

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.02.003>
УДК 550.4:551.263.036:553.98 (477.8)

І.М. Наумко, д-р геол. наук, проф., зав. від.
Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79060, Львів, Україна, вул. Наукова, 3-а
E-mail: igggk@mail.lviv.ua
<https://orcid.org/0000-0003-3735-047X>

Л.М. Степанюк, д-р геол. наук, чл.-кор. НАН України, проф., заст. дир.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: stepaniuk@nas.gov.ua
<https://orcid.org/0000-0001-5591-5169>

Г.О. Занкович, канд. геол. наук, мол. наук. співроб.
Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79060, Львів, Україна, вул. Наукова, 3-а
E-mail: igggk@mail.lviv.ua, zankovuch@gmail.com

О.Б. Висоцький, наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: alek.vysotsky@gmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-3542-4685>

І.М. Котвіцька, наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: office.igmr@gmail.com

ІЗОТОПНИЙ СКЛАД СТРОНЦІЮ КАЛЬЦИТУ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ У ПЕРСПЕКТИВНО НАФТОГАЗОНОСНИХ ВІДКЛАДАХ ФЛІШОВОЇ ФОРМАЦІЇ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

Вперше визначено ізотопний склад стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах олігоцену флішової формації північно-західної частини Кросненської структурно-фаціальній одиниці Українських Карпат. Виміряні співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ варіюють від 0,70864 до 0,71030 і не корелюють із розташуванням прожилків у відслоненнях, місцем відбору проби, складом і віком вмісної породи. Вони потрапляють в інтервал, характерний для порід континентальної кори, і майже повністю збігаються зі значеннями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,708–0,7095), характерними для вод морів і океанів, однак чітко відрізняються від значень $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ як мантії, ніжчих за середнє значення 0,7037, так і континентальних карбонатних порід. Це свідчить про принципово відмінні джерела їхніх флюїдів. Позаяк прожилково-

Цитування: Наумко І.М., Степанюк Л.М., Занкович Г.О., Висоцький О.Б., Котвіцька І.М. Ізотопний склад стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у перспективно нафтогазоносних відкладах флішової формації північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат. *Мінерал. журн.* 2020. 42, № 2. С. 03–13. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.02.003>

вкраплену мінералізацію пов'язують із тектонічною активізацією, припливом глибинних флюїдів і формуванням парагенезів мінералів у прожилках і вкрапленнях шляхом заліковування тріщин у розломних зонах і зонах подрібнення, то у кристалізації прожилкового кальциту брали участь флюїди, збагачені радіогенним ізотопом стронцію (^{87}Sr) до типово корових величин, на відміну від мантійних значень, що відображає визначальну роль корової речовини у формуванні прожилкового кальциту. Інтервал отриманих нами значень (0,70864—0,71030) повністю співпадає з ізотопними співвідношеннями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, визначеними у зразках нафти з ряду родовищ Передкарпаття (0,7084—0,7109). Це підтверджує наявні матеріали щодо спряженості процесів прожилково-вкрапленого мінералогенезу та формування покладів вуглеводнів у Карпатському регіоні і вказує на корове джерело глибинних мігрувальних вуглеводневмісних флюїдів, вплив яких у зони розвитку т. зв. ущільнених колекторів перспективно нафтогазоносних відкладів сприяв можливому формуванню у них, за відповідних геодинамічних умов, покладів вуглеводнів.

Ключові слова: ізотопи, стронцій, кальцит, прожилково-вкраплена мінералізація, олігоцен, фліш, Кросненська зона, Українські Карпати.

Вступ. Прожилково-вкраплена мінералізація переважно кальцитового складу [19, 6, 5] значно поширена у перспективно нафтогазоносних теригенних відкладах олігоцену флішової формації північно-західної частини Кросненської структурно-фаціальної одиниці (СФО) Українських Карпат [9, 8, 7]. Позаяк присутність прожилково-вкрапленої мінералізації фіксує сліди функціонування флюїдів різного генезису, що, з одного боку, капсулюються включеннями у мінералах, з іншого — беруть участь у формуванні вуглеводневих скупчень [17], то їй відводять визначальну роль у відтворенні міграційних процесів і, отже, з'ясуванні природи і джерел мігрувальних флюїдів. Кристали кальциту, заліковуючи макро- і мікротріщини, захоплюють у дефекти-включення метан й інші вуглеводні як релікти вуглеводневмісного флюїдного середовища. З огляду на це, першорядного значення набуває питання походження кальцитоутворювальних флюїдів за співвідношенням у них мантійної і корової складової, вирішенню якого сприяють дослідження геохімії стабільних ізотопів хімічних елементів.

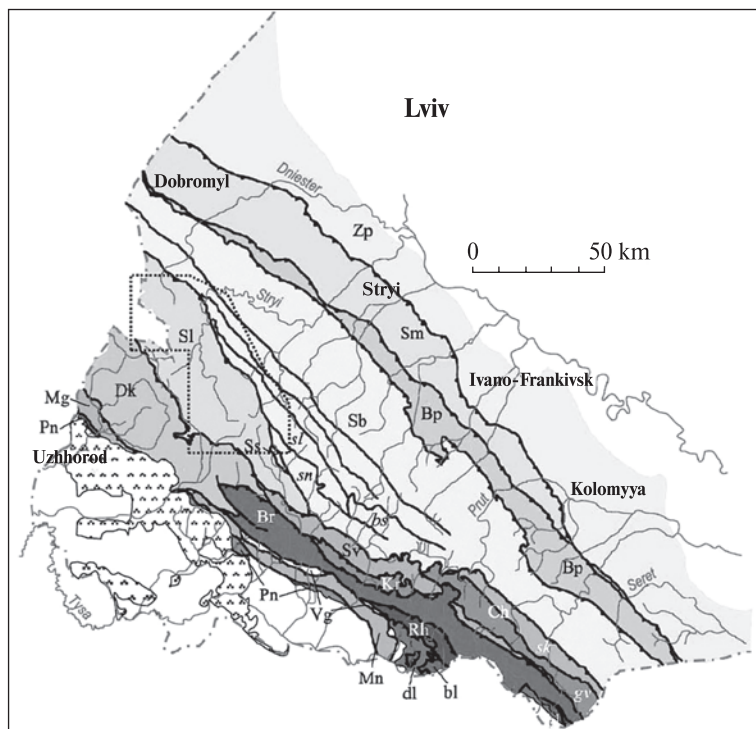
Власне такі міркування й склали підставу для вивчення ізотопного складу стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах флішу північно-західної частини Кросненської СФО Українських Карпат, на продовженні якої у Польщі відкрито ряд нафтових і газових родовищ [8]. Її відносять до однієї з перспективних зон нетрадиційних скупчень газу в ущільнених породах (зони т. зв. ущільнених колекторів) [25, 26, 12, 11], що підтверджується наявністю інтенсивних проявів газу, інколи з конденсатом у низці свердловин, зокрема Лютнянської структури [11], а також відкриттям Лютнянського газового родовища [10]. Дослідження прожилково-вкрапленої мінералізації у цих низькопористих породах-колекторах потребує нових оригінальних ме-

тодичних підходів, до яких належить застосування ізотопних методів, серед них рубідій-стронцієвого методу.

Звідси впливає **мета дослідження** — вивчити геохімію стабільних ізотопів стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у теригенних відкладах олігоцену флішової формації північно-західної частини Кросненської СФО (зони) як передумову з'ясування походження мігрувальних кальцитоутворювальних флюїдів.

Матеріали щодо геологічної будови. Геологічну будову Кросненської зони (покриву), на відміну від інших СФО Українських Карпат (рис. 1) визначають переважно олігоценово-міоценові відклади [8]. Її поділяють на Бітлянську і Турківську підзони, різні за літофаціальними і структурними ознаками [4]. Бітлянську підзону складають Волосянківська олістострома, Переддуклянська луска, алохтонний комплекс г. Гимба, Яворівська, Нижньо- та Верхньотур'янська і Боринська луски й структура Сможе, Турківську — серія тектонічних лусок: Яблунівська, Ропавська, Лімницька, Шум'яч-Завадівська, Гронзівська, Розлуцька, з природних відслонень у межах яких (рис. 2) зібрано фактичний матеріал. Лінія чола Кросненського покриву має змінну орієнтацію: субширотну (до с. Розлуч), далі (до смт Міжгір'я) субмеридіональну, а ще далі — знову субширотну [8]. Це пояснюють розвитком широкої субмеридіональної Латорицько-Стрийської зсувної зони, до якої прилягають усі інші структурні елементи [3].

Стосовно стратиграфії, а також літолого-петрографічного і мінерального складу відкладів із т. зв. ущільненими колекторами, то одні дослідники [11, 10] вважають, що олігоценові відклади до горизонту головецьких смугастих вапняків представлені головецькою світою, а після горизонту — верховинською світою, інші



Pn	1	Mn	2	Mg	3	Dk	4
Sl	5	Ss	6	Vg	7	dl	8
bl	9	Rh	10	Br	11	Kr	12
Sv	13	Ch	14	gv	15	sk	16
Sb	17	sn	18	bs	19	sl	20
Bp	21	Sm	22	Zp	23	~~~~~	24
						—	25
						—	26
						—	27

Рис. 1. Тектонічна схема Українських Карпат. Склав О. Гнилко [4]. 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 – Монастирський (внутрішньокарпатський фліш), 3 – Магурський, 4 – Дуклянський, 5 – Кросненський (Сілезький), 6 – Субсілезький (Голятинська структура); 7–9 – тектонічні одиниці мегаблоку Тися-Дакія (Внутрішні Карпати): 7 – Везанський 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 – Говєрлівський, 16 – Скупівський; 17–21 – тектонічні одиниці, розвинені перед двома мегаблоками (Зовнішні Карпати, зовнішні флішово-моласові покриви): 17 – Скибовий покрив, 18 – скиба Синевіру, 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, частину якої охоплено рис. 2

роського 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 – Говєрлівський, 16 – Скупівський; 17–21 – тектонічні одиниці, розвинені перед двома мегаблоками (Зовнішні Карпати, зовнішні флішово-моласові покриви): 17 – Скибовий покрив, 18 – скиба Синевіру, 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, частину якої охоплено рис. 2

Fig. 1. Tectonic scheme of the Ukrainian Carpathians. Mapped by O. Hnylko [4]. 1–6 – tectonic units developed in front of the ALCAPA megablock (1, 2 – Inner Carpathians, 3–6 – Outer Carpathians, inner flysch nappes): 1 – Pienin zone; nappes: 2 – Monastyrets (inner Carpathian flysch), 3 – Magura, 4 – Duklya, 5 – Krosno (Silesian), 6 – Subsilesian (Golyatyn structure); 7–9 – tectonic units of the Tysiya-Dakiya megablock (Inner Carpathians): 7 – Vezhan nappe (Marmarosh rocks), 8 – Dilovets nappe of Marmaroh massif, 9 – Bilopotok nappe of Marmaroh massif; 10–16 – tectonic units developed in front of the Tysiya-Dakiya megablock (Inner Carpathians, inner flysch nappes): 10 – Kamenopotok and Rakhiv nappes, 11 – Burkut nappe, 12 – Krasnohor nappe, 13 – Svydovets nappe, 14 – Chornogora nappe; sub nappes: 15 – Goverla, 16 – Skupiv; 17–21 – tectonic units developed in front of two megablocks (Outer Carpathians, outer flysch-molasse nappes): 17 – Skyba nappe, 18 – Synevyr slice, 19 – Brusturanka slice, 20 – Slavsk slice, 21 – Boryslav-Pokuttya unit; 22 – Inner zone of the Precarpathian Neogene depression (Sambir nappe); 23 – Outer (Bilche-Volytska) zone of the Pre-Carpathian foredeep; 24 – Neogene volcanics of Transcarpathia; 25 – faults; 26 – planes of large thrusts; 27 – position of tectonic scheme, which part is shown on Fig. 2

[2, 8, 3] – що олігоцен представлений двома типами: північним – Турківським (кросненський тип) і південним – Бітлянським (сойменський тип). Зазначимо, що саме щільні аргіліти, алевроліти і дрібнозернисті пісковики менілітової, верецької та кросненської (верховинської і головецької) світ олігоцену мають колекторні властивості і є перспективними на вуглеводні породами.

Стислий опис парагенезів з кальцитом. У результаті вивчення природних відслонень у межах згаданих вище лусок Бітлянського і Тур-

ківського субпокривів північно-західної частини Кросненської зони встановлено, що кальцитові жили і прожилки субпаралельні, різноорієнтовані, часто виклинюються. Їхня потужність коливається від мікроскопічних до 55 мм і більше (рис. 3). Кути падіння досягають 60–80°. Структура дрібнозерниста, крупнокристалічна, зрідка прихованокристалічна.

За матеріалами онтогенічних, мінералогічних і рентгенівських досліджень з'ясовано [19, 6], що прожилково-вкраплена мінералізація представлена переважно кальцитом. Кальцит

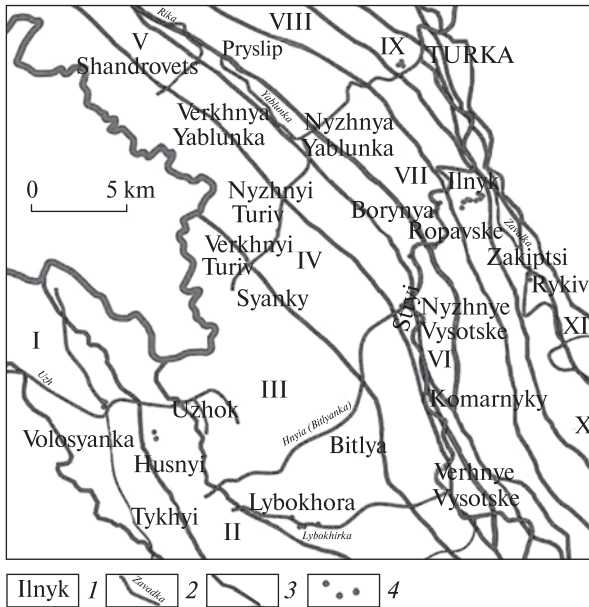


Рис. 2. Схема відбору фактичного матеріалу у північно-західній частині Кросненської зони Українських Карпат (схему тектонічної будови подано за даними О. Гнилка [4]): 1 — назви населених пунктів, 2 — річки, 3 — границі підзон, тектонічних лусок, структур, 4 — точки відбору проб. Кросненська зона: I—V — Бітлянська підзона (I — Волосянківська структура, II — Переддуклянська луска, III — Яворівська луска, IV — Нижньо- та Верхньотур'янські луски, V — Боринська луска); VI—XI — Турківська підзона (VI — Яблунівська луска, VII — Ропавська луска, VIII — Лімницька луска, IX — Шум'яч-Завадівська луска, X — Гронзівська луска, XI — Розлуцька структура)

Fig. 2. Scheme of actual material sampling in the north-western part of the Krosno zone of Ukrainian Carpathians (tectonic structural scheme, after O. Hnylko [4]): 1 — name of human settlements, 2 — rivers, 3 — boundaries of sub-zones, tectonic scales, structures, 4 — sampling points. Krosno zone: I—V — Bitlya subzone (I — Volosyanka structure, II — Pre-Duklya scale, III — Yavoriv scale, IV — Lower- and Upper Turiv scales, V — Borynya scale); VI—XI — Turka subzone (VI — Yabluniv scale, VII — Ropava scale, VIII — Limnytsya scale, IX — Shumyach-Zavadiv scale, X — Hronziv scale, XI — Rozluch structure)

утворює зернисті щільні агрегати, друзи, інколи добре огранені кристали (Боринська луска). Розмір зерен — від дрібнозернистого (0,1 мм) до крупнокристалічного (4—6 мм). Кристали переважно 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), інколи трапляються прозорі індивіди. Температура гомогенізації газиво-рідких включень

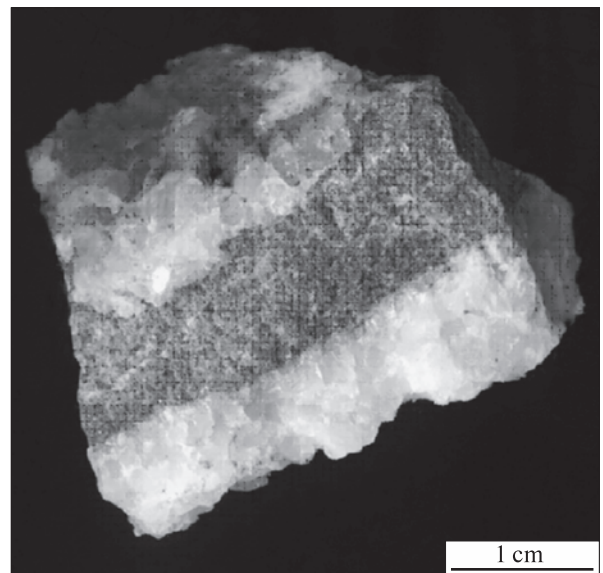


Рис. 3. Кальцит прожилково-вкрапленої мінералізації у теригенних верствах північно-західній частині Кросненської зони Українських Карпат

Fig. 3. Calcite of veinlet-disseminated mineralization in terrigenous strata of the north-western area of the Krosno zone of Ukrainian Carpathians

первинної (ранньовторинної) природи, за даними термометричного аналізу, становить 170—225 °C [16, 18, 5], тому вірогідною температурою прожилково-вкрапленого мінералогенезу вважаємо область 200 °C, що в період можливого формування покладів нафти і газу оптимально сприяло збереженню вуглеводнів у всьому стратиграфічному інтервалі. Склад летких компонентів включень у кальциті іс-

тотно вуглеводневий із різкою перевагою метану і його перших гомологів (етан, пропан, сліди бутану), тобто збагачений відновними компонентами [5], що засвідчує значне поширення вуглеводнів у складі мігрувальних флюїдів, потужний вплив яких на постседиментогенні зміни перспективно нафтогазоносних комплексів північно-західної частини Кросненської СФО Українських Карпат виявився у вигляді як перетворень мінералів вмісних порід, так і, насамперед, формування накладеної прожилково-вкрапленої мінералізації, причому кальцит, як вказано вище, виявився найпоширенішим мінералом жил, прожилків і вкраплень [19, 6, 5].

Спектральний аналіз кальциту показав значний вміст Sr — 0,11–0,28 % маси (рис. 4) (аналітик Р. Козак, Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів). Це й склало передумови для дослідження ізотопного складу стронцію у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів.

Результати визначення ізотопного складу стронцію (співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації та їх обговорення. Загально визнано, що однією з важливих особливостей рубідій-стронцієвої ізотопної системи є можливість не лише визначення за нею віку порід і мінералів, але й вирішення складних геохімічних проблем походження порід і геологічних процесів, які змінюють їхній хімічний склад. Доведено, що співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ у континентальній корі значно більше за таке саме у породах верхньої мантії, причому за сучасне середнє значення співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ між верхньою мантією і континентальною корою прийнято 0,7037 [24].

Ізотопний аналіз стронцію кальциту виконували на восьмиколекторному маспектрометрі МІ-1201 АТ. Отримані результати наведено в таблиці, з похибкою 1σ .

Виміряні співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ коливаються від 0,70864 до 0,71030 і не корелюють з просторовим розташуванням прожилків у межах природних відслонень, місцем відбору проби, складом і віком вмісної породи тощо (див. таблицю, рис. 5). Незначна й різниця даних між кальцитом першої та другої генерації.

Шляхом зіставлення отриманих результатів (див. таблицю, рис. 5) з даними, наведеними на рис. 6 [24], виявлено, що співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ кальциту з прожилків і вкраплень потрапляють в інтервал, характерний для порід

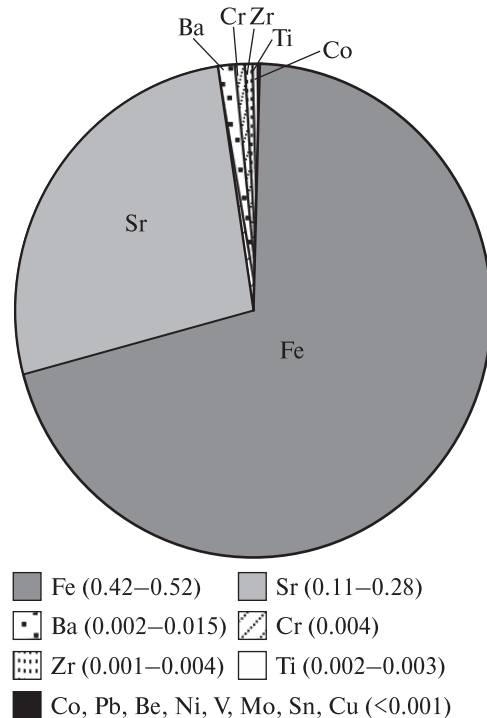


Рис. 4. Вміст стронцію у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації у флішових відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат, % маси

Fig. 4. Strontium content in calcite of veinlet-disseminated mineralization in flysch deposits of the north-western area of the Krosno zone of Ukrainian Carpathians, % by weight

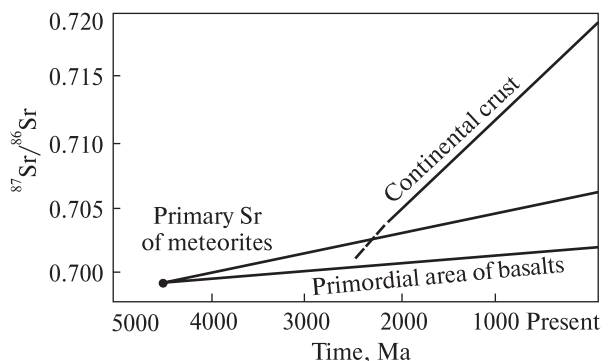


Рис. 5. Зміна співвідношень $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ у ході геологічних процесів (геологічного часу) [24]

Fig. 5. Variations of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the course of geological processes (geological time) [24]

континентальної кори, істотно перевищують мантіїні (0,7037), водночас значимо нижчі від значень континентальних карбонатних порід. Це свідчить про принципово відмінні джерела цих флюїдів, тим паче, що вони майже повністю збігаються зі значеннями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,7087–0,7095), характерними для вод морів і океанів [24].

Оскільки прожилково-вкраплену мінералізацію північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат пов'язують із тектонічною активізацією, припливом глибинних флюїдів і формуванням парагенезів мінералів у прожилках і вкрапленнях шляхом заліковування тріщин у розломних зонах і зонах подрібнення, то у кристалізації прожилкового кальциту брали участь флюїди, збагачені радіогенним ізотопом стронцію (^{87}Sr) до типово корових величин, на відміну від мантійних значень.

Виконаний аналіз ізотопних співвідношень $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, що варіюють у межах від 0,70864 до 0,71030, дає змогу ствердно говорити про їхнє однозначне потрапляння в інтервал типово корових величин, що відображає визначальну роль корової речовини у формуванні кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації і, відповідно, корове походження глибинних мігровальних вуглеводневмісних флюїдів. Вони, однак, чітко відрізняються від мантійних, нижчих за середнє значення 0,7037 (див. лінію розділу мантия — кора на рис. 6) [24].

Ізотопний склад стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат
The isotopic composition of strontium of the calcite of veinlet-disseminated mineralization of rock complexes of the north-western part of the Krosno zone of Ukrainian Carpathians

Number sample	Structure, scale	Sampling point	Mineral, host rock	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Error
1/bl	Limnytsya structure	Left tributary of the Zavadka River, Ilnik Village	Calcite crystals	0.71005	± 0.00005
2/3gr	Gronso structure	Right bank of the Zavadka River, Zakiptsi Village	Calcite druse	0.70983	± 0.00006
2/5gr	Gronso structure	Right bank of the Bagnuvavka Stream, Ryckiv Village	Calcite veinlet in the mudstone	0.70918	± 0.00008
4/9r	Ropava structure	Left tributary of the Stryi River, Ropavske Village	Calcite veinlet in the sandstone	0.70949	± 0.00006
4/10r	Ropava structure	Left tributary of the Stryi River, Ropavske Village	Calcite veinlet in the sandstone	0.70956	± 0.00007
4/15r, of the first generation	Ropava structure	Right bank of the Stryi River, Ropavske Village	Calcite vein	0.70905	± 0.00004
4/15r, of the second generation	Ropava structure	Right bank of the Stryi River, Ropavske Village	Calcite vein	0.70948	± 0.00008
4/20r	Ropava structure	Right bank of the Stryi River, between Ropavske Village and Borynya Urban Village	Calcite impregnates	0.70864	± 0.00006
5/1yab, of the first generation	Yabluniv structure	Left bank of the Stryi River, Borynya Urban Village	Calcite vein	0.70996	± 0.00007
5/1yab, of the second generation	Yabluniv structure	Left bank of the Stryi River, Borynya Urban Village	Calcite vein	0.70937	± 0.00006
6/4b	Borynya scale	Left bank of the Bitlyanka River, Nyzhnye Vysotske Village	Calcite veinlet in the sandstone	0.70903	± 0.00008
6/5b	Borynya scale	Left bank of the Stryi River, Nyzhnye Vysotske Village	Calcite veinlet in the sandstone	0.70914	± 0.00006
6/7b	Borynya scale	Left bank of the Stryi River, Nyzhnye Vysotske Village	Calcite crystals	0.70908	± 0.00008
7/9yav	Yavoriv scale	Left bank of the Lybokhirka River, Lybokhora Village	Calcite veinlet in the sandstone	0.71030	± 0.00006
7/11yav	Yavoriv scale	Left bank of the Lybokhirka River, Lybokhora Village	Calcite veinlet in the sandstone	0.71021	± 0.00005
8/9sh-z	Shumyach-Zavadi scale	Quarry, Town of Turka	Calcite vein	0.70911	± 0.00007

Примітка. Аналітики О.Б. Висоцький, І.М. Котвіцька, восьмиколекторний маспектрометр МИ-1201 АТ (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, м. Київ).

Note. Analysts O.B. Vysotsky, I.M. Kotvitska, eight-collector MI-1201 AT mass spectrometer (M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine, Kyiv).

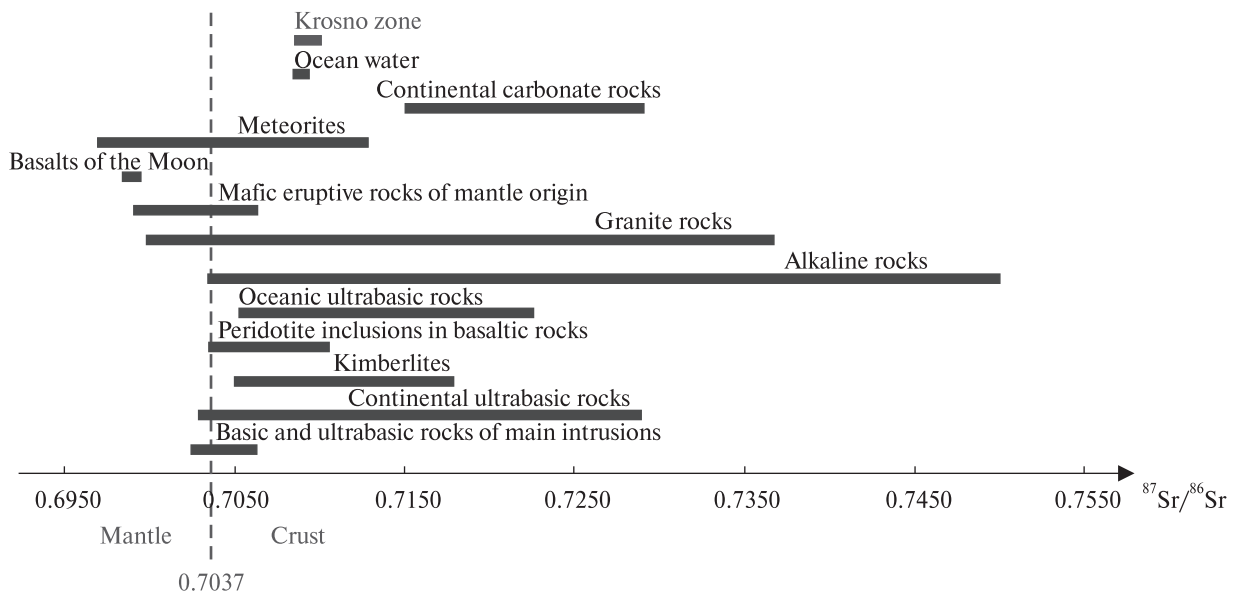


Рис. 6. Ізотопний склад стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у флішових відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат (основу взято з праці [24])

Fig. 6. Isotopic composition of strontium in calcite of veinlet-disseminated mineralization in flysch deposits of the north-western area of the Krosno zone of Ukrainian Carpathians (based on data from publication [24])

Дані щодо ізотопного складу стронцію кальциту вказують на корове походження кальцітоутворювальних флюїдів періоду інтенсифікації процесів прожилково-вкрапленого мінералогенезу у перспективно нафтогазоносних теригенних верствах північно-західної частини Кросненської СФО Українських Карпат. Подібний висновок впливає також із даних про ізотопний склад карбону і кисню кальциту прожилків і вкрапель [14, 20] та ізотопний склад сульфуру нафти у покладах вуглеводнів, зокрема, Лопушнянського нафтового родовища (Українські Карпати), який відповідає метеоритному стандарту [13].

Ізотопні співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, визначені у зразках нафти з ряду родовищ Передкарпаття (Лопушнянське — 0,7095, Коханівське — 0,7109, Бориславське — 0,7084 [1], повністю вписуються як в інтервал наших даних, так і в середньокорове значення. Це підтверджує наявні дані щодо спряженості процесів міграції за участі вуглеводневих флюїдів і локалізації вуглеводнів та прожилково-вкрапленого мінералогенезу і постседиментогенних змін порідколекторів, особливо важливих для відтворення умов генерації та міграції вуглеводневих сполук, приплив яких у складі мігрувальних флюїдів сприяв можливому формуванню в зонах розвитку зв. ущільнених порідколекторів у Карпатському регіоні за відповідних геоди-

намічних умов покладів вуглеводнів. Схеми міграційних процесів за участі вуглеводневих відновлених флюїдів корового походження з глибоко занурених областей осадового чохла в межах північно-західної частини Кросненської СФО Українських Карпат загалом, і Лютнянської структури, зокрема, наведено в [5].

Узагальнені дані [17] свідчать, що у ході надходження абіогенного високотемпературного (високотемпературного) глибинного флюїду [15, 23, 21] з верхньої мантії у напрямі земної кори в його середовищі створюються умови як для синтезу природних вуглеводнів, так і формування прожилково-вкрапленої мінералізації, представленої кальцитом у вивчених теригенних верствах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат. На нашу думку, цей полікомпонентний флюїд, в якому CaO , CO_2 і H_2O у вигляді "вапняного молока" переносяться разом із домішковими вуглеводнями [22], й був основним джерелом Ca^{+} для прожилкового кальциту. Наявність у суміші CO_2 , CH_4 та інших вуглеводнів і пари H_2O — сполук із низькими коефіцієнтами внутрішнього тертя, дає змогу такому флюїду мігрувати на значні відстані, зокрема, у формі $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_4$, і за спаду температури герметично заліковувати розмаїті макро- і мікротріщини кальцитом, кристали якого захоплюють у дефекти-включення релікти мігрувального

флюїдного середовища, збагачені відновними компонентами корового походження (метан, інші вуглеводні тощо).

Висновки. 1. Уперше визначено ізотопний склад стронцію кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах олігоцену флішової формації Кросненської СФО Українських Карпат і виявлено, що виміряні співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ потрапляють в інтервал, характерний для порід континентальної кори, однак за вмістом радіогенного ізотопу (^{87}Sr) істотно відрізняються від значень $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, як мантійних, нижчих за середнє значення 0,7037, так і континентальних карбонатних порід. Це свідчить про принципово відмінні джерела цих флюїдів.

2. Аналіз наведених даних дає змогу стверджувати, що в кристалізації кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації брали участь флюїди, збагачені радіогенним ізотопом стронцію (^{87}Sr) до типово корових величин, на відміну від мантійних значень, як доказ визначальної ролі корової речовини у формуванні прожилкового кальциту і, відповідно, корово-

го походження глибинних мігрувальних вуглеводневмісних флюїдів.

3. В інтервал отриманих нами значень (0,70864—0,71030) повністю вписуються ізотопні співвідношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, визначені у зразках нафти з ряду родовищ Передкарпаття (0,7084—0,7109). Це підтверджують численні, як отримані нами, так і літературні матеріали, щодо спряженості процесів вторинного накладеного прожилкового мінералогенезу та формування покладів вуглеводнів у Карпатському регіоні.

4. Насиченість порід перспективно нафтогазоносних розрізів Карпатського регіону і, насамперед, північно-західної частини Кросненської СФО Українських Карпат, вторинною накладеною прожилково-вкрапленою мінералізацією із капсульованими кальцитом флюїдними включеннями, збагаченими відновними компонентами як природно збереженими реліктами мігрувальних вуглеводневмісних відновлених флюїдів корового походження, є прямою ознакою перспектив регіону на вуглеводневу сировину.

ЛІТЕРАТУРА

1. Березовський І., Мартюк П., Трішин В., Пальчикова О. Ізотопний аналіз стронцію ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) у зразках нафт Передкарпатської нафтогазоносної області (попередні дослідження — перспективи). *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2011. № 1—2 (154—155). С. 16—17.
2. Вялов О.С., Гавура С.П., Даныш В.В., Лещух Р.Й., Пономарева Л.Д., Романив А.М., Царненко П.Н., Циж І.Т. История геологического развития Украинских Карпат. Киев: Наук. думка, 1981. 180 с.
3. Гнилко О. Про зсувну зону в західній частині Українських Карпат. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2011. № 3—4 (156—157). С. 68—79.
4. Гнилко О. Про північно-східну границю Кросненської тектонічної зони в Українських Карпатах. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2010. № 2 (151). С. 44—57.
5. Занкович Г.О. Геохімія флюїдів прожилково-вкрапленої мінералізації перспективно нафтогазоносних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат: Автореф. дис. ... канд. геол. наук. Львів: ІГГК НАН України, 2016. 25 с.
6. Занкович Г., Наумко І. Кальцит прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах північно-західної частини Кросненської зони (Українські Карпати). *Мінерал. зб.* 2015. № 65, вип. 2. С. 126—140.
7. Заяць Х.Б. Глибинна будова надр Західного регіону України на основі сейсмічних досліджень і напрямки пошукових робіт на нафту та газ. Львів: ЛВ УкрДГРІ, 2013. 136 с.
8. Колодій В.В. (відп. ред.). Карпатська нафтогазоносна провінція. Львів-Київ: Укр. видавн. центр, 2004. 390 с.
9. Крупський Ю.З. Геодинамічні умови формування і нафтогазоносність Карпатського та Волино-Подільського регіонів України. Київ: УкрДГРІ, 2001. 144 с.
10. Крупський Ю.З., Куровець І.М., Сеньковський Ю.М., Михайлов В.А., Чепіль П.М., Дригант Д.М., Шлапінський В.Є., Колтун Ю.В., Чепіль В.П., Куровець С.С., Бодлак В.П. Нетрадиційні джерела вуглеводнів України: У 8 кн. Кн. 2. Західний нафтогазоносний регіон. Київ: Ніка-Центр, 2014. 400 с.
11. Куровець І.М., Крупський Ю.З., Наумко І.М., Чепіль П.М., Шлапінський В.Є. Перспективи пошуків покладів вуглеводнів у відкладах олігоцену зони Кросно (Українські Карпати). *Геодинаміка*. 2011. № 2 (11). С. 144—146.
12. Лазарук Я.Г., Полутранко О.Ю. Перспективи виявлення нетрадиційних скупчень газу в низькопористих колекторах Українських Складчастих Карпат. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 1999. № 2. С. 61—66.
13. Лукин А.Е., Ладыженский Г.Н., Потера Ю. Изотопно-геохимические различия нефтей аллохтонных и автохтонных комплексов Предкарпатья (в границах польско-украинского сегмента). *Допов. НАН України*. 2008. № 11. С. 119—126.

14. Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди. Матковський О.І. (гол. ред.). Львів: ВЦ ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. 344 с.
15. Наумко И.М., Сворень И.М. О важности глубинного высокотемпературного флюида в создании условий для формирования месторождений природных углеводородов в земной коре. *Новые идеи в науках о Земле: Материалы VI Междунар. конф. (Москва, 8–12 апр. 2003 г.)*. М., 2003. Т. 1. С. 249.
16. Наумко И.М., Писоцкий Б.И., Занкович Г.О., Готтих Р.П. Природа вторичных газов в низкопористых коллекторах Кросненской зоны Украинских Карпат. *Геология нефти и газа*. 2014. № 6. С. 68–74.
17. Наумко І.М. Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів): автореф. дис. ... д-ра геол. наук. Львів: ІГГК НАН України, 2006. 52 с.
18. Наумко І., Занкович Г. Вуглеводні флюїдних включень у мінералах нафтогазоносних породних комплексів Кросненської зони Українських Карпат (стан і пріоритети досліджень). *Мінерал. зб.* 2014. № 64, вип. 1. С. 134–154.
19. Наумко І., Занкович Г., Яремчук Я. Поширеність і склад прожилково-вкрапленої мінералізації у теригенних відкладах північно-західної частини Кросненської зони (Українські Карпати). *Мінерал. зб.* 2013. № 63, вип. 1. С. 81–93.
20. Наумко І.М., Пономаренко О.М., Занкович Г.О., Мороз В.С., Проскурко Л.І. Ізотопний склад карбону і оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат. *Допов. НАН України*. 2015. № 4. С. 87–93. <https://doi.org/10.15407/dopovid2015.04.087>
21. Сворень Й.М. Явище утворення природних вуглеметанів під дією абіогенного високотемпературного глибинного флюїду. *Геологія горючих копалин: досягнення та перспективи: Матеріали II Міжнар. наук. конф. (Київ, 6–8 верес. 2017 р.)*. Київ: ІГН НАН України, 2017. С. 225–229.
22. Сворень Й.М., Наумко І.М. Надра Землі — природний фізико-хімічний реактор. *Допов. НАН України*. 2009. № 9. С. 138–143.
23. Сворень Й.М., Наумко І.М. Нова теорія синтезу і генезису природних вуглеводнів: абіогенно-біогенний дуалізм. *Допов. НАН України*. 2006. № 2. С. 111–116.
24. Фор Г., Пауэлл Дж. Изотопы стронция в геологии. М.: Мир, 1974. 216 с.
25. Якуцени В.П. (отв. ред.). Современное состояние проблемы изучения и освоения нетрадиционных источников газового сырья. *Геология. Методы поисков, разведки и оценки месторождений нефти и газа: обзор*. М.: ВИЭМС МГП "Геоинформмарк", 1991. 75 с.
26. Polutranko A., Zazulyak M., Lazaruk Y. The Prospects for an Unconventional Accumulations Exploration in the Tight Rock of Bilche-Volytsya Unit Carpathian Foredeep. Ukraine. *AAPG Bulletin*. 1997. **81**, № 8. P. 1394.

Надійшла 19.03.2020

REFERENCES

1. Bereзовs'kyi, I., Martyuk, P., Trishyn, V. and Palchikova, O. (2011), *Geology & Geochemistry of Combustible Minerals*, No. 1-2 (154-155), Lviv, UA, pp. 16-17 [in Ukrainian].
2. Vyalov, O.S., Gavura, S.P., Danysh, V.V., Leshchukh, R.Yo., Ponomareva, L.D., Romaniv, A.M., Tsarnenko, P.N. and Tsizh, I.T. (1981), *History of the geological development of the Ukrainian Carpathians*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 180 p. [in Russian].
3. Hnylko, O. (2011), *Geology & Geochemistry of Combustible Minerals*, No. 3-4 (156-157), UA, pp. 68-79 [in Ukrainian].
4. Hnylko, O. (2010), *Geology & Geochemistry of Combustible Minerals*, No. 2 (151), Lviv, UA, pp. 44-57 [in Ukrainian].
5. Zankovych, H.O. (2016), *Geochemistry of fluids of veinlet-impregnated mineralization of promising oil- and gas-bearing complexes of the north-western part of the Krosno zone of Ukrainian Carpathians*, Abstract of Ph.D. dissertation, Lviv, UA, 25 p. [in Ukrainian].
6. Zankovych, H. and Naumko, I. (2015), *Mineral. Coll.*, No. 65, Iss. 2, Lviv, UA, pp. 126-140 [in Ukrainian].
7. Zayats, Kh.B. (2013), *The deep structure of bowels of the Western region of Ukraine based on seismic studies and the direction of prospecting for oil and gas*, LV UkrDGRI, Lviv, UA, 136 p. [in Ukrainian].
8. Kolodiy, V.V. (ed.) (2004), *Carpathian petroliferous province*, LLC Ukr. Publ. Centre, Lviv-Kyiv, UA, 390 c. [in Ukrainian].
9. Krups'kyi, Yu.Z. (2001), *Geodynamic conditions of formation and oil and gas content of Carpathian and Volyn-Podilsk regions of Ukraine*, UkrDGRI, Kyiv, UA, 144 p. [in Ukrainian].
10. Krups'kyi, Yu.Z., Kurovets', I.M., Sen'kovs'kyi, Yu.M., Mykhailov, V.A., Chepil, P.M., Dryhant, D.M., Shlapin-s'kyi, V.Ye., Koltun, Yu.V., Chepil' V.P., Kurovets', S.S. and Bodlak, V.P. (2014), *Unconventional sources of hydrocarbons of Ukraine*, Book II. *Western oil and gas region*, Nika-Centre, Kyiv, UA, 400 p. [in Ukrainian].
11. Kurovets', I.M., Krups'kyi, Yu.Z., Naumko, I.M., Chepil', P.M. and Shlapin-s'kyi, V.Ye. (2011), *Geodynamics*, No. 2 (11), UA, pp. 144-146 [in Ukrainian].
12. Lazaruk, Ya.H. and Polutranko, O.Yu. (1999), *Geology & Geochemistry of Combustible Minerals*, No. 2, UA, pp. 61-66 [in Ukrainian].

13. Lukin, A.Ye., Ladyzhenskiy, G.N. and Potera, Yu. (2008), *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 11, UA, pp. 119-126 [in Russian].
14. Matkovs'kyi, O.I. (ed.) (2003), *Minerals of the Ukrainian Carpathians. Borates, Arsenates, Phosphates, Molybdates, Sulphates, Carbonates, Organic Minerals and Mineraloids*, Ivan Franko LNU Publ. Center, Lviv, UA, 344 p. [in Ukrainian].
15. Naumko, I.M. and Svoren', Yo.M. (2003), *New Ideas in Earth Sciences, Proc. of the VI Int. Conf. (Moscow, April 8-12, 2003)*, Moscow, Vol. 1, RU, p. 249 [in Russian].
16. Naumko, I.M., Pisotskiy, B.I., Zankovich, H.O. and Gottikh, R.P. (2014), *Geology of oil and gas*, No. 6, RU, pp. 68-74 [in Russian].
17. Naumko, I.M. (2006), *Fluid regime of mineral genesis of the rock-ore complexes of Ukraine (based on inclusions in minerals of typical parageneses)*, Abstr. of D.Sc. dissertation, Lviv, UA, 52 p. [in Ukrainian].
18. Naumko, I. and Zankovych, H. (2014), *Mineral. coll.*, No. 64, Iss. 1, UA, pp. 134-154 [in Ukrainian].
19. Naumko, I., Zankovych, H. and Yaremchuk, Ya. (2013), *Mineral. coll.*, No. 63, Iss. 1, UA, pp. 81-93 [in Ukrainian].
20. Naumko, I.M., Ponomarenko, O.M., Zankovych, H.O., Moroz, V.S. and Proskurko, L.I. (2015), *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 4, UA, pp. 87-93 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.04.087>
21. Svoren', Yo.M. (2017), *Geology of Combustible Fossils: Achievements and Prospects, Proc. of the Second Int. Sci. Conf., Kyiv, Septem. 6-8, 2017*, IGN of the NAS of Ukraine, Kyiv, UA, pp. 225-229 [in Ukrainian].
22. Svoren', Yo.M. and Naumko, I.M. (2009), *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 9, pp. 138-143 [in Ukrainian].
23. Svoren', Yo.M. and Naumko, I.M. (2006), *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 2, pp. 111-116 [in Ukrainian].
24. Faure, G. and Powell, J.I. (1974), *Strontium isotopes in geology*, Mir, Moscow, RU, 216 p. [in Russian].
25. Yakutseni, V.P. (ed.) (1991), *Geology. Methods of prospecting, exploration and evaluation of oil and gas fields: a review*, VIEMS MGP Geoinformmark, Moscow, RU, 75 p. [in Russian].
26. Polutranko, A., Zazulyak, M. and Lazaruk, Y. (1997), *AAPG Bulletin*, Vol. 81, No. 8, p. 1394.

Received 19.03.2020

I.M. Naumko, DrSc (Geology), Prof., Head of Department
Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine
3-a, Naukova Str., Lviv, Ukraine, 79060
E-mail: naumko@ukr.net, igggk@mail.lviv.ua
<https://orcid.org/0000-0003-3735-047X>

L.M. Stepanyuk, DrSc (Geology), Corresponding Member of NAS
of Ukraine, Prof., Deputy Director. M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: stepaniuk@nas.gov.ua
<https://orcid.org/0000-0001-5591-5169>

H.O. Zankovych, PhD (Geology), Junior Research Fellow
Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine
3-a, Naukova Str., Lviv, Ukraine, 79060
E-mail: igggk@mail.lviv.ua, zankovuch@gmail.com

O.B. Vysotsky, Research Fellow. M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: alek.vysotsky@gmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-3542-4685>

I.M. Kotvitska, Research Fellow. M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: office.igmr@gmail.com

THE STRONTIUM ISOTOPE COMPOSITION OF VEIN CALCITE IN PROSPECTIVE OIL- AND GAS-BEARING DEPOSITS OF THE FLYSH FORMATION, NORTH-WESTERN PART OF THE KROSNO ZONE, UKRAINIAN CARPATHIANS

The strontium isotope composition was determined for the first time for vein calcite in Oligocene deposits of the flysh formation, north-western part of the Krosno structural-facial unit of the Ukrainian Carpathians. The measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios vary from 0.70864 to 0.71030 and do not show any correlation with the location of veins in outcrops, sampling point,

composition and age of host rock. They are plotted within the interval characteristic of continental crustal rocks and almost completely coincide with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (0.708–0.7095) typical of present-day seawater. At the same time they clearly differ from $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mantle values as well as values of continental carbonate rocks. It can indicate fundamentally different sources for these fluids and fluids from mantle and continental carbonate rocks. Veinlet-disseminated mineralization is treated to be associated with tectonic activation, influx of deep fluids and formation of mineral paragenesis in veinlets and disseminations by healing of cracks in zones of fracturing and crushing. Therefore fluids are enriched in radiogenic ^{87}Sr up to typically crustal values, what reflects the essential importance of the crustal material in calcite formation. The range of values $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios obtained is similar to those determined for oil samples of collected from a number of pre-Carpathian fields (0.7084–0.7109). This fact additionally proves the conjuncting nature of processes of vein filling, dissemination and of hydrocarbon formation within the Carpathian region. It also indicates common crustal source of deep migrating hydrocarbon-rich fluids, which inflow into the so-called zones of the development of sealed reservoirs promotes formation of oil and gas fields in favorable geodynamic conditions.

Keywords: isotopes, strontium, calcite, veinlet-disseminated mineralization, Oligocene, flysh, Krosno zone, Ukrainian Carpathians.