

Ігор ПОПП, Петро МОРОЗ, Михайло ШАПОВАЛОВ

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна,
e-mail: itropp@ukr.net

**ЛІТОГЕОХІМІЯ ЧОРНИХ АРГІЛІТІВ ФАНЕРОЗОЮ
ЗАХОДУ УКРАЇНИ –
НЕТРАДИЦІЙНИХ КОЛЕКТОРІВ ВУГЛЕВОДНІВ**

Порівнюються літологічні, геохімічні та мінералогічні особливості вуглецевмісних глинистих і кременисто-глинистих порід крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат та нижнього силуру Волино-Подільської окраїни Східноєвропейської платформи. Визначено чинники, які сприяли формуванню в цих осадових товщах зон «нетрадиційних колекторів» тріщинного і змішаного типів.

Наведено дані з літології, геохімії та мінералогії бітумінозних кременисто-глинистих порід і кременистих порід нижньої крейди й олігоцену Карпат та чорних аргілітів нижнього силуру Волино-Подільської окраїни Східноєвропейської платформи.

Седиментогенез нижньокрейдових і олігенових бітумінозних відкладів Карпат та нижньосилурійських відкладів Волино-Поділля відбувався в безкисневих умовах (фази океанічних безкисневих подій: ОАЕ-1 у барремі–альбі, ОАЕ-4 в олігоцені) та на межі ордовіку і силуру. Палеоокеанографічні умови їхнього осадонагромадження суттєво відрізнялися. Значна роль у формуванні фільтраційно-ємнісних властивостей «нетрадиційних колекторів» належала шаруватій текстурі вуглецевмісних відкладів, а також катагенетичній трансформації породотворних глинистих і кремнеземистих мінералів та їхній гідрофобізації.

У крейдово-палеогенових флішових відкладах Карпат «нетрадиційними колекторами» зазвичай є теригенно-глинисті або кременисто-глинисті породи зі сланцюватою і шаруватою текстурою чи ущільнені пісковики, локалізовані у звичайних родовищах нафти, газу або конденсату. Нижньосилурійські глинисті відклади Волино-Поділля перспективні на пошуки «сланцевого газу».

Ключові слова: «нетрадиційні колектори», чорні аргіліти, «сланцевий газ», глинисті мінерали, органічний вуглець.

Вступ. Родовища нафти і газу на малих та помірних глибинах значною мірою вже розвідані, тому сьогодні інтенсивно проводять пошуки вуглеводневих покладів на великих глибинах (понад 4–4,5 км) (Гуржий и др., 1983; Євдошук & Бондар, 2019; Колодій та ін., 2004; Самвелов, 1995). Актуальним напрямком літолого-генетичних досліджень є вивчення впливу процесів катагенезу на еволюцію фільтраційно-ємнісних властивостей (ФСВ) порід.

У процесі катагенезу діє низка чинників, одні з яких погіршують колекторські властивості нафтогазоносних порід, інші – сприяють їхньому збереженню на глибинах або можуть бути причиною виникнення вторинного

порового простору, зокрема утворення літогенетичної чи тектонічної тріщинуватості. На великих глибинах у зоні глибоких катагенетичних перетворень зростає роль т. зв. «нетрадиційних колекторів» з низькими пористістю і проникністю, представлених, зокрема, глинистими, кременисто-глинистими, кременистими товщами. Зазвичай такі породи мають тонкошарувату або сланцювату текстуру, яка сприяє виникненню в них горизонтальної літогенетичної тріщинуватості (Губич та ін., 2012; Клубова, 1988; Крупський та ін., 2014; І. М. Куровець та ін., 2014; Кухар та ін., 2013; Локтев та ін., 2011; Лукин, 2010a, b, 2011a, b; Нестеров и др., 1987; Рудько та ін., 2017). Нафтогазоносні товщі, у яких такі породи-колектори домінують, називають «нетрадиційними нафтогазовими комплексами». Згідно з (Рудько та ін., 2017), «нетрадиційні колектори газу» – це колектори, у яких промислові дебіти або об'єми видобутку можливі тільки після застосування спеціальних технологій, до прикладу, гідравлічного розриву пласта у свердловинах. На нашу думку, цей термін можна застосовувати і для традиційних нафтогазових комплексів, таких як відклади карпатського флішу, де в глибоких горизонтах унаслідок катагенетичних змін та виникнення літогенетичної і тектонічної тріщинуватості колекторами можуть ставати пелітові породи з низькою пористістю.

Мета статті – порівняти літологічні, геохімічні та мінералогічні особливості вуглецевмісних глинистих і кременисто-глинистих порід крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат та нижнього силуру Волино-Подільської країни Східноєвропейської платформи і визначити чинники, які сприяли формуванню в цих осадових товщах зон «нетрадиційних колекторів» тріщинного і змішаного типів.

У контексті цієї проблеми ми узагальнили результати власних досліджень і літературні дані з літології, геохімії та мінералогії бітумінозних кременисто-глинистих порід та кременистих порід нижньої крейди й олігоцену Карпат. Також провели мінералого-геохімічне вивчення потенційно газоносних нижньосилурійських відкладів Волино-Подільської країни Східноєвропейської платформи, а саме рентгенодифрактометричні (аналітик Я. В. Яремчук) та геохімічні (аналітик Л. К. Білик) дослідження (лабораторія Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України) чорних аргілітів.

Огляд попередніх досліджень. Українська частина Карпатської нафтогазоносної провінції є найстарішим нафтогазовидобувним регіоном України, що зумовлює дуже високий ступінь вивченості крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат як в контексті їхньої нафтогазоносності, так і седиментологічному, літологічному, мінералого-петрографічному та геохімічному. Досить повно дані про нафтогазоносність та умови формування цих осадових утворень викладені в праці (Колодій та ін., 2004). Проводилися літологічні дослідження порід-колекторів на великих глибинах (Гуржий и др., 1983). Літологічна, мінералого-петрографічна і геохімічна характеристика відкладів крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат наведена в працях (Афанасьєва, 1983; Габинет, 1985; М. П. Габинет & Габинет, 1991; Габинет и др., 1976). Результати дослідження геохімії органічної речовини (ОР) і нафтоматеринських властивостей нижньокрейдових та олігоценових бітумінозних порід карпатського флішу знаходимо в працях (Габинет, 1985; М. П. Габинет & Габинет, 1991; Koltun, 1993; Kosakowski et al., 2018; Rauball et al., 2019).

У наших працях розглядаються геолого-палеоокеанографічні та геохімічні умови формування відкладів карпатського флішу, процеси біогенного кремененагромадження в Карпатському седиментаційному басейні і постседиментаційного перетворення кременистих порід (силіцитів) та їхні нафтоматеринські властивості (Попп, 1995; Попп, Мороз & Шаповалов, 2019; Сеньковський та ін., 2012, 2019). Також висвітлені (Попп, 2005) результати літолого-петрографічних досліджень порід-колекторів палеогенового нафтогазоносного комплексу Передкарпатського прогину і Скибової зони та основні закономірності поширення порід-колекторів різного типу (порового, змішаного, тріщинного).

Проблема нетрадиційних колекторів з низькою пористістю і проникністю тісно пов'язана з проблемою «сланцевого газу» та «сланцевої нафти», яка останнім часом є дуже актуальною і дослідники (І. М. Куровець та ін., 2014; Кухар та ін., 2013; Лукин, 2010a, b; Рудько та ін., 2017; Cipolla et al., 2010; Curtis, 2002; Liehui et al., 2019; Passey et al., 2010; Ross & Bustin, 2009) приділяють їй значну увагу. У праці (Григорчук & Сеньковський, 2013) показано процеси формування резервуарів «сланцевого газу» під час ексфільтраційного катагенезу та утворення зон розущільнення в глинистих породах. Палеозойські відклади Волино-Подільської окраїни Східноєвропейської платформи як потенційний об'єкт для пошуків покладів «сланцевого газу» розглядаються в роботах (Губич та ін., 2012; Крупський та ін., 2014; Локтев та ін., 2011; Лукин, 2010b, 2011a; Рудько та ін., 2017). У праці (Naumko et al., 2017) на прикладі силурійських відкладів Львівського палеозойського прогину обґрунтовано динаміку газогенерації з подальшим захопленням газу у вільному стані та сорбцією і оклюзією породами, інтенсифікованими впливом глибинних флюїдів. На прикладі чорних аргілітів заходу України ми розглянули мінералогічний та геохімічний аспект проблеми «сланцевого газу» (Попп та ін., 2018; Попп, Шаповалов & Мороз, 2019).

Результати літологічних, мінералогічних та геохімічних досліджень чорних аргілітів. *Крейдово-палеогенові флішові відклади Українських Карпат.* Нафтогазоносність крейдово-палеогенового флішу Передкарпатського прогину та Українських Карпат зумовлена значним розвитком у розрізі як флюїдоносних порід-колекторів, так і нафтоматеринських відкладів. Останні представлені бітумінозними глинистими, часто скременілими породами олігоценного і ранньокрейдового віку, що належать до чорносланцевої формації. Нижньоміоценова моласова глиниста товща поляницької і воротищенської світ, що перекриває фліш, утворює регіональний флюїдоупор. Основними нафтогазоносними горизонтами є пласти пісковиків, рідше алевролітів. На великих глибинах, де осадова товща зазнала глибоких катагенетичних перетворень, «нетрадиційними породами-колекторами» вуглеводнів тріщинного типу можуть бути скременілі глинисті або алевро-глинисті породи.

Для нафтогазоносних палеогенових відкладів Долинського і Бориславського нафтопромислових районів ми (Попп, 2005) встановили залежність між колекторськими властивостями порід та мінеральним складом цементу і типом цементації. Високими ФЄВ найчастіше характеризуються пісковики з гідрослюдистим або кременисто-гідрослюдистим, поровим і плівково-поровим цементом. Теригенні породи, які є водонасиченими колекторами

або неколекторами, у цементувальній масі містять порівняно вищу кількість вторинних карбонатів. Іноді прояви нафтогазоносності приурочені до горизонтів, складених перешаровуванням алевролітів та аргілітів. Тонко- і мікросаруваті текстури цих порід сприяли розвитку в них субгоризонтальної поширеної літогенетичної тріщинуватості, і тому з такими осадовими утвореннями можуть бути пов'язані зони поширення «нетрадиційних» колекторів змішаного типу (порово-тріщинних, тріщинно-порових). Основною мінерало-петрографічною особливістю досліджених порід-колекторів палеогенових відкладів Надвірнянського нафтопромислового району є цілий комплекс характерних ознак, які вказують на їхні значні катагенетичні перетворення, що відповідають зоні мезокатагенезу МК₃–МК₅ (хлоритизація та скременіння глинистої речовини основної маси аргілітів і цементу пісковиків та алевролітів, ущільнення і регенерація зерен кварцу, сутуро-стилолітові шви, карбонатний пойкилітовий цемент та ін.). Такої чіткої залежності між типом цементації і мінеральним складом цементу уламкових порід-колекторів та їхніми ФСВ, яку ми встановили для нафтогазоносних товщ Бориславського і Долинського районів, у цих відкладах не виявлено. Тут значно розвинені породи-колектори тріщинного і змішаного (порово-тріщинні, тріщинно-порові) типів. Встановлено залежність між ступенем катагенетичних перетворень осадової товщі, поширенням «нетрадиційних» порід-колекторів різних типів (порового, змішаного, тріщинного) і тектонічною будовою в окремих районах Карпатської нафтогазоносної провінції (табл. 1).

Крейдово-палеогеновий осадовий комплекс Українських Карпат розглядається як відклади другого рівня лавинної седиментації, тобто континентального схилу і його підніжжя (Сеньковський та ін., 2004, 2012, 2019). Ми (Попп, 2005; Попп, Мороз & Шаповалов, 2019; Сеньковський та ін., 2012, 2019) виокремили три головні літолого-геохімічні типи (ЛГХТ) цих осадових утворень, що відрізняються вмістом $\text{SiO}_{2\text{біог}}$, CaCO_3 , $\text{C}_{\text{орг}}$: сірі вапняковисто-глинисто-теригенні (ЛГХТ I); невапняковисті або слабковапняковисті, часто строкаті глинисто-теригенні (ЛГХТ II); чорні вуглецевмісні скременілі теригенно-глинисті товщі (ЛГХТ III). Їхній седименто-діагенез відбувався в різних фізико-хімічних умовах середовища (окисних, відновних), що зумовило різну специфіку процесів катагенезу і вплинуло на формування їхньої нафтогазоносності, зокрема колекторських властивостей. Найбільш перспективними для прогнозу зон розвитку «нетрадиційних порід-колекторів» є вуглецевмісні баррем-альбські та олігоценові відклади (ЛГХТ III). Ці осадові утворення формувалися під час фаз океанічних безкисневих подій ОАЕ-1 та ОАЕ-4 в мезопелагічній частині Карпатського сегменту океану Тетис (Сеньковський та ін., 2012, 2019). Ми характеризуємо їх як нафтогазоматеринські і потенційно нафтогазоносні і значно розвинені в межах Українських Карпат та виокремлені в шипотську, спаську (баррем–альб), менілітову і дусинську (олігоцен) світи (Вялов и др., 1981, 1988; Габинет и др., 1976). Їхніми характерними особливостями є високий вміст $\text{C}_{\text{орг}}$ і $\text{SiO}_{2\text{біог}}$ в теригенно-глинистих породах, наявність горизонтів силіцитів.

Осадовим утворенням ЛГХТ III притаманне темно-сіре до чорного або темно-буре забарвлення, зумовлене підвищеним вмістом розсіяної ОР і піриту. Характерною особливістю вуглецевмісних кременисто-глинистих порід

Т а б л и ц я 1. Мінералого-петрографічні особливості порід-колекторів палеогенового віку в різних частинах Внутрішньої зони Передкарпатського прогину

Нафтопромисловий район	Мінералого-петрографічні особливості порід-колекторів	Тектонічна будова різних частин Внутрішньої зони Передкарпатського прогину
Бориславський і Долинський	Середній ступінь катагенетичних перетворень ($МК_1$ – $МК_3$) Чітка залежність між типом цементатції і мінеральним складом цементу уламкових порід-колекторів та їхніми фільтраційно-емісійними властивостями. Колектори порового типу, в окремих випадках – «нетрадиційні» колектори тріщинного та змішаного (тріщинно-порового або порово-тріщинного) типів	Північно-західна Бориславська Пластиноподібні покриви як у насувній, так і піднасувній частинах Центральна Долинська Крупні насувні антиклінали, такі як Долинська, Струтинська
Надвірнянський	Високий ступінь катагенетичних перетворень ($МК_3$ – $МК_5$) Не спостерігається чіткої залежності між типом цементатції і мінеральним складом цементу уламкових порід-колекторів та їхніми фільтраційно-емісійними властивостями. Глиниста речовина основної маси аргілітів і цементу пісковиків та алевролітів зазнала хлоритизації і скременіння. Типовими є «нетрадиційні» колектори тріщинного та змішаного (тріщинно-порового або порово-тріщинного) типів	Південно-східна Надвірнянська Пірнаючі покривні складки типу Росільнянської, Битківської глибинної і витиснені у фронтальній частині покриву Старуня-Гвіздецькі крутопадаючі складки

Т а б л и ц я 2. Речовинний склад чорних аргілітів нижньоокрейдових олігоценових вуглецевмісних відкладів Українських Карпат

Вік, світа	Мінеральний склад	Хімічний склад, %				
		SiO_2	Al_2O_3	C_{opt}	FeS_2	CO_2
Баррем–альб, шипотська, спаська	Глинисті мінерали Зона <i>катагенезу</i> $МК_1$ – $МК_3$	~ 59,0–68,87	~ 10,24–13,49	0,40–5,02	0,52–3,00	0–9,72
Олігоцен, менлітова	Гідрослюда, змішано-шаруваті утворення гідрослюда–монтморилоніт, гідрослюда–хлорит, монтморилоніт, хлорит, каолініт Зона <i>катагенезу</i> $МК_4$ – $МК_5$ гідрослюда, хлорит Домішки Кластичний кварц, аутигенний пірит, рідше кальцит, доломіт	41,0–74,37	8,01–16,41	0,71–16,73	0–8,53	0–23,32

також є їхня сланцювата текстура (рис. 1). Головним літологічним типом порід у цих товщах є бітумінозні аргіліти (т. зв. «чорні сланці»), складені оптично орієнтованим тонколукуватим агрегатом глинистих мінералів (гідрослюди, монтморилоніту, хлориту), забарвленим у темно-бурий та бурий кольори розсіяної ОР. Її нерівномірний розподіл в основній масі аргілітів зумовлює чергування чорних і темно-бурих нитко- та лінзоподібних хвилястих мікросмуг з яснішими (бурими і ясно-бурими) мікросмугами і прошарками, які не мають чітких обмежень та орієнтовані в одному напрямку по нашаруванню. Кременисто-глиниста основна маса порід містить більшу або меншу кількість кластичного матеріалу алевритової розмірності (рис. 2, 3). Мікроструктурні неоднорідності також пов'язані з кременистими включеннями. Трапляються дрібні сфероліти і віялоподібні агрегати халцедону, а також



Рис. 1. Сланцювата текстура чорних аргілітів нижньоменілітової підсвіти (олігоцен), с-ще Верхнє Синьовидне, р. Опір

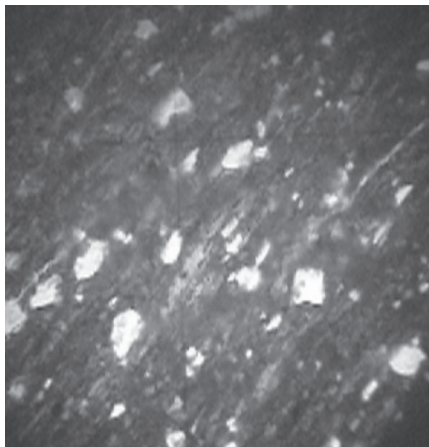


Рис. 2. Шарувата мікротекстура алевритистого аргіліту, збагаченого розсіяною органічною речовиною. Нижньоменілітова підсвіта (олігоцен), м. Борислав, р. Тисмениця. Шліф, без аналізатора, $\times 100$

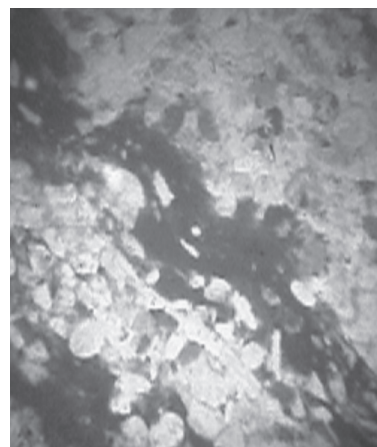


Рис. 3. Кременисто-глинисті прошарки, збагачені розсіяною органічною речовиною, в алевроліті. Нижньоменілітова підсвіта (олігоцен), с. Східниця. Шліф, без аналізатора, $\times 100$

мікростяжіння криптокристалічного SiO_2 (опалу, халцедону). Рештки організмів з кремнієвою функцією представлені халцедоновими параморфозами по скелетах діатомей, черепашках радіолярій і спікулах губок. Хімічний склад скременілих некарбонатних аргілітів характеризується значним коливанням кількості SiO_2 – від 41,0 до 68,77 %, за вмісту Al_2O_3 – 9,01–16,41 %. У разі підвищеної кількості аутигенного кремнезему (халцедон, опал) загальний вміст SiO_2 іноді підвищується до 74,37 %, а вміст Al_2O_3 становить лише 8,01 %. Серед мінералів важкої фракції аргілітів суттєво переважає пірит (75–95 %). Нижньокрейдові та олігоценові вуглецевмісні кременисто-глинисті відклади Українських Карпат мають значний нафтогенераційний потенціал (Габинет, 1985; М. П. Габинет & Габинет, 1991; Koltun, 1993; Kosakowski et al., 2018; Rauball et al., 2019). Вміст $C_{\text{орг}}$ в нижньокрейдових чорних аргілітах становить 0,40–5,02 %, в олігоценових – 0,71–16,73 %. Згідно з (Сеньковський та ін., 2012; Koltun, 1993), нафтогенераційний потенціал шипотської і спаської світ класифікується як помірний до доброго. Нафтовий потенціал (S_2) спаської світи досягає 9,38 мг вуглеводнів/г породи, шипотської світи – 15,64 мг вуглеводнів/г породи. Менілітова світа має добрий і дуже добрий нафтогенераційний потенціал (параметр S_2 становить 2,33–97,3 мг вуглеводнів/г породи). За даними рентгенодифрактометрії, у глинистій фракції цих порід наявні гідрослюда, монтморилоніт, хлорит, зрідка каолініт, а також змішаношаруваті утворення типу гідрослюда–монтморилоніт і гідрослюда–хлорит, вміст яких різко зменшується в зоні глибинного катагенезу (табл. 2).

Характерною особливістю відкладів ЛГХТ III є присутність у їхньому складі кременистих порід (силіцитів), які часто утворюють регіонально витримані маркувальні кременисті горизонти. Найбільш потужний з них (до 20 м) розвинений у нижній частині нижньоменілітової підсвіти. Присутні кременисті горизонти також у верхньоменілітовій підсвіті і серед чорних аргілітів шипотської і спаської світ. Основним літологічним типом силіцитів є фтаніти, тобто кременисті породи, збагачені органічною домішкою. Вміст $C_{\text{орг}}$ в них досягає 6 %, сульфідної сірки – 2 %. Силіцитам властива текстурна неоднорідність, що зумовлює їхні колекторські властивості та ймовірне накопичення в сприятливих геологічних умовах у них підземних вод або вуглеводнів. Також у кременистих горизонтах часто спостерігається розвиток тріщинуватості. Олігоценові фтаніти зазвичай мають шарувату текстуру (рис. 4). Під мікроскопом спостерігається шарувата мікротекстура силіцитів (фтанітів), виражена ниткоподібними включеннями розсіяної ОР (рис. 5). Ще один тип текстурних неоднорідностей притаманний верхній частині нижнього кременистого горизонту менілітової світи, яка представлена товщею карбонатно-кременистих порід, що належать до перехідного ряду: силіцит–вапняковистий силіцит–скременілий вапняк–вапняк. Фтаніти, вапняковисті силіцити і скременілі вапняки характеризуються своєрідними седиментаційно-діагенетичними тонкошаруватими та лінзоподібно-плямистими текстурами. Наявність таких текстур зумовлена нерівномірним розподілом у породах карбонатного і кременистого компонентів.

В окремих випадках у сприятливих геологічних умовах скременілі глинисті або алевро-глинисті породи в нафтогазоносних товщах карпатського



Рис. 4. Шарувата текстура силіцитів (фтанітів) нижньомілітової підсвіти (олігоцен), м. Борислав, р. Тисмениця

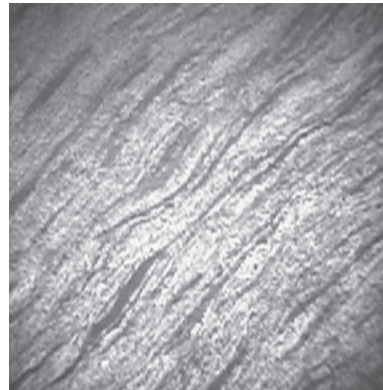


Рис. 5. Шарувата мікротекстура силіцитів (фтанітів), виражена ниткоподібними включеннями розсіяної органічної речовини. Нижньомілітова підсвіта (олігоцен), м. Борислав, р. Тисмениця

флішу можуть бути нетрадиційними колекторами нафти тріщинного типу. Зокрема, у Бориславському нафтопромисловому районі, у св. 28-Орив, 9-Іваніки, 2-Нижня Стінава отримані припливи нафти з інтервалів, де в розрізі переважають тріщинуваті аргіліти або ущільнені пісковики манявської і мілітової світ (табл. 3). У Долинському нафтопромисловому районі часто прояви нафтогазоносності приурочені до горизонтів, складених перешаруванням алевролітів і аргілітів (св. 80-Вігода-Витвицька). Тонко- та мікросхаруваті текстури цих порід сприяли розвитку в них субгоризонтальної пошарової літогенетичної тріщинуватості, і тому з такими осадовими утвореннями можуть бути пов'язані зони поширення колекторів змішаного типу (порово-тріщинних, тріщинно-порових). Згідно з (С. С. Куровець, 2016), у фільтраційних властивостях кременисто-глинистих порід-колекторів мілітової світи значна роль належить субгоризонтальній літогенетичній тріщинуватості.

Т а б л и ц я 3. «Нетрадиційні колектори» у товщі карпатського флішу (Бориславський нафтопромисловий район)

Свердловина	Інтервал, м	Вік, світа	Порода	Характер насичення тип колектора
Аргіліти				
28-Орив	2956,4–2960,8 3001,8–3005,8	олігоцен, менілітова	бітумінозні тріщинуваті аргіліти з малопотужними прошарками пісковиків і алевролітів	Нафта глинистий колектор тріщинного типу
9-Іваніки	3300–3526	еоцен, манявська	тріщинуваті аргіліти з малопотужними прошарками пісковиків і алевролітів	Нафта глинистий колектор тріщинного типу
Ущільнені пісковики				
2-Нижня Стінава	4529–4537	олігоцен, менілітова	ущільнені пісковики з базально-поровим гідролудисто-кременистим цементом	Нафта теригенний колектор тріщинно-порового або порово-тріщинного типу

На нашу думку, цьому сприяє краще збереження седиментаційної шаруватості у вуглецевмісних товщах (ЛГХТ III), які нагромаджуються у відновних умовах, де відсутні біотурбації.

Нижній силур Волино-Подільської країни Східноєвропейської платформи. У межах Волино-Подільської країни Східноєвропейської платформи найперспективнішими комплексами порід для пошуків «сланцевого газу» є кембрійський, ордовицький та силурійський. Найбільші перспективи пов'язують із силурійськими відкладами (Крупський та ін., 2014; Локтев та ін., 2011). Вони представлені темно-сірими до чорних аргілітами, інколи тріщинуватими, часто піритизованими, з відбитками граптолітів. Формувалися ці відклади в умовах теплового неглибокого моря в східній частині шельфу Західноєвропейського морського басейну.

Порівняно з карпатськими чорними скременілими аргілітами силурійські відклади містять менше ОР і піриту (у пробах, які ми дослідили, за даними рентгенодифрактометрії, піриту не зафіксовано). Вміст $C_{\text{орг}}$ в цих породах змінюється від 0,2 до 1,53 % (Крупський та ін., 2014). Згідно з (Локтев та ін., 2011), кількість $C_{\text{орг}}$ у відкладах ордовицького віку коливається від 0,19 до 1,98 %, у нижньосилурійських відкладах – переважно від 0,11 до 1,27 % і більше (в окремих зразках – приблизно 11 %). За даними (Губич та ін., 2012), у сусідній Польщі, перспективні на «сланцевий газ» силурійські відклади в середньому містять 1–2,5 %, максимум – до 6,0 %. Треба зазначити, що верхньопалеозойські (D–C) газоносні чорні сланці Барнет (США) містять 0,3–1,8 % $C_{\text{орг}}$ (Лукин, 2010b). На нашу думку, порівняно з бітумінозними кременисто-глинистими товщами нижньої крейди й олігоцену Карпат нижньосилурійські глинисті відклади Волино-Поділля, які перебували в зоні катагенезу впродовж значно довшого геологічного часу, свій нафтогенераційний потенціал майже вичерпали. Спостерігається загальна тенденція збільшення ступеня катагенезу палеозойських відкладів Волино-Подільського регіону на південний захід від $МК_1$ – $МК_2$ до $МК_3$ – $МК_5$ і навіть $АК_1$ у районі, що безпосередньо прилягає до Зовнішньої зони Передкарпатського прогину (Крупський та ін., 2014).

З допомогою рентгенодифрактометричного (табл. 4) і хімічного (табл. 5) методів досліджено речовинний склад зразків чорних аргілітів, відібраних зі св. Ліщинська-1, Лудин-10, Грушів-4.

За результатами рентгенодифрактометричних досліджень встановлено, що асоціація глинистих мінералів у цих породах представлена головно гідрослюдою (1,05–1,0–0,99; 0,49; 0,44; 0,334; 0,238 нм) і хлоритом (1,42; 0,71–0,70; 0,47; 0,355; 0,281 нм). У зразку III наявна різко підпорядкована кількість змішаношаруватих утворень типу гідрослюда–монтморилоніт (1,10–1,20 нм). Після обробки проб (фракція < 0,004) у цьому зразку в глинистій фракції виявлено каолініт (0,73; 0,71; 0,355 нм). Породи містять домішки кварцу (0,424; 0,334; 0,245 нм), кальциту (0,386; 0,303 нм) і польового шпату (0,318 нм). Слабкоінтенсивні рефлекси 2,32 (зразок IV), 2,22 (зразки II та IV), 1,73 нм (зразки I і IV), а також гало в області 22,5–35° 2 θ (зразки III та IV), яке зникає після обробки проб 30 % розчином H_2O_2 , найчіткіше проявляються в зразках, збагачених $C_{\text{орг}}$, і, імовірно, можуть свідчити про адсорбцію органічних сполук глинистими мінералами.

Таблиця 4. Мінеральний склад нижньосилурійських чорних аргілітів (за результатами рентгенодіфрактометричних аналізів)

№ зразка	Свердловина	Глибина відбору зразків, м	Порода	Мінеральний склад пелітової фракції (менше ніж 0,001 мм), орієнтовані препарати	
				Основний	Домішки
I	Ліщинська-1	3351–3353	аргіліт чорний	Гідрослюда (1,0; 0,49; 0,44; 0,334 нм), хлорит (1,42; 0,71; 0,47; 0,355; 0,281 нм)	Кварц (0,424; 0,334; 0,245 нм), кальцит (0,303 нм), польовий шпат (0,318 нм)
II	—/—	3353–3359	—/—	Гідрослюда (0,99; 0,49; 0,334 нм), хлорит (1,42; 0,70; 0,47; 0,353 нм)	Кварц (0,424; 0,334 нм), кальцит (0,303 нм), польовий шпат (0,318 нм)
III	Лудин-10	710–713	аргіліт темно-сірий сланцюватий	Гідрослюда (1,05–1,0; 0,49; 0,334; 0,238 нм), каолінит (0,73; 0,71; 0,353 нм), гідрослюда–монтморилоніт (1,10–1,20 нм)	Кварц (0,424; 0,334 нм), кальцит (0,303 нм), хлорит (1,42; 0,47 нм)
IV	Грушів-4	3016–3020	аргіліт темно-сірий косошаруватий міцний	Гідрослюда (0,99; 0,49; 0,334 нм), хлорит (1,42; 0,71; 0,47; 0,353 нм), кальцит (0,386; 0,303 нм)	Кварц (0,424; 0,334 нм), польовий шпат (0,318 нм)

Таблиця 5. Хімічний та мінеральний склад нижньосилурійських чорних аргілітів, % (за результатами хімічних аналізів)

№ зразка	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	S _{ант}	CO ₂ карб	C _{орг}	Алюмосилікати		SiO ₂ вміст (кварц, халцедон)	Кальцит
										(гідрослюда, хлорит, каолінит)	(монтморилоніт, хлорит, каолінит)		
I	51,38	18,44	2,42	4,06	4,80	4,56	0,09	0,91	0,36	до 82,44	14,50	2,07	
II	50,28	18,09	2,63	3,38	5,54	4,66	0,07	1,00	0,88	до 82,27	14,10	2,27	
III	36,09	17,71	1,07	0,81	11,50	1,82	0,62	1,50	2,35–2,43	до 90,56	0,67	3,40	
IV	36,33	11,23	1,40	2,41	21,51	2,82	0,38	2,10	3,44–3,51	до 72,34	13,87	7,97	

Визначено вміст головних породотворних компонентів (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , K_2O , $\text{S}_{\text{зар}}$, $\text{CO}_{2\text{карб}}$, $\text{C}_{\text{орг}}$). Дані хімічних аналізів використані для розрахунків мінерального складу порід (див. табл. 5). За результатами досліджень можна виокремити такі різновиди порід. Св. Ліщинська-1 (зразки I і II) розкрила чорні скременілі аргіліти ($\text{SiO}_{2\text{вільн}}$ – 14,10–14,50 %, алюмосилікати – до 82,27–82,44 %), масивної текстури, з відносно малою кількістю карбонатів (CaCO_3 – 2,07–2,27 %); органічної речовини ($\text{C}_{\text{орг}}$ – 0,36–0,88 %). Темно-сірі аргіліти сланцюватої текстури зі св. Лудин-10 (зразок III) характеризуються відносно вищим вмістом кальциту (CaCO_3 – 3,40 %), органічної речовини ($\text{C}_{\text{орг}}$ – 2,35–2,43 %) і містять дуже мало кварц-халцедонової домішки ($\text{SiO}_{2\text{вільн}}$ – 0,67 %, алюмосилікати – до 90,56 %). Найвища кількість органічної ($\text{C}_{\text{орг}}$ – 3,44–3,51 %) і карбонатної (кальцит CaCO_3 – 7,97 %) домішок встановлена в темно-сірих скременілих аргілітах ($\text{SiO}_{2\text{вільн}}$ – 13,87 %, алюмосилікати – до 72,34 %) косошаруватої текстури зі св. Грушів-4 (зразок IV). У першому з цих різновидів порід (зразки I та II) ОР недостатньо, щоб забезпечити реалізацію їхніх газоматеринських властивостей, а також гідрофобізацію порового простору. Породи з відносно вищим вмістом $\text{C}_{\text{орг}}$ (зразки III та IV) за сприятливих геологічних та геохімічних умов можуть гідрофобізуватися і бути колекторами вуглеводнів, зокрема «сланцевого газу». Але наших результатів недостатньо, щоб дійти висновків про потенційну газоносність усієї нижньосилурійської товщі регіону досліджень. Максимальні значення вмісту $\text{C}_{\text{орг}}$, як наші, так і літературні, не є типовими. Оскільки важливою пошуковою ознакою покладів «сланцевого газу» є те, що вміст органічного вуглецю (ТОС – total organic carbon) у породах має перевищувати 0,5 % (Крупський та ін., 2014), це питання вимагає додаткових досліджень.

Літогенетичні умови формування «нетрадиційних колекторів». «Нетрадиційними колекторами» нафти і газу є товщі, складені зазвичай глинистими, кременистими, іноді вулканогенними, інтрузивними, метаморфічними породами. Здебільшого нафтогазоносність «нетрадиційних колекторів» є сингенетичною, в окремих товщах вона пов'язана з приходом (міграцією) вуглеводнів із сусідніх товщ (епігенетичною).

Крім менілітових відкладів Карпат, кременисто-глинисті породи-колектори нафти відомі в інших бітумінозних товщах, до прикладу, у баженівській світі (пізня юра–ранній неоком) Західного Сибіру (Клубова, 1988; Нестеров и др., 1987) і формації Монтерей (верхній міоцен) у Каліфорнії. Останні цікаві тим, що вони за літологічним складом (значне поширення вуглецевмісних кременисто-глинистих порід і силіцитів) і безкисневими умовами седиментації дещо подібні до бітумінозних товщ Карпат, але молодші за віком і зазнали менш глибоких катагенетичних перетворень. Зокрема, тут можна спостерігати різні стадії перетворення біогенного кремнезему: від опалу-А до опалу-СТ і до халцедону (кварцу), які в олігоценових менілітових відкладах у більшості розрізів уже завершені (Behl, 2011). Нафтоматеринські породи в цих відкладах характеризуються як недостатньо зрілі, але вони є нафтоносними (Isaacs, 1984). У басейні Санта-Марія нафту видобувають із кременистих бітумінозних сланцюватих глин і силіцитів формації Монтерей (Клубова, 1988; Schwalbach et al., 2009). Також вони є перспективними на «сланцеву нафту» (Beckwith, 2013).

Формуванню літогенетичної тріщинуватості найбільше сприяє шарувата текстура збагачених ОР порід, седиментація яких відбувалася в безкисневих умовах, де була відсутня бентосна фауна і, відповідно, не відбулися біотурбації. У Карпатському седиментаційному басейні такі умови існували в барремі–альбі й олігоцені (фази океанічних безкисневих подій ОАЕ-1 та ОАЕ-4 відповідно).

Під час літогенетичних процесів у формуванні вторинного порового простору брали участь три основні компоненти відкладів: глинисті мінерали, аутигенний кремнезем, органічна речовина. Важливою особливістю таких порід є їхня гідрофобність, коли мінеральні частинки обволікаються плівкою ОР, що робить їх колекторами нафти, а не води. Значна роль катагенетичної трансформації породотворних мінералів, а також гідрофобізації бітумінозних глинистих і кременисто-глинистих порід у формуванні їхніх колекторських властивостей обґрунтована в працях (Григорчук & Сеньковський, 2013; Клубова, 1988; Лукин, 2011a, b, 2016; Jiang, 2012; Wilson et al., 2016).

Унаслідок гідрослюдизації монтморилоніту у вуглецевмісних відкладах Карпат (ЛГХТ III) відбувалося, по-перше, скременіння порід, що робило їх крихкішими і здатними до розтріскування в зонах тектонічних напружень, по-друге, вивільнення величезних мас кристалізаційної води, виникнення аномально високих пластових тисків, розущільнення порід і формування катагенетичної тріщинуватості. Порівняно з товщами ЛГХТ I та ЛГХТ II, у бітумінозних відкладах (ЛГХТ III) ці процеси проходили в зоні мезокатагенезу МК₂–МК₃, що збігається з головною фазою нафтоутворення (табл. 6).

Під час седименто- і діагенезу кременисто-глинистих та кременистих осадових органічні сполуки активно сорбуються шаруватими силікатами і низькотемпературним кремнеземом у формі опалу-А та опалу-СТ. Формуються складні органо-мінеральні агрегати з глинистих мінералів, SiO₂_{орг} і розсіяної ОР, процес утворення та розпаду яких має важливе значення для еволюції ФЄВ порід, що можуть на різних етапах катагенезу бути покритками або колекторами тріщинного чи змішаного типу. Заміщення монтморилоніту гідрослюдою починається в ранньому катагенезі (ПК₁–МК₁). Наприкінці етапу катагенезу МК₂–МК₃ він уже не трапляється як самостійний мінерал та існує лише як елемент кристалічної структури в змішано-шаруватих агрегатах з гідрослюдою (Габинет, 1985). З окременінням порід, розкристалізацією опалу-А й опалу-СТ у кварц (халцедон) та гідрослюдизацією монтморилоніту під час катагенетичних перетворень зростає роль тріщинних і змішаних (тріщинно-порових, порово-тріщинних) колекторів. При цьому породи, які на ранньому етапі катагенезу (ПК₁–МК₁) були покритками, можуть ставати колекторами. Тому в осадових товщах, які зазнали постседиментаційних перетворень, що відповідають етапам мезокатагенезу МК₂–МК₃ і, особливо, МК₄–МК₅, слід прогнозувати суттєву перевагу розвитку порід-колекторів тріщинного та змішаного типів. Контакти глинистого, кремнеземового і органічного компонентів створюють мікротекстурні неоднорідності, з якими пов'язане існування послаблених зон у породах. При переході глинистих та кремнеземових мінералів у структурно досконаліші форми і відповідному зниженні їхніх адсорбційних властивостей руйнуються органо-мінеральні агрегати та утворюється літогенетична тріщинуватість, а також проходять каталітичні реакції

Таблиця 6. Трансформація органічної і мінеральної речовини під час літогенезу бітумінозних кременисто-глинистих порід Карпатської нафтогазоносної області

Глибина, км	Градациї діа- і катагенезу		Трансформація глинистих і кременистих мінералів Літолого-геохімічні типи відкладів		Взаємодія мінеральної і органічної речовини	Трансформація органічної речовини
	Ранній Діагенез	Пізній Діагенез	ЛГХТ I, II	ЛГХТ III		
1	Протокатагенез	ПК ₁	Початкова гідролітизація монтморилоніту	Опал-А → Опал-СТ → Халцедон (кварц)	Вплив реакцій деструкції органічної речовини на зміни рН і Аік середовища та діагенетичне мінералоутворення	Діагенетичний етап трансформації органічної речовини у вуглеводні
2						
3						
4						
5	Мезокатагенез	МК ₁ МК ₂ МК ₃ МК ₄ МК ₅	Інтенсивна гідролітизація монтморилоніту	Опал-А → Опал-СТ → Халцедон (кварц)	Адсорбція органічних сполук глинистими і кременистими мінералами. Гальмування пізньодіагенетичних і ранньокатагенетичних змін вуглецевмісних порід унаслідок утворення органомінеральних комплексів	Початковий етап нафтоутворення
6						
7						
	Апокатагенез (АК ₁ —АК ₄)		Розуцільнення порід	Формування «нетрадиційних» порід-колекторів тріщинного типу	Руйнування органомінеральних комплексів та відтокування бітумінованої органічної речовини в пори і тріщини породи	Головна фаза газоутворення (МК ₄ —АК ₂)

трансформації розсіяної ОР у вуглеводні нафтового ряду з подальшим відштовхуванням бітумінізованої органіки в пори і тріщини породи.

Особливістю крейдово-палеогенових флішових відкладів Карпат є те, що вони на різних структурних поверхах перебувають у різних зонах катагенезу. Відповідно, бітумінозні товщі нижньої крейди й олігоцену містять ОР (кероген) різного ступеня зрілості і мають значний нафтогазоматеринський потенціал. Карпатська провінція – традиційний нафтогазоносний регіон, який характеризується складною складчасто-насувною будовою, де нафтогазові поклади зазвичай приурочені до структурних пасток. Типовими породами-колекторами порового типу тут є пласти пісковиків і алевролітів. Під «нетрадиційними колекторами» у цих товщах ми розуміємо теригенно-глинисті або кременисто-глинисті породи зі сланцюватою і шаруватою текстурою або ущільнені пісковики, які зазнали глибоких катагенетичних перетворень і можуть бути колекторами тріщинного або змішаного (порово-тріщинного та тріщинно-порового) типу, які містять у поровому просторі скупчення нафти, газу або конденсату, але локалізовані у звичайних родовищах.

До «нетрадиційних» ресурсів вуглеводнів належать родовища т. зв. «сланцевого газу», на який є перспективними досліджувані нижньосилурійські відклади Волино-Поділля. У крейдово-палеогенових відкладах Карпат наявність таких покладів є малоімовірною через відносно молодий вік порід і складну складчасто-насувну геологічну будову регіону. Навряд чи можна вважати «сланцевим газом», у класичному розумінні цього слова, газопрояви, приурочені до верхньокрейдових, збагачених включеннями гумусової ОР піщано-аргілітових порід Долинського нафтогазопромислового району, які описані в праці (Мончак та ін., 2013). Щодо менілітових відкладів олігоцену, то, на думку О. Ю. Лукина (Лукин, 2010b), їхні перспективи пов'язані з освоєнням ресурсів вільного газу в тонкошаруватих анізотропних колекторах. До несприятливих для природної газонасності чинників цих порід належать такі особливості «менілітових сланців», як тісний на ультрамікроструктурному рівні зв'язок керогену з гідролудисто-сметитовою глинистою і кременистою речовиною.

Під час розробки проблеми формування покладів «сланцевого газу» виникають питання: як газ потрапив у тепер закриті пори та які специфічні особливості речовинного складу глинистих відкладів сприяли його акумуляції? На думку авторів, ідеться про газ, який з певних причин не мігрував з нафтогазоматеринської товщі. У праці (И. В. Высоцкий & Высоцкий, 1986), не вживаючи терміна «сланцевий газ», автори зазначають, що в збагачених розсіяною ОР глинистих відкладах залишається певна кількість газу в закритих порах і тупикових невеликих пастках, а також газу, сорбованого різними компонентами породи. У газонасних аргілітах ранньопалеозойського віку (т. зв. «газових сланцях») газ наявний у різних формах і належить до дисперсних газів гірських порід. Згідно з (Лукин, 2010a; Curtis, 2002; Loucks et al., 2009), у таких породах газ приурочений до закритих пор, каверн, тріщин, а також сорбований і оклюдований мінеральною та органічною речовиною. Загальна газова ємність такої системи набагато більша, ніж загальна пористість. Тому актуальною проблемою є детальне вивчення фізико-хімічних процесів, які відбуваються під час формування покладів «сланцевого» газу, зокрема

з'ясування механізму акумуляції газу в закритому поровому просторі та дослідження процесів його адсорбції шаруватими силікатами і абсорбції включеннями розсіяної ОР.

Вміст $C_{\text{орг}}$ є важливою ознакою для діагностики потенційних колекторів «сланцевого газу» (Крупський та ін., 2014; Yan et al., 2013). Тільки ті породи можуть його генерувати, які містять 2–10 % і більше $C_{\text{орг}}$. Розсіяна ОР порід насамперед є джерелом утворення газу, а також сорбентом газу і фактором гідрофобізації порового простору. Останній процес є особливо важливим для формування ФЄВ низькопористих колекторів, у яких, на відміну від високопористих піскуватих колекторів, різко переважають пори капілярної і субкапілярної розмірності, де відбуваються процеси на межі розділу твердої та рідкої або твердої і газоподібної фаз. Згідно з (Клубова, 1988), тільки гідрофобізовані аргіліти можуть бути колекторами нафти і газу, тоді як гідрофільні глинисті породи будуть мати тільки воду. Досить ефективним сорбентом газу, окрім гідрофобізованої глинистої речовини, є частинки розсіяної ОР, 70–90 % якої становить залишкова речовина (кероген), яка завжди є сингенетичною до вмісної породи. У спрощеному вигляді аморфний кероген можна представити як тривимірну органічну макромолекулу (Гиссо & Вельте, 1981). Ця субстанція характеризується значною пористістю. Згідно з (Loucks et al., 2009), у кременистих аргілітах формації «Сланці Міссісіпі Барнет» усередині частинок керогену встановлена наявність сотень нанопор, які мають неправильний, бульбашкоподібний і еліптичний перетин та розміри між 5 і 750 нм із середніми у всіх існуючих частинках приблизно 100 нм. Окрім цього, додаткову пористість створюють міжкристалічні пори у фрамбоїдах піриту, що є типовим аутигенним мінералом, який утворюється внаслідок деструкції розсіяної ОР.

У літературних джерелах питання перспективності досліджуваних відкладів як резервуарів покладів вуглеводнів розглядається досить неоднозначно. Зокрема, М. П. Габінет (Габінет, 1985) стверджує, що силурійські чорні аргіліти і вапняки, які залягають у Зовнішній зоні Передкарпатського прогину та прилеглий до неї частині Східноєвропейської платформи, мають дуже незначний нафтоматеринський потенціал або він відсутній. На його думку, ці породи настільки змінені процесами глибинного катагенезу, що, враховуючи кількість і якість їхніх бітумоїдів, найбільш здатні до міграції вуглеводні з них давно мігрували. Проте ці висновки в праці не підтверджуються детальними результатами досліджень. На нашу думку, процеси нафтогазоутворення, які проходять у бітумінозних товщах Карпат, у нижньосилурійських відкладах відбулися в геологічному минулому. Але завдяки певним літогенетичним процесам у них можуть утворюватися поклади «сланцевого газу». За (Лукин, 2010b), такі породи вважаються «колишніми горючими сланцями». У праці (Passey et al., 2010) колектори «сланцевого газу» трактуються як «перезрілі» нафтоматеринські породи.

Важливу роль у формуванні газоносності досліджуваних порід відігравали інтенсивне діагенетичне метаноутворення, адсорбція органічних сполук поверхнею породотворних мінералів і гідрофобізація порового простору порід, абсорбція метану та його газоподібних гомологів включеннями ОР, ефект «капілярної конденсації газу», концентрація газу в закритому поровому

просторі (Попп та ін., 2018; Попп, Шаповалов & Мороз, 2019). Важливою є роль адсорбції. Зокрема, у праці (Kondrat & Hedzyk, 2014) показано, що навіть у газових пластах з високою проникністю відбуваються адсорбційні процеси. Доказом цього можуть бути приклади родовищ, на завершальному етапі розробки яких завдяки десорбції газу починає зростати пластовий тиск і стає доцільним повернення свердловини до видобутку.

Седиментогенез досліджених відкладів відбувався в анаеробних відновних умовах, наслідком чого було нагромадження в осадах великої кількості ОР. Упродовж стадії діагенезу й етапу раннього катагенезу формуються органомінеральні комплекси, у яких органічні сполуки адсорбовані поверхнею породотворних мінералів (шаруватих силікатів з груп монтморилоніту, іліту (гідрослюди) і каолініту, аутигенних мінералів кремнезему, іноді карбонатів). Адсорбція мінералами групи монтморилоніту та іліту відбувається переважно на базальних поверхнях, мінералами групи каолініту – поверхнями бокового сколювання. Найкращі адсорбційні властивості серед шаруватих силікатів має монтморилоніт, найгірші – каолініт. На поверхні кристалічних форм цих мінералів міститься значна кількість активних центрів з некомпенсованими зарядами ($\equiv\text{SiOH}$, $=\text{Si}(\text{OH})_2$, $=\text{Si}(\text{OH}, \text{O}^{(-1/2)})$, $-\text{Al}(\text{O}^{(-1/2)})_2$), які мають високу здатність до міжмолекулярної взаємодії (Клубова, 1988). За своєю природою така поверхня є гідрофільною, тобто змочується полярними рідинами, у цьому випадку водою. Це стосується також карбонатних мінералів у тонкій фракції та аутигенного кремнезему у формі його низькотемпературних фаз (опалу-А, опалу-СТ). Тому вирішальне значення для перетворення глинистих, карбонатно-глинистих і кременисто-глинистих порід у породи-колектори вуглеводнів має процес гідрофобізації їхнього порового простору. При цьому молекули легкокорозинних органічних сполук, які нагромаджуються в осадах, працюють як поверхнево-активні речовини, складені полярною гідрофільною групою (гідроксильною RCOH , карбоксильною RCOOH , амонійною RCNH_3^+ або ненасиченими атомами вуглецю RC^* та органічними катіонами RC^+ й аніонами RC^-) та вуглеводневим гідрофобним радикалом. Своєю гідрофільною частиною вони адсорбуються на поверхні мінеральної речовини. Вуглеводневі групи перебувають назовні і надають останній гідрофобних властивостей. Тому пори капілярної і субкапілярної розмірності в глинистих породах, збагачених розсіяною ОР, заповнюються вуглеводнями, а не водою. Молекули метану та його газоподібних гомологів, які утворюються в діагенезі біохімічним способом, у значній кількості абсорбуються включеннями розсіяної ОР (керогену). Унаслідок підтоку газу термokatалітичного походження в катагенезі в порах і тріщинах капілярної та субкапілярної розмірності, імовірно, відбувається капілярна конденсація (зрідження) газу, що значно збільшує ємність колекторів. У пізньому катагенезі відбувається трансформація шаруватих силікатів (зокрема гідрослюдиазія монтморилоніту) і аутигенних мінералів кремнезему (опал-А \rightarrow опал-СТ \rightarrow низькотемпературний кристобаліт \rightarrow халцедон (кварц)), що сприяє утворенню літогенетичної тріщинуватості внаслідок зменшення об'єму мінеральної фази та частковому відторгненню трансформованої розсіяної ОР в пори та тріщини породи. Через ущільнення породи зв'язки між цими порами і тріщинами закриваються. Тобто, утворюється закритий поровий простір, у якому газ

у значній кількості перебуває в зрідженому й абсорбованому стані. Під час видобутку «сланцевого» газу утворюється штучна тріщинуватість методом гідророзриву пласта. Унаслідок дії хімічно активних сполук руйнується структура шаруватих силікатів, а також розчиняється карбонатна домішка (Bratcher et al., 2021). Таким чином відкриваються закриті пори та створюється додаткова відкрита пористість. Відбувається вивільнення абсорбованого й оклюдованого газу та надходження його догори по свердловині.

Нижньосилурійські глинисті відклади південного заходу Східноєвропейської платформи зазнавали катагенетичних перетворень упродовж тривалого геологічного часу, і їх можна розглядати як «перезрілі» нафтоматеринські товщі. Вони перспективні на пошуки «сланцевого газу» і набагато ближчі до поняття «нетрадиційні колектори» або «нетрадиційні нафтогазові комплекси», яке широко використовується в геологічній літературі. «Нетрадиційним колектором» у цьому випадку є глинисті або кременисто-глинисті породи, які є одночасно материнськими, покритками і колекторами «сланцевого газу». Перспективною в цьому випадку є вся товща, поклади не приурочені до структурних або літологічних пасток, одними з основних пошукових критеріїв є катагенетична зрілість порід і вміст C_{org} (ТОС).

Висновки. Седиментогенез нижньокрейдових і олігоценових бітумінозних відкладів Карпат та нижньосилурійських відкладів південного заходу Східноєвропейської платформи відбувався в аноксичних відновних умовах (фази океанічних безкисневих подій: ОАЕ-1 у барремі–альбі, ОАЕ-4 в олігоцені) та на межі ордовіку і силуру. Проте їхні палеоокеанографічні умови осадоагромадження суттєво відрізнялися. Перші є глибоководними утвореннями підніжжя континентального схилу Карпатського сегменту океану Тетис (другий глобальний рівень седиментації). Другі нагромаджувалися в теплому неглибокому морі на східному шельфі Західноєвропейського морського басейну.

Значну роль у формуванні ФЄВ «нетрадиційних колекторів» відігравали шарувата текстура вуглецевмісних відкладів, а також катагенетична трансформація породотворних глинистих і кремнеземистих мінералів та їхня гідрофобізація.

У крейдово-палеогенових флішових відкладів Карпат «нетрадиційними колекторами» зазвичай є теригенно-глинисті або кременисто-глинисті породи зі сланцюватою і шаруватою текстурою або ущільнені пісковики, які зазнали глибоких катагенетичних перетворень і можуть бути колекторами тріщинного або змішаного (порово-тріщинного і тріщинно-порового) типу, які містять у поровому просторі скупчення нафти, газу або конденсату, але локалізовані у звичайних родовищах. Нижньосилурійські глинисті відклади південного заходу Східноєвропейської платформи, які зазнавали катагенетичних перетворень упродовж тривалого геологічного часу, розглядаємо як «перезрілі» нафтоматеринські товщі. Вони перспективні на пошуки «сланцевого газу».

Афанасьєва, И. М. (1983). *Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат*. Киев: Наукова думка.

Высоцкий, И. В., & Высоцкий, В. И. (1986). *Формирование нефтяных, газовых и конденсатногазовых месторождений*. Москва: Недра.

- Вялов, О. С., Гавура, С. П., Даныш, В. В., Лемишко, О. Д., Лещух, Р. И., Пономарева, Л. Д., Романив, А. М., Смирнов, С. Е., Смолинская, Н. И., & Царненко, П. Н. (1988). *Стратотипы меловых и палеогеновых отложений Украинских Карпат*. Киев: Наукова думка.
- Вялов, О. С., Гавура, С. П., Даныш, В. В., Лещух, Р. И., Пономарева, Л. Д., Романив, А. М., Царненко, П. Н., & Циж, И. Т. (1981). *История геологического развития Украинских Карпат*. Киев: Наукова думка.
- Габинет, М. П. (1985). *Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат*. Киев: Наукова думка.
- Габинет, М. П., & Габинет, Л. М. (1991). К геохимии органического вещества битуминозных аргиллитов флишевой формации Карпат. *Геология и геохимия горючих ископаемых*, 76, 23–31.
- Габинет, М. П., Кульчицкий, Я. О., & Магковский, О. И. (1976). *Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат* (Ч. 1). Львов: Издательство Львовского университета.
- Григорчук, К. Г., & Сеньковський, Ю. М. (2013). Дискретне формування резервуарів «сланцевого» газу в ексфільтраційному катагенезі. *Геодинаміка*, 1(14), 61–67. <https://doi.org/10.23939/jgd2013.01.061>
- Губич, І., Крупський, Ю., Лазарук, Я., & Сирота, Т. (2012). Актуальні аспекти геології та геохімії сланцевого газу Волино-Поділля. *Геолог України*, 1–2, 135–140.
- Гуржий, Д. В., Габинет, М. П., Киселев, А. Е. и др. (1983). *Литология и породы-коллекторы на больших глубинах в нефтегазоносных провинциях*. Киев: Наукова думка.
- Євдошук, М. І., & Бондар, Г. М. (2019). Прогнозування порід-колекторів в глибокозанурених горизонтах. У *Геологія горючих копалин: досягнення та перспективи*: матеріали III Міжнародної наукової конференції (с. 69–73). Київ.
- Клубова, Т. Т. (1988). *Глинистіє колектори нафти і газу*. Москва: Недра.
- Колодій, В. В., Бойко, Г. Ю., Бойчевська, Л. Т., Братусь, М. Д., Величко, Н. З., Гарасимчук, В. Ю., Гнилко, О. М., Даниш, В. В., Дудок, І. В., Зубко, О. С., Калюжний, В. А., Ковалишин, З. І., Колтун, Ю. В., Копач, І. П., Крупський, Ю. З., Осадчий, В. Г., Куровець, І. М., Лизун, С. О., Наумко, І. М., . . . Щерба, О. С. (2004). *Карпатська нафтогазоносна провінція*. Львів; Київ: Український видавничий центр.
- Крупський, Ю. З., Куровець, І. М., Сеньковський, Ю. М., Михайлов, В. А., Чепіль, П. М., Дригант, Д. М., Шлапінський, В. С., Колтун, Ю. В., Чепіль, В. П., Куровець, С. С., & Бодлак, В. П. (2014). *Нетрадиційні джерела вуглеводнів України: Кн. 2. Західний нафтогазоносний регіон*. Київ: Ніка-Центр.
- Куровець, І. М., Михайлов, В. А., Зейкан, О. Ю., Крупський, Ю. З., Гладун, В. В., Чепіль, П. М., Гулій, В. М., Куровець, С. С., Касянчук, С. В., Грищик, І. І., & Наумко, І. М. (2014). *Нетрадиційні джерела вуглеводнів України: Кн. 1. Нетрадиційні джерела вуглеводнів: огляд проблеми*. Київ: Ніка-Центр.
- Куровець, С. С. (2016). *Науково-методичні засади оцінки вторинних ємностей порід-колекторів як основа ефективного прогнозу нафтогазоносності надр* [Автореф. дис. д-ра геол. наук]. Івано-Франківськ.
- Кухар, Н. П., Петровський, О. П., & Ганженко, Н. С. (2013). Застосування геофізичних методів для пошуків, розвідки і розробки природного газу зі сланцевих порід. *Геодинаміка*, 2(15), 195–197. <https://doi.org/10.23939/jgd2013.02.195>
- Локтєв, А. В., Павлюк, М. І., & Локтєв, А. А. (2011). Перспективи відкриття покладів «сланцевого» газу в межах Волино-Подільської окраїни Східноєвропейської платформи. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 3–4(156–157), 5–23.
- Лукин, А. Е. (2010a). Сланцевый газ и перспективы его добычи в Украине. Стаття 1. Современное состояние проблемы сланцевого газа (в свете опыта освоения его ресурсов в США). *Геологический журнал*, 3, 17–33. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2010.3.219195>

- Лукин, А. Е. (2010b). Сланцевый газ и перспективы его добычи в Украине. Статья 2. Черносланцевые комплексы Украины и перспективы их газоносности в Вольно-Подоллии и Северо-Западном Причерноморье. *Геологічний журнал*, 4, 7–24. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2010.4.215055>
- Лукин, А. Е. (2011a). О природе и перспективах газоносности низкопроницаемых пород осадочной оболочки Земли. *Доповіді НАН України*, 3, 114–123.
- Лукин, А. Е. (2011b). Природа сланцевого газа в контексте проблем нефтегазовой литологии. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*, 3, 70–85.
- Лукин, А. Е. (2016). О новых генетических типах пород литосферы – важнейших факторах формирования коллекторов нефти и газа. *Тектоніка і стратиграфія*, 43, 5–18. <https://doi.org/10.30836/igs.0375-7773.2016.108272>
- Мончак, Л., Хомин, В., Маєвський, Б., Шкіца, Л., Куровець, С., Здерка, Т., & Стасик, І. (2013). Газ шаруватих низькопористих верхньокрейдових порід (сланцевий газ) Скибових Карпат. *Геолог України*, 1(141), 56–62. [https://doi.org/10.53087/ug.2013.1\(41\).246559](https://doi.org/10.53087/ug.2013.1(41).246559)
- Нестеров, И. И., Ушатинский, И. Н., Малыхин, А. Я., Ставицкий, Б. П., & Пьянков, Б. Н. (1987). *Нефтеносность глинистых толщ Западной Сибири*. Москва: Недра.
- Попп, І. Т. (1995). Нафтоматеринські властивості бітумінозних кременистих відкладів Українських Карпат. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 3–4(92–93), 35–41.
- Попп, І. Т. (2005). Окремі аспекти проблеми літогенезу нафтогазоносних відкладів крейдово-палеогенового флішового комплексу Передкарпатського прогину та українських Карпат. Частина 1. Седиментогенез і постседиментаційні перетворення. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 3–4, 43–59.
- Попп, І., Мороз, П., & Шаповалов, М. (2019). Літолого-геохімічні типи крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат та умови їхнього формування. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 4(181), 116–133. <https://doi.org/10.15407/ggem2019.04.116>
- Попп, І., Шаповалов, М., & Мороз, П. (2018). Мінералогічний та геохімічний аспект проблеми сланцевого газу (на прикладі чорних аргілітів заходу України). *Мінералогічний збірник*, 1(68), 184–186.
- Попп, І. Т., Шаповалов, М. В., & Мороз, П. В. (2019). Чорні аргіліти заходу України як потенційні породи-колектори (мінералого-геохімічний аспект проблеми «сланцевого газу»). У *Геологія горючих копалин: досягнення та перспективи: матеріали III Міжнародної наукової конференції* (с. 42–47). Київ.
- Рудько, Г. І., Григіль, Г. В., & Сімаченко, Г. В. (2017). *Екологічна безпека родовищ вуглеводнів нетрадиційного типу в Україні*. Київ; Чернівці: Букрек.
- Самвелов, Р. Г. (1995). Залежи углеводородов на больших глубинах: особенности формирования и размещения. *Геология нефти и газа*, 9, 5–15.
- Сеньковський, Ю., Григорчук, К., Гнідець, В., & Колтун, Ю. (2004). *Геологічна палеоокеанографія океану Тетіс (Карпато-Чорноморський сегмент)*. Київ: Наукова думка.
- Сеньковський, Ю. М., Григорчук, К. Г., Колтун, Ю. В., Гнідець, В. П., Радковець, Н. Я., Попп, І. Т., Мороз, М. В., Мороз, П. В., Ревер, А. О., Гаєвська Ю. П., Гавришків, Г. Я., Кохан, О. М., & Кошіль, Л. Б. (2019). *Літогенез осадових комплексів океану Тетіс. Карпато-Чорноморський сегмент*. Київ: Наукова думка.
- Сеньковський, Ю. М., Колтун, Ю. В., Григорчук, К. Г., Гнідець, В. П., Попп, І. Т., & Радковець, Н. Я. (2012). *Безкисневі події океану Тетіс. Карпато-Чорноморський сегмент*. Київ: Наукова думка.
- Тиссо, Б., & Вельте, Д. (1981). *Образование и распространение нефти*. Москва: Мир.
- Beckwith, R. (2013). California's Monterey Formation Zeroing in on a New Shale Oil Play? *J. Pet. Technol.*, 5(65), 44–58. <https://doi.org/10.2118/0513-0044-JPT>

- Behl, R. J. (2011). Chert spheroids of the Monterey Formation, California (USA): early-diagenetic structures of bedded siliceous deposits. *Sedimentology*, 58, 325–351. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2010.01165.x>
- Bratcher, J. C., Kaszuba, J. P., Herz-Thyhsen, R. J., & Dewey, J. C. (2021). Ionic strength and *pH* effects on water–rock interaction in an unconventional siliceous reservoir: on the use of formation water in hydraulic fracturing. *Energy Fuels*, 35(22), 18414–18429. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02322>
- Cipolla, C. L., Lolon, E. P., Erdle, J. C., & Rubin, B. (2010). Reservoir Modeling in Shale-Gas Reservoirs. *SPE Res Eval & Eng*, 13(04), 638–653. <https://doi.org/10.2118/125530-PA>
- Curtis, J. B. (2002). Fractured shale-gas systems. *AAPG Bulletin*, 86(11), 1921–1938. <https://doi.org/10.1306/61EEDDBE-173E-11D7-8645000102C1865D>
- Isaacs, C. M. (1984). Geology and Physical Properties of the Monterey Formation, California. In *SPE California Regional Meeting*. SPE-12733-MS. Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/12733-MS>
- Jiang, S. (2012). Clay Minerals from the Perspective of Oil and Gas Exploration. In M. Valášková, & G. S. Martynkova (Eds.), *Clay Minerals in Nature – Their Characterization, Modification and Application*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/47790>
- Koltun, Yu. V. (1993). Source rock potential of the black formation of the Ukrainian Carpathians. *Acta Geologica Hungarica*, 2(36), 251–261.
- Kondrat, O. R., & Hedzyk, N. M. (2014). Study of adsorption processes influence on development of natural gas fields with low permeability reservoirs. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*, 4(53), 7–17.
- Kosakowski, P., Koltun, Yu., Machowski, G., Poprawa, P., & Papiernik, B. (2018). The geochemical characteristics of the Oligocene – Lower Miocene Menilite Formation in the Polish and Ukrainian Outer Carpathians: a review. *Journal of Petroleum Geology*, 41(3), 319–335. <https://doi.org/10.1111/jpg.12705>
- Liehui, Z., Baochao, S., Yulong, Z., & Zhaoli, G. (2019). Review of micro seepage mechanisms in shale gas reservoirs. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 139, 144–179. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.04.141>
- Loucks, R. G., Reed, R. M., Ruppel, S. C., & Jarvie, D. M. (2009). Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale. *Journal of Sedimentary Research*, 79(12), 848–861. <http://doi.org/10.2110/jsr.2009.092>
- Naumko, I. M., Kurovets, I. M., Zubyk, M. I., Batsevych, N. V., Sakhno, B. E., & Chepusenko, P. S. (2017). Hydrocarbon compounds and plausible mechanism of gas generation in “shale” gas prospective Silurian deposits of Lviv Paleozoic depression. *Геодинаміка*, 1(22), 26–41. <https://doi.org/10.23939/jgd2017.01.036>
- Passey, Q. R., Bohacs, K. M., Esch, W. L., Klimentidis, R., & Sinha, S. (2010). From Oil-Prone Source Rock to Gas-Producing Shale Reservoir – Geologic and Petrophysical Characterization of Unconventional Shale-Gas Reservoirs. In *CPS/SPE International Oil & Gas Conference and Exhibition in China held in Beijing, China, 8–10 June 2010*. SPE 131350. Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/131350-MS>
- Rauball, J. F., Sachsenhofer, R. F., Bechtel, A., Coric, S., & Gratzer, R. (2019). The Oligocene–Miocene Menilite Formation in the Ukrainian Carpathians: a world-class source rock. *Journal of Petroleum Geology*, 42(4), 393–415. <https://doi.org/10.1111/jpg.12743>
- Ross, D. J. K., & Bustin, R. M. (2009). The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine and Petroleum Geology*, 26(6), 916–927. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.06.004>
- Schwalbach, J. R., Gordon, S. A., O’Brien, C. P., Lockman, D. F., Benmore, W. C., Huggins, C. A. (2009). Reservoir characterization Monterey Formation siliceous shales: tools and applications. In *Contributions to the Geology of the San Joaquin Basin*,

- California*. Pacific Section American Association of Petroleum Geologists. MP 48. <https://doi.org/10.32375/2009-MP48.7>
- Wilson, M. J., Shaldybin, M. V., & Wilson, L. (2016). Clay mineralogy and unconventional hydrocarbon shale reservoirs in the USA. I. Occurrence and interpretation of mixed-layer R3 ordered illite/smectite. *Earth-Science Reviews*, 158, 31–50. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.04.004>
- Yan, B., Alfi, M., Wang, Y., & Killough, J. E. (2013). A New Approach for the Simulation of Fluid Flow in Unconventional Reservoirs through Multiple Permeability Modeling. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in New Orleans, Louisiana, USA, 30 September–2 October 2013*. SPE 166173. <https://doi.org/10.2118/166173-MS>

Стаття надійшла:
06.04.2022 р.

Ihor POPP, Petro MOROZ, Mykhaylo SHAPOVALOV

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals
of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine,
e-mail: itpopp@ukr.net

**LITHOGEOCHEMISTRY OF BLACK SHALES OF THE PHANEROZOIC
OF THE WESTERN UKRAINE –
UNCONVENTIONAL HYDROCARBON RESERVOIRS**

The purpose of this work is to compare the lithological, geochemical and mineralogical features of carbonaceous clayey and siliceous-clay rocks of Cretaceous-Paleogene flysch of the Ukrainian Carpathians and Lower Silurian of the Volyn-Podillya edge of the East European Platform and to determine the factors that contributed to the formation of zones of “unconventional reservoirs” in these sedimentary strata of cracked and mixed types.

Data from the lithology, geochemistry and mineralogy of bituminous siliceous-clay rocks and siliceous rocks of Lower Cretaceous and Oligocene of the Carpathians and black argillites of Lower Silurian of the Volyn-Podillya edge of the East European Platform are presented.

Sedimentogenesis of Lower Cretaceous and Oligocene bituminous deposits of the Carpathians and Lower Silurian deposits of Volyn-Podillya took place in anoxic conditions (phases of oceanic anoxic events: OAE-1 (Barrem–Albian), OAE-4 (Oligocene) and at the border of Ordovician and Silurian. Paleogeographic conditions of their sedimentation differed significantly. The first are deep-sea formations at the foot of the continental slope of the Carpathian segment of the Tethys Ocean, the second were accumulated in the warm shallow sea on the eastern shelf of the West European Sea Basin.

The layered texture of carbonaceous deposits, as well as the catagenetic transformation of rock-forming clay and siliceous minerals and their hydrophobization, played a significant role in the formation of the filtration capacity properties of “unconventional reservoirs”.

In Cretaceous-Paleogene flysch deposits of the Carpathians, “unconventional reservoirs” are usually terrigenous-clay or siliceous-clay rocks with shale and layered texture or compacted sandstones localized in conventional oil, gas or condensate deposits. Lower Silurian clay deposits of Volyn-Podillya are promising for the search for “shale gas”.

Keywords: unconventional reservoirs, black shales, shale gas, clay minerals, organic carbon.