

І. М. Наумко, Р. А. Бондар, Б. Е. Сахно

Про генезис високометаморфізованих вуглистих утворень північно-західної частини Мармароського масиву (за даними вивчення флюїдних включень у мінералах)

(Представлено академіком НАН України Є. Ф. Шнюковим)

За даними вивчення флюїдних включень у мінералах і закритих пор у породах з'ясовано, що процес мінералогенезу високометаморфізованих вуглистих утворень північно-західної частини Мармароського масиву проходив при 200–300 °С та відносно високій газонасиченості мінералоутворювального флюїду з домінуванням метану. Однак за умов зеленосланцевої фації метаморфізму, за яких відбувалися зміни породи берлебаської і кузинської світ, не було досягнуто високотемпературних параметрів, необхідних для синтезу графіту. Це свідчить про те, що відновлення вуглецю первинно-осадових вуглисто-бітумінозних сполук привело не до утворення оксиду вуглецю як основи можливої реакції Бундуара, продуктом якої при 750–600 °С міг стати елементарний вуглець (графіт), а лише до утворення метану та інших вуглеводнів метанового ряду, стимульованого припливом глибинного високотемпературного флюїду, та їхнім подальшим, з одного боку, захопленням такими дефектами кристалічної структури мінералів як флюїдні включення, а з другого — можливим нагромадженням у сприятливих структурах-пастках з утворенням покладів газу.

Високометаморфізовані вуглисті утворення здавна привертати увагу дослідників північно-західної частини Мармароського масиву (Українські Карпати). Про це свідчать численні результати вивчення цих порід комплексом хімічних і фізичних методів, зокрема в монографії [1]. Однак для з'ясування їхнього генезису, як свідчить виконаний нами огляд [2], лише фрагментарно були використані флюїдні включення в мінералах — предмет дослідження мінералофлюїдології [3], а отже, результати таких досліджень складають передумови для відтворення особливостей флюїдного режиму породно-рудних комплексів [4].

На північно-західному закінченні Мармароського масиву високометаморфізовані вуглисті утворення знайдено у незначних за розмірами тілах графітоподібної вуглистої (метаантрацитової) речовини (рис. 1) лінзо- й гніздоподібної форм, серед різних типів метаморфічних порід берлебаської (V-Є₁br) і кузинської (D₃-С₁kz) світ рахівського й чивчинського відгалужень масиву: вуглисто-кварцових, вуглисто-хлорит-серицитових і кварцитових сланців та вуглистих кварцитів [1].

У результаті комплексних хімічних та фізичних досліджень [1] встановлено, що графітоподібна вуглиста (метаантрацитова) речовина не має типової графітової структури і займає проміжне положення між графітизованим вугіллям і графітом, тобто перебуває на ступені карбонізації між антрацитом і графітом. Це свідчить про її утворення з концентрованої вихідної органічної речовини (наприклад, пластів вугілля або горючих сланців).

Загальновідомо, що сполуки вуглецю первинно-осадового походження при температурі метаморфічних процесів не можуть бути інертними, вони взаємодіятимуть з основними

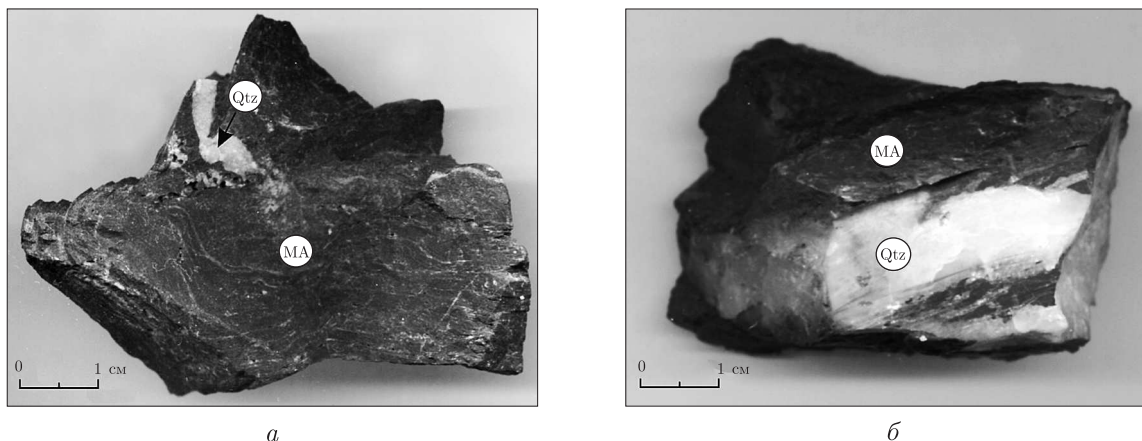


Рис. 1. Загальний вигляд високометаморфізованих вуглистих утворень у тілах графітоподібної вуглистої (метаантрацитової) речовини (басейн потоку Великий Прилучний, Чивчинські гори).
Умовні позначення: Qtz — кварц; MA — метаантрацит

компонентами мінералоутворювальних флюїдів, насамперед з водою і діоксидом вуглецю. Утворена при цьому газова фаза, яка крім діоксиду вуглецю може містити також вуглеводневі сполуки (метан тощо), відіграє одну з провідних ролей у трансформації первинних вуглецевмістних шарів у вуглисті утворення.

На підставі даних вивчення флюїдних включень у мінералах, а також закритих пор у породах, нами зроблено спробу оцінити роль газової фази у процесі мінералогенезу вуглистих утворень за допомогою методів мас-спектрометричного хімічного [3] і вакуумного декрептометричного [5] аналізів.

Через незначні розміри включень використовували методику аналізу масової проби мінералу або породи, зокрема виміри на часопротітному мас-спектрометрі МСХ-3 А, модифікованому для аналізу мікрокількостей газів, виконували з наважки 200 мг у діапазоні від 1 до 200 а. о. м. При необхідності визначали також відносні газонасиченість (ΔP) — приріст тиску в напускній системі внаслідок вивільнення летких компонентів включень у разі механічного подрібнення проби мінералу або породи (стосовно залишкової величини близько $1 \cdot 10^{-3}$ Па) та водонасиченість (C_{H_2O}) — відсотковий вміст пари води (поглинач — P_2O_5) у їхньому загальному об'ємі. Метод вакуумного декрептометричного аналізу застосовували з порівняльною метою.

У летких компонентах флюїдних включень у кварці прожилків і закритих пор у сланцях, збагачених графітоподібною вуглистою (метаантрацитовою) речовиною, Чивчинського (потік Великий Прилучний, хребет Прилучний, потік Велика Веснарка) і Рахівського відгалужень масиву мас-спектрометричним хімічним аналізом було встановлено метан, діоксид вуглецю й азот (рис. 2).

Характерним є істотне домінування метану (54,7–99,7% за об'ємом) над кількісно підпорядкованими діоксидом вуглецю (0,3–35,9%) та азотом (9,4–19,1%). Присутність азоту в складі летких компонентів у двох зразках (сланець і прожилок кварцу в ньому з хребта Прилучний) може бути зумовлена їхнім просторовим і генетичним зв'язком з неподалік розташованими метаморфізованими магматичними утвореннями [6].

Методом вакуумного декрептометричного аналізу для кварцу прожилків у сланцях, збагачених графітоподібною вуглистою (метаантрацитовою) речовиною, встановлено такі

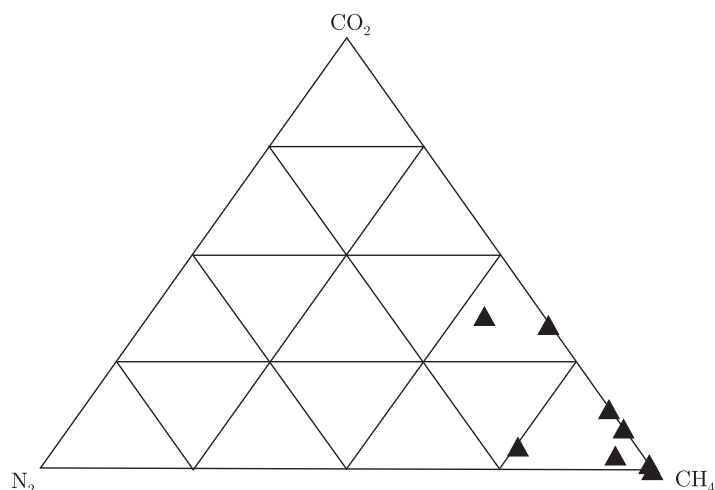


Рис. 2. Діаграма співвідношення легких компонентів флюїдних включень у кварці прожилків і закритих пор у сланцях Чивчинського і Рахівського відгалужень Мармароського масиву

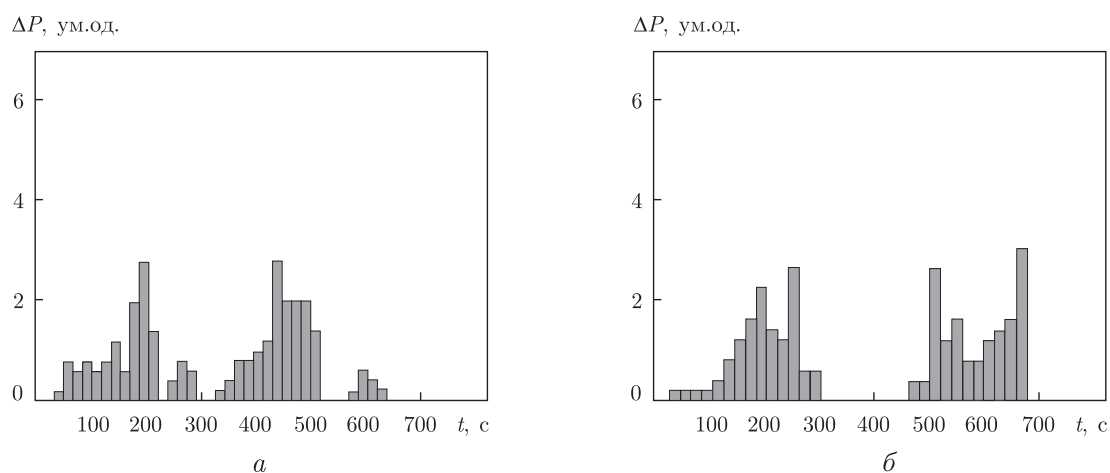


Рис. 3. Температурні інтервали виділення газової фази флюїдних включень у кварці прожилків у сланцях, збагачених графітоподібною вуглистою (метаантрацитовою) речовиною (за даними вакуумного декрептометричного аналізу)

температурні інтервали інтенсивності газовиділення, °С: 20–180 (пік 140), 180–240 (пік 200), 360–580 (пік 480) (рис. 3).

Найінтенсивніші піки та максимальна газовіддача зразків припадають на температуру, яка перевищує 200 °С і, можливо, доходить до 300 °С, що викликано, очевидно, вивільненням основної маси легких компонентів з флюїдних включень у мінералах продуктивних сульфідних і золоторудних парагенезів внаслідок їхньої високої відносної газонасиченості. Цей інтервал температури максимальної інтенсивності газовиділення для вуглистих сланців є доказом того, що із зруйнованої за умов прогресивного метаморфізму при 250–300 °С більшої частини органічної речовини, представлені вищими вуглеводнями [7], які входять до складу графітоподібною вуглистою (метаантрацитовою) речовини, утворюються значні кількості легких компонентів (насамперед метану), що й зафіксовано декрептограмами (див. рис. 3).

Отже, згідно з отриманими нами даними, характерними рисами процесу мінералогенезу вуглистих утворень північно-західної частини Мармароського масиву були інтервал температури від 200 до 300 °С і відносно висока газонасиченість мінералоутворювального флюїду з домінуванням у газовій фазі метану, який міг би бути вихідною речовиною для формування графіту

Загальновідомо, що графіт і графітоподібні утворення можуть формуватись за рахунок вуглецевих сполук як глибинного (графіт у інтрузивних або ефузивних породах основного складу), так і поверхневого (графіт у метаморфічних породах) походження.

Оскільки у вивчених вуглистих утвореннях графіт не знайдено [1], то отримані нами дані вказують на те, що, очевидно, за умов зеленосланцевої фації метаморфізму, за яких були змінені породи берлебаської і кузинської світ Мармароського масиву, не було досягнуто високотемпературних параметрів, необхідних для синтезу графіту. Відновлення вуглецю первинно-осадових вуглисто-бітумінозних сполук у даному випадку приводило не до утворення оксиду вуглецю як основи можливої реакції Будуара, продуктом якої при 750–600 °С міг стати елементарний вуглець (графіт), а лише до утворення метану [8] та інших вуглеводнів метанового ряду [9]. Цей процес, стимульований припливом глибинного високотемпературного флюїду з синтезованими у його середовищі вуглеводнями [10, 4] у вуглисті сланці Мармароського масиву і супроводжуваний утворенням зон подрібнення внаслідок малої механічної стійкості вуглистої речовини [1] та посиленням інфільтраційно-метасоматичних явищ [11] внаслідок міграційних процесів [12], завершувався захопленням насамперед метану такими дефектами кристалічної структури мінералів, як флюїдні включення, що й відтворено експериментально [13]. З іншого боку, саме метан з найменшим діаметром своєї молекули і найслабшими сорбційними властивостями порівняно з більш високомолекулярними вуглеводнями здатний забезпечити інтенсивне проникання флюїду в мікротріщини, пронизання ним навколишніх порід на значні відстані і можливе нагромадження у сприятливих структурах-пастках з утворенням покладів газу.

Наявність таких пасток і скупчень вуглеводнів у них прогнозувалася у перспективно газоносних відкладах піднасувних структур Мармароського масиву [14], в яких розвинені тріщинні колектори тектонічного походження, а газомісними є породи високого ступеня тектонічної переробки з проявами у них зон подрібнення вздовж площин насувів, вскидів та інших тектонічних порушень [15]. Встановлені прояви газу, ймовірно, зумовлені нагромадженням у цих вуглецевих чорносланцевих формаціях вуглеводнів внаслідок їхньої субвертикальної міграції саме такими тектонічними порушеннями.

У підсумку дійдемо висновку, що у породно-рудних метаморфогенних комплексах Мармароського масиву в процесі їхнього становлення і перетворень існували необхідні передумови для перебігу процесів вуглеводнегенезу і утворення покладів вуглеводнів як у піднасувних структурах, так і у сприятливих структурах-пастках тектонічного походження.

1. Вульчин Є. І., Братусь М. Д., Іванців О. Є., Шабо З. В. Високометаморфізовані вуглисті утворення і графіти України. – Київ: Наук. думка, 1967. – 140 с.
2. Бондар Р., Наушко І. Флюїдні включення у мінералах породно-рудних комплексів північно-західної частини Мармароського масиву (підсумки досліджень, нові підходи, перспективи) // Мінерал. зб. – 2007. – № 57, вип. 2. – С. 85–94.
3. Каложный В. А. Основы учения о минералообразующих флюидах. – Киев: Наук. думка, 1982. – 240 с.
4. Наушко І. М. Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів): Автореф. дис. ... д-ра геол. наук: 04.00.02 / НАН України. Ін-т геології і геохімії горюч. копалин. – Львів, 2006. – 52 с.

5. Ермаков Н. П., Долгов Ю. А. Термобарогеохимия. – Москва: Недра, 1979. – 271 с.
6. Матковский О. И. Минералогия и петрография Чивчинских гор. – Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1971. – 214 с.
7. Roedder E. Fluid inclusions // Reviews in Mineralogy. – Virginia: Mineralogical Society of America, 1984. – Vol. 12. – 644 p. (Пер.: Э. Реддер. Флюидные включения в минералах: В 2 т. – Москва: Недра, 1987. – Т. 1. – 560 с.; Т. 2. – 632 с.).
8. Наушко І., Калюжний В., Сворень Й. та ін. Флюїди постседиментогенних процесів в осадових та осадово-вулканогенних верствах південно-західної окраїни Східноєвропейської платформи і прилеглих геоструктур (за включеннями у мінералах) // Геологія і геохімія горюч. копалин. – 2007. – № 4. – С. 78–108.
9. Бакуменко І., Марусяк В., Попівняк І. Флюїдні включення в жильному кварці метаморфічних комплексів Чивчинських гір (Мармароський масив) // Мінерал. зб. – 2003. – № 53, вип. 1./2. – С. 59–69.
10. Сворень Й. М., Наушко І. М. Нова теорія синтезу і генезису природних вуглеводнів: абіогенно-біогенний дуалізм // Доп. НАН України. – 2006. – № 2. – С. 111–116.
11. Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. – 2-е изд., доп. – Москва: Наука, 1982. – 104 с.
12. Наушко І. М., Сворень Й. М. Про шляхи втілення глибинного високотемпературного флюїду у земну кору // Доп. НАН України. – 2008. – № 9. – С. 112–114.
13. Баллицкий В. С. Водно-углеводородные включения в синтетическом кварце и вопросы образования нефти и других углеводородов при взаимодействии гидротермальных растворов с битуминозными и углистыми породами // Материалы XIII Междунар. конф. по термобарогеохимии и IV симп. APFIS, Москва, 22–25 сент. 2008 г. – Москва: ИГЕМ РАН, 2008. – Т. 2. – С. 233–236.
14. Марушкін О. І., Дудок І. В. Про можливість скупчення вуглеводнів під насувами Мармароського масиву Українських Карпат // Доп. АН України. – 1991. – № 11. – С. 96–97.
15. Марушкін О. І., Нечепуренко О. О., Панов Г. М. та ін. Прояви вуглеводневих газів на північно-західному закінченні Мармароського масиву (Українські Карпати) // Доп. НАН України. – 1995. – № 4. – С. 83–84.

Інститут геології і геохімії
горючих копалин НАН України, Львів

Надійшло до редакції 12.05.2010

I. M. Naumko, R. A. Bondar, B. E. Sakhno

On the genesis of high-grade metamorphized carbonaceous formations of the north-western part of the Marmarosh massif (according to data of fluid inclusion research)

The data on fluid inclusions and closed pores of rocks allow us to ascertain that the process of mineralogenesis of high-grade metamorphic carbonaceous formations of the north-western part of the Marmarosh massif occurred at a temperature of 200–300 °C and a relatively high gas saturation of the mineral-forming fluid, in which methane predominates. But, under conditions of the greenschist facies of metamorphism, when rocks of the Berlebash and Kuzyn suites became changed, it was unable to reach high-temperature parameters which are necessary for the graphite synthesis. This testifies that the carbon regeneration of primary-sedimentary carbon-bituminous compounds led not to the formation of carbonic oxide as a basis of the possible Boudouard reaction, where product could be the elemental carbon (graphite) at a temperature of 750–600 °C, but only to the formation of methane and other hydrocarbons of the methane series stimulated by the influx of the deep-seated high-temperature fluid and their further, on the one hand, capturing by such defects of the crystalline structure of minerals as fluid inclusions and, on the other hand, by possible accumulations in favorable structures-traps with the evolution of gas deposits.