,0</u> ⁷⁾ 0,002		3,2		8,422 / 3,817 ⁶⁾
NBT-5	1509 м	Пісковик з запахом нафти (0,20 г)	–	<u>97,4</u> 33,000	<u>2,6</u> ⁷⁾ 0,050		0,6		33,050
NBT-6	1464 м	Аргіліт з запахом нафти (0,20 г)	<u>8,3</u> 0,220	<u>91,7</u> 9,700	–		0,1	⁸⁾	9,722
NBT-7	1464 м	Кристал “мармарошського діаманту” (0,16 г)	–	<u>87,6</u> 204,100	<u>12,4</u> ⁷⁾ 11,630		25,3		215,730 / 392,236 ⁶⁾

Продовж. табл. 7. 8

Примітки до табл. 7. 8:

- ¹⁾ – аналітик Б. Е. Сахно (мас-спектрометр МСХ-3А);
- ²⁾ – пробу мінералу (породи) наважкою 200 мг фракції +1-2 подрібнювали шляхом роздавлювання у спеціально сконструйованій ступці, перед аналізом напускну систему мас-спектрометра вакуумували до величин порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па;
- ³⁾ – відносна газонасиченість ΔP , Па – приріст тиску у напускній системі мас-спектрометра (відносно залишкового тиску порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па у ній), який створюється у результаті вивільнення летких компонентів (без врахування пари води, сорбованої на P_2O_5 , поміщеному в напускну систему) із включень та закритих пор при подрібненні проби і може бути порівняльною величиною для однакових наважок;
- ⁴⁾ – відносна водонасиченість C_{H_2O} , об. % – відсотковий вміст пари води, яку сорбували на P_2O_5 , поміщеному в напускну систему, у загальному об'ємі вивільнених летких компонентів;
- ⁵⁾ – сумарну вагову концентрацію у зразках NBT-1–NBT-4 та NBT-1–NBT-7 визначали відносно маси кристала, а в зразках NBT-5 і NBT-6 – відносно подрібненої проаналізованої проби масою 200 мг, просіяної через 0,25 мм сито, з віднесенням результатів до просіяної частини наважки;
- ⁶⁾ – сумарну вагову концентрацію зведено до стандартної величини наважки – 200 мг;
- ⁷⁾ – в зразках NBT-1–NBT-5 у складі C_nH_{2n+2} визначено $n = 2, 3$, в зразку NBT-7 – $n = 2-4$ (до 6);
- ⁸⁾ – зразок NBT-6 насичений водою.

Дані про повне розчинення за температури 353–360 °С водного флюїду у нафтоподібній рідині [106] відповідають матеріалам дослідження водо-нафтових розчинів [150].

Найближчими до наших результатів виявилися зразки з близько розташованих до Бескидського перевалу районів – район сіл Воловець–Нижні Ворота [54].

Водночас наші дані чітко відрізняються від флюїдних включень у мінералах західніших теренів (район сіл Люта, Торунь, Сойми, Майдан), в яких ідентифіковано як діоксид вуглецю високої густини, так і метано-діоксидвуглецево-водне середовище, і від південно-східного району (Кобилецька Поляна), для яких характерні рідкі вуглеводневі фази (Наумко і ін., 2016), що відповідають нафті, збагаченій компонентами, які легко киплять [54].

Дані про склад летких компонентів включень в “мармароських діамантах” і кальциті прожилкової мінералізації і закритих пор вмісних порід Кросненської зони Складчастих Карпат в районі нового Бескидського тунелю дали змогу схарактеризувати флюїди періоду формування прожилкової мінералізації на ще одній ділянці поширення “мармароських діамантах” у відкладах флішової формації і доповнити численні літературні матеріали про флюїдний режим прожилкового мінералогенезу у межах всієї цієї структурно фаціальної одиниці.

Наявність флюїдних включень вуглеводнів у прожилковій мінералізації типу “мармарошських діамантів” свідчить про значний вміст вуглеводневих речовин у складі мігрувальних мінералоутворювальних флюїдів, що сприяло формуванню покладів нафти і газу за відповідних геолого-структурних, літологічних і петрофізичних передумов у відкладах Кросненської зони Складчастих Карпат. Про це свідчать відкриття Гнинявського газоконденсатного і Лютнянського газового родовищ у регіоні.

Інша річ, чи реалізується така можливість у природних умовах конкретного геологічного середовища у зоні розвитку порід флішової формації у районі будівництва нового Бескидського тунелю, залежить і від низки інших чинників, встановлення яких повинно стати предметом подальших досліджень.

За даними 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 [8; 35], встановлено закономірну зміну газового складу кальциту-I: зменшення вмісту метану і збільшення – діоксиду вуглецю від південно-західних структурно-фаціальних зон Карпат до Передкарпатського прогину (Бориславсько-Покутська зона). Водночас зіставлення складу газів включень в кальциті-I з різновікових осадових комплексів Карпат (від ранньої крейди до олігоцену) показало, що у включеннях в кальциті з нижньокрейдового й олігоценового осадових комплексів максимальні вмісти метану співмірні з CO_2 , також присутні сліди важких вуглеводнів; фіксується явне розділення кальцитів на дві групи залежно від віку вмісних порід [35; 84].

Кристали “мармароських діамантів” розпочинали формуватися після кальциту-I на наступному етапі жильного мінералогенезу в час інтенсивної міграції вуглеводнів тріщинними зонами, що підтверджується домінуванням в складі включень у них, як показано вище, різних за фазовим складом вуглеводневих флюїдів. У складі первинних включень переважає метан (до 100 об. %) [7; 8; 54]. Лише в кварці з еоценових відкладів Кросненської зони різко зростає вміст CO_2 (88,3 об. %).

Хроматографічний аналіз середнього вуглеводневого складу включень у “мармароських діамантах” Кросненської зони показав вуглеводні від метану до октану включно [34], а, вилученого при нагріві від 20 до 300 °C, дав змогу встановити вміст таких трьох основних компонентів як метан, діоксид вуглецю і азот (табл. 7. 9).

**Склад газів у включеннях у “мармароських діамантах”
Українських Карпат (Кросненська зона) [37]**

№ зразка	Місце відбору зразка, вік вмістних порід	Вага зразка, г	Кількість газу, 10 ⁻⁶ г			Газовий склад, %		
			CH ₄	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂
Кросненська зона								
704	с. Сойми, олігоцен	0,0265	1,43	0,13	—	91,7	8,3	—
708а	с. Міжгір'я, олігоцен	0,0942	2,15	0,29	—	88,1	11,9	—
708б	Там само	0,0195	0,13	0,26	—	33,3	66,7	—
722	р. Веча, олігоцен	0,0209	0,91	0,09	0,08	84,3	8,3	7,4
723	Там само	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	с. Лази, олігоцен	0,0265	1,43	0,13	—	86,3	13,7	—
796	с. Репинне, олігоцен	0,0730	0,09	0,12	—	42,9	57,1	—
799	Перевал Бескит, олігоцен	0,2950	4,92	1,44	0,07	76,4	22,4	1,2
Середнє:						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 вакуолей найчастіше наявні в материнських включеннях типу L₁+L₂+G і G+B+L₁ з ореолами розтріскування. Утворення ореолів пояснюють ростом температури [114] чи раптовим спадом внутрішнього тиску у процесі причленування 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 [6; 63; 171].

Допускають і поєднання обидвох чинників [81]. Даними [124] обґрунтовано утворення як власне тріщинок, так і здійснення розпаду первинних вуглеводнів з подальшою диференціацією внаслідок, найімовірніше, адіабатичних явищ [123] у сфері функціонування глибинного високотемпературного флюїду [92]. У результаті в материнських включеннях залишаються високомолекулярні вуглеводні у вигляді твердих згустків, а в дочірніх – низькомолекулярні газові вуглеводневі сполуки.

Важливо зазначити, що склад включень вуглеводнів у кристалах “мармароських діамантів” змінюється під дією радіаційного випромінювання [11].

До прикладу, внаслідок γ -опромінювання кристалів з району південно-західного схилу Українських Карпат (с. Нижні Ворота) первісний метановий розчин включення 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. В такому випадку, за наявності природного фону γ -опромінювання і впливу геологічного часу слід очікувати зміни складу у напрямі генерації вищих вуглеводнів, як тих, що наявні у флюїдних включеннях, так і тих, що формують поклади вуглеводнів.

За даними [63; 7; 55; 33; 162], флюїдні тиски, за яких формувалися кристали кварцу в жилах, досягали 420–255 МПа за температури 230–220 °С. Ув'язувати ці величини з умовними літостатичними чи гідростатичними тисками у нас немає підстав. Простий розрахунок показує, що для урівноваження вказаних тисків стовбом породи густиною порядку 2800 кг/м³ потрібна глибина понад 10 м, стовбом води – понад 30 км. З огляду на глибину ерозійного зрізу Карпат, формування вивчених гідротермальних жил не могло відбуватися на глибинах понад 10 км від їхніх сучасних виходів на денну поверхню.

Застосування встановленого гетерогенного стану флюїдного середовища мінералогенезу дало змогу за сингенними включеннями гомогенного захоплення визначити P - T -параметри флюїду, який брав участь у кристалізації кварцу типу “мармароських діамантів” в жильних утвореннях у межах Українських Карпат: T – від 230–240 до 75–80 °С; P – від 420 до 40–60 МПа (рис. 7. 5, 7. 6; також див. рис. 7. 4).

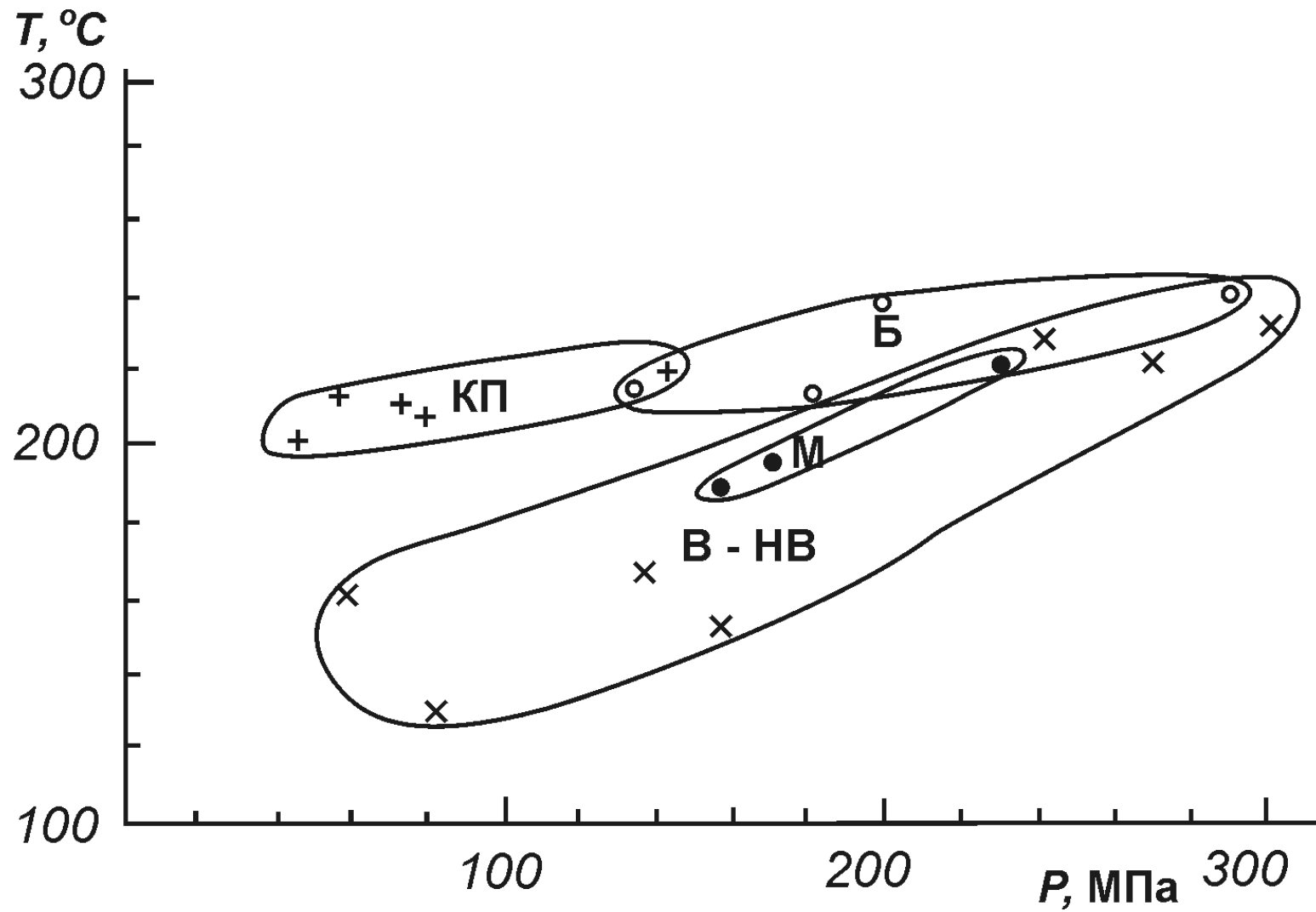


Рис. 7. 5. Поля термобаричних умов кристалізації гідротермального кварцу південно-західного схилу Українських Карпат [81].
 Райони: Б – Беласовиця; М – Міжгір'я [81]; В-НВ – Воловець–Нижні Ворота [55]; КП – Кобилецька Поляна [63].

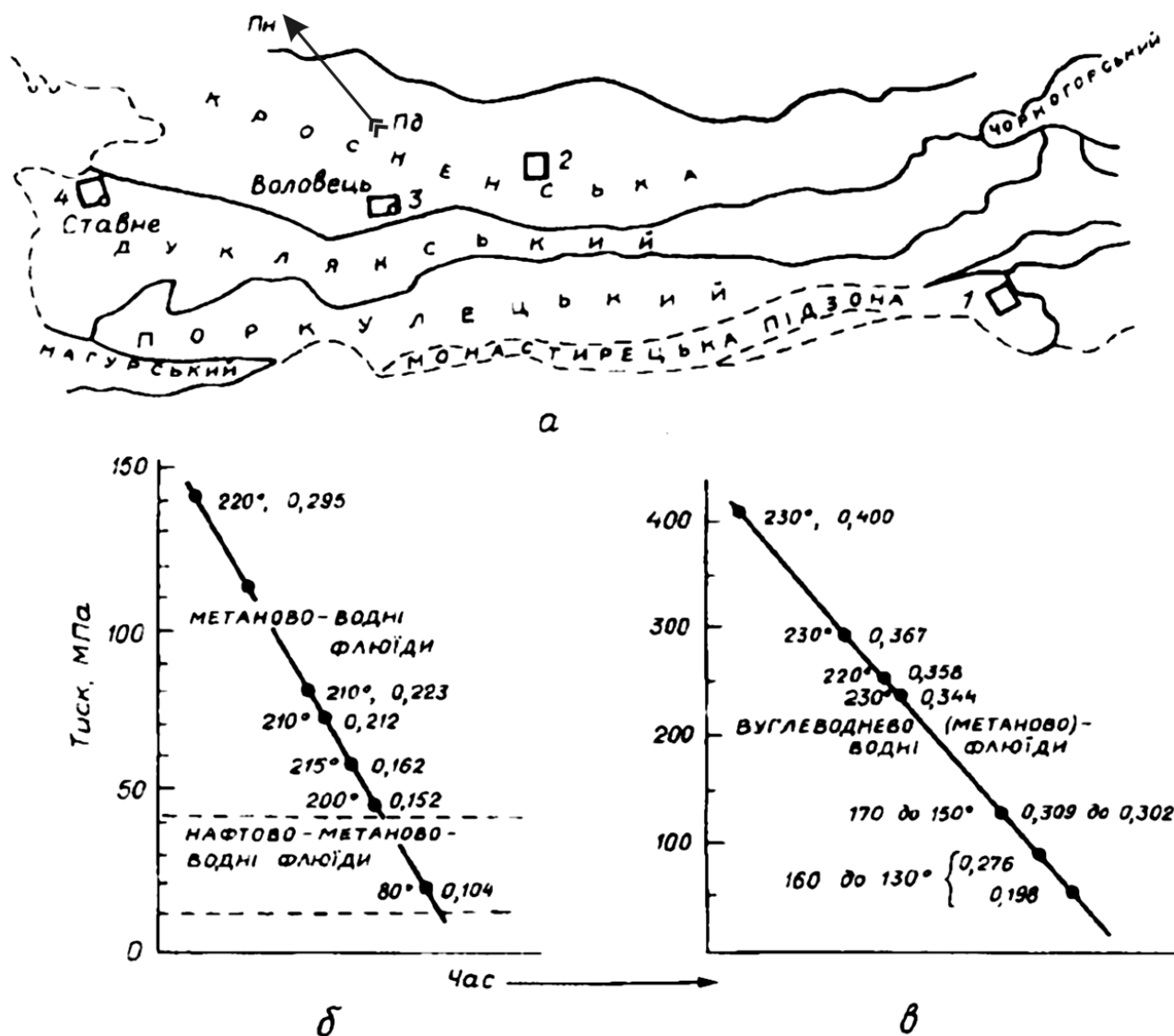


Рис. 7. 6. Умови міграції вуглеводнів палеогідротерм південно-західного схилу Українських Карпат (за флюїдними включеннями у кристалах кварцу типу “мармароських діамантів”) [54]:

- а – схема розташування об’єктів досліджень: цифри 1, 2, 3, 4 – місця відбору проб;
 б (1) – район с. Кобилецька Поляна (прожилки в осадових породах крейди; температури – в °С, густина метану – в г/м³);
 в (3) – район сіл Воловець і Нижні Ворота (прожилки в породах флішу палеогену);
 2 – район с. Майдан (легкі вуглеводні типу газоконденсатних, критичні температури 80–83 °С;
 4 – район с. Ставне (метано-водні та нафто-метано-водні флюїди; вуглеводні складу середніх і легких нафт).

Загалом аналіз численних даних [63; 7; 55; 33; 162; 81; 35; 54; 64] засвідчує, що при формуванні парагенезів “мармароських діамантів” в жильних утвореннях серед осадових порід Складчастих Карпат, зокрема і в межах Кросненської зони, ряд послідовної кристалізації парагенезів мінералів був таким: ранній (кальцит I+ антраксоліт) → середній (“мармароські діаманти” + антраксоліт) → пізній

(кальцит II + керит), причому кальцит-I кристалізувався разом з антраксолітом за температури 250–210 °C; “мармароські діаманти” – 230–240 – 75–80 °C; кальцит-II – 160–110 °C.

За даними узагальнення і аналізу результатів вивчення флюїдних включень у мінералах встановлено значне поширення вуглеводневих сполук у складі мігрувальних флюїдів, вплив яких на постседиментогенні зміни перспективно газонасних комплексів Кросненської зони Українських Карпат виявився у вигляді як перетворень мінералів вмістних порід, так і новоутвореної прожилково-вкрапленої мінералізації.

Узагальнені матеріали з відтворення флюїдного режиму постседиментогенного мінералогенезу Кросненської зони складають передумови для з'ясування фізико-хімічної природи і просторово-часової послідовності прояву вуглеводневмістних флюїдів у породних комплексах Кросненської зони Складчастих Карпат у межах України, перспективної на нафту й газ, насамперед, її північно-західної частини, на продовженні якої на території Польщі відкрито низку нафтових і газових родовищ.

Такі дослідження є основою для відтворення впливу глибинних флюїдів на перебіг процесів генезису вуглеводнів, їхньої міграції та можливої локалізації у покладах, насамперед у відкладах олігоцену, де розвинені ущільнені породні колектори, а також дадуть змогу встановити співвідношення діоксидвуглецево-водних і метано (вуглеводне)-водних флюїдів як показника окисності-відновності мінералоутворювальних систем.

Це сприятиме відтворенню шляхів міграції і еволюції флюїдів з метою побудови схеми і створення моделі постседиментогенного мінералогенезу у породних комплексах української частини Кросненської зони.

7.2. Міграційні процеси в геологічних розрізах нафтогазоносних провінцій та їхнє відображення у породних комплексах Кросненської зони Українських Карпат

На відміну від традиційних родовищ, поклади газу на дослідженій території локалізовані в щільних, низькопористих материнських породах. Більшість дослідників вважає, що основна частина газу перебуває в органічній речовині в адсорбованому вигляді, але зазначають й вільні форми його знаходження в мікротріщинах. В останньому випадку газ може бути як сингенетичний органічним речовинам вмісних порід, так і мати вторинний, накладений характер, за якого ефективна ємність колекторів забезпечується тріщинуватістю порід, що формується в періоди тектонічних розрядок.

Розглянемо природу накладених вторинних флюїдів у низькопористих колекторах (насамперед у менілітових відкладах) і перебіг флюїдодинамічних процесів на прикладі вивчення розрізів свердловин, пробурених в українській частині Кросненської зони з метою попередньої оцінки перспектив території на виявлення покладів газу в приповерхневих менілітових відкладах.

Флюїди різного генезису, що фільтруються утвореними системами тріщин в межах флюїдопровідних розломних зонах, залишають сліди своєї міграції у вигляді законсервованих включень, перекристалізації вмісних товщ з формуванням новоутвореної прожилково-вкрапленої мінералізації і можуть брати участь в утворенні і локалізації вуглеводневих скупчень. Вивчення реліктів флюїдів, їхнього складу і P - T умов консервації, мінерального виповнення прожилків та їхніх геохімічних особливостей несе важливу інформацію про перспективи виявлення вуглеводневої сировини.

Нижче наведено і обговорено комплексні матеріали з реліктів відновлених флюїдів і супутніх міграційним процесам мінеральних проявів як по Кросненській зоні, так і по деяких інших районах Карпатської нафтогазоносної провінції.

Як відомо, процеси міграції та акумуляції вуглеводнів природньо вплітаються в процес утворення і перетворення земної кори.

З аналізу історії геологічного розвитку регіону в мезо–кайнозойський період випливає, що до середнього тріасу вся площа платформи на південний захід від зони Тейсейре–Торнквіста перетворилася в сушу, завершивши цим герцинський цикл і, відповідно, формування Пангеї. Процеси герцинського орогенезу в пізньому палеозої заторкнули Західні, Східні і Північні Карпати. На метаморфізований і гранітизований нижньо-середньопалеозойський комплекс незгідно накладалися моласи міжгірських западин.

У середній юрі з трансгресії моря з боку Тетіса розпочинається кіммерійсько–альпійський етап розвитку платформи. У пізній крейді трансгресія досягає максимального розвитку, охоплюючи весь південь і захід платформи з нагромадженням переважальних карбонатних осадов у западинах. У другій половині ранньої крейди, в апт–альбі (або дещо пізніше), в Карпатах інтенсифікуються деформації стиснення, відомі як австрійська фаза (епоха) орогенезу. Вони привели до утворення великих тектонічних покривів у Східних Альпах і по усьому периметру внутрішніх зон Карпат. У ранньому сеноні в Пенінській бескидній зоні Карпат і безпосередньо прилеглий до неї тиловий смуги Флішової мегазони, включно з Мармарошсько-Северинським трогом, розпочалися деформації ларамійської епохи орогенезу.

Невимірно більшого значення, ніж ларамійські, в розвитку усього Альпійсько-Гімалайського поясу набули процеси конвергенції плит і стиску, що перебігали з середини еоцену і досягли кульмінації в кінці еоцену– початку олігоцену, описані як піренейська епоха орогенезу. У Карпатах осадонагромадження тривало з поступовим змілінням басейнів, яке призвело в олігоцені до заміщення типового флішу утвореннями, перехідними до моласи (“кросно” в Карпатах). В залишковому басейні Східних Карпат у відносно глибоководних умовах, пов’язаних з некомпенсованим зануренням, в олігоцені–ранньому міоцені відбувалося нагромадження темнокольорової глинистої товщі евксинського типу – менілітової.

Наступний імпульс альпійського орогенезу відносять до кінця раннього – початку середнього міоцену як штірійська фаза. Деформації даної епохи були

основними для встановлення покривних структур зовнішніх зон Карпат і утворення передових прогинів. Останні розпочали заповнюватися моласами з великою участю олістостром, що включали великі олістоплаки, які переходили в гравітаційні покриви. У Передкарпатському прогині на початку середнього міоцену відкладалися евапорити.

Пізня фаза альпійського орогенезу – валахська датується кінцем пліоцену–початком плейстоцену. Складчасті деформації цієї фази заторкнули південну частину Передкарпатського прогину в межах Румунії. У сучасну епоху сейсмічна активність, як результат колізійних процесів, не завершилася і на вигині Східних Карпат, у районі зони Вранча [147].

Кросненська структурно-фаціальна зона Карпатської депресії з вираженим гравітаційним мінімумом сили тяжіння виповнена в основному крейдово–палеогеновими відкладами і простягається на відстань > 100 км при ширині ~ 40 км. У Кросненській нафтогазоносній зоні на території Польщі відкриті невеликі родовища (40 нафтових і 6 газових) [64]. На суміжних бортових частинах в Українських Карпатах фіксується велике число нафтопроявів. Потужні, але короточасні притоки газу були отримані в північно-західній частині Боринської площі (~ 5000 м), стабільний приплив дебітом до 14 тис. м³/добу з незначною кількістю конденсату – в південно-східній частині Гринявської площі [71].

У плані газоносності Кросненська зона вивчена ще недостатньо. З огляду на глибину залягання виявлених в Складчастих Карпатах покладів (від перших десятків до 2000 м), отримання промислового припливу газу на Гринявській площі, складність буріння на великі глибини і значне подорожчання робіт, зростає важливість виявлення зон газонагромадження на менших глибинах, зокрема в менілітових олігоценічних відкладах. До цих відкладів як перспективного на “сланцевий” газ об’єкту останнім часом привернута увага геологів. Так, вміст C_{org} в породах змінюється від долей до 20 % при середніх значеннях 4–8 % [68], а за нафтогазогенераційними параметрами порід (дані “Rock Eval”), на які впливають також процеси накладеної міграції, аргіліти характеризуються добрими і дуже добрими нафтогазогенераційними властивостями.

Узагальнені дані [64; 97] свідчать про значне поширення прожилково-вкрапленої мінералізації в осадових породах української частини Карпатської НГП, як розкритих свердловинами, так і в корінному заляганні.

Параметрична св. 1-Лютня (забій 3400 м) розкрила у межах Лютнянської структури в крайовій частині Південно-Лугської складки Дуклянсько-Чорногірського покриву на глибині 720–3400 м тиллові луски Бітлянського субпокриву північно-західної частини Кросненської зони (див. рис. 2. 7). Ущільнені теригенні відклади олігоцену тут пронизані серією різноорієнтованих, головню вертикальних прожилків, виповнених кальцитом. Трапляються відкриті тріщини розміром до 0,02–0,50 мм. Подібний характер має і геологічний розріз пробуреної на південний захід св. 10-Лютня (забій 1600 м) [108].

Крім керна св. 1-Лютня-1, автором досліджено прожилкові утворення в корінних виходах теригенних порід на різних ділянках кросненської світи, що залягає стратиграфічно вище від менілітової. Кальцитові жили і прожилки у пісковиках і алевролітах переважно субпаралельні, інколи різноорієнтовані, потужністю від мікроскопічних розмірів до 55 мм і більше (див. рис. 5. 4–5. 7), з кутами падіння 60–80 °. Кальцит утворює зернисті щільні агрегати, друзи, інколи добре огранені кристали: його I-а генерація – крупнозернистіша, напівпрозора з жовтуватим відтінком, II-а – непрозора, молочно-білого кольору.

Дані мас-спектрометричного хімічного аналізу показали, що у складі летких компонентів флюїдних включень у кальциті з прожилків у керні за розрізом св. 1-Лютня (інтервал 1302–1308 м) і 10-Лютня (інтервали 1349–1357 і 1532–1540 м) домінує метан (99,3 і 98,2–98,9 об. %, відповідно). Наявні у вакуолях і перші гомологи метану: C_2H_6 – 0,5 і 0,8–1,3 об. %; C_3H_8 – 0,2 і 0,3–0,7 об. %, відповідно, а також сліди C_4H_{10} . Звертаємо увагу на високу концентрацію вуглеводневих компонентів у флюїді $(154,516–827,186) \cdot 10^{-6}$ г/г проби кальциту), особливо порівняно з фоновими значеннями $(0,011 \cdot 10^{-6}$ г/г проби) з керна непродуктивної св. 33 на площі Доброміль–Стрільбичі в Передкарпатському прогині [109]. Відносна газонасиченість проб (до 25,3 Па) дуже висока – вище від залишкових значень тиску в напускній системі мас-спектрометра ($\sim 10^{-3}$ Па) у 3–4 рази.

Включення у кальциті з виділень в аргілітах св. 1-Бітля (інтервал 2239–2247 м) містять (об. %): 91,2 – метану, 3,3 – етану, 3,8 – пропану, 1,7 – азоту і мають високу відносну газонасиченість (12,6 Па) [167].

У кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації в корінних виходах відкладів Кросненської зони флюїдні включення знайдено в площинах залікованих тріщин, головню, за спайністю, рідше у вигляді окремих груп поза зв'язком з площинами залікованих тріщин. Включення найчастіше двофазові – газово-рідкі з наповненням 75–80 %. Домінують плоскі включення неправильної форми, присутні також видовжені і прямокутні. Окремі вакуолі мають ступінчастий розвиток стінок, характерний для карбонатів. Розміри включень – 0,010–0,001 мм. За даними термометричного аналізу найпоширеніші температури гомогенізації складають інтервал 170–225 °С (в рідку фазу) (див. рис. 6. 1, 6. 3, 6. 4). Середні значення температури становлять 135 °С, найнижчі – 80–105 °С.

Близькими є результати вивчення включень у кальциті, отримані і за розрізом параметричних свердловин, зокрема св. 1-Бітля [167]. Газово-рідкі включення типу $L+G = 70+30$, розташовані поза зв'язком з кристалографічними елементами і площинами залікованих тріщин, гомогенізуються за температури 215–218 °С (в рідку фазу) (див. рис. 7. 1), типу $L+G = 80+20$ в площинах залікованих тріщин – 160–185 °С, типу $L+G = 90+10$ – 140 і 105 °С.

За генетичними ознаками включення в кальциті у вигляді відокремлених груп без видимого зв'язку з площинами залікованих тріщин віднесені до первинних (?) (ранньопервинні), решта – до пізновторинних. Очевидно, що і перші і другі характеризують накладений характер постседиментогенних перетворень порід, але на різних етапах процесу.

Отже, температури постседиментогенного мінералогенезу, визначені методом гомогенізації включень у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах Кросненської зони, відповідали діапазону значень 160–200 °С.

Встановлений діапазон температури, завдяки гетерогенності флюїдного середовища кристалізації мінералів та їхніх парагенезів, можна вважати істинним, бо при двофазовій рівновазі у відкритій системі поправка на тиск відсутня [59].

Виходячи із ранньовторинної природи деяких груп включень, за найбільш вірогідні значення температур прожилкового мінералоутворення приймаємо область до 200 °С.

Це відповідає верхній межі температури при термальних змінах у процесі катагенезу (дані Дж.М. Ханта, наведені у праці [9]), що сприяло умовам максимальної збереженості вуглеводнів у земній корі.

Можна зазначити, що саме такими температурними інтервалами характеризуються глибини залягання порід крейдової і палеогенової систем Українських Карпат і прилеглих прогинів, досягаючи в св. 1-Шевченково на глибині 7000 м 170 °С при пластовому тиску 98,1 МПа [119], а в св. 1-Смілно на глибині 5600 м – 182 °С [157].

До речі, у свердловині 1-Шевченково в інтервалі глибин 6945–6985 м і 7020–7070 м методом бокового каротажного зондування отримано повну позитивну характеристику пласта-колектора на предмет нафтогазоносності [119].

Багато українських дослідників вважають, що при середньому для регіону геотермічному градієнті 2,0–2,5 °С на 100 м температура 220 °С в Передкарпатському прогині досягається на глибині близько 8,5–9,0 км, а в центральних Карпатах – на глибині 8, 9 і 10 км.

Зокрема, Б. Й. Маєвський [79; 19] на підставі фактичного збільшення пластових температур в глибоких свердловинах 1-Шевченково (7200 м, 172 °С), 1-Луки (6250 м, 145 °С), 4-Новосхідниця (6050 м, 149 °С), беручи до уваги середній геотермічний градієнт 2,3–2,5 °С на 100 м, вважає, що температура 220 °С в Передкарпатському прогині може бути досягнута на глибинах порядку 8,5–9 км. Наявність подібних температур для глибин 7,5–9 км при геотермічному градієнті 2,0 °С на 100 м припускають і в праці [163]. Близькі прогнозні значення середньої пластової температури пропонуються в [137]: 185–190, 200–205 і 215–220 °С на глибинах 8000, 9000 і 10000 м, відповідно.

Доцільно наголосити, що такі умови визначено і реально: так, на глибині 9 км (у межах 9,07–9,14 км) температура досягає 210 °С, тиск – 250 МПа [160], що відповідає зоні переходу від катагенезу до зеленосланцевої фації метаморфізму.

За отриманими у дисертації матеріалами щодо механізмів і способів виповнення тріщин прожилково-вкрапленою мінералізацією, агрегатного стану і температур гомогенізації та складу летких компонентів включень у кальциті, ізотопного складу Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах флішової формації північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат складено основу для створення типових схем міграційних процесів за участі вуглеводневих флюїдів (рис. 7. 7–7. 8).

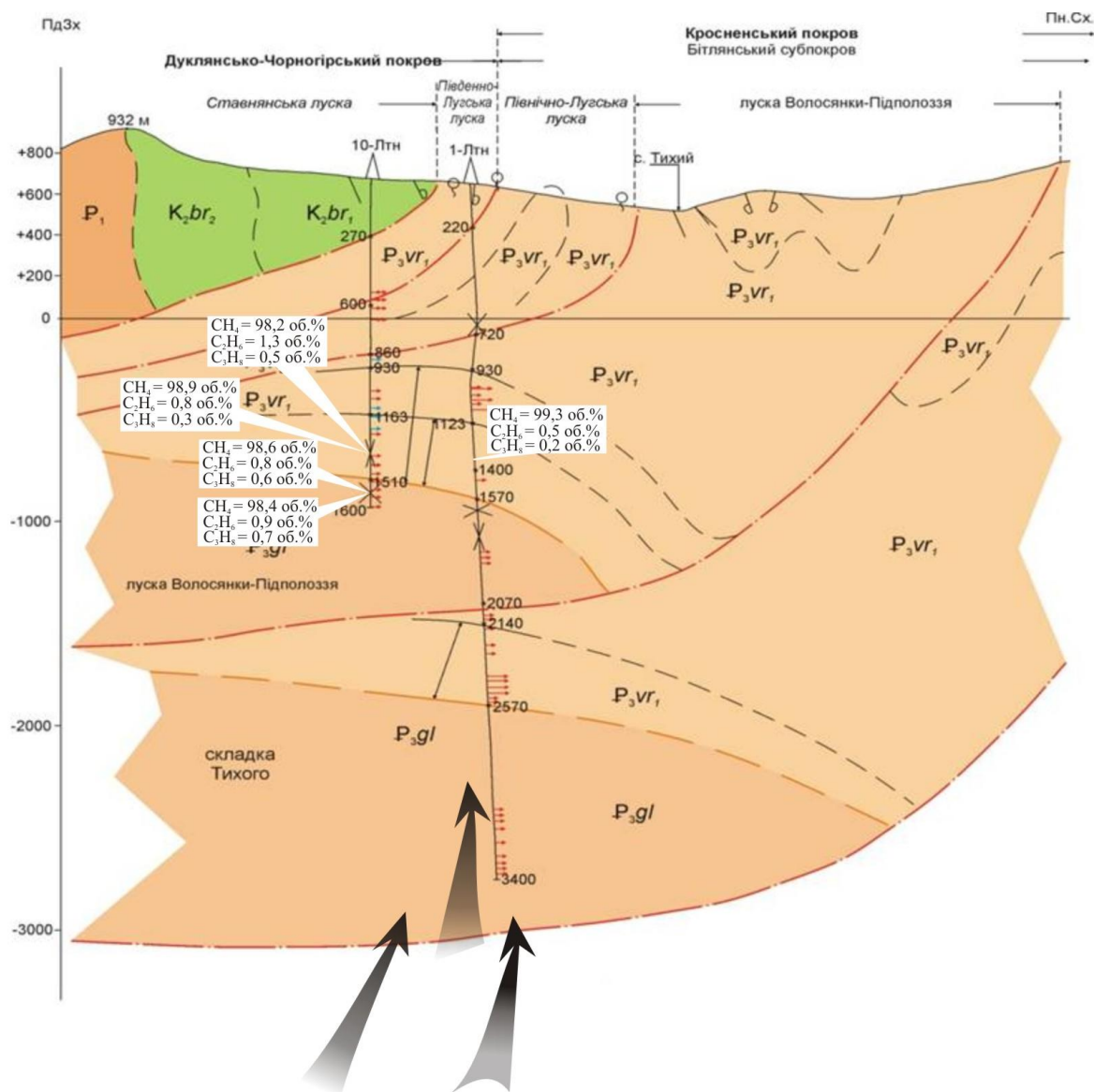


Рис. 7. 7. Схема міграційних процесів за участі вуглеводневих флюїдів у межах Лютнянської структури північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат (геологічний розріз за Ю. З. Крупським і В. Є. Шлапінським [108]).

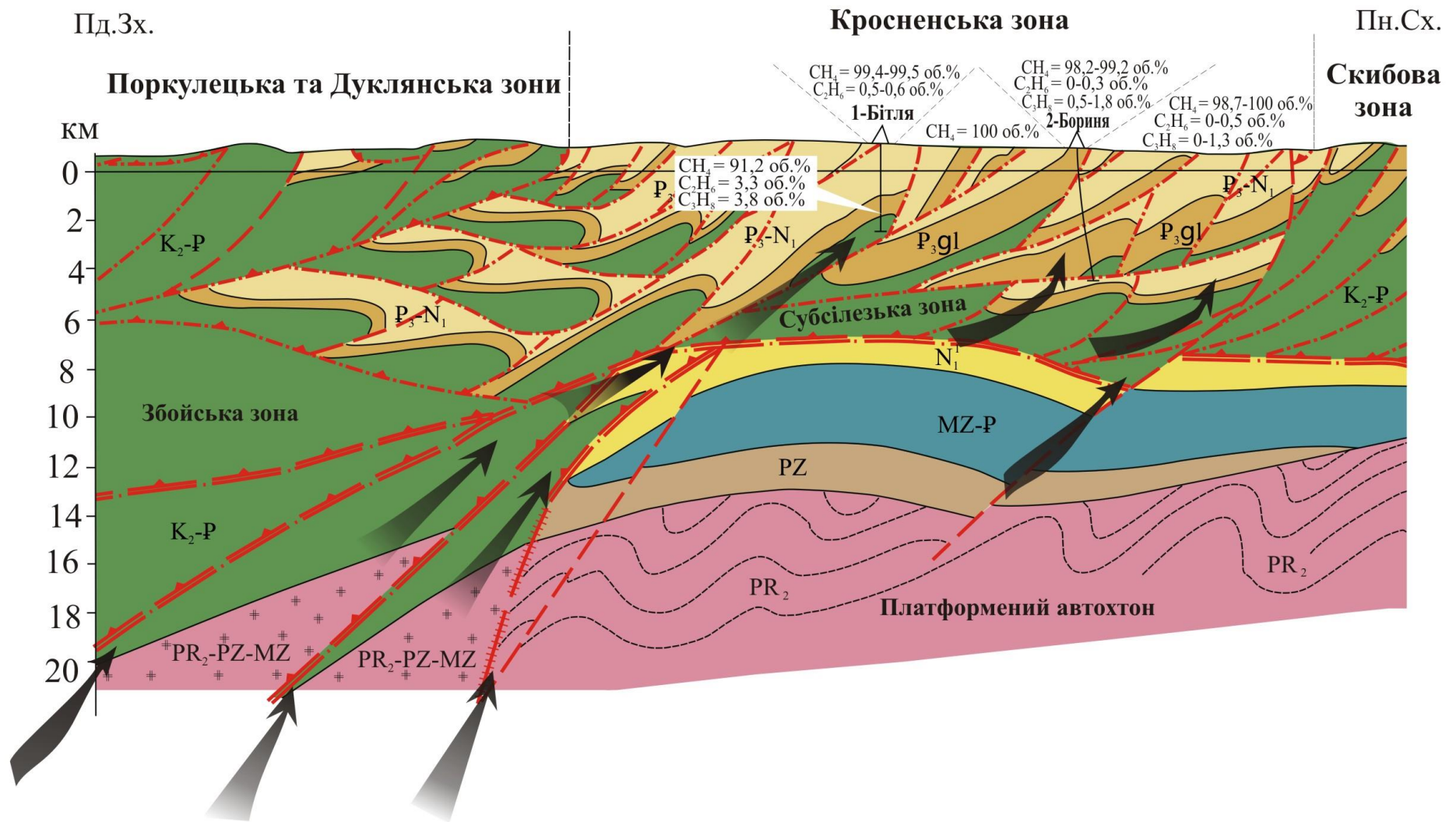


Рис. 7. 8. Схема міграційних процесів за участі вуглеводневих флюїдів у межах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат (регіональний геологічний розріз через Карпати по лінії В. Добронь–Буськ наведено за даними УкрДГРІ, 1994)

Виходячи з отриманих фактів, нами припускається успадкований (від глибоких горизонтів геологічного розрізу до поверхні) характер мігрувальних відновних флюїдів у Кросненській зоні, що визначався охолодженням флюїдних систем при міграції в тріщинно-поровому просторі порід (за відсутності інтрузій), періодичною зміною кислотно-лужності розчинів і окисненням залежно від вмісту у породах елементів змінної валентності.

Разом з тим геологічна структура території загалом була сформована під впливом надрегіональних геодинамічних процесів. Складчасті деформації, насувні, зсувні, мозаїчні структурно-тектонічні елементи в даному регіоні формувалися неодноразово в періоди тектономагматичних активізацій. До однієї з них, очевидно останньої, можна віднести ще мало вивчений процес ороклінезу, який забезпечує деформацію в плані орогену. Відомо, що розвиток орокліна відбувається принаймні у дві стадії: перша – формування прямого лінійного орогену, умовно друга – наступний його вигин, яскравим прикладом якого є Карпатська дуга [115].

Літосферні плити відокремлені зонами інтенсивних міжплитних деформацій: дивергентними і конвергентними. Конвергентні міжплитні зони відрізняються від літосферних порушень інтенсивнішими деформаціями, що включають плавні вигини в плані. При нерівномірному характері розподілу деформацій орогени і острівні дуги можуть розпадатися на окремі домени [148]. Різні методи вивчення міжплитних деформацій горизонтального згину підтверджують їхню вторинність, зумовлену формуванням первинного, ще не вигнутого орогену. Причини вигнутості орогенів можуть бути різні.

При вільному розвитку острівна дуга не обмежена континентом, що наближується; навпаки, при виникненні задугового басейну частина континентальної кори може обламуватися і ставати стрічковим орогеном.

У разі обмеженого розвитку, острівна дуга стикається з континентом, утворюючи ороген. Так формується, до прикладу, Альпійсько-Карпатський ороклін з внутрішнім кутом варієської околиці Європи. Подібний сценарій забезпечує різниця в жорсткості/пластичності між орогеном, що відносно легко

деформується, і обмежувальними його блоками континентальної, кратонної літосфери, що володіє підвищеною товщиною і, отже, жорсткістю. Взаємодія мікроконтинентів приводить до формування зсувних систем і зсувів, що забезпечують, поряд з інтенсивним проявом (поновленням) систем тріщинуватості в осадовому чохла, приплив матеріалу у внутрішню частину континенту або його відтік, екструзію, від зовнішньої [115].

У праці [170] наведені дані, отримані на основі опрацювання глибинного сейсмічного профілю PANCAKE, що перетинає Карпатський ороген від Панонського басейну до Східно-Європейської давньої платформи. Насамперед, відзначають різке занурення межі Мохоровичича від Закарпатської депресії до Трансєвропейської шовної зони, що обмежує на північному сході область Зовнішніх Карпат на глибині від -25 до -45 км з подальшим вирівнюванням межі під Східно-Європейською платформою. Цілком можливо, що занурення межі Мохоровичича в північно-східному напрямку було пов'язано з спрямованим підкоровим розтіканням магми (прояви якої у вигляді пліоцену вулканізму відзначають у Закарпатській депресії), тобто з процесом андерплейтінга. Односпрямований тиск магматичних систем, що застигали, і міг привести до спостережуваного орокліну.

На геолого-геофізичному розрізі також зазначають нахил осадово-порідних комплексів Закарпатської депресії в сторону Карпатського орокліну. Також зазначимо, що і в мантії фіксуються пакети відбивання сейсмічних хвиль на глибині від 20 до 75 км нижче від поверхні Мохоровичича, які є слідами давніх субдукційних процесів, що беруть участь у початкових стадіях формування Карпат.

Тектонічні напруги, викликані ороклінезом, призводили до відновлення тектонічної активності осадово-порідних комплексів такої як насувоутворення, зсувні деформації, розкриття тріщин тощо. Подібні процеси завжди призводять до активізації флюїдних систем чохла різного генезису і глибинності з перерозподілом надалі складових фаз за розрізом з утворенням вторинної прожилково-вкрапленої мінералізації та відокремленням газової складової.

Комплексні матеріали з вивчення реліктів відновлених флюїдів і супутніх міграційним процесам мінеральних проявів як по Кросненській зоні (див. рис. 22–23), так і по інших структурно-фаціальних одиницях Карпатської нафтогазоносною провінції у межах України, свідчать про можливу локалізацію покладів газу вторинного, накладеного характеру в щільних, низькопористих породах дослідженої території, а ефективна ємність колекторів тут забезпечується тріщинуватістю порід. Власне при розвитку в менілітових відкладах горизонтальної тріщинуватості, яка визначається інтенсивністю тектонічного процесу, продуктивність товщі може істотно зростати і набувати практичного значення, хоча визначатиметься не стільки сингенетичними вуглеводневими газами, скільки успадкованими з більш глибинних джерел. Це може свідчити про зв'язок глибинних процесів з проходженням процесів синтезу, міграції та локалізації вуглеводнів [96].

Високі температури гомогенізації включень у кальциті можуть відображати, як рівень глибинності первинних флюїдів, так і можливість існування таких температур у верхніх верствах осадового чохла. Відомо, що при утворенні насувів і зсувів в межах зміщувальних площин виникають високі температури, які можуть успадковуватися розчинами, що насичують розломи.

Досвід робіт практично в усіх нафтогазоносних провінціях колишнього СРСР показав, що відсутність в породах слідів первинних відновлених флюїдів, законсервованих або у мінералізованих прожилках, або у мікротріщинах, ставить дану ділянку в розряд низько- чи безперспективних ([144; 109; 95; 97; 28; 29; 91; 113] та ін.).

Отже, як свідчать отримані нами в дисертації матеріали, насиченість порід перспективно нафтогазоносних розрізів Кросненської зони Складчастих Карпат, та, насамперед, її північно-західної частини, вторинною прожилковою мінералізацією із законсервованими у мінералах флюїдними включеннями, збагаченими відновними компонентами, складає пряму ознаку перспектив району на вуглеводневу сировину.

7. 3. Висновки

За отриманими у дисертації і літературними матеріалами схарактеризовано особливості прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів власне усієї Кросненської зони Українських Карпат та P - T -параметри її мінералоутворювальних флюїдів. Прожилково-вкраплена мінералізація утворює паралельні і субпаралельні системи тріщин в осадових породах. Товщина жил і прожилків коливається від 0,05 до 20–30 мм. Вони складені кальцитом, кварцом з домішками інших мінералів.

Кальцит зустрічається у вигляді: кристалічних індивідів різного габітусу і представлений двома (трьома) генераціями. В центрі карбонатних жил часто розвинені кристали кварцу типу “мармароських діамантів”. Кристали кальциту третьої генерації нарастають на кристалах кварцу.

Встановлені термобаричні характеристики і склад флюїдів процесу прожилково-вкрапленого мінералогенезу склали основу для підтвердження за термобарогеохімічними показниками обґрунтованості поділу прожилково-вкрапленої мінералізації цієї структурно-фаціальної одиниці на:

а) *кальцит-ангідрит-кварцові прожилки, пов'язані з нафтогазоносними верствами.* Зокрема, витриманий інтервал температури гомогенізації газопо-рідких включень у кальциті прожилків у св. 1-Бітля складає 215–218 °C, у складі летких компонентів (об. %) домінує метан (91,2) з домішкою етану (3,3) і пропану (3,8). Щодо св. 1-Гринявська, то включення у кальциті і кварці прожилків містять 99,0–100,0 об. % CH_4 , а вмісні теригенні породи – 95,4–100,0;

б) *прожилки мономінерального кальцитового складу.* Виявлені дві стадії декрепітації включень у кальциті (120–160 і 220–280 °C) свідчать про два інтервали припливу флюїдів. У складі летких компонентів домінує метан (96,1–99,3 об. %) і наявні його гомологи: C_2H_6 , C_3H_8 і C_4H_{10} (від 1,1 до 3,9 об. %);

в) *карбонатно-кварцові жили і прожилки з кристалами кварцу типу “мармароських діамантів”.* Кварц “мармароського типу” містить первинні і вторинні включення. На основі фазових змін вуглеводневої речовини усе

природне розмаїття включень вуглеводнів гомогенного захоплення, крайні члени якого метан і рідкі вуглеводні, чітко поділене на істотно метанові (рідкі, газові та критичної густини), нафто-метанові (рідкі, газові, критичної густини), метано-нафтові (рідкі або критичної густини), істотно нафтові рідкі.

Отримані нами найновіші дані про склад летких компонентів флюїдних включень у кристалах “мармароських діамантів” з запахом нафти в жилах в пісковиках і аргілітах груборитмічного піщаного флішу нижньокросненської підсвіти Кросненської зони в районі будівництва нової гілки Бескидського залізничного тунелю вказують на присутність лише вуглеводневих газів: метану за різкої переваги (87,6–98,3 об. %) та його перших гомологів до етану-пропану (до 2,9 об. %) чи бутану зі слідами більш важких вуглеводнів, вірогідно, метанового ряду (вірогідно до C_9) (до 12,4 об. %) та високу вагову концентрацію вуглеводнів (до $392,236 \cdot 10^{-6}$ г/г проби).

Це дало змогу з метою порівняння схарактеризувати флюїди періоду формування прожилкової мінералізації на ще одній ділянці поширення “мармароських діамантів” у відкладах флішової формації і доповнити численні літературні матеріали про флюїдний режим прожилково-вкрапленого мінералогенезу у межах Кросненської зони. Найближчими до наших результатів за вмістом основного газу – метану (81,3–100,0 об. %) і домішкових вуглеводнів C_nH_{2n+2} (етан, пропан, бутан (0,0–11,2 об. %)) виявилися зразки з розташованого поряд з Бескидським перевалом району сіл Воловець–Нижні Ворота і Ставне, водночас наші дані чітко відрізняються від флюїдних включень і в кварці жильних утворень в районі с. Сойми, в яких ідентифікували як рідкий CO_2 , так і метано-діоксидвуглецево-водне середовище, і в “мармароських діамантах” району с. Кобилецька Поляна, в яких наявні рідкі вуглеводневі фази, що відповідають нафті, збагаченій компонентами, які легко киплять

На прикладі вивчення розрізів свердловин, пробурених в українській частині Кросненської зони Складчастих Карпат природа накладених вторинних флюїдів у низькопористих колекторах (насамперед у менілітових відкладах) і перебіг флюїдодинамічних процесів визначається тим, що флюїди різного

генезису в новоутворених чи поновлених системах тріщин залишають сліди міграції у вигляді законсервованих включень, перекристалізації вмісних товщ з формуванням новоутвореної прожилково-вкрапленої мінералізації і можуть брати участь в утворенні і локалізації вуглеводневих скупчень.

Вказаний факт чітко фіксується агрегатним станом і температурами гомогенізації та складом летких компонентів включень, ізотопним складом Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах флішової формації північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат. Це склало основу для створення типових схем міграційних процесів за участі вуглеводневих флюїдів.

Комплексні матеріали з вивчення реліктів відновлених флюїдів і супутніх міграційним процесам мінеральних проявів як по Кросненській зоні, так і по інших структурно-фаціальних одиницях Карпатської нафтогазоносної провінції у межах України, свідчать про можливу локалізацію покладів газу вторинного, накладеного характеру в щільних, низькопористих породах досліджених теренів, а ефективна ємність колекторів тут забезпечується тріщинуватістю порід.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній праці вирішено актуальне наукове завдання з відтворення флюїдного режиму процесів мінералогенезу періоду формування прожилково-вкрапленої мінералізації у перспективно нафтогазоносних флішових відкладах північно-західної частини Кросненської структурно-фаціальній одиниці – складової частини нафтогазоносної області Складчастих Карпат Карпатської нафтогазоносної провінції.

До найвагоміших результатів дисертації належать:

1. Виявлено значне поширення прожилків і вкраплень у відкладах Бітлянського (Волосянківська структура, Переддуклянська, Яворівська, Нижньо-та Верхньотур'янська і Боринська луски) і Турківського (Яблунівська, Ропавська, Лімницька, Шум'яч-Завадівська і Гронзівська луски) субпокровів, вивчено особливості розподілу прожилків і вкраплень за латераллю в осадовій товщі, з'ясовано їхнє співвідношення із вмісними верствами, товщину і виповненість мінеральною речовиною. Жили і прожилки переважно субпаралельні, інколи різноорієнтовані, часто виклинюються. Їхня потужність коливається від мікроскопічних до 55 мм і більше, кут падіння – 60–80 °.

2. Встановлено, що типоморфним мінералом прожилків і вкраплень є кальцит, найвагоміші типоморфні ознаки якого визначаються особливостями хімічного складу і вмістом елементів-домішок, температурами гомогенізації та компонентним і фазовим складом флюїдних включень, ізотопним складом Карбону, Оксигену і Стронцію.

Кальцит утворює зернисті щільні агрегати, друзи, добре огранені кристали. Розмір зерен варіює від дрібнозернистого (0,1 мм) до крупнокристалічного (4–6 мм). Кристали ромбоєдричного, призматичного і скаленоєдричного габітусу з добре вираженими гранями ромбоєдра $\{10\bar{1}0\}$ і $\{01\bar{1}2\}$. Спайність досконала по ромбоєдру. Колір кальциту здебільшого молочно-білий, забарвлений домішками в різні світлі кольори (сірий, жовтий), трапляються прозорі індивіди. Виявлено

кальцит двох генерацій: 1-ої генерації – більш крупнозернистий, напівпрозорий з жовтуватим відтінком, 2-ої генерації – непрозорий, молочно-білого кольору.

3. Вперше детально вивчено флюїдні включення у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації. У кальциті 1-ої генерації включення розташовані в площинах залікованих тріщин, переважно за спайністю. За фазовим складом – це однофазові рідкі і двофазові – газово-рідкі. Домінують плоскі включення неправильної форми, присутні також видовжені і прямокутні. Окремі вакуолі мають ступінчастий розвиток стінок, характерний для карбонатів. Розміри коливаються від 0,01 до 0,001 мм. У всіх зразках фіксуються явища розшнурування включень. Найвищі температури гомогенізації газово-рідких включень складають інтервал 170–225 °С, проміжні – 135–150 °С, найнижчі – 80–105 °С. На підставі цього вперше для досліджених теренів показано, що температури прожилково-вкрапленого мінералогенезу в області 200 °С наближалися до істинних внаслідок гетерогенного стану флюїдного середовища, що в період можливого формування покладів нафти і газу сприяло збереженості вуглеводнів у всьому стратиграфічному горизонті перспективно продуктивних горизонтів.

4. Вперше встановлено склад летких компонентів флюїдних включень у кальциті прожилків і вкраплень, який визначається наявністю лише вуглеводневих компонентів, відповідно, співвідношенням метану та його перших гомологів (етан, пропан, бутан). Значний вміст насичених вуглеводнів (метану, етану, пропану, бутану), високі відносна газонасиченість та сумарна вагова концентрація вуглеводнів у включеннях як реліктах висхідних відновних флюїдів порівняно з фоновими значеннями – свідчення спільного надходження у складі глибинного високотемпературного флюїду в зони розвитку т. зв. ущільнених колекторів.

5. Підтверджено, що основним джерелом Ca^+ для утворення кальциту прожилків і вкраплень у теригенних відкладах є глибинний високотемпературний флюїд, в якому CaO , CO_2 і H_2O у вигляді “вапняного молока” переносяться разом з домішковими вуглеводнями. Наявність у цій суміші CO_2 , CH_4 та інших

вуглеводнів і пари H_2O – сполук з низьким коефіцієнтами внутрішнього тертя дає змогу такому полікомпонентному флюїду мігрувати на значні відстані, зокрема, у формі $Ca(OH)_2 \cdot CH_4$, та при спаді температури герметично заліковувати розмаїті за геометрією та розмірами макро- і мікротріщини кальцитом, який захоплював, головню, метан (інші вуглеводні) у свої дефекти–включення у вигляді реліктів флюїдного середовища прожилково-вкрапленого мінералогенезу.

6. Вперше визначено ізотопний склад Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації, який вказує на глибинне корове джерело флюїдів. Саме приплив цих глибинних вуглеводневмісних флюїдів у зони розвитку т. з. ущільнених колекторів сприяв можливому формуванню у них за сприятливих геодинамічних умов покладів вуглеводнів.

У підсумку відтворено флюїдний режим процесів постседиментогенного мінералогенезу при формуванні накладеної прожилково-вкрапленої мінералізації і запропоновано схему міграції глибинних мінералоутворювальних флюїдів у відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат. Вивчення реліктів флюїдів, їхнього складу і *P-T*-умов консервації, мінерального складу прожилків та їхніх геохімічних особливостей надає важливу генетичну інформацію, як про джерело флюїдів, так і про складні процеси перенесення речовини у зонах розломів і тріщин. Виходячи з істотно кальцитового складу прожилково-вкрапленої мінералізації в теригенних перспективно нафтогазоносних комплексах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат, показано її значення у відтворенні процесів перенесення речовини мігрувальними флюїдами і заліковування міграційних тріщин у відкладах олігоцену, в яких тут виявлені ущільнені породи–колектори як можливе вмістилище вуглеводнів.

На підставі даних відтворення міграційних процесів, що виявляються в прожилково-вкрапленій мінералізації і включеннях флюїдів у складових її мінералах, можна дійти висновків про перспективність породних комплексів досліджуваної території на вуглеводневу сировину, що стверджено відкриттям Гринявського газоконденсатного і Лютнянського газового родовищ у регіоні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Атлас родовищ нафти і газу України. В 6-ти томах / За загальною редакцією М. М. Іванюти, В. О. Федішина, Б. І. Денегі та ін. – Львів : Центр Європи, 1998. – 2354 с.
2. Афанасьєва И. М. Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат / И. М. Афанасьєва. – Киев : Наук. думка, 1983. – 183 с.
3. Афанасьєва И. М. Петрогеохимические особенности флишевой формации южного склона Советских Карпат // И. М. Афанасьєва. – Киев: Наук. думка, 1979. – 244 с.
4. Архипова Л. Д. К минералогии Кобылецкой Поляны в Закарпатье / Л. Д. Архипова // Минерал. сб. Львов. геол. о-ва. – 1951. – № 5. – С. 243–252.
5. Братусь М. Д. Включения углеводородов в “мармарошских диамантах” Карпат, как показатели миграции нефтяных флюидов / М. Д. Братусь, Й. М. Сворень, В. В. Даныш // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования: Тез. докл. респ. совещ. – Львов, 1975. – С. 60–62.
6. 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.
7. 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.
8. Братусь М. Д. Умови мінералоутворення та ізотопна природа компонентів флюїдів у жилах серед осадових порід Складчастих Карпат / М. Д. Братусь, С. Б. Ломов // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1996. – № 1–2 (94–95). – С. 85–95.
9. Браунлоу А. Х. Геохимия / А. Х. Браунлоу. – М. : Недра, 1984. – 463 с.
10. Вивчення геологічної будови і перспектив нафтогазоносності зони зчленування Дуклянського, Чорногорського і Кросненського покривів за 1991–

1994 рр.: звіт про НДР / [В. С. Шлапінський, В. В. Глушко, В. В. Кузовенко і ін.] // ДІГФ України, КЕГП ДГП “Західукргеологія”, Львів. держ. ун-т ім. І. Франка. – Львів, 1995. – 98 с.

11. Возняк Д. К. Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення / Д. К. Возняк. – Київ : Наук. думка, 2007. – 280 с.

12. Возняк Д. К. Типоморфные особенности “мармарошских диамантов” / Д. К. Возняк, В. Н. Квасница, Ю. А. Галабурда // Типоморфизм кварца Украины. – Киев : Наук. думка, 1974. – С. 79–82.

13. Возняк Д. К. Новый генетический тип кварца – скелетные кристаллы с включениями углеводородов / 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.

14. Габинет М. П. Постседиментационные образования флиша Украинских Карпат / М. П. Габинет. – Киев : Наук. думка, 1985. – 148 с.

15. Галабурда Ю. А. Включения нефти и углеводородов в гидротермальном кварце угленосной толщи Донбасса / Ю. А. Галабурда, В. Н. Квасница // Минерал. журн. – 1987. – Т. 9. – № 2. – С. 77–79.

16. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода / Э. М. Галимов – М. : Недра, 1968. – 226 с.

17. Гарасимчук В. Ю. Водорозчинені та вільні гази південно-східної частини Зовнішньої зони Передкарпатського прогину / В. Ю. Гарасимчук // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2003. – № 1. – С. 50–61.

18. Геолого-структурні особливості та речовинний склад порід Кросненської зони в районі нового Бескидського тунелю / В. Гулій, Я. Куземко, В. Степанов [та ін.] // Фундаментальне значення і прикладна роль геологічної освіти і науки : Матер. Міжнар. наук. конф., присвяченої 70-річчю геол. ф-ту Львів. нац. ун-ту ім. Ів. Франка (Львів, 7–9 жовтня 2015 р.). – Львів: ЛНУ ім. Ів. Франка, 2015. – С. 69–71.

19. Геофлюїдодинамічні і геохімічні аспекти формування і перспектив нафтогазоносності Карпатського регіону / Б. Й. Маєвський, О. Ю. Лукін, Р. М. Окрепкий [та ін.] // Нафтова і газова промисловість. – 1993. – № 2. – С. 6–8.

20. Гигашвили Г. М. Условия миграции и эволюция углеводородных флюидов (по жидким включениям углеводородов в гидротермальных минералах Горного Крыма) / Г. М. Гигашвили, О. С. Ступка, А. М. Плотников // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по данным изучения флюидных включений в минералах). – Киев : Наук. думка, 1978. – С. 121–127.

21. Гнилко О. М. Про зсувну зону в західній частині Українських Карпат / О. М. Гнилко // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2011. – № 3–4 (156–157). – С. 68–79.

22. Гнилко О. Про геологічну будову Сможівської структури Кросненського покриву Українських Карпат / О. Гнилко, С. Гнилко // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2010. – № 3–4 (152–153). – С. 44–57.

23. Гнилко О. Про північно-східну границю Кросненської тектонічної зони в Українських Карпатах / О. Гнилко // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2010. – № 2 (151). – С. 44–57.

24. Гнилко О. М. Стратиграфія та умови седиментації еоценового флішу Кросненського (Сілезького) покриву Українських Карпатах / О. М. Гнилко, С. Р. Гнилко // Геологічний журнал. – 2011. – № 2. – С. 12–23.

25. Головченко Д. М. Мінеральний склад та поширення карбонатних утворень Кросненської світи Українських Карпат / Д. М. Головченко, Т. О. Кшановська // Мінерал. зб. – 2004. – № 54, вип. 2. – С. 230–234.

26. Головченко Д. М. Мінеральний склад та поширення карбонатних утворень у породах Кросненської світи Українських Карпат / Д. М. Головченко, Т. О. Кшановська // Мінералогія: історія, теорія і практика: Тези доп. міжнар. наук. конф., присвяченої 140-річчю кафедри мінералогії Львів. нац. ун-ту ім. Ів. Франка (Львів–Шацьк, 3–6 вересня 2004 р.). – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Ів. Франка, 2004. – С. 14–15.

27. Головченко Д. М. Типоморфні особливості кальциту з жильних утворень олігоценового флішу Кросненської зони Українських Карпат / Д. М. Головченко // Тези доп. VIII наук. конф. мол. вчених та спеціалістів Ін-ту геології і геохімії горючих копалин НАН України та НАК “Нафтогаз України” (Львів, 7–9 жовт. 2003 р.). – Львів : Ліга-Прес, 2003. – С. 47–50.

28. Готтих Р. П. Битумогенез и некоторые аспекты эволюции флюидов / Р. П. Готтих, Б. И. Писоцкий // Генезис углеводородных флюидов и месторождений. – М. : ГЕОС, 2006. – С. 23–37.

29. Готтих Р. П. Геохимические признаки гео- и флюидодинамических обстановок нефтегазонакопления / Р. П. Готтих, Б. И. Писоцкий // Дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений (к 100-летию со дня рождения академика П. Н. Кропоткина). – М. : ГЕОС, 2011. – С. 115–142.

30. Григорьев Д. П. К вопросу о различении первичных и вторичных жидких включений в минералах / Д. П. Григорьев // Минерал. сб. Львов. геол. об-ва. – 1948. – № 2. – С. 75–81.

31. Джейрам Р. Мас-спектрометрия / Р. Джейрам. – М. : Мир, 1969. – 252 с.

32. Довідник з нафтогазової справи / За загальною редакцією докторів техн. наук В. С. Бойка, Р. М. Кондрата, Р. С. Яремійчука. – Львів, 1998. – 620 с.

33. Дудок И. В. Минералого-геохимические особенности жильных образований флишевых отложений Украинских Карпат (в связи с нефтегазоносностью) / Игорь Васильевич Дудок // Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. – Львов, 1991. – 19 с.

34. Дудок И. В. Углеводородный 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.

35. 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.

36. 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.
37. 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.
38. Ермаков Н. П. Термобарогеохимия / Н. П. Ермаков, Ю. А. Долгов. – М. : Недра, 1979. – 271с.
39. Закон України “Про затвердження Загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року” // Відомості Верховної Ради України (ВВР), 2011, N 44, ст.457 (із змінами, внесеними згідно із Законом N 4731-VI (4731-17) від 17.05.2012, ВВР, 2013, N 15, ст.98). – Режим доступу : <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/3268-17>.
40. Занкович Г. Кальцит прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах північно-західної частини Кросненської зони (Українські Карпати) / Г. Занкович, І. Наумко // Фундаментальне значення і прикладна роль геологічної освіти і науки : Матер. Міжнар. наук. конф., присвяченої 70-річчю геол. ф-ту Львів. нац. ун-ту ім. Ів. Франка (Львів, 7–9 жовтня 2015 р.). – Львів: ЛНУ ім. Ів. Франка, 2015. – С. 78–80.
41. Занкович Г. Кальцит прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах північно-західної частини Кросненської зони (Українські Карпати) / Г. Занкович, І. Наумко // Мінерал. зб. – 2015. – № 65. – Вип. 2. – С. 126–140.
42. Занкович Г. Про прожилково-вкраплену мінералізацію у теригенних відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат / Г. Занкович // Тези доп. IX Наук. конф. молодих вчених і спеціалістів Ін-ту геології і геохімії горючих копалин НАН України (Львів, 10–11 жовтня 2013 р.). – Львів: ІГГГК НАН України, 2013. – С. 23–24.
43. Зацixa Б. В. Кристаллогенезис и типоморфные особенности минералов ртутного и флюоритового оруденений Украины / Б. В. Зацixa. – Киев: Наук. Думка, 1989. – 192 с.

44. Зацixa Б. В. Роль природных газов при переносе и концентрации рудных элементов и их поисковое значение (на примере гидротермального рудообразования и абиогенного синтеза углеводородов / Б. В. Зацixa, Й. М. Сворень // Минерал. сб. Львов. ун-та. – 1984. – № 38. – Вып. 2. – С. 37–45.

45. Заяць Х. Б. Глибинна будова надр Західного регіону України на основі сейсмічних досліджень і напрямки пошукових робіт на нафту та газ / Х. Б. Заяць. – Львів: ЛВ УкрДГРІ, 2013. – 136 с.

46. Изучение геолого-геофизических материалов по Скибовой и Кросненской зонам Складчатых Карпат с целью выявления перспективных на нефть и газ объектов за период 1988–1990 гг.: отчет о НИР / [В. В. Кузовенко, В. В. Глушко, Л. П. Мышкин и др.] // Темат. партия ПГО “Запукргеология”; Львов. гос. ун-т им. Ив. Франко. – Инв. № 3114. – Львов, 1991. – 286 с.

47. Икорский С. В. О сорбции CO_2 при извлечении газов из горных пород и минералов в вакуумной мельнице / С. В. Икорский, Е. А. Евецкая // Геохимия. – 1975. – № 11. – С. 1712–1719.

48. Использование гидрохимических ореолов и жидких включений в минералах для оценки нефтегазопроводности глубинных разломов / В. А. Калюжный, В. М. Щепак, Г. М. Гигашвили [и др.] // Закономерности образования и размещения промышленных месторождений нефти и газа. – Киев : Наук. думка, 1975. – С. 269–272.

49. История геологического развития Украинских Карпат / [О. С. Вялов, С. П. Гавура, В. В. Даныш и др.] – Киев : Наук. думка, 1981. – 180 с.

50. Ізотопний аналіз стронцію ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) у зразках нафт Передкарпатської нафтогазоносної області (попередні дослідження – перспективи) / І. Березовський, П. Мартюк, В. Трішин, О. Пальчикова // Геологія і геохімія горючих копалин: Проблеми геології і геохімії горючих копалин: тези доп. Міжнар. наук. конф., присвяченої 60-річчю Ін-ту геології і геохімії горючих копалин НАН України (Львів, 28–30 вересня 2011 р.). – 2011. – № 1–2 (154–155). – С. 16–17.

51. Ізотопний склад карбону і кисню кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат / І. М. Наумко, О. М. Пономаренко, Г. О. Занкович, В. С. Мороз, Л. І. Проскурко // Геохронологія та рудоносність докембрію та фанерозою (до 110 річниці від дня народження ак. АН УРСР Семененка Миколи Пантелеймоновича) : зб. тезів доп. наук. конф. з міжнар. участю (Київ, 17–18 лист. 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 33–34.

52. Ізотопний склад карбону і кисню кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат / І. М. Наумко, О. М. Пономаренко, Г. О. Занкович, В. С. Мороз, Л. І. Проскурко // Доп. НАН України. – 2015. – № 4. – С. 88–94.

53. Калюжний В. А. Методи вивчення багатофазових включень у мінералах / В. А. Калюжный. – Київ : Вид-во АН УРСР, 1960. – 184 с.

54. Калюжний В. А. Перспективи прогнозування корисних копалин за типоморфними 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.

55. Калюжний В. А. Флюїдні включення і середовище кристалізації кварцу (“мармароського діаманту”) з району Воловець–Нижні Ворота (Закарпаття) / В. А. Калюжный, С. Б. Ломов // Мінерал. зб. – 1991. – № 45 – Вип. 2. – С. 76–81.

56. Калюжный В. А. Генетическая информативность включений глубинных флюидов в минералах (протогетерогенные и расшнурованные включения) / В. А. Калюжный // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по данным изучения флюидных включений в минералах). – Киев : Наук. думка, 1978. – С. 35–50.

57. Калюжный В. А. Исследование минералообразующих сред по включениям в минералах / В. А. Калюжный // Мат-лы комиссии минералогии и геохимии. – Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1961. – № 1. – С. 159–179.

58. Калюжный В. А. Основы рационального применения методов анализа газовых компонентов флюидных включений (проблема определения водорода) / В. А. Калюжный, И. М. Сворень // Минерал. сб. Львов. ун-та. – 1979. – № 33. – Вып. 1. – С. 35–41.

59. Калюжный В. А. Основы учения о минералообразующих флюидах / В. А. Калюжный. – Киев : Наук. думка, 1982. – 240 с.

60. Калюжный В. А. Перенаполнение жидких включений в минералах и его генетическое значение / В. А. Калюжный // Минерал. сб. Львов. ун-та. – 1971. – № 25. – Вып. 2. – С. 124–131.

61. Калюжный В. А. Современное состояние проблемы “Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по включениям в минералах)” / В. А. Калюжный // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по данным изучения флюидных включений в минералах). – Киев : Наук. думка, 1978. – С. 3–16.

62. Калюжный В. А. Состав газа флюидных включений и вопросы обнаружения водорода в них (по данным масс-спектрометрического анализа) / В. А. Калюжный, И. М. Сворень, Э. Л. Платонова // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 219. – № 4. – С. 973–976.

63. Калюжный В. А. Флюидные включения и среда кристаллизации кварца из Кобилецкой Поляны в Закарпатье (аспекты эволюции) / В. А. Калюжный, С. Б. Ломов // Минерал. сб. Львов. ун-та – 1990. – № 44 – Вып. 2. – С. 73–80.

64. Карпатська нафтогазоносна провінція / [В. В. Колодій, Г. Ю. Бойко, Л. Т. Бойчевська та ін.] // Редкол.: В. В. Колодій (відпов. ред.) та ін. НАН України. Ін-т геології і геохімії горючих копалин. НАК “Нафтогаз України”. ДП “Науково-дослідний ін-т нафтогазової промисловості”. – Львів–Київ : ТОВ “Український видавничий центр”, 2004. – 390 с.

65. К исследованию природы новых редких органических минералов / И. В. Гринберг, А. Ф. Коржинский, Я. В. Маслякевич, Н. А. Швед // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 158. – № 1. – С. 119–122.

66. Клия М. О. Захват растущим кристаллом эмульсии при кристаллизации из растворов / М. О. Клия, И. Г. Соколова // Кристаллография. – 1958. – Т. 3. – Вып. 2. – С. 219–224.

67. Колтун Ю. В. Об условиях формирования олигоценых отложений Карпат по данным изотопного состава углерода карбонатных минералов и органического вещества / Ю. В. Колтун, Г. П. Мамчур // Минерал. сб. Львов. ун-та. – 1988. – № 42, вып. 1. – С. 54–61.

68. Колтун Ю. В. Палеоокеанографічні умови нагромадження органічної речовини в осадах карпатського флішового басейна / Ю. В. Колтун, Л. В. Курилюк, Ю. М. Сеньковський // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1996. – № 1–2 (94–95). – С. 9–15.

69. Копистянський Р. С. Значення тріщинуватості порід у формуванні нафтових родовищ Радянських Карпат / Р. С. Копистянський. – Київ : Вид-во АН УРСР, 1959. – 76 с.

70. Краюшкін В. О. Акумуляція нафти та газу в Битківському родовищі / В. О. Краюшкін. – Київ : Вид-во АН УРСР, 1961. – 92 с.

71. Крупський Ю. З. Геодинамічні умови формування і нафтогазоносність Карпатського та Волино-Подільського регіонів України / Ю. З. Крупський. – Київ : УкрДГРІ, 2001. – 144 с.

72. Кульчецька Г. О. Леткі компоненти мінералів як індикатори умов мінералоутворення / Г. О. Кульчецька // Автореф. дис. ... д-ра геол. наук. – Київ, 2009. – __ с.

73. Кульчицька Г. О. Закономірності зміни вмісту та розподілу летких компонентів у мінералах / Г. О. Кульчицька, Д. К. Возняк, С. С. Остапенко // Мінерал. журн. – 2009. – Т. 31. – № 2. – С. 48–57.

74. Ладыженский Н. Р. К вопросу о времени формирования нефтяных месторождений Карпат / Н. Р. Ладыженский // Геол. сб. Львов. геол. об-ва. – 1961. – № 7/8. – С. 79–88.

75. Лазаренко Е. К. Опыт генетической классификации минералов / Е. К. Лазаренко. – Киев : Наук. думка, 1979. – 316 с.

76. Лазарук Я. Г. Перспективи виявлення нетрадиційних скупчень газу в низькопористих колекторах Українських Складчастих Карпат / Я. Г. Лазарук, О. Ю. Полутранко // Геологія і геохімія горючих копалин. 1999. – № 2. – С. 61–66.

77. Леммлейн Г. Г. Исследования образования жидких включений в кристаллах / Г. Г. Леммлейн // Вопросы геохимии и минералогии. – М. : Изд-во АН СССР, 1956. – С. 139–141.

78. Леммлейн Г. Г. Классификация жидких включений в минералах / Г. Г. Леммлейн // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1959. – Ч. 88, вып. 2. – С. 137–143.

79. Маевский Б. И. Использование минералотермобарических исследований для обоснования перспектив нефтегазоносности глубокопогруженных горизонтов (на примере Предкарпатского прогиба) / Б. И. Маевский // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1990. – № 8. – С. 3–8.

80. Матковский О. И. О так называемых “мармарошских диамантах” / О. И. Матковский // Материалы Комиссии минералогии и геохимии. – Львов, 1961. – № 1. – С. 149–158.

81. 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.

82. Мельников Ф. П. Роль углеводородов в эндогенном рудообразовании / Ф. П. Мельников // Термобарогеохимия геологических процессов: Тез. докл. к VIII совещанию по термобарогеохимии. – М., 1992. – С. 227.

83. Минералогия Закарпаття / [Е. К. Лазаренко, Э. А. Лазаренко, Э. К. Барышников, О. А. Малыгина] – Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1963. – 320 с.

84. Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди / [О. І. Матковський, П. М. Білоніжка, Г. Ю. Бойко та ін.] // Редкол. : О. І. Матковський (гол. ред.) та ін. – Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. – 344 с.

85. Мінерали Українських Карпат. Силікати / [О. Матковський, В. Квасниця, І. Наумко та ін.] // Редкол.: О. Матковський (гол. ред.) та ін. – Львів : ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. – 520 с.
86. Мінерали Українських Карпат. Процеси мінералоутворення / [О. Матковський, П. Білоніжка, Д. Возняк та ін.] // Редкол.: О. Матковський (гол. ред.) та ін. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2014. – 584 с.
87. Миронова О. Ф. Источники метана и других углеводородов при анализе газово-жидких включений / О. Ф. Миронова, В. Б. Наумов // Теория и практика термобарогеохимии. – М. : Наука, 1978. – С. 241–243.
88. Миронова О. Ф. Состояние методов анализа валового состава газовой фазы включений / О. Ф. Миронова // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. – М. : Недра, 1982. – С. 58–64.
89. Миронова О. Ф. Источники ошибок при деструктивном газовом анализе флюидных включений и пути их преодоления / О. Ф. Миронова, А. Н. Салазкин // Геохимия. – 1993. – № 5. – С. 697–708.
90. Намиот А. Ю. Влагосодержание метана при высоких температурах / А. Ю. Намиот, В. Г. Скрипка, Р. Г. Султанов // Газовая промышленность. – 1971. – № 4. – С. 6–58.
91. Наумко И. М. Миграционные процессы в геологических разрезах нефтегазоносных провинций и их отражение в породных комплексах Кросненской зоны Украинских Карпат / И. М. Наумко, Б. И. Писоцкий, Г. О. Занкович // Нетрадиционные ресурсы углеводородов : Распространение, генезис, прогнозы, перспективы освоения : Матер.–труды Всеросс. конф. с междунар. участием (Москва, 12–14 ноября 2013 г.). – М. : ГЕОС, 2013. – С. 180–183.
92. 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 : Матер. VI Междунар. конф. (Москва, 8–12 апреля 2003 г.). – М., 2003. – Т. 1. – С. 249.

93. Наумко І. М. Ізотопний склад вуглецю й кисню кальциту прожилків та вміщуючих порід у межах Лопушнянського нафтового родовища (Українські Карпати) // І. М. Наумко, В. М. Загнітко, Ю. А. Белецька // Доп. НАН України. – 2011. – № 2. – С. 100–115.

94. Наумко І. М. Питання флюїдного режиму і дегазації Землі у наукових поглядах М. П. Семененка / І. М. Наумко, В. А. Калюжний // Минерал. журн. – 1996. – Т. 18, № 2. – С. 39–45.

95. Наумко І. М. Підсумки та перспективи досліджень термобарометрії і геохімії палеофлюїдів літосфери (за включеннями у мінералах) / І. М. Наумко, В. А. Калюжний // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2001. – № 2. – С. 162–175.

96. Наумко І. М. Флюїди глибинних горизонтів літосфери: зв'язок з родовищами нафти і газу у земній корі (за даними вивчення включень у мінералах глибинного походження) / І. М. Наумко, С. М. Бекеша, Й. М. Сворень // Доповіді Національної академії наук України. 2008. – № 8. – С. 117–120.

97. Наумко І. М. Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів) / Ігор Михайлович Наумко // Автореф. дис. ... д-ра геол. наук. – Львів, 2006. – 52 с.

98. Наумко І. Вуглеводні флюїдних включень у мінералах нафтогазоносних породних комплексів Кросненської зони Українських Карпат (стан і пріоритети досліджень) / І. Наумко, Г. Занкович // Мінералогія : сьогодення і майбуття : Матер. восьмих наук. читань ім. ак. Євгена Лазаренка (присвячено 150-річчю заснування кафедри мінералогії у Львів. ун-ті) (Львів–Чинадієве, 11–14 вересня 2014 р.). – Львів, 2014. – С. 117–120.

99. Наумко І. Вуглеводні флюїдних включень у мінералах нафтогазоносних породних комплексів Кросненської зони Українських Карпат (стан і пріоритети досліджень) / І. Наумко, Г. Занкович // Мінерал. зб. – 2014. – № 64. – Вип. 1. – С. 134–154.

100. 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.

101. Наумко І. Про комплексування мінералофлюїдологічних і геохімічних методів пошуків вуглеводнів / І. Наумко І., Й. Сворень, В. Степанюк // Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат: Тези доп. Міжнар. наук. конф. до 100-річчя від дня народження чл.-кор. НАН України Миколи Романовича Ладиженського та 55-річчя Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України (Львів, 26–28 вересня 2006 р.). – Львів: ТЗОВ “ПРОМАН”–“Прес-Експрес-Львів”, 2006. – С. 161–164.

102. Нетрадиційні джерела вуглеводнів України. Книга II. Західний нафтогазоносний регіон / [Ю. З. Крупський, І. М. Куровець, Ю. М. Сеньковський та ін.] // Редкол.: О. Ю. Зейкан та ін. – Київ: Ніка-Центр, 2014. – 400 с.

103. Образование нефти и других углеводородов при взаимодействии гидротермальных растворов с битуминозными и углеродистыми породами / В. С. Балицкий, С. В. Пентелей, Л. В. Балицкая [и др.] // ДАН. – 2008. – Т. 422. – № 3. – С. 351–353.

104. 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.] // XV Всеросс. конф. по термобарогеохимии : тезисы докл.–матер. (Москва, 18–20 сентября 2012 г.). – М.: ИГЕМ РАН, 2012. – С. 146–147.

105. Павлишин В. І. Основи кристалохімії мінералів: Навч. Посібник / В. І. Павлишин. – Київ : ВЦ “Київський університет”, 1998. – 320 с.

106. Пентелей С. В. Визуализация in situ поведения и фазовых состояний водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких температурах и давлениях: Автореф. дисс. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.05 / ИЭМ РАН. – М., 2011. – 26 с.

107. Післяседиментаційні перетворення крейдово-палеогенових відкладів Флішових Карпат / К. Деревська, І. Бубняк, А. Субботін [та ін.] // Мінерал. зб. – 2009. – № 59. – Вип. 1. – С. 95–104.
108. 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.
109. Перспективи термобарометрії і геохімії газів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах нафтогазоносних областей і металогенічних провінцій / Й. М. Сворень, М. М. Давиденко, В. Г. Гаєвський [та ін.] // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1994. – № 3–4 (88–89). – С. 54–63.
110. Петровский В. А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах / В. А. Петровский. – Ленинград : Наука, 1983. – 144 с.
111. Пиперов Н. Б. Краткий обзор современных методов анализа газовой-жидких включений в минералах / Н. Б. Пиперов // 27-й Международный Геологический конгресс (Москва, 4–14 августа 1984 г.). – М.: Наука, 1984. – Минералогия. Секция С. 10. – Доклады. Т. 1. – С. 76–85.
112. Поведение нефти и других углеводородов при взаимодействии с гидротермальными растворами / В. С. Балицкий, С. В. Пентелей, Л. В. Балицкая [и др.] // ДАН. – 2009. – Т. 426. – № 3. – С. 373–376.
113. Природа вторичных газов в низкопористых коллекторах Кросненской зоны Украинских Карпат / И. М. Наумко, Б. И. Писоцкий, Г. О. Занкович, Р. П. Готтих // Геология нефти и газа. – 2014. – № 6. – С. 68–74.
114. 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.
115. Пучков В. Н. Закономерности формирования ороклинов (и ссылки в статье) / В. Н. Пучков // Тектоника складчатых поясов Евразии : сходство, различие, характерные черты новейшего горообразования, региональные обобщения : Матер. XLVI Тектонического совещ. – М. : ГЕОС, 2014. – Т. 2.

116. Рипун М. Б. Изотопный состав углерода прожилков и пород мезокайнозоя Карпатской и Крымской нефтегазоносных провинций / М. Б. Рипун, Т. П. Сиван, О. А. Ярыныч // Тез. докл. XI Всесоюз. симпоз. по геохимии изотопов. – М., 1986. – С. 301–302.
117. 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.
118. 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. – Київ : Наук. думка, 1971. – Вип. 23. – С. 71–78.
119. Сверхглубокая скважина в Карпатах / [Е. М. Бандурович, В. С. Буров, Д. Д. Глагола и др.]. – Ужгород : Карпаты, 1977. – 72 с.
120. Сворень Й. М. Питання теорії генезису природних вуглеводнів та шляхи пошуку їх покладів / Й. М. Сворень // Тектогенез і нафтогазоносність надр України. – Львів, 1992. – С. 143–145.
121. Сворень Й. М. Нова теорія синтезу і генезису природних вуглеводнів: абіогенно-біогенний дуалізм / Й. М. Сворень, І. М. Наумко // Доп. НАН України. – 2006. – № 2. – С. 111–116.
122. Сворень Й. М. Надра Землі – природний фізико-хімічний реактор / Й. М. Сворень, І. М. Наумко // Доповіді НАН України. – 2009. – № 9. – С. 138–143.
123. 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 : Матер. VI Междунар. конф. (Москва, 8–12 апреля 2003 г.). – М., 2003. – Т. 1. – С. 257.
124. 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.

125. Сворень Й. М. Нова технологія визначення генезису вуглеводневих газів / Й. М. Сворень, І. М. Наумко // Нафта і газ України. Зб. наук. праць: Мат-ли. 6-ої Міжнар. наук.-практ. конф. “Нафта і газ України – 2000” (Івано-Франківськ, 31 жовтня–3 листопада 2000 р.): У 3-х т. – Івано-Франківськ : Факел, 2000. – Т. 1. – С. 108.

126. Сворень Й. М. Нова технологія визначення перспективи нафтогазоносності локальної площі / Й. М. Сворень, І. М. Наумко, М. М. Давиденко // Нафта і газ України. Зб. наук. праць: Мат-ли 5-ої Міжнар. конф. “Нафта–Газ України-98” (Полтава, 15–17 вересня 1998 р.): У 2-х т. – Полтава : УНГА, 1998. – Т. 1. – С. 111–112.

127. Сворень И. М. Примеси газов в кристаллах минералов и других твердых телах (их способы извлечения, состав, формы нахождения и влияние на свойства веществ) / Иосиф Михайлович Сворень // Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Львов, 1984. – 20 с.

128. Смит Ф. Г. Физическая геохимия / Ф. Г. Смит. – М. : Недра, 1968. – 474 с.

129. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов / В. С. Соболев. – Львов : Изд-во Львов. ун-та. – 1949. – 332 с.

130. Ступка О. С. Насувні і піднасувні структури – новий перспективний об’єкт пошуків крупних покладів нафти і газу в межах південно-західної окраїни Східноєвропейської платформи / О. С. Ступка // Проблеми нафтогазового комплексу України. – Львів : УНГА, 2002. – С. 30–40.

131. Султанов Р. Г. Фазовые равновесия в системе, состоящей из высококипящего углеводорода и воды, при температурах до 365 °С / Р. Г. Султанов, В. Г. Скрипка, А. Ю. Намиот // Нефтяное хозяйство. – 1972. – № 2. – С. 57–59.

132. Степанова Г. С. Фазовые превращения углеводородных смесей газоконденсатных месторождений / Г. С. Степанова. – М. : Недра, 1974. – 222 с.

133. Современное состояние проблемы изучения и освоения нетрадиционных источников газового сырья / [В. П. Якуцени, Е. С. Барком,

Н. А. Лагунова и др.] // В. П. Якуцени (отв. ред.). Геология. Методы поисков, разведки и оценки месторождений нефти и газа: обзор. – М. : ВИЭМС МГП “Геоинформмарк”, 1991. – 75 с.

134. Тектоническая карта Украинских Карпат, масштаб 1 : 200 000 / ред. В. В. Глушко, С. С. Круглов. – Киев: Мингео УССР, 1986.

135. Тектонічна карта України: пояснювальна записка / [С. С. Круглов, Ю. О. Арсірій, В. Я. Великанов та ін.] – Київ : УкрДГРІ, 2007. – Ч. 1. – 96 с.

136. Теоретические основы нефтегазовой гидрогеологии / [А. А. Карцев, Ю. П. Гаттенбергер, Л. М. Зорькин и др.] // Под ред. А. А. Карцева. – М. : Недра, 1992. – 208 с.

137. Термобаричні умови залягання покладів нафти і газу Українських Карпат / Ю. Г. Філяс, М. М. Багнюк, В. С. Іванишин, Л. І. Федішин // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1999. – № 2. – С. 36–41.

138. Углеводороды флюидных включений в минералах формаций областей альпийского тектогенеза Украины / И. М. Наумко, И. Н. Зинчук, Й. М. Сворень, Л. Р. Редько, Б. Э. Сахно, Л. П. Дручок, Л. Ф. Телепко, Ю. А. Белецкая, Р. А. Бондар, З. Г. Матвишин, Н. Г. Сава, Н. В. Нестерович, Г. О. Занкович, В. М. Степанюк // XV Всеросс. конф. по термобарогеохимии : тезисы докл.–матер. (Москва, 18–20 сентября 2012 г.). – М.: ИГЕМ РАН, 2012. – С. 150–151.

139. Участь вуглеводневих сполук у постседиментогенних перетвореннях осадових товщ за розрізом параметричної свердловини 1-Гринява (Складчасті Карпати) / І. Зінчук, І. Наумко, Б. Сахно, Ю. Крупський // Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат: Тези доп. 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 (Львів, 26–28 вересня 2006 р.). – Львів: ПРОМАН–Прес-Експрес-Львів, 2006. – С. 85–87.

140. Учення про мінералотвірні флюїди: пріоритетні завдання розвитку на сучасному етапі / І. Наумко, В. Калюжний, М. Братусь [та ін.] // Мінерал. зб. – 2000. – № 50. – Вип. 2. – С. 22–30.

141. Фазовые состояния водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких температурах и давлениях (по экспериментальным данным) / В. С. Балицкий, Ж. Пиронон, С. В. Пентелей [и др.] // ДАН. – 2011. – Т. 437. – №. 2. – С. 224–227.

142. Флюїди постседиментогенних процесів в осадових та осадово-вулканогенних верствах південно-західної окраїни Східноєвропейської платформи і прилеглих геоструктур (за включеннями у мінералах) / І. Наумко, В. Калюжний, Й. Сворень [та ін.] // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2007. – № 4. – С. 63–94.

143. Флюидные включения в кальците прожилково-вкрапленной минерализации в терригенных отложениях северо-западной части Кросненской зоны Украинских Карпат / Г. О. Занкович, И. М. Наумко, Л. Ф. Телепко, Б. Э. Сахно // Матер. XVI Всеросс. конф. по термобарогеохимии (Иркутск, 10–14 сентября 2014 г.). – Иркутск : Институт географии им. В. Б. Сочавы СО РАН, 2014. – С. 30–31.

144. Флюїдний режим мінералоутворення в літосфері (в зв'язку з прогнозуванням корисних копалин) / [М. Д. Братусь, М. М. Давиденко, І. М. Зінчук та ін.]. – Київ : Наук. думка, 1994. – 192 с.

145. Флюїдний режим формування жильних утворень у різновікових відкладах української частини Складчастих Карпат / О. Д. Матвієнко, І. М. Наумко, А. М. Бубняк [та ін.] / Вісник Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2004. – Вип. 18. – С. 239–246.

146. Фор Г. Изотопы стронция в геологии / Г. Фор, Дж. Пауэлл. – М. : Мир, 1974. – 216 с.

147. Хаин В. Е. Тектоника континентов и океанов (год 2000). – М. : Научный мир, 2001.

148. Хаин В. Е. Геотектоника с основами геодинамики / В. Е. Хаин, М. Г. Ломизе. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1995. – 243 с.

149. Цекоев В. П. Исследование углеводородных газов и водорода в эпигенетическом кальците Карпат / В. П. Цекоев // Роль минералогии в поисках и

разведке нефтяных и газовых месторождений : Матер. респ. симп. – Киев : Наук. думка, 1976. – Ч. 1 – С. 78–82.

150. Чекалюк Э. Б. Водно-нефтяные растворы / Э. Б. Чекалюк, Ю. И. Филяс. – Киев : Наук. думка, 1977. – 128 с.

151. Черепнин Н. В. Вакуумные свойства материалов для электронных приборов / Н. В. Черепнин. – М. : Советское радио, 1966. – 350 с.

152. Шлапінський В. Є. Геологічна будова Скибового, Кросненського і Дуклянсько-Чорногорського покривів Українських Карпат та перспективи їх нафтогазоносності / Володимир Євгенович Шлапінський // Автореф. дис. ... канд. геол. наук. – Львів, 2015. – 24 с.

153. Экспериментальное изучение взаимодействия минералообразующих гидротермальных растворов и нефти и их совместной миграции / В. С. Балицкий, Ю. В. Прокофьев, Л. В. Балицкая [и др.] // Петрология. – 2007. – Т. 15. – № 3. – С. 227–240.

154. Экспериментальное изучение взаимодействия нефти с гидротермальными растворами различного состава / В. С. Балицкий, Г. Ф. Бондаренко, Ю. В. Прокофьев [и др.] // Органическая минералогия: Матер. II Российск. совещ. по органической минералогии. – Петрозаводск : ИГ КарНЦ РАН, 2005. – С. 145–146.

155. Bottinga Y. Calculated of Fractionation Factors for Carbon and Oxygen Isotopic Exchange in the System Calcite–Carbon Dioxide–Water / Y. Bottinga // The Journal of Physical Chemistry. – 1968. – Vol. 72. – N 3. – P. 800–808.

156. Connolly J. F. Solubility of hydrocarbons in water near the critical solution temperatures / J. F. Connolly // J. Chem. A. Eng. Data. – 1966. – Vol. 11. – N 1. – P. 13–30.

157. Deep geothermal regime of the Carpathian oil- and gas-bearing province / V. G. Osadchiy, O. A. Prykhodko, I. I. Grytsyk, T. U. Markitan // Evaporates and carbonate-evaporite transitions : Abstracts of International Symposium. – Lviv, 1999. – P. 50–51 (Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego. – Warszawa, 1999. – Vol. 387).

158. 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.

159. Fluid regime in mineral formation in lithosphere (in relation to prognosis in prospecting for economic deposits) / M. D. Bratus', M. M. Davidenko, I. M. Zinchuk [et al.] // Fluid Inclusion Research : Proc. of COFFI. – USA, 1994. – Vol. 27. – P. 173–174.

160. Friedman G. M. Carbonate deformation mechanisms in world's deepest wells (~9 km) / G. M. Friedman, S. A. Reeckmann and B. Borak // Tectonophysics. – 1981. – Vol. 74. – N 3/4. – T15–T19.

161. Goldschmidt V. Atlas der Krystallformen. Text, “Calaverit-Cyanochorit”. Band II / V. Goldschmidt. – Carl Winters Universitätsbuchhandlung Heidelberg, 1913. – 200 p.

162. Kalyuzhnyi V. A. The peculiarities of the evolution of hydrothermal fluids $H_2O+CH_4+CnH_m$ 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 (Warsaw–Kracow, June 13–18, 1993). – Warszawa, 1993. – P. 109–110 (Archiwum mineralogiczne. A journal of geochemistry, mineralogy and petrology. – 1993. – T. XLIX, z. 1).

163. Kolodiy V. V. Thermo-pressure conditions in petroliferous provinces of Ukraine / V. V. Kolodiy, L. V Kuryliuk, V. G. Osadchiy // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1999. – № 1 (106). – С. 35–43.

164. Mullis J. Einschlüsse 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.

165. Mullis J. The system methane-water as a geologic thermometer and barometer from the external part of the Central Alps/ J. Mullis // Bull. Mineral. – 1979. – Vol. 102. – P. 526–536.

166. Naumko I. 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) / I. Naumko, V. Zagnitko, Yu. Belets'ka // Mineral. Magazine : Goldschmidt Conference Abstracts 2011 (Prague, Czech Republic, August 14–19, 2011). – 2011. – Vol. 75. – N 3. – P. 1526.

167. 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.

168. Polutranko A. The Prospects for an Unconventional Accumulations Exploration in the Tight Rock of Bilche-Volytsya Unit Carpathian Foredeep. Ukraine / A. Polutranko, M. Zazulyak, Y. Lazaruk // AAPG, Bulletin. – 1997 – V. 81. – N 8. – P. 1394.

169. Roedder E. Fluid inclusions / E. Roedder // Reviews in Mineralogy. – Virginia: Mineralogical Society of America, 1984. – Vol. 12. – 644 p. (переклад рос.: Рёддер Э. Флюидные включения в минералах: В 2-х т. / Э. Рёддер – М.: Недра, 1987. – Т. 1. – 560 с. – Т. 2. – 632 с.).

170. Seismic velocity model of the crust and upper mantle along profile PANCAKE across the Carpathians between the Pannonian Basin and the East European Craton / V. Starostenko, T. Janik, K. Kolomiyets [et al.] // Tectonophysics. – 2013.

171. 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, I. V. Dudok // Eur. J. Mineral. – 1995. – N 7. – P. 1071–1087.

172. Zankovych H. On the veinlet-impregnated mineralization in terrigenous strata of the Krosno zone (Ukrainian Carpathians) / H. Zankovych // 5th International Students Geological Conference : Abstracts series (Budapest, April 24–27 2014). – Budapest : University of Szeged, 2014. – P. 137.