

І. М. Наумко, В. М. Загнітко, Ю. А. Белецька

Ізотопний склад вуглецю й кисню кальциту прожилків та вміщаючих порід у межах Лопушнянського нафтового родовища (Українські Карпати)*(Представлено академіком НАН України Є. Ф. Шнюковим)*

Наведено результати досліджень ізотопного складу вуглецю і кисню кальциту прожилків та вміщаючих порід у межах Лопушнянського нафтового родовища, поклади нафти якого приурочено до платформних відкладів палеогену, крейди і юри, перекритих насупом Карпат. Ізотопний аналіз виявив доволі однорідні значення $\delta^{13}\text{C}$ відповідно $-2,3 \dots +2,5$ і $-0,1 \dots +3,8\%$ (стандарт PDB) та $\delta^{18}\text{O} - 22,2 \dots 27,7$ і $23,4 \dots 30,5\%$ (стандарт SMOW), що не корелюють з глибиною залягання і просторовим розташуванням прожилку, складом й віком вміщаючої породи тощо. Це свідчить про приплив мінералоутворювальних флюїдів потужними системами тріщин у результаті вертикально-міграційних процесів. Отриманими даними підтверджено одноактність надходження вуглеводневмісних флюїдів у проміжку між середнім і пізнім пліоценом внаслідок тектонічної активізації, що сприяла перебудові регіону та відповідно поновленню старих і прокладенню нових шляхів проникання флюїдів. Їхньою вуглеводневою складовою тоді ж було виповнено пастки з формуванням покладів нафти у породах різного віку на родовищі. Заліковування тріщин мінеральною речовиною глибинних високотемпературних флюїдів з утворенням жил і прожилків кальциту відбувалося, очевидно, з єдиного згомогенованого джерела.

Дослідження ізотопного складу вуглецю й кисню карбонатів Українських Карпат сприяють відтворенню джерел і шляхів міграції постседиментогенних флюїдів, якими переносяться вуглеводні, що, локалізуючись далі у структурах-пастках, формують родовища Карпатської нафтогазоносною провінції. Однак загалом вони характеризують регіональні особливості розподілу стабільних ізотопів цих елементів [1] і не можуть бути поширені для уточнення умов мінералогенезу в локальних структурах конкретних родовищ. Саме це визначає оригінальність наших даних для Лопушнянського нафтового родовища, поклади нафти якого приурочені до платформних відкладів палеогену, крейди і юри, перекритих насупом Карпат [2].

Свердловинами на Лопушнянській площі розкрито різновікові осадові комплекси-товщі з добре проявленою прожилковою карбонатною мінералізацією. Майже в усіх зразках вміщаючих порід переважає вапнякова складова.

Ізотопний аналіз вуглецю й кисню карбонатів виконували на мас-спектрометрі МІ-1201 з точністю $\pm 0,2\%$ зі зведенням значень $\delta^{13}\text{C}$ до міжнародних стандартів PDB (чікагський стандарт Г. Крейга) і $\delta^{18}\text{O}$ — SMOW (середній ізотопний склад кисню та водню сучасної океанічної води).

Ізотопний склад вуглецю й кисню кальциту прожилків та вміщаючих порід у межах Лопушнянського нафтового родовища виявився доволі однорідним як за значеннями $\delta^{13}\text{C}$

відповідно $-2,3 \dots +2,5$ й $-0,1 \dots +3,8\text{‰}$ (стандарт PDB), так і за $\delta^{18}\text{O} - 22,2 \dots 27,7$ й $23,4 \dots 30,5\text{‰}$ (стандарт SMOW), що не корелюють з глибиною залягання та просторовим розташуванням прожилку, складом і віком вміщуючої породи тощо (табл. 1).

Таблиця 1. Результати ізотопного аналізу вуглецю й кисню кальциту прожилків та вміщуючих порід Лопушнянського нафтового родовища

Номер проби	Номер свердловини	Мінерал, вміщуюча 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 кальци- ту в пісковнику	2680–2685	-1,4	22,2
2680-п	Те саме	Пісковик	2680–2685	+1,6	26,6
1957/93	3-Лопушнянська	Прожилок кальци- ту в аргіліті	4180–4196	+1,9	23,8
1118	5-Лопушнянська	Прожилок кальци- ту у вапняку	1118–1123	+0,8	25,6
1118-п	Те саме	Вапняк	1118–1123	+2,1	27,4
4393-п	”	Те саме	4393–4398	-0,1	23,4
4403	”	Кальцитова жеода	4403–4408	+0,1	24,5
4403-п	”	Вапняк	4403–4408	+1,2	26,6
4325	6-Лопушнянська	Прожилок кальци- ту у вапняку	4323–4327	+0,5	23,2
4325-п	Те саме	Вапняк	4323–4327	+1,1	26,0
4150-п	7-Лопушнянська	Те саме	4150–4155	+1,1	24,2
1955/93	8-Лопушнянська	Кальцитові виділен- ня	4086–4088	+2,5	25,2
4220	9-Лопушнянська	Кварц-кальцитовий прожилок	4216–4220	+2,1	27,5
4220-п	Те саме	Вапняк	4216–4220	+2,1	27,8
4661-п	”	Те саме	4661–4664	+1,4	27,3
1970/93	12-Лопушнянська	Прожилок кальци- ту в аргіліті	1894–1899	+1,7	25,9
2906	13-Лопушнянська	Прожилок кальци- ту в алевроліті	2906	+1,2	24,2
2906-п	Те саме	Алевроліт	2906	+3,8	28,5
3001	”	Прожилок кальци- ту в пісковнику	3001	+0,1	24,4
3001-п	”	Пісковик	3001	+0,1	27,0
3003	”	Прожилок кальци- ту у вапняку	3003	+0,1	24,3
3003-п	”	Вапняк	3003	+2,9	30,5
4865-п	”	Пісковик	4865	+0,1	24,8
2055	31-Лопушнянська	Прожилок кальци- ту в аргіліті	3801–3805	-2,3	22,0
2056	Те саме	Те саме	3917–3920	+7,1	27,7
2056-п	”	Аргіліт	3917–3920	+5,8 (мало газу)	26,5
2060	32-Лопушнянська	Прожилок кальци- ту в пісковнику (се- редина)	1661–1664	-0,8	23,4
2059	Те саме	Те саме (верх)	1661–1664	+1,6	25,1
2061	”	Те саме (низ)	1661–1664	+0,4	23,8
2061-п	”	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).

При цьому слід зауважити, що вуглець прожилкового кальциту є завжди трохи важчим (збагаченим ізотопом ^{13}C) порівняно з вуглецем карбонатів вміщаючих порід, а кисень, навпаки, — легшим (збідненим ізотопом ^{18}O). Винятком є аргіліт і кальцит прожилка в аргілітовому горизонті, дуже збагачені ^{13}C ($\delta^{13}\text{C} = +5,8$ і $+7,1\%$) через, можливо, зв'язок з мікробіальним вуглецем або евапоритовими товщами.

Обговоримо отримані нами результати з урахуванням раніше опублікованих даних з ізотопного складу вуглецю й кисню кальциту прожилків та вміщаючих порід Складчастих Карпат. З виконаного аналізу попередніх досліджень випливає, що розсіяний кальцит і діагенні конкреції флішу Карпат сформувалися за участю CO_2 , виділеного з розсіяної органічної речовини в час її геохімічного перетворення на стадії діагенезу. Так, $\delta^{13}\text{C}$ вуглецю карбонатів окременілих мергелів і пісковиків еоцену дорівнює $-1,1 \dots -13,4\%$, мергелів верхньої і нижньої крейди — $-0,2 \dots -3,8\%$, теригенних порід палеоцену і крейди — $-1,7 \dots -3,8\%$, вапняків від міоцену до нижньої крейди — $-3,3 \dots -5,0\%$, а в св. 1-Шевченкове (гл. 5100 м) $\delta^{13}\text{C}$ вуглецю волокнистого кальциту прожилків серед крейдових порід дорівнює $-0,3\%$, зернистого — $-1,0 \dots -1,8\%$ [3]. Карбонати конкрецій і пластів менілітової світи олігоцену містять вуглець з $\delta^{13}\text{C} = +0,4 \dots -7,4\%$ [4]. $\delta^{13}\text{C}$ карбонатів ($-0,5 \dots +1,1\%$) окременілих вапняків роговикового горизонту підтверджує їхнє седиментогенне походження. $\delta^{13}\text{C}$ керогену становить $-23,7 \dots -26,6\%$, бітумоїдів С — $-25,0 \dots -27,9\%$, А — $-24,2 \dots -28,0\%$ [4].

Ці діагенні карбонати і стали вихідним матеріалом для жильно-прожилкового карбонатогенезу, пов'язаного з тектонічною активізацією, припливом глибинних флюїдів і формуванням парагенезів жильних мінералів, які приурочені до тріщин у розломних зонах і зонах розуцільнення та подрібнення.

Ізотопний склад вуглецю жильного кальциту Українських Карпат, узагальнений в монографії [1], має інтервал значень $\delta^{13}\text{C}$: $-5,6 \dots +1,5\%$ (зокрема, кальциту-I $-4,8 \dots -2,5\%$, кальциту-II $-2,8 \dots +0,1\%$), наближаючись до $\delta^{13}\text{C}$ карбонату вміщаючих порід; кисню — $\delta^{18}\text{O}$: $19,4 \dots 27,7\%$ (кальциту-I $\delta^{18}\text{O}_{\text{сер.}} 19,9\%$; кальциту-II $\delta^{18}\text{O}_{\text{сер.}} 21,2\%$), причому аналіз цих результатів у координатах $\delta^{13}\text{C} - \delta^{18}\text{O}$ дав змогу виділити ряд полів, згідно з належністю жильного кальциту до певних структурно-фаціальних зон Карпат або віку вміщаючих порід. Подібні дані з ізотопного складу кальциту різних генерацій наведено в статті [5], за якими $\delta^{13}\text{C}$ кальциту-I парагенезу з “мармарошськими діамантами” в жилах у різновікових породах різних структурно-фаціальних зон близька за величиною ($-0,4 \dots -4,9\%$ [5] і $-2,5 \dots -4,8\%$ [6]) до карбонатів вапняків ($-0,7 \dots -2,9\%$ [5]) і розсіяних карбонатів з різних за складом порід від крейди до міоцену та седиментогенних карбонатів окременілих вапняків [3, 4, 7]. Однак вуглець кальциту-II легший від кальциту-I ($\delta^{13}\text{C} = -7,1 \dots -14,1\%$).

Щодо ізотопного складу кисню, то величини $\delta^{18}\text{O}$ у кальциті-I коливаються в межах $15,3 \dots 20,8\%$, у кальциті-II — $17,1 \dots 24,3\%$, у карбонатах з вапняків юри і крейди — $21,0 \dots 27,0\%$ [5].

Ці дані дали підставу для припущення, що кальцит-I є в основному продуктом перевідкладення в жилах розсіяного карбонату вміщаючих порід. На ізотопний склад кальциту-II переважно впливали вуглеводні, бо внаслідок їхнього окиснення вміст CO_2 у флюїдних включеннях у кальциті-II зростав порівняно з кальцитом-I. Приплив ізотопно легшого вуглецю у мінералоутворювальний розчин полегшує і вуглець кальциту-II. Величина $\delta^{13}\text{C}$ вуглецю метану з включень у кальциті-II становить $-17,7\%$ [5].

Отримані значення $\delta^{13}\text{C}$ для вуглецю кальциту-I й кальциту-II, а також заміряні та розраховані — для CO_2 флюїдних включень у кальциті-II [5] зіставлювані з $\delta^{13}\text{C}$ діоксиду

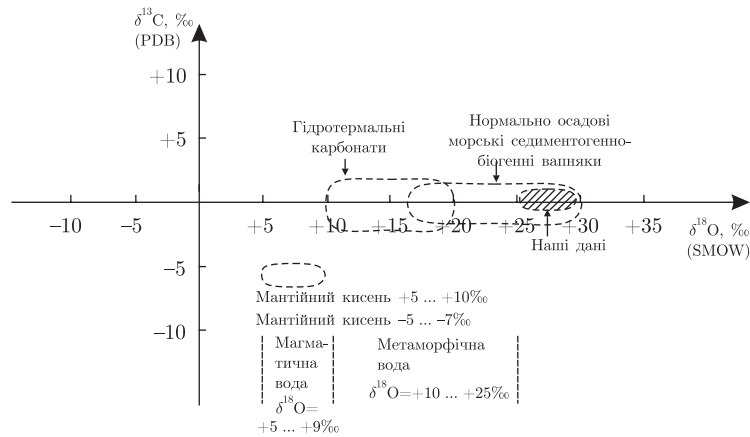


Рис. 1. Ізотопний склад вуглецю й кисню кальциту прожилків та вміщуючих порід у межах Лопушнянського нафтового родовища (Українські Карпати)

вуглецю ($-3,9 \dots -13,0\text{‰}$) і гідрокарбонат-іона ($0 \dots -9,9\text{‰}$) вуглекислих мінеральних вод Складчастих Карпат [8].

Флюїдогенераторами водної складової, а отже, і кисню (за ізотопним складом у кальциті) для жильно-прожилкових кальцитових утворень були переважно вміщуючі породи, віддаючи у тріщини порові розчини, продукти дегідратації мінералів [5]. Вуглеводневі сполуки, які синтезували у середовищі та за умов глибинного високотемпературного флюїду [9], надходили розломами у порожнини вже готовими.

Отримані матеріали про особливості флюїдів постседиментогенного мінералогенезу осадових товщ у межах Лопушнянського нафтового родовища свідчать [10], що у його межах постседиментогенні зміни порід здійснювалися в області 200 °C . Згідно з даними [11 та ін.], при орієнтовно такому значенні температури CO_2 і кальцит мали б бути практично однаковими за ізотопним складом вуглецю. Водночас, з аналізу теоретичних уявлень [12] випливає, що вуглець карбонатів, які утворилися із мінералоутворювальних флюїдів, насичених лише глибинним діоксидом вуглецю ($\delta^{13}\text{C} = -8 \dots -5\text{‰}$ [13]), без впливу карбонатної складової вміщуючих порід може збагатитися ізотопом ^{12}C максимально на 3‰ (до $\delta^{13}\text{C} -11\text{‰}$). У кристалізації кальциту в прожилках брав участь CO_2 з важчим, ніж у глибинних флюїдах, вуглецем, таким, наприклад, як вуглець гідротермальних карбонатів з $\delta^{13}\text{C}$ від $-5,8$ до $+5,9\text{‰}$ [13]. Саме такий діоксид вуглецю містився у включеннях у мінералах і закритих порах осадових товщ, в яких формувалися прожилки карбонатної породи. На локальне поважчення вуглецю, можливо, впливали й мікробіальні процеси або вуглець евалоритових товщ.

Отже, при температурі порядку 200 °C ізотопний склад мінералоутворювальних (кальцитоутворювальних) флюїдів визначався взаємодією флюїдів переважно глибинного походження і летких компонентів, що знаходяться у флюїдних включеннях у мінералах і закритих порах вміщуючих порід (рис. 1). Домінування метану у включеннях у прожилкових мінералах разом з їхньою високою відносною водонасиченістю вказує на ймовірне перенесення вуглеводнів у складі гетерогенної вуглеводно-водної системи внаслідок вертикальної міграції.

Даними ізотопного аналізу вуглецю й кисню жильного кальциту прожилків і вміщуючих порід, крім того, підтверджено й одноактність міграції вуглеводневмісних флюїдів у Кар-

патах, очевидно, у проміжку між середнім і пізнім пліоценом [14] внаслідок тектонічної активізації, що сприяла перебудові регіону та, відповідно, поновленню старих і прокладенню нових шляхів проникання флюїдів. Їхньою вуглеводневою складовою у результаті вертикально-міграційних процесів потужними системами тріщин тоді ж було виповнено пастки з формуванням покладів у породах різного віку Лопушлянського нафтового родовища. На користь глибинного походження вуглеводневмісних флюїдів при формуванні Лопушлянського родовища свідчить також ізотопний склад сірки нафти ($\delta^{34}\text{S} = -1,6\text{‰}$), який відповідає метеоритному стандарту [15]. Заліковування тріщин мінеральною речовиною глибинних високотемпературних флюїдів з утворенням жил і прожилків відбувалося, очевидно, з єдиного згомогенізованого джерела [9].

1. *Матковський О. І., Білоніжка П. М., Бойко Г. Ю. та ін.* Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди / Голов. ред. О. І. Матковський. – Львів: Видав. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. – 344 с.
2. *Атлас родовищ нафти і газу України.* В 6 т. / За заг. ред. М. М. Іванюти, В. О. Федішина, Б. І. Денегі, Ю. О. Арсірія, Я. Г. Лазарука. – Т. 4: Західний нафтогазоносний регіон. – Львів: Центр Європи, 1998. – 328 с.
3. *Рылин М. Б., Сиван Т. П., Ярынич О. А.* Изотопный состав углерода прожилков и пород мезокайнозой Карпатской и Крымской нефтегазоносных провинций // Тез. докл. XI Всесоюз. симпоз. по геохимии изотопов. – Москва, 1986. – С. 301–302.
4. *Колтун Ю. В., Мамчур Г. П.* Об условиях формирования олигоценых отложений Карпат по данным изотопного состава углерода карбонатных минералов и органического вещества // Минерал. сб. Львов. ун-та. – 1988. – № 42. – Вып. 1. – С. 54–61.
5. *Братусь М. Д., Ломов С. Б.* Умови мінералоутворення та ізотопна природа компонентів флюїдів в жилах серед осадочних порід Складчастих Карпат // Геологія і геохімія горюч. копалин. – 1996. – № 1./2 (94–95). – С. 85–96.
6. *Дудок И. В.* Минералого-геохимические особенности жильных образований флишевых отложений Украинских Карпат (в связи с нефтегазоносностью): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 04.00.02 / ИГГГИ АН УССР. – Львов, 1991. – 19 с.
7. *Габинет М. П.* Постседиментационные образования флиша Украинских Карпат. – Киев: Наук. думка, 1985. – 148 с.
8. *Колодий В. В.* Формирование Карпатской провинции углекислых минеральных вод в связи с тектоникой плит // Геология и геохимия горючих ископаемых. – Киев: Наук. думка, 1989. – Вып. 73. – С. 40–46.
9. *Наушко І. М.* Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включення ми у мінералах типових парагенезисів): Автореф. дис. ... д-ра геол. наук: 04.00.02 / ІГГГК НАН України. – Львів, 2006. – 52 с.
10. *Наушко І., Белецька Ю., Мачальський Д., Сахно Б., Теленко Л.* Про особливості флюїдів постседиментогенного мінералогенезу осадочних товщ у межах Лопушлянського нафтового родовища (Українські Карпати) // Геологія і геохімія горюч. копалин. – 2007. – № 2. – С. 66–82.
11. *Bottlinga Y.* Calculated of Fractionation Factors for Carbon and Oxygen Isotopic Exchange in the System Calcite-Carbon Dioxide-Water // J. Phys. Chem. – 1968. – **72**, No 3. – P. 800–808.
12. *Ohmoto H.* Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits // Econ. Geol. – 1972. – **65**, No 5. – P. 551–578.
13. *Галимов Э. М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. – Москва: Недра, 1968. – 226 с.
14. *Ладыженский Н. Р.* К вопросу о времени формирования нефтяных месторождений Карпат // Геол. сб. Львов. геол. об-ва. – 1961. – № 7./8. – С. 79–88.
15. *Лукин А. Е., Ладыженский Г. Н., Потера Ю.* Изотопно-геохимические различия нефтей аллохтонных и автохтонных комплексов Предкарпатья (в границах польско-украинского сегмента) // Доп. НАН України. – 2008. – № 11. – С. 119–126.

*Інститут геології і геохімії
горючих копалин НАН України, Львів
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка*

Надійшло до редакції 12.05.2010

I. M. Naumko, V. M. Zahnitko, Yu. A. Belets'ka

The isotopic composition of carbon and oxygen of the calcite of veinlets and enclosing rocks within the limits of the Lopushna oil field (Ukrainian Carpathians)

We present the results of studies of the isotopic composition of carbon and oxygen from the calcite of veinlets and enclosing rocks within the limits of the Lopushna oil field, the oil deposits of which are confined to the platform sediments of Paleogene, Cretaceous, and Jurassic overlapped by overthrust of the Carpathians. The isotopic analysis has revealed sufficiently homogenous values both of $\delta^{13}\text{C}$, correspondingly, $-2.3 \dots +2.5$ and $-0.1 \dots +3.8\text{‰}$ (standard PDB), and $\delta^{18}\text{O}$ — $22.2 \dots 27.7$ and $23.4 \dots 30.5\text{‰}$ (standard SMOW) that are not correlated with a depth of occurrence and the spatial distribution of a veinlet, the composition and the age of enclosing rocks, etc. This testifies to the influx of mineral-forming fluids through thick systems of fractures due to vertical migration processes. Moreover, the data obtained have confirmed the one-act character of the entrance of hydrocarbon-containing fluids at an interval between the Middle and Late Pliocene caused by the tectonic activation that promoted the region's reconstructing and, correspondingly, regenerating old and opening new paths for the penetration of fluids. Then traps with the formation of deposits of oil in rocks of different ages at the field were filled with their hydrocarbon component. The healing of fractures by the mineral substance of deep-seated high-temperature fluids with the formation of calcite veins and veinlets probably occurred from the single homogenized source.