

УДК 549.742.111:551.263.036:553.98(477.8)

КАЛЬЦИТ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ У ВІДКЛАДАХ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ (УКРАЇНСЬКІ КАРПАТИ)

Г. Занкович, І. Наумко

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

Наведено результати вперше виконаних комплексних мінералого-геохімічних досліджень кальциту у складі прожилково-вкрапленої мінералізації нафтогазоперспективних порід Бітлянського й Турківського субпокровів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат. Визначено вірогідне переважне надходження Ca^{2+} в мінералоутворювальну систему у формі $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_4$ головню у складі глибинного високотемпературного флюїду разом з метаном та іншими вуглеводнями, які, будучи захоплені дефектами кристалів кальциту у вигляді флюїдних включень, фіксують перебіг міграційних процесів за участю вуглеводневих сполук, що визначає нафтогазоперспективність відкладів північно-західної частини Кросненської зони.

Ключові слова: кальцит, жили, прожилки, вкраплення, флюїдні включення, осадові породи, нафтогазоносність, олігоцен, Кросненська зона, Українські Карпати.

Кальцит, сформований на післяседиментогенному етапі мінералогенезу нафтогазоносних порід, є найпоширенішим мінералом жил, прожилків і вкраплень у відкладах усіх структурно-фаціальних одиниць Українських Карпат [8, 13], тому він перебуває у центрі уваги дослідників від часу, коли отримано перші в цьому аспекті результати [9, 24]. Його наявність фіксує сліди міграції флюїдів різного генезису, які, фільтруючись по системах тріщин, з одного боку, зазнають капсулювання включеннями в новоутвореній прожилково-вкрапленій мінералізації, з іншого, – беруть участь у формуванні вуглеводневих скупчень. Отже, кальцит належить до одного з найважливіших показників процесів флюїдоперенесення речовини й механізмів заліковування мігрувальних тріщин [16].

Як індикатор нафтогазоперспективності, кальцит прожилково-вкрапленої мінералізації Кросненської зони Українських Карпат досліджено недостатньо, а в її північно-західній частині, у межах Бітлянського й Турківського субпокровів, на відміну від інших структурно-фаціальних одиниць [8, 13], його не вивчали взагалі. Це і визначає необхідність виконаних нами досліджень.

Перш ніж розглядати й обговорювати основні характеристики кальциту, отримані з застосуванням геолого-структурних, онтогенічних, загальномінералогічних, оптичних, рентгенівських, хімічних, спектральних, термобарогеохімічних-мінералофлюїдологічних, мас-спектрометричних хімічних та ізотопних методів, стисло схарактеризуємо геологічну будову району досліджень, поширення прожилково-вкрапленої мінералізації, її основні параметри та парагенезиси мінералів.

Геологічна будова північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат. Кросненська зона є не лише важливим структурним елементом Складчастих Карпат України, а й перспективною областю Карпатської нафтогазоносною провінції, яку недостатньо вивчено як щодо газоносності, так і в геологічному плані загалом. Досі тут, крім Гринявського газоконденсатного родовища, інших промислових скупчень вуглеводнів не виявлено [10]. Водночас у багатьох свердловинах спостерігали інтенсивні прояви горючого газу, подекуди з конденсатом (свердловини 1, 2, 3-Бориня, 1, 18-Бітля та низка інших) [19].

Кросненську зону поділяють на дві підзони – Турківську і Бітлянську (Сойменсько-Свидовецьку) [2, 8], підзони – на серію лусок, розділених між собою поздовжніми розривними порушеннями типу насувів. Лінії чола Кросненського покриву властива зміна орієнтації: до околиць с. Розлуч вона має субширотне простягання, звідти до Міжгір'я змінює його на субмеридіональне, а далі – знову на субширотне.

Жильно-прожилкові утворення та парагенезиси мінералів. Жильна, прожилкова і прожилково-вкраплена мінералізація значно поширена в теригенних відкладах крейдово-палеогенового віку північно-західної частини Кросненської зони як наслідок заліковування тріщин, утворених у процесі формування насувно-піднасувних структур під впливом дрейфу Панонської плити в напрямі Східноєвропейської платформи [6, 12]. Жили і прожилки субпаралельні, інколи різноорієнтовані, часто виклинюють. Їхня товщина коливається від мікроскопічної до 55 мм і більше. Кут падіння жильних утворень становить 60–80°. Структура утворень мікрозерниста, прихованокристалічна.

Як свідчать літературні дані, прожилково-вкраплені утворення Кросненської зони представлені кварцом, кальцитом, кальцит-кварцом, часто з твердими чорними бітумами [21]. Жили і прожилки, вповнені кальцитом, зазвичай, простежуються в аргілітових товщах флішових ритмів, у товщах пісковиків трапляються менше, інколи їх там узагалі нема [1, 3, 4].

Загалом же мінеральні прожилки Карпат складені кварцом, кальцитом і органічними сполуками [23] з домішками бариту, доломіту, піриту, галіту, гіпсу, халцедону [27], хлориту, часто містять у різній кількості глинистий матеріал, уламки зерен кварцу, слюди [3, 4].

Онтогенічними, мінералогічними та рентгенівськими дослідженнями виявлено [15], що в теригенних верствах (природні відслонення) Бітлянського (Волосянківська олісто-строма, Переддуклянська, Яворівська, Нижньо- і Верхньотурівська, Боринська луски) і Турківського (Яблунівська, Ропавська, Лімницька, Шум'яч-Завадівська, Гронзівська луски) субпокривів жили і прожилки складені головню кальцитом зі слідами кварцу.

Характеристика кальциту. У жильно-прожилкових утвореннях кальцит формує плямисті гніздоподібні скупчення, лінзочки та різноорієнтовані жили (до 55 мм) і прожилки, потужність яких коливається від мікроскопічних до 2–3 см, а в роздувах і більше. Представлений він кристалічно-зернистими різновидами, головню, дрібнозернистими (0,1 мм) та крупнокристалічними (> 0,1 мм). Переважають крупнокристалічні різновиди (рис. 1). Великі зерна кальциту сягають 4–6 мм. Нерідко простежуються полісинтетично здвійниковані зерна (рис. 2) і щільні агрегати (рис. 3), друзи (рис. 4), інколи – добре огранені кристали, наприклад, у прожилках Боринської луски (рис. 5).

Виявлено кальцит двох генерацій: першої – більш крупнозернистий, напівпрозорий, з жовтуватим відтінком, другої – непрозорий, молочно-білого кольору.

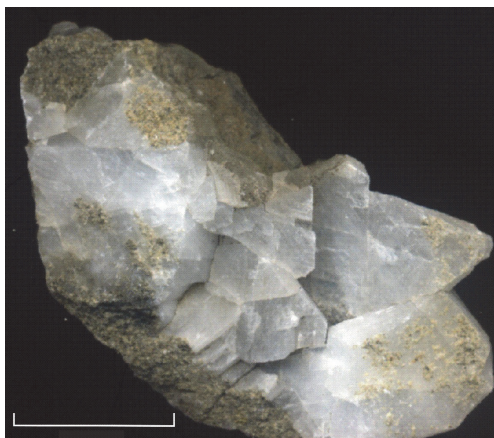


Рис. 1. Крупнокристалічний кальцит,
Шум'яч-Завадівська луска.
Тут і нижче мітка мірила – 1 см.



Рис. 2. Полісинтетичні двійники кальциту,
Лімницька луска.



Рис. 3. Щільні агрегати кальциту, Яворівська луска.



Рис. 4. Друзи кальциту, Гронівська луска.

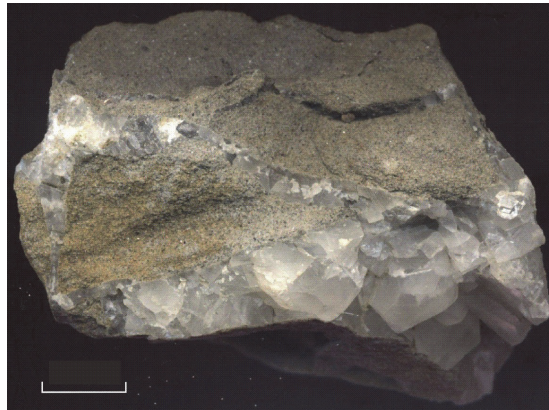


Рис. 5. Кристали кальциту, Боринська луска.

На кристалах кальциту ми визначили типові прості форми, які цілком відповідають зображеним у [28]: ромбодр $\{10\bar{1}2\}$ і призму $\{10\bar{1}0\}$ (рис. 6). Тому загалом ці добре індивідуалізовані кристали набувають ромбодрічного і призматичного габітусу, що власне й зумовлене переважним розвитком граней ромбоедра $\{10\bar{1}1\}$ (спайного) і призми $\{10\bar{1}0\}$. На гранях часто простежується штрихування росту і спайності. Спайність досконала за ромбоедром. За даними Б. Заціхи [5], на ділянках Внутрішньої зони Передкарпатського прогину та Скибової зони Складчастих Карпат еволюція зміни габітусних форм кальциту залежить, зазвичай, від глибини сучасного розміщення 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 $\{10\bar{1}2\}$, у якому є і скаленоедричний габітус кристалів. Отже, наші матеріали логічно вкладаються в картину, зображену на рис. 7.

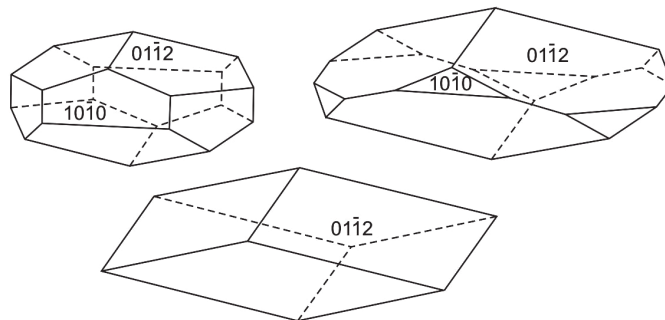


Рис. 6. Габітусні форми кристалів кальциту [28].

Широким є спектр забарвлення кальциту: від безбарвних прозорих індивідів до молочно-білих непрозорих кристалів, забарвлених у різні світлі кольори (сірий, жовтий), природа яких пов'язана з ізоморфними домішками і включеннями сторонніх речовин. Жили, виповнені крупно-дрібнозернистим, напівпрозорим, непрозорим кальцитом першої генерації з жовтуватим відтінком, перериваються поздовжніми й поперечними прожилками, містять вкраплення непрозорого молочно-білого кальциту другої генерації (Ропавська й Яблунівська луски, Волосняківська олістострома) (рис. 8, 9).

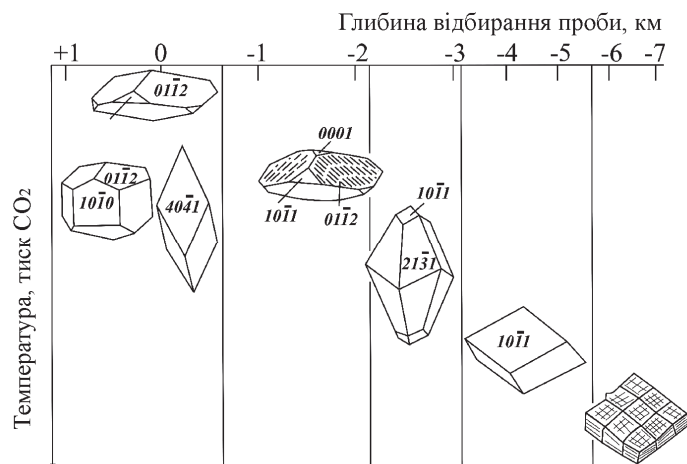


Рис. 7. Зміна габітусу кристалів кальциту із тріщинних ділянок Внутрішньої зони Передкарпатського прогину та Скибової зони Складчастих Карпат, за [5].

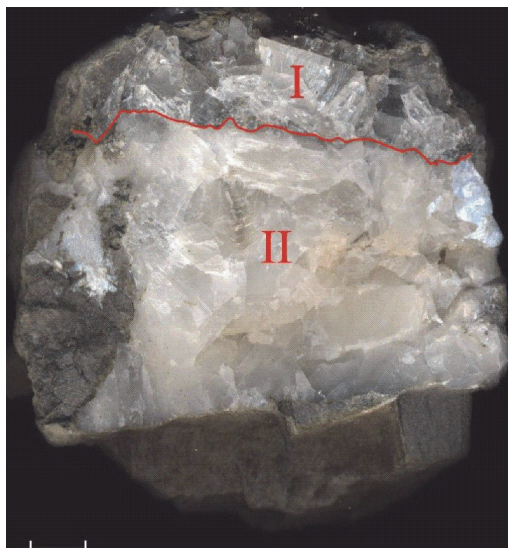


Рис. 8. Дві генерації кальциту в пісковнику, Яблунівська луска. Кальцит-I перерваний поздовжнім прожилком кальциту-II.

Показники заломлення кальциту такі: $n_m = 1,658-1,668$; $n_p = 1,458-1,490$, густина – від 2,673 до 2,757 г/см³ [13].

За даними рентгенівського аналізу [15], кальцит різних генерацій має незначну різницю інтенсивностей* як певний показник флюїдонасиченості мігрувальних кальци-тоутворювальних флюїдів (рис. 10).

* Дифрактометр ДРОН-05, аналітик Я. Яремчук, ІГГК НАН України, м. Львів.

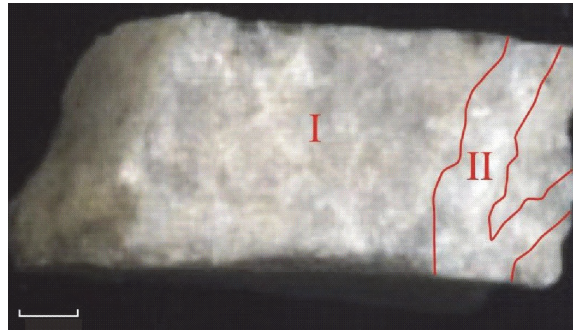


Рис. 9. Дві генерації кальциту в аргіліті, Ропавська луска. Кальцит-I перерваний поперечними прожилками кальциту-II.

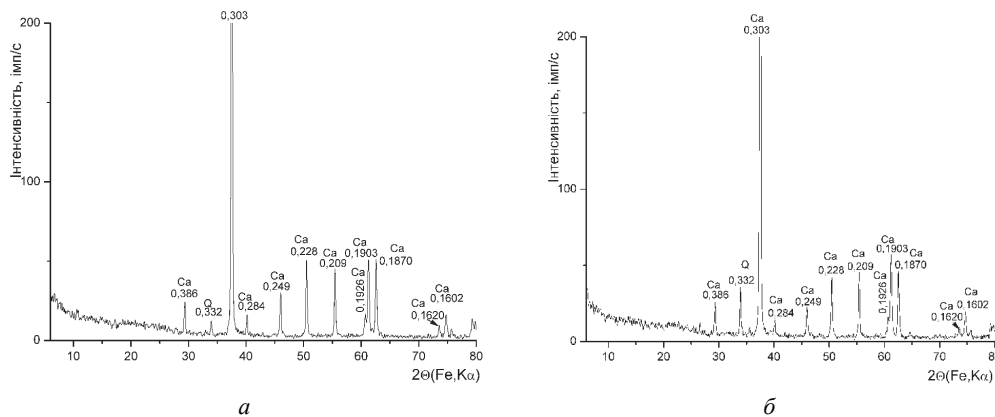


Рис. 10. Дифрактограми кальциту з Ропавської луски, проба 4/15р-г: а – першої генерації; б – другої генерації; Са – кальцит, Q – кварц (сліди).

Хімічний склад кальциту, визначений за допомогою біхроматного, фотометричного та інших методів, близький до теоретичного (табл. 1, рис. 11).

Мінерал має підвищений вміст магнезитової складової – до 1,6 % (Ропавська луска) і малий вміст родохрозитової складової – від 0,07 (Ропавська і Лімницька луски) до 0,91 % (Гронзівська луска) (рис. 12). Інколи містить домішки кварцу до 1,61 % (Ропавська луска), що підтверджено рентгенівським аналізом.

У Бітлянській підзоні, порівняно з Турківською, серед оксидів переважають SiO_2 , Na_2O і K_2O , у Турківській – FeO , Fe_2O_3 , MgO , MnO , Al_2O_3 та ін. (рис. 13).

У кальциті першої генерації переважають P_2O_5 та $\text{S}_{\text{заг}}$, а у кальциті другої – Na_2O .

Спектральний аналіз кальциту підтвердив хімічний склад кальциту (табл. 2), у якому підвищений вміст родохрозитової складової – до 0,55 мас. %. Він містить домішки Sr (до 0,27 мас. %), Ba (до 0,01 мас. %), у меншій кількості – Cr, Zr і Ti (до 0,004 мас. %).

Ізотопний склад вуглецю й кисню кальциту доволі однорідний: $\delta^{13}\text{C}$ становить від $-2,53$ до $-0,29$ ‰, стандарт PDB; $\delta^{18}\text{O}$ – від 22,57 до 26,52 ‰, стандарт SMOW; він не корелює з просторовим розташуванням прожилків у межах відслонень чи каменоломні, місцем відбирання проби, складом і віком вмісної породи [15].

Таблиця 1

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

Компоненти	Проби							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	0,34	0,36	0,23	0,93	0,89	1,61	1,43	0,32
NiO ₂	0,03	0,05	0,10	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02
Al ₂ O ₃	0,10	0,05	0,10	0,10	0,10	0,15	0,10	0,50
Fe ₂ O ₃	0,34	0,89	1,26	0,36	0,38	0,19	0,31	0,77
FeO	0,16	0,36	0,24	0,19	0,18	0,31	0,19	0,23
MnO	0,07	0,91	0,24	0,07	0,16	0,20	0,06	0,11
MgO	1,01	0,52	1,01	1,60	1,60	0,50	0,50	1,01
CaO	54,56	54,62	53,66	53,28	53,43	53,54	53,91	54,48
Na ₂ O	0,123	0,002	0,057	0,160	0,053	0,048	0,168	0,026
K ₂ O	0,037	0,002	0,019	0,008	0,008	0,007	0,027	0,029
P ₂ O ₅	0,013	0,012	0,015	0,040	0,010	0,020	0,010	0,015
S _{заг}	0,11	0,22	0,23	0,06	0,07	0,14	Н. в.	0,32
H ₂ O	0,21	Н. в.	0,17	0,12	0,04	1,02	0,19	0,09
CO ₂	43,21	42,33	42,97	42,65	42,70	42,44	43,02	42,46
Сума	100,313	100,326	100,301	99,598	99,631	100,185	99,935	100,380

Компоненти	Проби								
	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	0,32	2,31	0,51	1,41	0,61	0,66	0,74	0,48	0,66
NiO ₂	0,01	0,05	0,02	0,01	0,04	0,03	0,02	0,04	0,03
Al ₂ O ₃	0,075	0,10	0,01	0,10	0,12	0,25	0,05	Н. в.	0,02
Fe ₂ O ₃	1,01	0,23	0,58	0,07	0,19	0,86	0,16	1,01	0,53
FeO	0,23	0,08	0,12	0,24	0,31	0,34	0,34	0,49	0,17
MnO	0,12	0,08	0,10	0,07	0,12	0,21	0,16	0,53	0,26
MgO	1,00	0,50	0,91	0,40	1,30	1,01	1,50	0,90	1,00
CaO	54,44	53,86	54,74	54,08	54,62	54,54	54,44	54,69	54,49
Na ₂ O	0,180	0,050	0,156	0,050	0,180	0,073	0,240	0,097	0,217
K ₂ O	0,001	0,013	0,065	0,008	0,060	0,008	0,010	0,011	0,083
P ₂ O ₅	0,010	0,020	0,010	0,035	0,012	0,015	0,012	0,012	0,010
S _{заг}	0,18	Н. в.	0,21	0,20	0,20	0,26	0,17	0,21	0,16
H ₂ O	0,07	Н. в.	Н. в.	0,14	0,23	0,06	0,24	0,22	0,32
CO ₂	42,75	42,93	42,62	43,59	42,20	41,84	42,09	41,67	41,96
Сума	100,396	100,223	100,051	100,403	100,392	100,156	100,172	100,360	99,910

Примітки: 1 – проба 1/6, луска Лімницька, с. Ільник, притока р. Завадка; 2 – проба 2/4, луска Гронзівська, с. Закіпці, р. Завадка; 3–5 – проби 4/8–4/10, луска Ропавська, с. Ропавське, притока р. Стрий; 6, 7 – проби 4/14 і 4/15, відповідно, с. Ропавське, р. Стрий; 8, 9 – проби 5/1-I та 5/1-II, відповідно, луска Яблунівська, смт Бориня, р. Стрий; 10, 11 – проби 6/5 і 6/6, відповідно, луска Боринська, с. Нижнє Висоцьке, р. Стрий; 12 – проба 7/9, луска Яворівська, с. Либохора, р. Либохірка; 13 – проба 8/9, луска, Шум'яч-Завадівська, каменоломня, м. Турка; 14 – проба 9/3, луски Нижньо- та Верхньотурівська, с. Нижній Турів, притока р. Яблунька; 15 – проба 10/1, луска Переддуклянська, між селами Волосянка і Гусний, притока р. Уж; 16, 17 – проби 11/3-I та 11/3-II, відповідно, луска Волосянківська, с. Волосянка, притока р. Уж. Аналітик Л. Білик, ІГГК НАН України. Н. в. – не визначали.

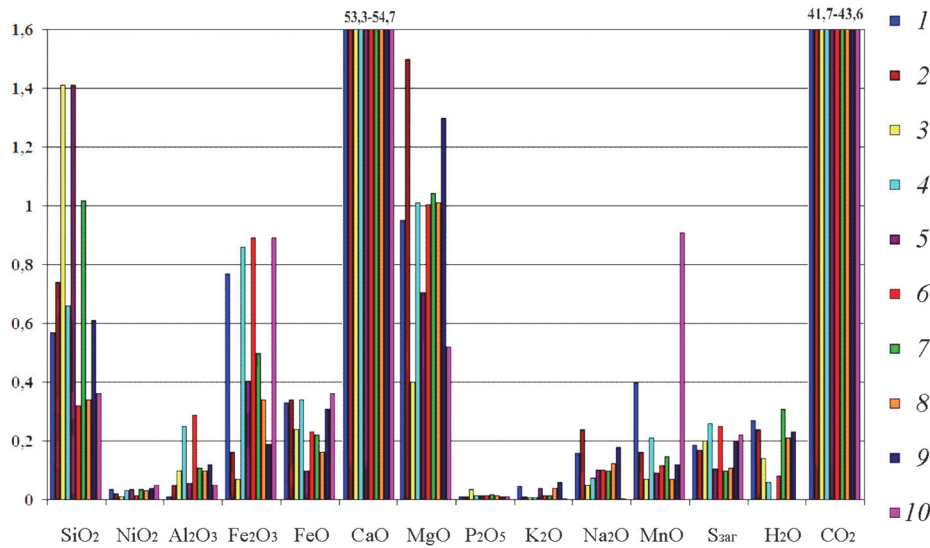


Рис. 11. Гістограма хімічного складу (мас. %) кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах північно-західної частини Кросненської зони:

1 – Волюсянківська олістострома; луски: 2 – Переддуклянська; 3 – Яворівська; 4 – Нижньо- та Верхньотурівська; 5 – Боринська; 6 – Яблунівська; 7 – Ропавська; 8 – Ліницька; 9 – Шум’яч-Завадівська; 10 – Гронзівська.

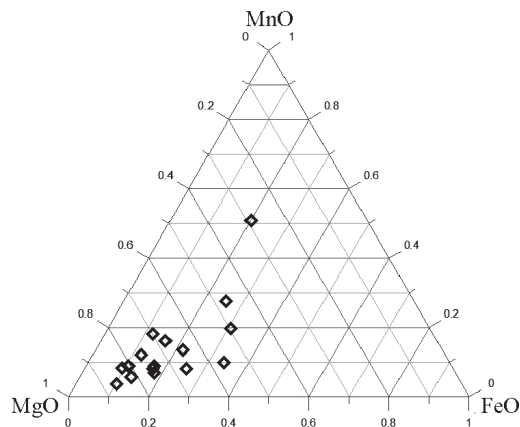


Рис. 12. Діаграма співвідношення MnO–FeO–MgO у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації з відкладів північно-західної частини Кросненської зони.

Близькість цих значень до кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації і вмісних порід у межах Лопушнянського й Коханівського нафтових родовищ [17, 29] свідчить про подібність процесів перенесення вуглеводнів мігрувальними флюїдами та заліковування міграційних тріщин мінеральною речовиною в ході прояву вертикально-міграційних явищ, а отже, можливість формування покладів вуглеводнів у параавтохтонних відкладах флішового палеогену в зонах “ущільнених колекторів” [19].

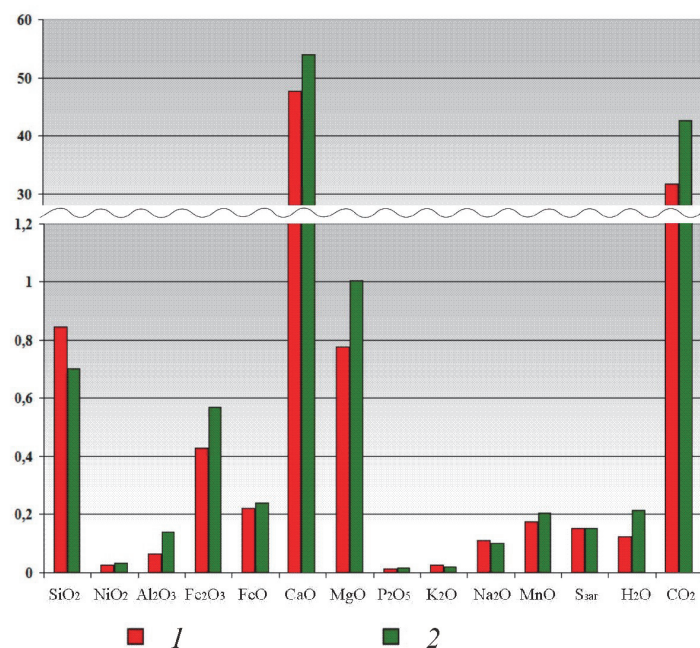


Рис. 13. Гістограма хімічного складу (мас. %) кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах Бітлянської (1) і Турківської (2) підзон Кросненської зони Українських Карпат.

Таблиця 2

Вміст мікроелементів у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації за даними спектрального аналізу*, мас. %

Елементи	Проби			
	Яблунівська луска, с/т Бориня, р. Стрий		Волосянківська луска, с. Волосянка, притока р. Уж	
	5/1-I	5/1-II	11/3-I	11/3-II
Zr	0,001	0,004	0,003	0,003
Co	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Fe	0,42	0,55	0,42	0,42
Pb	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Be	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Cr	0,004	0,004	0,004	0,004
Ni	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ti	0,002	0,003	0,002	0,003
V	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Mo	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Sn	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Cu	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ba	0,015	0,009	0,002	0,002
Sr	0,11	0,11	0,28	0,19

*Аналітик Р. Козак, ІТГК НАН України.

Генетичні особливості кальциту за даними вивчення флюїдних включень. Значення температури гомогенізації флюїдних включень у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони, як засвідчують результати термометричного аналізу (термокамера конструкції В. Калюжного (до 600 °С, точність ± 2 °С), фотоапарат Canon Power Shot A550), вкладаються, головню, в інтервал 170–225 °С (у рідку фазу) (наприклад, рис. 14).

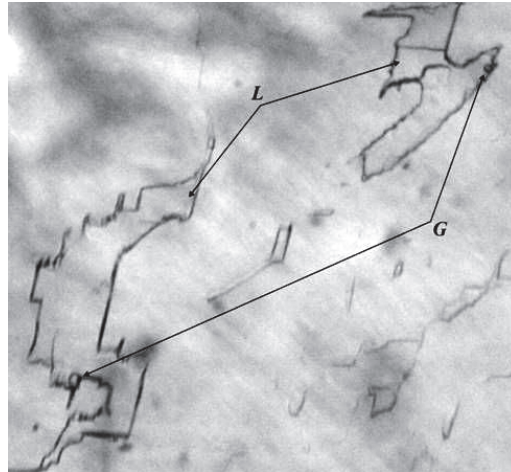


Рис. 14. Газово-рідке включення типу $L + G = 70 + 30$ у кальциті ($T_{\text{гом}} = 175$ °С, у рідку фазу) з мономінерального кальцитового прожилка у теригенних породах північно-західної частини Кросненської зони; $\times 900$.

Найпізніші включення гомогенізуються за $T = 80\text{--}105$ °С, проміжні значення температури становлять 135 °С [26]. Подібні значення отримано і за розрізом параметричних свердловин, зокрема, у св. 1-Бітля [30], де газово-рідкі включення типу $L + G = 70 + 30$ гомогенізуються за $T = 215\text{--}218$ °С (у рідку фазу), типу $L + G = 80 + 20$ у площинах залікованих тріщин – 160–185 °С, а у включеннях типу $L + G = 90 + 10$ температура гомогенізації знижується до 140 і 105 °С.

У складі летких компонентів флюїдних включень у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації (за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу, аналітик Б. Сахно, ІГГГК НАН України) домінує метан (98,2–100,0 об. %) та його перші гомологи – етан (до 0,6 об. %) і пропан (до 1,8 об. %) [18, 19]. Для порівняння зазначимо, що включення у кальциті з виділень в аргілітах св. 1-Бітля (інт. 2 239–2 247 м) містять метану 91,2 об. %, пропану – 3,8, етану – 3,3, азоту – 1,7 об. % і мають високу відносну газонасиченість (12,6 Па) [30].

Отже, температура прожилково-вкрапленого мінералогенезу у відкладах північно-західної частини Кросненської зони, визначена за флюїдними включеннями у кальциті (розташованими поза зв'язком з кристалографічними елементами і площинами залікованих тріщин), відповідає значенням близько 200 °С, наближаючись до істинних унаслідок гетерогенного стану флюїдного середовища мінералоутворення, що в період вірогідного формування відкладів нафти й газу сприяло збереженню вуглеводнів у всьому стратиграфічному діапазоні продуктивних горизонтів осадового шару. У складі летких компонентів включень у кальциті виявлено лише вуглеводні (домінує метан, менше його

гомологів – етану, пропану, бутану), характерна висока газонасиченість і, відповідно, висока масова концентрація цих вуглеводневих компонентів у флюїді [18, 26].

Наведені матеріали стали передумовами для відтворення генетичних особливостей кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації власне у відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат.

За даними праці [25], джерелом Ca^{2+} 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 переміщуються разом з домішковими вуглеводнями. Наявність у цій суміші CO_2 , CH_4 та інших вуглеводнів і пари H_2O (а це сполуки з низьким коефіцієнтом внутрішнього тертя) дає змогу такому полікомпонентному флюїду мігрувати на значні відстані, зокрема, у формі $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_4$, і в разі зниження температури герметично заліковувати різні за геометрією та розміром макро- й мікротріщини кальцитом, який і захоплює релікти мінералоутворювального середовища разом з метаном та іншими вуглеводнями у свої дефекти-включення. Насиченість порід накладеною прожилково-вкрапленою мінералізацією з законсервованими у кальциті флюїдними включеннями, які збагачені вуглеводневими компонентами (що засвідчує відновний характер мігравальних вуглеводневмісних флюїдів), є безпосередньою ознакою перспектив дослідженого району на вуглеводневу сировину [22]. Міграційні процеси в Карпатах інтенсифікувалися, очевидно, у проміжку між середнім і пізнім пліоценом [11] унаслідок тектонічної активізації, яка сприяла перебудові регіону та, відповідно, поновленню старих і прокладенню нових шляхів припливу флюїдів.

Отже, з'ясовано, що жильно-прожилкові утворення у породах північно-західної частини Кросненської зони, на відміну від інших частин цієї зони та інших структурно-фаціальних одиниць Українських Карпат, складені головню кальцитом. Він утворює щільні агрегати, друзи, інколи добре огранені кристали, часто трапляються полісинтетичні двійники. Виявлено дві генерації мінералу. Розмір зерен варіює від 0,1 до 4–6 мм. Кристали переважно ромбодричного і призматичного габітусу з добре вираженими гранями ромбоєдра $\{10\bar{1}1\}$ (спайного) і призми $\{10\bar{1}0\}$. На гранях часто простежується штрихування росту і спайності. Забарвлення кальциту переважно молочно-біле, з різними світлими відтінками (сірим, жовтим), інколи трапляються прозорі безбарвні або жовтуваті зерна. Хімічний склад кальциту близький до теоретичного. Мінерал має підвищений вміст магнезитової складової (до 1,6 %) і малий вміст родохрозитової (0,07–0,91 %), містить домішки кварцу (до 1,61 %), серед домішкових елементів – Sr, Ba, у меншій кількості – Cr, Zr і Ti. Ізотопний склад вуглецю й кисню кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації достатньо однорідний і не корелює з просторовим розташуванням прожилків у межах відслонень чи каменоломні, місцем відбирання проби, складом і віком вмісної породи.

Наведене свідчить про одночасове вкорінення мігравального кальцитоутворювального флюїду, що підтверджує геологічні матеріали про одноактність міграції вуглеводневмісних флюїдів у Карпатах у проміжку між середнім і пізнім пліоценом.

Як засвідчили виконані нами дослідження, прожилково-вкрапленою мінералізацією у породах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат має суттєво кальцитовий склад. Кальцит заліковує мігравальні тріщини з формуванням жильно-прожилкових утворень у теригенних верствах олігоцену. З огляду на цей факт переважним здається надходження кальцію у мінералоутворювальну систему у формі $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_4$ саме у складі глибинного високотемпературного флюїду разом з метаном

та іншими вуглеводнями, які, будучи захоплені дефектами кристалів кальциту у вигляді флюїдних включень, фіксують перебіг міграційних процесів за участю вуглеводневих сполук. Це і визначає важливість дослідження прожилково-вкрапленої кальцитової мінералізації відкладів нафтогазоносних областей для відтворення процесів перенесення вуглеводнів мігрувальними флюїдами та заліковування міграційних тріщин мінеральною речовиною у ході прояву вертикально-міграційних явищ як передумови для виявлення перспектив нафтогазоносності автохтонного й алохтонного комплексів Передкарпаття.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Габинет М. П. Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат / М. П. Габинет. – Киев : Наук. думка, 1985. – 148 с.
2. 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.
3. Головченко Д. Мінеральний склад та поширення карбонатних утворень кросненської світи Українських Карпат / Д. Головченко, Т. Кшановська // Мінерал. зб. – 2004. – № 54, вип. 2. – С. 230–234.
4. Головченко Д. Мінеральний склад та поширення карбонатних утворень у породах кросненської світи Українських Карпат / Д. Головченко, Т. Кшановська // Мінералогія: історія, теорія і практика : міжнар. наук. конф., присвячена 140-річчю кафедри мінералогії Львівського національного університету імені Івана Франка : тези доп. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2004. – С. 14–15.
5. Зациха Б. В. Кристаллогенезис и типоморфные особенности минералов ртутного и флюоритового оруденений Украины / Б. В. Зациха. – Киев : Наук. думка, 1989. – 192 с.
6. История геологического развития Украинских Карпат / [О. С. Вялов, С. П. Гавура, В. В. Даныш и др.]. – Киев : Наук. думка, 1981. – 180 с.
7. Ізотопний склад карбону й оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат / І. М. Наумко, О. М. Пономаренко, Г. О. Занкович [та ін.] // Доп. НАН України. – 2015. – № 4. – С. 88–94.
8. Карпатська нафтогазоносна провінція / [В. В. Колодій, Г. Ю. Бойко, Л. Т. Бойчевська та ін.]. – Львів ; К. : ТОВ “Український видавничий центр”, 2004. – 390 с.
9. Краюшкін В. О. Акумуляція нафти та газу в Битківському родовищі / В. О. Краюшкін. – К. : Вид-во АН УРСР, 1961. – 92 с.
10. Крупський Ю. З. Геодинамічні умови формування і нафтогазоносність Карпатського та Волино-Подільського регіонів України / Ю. З. Крупський. – К. : УкрДГРІ, 2001. – 144 с.
11. Ладыженский Н. Р. К вопросу о времени формирования нефтяных месторождений Карпат / Н. Р. Ладыженский // Геол. сб. – 1961. – № 7/8. – С. 79–88.
12. Маевский Б. И. Использование минералотермобарических исследований для обоснования перспектив нефтегазоносности глубокопогруженных горизонтов (на примере Предкарпатского прогиба) / Б. И. Маевский // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1990. – № 8. – С. 3–8.

13. Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди / [О. І. Матковський, П. М. Білоніжка, Г. Ю. Бойко та ін.]. – Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2003. – 344 с.
14. 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.
15. 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.
16. Наумко І. М. Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів) / Наумко Ігор Михайлович : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра геол. наук. – Львів, 2006. – 52 с.
17. Наумко І. М. Ізотопний склад вуглецю й кисню кальциту прожилків та вмещаючих порід у межах Лопушніанського нафтового родовища (Українські Карпати) // І. М. Наумко, В. М. Загнітко, Ю. А. Белецька // Доп. НАН України. – 2011. – № 2. – С. 100–115.
18. О составе летучих компонентов флюидов постседиментогенных процессов перспективно газоносных геологических разрезов зоны Кросно Украинских Карпат (по включениям в минералах) / Г. О. Занкович, И. М. Наумко, И. М. Куровец [и др.] // 15 Всерос. конф. по термобарогеохимии : тез. докл.–материалы. – М. : ИГЕМ РАН, 2012. – С. 146–147.
19. 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.
20. 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.
21. Післяседиментаційні перетворення крейдово-палеогенових відкладів Флішових Карпат / К. Деревська, І. Бубняк, А. Субботін [та ін.] // Мінерал. зб. – 2009. – № 59, вип. 1. – С. 95–104.
22. Природа вторичних газів 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.
23. Рипун М. Б. Про орієнтування, час утворення і зв'язок з нафтоносністю мінеральних прожилків у флішових відкладах Карпат / М. Б. Рипун // Геологія і геохімія горючих копалин. – К. : Наук. думка, 1971. – Вип. 23. – С. 71–78.
24. 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.
25. Сворень Й. М. Надра Землі – природний фізико-хімічний реактор / Й. М. Сворень, І. М. Наумко // Доп. НАН України. – 2009. – № 9. – С. 138–143.
26. Флюидные включения в кальците прожилково-вкрапленной минерализации в теригенных отложениях северо-западной части Кросненской зоны Украинских Карпат / Г. О. Занкович, И. М. Наумко, Л. Ф. Телепко, Б. Э. Сахно // 16 Всерос. конф.

- по термобарогеохимии : материалы. – Иркутск : Институт географии имени В. Б. Сочавы СО РАН, 2014. – С. 30–31.
27. Флюїдний режим формування жильних утворень у різновікових відкладах української частини Складчастих Карпат / О. Д. Матвієнко, І. М. Наумко, А. М. Бубняк [та ін.] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2004. – Вип. 18. – С. 239–246.
28. Goldschmidt V. Atlas der Krystallformen. Calaverit–Cyanochorit. Band II / V. Goldschmidt. – Carl Winters Universitätsbuchhandlung Heidelberg, 1913. – 200 p.
29. 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. Mag. – 2011. – Vol. 75, N 3. – P. 1526.
30. 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. – N 3 (108). – С. 83–91.

*Стаття: надійшла до редакції 22.09.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

CALCITE FROM VEINLETS AND IMPREGNATION IN THE DEPOSITS OF KROSNO ZONE NORTH-WESTERN PART (UKRAINIAN CARPATHIANS)

H. Zankovych, I. Naumko

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU,
3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine
E-mail: igggk@mail.lviv.ua*

The data obtained in first-time comprehensive studies of calcite of veinlet-impregnated mineralization of potentially oil- and gas-bearing rocks within Bitlya and Turka sublayers of north-western part of Krosno zone (Ukrainian Carpathians) are presented.

Calcite occurs in veins, veinlets and impregnation in the form of dense granular aggregates, druses, sometimes – of well faceted crystals, often – of polysynthetic doubles. Grain size ranges from fine-grained (0.1 mm) to coarse-crystal (4–6 mm). Crystals possess mostly rhombohedral and prismatic habit with well-defined facets of rhombohedron $\{10\bar{1}1\}$ and prism $\{10\bar{1}0\}$. Hatching of growth and cleavage is often observed on the facets. Perfect rhombohedral cleavage is exhibited. The colour of calcite is mainly milky-white light with various bright shades (gray, yellow), sometimes transparent colourless or yellowish grains occur.

The chemical composition of calcite is close to the theoretical one with increased content of magnesite component – up to 1.6 % and lower content of rodochrosite – between 0.07 and 0.91 %. Occasionally contains quartz additions up to 1.61 %, as indicated by the results of X-ray analysis. Spectral analysis confirmed the chemical composition of calcite (increased content of rodochrosite component – up to 0.55 %). Admixture elements, %: Sr – up to 0.27 and Ba – up to 0.01, Cr, Zr, and Ti – up to 0.004 and others. The isotopic composition of carbon and oxygen of

calcite is such: $\delta^{13}\text{C} = (-2.53) - (-0.29) \text{‰}$ (PDB-standard) and $\delta^{18}\text{O} = 22.57 - 26.52 \text{‰}$ (SMOW-standard). The most common temperature of homogenization of gas-liquid inclusions, which have no apparent connection with the planes of healed cracks, is 170–225 °C. As the part of volatile of fluid inclusions only hydrocarbons (methane and its homologues) have been determined, high gas saturation of fluid is observed.

This fact gives the occurrence of vein-veinlet formations in terrigenous strata of Oligocene and indicates probable supply of Ca^{2+} into the mineral-forming system mostly in the form of $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_4$ mainly as the part of deep high-temperature fluid along with methane and other hydrocarbons. They were absorbed as fluid inclusions in defects of calcite crystals and indicate the timeline of migration processes involving hydrocarbon compounds, thus providing hint as to oil- and gas-bearing prospects of deposits of Krosno zone north-western part.

Key words: calcite, veins, veinlets, impregnation, fluid inclusions, sedimentary rocks, oil- and gas-bearingness, Oligocene, Krosno zone, Ukrainian Carpathians.