

**Сергій ВОВНЮК, Анатолій ГАЛАМАЙ, Софія ГРИНІВ, Ігор ДУДОК,
Софія МАКСИМУК, Андрій Побережський, Дарія СИДОР,
Ярослава ЯРЕМЧУК**

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів,
[e-mail: igggk@mail.lviv.ua](mailto:igggk@mail.lviv.ua)

ГЕОХІМІЧНІ КРИТЕРІЇ ЗВ'ЯЗКУ ЕВАПОРИТОВИХ І ОСАДОВИХ ФОРМАЦІЙ ФАНОРОЗОЮ ТА ПОКЛАДІВ ВУГЛЕВОДНІВ (НА ПРИКЛАДІ НАФТОГАЗОНОСНИХ БАСЕЙНІВ ЦЕНТРАЛЬНОЇ І СХІДНОЇ ЄВРОПИ)

За результатами геохімічних, мінералого-петрографічних та термобарогеохімічних досліджень евапоритових і теригенних відкладів фанерозою визначено геохімічні критерії зв'язку евапоритових і осадових формацій та покладів вуглеводнів. Проведено вивчення включень з вуглеводневою фазою у галіті різновікових галогенних відкладів; з'ясовано особливості розподілу вуглеводневих газів у приповерхневих відкладах, у місцях поширення евапоритів, та їхній зв'язок з потенційними скупченнями вуглеводнів на глибині; досліджено взаємодію органічної речовини з глинистими мінералами на прикладі евапоритових та теригенних відкладів Карпатського регіону; вивчено геохімію процесів прожилкового мінералогенезу структурно-фаціальних зон Східних Карпат у зв'язку з нафтогазоносністю. Наявність кульок бітуму (або краплинок нафти і кірочок твердого бітуму) та висока газонасиченість і підвищений вміст метану та інших вуглеводневих газів у включеннях у галіті, а також аномальні концентрації вуглеводневих газів у приповерхневих відкладах осадових товщ можуть слугувати критеріями наявності покладів вуглеводнів на глибині.

Захоплення глинистими мінералами, зокрема монтморилонітом, органічних сполук (у тому числі вуглеводневих газів) міжшаровими проміжками, впливає на газопродуктивність низькопроникних глинистих товщ, що необхідно враховувати при пошуках цих корисних копалин. Мінералого-геохімічні дослідження жильних утворень осадових комплексів Східних Карпат свідчать, що найбільш нафтогазоперспективними є Кросненська та Дуклянська зони, а також піднасув Мармароського кристалічного масиву на осадові комплекси Складчастих Карпат.

Ключові слова: осадові формації, евапорити, фанерозой, вуглеводні, включення у галіті, геохімічні аномалії, глинисті мінерали, жильні утворення.

Вступ. Проблема вивчення евапоритових формацій у контексті їхнього зв'язку з покладами вуглеводнів залишається відкритою, оскільки у присвячених евапоритам численних публікаціях, зазвичай обмежуються констатацією факту наявності просторового зв'язку між ними та покладами вуглеводнів, зазначаючи лише, що евапоритові поклади часто є покришками для нафтогазових родовищ (Жарков, 1974; Высоцкий, 1988; Warren, 2006 і ін.). Недостатньо досліджені і процеси акумуляції, перетворення органічної ре-

човини (ОР) та міграції вуглеводнів у евапоритових відкладах. Тому *метою* роботи є встановлення геохімічних критеріїв зв'язку осадових формацій та покладів вуглеводнів на основі геохімічних, термобарогеохімічних та мінералого-петрографічних методів дослідження евапоритових і теригенних відкладів фанерозою.

Проведений комплекс досліджень спрямовано на вирішення низки завдань: прогноз покладів вуглеводнів за вивченням включень з вуглеводневою фазою у галіті різновікових галогенних відкладів фанерозою; з'ясування особливостей розподілу вуглеводневих газів у приповерхневих відкладах Солотвинської западини та їхній зв'язок із потенційними скупченнями вуглеводнів на глибині; визначення взаємодії ОР з глинистими мінералами на прикладі евапоритових та теригенних відкладів Карпатського регіону та дослідження впливу захопленої глинистими мінералами органічної речовини на нафтогазопродуктивність осадових товщ; вивчення геохімії прожилкового мінералогенезу структурно-фаціальних зон Східних Карпат у зв'язку з нафтогазоносністю. Це дозволить підвищити ефективність пошукових робіт на поклади нафти і газу в підсольових відкладах.

Прогноз покладів вуглеводнів за результатами дослідження включень з законсервованими бітумами у галіті. Уже встановлено (Хіміко-палеогеографічні індикатори..., 2012), що хімічний склад океанічної води є одним з основних чинників вікового розподілу низки корисних копалин пов'язаних з евапоритами, а кількісна модель хімічної еволюції океану є основою для їхнього глобального прогнозу залежно від віку вмісних відкладів. На сучасному етапі вивченості ця модель дає підстави вважати, що евапорити, сформовані у періоди сульфатного складу вод океану, перспективні на хлоридно-сульфатні калійні солі, борати, целестин, самородну сірку, сірководень, а збагачені органікою осадові відклади етапів хлоркальцієвого складу океанічної води, відповідно до двох мегациклів її вікових змін, сприятливі для генерації нафти і газу.

Ореоли розсіювання покладів вуглеводнів проявляються в евапоритових відкладах як включення з краплинами нафти і/або твердими бітумами. За термобарогеохімічними дослідженнями таких включень можна визначити характер та масштаби проникнення вуглеводневих компонентів у покривні солі. Евапорити, як відомо, у нафтогазоносних провінціях часто є екраном для мігруючих вуглеводнів, оскільки є флюїдонепроникними. Однак унаслідок тектонічної активності та діагенетичних процесів у галогенних товщах виникають системи тріщин, які стають шляхами проникнення глибинних флюїдів у сольову товщу. Перекристалізація кам'яної солі при заліковуванні тріщин супроводжується захопленням краплинок флюїду кристалами галіту.

Включення з вуглеводнями у галіті наявні в багатьох евапоритових формаціях. До прикладу, численні включення у галіті в девонських відкладах Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ) містять нафту, воскоподібні речовини та бітумні плівки, які захоплювалися кристалами під час міграції вуглеводнів по тектонічно ослаблених зонах (Петриченко, 1977; Кітик, Петриченко, 1978). Подальшими дослідженнями галіту цехштейнкової евапоритової формації Західної Польщі і міоценових евапоритових формацій Передкарпатського та Закарпатського прогинів України (з розрізів евапоритів над по-

кладами вуглеводнів) також виявлені різні генетичні типи включень з краплинами нафти та кульками бітуму, які за комплексними термобарогеохімічними та геохімічними дослідженнями вказують на міграційний характер та генетичну єдність бітумів з відкладів кам'яної солі, нафтоматеринських порід і нафтових покладів (Shaidetska, 1997; Литвинюк, 2007; Wieclaw et al., 2008; Kovalevych et al., 2008; Галамай, 2010). Показово, що такі включення не спостерігаються у розрізах евапоритів, де поклади вуглеводнів не встановлені і не передбачаються (цехштейнові відклади Прибалтики (Польща), пермські – ДДЗ в районі Артемівська і ін.), а також подібні включення не виявлені у розрізах над газовими покладами (цехштейнові відклади Польщі). Виявлені вуглеводневі утворення в рідких включеннях у галіті переважно однотипні та знаходяться в твердому, рідкому або газоподібному стані. Однак, певні їхні особливості обумовлені фізико-хімічними умовами постседиментаційних процесів у соленосних відкладах різних евапоритових басейнів.

Наявність включень з вуглеводнями може слугувати однією із ланок геохімічного критерію прогнозу нафтогазоносних покладів у підстильних відкладах. Достовірність цього критерію підтверджують нові дослідження. Так, мікроскопічне вивчення галіту Якшинського калійного родовища нижньо-пермського Верхньопечорського басейну виявило численні мікрокраплинки маслянистої рідини у рідких включеннях (рис. 1, *a, б*). У прохідному світлі вони мають жовте і буре забарвлення із різноманітними відтінками. Вміст мікрокраплин нафти у складі включень визначали методом раманівської спектроскопії (спектрометр Lab Ram HR800, Horiba Jobin Yvon), а її склад – за кольором люмінесценції в ультрафіолетовому світлі. Подібні утворення трапляються переважно у вторинних рідких включеннях у галіті із пласта підстильної кам'яної солі і іноді займають майже весь об'єм включення. Для обґрунтованої діагностики міграційного типу ореолів розсіювання вуглеводневої речовини у покривних солях і прогнозу на цій основі покладів нафти і газу у підсольових відкладах у співпраці з науковцями Інституту геології Комі НЦ УрВ РАН виконано детальні дослідження флюїдних включень у галіті та складу органічної речовини соленосних відкладів. Комплексне геохімічне вивчення ОР показало, що вуглеводнева складова нижньої частини шару підстильної солі і вмісних відкладів є змішаного типу (крім сингенетичної ОР також наявні міграційні вуглеводні газоконденсатного типу).

Своєрідним виявилось походження нафтових включень у галіті Верхньокамського калійного родовища нижньо-пермського Солікамського басейну (див. рис. 1 *в-е*). Найімовірніше, вуглеводнева складова цих включень утворилася шляхом міграції перетвореної ОР глинисто-карбонатно-ангідритового маркувального прошарку, яким підстилаються солі і не пов'язана з глибшезануреними нафтогазоносними відкладами (Ковалевич, Сидор, 1992). Мікрокраплини бітумінозної речовини у включеннях аналогічні до мікрокраплин нафти у рідких включеннях евапоритових відкладів інших солеродних басейнів. Вони займають близько 1 % (іноді до 50 %) об'єму включення і їхній колір у прохідному світлі змінюється від світло-жовтого, ледь помітного, до бурого і навіть чорного. Кульки бурого і чорного кольору – це мікрокраплини жовтуватої маслянистої рідини, покриті парафіноподібною

в'язкою оболонкою (шкіркою) бурого або чорного кольору. Оболонки таких бурих кульок при вилученні із включення розтріскуються і з них витікає жовта масляниста рідина. В ультрафіолетових променях під люмінесцентним мікроскопом вуглеводневі утворення чітко діагностуються завдяки

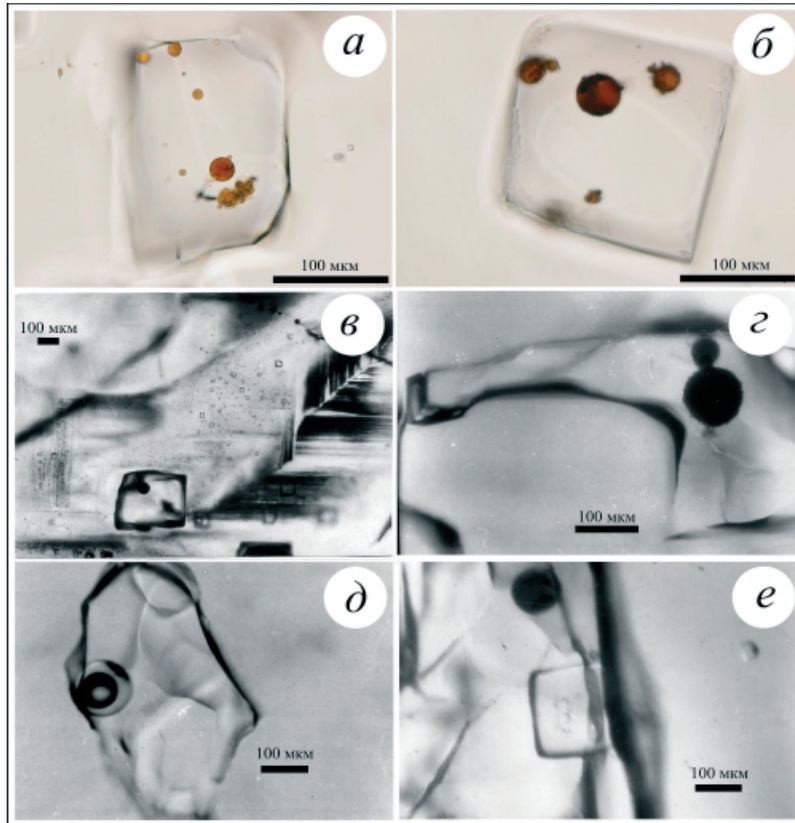


Рис. 1. Вуглеводневі утворення в рідких включеннях у галіті.

Якшинське родовище калійних солей, нижньопермський Верхньопечорський басейн: *a*– дрібні світло-жовті і жовті вуглеводневі кульки (св. 12, зр. 12/16); *б*– бурі рідкі вуглеводні, частково покриті темною кіркою (св. 12, зр. 12/16). Верхньокамське родовище калійних солей, нижньопермський Солікамський басейн: *в*– велике вторинне включення з вуглеводневою кулькою в перекристалізованій частині шеврону, пласт Б (СКРУ-1, зр. 15-б); *г*– мікрокраплини чорних вуглеводнів, пласт В, (СКРУ-2, зр. 8/87); *д* – аномально велике світло-жовте вуглеводневе утворення, що містить газову фазу, пласт Б-В (БКРУ-1, зр. 16-б); *е*– деталь багатофазового включення з мікрокраплиною вуглеводнів та кристаликом-в'язнем сильвіну, пласт Б (СКРУ-2, зр. 5/90).

яскравому солом'яно-жовтому свіщенню, що свідчить одночасно про їхню органічну природу і якісний склад сполук (переважання масляно-смолистого типу бітумінозної речовини). Вони також добре розчиняються в хлороформі, частково в бензолі. При нагріванні препаратів у дво- і трифазових включеннях розчиняються тільки кристалики-в'язні (навіть до температури 160 °С), натомість вуглеводнева фаза не змінюється, що свідчить про її ксеногенність.

Геохімічні особливості рідких включень з вуглеводнями у галіті вказують на термобарогеохімічні умови формування та міграції вуглеводнів (Галамай, 2010; Сидор, 2013). Критеріями прогнозу нафтогазових покладів є: наявність кульок бітуму (або краплинок нафти та кірочок твердого бітуму) у

включеннях у галіті та висока газонасиченість і підвищений вміст метану та вищих його гомологів у включеннях у галіті. Для достовірного прогнозу покладів нафти і газу в підсольових відкладах важливо, щоб результати комплексного геохімічного дослідження включень у галіті підтверджувалися складом бітумів у кам'яній солі евапоритових формацій нафтогазоносних регіонів.

Аномальні поля концентрацій вуглеводневих сполук у приповерхневих відкладах як прямі ознаки нафтогазонасиченості надр. Нагромадження вуглеводнів у верхніх осадових товщах унаслідок диференціації інтенсивності вертикального масопереносу зумовлює появу полів аномальних концентрацій, що дає потенційні можливості отримання прямої інформації про нафтогазоносність надр (Келеберда, 2001). На виявлення полів концентрацій та оцінку перспектив нафтогазоносності геологічних об'єктів спрямовані геохімічні методи пошуку нафти і газу (Соколов, 1966; Петухов, 1981; Зорькин и др., 1984). Одним із найбільш інформативних, зокрема у Карпатському регіоні, є газогеохімічний метод досліджень (Поливцев и др., 1990; Борковський, 1995; Максимук, 2012; Максимук, Бодлак, 2015), який був застосований при вивченні газового поля приповерхневих відкладів Ліпчанської площі Солотвинської западини Закарпатського прогину (Максимук, 2013). На площі розміщені дві ділянки: Нанківська, з соленосними породами у пластовому заляганні та Данилівська – з розвиненим соляним діапіризмом.

Об'єктом вивчення була газова складова приповерхневих відкладів на глибині 1 м, а саме: газу, сорбовані породою, газу вільного простору порід і природний потік газу з надр землі в атмосферу. Усього відібрано і проаналізовано 175 проб. Методом газової хроматографії визначено якісний і кількісний вміст вуглеводневих компонентів (від метану до пентану включно). Встановлено, що у складі вуглеводневого газу приповерхневих відкладів обох ділянок присутні: метан, його гомологи (етан, пропан, *n*-бутан, *i*-пентан, *n*-пентан), ненасичені вуглеводні (етилен і пропілен). На відміну від раніше досліджених площ відсутній *i*-бутан.

У межах Нанківської ділянки у складі вуглеводневих сумішей приповерхневих відкладів домінує метан. У газах, сорбованих породою, вміст метану становить 79 об. %, сума його гомологів (етан, пропан, бутан, пентан) – 12 об. %, ненасичених вуглеводнів (етилен, пропілен) – 9 об. %. Найбільша кількість метану зафіксована у газах вільного простору порід – 90 об. %, відповідно сума гомологів метану – 7 об. %, ненасичених вуглеводнів – 3 об. %. У природному потоці вуглеводневого газу: метану – 53 об. %, сума гомологів метану – 40 об. %, ненасичених вуглеводнів – 7 об. %.

Кількісно значення вмісту метану в газах, сорбованих породою, змінюються від найбільшого $85,6 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$ до найменшого $17,1 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$; гомологів метану: від $38,4 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$ до $1,08 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$; ненасичених вуглеводнів – $44,2 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$ і $0,54 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$ відповідно. Подібний розподіл характерний і для газів вільного простору порід та природного потоку газу з надр землі в атмосферу.

На Данилівській ділянці серед вуглеводневих компонентів у газах, сорбованих породою, також переважає метан. Його вміст становить 77 об. % від суми усіх вуглеводневих газів, гомологів метану – 12 об. %, ненасичених вуглеводнів – 11 об. %. У складі газу вільного простору порід метану – 89 об. %, гомологів – 8 об. %, ненасичених вуглеводнів – 3 об. %. Найменша кількість

метану зафіксована у природному потоці – 52 об. %, відповідно гомологів метану – 41 об. %, ненасичених вуглеводнів – 7 об. %. Кількісні значення вмісту метану в газах, сорбованих породою, коливаються від найбільшого $63,3 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$ до найменшого $15,2 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$; гомологів метану: від $15,0 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$ до $1,05 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$; ненасичених вуглеводнів від $15,55 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$ до $0,32 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$ відповідно. Для газів вільного простору порід та природного потоку газу з надр землі в атмосферу розподіл подібний.

Величина кожного геохімічного параметра є сумою регіональної (фонової) і локальної складової. Враховуючи граничні значення поля нормальних концентрацій, виокремлюють аномальні поля. Тому їхні розміри (ширина, протяжність, контрастність) завжди визначаються вибраним рівнем регіональної складової. Після визначення для кожного параметра середнього значення ($X_{\text{сер.}}$) і середньоквадратичного відхилення (δ), у програмі „Surfer” були побудовані карти розподілу показників геохімічного поля із виділенням зон аномальних концентрацій вуглеводневих компонентів. Статистичне оброблення даних дозволило встановити найбільш інформативні параметри щодо нафтогазоносності розрізу обидвох ділянок – вміст метану і суму його гомологів у газах, сорбованих породою. Аномальні поля концентрацій метану відокремлені від фонових на рівні однієї δ ізолінією 30 (рис. 2, 3), поля його гомологів є більш диференційованими і виділяються на рівні трьох δ ізоліній 7. Вони утворюють зони переважно лінійної конфігурації субкарпатського простягання, на відміну від ореолів концентрацій газів вільного простору порід і природного потоку газу, яким притаманні мозаїчні форми.

Важливим питанням є встановлення походження метану, оскільки він переважає серед газів, присутніх у пробах. Володіючи підвищеною рухомістю і проникністю, метан відіграє головну роль у процесі міграції вуглеводневих флюїдів і формуванні їхніх покладів. Застосовані кореляційний і факторний аналізи вказують на спільне джерело утворення метану й інших вуглеводневих компонентів. Високі коефіцієнти кореляції (близькі 1) і контроль присутності вуглеводневих сполук у пробах здебільшого одним фактором, вага якого становить 80 %, дозволяють припустити, що це складова флюїдних систем газонасичених комплексів, а не продукт біохімічних процесів у приповерхневих відкладах.

З порівняльної характеристики газів двох ділянок бачимо відсутність істотних відмінностей у їхньому якісному складі й незначні – у кількісному складі, що очевидно пов'язано з подібними адсорбційними властивостями порід, які сформували геологічний розріз верхніх осадових товщ Ліпчанської площі. Відмінний же характер розподілу вуглеводневих компонентів зумовлений структурними особливостями будови ділянок, зокрема формою залягання галогенних відкладів, і свідчить про визначальну роль тектонічного чинника у формуванні концентраційних полів газів-мігрантів.

На Нанківській ділянці поля аномальних концентрацій вуглеводневих компонентів локалізовано на південній монокліналі та на північно-східному крилі Ліпчанської структури (Максимук, 2013) (див. рис. 2). Очевидно, структура представляє пошуковий інтерес щодо флюїдонасичення.

На Данилівській ділянці поля аномальних концентрацій метану і його гомологів у газах, сорбованих породою, приурочені до склепінної частини Боронявської структури і зони зчленування її з поздовжнім регіональним розломом і Данилівською структурою (див. рис. 3).

У межах Данилівського блоку соляний шток контролював розподіл вуглеводневих сполук, тому геохімічні аномалії представлені лише метаном і зафіксовані на перикліналях однойменної структури у вигляді невеликих острівців.

Дані структури локалізовані в межах контуру розвитку палеогенових відкладів донеогенової основи, з яких на Солотвинському родовищі отримані промислові припливи газу (Крупський, 2001), тому перспективи їхнього флюїдонасичення доволі високі.

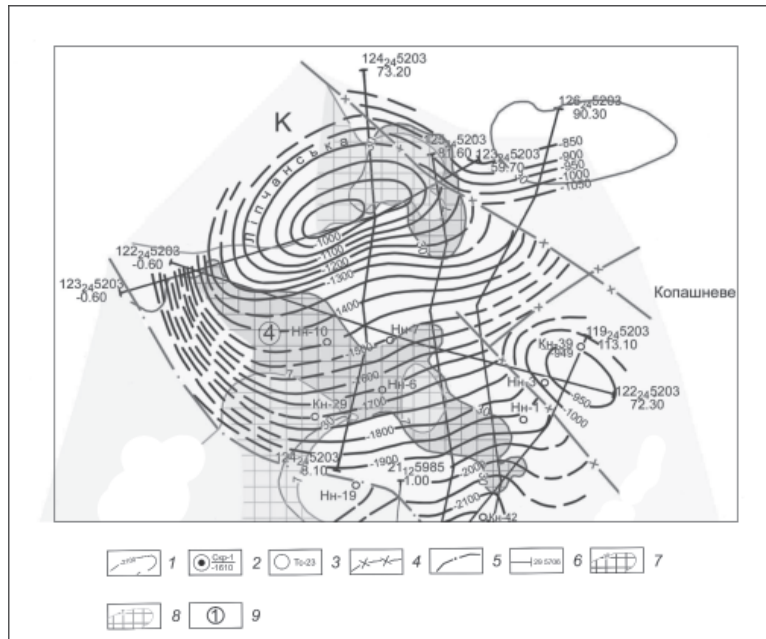


Рис. 2. Карта розподілу вуглеводневих компонентів у приповерхневих відкладах Нанківської ділянки.

1 – ізогіпси сейсмічного горизонту “А” (покрівля гетерогенного фундаменту донеогенової основи); 2 – свердловини глибокого буріння; 3 – структурно-пошукові свердловини; 4 – розломи; 5 – насуви; 6 – сейсмічні профілі. Ізолінії вмісту в газах, сорбованих породою, $\text{м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$: 7 – метану, 8 – гомологів метану; 9 – структурні блоки: 1 – Липчанський

Джерело вуглеводнів найбільш імовірно існує в підсолевих відкладах, і по розуцільнених зонах проходить міграція газів у надсольові горизонти. Цьому сприяє роздрібленість надсольової пачки аргілітів верхньотереблянської світи, яким властиві круті кути падіння і дзеркала ковзання. Наявність значної кількості піриту в нижньотереблянській, верхньотереблянській, солотвинській і тересвинській світах може свідчити про епігенетичні зміни, зумовлені відновним середовищем, які створює мігруючий вуглеводневий потік.

Отже, наявність аномальних полів концентрацій вуглеводневих сполук у приповерхневих відкладах може слугувати критерієм якісної оцінки структурних елементів щодо перспективності їхнього нафтогазонасичення та дозволяє оконтурити пріоритетні ділянки їхньої потенційної акумуляції.

Особливості взаємодії органічних сполук з глинистими мінералами (на прикладі осадових відкладів Карпатського регіону).

Взаємодії глинистих мінералів та органічної речовини дослідники приділяють значну увагу. Останнім часом у промисловості та охороні довкілля

широко застосовуються штучно створені нові матеріали – так звані органо-монтморилонітові комплекси чи органоглини (Rajkiran et al, 2007; Гуминовыє ..., 2009; Органические ..., 2007; Lagaly et al., 2006). У геології результати вивчення взаємодії органічних сполук з глинистими мінералами застосову-

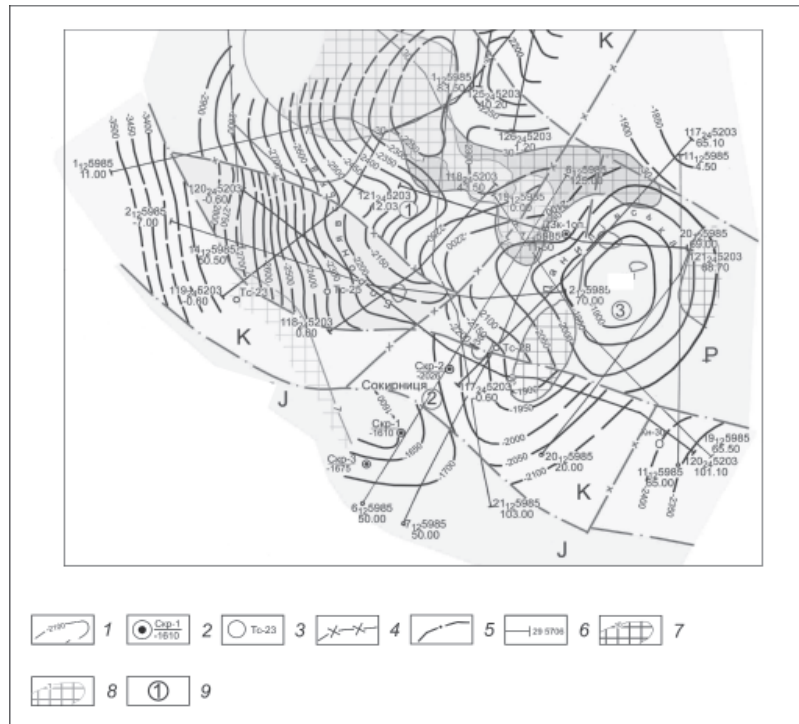


Рис. 3. Карта розподілу вуглеводневих компонентів у приповерхневих відкладах Данилівської ділянки.

1 – ізогіпси сейсмічного горизонту “А” (покривля гетерогенного фундаменту донеогенової основи); 2 – свердловини глибокого буріння; 3 – структурно-пошукові свердловини; 4 – розломи; 5 – насуви; 6 – сейсмічні профілі. Ізолінії вмісту в газах, сорбованих породою, $\text{м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-10}$: 7 – метану, 8 – гомологів метану, 9 – структурні блоки: 2 – Борнявський, 3 – Сокирницький, 4 – Данилівський.

ють для з’ясування як теоретичних питань – роль глинистих мінералів як каталізаторів нафтоутворення, пояснення добіологічного синтезу органічних молекул, так і практичних – питання видобутку нафти та регенерації її родовищ (Moore, Reynolds, 1997). Крім цього, активно дискутується захоплення в міжшаровому просторі монтморилоніту вуглеводневих газів – метану і етану та форма, в якій вони утримуються (Park, Sposito, 2003; Odriozola et al., 2004; Sygan et al., 2004; Koster van Groos, Guggenheim, 2009), а також їхній вплив на газопродуктивність низькопроникних глинистих товщ, що використовується для пояснення механізмів та форм акумуляції «сланцевого» газу (Григорчук, Сеньковський, 2013; Григорчук, 2015).

Взаємодію глинистих мінералів та органічної речовини вивчали на прикладі нижньоолігоценових теригенних та міоценових евапоритових відкладів Карпатського регіону. Методами рентген-дифрактометричного та комплексного термічного аналізів досліджено пелітову фракцію бітумінозних аргілітів менілітової світи (Орівська скиба, Складчасті Карпати) та водоне-

розчинного залишку егер-еггенбургської та баденської кам'яної солі (Передкарпатський прогин).

Глинисті мінерали активно сорбують молекули води, неорганічні катіони та органічні сполуки. При цьому вирішальним чинником є величина негативного заряду на поверхні силосанової (кремнекисневої) сітки, що виникає внаслідок нестехіометричних гетеровалентних ізоморфних заміщень у структурі мінералу. У місцях локалізації надлишкового заряду виникають активні центри – місця, де втримуються адсорбовані йони чи сполуки. Активні центри на поверхні глинистої частинки пов'язані з базальними площинами та перпендикулярними до них сколами, де вони представлені обірваними зв'язками атомів силіцію кристалічної ґратки, сорбованими полівалентними катіонами та полярними молекулами їхніх гідратних оболонок, а також гідроксильними групами бічних поверхонь кристалів (Клубова, 1973; Органические компоненты ..., 2007). Завдяки високій дисперсності такі поверхні глинистих мінералів сумарно мають велику площу та можуть сорбувати помітну кількість органічних сполук. Процеси адсорбції ОР поверхнею характерні для глинистих мінералів усіх типів структур.

Сорбція структурою (міжшаровими проміжками), здебільшого характерна для глинистих мінералів, що належать до структурного типу 2:1 (у вивчених відкладах це монтморилоніт, змішаношаруваті утворення з монтморилонітовими пакетами, меншою мірою гідрослюда) (рис. 4). Надлишок негативного заряду у міжшарових проміжках компенсується обмінними катіонами та сприяє орієнтації між базальною поверхнею та обмінним катіоном адсорбованих у міжшарові проміжки полярних молекул і катіонів ОР (Шаркіна, 1976). У міжшарові проміжки лабільних глинистих мінералів крім молекул води та неорганічних катіонів захоплюються ще й органічні сполуки – у вигляді радикалів, дипольних чи нейтральних органічних молекул; адсорбція відбувається з газової, рідкої (колоїдні або водні розчини) та твердої фази (Lagaly et al., 2006; Органические ..., 2007), зокрема, можуть захоплюватися молекули вуглеводневих газів – метану та етану (Park, Sposito, 2003; Sygan et al., 2004; Odriozola et al., 2004).

Органічні сполуки захоплюються структурою глинистих мінералів активніше ніж катіони лужних чи лужноземельних елементів (Клубова, 1973). Майже всі адсорбовані органічні молекули можуть витіснятися іншими, навіть більшими за розміром, полярними органічними молекулами (Lagaly et al., 2006).

Адсорбована органічна речовина викликає зміни дифракційної картини глинистих мінералів. Сорбовані органічні сполуки спричиняють на спектрах базальної дифракції глинистих мінералів підвищене положення лінії фону та гало із дифузними лініями низької інтенсивності в області 22–36 град. кутів 2Θ при Fe, K_{α} випромінюванні. Дифракційні максимуми глинистих мінералів розширені при основі, мають низьку інтенсивність, часом зливаються із підвищеною лінією фону. В області малих кутів дифракції спостерігаються чіткі піки низької інтенсивності з міжплощинними віддалями 2,91–1,54 нм, вони присутні на дифрактограмах як вихідних, так і насичених етиленгліколем препаратів, частина з них залишається і після термічної обробки при $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5). Поява цих додаткових рефлексів спричинена органічною речовиною адсорбованою міжшаровими проміжками, яка робить кристалічні

гратки монтморилоніту та змішаношаруватих утворень невідповідно розширеними вздовж осі С.

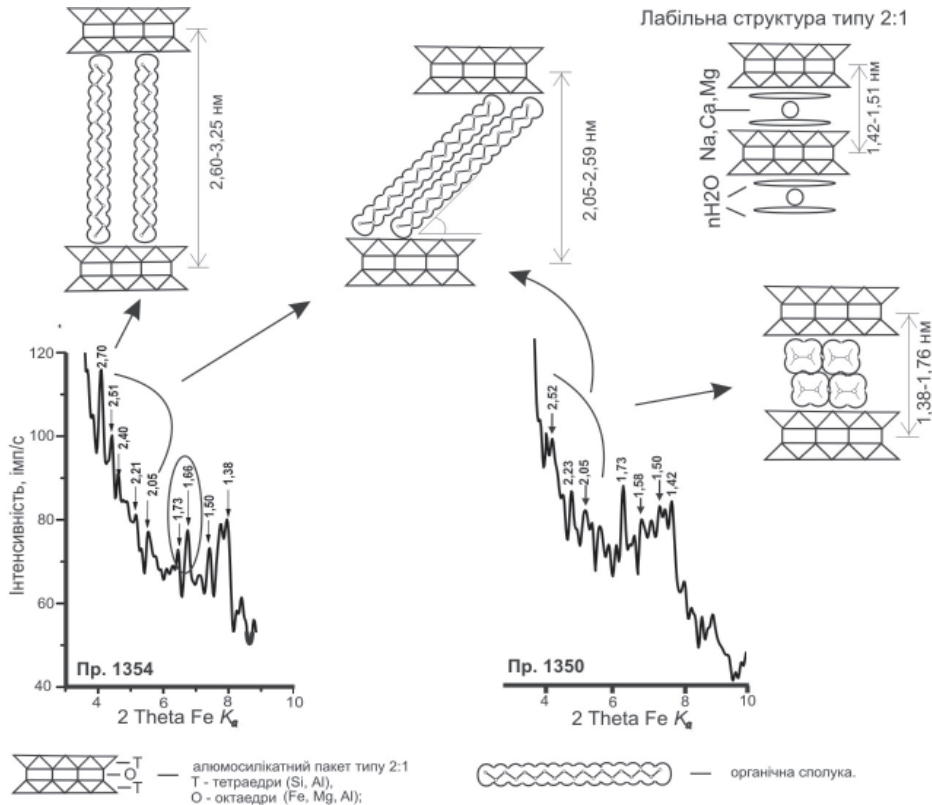


Рис. 4. Можливі способи розміщення органічних сполук у міжшарових проміжках глинистих мінералів структурного типу 2:1 та викликані ними рефлекси в області малих кутів дифракції.

Фрагменти дифрактограм глинистої фракції баденської кам'яної солі Передкарпатського прогину (ділянка Гринівка, св. 525). Схематичні моделі орієнтування адсорбованих органічних молекул відносно базальної поверхні силікатного шару за Є. Куковським (1966) для октадециламіну.

У бітумінозних аргілітах присутня велика кількість ОР, яка значно погіршує дифракційну картину; для її видалення проби обробляють 30 % розчином пероксиду водню. Після такої обробки на дифрактограмах зникає лінія фону та зникає гало. Однак в області малих кутів залишається набір чітких рефлексів, спричинених адсорбованими органічними сполуками, які не видалилися. З цього робимо висновок, що погіршення дифракційної картини та гало пов'язані з ОР адсорбованою поверхнею глинистих частинок, а лінії в області малих кутів – з органічними сполуками, захопленими міжшаровими проміжками (після обробки H_2O_2 вміст C_{org} в пробах становить 0,22–3,49 %).

За даними комплексного термічного аналізу процеси деструкції та згорання ОР, виражені високими та розширеними екзоефектами в області 187–570 °С, накладаються з ендоефектом, пов'язаним із виділенням конституційної води монтморилонітом (від 450 °С) та гідролізу (550 °С). Екзотермічні ефекти в області 187–484 °С спричинені ОР, яка адсорбована поверхнею,

а при вищих температурах (600–1000 °С) – ОР захоплено в міжшарових проміжках лабільних глинистих мінералів. Однак після обробки проб H_2O_2 перша група ефектів, котра на нашу думку мала не проявитися, чомусь залишилася. Хоча, за даними термогравіметрії вони супроводжується меншою, ніж до обробки, втратою маси.

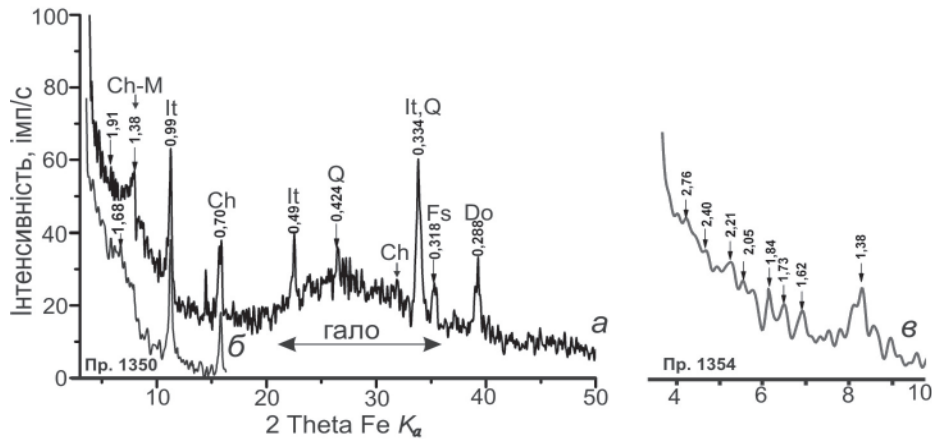


Рис. 5. Діагностичні ознаки сорбованої органічної речовини на дифрактограмах пелітової фракції нерозчинного залишку баденської кам'яної солі Передкарпатського прогину (ділянка Гринівка, св. 525, пр. 1354) (Яремчук, Гринів, 2013).

Орієнтовані препарати: *a* – вихідний, *б* – насичений етиленгліколем, *в* – відпалений за $T 550$ °С. Позначення: It – гідрослюда, Ch – хлорит, Ch-M – хлорит-монтморилоніт, Q – кварц, Fs – польові шпати, Do – доломіт.

Для міоценових евапоритових відкладів Передкарпатського прогину показано сповільнюючий вплив ОР на трансформаційні перетворення глинистих мінералів з лабільними структурами, які містять у міжшарових проміжках органічні сполуки (Яремчук, Гринів, 2013). В асоціації глинистих мінералів водонерозчинного залишку баденської кам'яної солі, крім гідрослюди та хлориту, присутні монтморилоніт, коренсит та змішаношаруваті утворення хлорит-монтморилоніт – тобто мінерали, які мали б наприкінці галітової стадії перейти в гідрослюду та хлорит. Те, що ці мінерали збереглися в евапоритових відкладах кінця галітової стадії пояснено впливом адсорбованої ОР, яка перешкодила входженню неорганічних катіонів у міжшарові проміжки, тобто аградаційній трансформації мінералів з лабільною структурою (Яремчук, Гринів, 2013).

Здатність органічних сполук витіснити раніше захоплені міжшаровими проміжками сполуки і займати їхнє місце дозволяє припустити, що у структурі глинистих мінералів, окрім синседиментаційної ОР, адсорбовані ще і вуглеводні бітуму, наявність якого доведено геохімічними методами – як для товщі баденської кам'яної солі (Литвинюк, 2011), так і для бітумінозних відкладів менілітової світи (Organic geochemical study ..., 2008).

Отже, сорбована міжшаровими проміжками ОР перешкоджає входженню неорганічних катіонів у міжшарові проміжки, що призупиняє чи сповільнює аградаційну трансформацію глинистих мінералів (від монтморилоніту

через змішаношаруваті утворення до гідрослюди), особливо виразно це прослідковується для глинистих мінералів евапоритових відкладів.

Ознаки адсорбції ОР, що легко діагностуються на дифрактограмах глинистих мінералів, свідчать про наявність у відкладах епігенетичної ОР, яка пов'язана зі шляхами міграції, або із наявністю глибшезанурених покладів вуглеводнів.

Геохімія процесів прожилкового мінералогенезу структурно-фаціальних зон Східних Карпат у зв'язку з нафтогазоносністю. У Східних Карпатах майже в усіх комплексах порід є сліди міграції вуглеводневих сполук, які встановлені як у тріщинуватих зонах, так і у включеннях у жильних мінералах. Комплексні мінералого-геохімічні дослідження жильних утворень в осадових комплексах дозволяють відтворити послідовність процесів міграції вуглеводнів у різних структурно-тектонічних одиницях і визначити перспективні райони утворення їхніх родовищ.

Для всіх тектонічних одиниць Східних Карпат характерною є наявність жильних утворень, складених аутигенним кальцитом, кварцем і виділеннями бітумів, серед яких переважає антраксоліт. Дослідження включень у жильних мінералах дозволяє відтворити послідовність міграції різноманітних флюїдів та визначити палеобаричні параметри їх міграції. Масова міграція вуглеводнів по тріщинуватих зонах флішових відкладів Карпат проходила на стадії формування одного з головних жильних мінералів – кварцу, який отримав назву «мармароський діамант» (такий кварц зустрічається в багатьох нафтогазоносних провінціях світу).

Вивчення включень у жильних мінералах, у тому числі і кварці типу «мармароських діамантів», дозволяє отримати інформацію для прогнозування можливих скупчень нафти і газу в межах конкретних нафтогазоносних областей (Дудок, 2011₁). Для такого кварцу характерна кристалогенетична типовість, регіональне поширення і наявність різних за складом та морфологією вуглеводневих включень, у тому числі типу «легкої нафти». За допомогою мас-спектрометричних і кріометричних досліджень у складі флюїдів включень встановлені метан та його гомологи до пентану включно, а також діоксид карбону та азот. Включення в «мармароських діамантах» із Східних Карпат об'єднуються у три групи: вуглеводневі, водні та з діоксидом карбону. Останні характерні для зовнішніх зон кристалів кварцу. Первинні вуглеводневі включення поділяються на чотири групи: газові (чисто метанові), газиво-рідинні, рідинно-газові та рідкі (Дудок, 2011₁).

Паралельно до граней призми або ромбоєдра в центральних частинах кристалів розташовані первинні включення, заповнені згущеними метановими розчинами з незначними (до 3–5 %) домішками водного розчину типу L₂ (G₂) (рис. 6), розміром від 0,001 мм до десятих часток міліметра. Включення прозорі, деколи жовтуваті, мають форму від'ємних кристалів кварцу (див. рис. 6, а) або ледь витягнутих вакуолей (див. рис. 6, б). Речовина включень в ультрафіолетовому світлі зазвичай світиться біло-блакитними кольорами.

Результати дослідження вуглеводневих включень у «мармароських діамантах» дозволяють встановити як морфогенетичні типи включень, так і простежити еволюцію вуглеводневих глибинних флюїдів (Дудок, 2011₂). Визначено, що на першому етапі міграції флюїду за тиску приблизно 270

МПа і температури 230–250 °С утворювались включення чисто метанового складу типу $L_2(G_2)$, де метан перебував у надкритичному стані, а гомогенізація включень відбувалась за температури 128–180 °С. Зниження тиску та температури середовища кристалізації до 130–170 °С сприяє утворенню первинних включень іншої генерації – включень з рідкими вуглеводнями (L_1) і різноманітними бітумами (В). Тут антраксоліти часто слугують основою для утворення включень чисто метанового складу. Зниження температури до 60–80 °С та тиску флюїдів, які мігрують, призводить до утворення в зовнішніх частинах кристалів включень з рідкою вуглеводневою фазою складного складу з плівками твердих бітумів на стінках вакуолей. При зниженні температури нижче ніж до 50 °С у зовнішніх зонах кристалів утворюються тверді включення антраксоліту, який також спостерігається на поверхні кристалів та вповнює центральну частину жил.

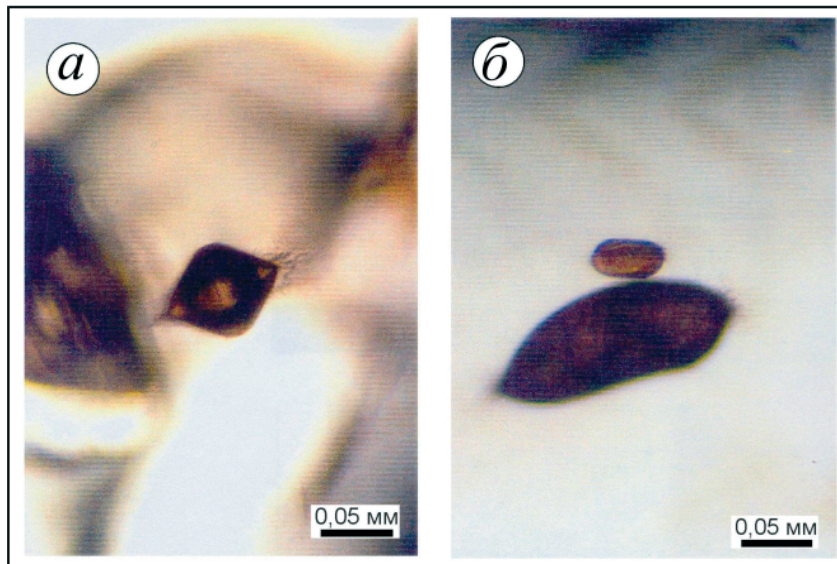


Рис. 6. Первинні метанові включення типу $L_2(G_2)$ з ореолами розтріскування: а – $T_{\text{гом}} = -118$ °С (у рідку фазу) в поляризованому світлі, (зр. 732/2, р. Веча, Кросненська зона) б – $T_{\text{гом}} = -102$ °С (у рідку фазу) в поляризованому світлі, (зр. 713/14, с. Плоске, Дуклянська зона)

Отже, за термобарогеохімічними дослідженнями встановлено закономірну зміну вуглеводневого флюїду відповідно до зменшення температури та тиску в процесі міграції – від чисто метанових включень до рідких, які на завершальній стадії міграції формували дві різні рідкі вуглеводневі фази у включеннях. Вуглеводневі сполуки тріщинуватими зонами осадових комплексів Східних Карпат мігрували починаючи від температури 230–250 °С та тиску 270 МПа до температури менше 50 °С та тиску в перші МПа.

За даними хроматографічних досліджень включень у жильному кальциті встановлено, що відбувається закономірна зміна складу флюїду при русі від внутрішніх покривів Карпат до Передкарпатського прогину – зменшується вміст метану та збільшується вміст діоксиду карбону. В кальциті з потенційно нафтоматеринських нижньокрейдових і олігоценових осадових комплексів у газовому складі максимальний вміст метану, а також присутні важкі вуглевод-

ні. Найбільша газонасиченість метаном жильних кальцитів характерна для Кросненської зони Східних Карпат (до 74–76 см³/г), що свідчить про їхню перспективність для пошуків родовищ вуглеводнів. Узагальнення даних по газовому складу жильних кальцитів зі Східних Карпат свідчить, що вміст метану закономірно зменшується від Рахівського (85 %) до Скибового покриву (35 %), а також відповідно збільшується вміст азоту (від 16 % до 35 %) (Кросненська зона), діоксиду карбону (від 7 % до 30 %) та водню (від 1 % до 6,2 %) (Скибовий покрив) (Organic geochemical ..., 2008).

Аналіз хроматографічних досліджень жильного кварцу з Кросненської та Дуклянської зон Східних Карпат дозволив встановити: у кварці з Кросненської зони підвищений вміст етилену і пропілену; у кварці з Дуклянської зони підвищений вміст етану і вищих гомологів; сумарний вміст метану у цих зонах однаковий (біля 75 %). Азот виявлений тільки в пробах жильного кварцу, відібраних поблизу регіональних насувів Дуклянської зони на Кросненську та Кросненської зони на Скибову. Максимальний вміст (до 11,5 %) виявлено в кварці, відібраному з прожилків лежачого крила насуву. Такий самий високий вміст азоту характерний для включень «мармароських діамантів», відібраних із палеозойських і мезозойських порід Мармароського масиву Карпат та нижньокрейдових порід, які знаходяться в зоні насуву Мармароського кристалічного масиву на флішові відклади Карпат.

Найбільша маса вуглеводнів виділялась у включеннях в інтервалі температур 20–200 °С, при цьому найбільші порції газу виділялись в температурному інтервалі від 100 до 200 °С.

Таким чином, дослідження газового складу включень у жильних мінералах дозволяє отримати інформацію, яка в сукупності з іншими геологічними дослідженнями створює підґрунтя для прогнозування можливих скупчень вуглеводнів у межах різновікових осадових комплексів та структурно-тектонічних одиниць Східних Карпат (Jarmolowicz-Szulc, Dudok, 2001).

Для з'ясування генези жильних утворень Карпат вивчали ізотопний склад $\delta^{13}\text{C}$ і $\delta^{18}\text{O}$ основного мінералу прожилків – кальциту, а також $\delta^{18}\text{O}$ «мармароських діамантів» і $\delta^{13}\text{C}$ антраксолітів (Дудок, Вовнюк, 2000).

Ізотопний вміст $\delta^{13}\text{C}$ жильного кальциту з нижньокрейдових та палеогенових порід порівняно з породами іншого віку полегшений і приблизно однаковий (відповідно – -4,6...+0,8 ‰, середнє – -1,9 ‰; -5,6... +1,1 ‰, середнє – -1,95 ‰), що пов'язано з перспективністю цих осадових комплексів у нафтогазовому відношенні.

Для палеогенового нафтогазоносного комплексу Карпат середнє значення $\delta^{18}\text{O}$ жильного кальциту становить 22 ‰, така сама величина характерна для кальциту з потенційно нафтогазоносного нижньокрейдового комплексу. У кальциті з верхньокрейдового комплексу, де відсутні поклади вуглеводнів, вміст $\delta^{18}\text{O}$ становить у середньому 21,3 ‰. Більш легкий валовий ізотопний склад $\delta^{18}\text{O}$ кварцу з Рахівського і Поркулецького покривів вказує на вищі температури його утворення, та відповідно вищі температури міграції вуглеводневих флюїдів. Уперше проведені точкові мас-спектрометричні ізотопні дослідження «мармароських діамантів» свідчать про закономірне поважчання $\delta^{18}\text{O}$ від центральних частин до поверхні кристалів (відповідно: від 18,9

до 23,1 ‰), що свідчить про закономірне зменшення температури мігруючих вуглеводневих флюїдів.

Встановлено, що у напрямку від Мармароського кристалічного масиву до Кросненської зони спостерігається деяке полегшення ізотопного складу діоксиду карбону кальциту. У віковому інтервалі виявлено полегшений вміст діоксиду карбону в жильному кальциті в нижньокрейдових та палеогенових породах, що пов'язано з їхньою нафтогазоносною перспективністю, тобто, на шляху міграції та скупчення вуглеводнів формувалися легкоізотопні аномалії. Для тих самих вікових інтервалів характерне також підвищення ізотопних значень кисню в жильному кальциті, що також вказує на їхню потенційну нафтогазоносність.

Проведені дослідження ізотопного складу діоксиду карбону в епігенетичних бітумах дозволило встановити генетичний зв'язок нафти та ОР вмісних порід. Ізотопний склад діоксиду карбону з олігоценових та верхньокрейдових порід легший ніж із нижньокрейдових. Встановлено, що епігенетичні бітуми формувались як завдяки міграції вуглеводнів, так і завдяки ОР бітумінозних осадових комплексів, тобто вуглеводні в осадових комплексах формувались як шляхом міграції, так і шляхом перетворення органічної речовини сингенетичного походження.

На основі вперше виконаних для жильних утворень флішових відкладів Карпат піролітичних досліджень ОР (піроліз методом Rock-Eval, елементний аналіз керогену, ізотопні дослідження $\delta^{13}\text{C}$ керогену) визначено тип керогену та високий нафтогенераційний потенціал жильних утворень. За даним комплексом досліджень ОР з жильних утворень флішу Карпат майже у всіх зразках належить до нафтоутворювального керогену II типу і знаходиться на низькотемпературній стадії термokatалітичного процесу (T_{max} 441–465 °C (зр. 713/14 (с. Плоске, Дуклянська зона, Україна)), а в окремих зразках на високотемпературній стадії (T_{max} досягає 470–511 °C) (Jarmolowicz-Szulc, Dudok, 2005).

Наведені результати геохімічного дослідження ОР дозволяють дійти висновку про сингенетичну природу вуглеводнів у жильних утвореннях та про можливість їхнього використання під час проведення пошуково-розвідувальних робіт на нафту і газ у глибоких горизонтах Карпат (Organic geochemical study..., 2005; Geological setting ..., 2005; Хіміко-палеогеографічні індикатори..., 2012 і ін.). Доцільно в майбутньому провести аналогічні геохімічні дослідження ОР у вмісних осадових породах в інших регіонах (Східноєвропейська платформа, тощо), які безпосередньо контактують з жильними утвореннями.

Узагальнення даних детальних термобарогеохімічних, хроматографічних, термодіметричних та інших геохімічних методів дослідження жильних мінералів дозволило відтворити послідовність мінералоутворення та відповідно міграції вуглеводневих флюїдів у різних структурно-тектонічних одиницях Східних Карпат. Встановлено, що найбільш перспективними в нафтогазовому відношенні є Кросненська та Дуклянська зони, а також піднасув Мармароського кристалічного масиву на осадові комплекси Складчастих Карпат.

Висновки. За результатами виконаних геохімічних досліджень евапоритових і осадових відкладів (зокрема, вивчення включень з вуглеводнями у галіті різновікових галогенних відкладів, розподілу аномальних концентрацій вуглеводневих газів у приповерхневих відкладах, органічних сполук сорбованих структурами лабільних глинистих мінералів та вивчення геохімії процесів прожилкового мінералогенезу структурно-фаціальних зон Східних Карпат) систематизовано геохімічні індикатори наявності покладів вуглеводнів.

Отже:

- за геохімічними особливостями флюїдних включень у галіті можна реконструювати термобарогеохімічні умови перетворення та міграції вуглеводнів. Критеріями прогнозу покладів вуглеводнів є: наявність кульок бітуму (або краплинок нафти та кірочок твердого бітуму) у включеннях у галіті і висока газонасиченість та підвищений вміст метану (понад 50 %) і інших вуглеводневих газів у включеннях у галіті. Для достовірної оцінки наявності покладів нафти і газу в підсольових відкладах важливо, щоб результати комплексного геохімічного дослідження включень у галіті та бітумів у солях корелювались, вказуючи на наявність цих вуглеводневих покладів;

- виявлення у приповерхневих відкладах осадових товщ прямих ознак нафтогазонасиченості надр у вигляді аномальних полів концентрацій вуглеводневих компонентів дозволяє оконтурити пріоритетні ділянки їхньої потенційної акумуляції. Характер розподілу вуглеводневих компонентів зумовлений структурними особливостями будови ділянок, зокрема формою залягання галогенних відкладів, і свідчить про визначальну роль тектонічного чинника у формуванні концентраційних полів газів-мігрантів;

- застосування газогеохімічного методу досліджень у комплексних пошукових роботах на нафту і газ сприятиме підвищенню їхньої ефективності та відкриттю нових родовищ вуглеводнів. Липчанська площа включає дві ділянки: Нанківську, де солоні породи знаходяться у пластовому заляганні та Данилівську – з розвиненим соляним діапїризмом;

- захоплення глинистими мінералами, зокрема монтморилонітом, органічних сполук (серед них вуглеводневий газ) у міжшарових проміжках, впливає на газопродуктивність низькопроникних глинистих товщ, що необхідно враховувати під час пошуків цих корисних копалин.

Мінералого-геохімічні дослідження жильних утворень осадових комплексів Східних Карпат свідчать, що найбільш нафтогазоперспективними є Кросненська та Дуклянська зони, а також піднасув Мармароського кристалічного масиву на осадові комплекси Складчастих Карпат.

У результаті проведених комплексних геохімічних досліджень визначено геохімічні індикатори покладів вуглеводнів та обґрунтовано можливість прогнозу і пошуків покладів нафти і газу.

Борковський О. О. Досвід застосування геохімічних методів пошуків вуглеводнів у Карпатському регіоні // Стан, проблеми і перспективи розвитку нафтогазового комплексу Західного регіону України : тези доп. наук.-практ. конф. (Львів, 28–30 берез. 1995 р.). – Львів, 1995. – С. 51–52.

Высоцкий Э. А., Гарецкий Р. Г., Кислик В. З. Калиеносные бассейны мира. – Минск: Наука и техника, 1988. – 387 с.

Галамай А. Р. Фізико-хімічні умови осадження та постседиментаційної перекристалізації баденських солей українського Передкарпаття // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2010. – № 2. – С. 64–77.

Григорчук К. Роль мінералів класу силікатів у формуванні потенціалу газоносних «сланців» // Фундаментальне значення і прикладна роль геологічної освіти і науки : тези доп. Міжнар. наук. конф., присвяченої 70-річчю геологічного факультету ЛНУ ім. Ів. Франка (Львів, 7–9 жовт. 2015 р.). – Львів. – 2015. – С. 66–67.

Григорчук К. Г., Сеньковський Ю. М. Дискретне формування резервуарів «сланцевого» газу в ексфільтраційному катагенезі // Геодинаміка – 2013. – № 1. – С. 61–67.

Грим Р. Е. Минералогия глин / под. ред. В. А. Франк-Каменецкого. – М. : ИЛ, 1959. – 454 с.

Гуминовые вещества в составе палыгорскитового органо-минерального комплекса из ископаемой почвы верхнего карбона южного Подмосковья / Т. В. Алексеева, Б. П. Кабанов, Б. Н. Золотарева, А. О. Алексеев, В. П. Алексеева // ДАН. – 2009. – 425 (2). – С. 265–270.

Девид Д. Статистический анализ данных в геологии : в 2 т. – М. : Недра, 1990. – 742 с.

Дудок І. В. Морфогенетичні типи вуглеводневих включень у “мармароських діамантах” Східних Карпат // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2011₁. – № 3–4 (156–157). – С. 96 – 111.

Дудок І. В., Вовнюк С. В. Геохімія ізотопів вуглецю і кисню у жильних утвореннях флішу Українських Карпат // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2000. – № 4. – С. 30–37.

Дудок І. Послідовність формування вуглеводневих включень у “мармароських діамантах” Східних Карпат // Проблеми геології і геохімії горючих копалин: тези доп. Міжнар. наук. конф., присвяченої 60-річчю Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України (Львів, 28–30 верес., 2011 р.). – Геологія і геохімія горючих копалин. – 2011₂. – № 1–2 (154–155). – С. 54–56.

Жарков М. А. Палеозойские соленосные формации Мира. – М.: Недра, 1974. – 392 с.

Келеберда В. С. Геохімічні пошуки нафти і газу. Історичний аспект. – Харків, 2001. – 46 с.

Кітик В. І., Петриченко О. Й. Використання включень у мінералах для з’ясування умов формування нафтогазових родовищ // Вісник АН УРСР. – 1978. – № 1. – С. 55–60.

Клубова Т. Т. Глинистые минералы и их роль в генезисе, миграции и аккумуляции нефти. – М. : Недра, 1973. – 255 с.

Ковалевич В. М., Сидор Д. В. Микровключенные углеводороды в каменной соли Соликамской впадины и их генетическая информативность // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1992. – №1 (78). – С. 89–95.

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

Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. – Киев : Наук. думка, 1966. – 132 с.

Литвинюк С. Ф. Геохімічні ореоли у солях над покладами вуглеводнів (за результатами досліджень включень у галіті) // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2007. – № 4. – С. 95–111.

Максимук С. В. Вуглеводневі гази приповерхневих відкладів Ліп-

чанської площі Закарпатського прогину) // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2013. – № 3–4 (164–165). – С. 62–73.

Максимук С. В. Особливості відображення флюїдонасиченості горизонтів Вишнянської площі Зовнішньої зони Передкарпатського прогину в геохімічних полях приповерхневих відкладів // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2012. – № 3–4 (160–161). – С. 109–117.

Максимук С. В., Бодлак П. М. Досвід застосування геохімічних методів під час комплексних розшукових робіт на нафту і газ у Карпатському регіоні // Фундаментальне значення і прикладна роль геологічної освіти і науки : тези доп. Міжнар. наук. конф., присвяченої 70-річчю геологічного факультету ЛНУ ім. Ів. Франка (Львів, 7–9 жовт. 2015 р.). – Львів. – С. 151–152.

Органические компоненты глино-металло-органического комплекса почв лесостепи (теоретические и экспериментальные аспекты изучения) / А. А. Шинкарев, К. Г. Гиниятуллин, Л. В. Мельников, Г. А. Крибари, С. Г. Гневашев. – Казань : Казанский государственный университет, 2007. – 248 с.

Петриченко О. И. Атлас микровключений в минералах галогенных пород. – Киев : Наук. думка, 1977. – 182 с.

Петухов А. В., Ванюшин В. А., Сиротюк В. А. Комплексный анализ данных геохимических поисков месторождений нефти и газа. – М. : Недра, 1981. – 262 с.

Полищев А. В., Поморцев Г. П., Борковский А. А. Газогеохимические поиски полезных ископаемых в Карпатском регионе. – Киев : Наук. думка, 1990. – 196 с.

Сидор Д. Термобарогеохімічні умови формування галогенних відкладів (нижньопермський Солікамський басейн) // Мін. збірник. – 2013. – № 63, вип. 2. – С. 14–32.

Соколов В. А. Геохимия газов земной коры и атмосферы. – М. : Недра, 1966. – 301 с.

Хіміко-палеогеографічні індикатори прогнозу покладів вуглеводнів та корисних копалин відкладів континентальних окраїн (за результатами мінералого-геохімічних досліджень сульфатно-карбонатних і соленосних товщ фанерозою Центральної та Східної Європи) / В. Ковалевич, І. Дудок, А. Побережський, С. Вовнюк, А. Галамай, С. Гринів, С. Литвинюк, Д. Сидор, Я. Яремчук // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2012. – № 3–4 (160–161). – С. 66–81.

Шаркина Э. В. Строение и свойства органоминеральных соединений. – Киев : Наук. думка, 1976. – 91 с.

Яремчук Я. В., Гринів С. П. Вплив органічної речовини на склад та генезу глинистих мінералів відкладів кам'яної солі Карпатського регіону // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2013. – № 1–2 (162–163). – С. 60–70.

Sygan R. T., Guggenheim S., van Groos A. F. K. Molecular models for the intercalation of methane hydrate complexes in montmorillonite clay // J. Phys. Chem. B. – 2004. – 108 (39). – P. 15141–15149.

Geological setting and petroleum occurrence of the Starunia area, fore-Carpathian region, Ukraine / Y. V. Koltun, I. V. Dudok, M. J. Kotarba, O. M. Adamenko, M. I. Pavlyuk, W. Burzewski, O. R. Stelmakh // M. J. Kotarba (ed.) – Polish and Ukrainian geological studies (2004–2005) at Starunia – the area of discoveries of woolly rhinoceroses. Pol. Geol. Inst. and “Geosphere” Society, Warszawa-Krakow. – 2005. – P. 61–78.

Jarmolowicz-Szulc K., Dudok I. Migration of paleofluids in the contact

zone between the Dukla and Silesian units, Western Carpathians – evidence from fluid inclusions and stable isotopes in quartz and calcite // *Geol. Quart.* – 2005. – N 49 (3). – P. 291–304.

Jarmolowicz-Szulc K., Dudok I. The importance of vein minerals for reconstruction of the diagenetic and catagenetic processes in the carpathian flych // *Biul. Panstw. Inst. Geol.* – 2001. – Vol. 396. — P. 73–74.

Koster van Groos A. F., Guggenheim S. The stability of methane hydrate intercalates of montmorillonite and nontronite: Implications for carbon storage in ocean-floor environments // *Am. Mineral.* – 2009. – N 94. – P. 372–379.

Geochemical aureoles around oil and gas accumulations in the Zechstein (Upper Permian) of Poland: analysis of fluid inclusions in halite and bitumens in rock salt / V. Kovalevych T. M. Peryt, S. Shanina., D. Więclaw, S. Lytvyniuk // *Journal of Petroleum Geology.* – 2008. – Vol. 31. – N 3. – P. 245–262.

Lagaly G., Ogawa M., De'ka'ny I. Clay Mineral Organic Interactions. In: Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G. (Eds) *Handbook of Clay Science.* – Amsterdam: Elsevier, 2006. – P. 309–378.

Moore D. M., Reynolds Jr. R. C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1997. – 376 p.

Odriozola G., Aguilar J. F., Lopez-Lemus J. Na-montmorillonite hydrates under ethane rich reservoirs: NPzzT and mu PzzT simulations // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 121 (9). – P. 4266–4275.

Organic geochemical study and genetic correlation of natural gas, oil and Menilite source rocks in the San and Stryi rivers doab (Polish and Ukrainian Carpathians) / M. J. Kotarba, D. Wieclaw, Y. V. Koltun, J. Kusmierek, L. Marynowski, I. V. Dudok // *Organic Geochemistry.* – 2008. – N 38. – P. 1431–1456.

Organic geochemical study and genetic correlations between source rocks and hydrocarbons from surface seeps and deep accumulations in the Starunia area, fore-Carpathian region, Ukraine / M. J. Kotarba, D. Wieclaw, Y. V. Koltun, M. D. Lewan, L. Marynowski, I. V. Dudok // M. J. Kotarba (ed.) – *Polish and Ukrainian geological studies (2004–2005) at Starunia – the area of discoveries of woolly rhinoceroses.* Pol. Geol. Inst. and “Geosphere” Society, Warszawa-Krakow. – 2005. – P. 125–146.

Park S. H., Sposito G. Do montmorillonite surfaces promote methane hydrate formation? Monte Carlo and molecular dynamics simulations // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107 (10). – P. 2281–2290.

Rajkiran R. T., Kartic C. K. Upendra Natarajan Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites // *Applied Clay Sci.* – 2008. – Vol. 38. – P. 203–208.

Shaidetska V.S. The geochemistry of Neogene evaporites of Transcarpathian trough in Ukraine // *Slovak Geol. Mag.* – 1997. – Vol. 3 (3). – P. 193–200.

Warren J. K. *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons.* – Berlin-Heidelberg: Springer, 2006. – 1035 p.

Inkluzje fluidalne w halicie oraz bituminy w solach ewaporatów miocenkich ukraińskiego Przedkarpacia jako wskaźnik występowania nagromadzeń węglowodorów w niżej leżących utworach / D. Więclaw, S. Lytvyniuk, V. Kovalevych, T. M. Peryt // *Przegl. Geol.* – 2008. – Vol. 56. – N 9. – S. 837–841.

Стаття надійшла

05.09.2017

Serhiy VOVNYUK, Anatoliy HALAMAY, Sophia HRYNIV, **Ihor DUDOK**,
Sophia MAKSYMUK, Andriy POBEREZHSKYI, Daria SYDOR,
Iaroslava IAREMCHUK

THE GEOCHEMICAL CRITERIA OF CONNECTION OF
HYDROCARBON DEPOSITS WITH EVAPORITES AND
SEDIMENTARY FORMATIONS OF PHANEROZOIC (ON THE
EXAMPLE OF OIL AND GAS BEARING BASINS OF CENTRAL
AND EASTERN EUROPE)

Based on the results of mineralogical, petrological and fluid inclusion studies of Phanerozoic evaporates and sedimentary deposits the geochemical criteria of connection of hydrocarbons with evaporite and sedimentary formations have been defined. The study of fluid inclusions containing hydrocarbons has been conducted; the peculiarities of hydrocarbon gases distribution in subsurface sedimentary rocks and their possible connection to potential deep hydrocarbon deposits have been studied in regions of hydrocarbon deposits occurrence; the interaction between organic matter and clay minerals has been studied on the example of evaporate and terrigenous deposits of Carpathian region; the geochemistry of processes of vein minerals forming of different structural zones of Carpathians has been studied in relation to oil- and gas-bearing.

Based on geochemical study of peculiarities of fluid inclusions in halite we can reconstruct PT parameters of alteration and migration of hydrocarbons. The criteria of the hydrocarbon deposits prognosis are as follows: occurrence of bitumen bubbles (or droplets of oil with the hard bitumen crust) in fluid inclusions in halite together with elevated content of methane (above 50 %) and other hydrocarbon gases in inclusions. For the reliable estimation of oil and gas deposits occurrence in the underlying rocks it is important to have correlation between the results of complex geochemical study of fluid inclusions and bitumens in salt.

The direct features of oil and gas bearing (fields of anomalous concentrations of hydrocarbon compounds) determined in subsurface sedimentary complexes allow us to outline prioritized fields of potential hydrocarbon accumulation. The use of gas-geochemical method of study in complex oil and gas prospecting works allows to increase their effectiveness.

It is important to keep in mind during prospecting works for hydrocarbons that trapping of organic compounds (including gases) by interlayer space of clay minerals (in particular smectite) impacts the gas production ability of clay strata.

Mineralogical and geochemical studies of vein formations in sedimentary complexes show that Crosno and Duklya zones and Marmarosh crystalline massive are the most promising oil- and gas-bearing regions of the Eastern Carpathians.

The determined geochemical criteria of hydrocarbon deposits occurrence allow increasing the effectiveness of prospecting works for oil and gas.