

## МІНЕРАЛОГІЯ, ГЕОХІМІЯ ТА ПЕТРОГРАФІЯ

УДК 550.42:553.98

В. Загнітко, д-р геол.-мінералог. наук, проф.  
E-mail: zagnitkow@i.ua

В. Михайлов, д-р геол. наук, проф., декан  
E-mail: vladvam@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Геологічний факультет, вул. Васильківська, 90, м. Київ, 03022, Україна

### ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ГАЗОВОЇ СКЛАДОВОЇ ГАЗОНОСНИХ СЛАНЦЕВИХ ТОВЩ УКРАЇНИ

(Рекомендовано членом редакційної колегії д-ром геол. наук, проф. В.М. Гулієм)

Актуальність досліджень зумовлена необхідністю розширення мінерально-сировинної бази паливно-енергетичної сировини України. Зростаючий попит на природні нафту і газ, виснаження запасів традиційних родовищ і постійне зростання цін зумовлюють значний інтерес до пошуків родовищ вуглеводнів нетрадиційного типу, тому інтерес до вивчення різних аспектів потенційно нафтогазоносних сланцевих товщ України з кожним роком зростає. Важливим аргументом у розробці критеріїв пошуків та оцінки родовищ вуглеводнів нетрадиційного типу є вивчення їх компонентного складу та геохімічних особливостей.

Серед природних газів газоносних сланцевих товщ найчастіше присутні: метан, азот, двоокис вуглецю, важкі вуглеводні (етан, пропан, пентан, гексан, бутан), водень, сірководень, інертні гази і (дуже рідко) окисли вуглецю, азоту, сірки та ін. Найбільш поширеними газовими компонентами є: метан, азот, двоокис вуглецю та водень. Утворення газів пов'язане з геологічною історією формування окремих територій. Тому генезис їх у різні періоди може бути пов'язаним як з метаморфізмом органічних, у тому числі і вугільних товщ, так і з глибинними висхідними потоками, що виникають внаслідок як ендегенних причин (в основному у зв'язку з динамікою тектонічного розвитку і диференціації геосфер Землі), так і спровокованих зовнішніми чинниками (зокрема падінням крупних небесних тіл). За даними піролізу проб сланцевих та інших ущільнених порід компонентний склад газів у них визначається як вкрай нерівномірний і важко піддається систематизації та виведенню закономірностей. Зокрема, за результатами цих аналізів можна констатувати переважання вуглекислоти та водню у газах майже всіх проб незалежно від літологічного складу вмісних порід. У деяких пробах зафіксовано підвищений вміст сірчанистих газів, як правило у породах, що містять сульфід. Вміст метану у пробах мало залежить від вмісту його у розрізі в цілому, зокрема, в мінеральній складовій колекторів він теж не високий. Ізотопний склад вуглецю в органічній складовій проб дещо збагачений важким ізотопом  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C} = -22 \text{--} -24\text{‰}$ ) а деякі карбонати містять аномальну кількість цього ізотопу ( $\delta^{13}\text{C}$  до  $+15\text{‰}$ ). Для утворення карбонатів з таким незвичним ізотопним складом необхідні незвичні фізико-хімічні умови утворення, зокрема, невідповідні умови ізотопного фракціонування, які виникають в пересичених вуглеводнями обстановках.

**Ключові слова:** нафта, газ, геохімічні особливості, вуглеводні, сланцеві товщі.

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями.** Зростаючий попит на природні нафту і газ, виснаження запасів традиційних родовищ і постійне зростання цін зумовили значний інтерес до пошуків родовищ вуглеводнів нетрадиційного типу. Актуальність досліджень зумовлена необхідністю розширення мінерально-сировинної бази паливно-енергетичної сировини України, яка тільки на 10-15% забезпечена власними балансовими запасами нафти і на 30-50% – газу. Таким чином, вивчення особливостей потенційно нафтогазоносних сланцевих товщ України з кожним роком набуває все більшого значення.

**Аналіз останніх публікацій і виділення невирішених раніше частин загальної проблеми.** Починаю-

чи з 2010 р за замовленням НАК "Нафтогаз України" ряд творчих колективів у складі співробітників Київського національного університету імені Тараса Шевченка, ДП "Наука Нафтогаз", Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, Експертної ради Спілки геологів України, ДП "Західукргеологія"; Західно-Української геофізичної розвідувальної експедиції, Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу та ін. проводять дослідження проблеми нетрадиційних ресурсів вуглеводнів в Україні. Результати досліджень відображені в ряді звітів і наукових публікацій, де розглянуті особливості будови і складу потенційно нафтогазоносних сланцевих і флішових товщ осадових басейнів та інших потенційно нафтога-

© Загнітко В., Михайлов В., 2014

зоносних структур України [11–16]. Разом з тим, в цих та інших роботах практично відсутня, чи є дуже фрагментарною [1, 18] геохімічна характеристика газоносних товщ і їхньої газової складової, що має провідне значення при визначенні перспектив нафтогазоносності цих товщ, походження газів, форма їх знаходження і таке інше. Така інформація по іншим об'єктам світу наводиться в ряді публікацій [3–7].

**Формулювання цілей статті.** Ціль статті – на основі вивчення хімічного та ізотопного складу газів у газоносних сланцевих товщах показати особливості розподілу окремих компонентів і запропонувати можливі способи генерації та міграції газів.

**Викладення основного матеріалу.** Серед природних газів газоносних сланцевих товщ найчастіше присутні: метан, азот, двоокис вуглецю, важкі вуглеводні (етан, пропан, пентан, гексан, бутан), водень, сірководень, інертні гази і (дуже рідко) окисли вуглецю, азоту, сірки та ін. Найбільш поширеними газовими компонентами є: метан, азот, двоокис вуглецю та водень. Утворення газів пов'язане з геологічною історією формування окремих територій. Тому генезис їх у різні періоди може бути пов'язаним як з метаморфізмом органовмісних, у тому числі і вугільних товщ, так і з глибинними висхідними потоками, що виникають внаслідок як ендегенних причин (в основному у зв'язку з динамікою тектонічного розвитку і диференціації геосфер Землі), так і спровокованих зовнішніми чинниками (зокрема падін-

ням крупних небесних тіл). За даними піролізу проб сланцевих та інших ущільнених порід компонентний склад газів у них вкрай нерівномірний і важко піддається систематизації та визначенню закономірностей.

**Метан** ( $\text{CH}_4$ ) – є основним компонентом серед газів як газових родовищ (80–90%), так і у зоні метанових газів в інших насичених органікою товщах. Він насичує осадові шари на великих глибинах. Міграція метану відбувається з глибин до поверхні, а розподіл – по газомісних зонах. У досліджених нами об'єктах розподіл метану в сланцевих товщах вкрай нерівномірний (табл. 1). Загальна кількість його в газовій суміші за даними газового хроматографічного та мас-спектрометричного хімічного аналізу коливається від 0,5 до 15%. За цими даними, вміст метану в сланцевих товщах суттєво менший в порівнянні з іншими компонентами, особливо  $\text{CO}_2$ , що пояснюється активною міграцією і дегазацією вільного метану до початку піролізу. В будь-якому випадку відносний вміст метану в породах характеризує насиченість товщ вуглеводнями і може використовуватися як показник потенційної газо- або нафтоносності. За цим показником найбільш газонасиченими з вивчених площ є сланцеві товщі Зачепилівської та Південно-Коломацької ділянок Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ). Слабо насиченими метаном є імпакти ударних кратерів, пісковики та алевроліти таврійської серії та окремі горизонти Гашинівської та Ніжинської ділянок ДДЗ.

Таблиця 1

Сумарний вміст газових компонентів в сланцевих та інших породах

| Проба                               | Порода    | $\text{H}_2$ | $\text{N}_2$ | $\text{CO}$ | $\text{CH}_4$ | $\text{CO}_2$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_2\text{H}_4$ | $\text{C}_2\text{H}_6$ | $\text{NO}$ |
|-------------------------------------|-----------|--------------|--------------|-------------|---------------|---------------|----------------------|------------------------|------------------------|-------------|
| <b>ПІВДЕННО-СХІДНИЙ СЕКТОР ДДЗ</b>  |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| Свердловина Святогірська-10         |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 116 СВ                              | Пісковик  | 2876,92      | 34,14        | 592,05      | 598,37        | 3301,16       | 56,1                 | 9,6                    | 38,76                  | 0           |
| 118 СВ                              | Аргіліт   | 1814,47      | 85,53        | 377,24      | 375,69        | 9129,98       | 42,78                | 1,39                   | 0,62                   | 0           |
| Свердловина Євгенівська-20          |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 121 ЄВ                              | Аргіліт   | 1603,28      | 56,66        | 835,37      | 377,73        | 7875,08       | 29,02                | 20,41                  | 32,23                  | 0           |
| Свердловина Дружелюбівська-104      |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 143 ДЖ                              | Аргіліт   | 3123,98      | 5,8          | 2591,6      | 1190,78       | 17010,05      | 38,66                | 12,61                  | 101,32                 | 0           |
| Свердловина Зачепилівська-90        |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 132 ЗЧ                              | Сланець   | 7164,45      | 11,25        | 5731,44     | 4856,39       | 4958,82       | 35,06                | 232,95                 | 411,95                 | 0           |
| Свердловина Гашинівська-3           |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 136 ГШ                              | Пісковик  | 25,32        | 4,53         | 47,27       | 0,93          | 206,99        | 2,2                  | -                      | -                      | 0           |
| Свердловина Південноколомацька-33   |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 34 ПК                               | Аргіліт   | 4439,22      | 36,99        | 2043,08     | 1005,93       | 22620,21      | 51,87                | 12,83                  | 92,69                  | 0           |
| Свердловина Ржавецька-1             |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| РЖ-1                                | Аргіліт   | 1109,75      | 4,34         | 179,81      | 554,96        | 864,53        | 62,81                | 25,23                  | 105,87                 | 0           |
| РЖ-4                                | Аргіліт   | 1153,96      | 1,35         | 94,95       | 325,45        | 2680,95       | 35,85                | 15,29                  | 43,28                  | 0           |
| РЖ-6                                | Аргіліт   | 736,2        | 2,03         | 82,92       | 464,16        | 2638,47       | 43,78                | 19,05                  | 44,94                  | 0           |
| РЖ-7                                | Аргіліт   | 1679,72      | 2,75         | 626,57      | 534,29        | 11884,31      | 37,19                | 12,52                  | 72,02                  | 0           |
| РЖ-10                               | Аргіліт   | 2265,86      | 0,28         | 406,42      | 413,91        | 11518,02      | 39,91                | 11,96                  | 49,1                   | 0           |
| РЖ-12                               | Аргіліт   | 1101,57      | 1,68         | 167,42      | 559,98        | 3782,08       | 37,08                | 8,78                   | 81,4                   | 0           |
| РЖ-14                               | Аргіліт   | 2328,57      | 0,7          | 110,6       | 429,46        | 13966,23      | 49                   | 14,8                   | 44,69                  | 0           |
| <b>ПІВНІЧНО-ЗАХІДНИЙ СЕКТОР ДДЗ</b> |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| Свердловина Ніжинська-338           |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 60 НЖ                               | Аргіліт   | 1139,92      | 18,29        | 300,14      | 25,71         | 9987,47       | 66,7                 | 0,07                   | 0,13                   | 0           |
| 64 НЖ                               | Аргіліт   | 3432,39      | 16,31        | 2952,68     | 703,91        | 5818,49       | 31,61                | 8,13                   | 29,82                  | 0           |
| Свердловина Щурівська-10            |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 76 ЩР                               | Аргіліт   | 4848,22      | 40,06        | 1533,32     | 994,74        | 6931,76       | 60,2                 | 18,49                  | 80,33                  | 1,94        |
| Свердловина Борзнянська-303         |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 70 БР                               | Аргіліт   | 907,56       | 30,12        | 688,9       | 69,6          | 33505,91      | 25,51                | 6,35                   | 8,47                   | 0           |
| <b>ЗАХІДНИЙ НГР</b>                 |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| Свердловина Бучацька-3              |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 138 БЧ                              | Алевроліт | 993,95       | 33,6         | 129,57      | 22,01         | 932,63        | 44,04                | 1,17                   | 0,6                    | 0           |
| <b>ПІВДЕННИЙ НГР</b>                |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| Свердловина Архангельська-21        |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 175 АХ                              | Алевроліт | 1558,1       | 21,8         | 355,8       | 50,91         | 4857,69       | 76,26                | 11,24                  | 6,08                   | 0           |
| Свердловина Голіцина-1              |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 165 ГЛ                              | Мергель   | 487,53       | 73,92        | 1654,52     | 99,47         | 44938,6       | 11,63                | 12,74                  | 18,47                  | 0           |
| Свердловина Джанкойська-1           |           |              |              |             |               |               |                      |                        |                        |             |
| 168 ДЖ                              | Мергель   | 3081,87      | 105,79       | 1412,79     | 582,32        | 9397,03       | 81,03                | 45,6                   | 72,84                  | 0,23        |

| Проба                              | Порода    | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO      | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | NO   |
|------------------------------------|-----------|----------------|----------------|---------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|
| Свердловина Північноказантипська-3 |           |                |                |         |                 |                 |                  |                               |                               |      |
| 153 ПК                             | Глина     | 3078,65        | 99,46          | 1842,85 | 196,46          | 4739,81         | 108,81           | 12,64                         | 9,33                          | 0    |
| 155 ПК                             | Алевроліт | 2048,48        | 114,38         | 1199,59 | 141,22          | 5243,2          | 97,09            | 14,64                         | 12,42                         | 0    |
| 158 ПК                             | Аргіліт   | 2393,93        | 579,73         | 5531,4  | 88,67           | 4549,69         | 93350            | 8,01                          | 6,96                          | 0,66 |
| Свердловина Субботіна-1            |           |                |                |         |                 |                 |                  |                               |                               |      |
| 176 СБ                             | Аргіліт   | 2184,97        | 110,88         | 962,27  | 275,18          | 8033,84         | 51,99            | 46,63                         | 63,28                         | 0    |
| 177 СБ                             | Аргіліт   | 5900,96        | 239,87         | 2614,42 | 1408,41         | 7773,57         | 119,26           | 102,28                        | 182,37                        | 0    |
| 178 СБ                             | Аргіліт   | 3478,55        | 22,4           | 1600,62 | 460,49          | 7057,46         | 103,69           | 44,68                         | 63,41                         | 0    |
| Таврійська серія, р. Мангуш        |           |                |                |         |                 |                 |                  |                               |                               |      |
| 183 МН                             | Алевроліт | 82,45          | 130,27         | 115,87  | 27,59           | 4237,39         | 79,04            | 0,27                          | 0,51                          | 3,73 |

Продовження таблиці 1

| Проба                              | Порода    | NO   | H <sub>2</sub> S | SO <sub>2</sub> | COS    | CS <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | Сума    | ТОС, % |
|------------------------------------|-----------|------|------------------|-----------------|--------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------|--------|
| ПІВДЕННО-СХІДНИЙ СЕКТОР ДДЗ        |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| Свердловина Святогірська-10        |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 116-СВ                             | Пісковик  | 0    | 3408,13          | 0               | 0      | 0               | 0                             | 0                             | 0                              | 7815,1  | 0,93   |
| 118-СВ                             | Аргіліт   | 0    | 5121,41          | 0               | 0      | 0               | 0                             | 0                             | 0                              | 11825,7 | 2,27   |
| Свердловина Євгенівська-20         |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 121-ЄВ                             | Аргіліт   | 0    | 8090,62          | 0               | 83,78  | 0               | 0                             | 0                             | 0                              | 10777,1 | 3,69   |
| Свердловина Дружелюбівська-104     |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 143-ДЖ                             | Аргіліт   | 0    | 565,71           | 0               | 0      | 0               | 0                             | 0                             | 0                              | 23960,9 | 1,46   |
| Свердловина Зачепилівська-90       |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 132-ЗЧ                             | Сланець   | 0    | 1230,28          | 0               | 0      | 778,87          | 0                             | 54,34                         | 25,66                          | 22757,4 | 5,61   |
| Свердловина Гашинівська-3          |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 136-ГШ                             | Пісковик  | 0    | 9,14             | 0               | 0      | 0               | 0                             | 0                             | 0                              | 287,2   | 0,14   |
| Свердловина Південноколомацька-33  |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 34 ПК                              | Аргіліт   | 0    | 0,52             | 0               | 336    | 51,69           | 4,62                          | 11,08                         | 0                              | 30197,3 | 3,83   |
| Свердловина Ржавецька-1            |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| РЖ-1                               | Аргіліт   | 0    | 10,4             | 0               | 0      | 18,67           | 26,67                         | 239,52                        | 0                              | 3202,6  | 3,14   |
| РЖ-4                               | Аргіліт   | 0    | 330,75           | 0               | 0      | 0               | 0                             | 0                             | 0                              | 4681,8  | 2,73   |
| РЖ-6                               | Аргіліт   | 0    | 2679,58          | 0               | 36,13  | 15,48           | 0                             | 0                             | 0                              | 6762,7  | 4,26   |
| РЖ-7                               | Аргіліт   | 0    | 125,38           | 0               | 0      | 55,17           | 0                             | 0                             | 0                              | 15029,9 | 2,68   |
| РЖ-10                              | Аргіліт   | 0    | 0                | 0               | 0      | 28              | 2265,86                       | 0                             | 0                              | 16999,3 | 5,49   |
| РЖ-12                              | Аргіліт   | 0    | 105,6            | 0               | 0      | 58,67           | 0                             | 12                            | 0                              | 5916,3  | 5,41   |
| РЖ-14                              | Аргіліт   | 0    | 73,6             | 0               | 61,33  | 40              | 0                             | 7,2                           | 0                              | 17126,2 | 4,34   |
| ПІВНІЧНО-ЗАХІДНИЙ СЕКТОР ДДЗ       |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| Свердловина Ніжинська-338          |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 60 НЖ                              | Аргіліт   | 0    | 33,63            | 0               | 0      | 0               | 0                             | 0                             | 0                              | 11538,2 | 4,51   |
| 64 НЖ                              | Аргіліт   | 0    | 2584,94          | 2,82            | 0      | 10,04           | 0                             | 0                             | 0                              | 12955,4 | 5,49   |
| Свердловина Щурівська-10           |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 76 ЩР                              | Аргіліт   | 1,94 | 1368,58          | 0               | 0      | 0               | 0                             | 0                             | 0                              | 14408,3 | 3,26   |
| Свердловина Борзнянська-303        |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 70 БР                              | Аргіліт   | 0    | 981,78           | 0               | 0      | 0               | 0                             | 0                             | 0                              | 35227,6 | 1,75   |
| ЗАХІДНИЙ НГР                       |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| Свердловина Бучацька-3             |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 138-БЧ                             | Алевроліт | 0    | 1057,81          | 0               | 0      | 0               | 0                             | 0                             | 0                              | 2155,8  | 1,46   |
| ПІВДЕННИЙ НГР                      |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| Свердловина Архангельська-21       |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 175 АХ                             | Алевроліт | 0    | 1641,71          | 0               | 0      | 0               | 0                             | 10,29                         | 0                              | 6920,6  | 2,58   |
| Свердловина Голіцина-1             |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 165 ГЛ                             | Мергель   | 0    | 102,84           | 0               | 46,08  | 9,6             | 0                             | 0                             | 0                              | 47265,7 | 0,70   |
| Свердловина Джанкойська-1          |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 168 ДЖ                             | Мергель   | 0,23 | 286,22           | 0               | 0      | 12,11           | 10,81                         | 35,03                         | 44,11                          | 14660,9 | 10,23  |
| Свердловина Північноказантипська-3 |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 153 ПК                             | Глина     | 0    | 34,36            | 0               | 0      | 0               | 0                             | 0                             | 19,78                          | 10066,0 | 6,24   |
| 155 ПК                             | Алевроліт | 0    | 2057,11          | 0               | 23,83  | 13,62           | 10,21                         | 4,6                           | 17,36                          | 8844,0  | 5,39   |
| 158 ПК                             | Аргіліт   | 0,66 | 1277,06          | 22,5            | 0      | 0               | 0                             | 0                             | 0                              | 13236,8 | 4,67   |
| Свердловина Субботіна-1            |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 176 СБ                             | Аргіліт   | 0    | 364,13           | 0               | 0      | 24,89           | 1,78                          | 9,6                           | 0                              | 11619,1 | 6,51   |
| 177 СБ                             | Аргіліт   | 0    | 1507,92          | 0               | 24,89  | 222,22          | 13,33                         | 42                            | 0                              | 18056,5 | 5,98   |
| 178 СБ                             | Аргіліт   | 0    | 1145,93          | 0               | 0      | 39,2            | 12                            | 32,4                          | 16,32                          | 12723,2 | 5,78   |
| Таврійська серія, р. Мангуш        |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 183 МН                             | Алевроліт | 3,73 | 0,38             | 0               | 0      | 0               | 0                             | 0                             | 0                              | 4672,6  | 5,31   |
| Болтиська імпактна структура       |           |      |                  |                 |        |                 |                               |                               |                                |         |        |
| 54 БЛ                              | Імпактит  | 0    | 24,83            | 0               | 289,66 | 55,17           | 2,76                          | 7,45                          | 0                              | 41028,1 | 26,25  |

За традиційними уявленнями утворення метану відбувається із захороненої органічної маси вугілля або інших високовуглецевих покладів. За спрощеною схемою цей процес протікає наступним чином. У торф'яну стадію органічна маса переробляється мікроорганізмами. Метан і двоокис вуглецю, що утворюються, виділяються в повітря. Подальше ущільнення органічної ре-

човини (ОР) під впливом дегідратації і збільшення статичного тиску порід, призводить до утворення у вугіллі великої кількості шпарин, які заповнюються газом (CO<sub>2</sub> і CH<sub>4</sub>). На цьому етапі майже повністю припиняється мікробіологічна діяльність. Після занурення на великі глибини пласта, сформованого таким чином, починаються процеси метаморфізму вугілля під впливом висо-

ких температур і тисків порід, що залягають вище. В результаті продовжується конденсація вуглецевих молекул, яка супроводжується відщепленням води і майже чистого метану, котрий сорбується вмісними породами, а також накопичувався в шпаринах та тріщинах.

З другої половини XX ст розвивається альтернативна гіпотеза, за якою утворення вуглеводнів і, зокрема, метану можливе за рахунок його глибинної (ендогенної) генерації (В. Порфір'єв, М. Кудрявцев, Є. Чекалюк, І. Грінберг, Г. Доленко та ін.). Один з варіантів цієї теорії передбачає знаходження вуглеводнів у мантиї з подальшою міграцією їх у верхні шари літосфери по системах глибинних розломів. Утворення неорганічних вуглеводнів відбувається внаслідок реакцій їхнього синтезу в процесі взаємодії води (атомів водню та кисню) з карбідами металів або іншим способом. Деякі послідовники такої моделі передбачають гігантські скупчення газу під потужними "подушками" осадових товщ, зокрема, в районі Донбасу, Передкарпаття та інших регіонів [8].

Модель глибинного походження газових та нафтових родовищ набуває великої популярності і знаходить багато практичних доказів (родовища вуглеводнів в кристалічному фундаменті, високі концентрації і навіть вибухи метану в магматичних масивах сієнітів, потужні потоки метану – "метанові сипи" або "білі курці" – в зонах глибинних розломів, зокрема на дні морів та океанів та багато іншого). Цілком можливо, що частина вуглеводневих газів (або вуглеводневих радикалів), які мігрують по глибинних розломах, утворилася в результаті радіолізу [8]. Своєрідну "синтетичну" модель, яка певною мірою могла б об'єднати ці гіпотези, запропонував О.Ю. Лукін [9].

Таким чином, походження головного компоненту природних вуглеводневих газів – метану – і сьогодні є дискусійною науково-практичною проблемою, головними питаннями якої є: звідки походять газоподібні вугле-

ць-водневі сполуки та яким шляхом вони утворювалися у певних геологічних умовах? Це є важливою як теоретичною, так і практичною проблемою, для вирішення якої залучаються найновітніші методи досліджень, зокрема, ізотопно-геохімічні.

**Важкі вуглеводні** ( $C_nH_{2n+2}$ ) (етан, пропан, бутан, пентан, гексан). Відносно генезису важких вуглеводнів існує декілька думок. Зокрема, ще Г. Лідін (1949 р) зазначав, що у газах вугілля тих європейських та американських родовищ, де більш древні породи, що залягають нижче вугільних родовищ, є нафтоносними, важкі вуглеводні мігрували у вугільні пласти з більш глибоких покладів нафти і газу. Їхнє походження пов'язується як з метаморфічними процесами у вуглевмісних породах, так і з глибинними генеруючими осередками. Інші дослідники вважають, що важкі вуглеводні є вторинними і генетично не пов'язані з пластами, що їх вміщують. А.В. Білоконь та М. Елінсон (1965 р) висунули ідею про неорганічне походження важких вуглеводнів, яка підтримується та розвивається багатьма дослідниками.

Багато дослідників зазначають, що підвищені скупчення важких вуглеводнів генетично не пов'язані з вугільним газом, а виникли в результаті міграції вуглеводневих газів по зонах тріщинуватості в межах глибинних розломів з більш глибоких горизонтів.

В 1970–1990 рр у ВГО "Донбасгеологія" інтенсивно проводилися дослідження природних газів на північних та західних околицях Донбасу [17]. Було зроблено більше 10 тис аналізів на хроматографі ХТ-2М з визначенням складу важких вуглеводнів; виявлені закономірності зміни їхніх концентрацій в залежності від зміни ступеня метаморфізму вугільних пластів; визначений характер зміни вмісту вуглеводнів з глибиною. Встановлено наявність наступних гомологів метану: етан, пропан, бутан, пентан і гексан, які зустрічаються у вигляді мікродомішок (табл. 2).

Таблиця 2

Зміни кількісного складу важких вуглеводнів з глибиною

| Інтервали глибин, м | Вміст важких вуглеводнів, м <sup>3</sup> /т г м |       |         | Кількість визначень |
|---------------------|-------------------------------------------------|-------|---------|---------------------|
|                     | Від                                             | До    | Середнє |                     |
| 100–200             | 0,0                                             | 0,02  | 0,007   | 3                   |
| 200–300             | 0,0                                             | 0,07  | 0,019   | 11                  |
| 300–400             | 0,0                                             | 0,63  | 0,077   | 24                  |
| 400–500             | 0,0                                             | 0,781 | 0,119   | 19                  |
| 500–600             | 0,0                                             | 1,833 | 0,187   | 25                  |
| 600–700             | 0,0                                             | 2,19  | 0,432   | 36                  |
| 700–800             | 0,0                                             | 1,332 | 0,260   | 26                  |
| 800–900             | 0,0                                             | 2,96  | 0,548   | 28                  |
| 900–1000            | 0,0                                             | 2,7   | 0,60    | 26                  |
| 1000–1100           | 0,0                                             | 1,614 | 0,425   | 31                  |
| 1110–1200           | 0,0                                             | 1,12  | 0,462   | 29                  |
| 1200–1300           | 0,155                                           | 3,208 | 1,102   | 18                  |
| 1300–1400           | 0,0                                             | 1,38  | 0,39    | 14                  |
| 1400–1500           | 0,04                                            | 3,14  | 0,81    | 20                  |
| 1500–1600           | 0,17                                            | 1,371 | 0,686   | 6                   |
| 1600–1700           | –                                               | –     | 0,333   | 1                   |

На основі аналізу фактичного матеріалу нами встановлено, що:

➤ у вуглегазових пробах, що відібрані у зоні газового вивітрювання, важких вуглеводнів майже не зафіксовано;

➤ у метановій зоні важкі вуглеводні є невід'ємною частиною газової суміші і складають від 0,1 до 23,5% загального об'єму газу (в середньому 1,5–2,2%);

➤ у стратиграфічному розрізі не спостерігається чітких закономірних змін вмісту важких вуглеводнів у вуглеводнево-вмісних пластах.

Максимальний вміст важких вуглеводнів зафіксовано на глибинах більше 1200–1300 м, що вказує на тенденцію зростання їхньої концентрації з глибиною і за

деякими даними вказує на контакт таких газів із нафтоносними горизонтами. За даними піролізу важкі вуглеводні часто присутні у сланцевих товщах, хоча високих вмістів не дають. Найбільш високі вмісти цих компонентів відзначені у пробах Зачепилівської, Південно-Коломацької та Ржавецької ділянок ДДЗ та Джанкойської ділянки Криму.

**Водень** ( $H_2$ ) – у вуглеводневих пробах іноді присутній у великих кількостях. Його також виявляють в окремих пробах газу з суфлярів у шахтах, у газових свердловинах. У незначних кількостях він постійно присутній в газах вугільних пластів у зоні метанових газів, а також у сланцевих горизонтах.

Щодо генезису водню у вугільних басейнах існують різні думки. Він може утворюватися: 1) при розкладанні органічної речовини; 2) внаслідок метаморфізму органічної маси; 3) в результаті хімічної дії; 4) внаслідок радіолізу; 5) через надходження з джерел глибинної генерації.

Слід зазначити, що у рудничній атмосфері гірничих виробок шахт вміст водню складає 0,9–0,24%. Походження цього газу в такому випадку деякою мірою може бути пов'язаним з процесами метаморфізму вугілля, але найбільш імовірно, що надходить він зі значних глибин по тектонічних розломах. Скоріш за все наявність водню в сланцевих горизонтах характеризує відновлювальний профіль розрізів, а говорити про його походження досить складно, оскільки значимої кореляції між вмістом вуглеводнів та водню не зафіксовано. За даними піролізу всі досліджені нами проби містять ту чи іншу кількість водню, але говорити про якість закономірності у його розподілі не доводиться. Можливо, його підвищені концентрації можна було б корелювати із ослабленими зонами в сланцевих товщах, але для цього потрібен детальний аналіз тектонічних обстановок конкретних ділянок.

**Азот** ( $N_2$ ) є одним з головних компонентів газу, що притаманний газоносним товщам регіону. Вважається, що він має атмосферне походження. Показником цього є співвідношення  $Ar/N_2=0,0118$ . Якщо воно менше за зазначене, то азот має інший генезис.

На низці ділянок, у тому числі і в межах газових та шахтних вугільних полів, азот має явно не повітряне походження. Зокрема, в межах впливу Амвросіївського насуву з вугільного пласта  $d_5^1$  (св. С-398, глиб. 556,5–587,0 м) було відібрано 5 проб газокернозабірником КА-61, у яких вміст метану – від 0,744 до 2,1%, етану – 0,01–0,02%, азоту – від 66,12 до 96,48%, аргону 0,1–0,12%, водню – до 2,32%, двоокису вуглецю – 2,5–29,0%, кисню – 0,17–1,39% [17]. Співвідношення  $Ar/N_2 = 1,0–1,8$ , що вказує на глибинне походження азоту. Це підтверджується також наявністю таких суто ендегенних газів, як гелій і водень, та ізотопним складом гелію.

У сланцевих товщах ДДЗ за даними піролізу азот присутній у значних кількостях, хоча не корелює з іншими газами. Найбільші його вмісти зафіксовані у породах на Південно-Коломацькій площі та у свердловині Субботіна-1, інколи вони співрозмірні з вмістом метану. В сланцях із Болтиської западини, за даними хімічного мас-спектрометричного визначення, азот складає майже половину всіх газів.

**Двоокис вуглецю** ( $CO_2$ ). Походження цього газу може бути пов'язаним з процесами, що протікають у біосфері, літосфері та астеносфері. Як продукт життєдіяльності аеробних бактерій він добре розчиняється у ґрунтових водах, разом з якими може проникати на глибину. Вміст двоокису вуглецю зменшується з глибиною і у метановій зоні є незначним. Разом з тим приуроченість аномалій цього газу до зон тектонічних розломів може свідчити про надходження  $CO_2$  з великих глибин, де він, безперечно, має ендегенне походження.

Останнім часом розробляється схема газогеохімічного районування ДДЗ, за якою у її занурених блоках в породах накопичується метан та інші вуглеводневі гази, а підняті характеризуються переважанням  $CO_2$  [19]. Щодо джерел вуглекислоти у сланцевих горизонтах, то деяке уявлення про це можна отримати за результатами ізотопних досліджень карбонатів та органічної речовини, у рівновазі з котрими повинен існувати вуглекислий газ. Такий аналіз буде проведено нижче у підрозділі, присвяченому ізотопним дослідженням. Тут лише відзначимо, що значимої кореляції між вмістом  $CO_2$  та іншими компонентами не виявлено.

**Сірководень** ( $H_2S$ ). Окрім процесів перетворення рослинної речовини внаслідок відновлення сульфатів

десульфуючими бактеріями, джерелом утворення цього газу у газо-вугленосних та сланцевих товщах можуть бути реакції взаємодії сульфатно-натрієвих вод з метаном, що призводить до утворення гідрокарбонатно-натрієвих вод та вільного сірководню. У будь-якому випадку, присутність цього компонента в природних газах газових родовищ, вулканах і навіть у супутніх газах мінеральних джерел – звичне явище. За даними піролізу, в деяких пробах сірководень присутній у значних кількостях, що може бути обумовлено як вищевказаними причинами, так і підвищеним вмістом сульфідів у пробах і їх десульфуризацією в процесі піролізу. Підвищений вміст сульфідів аж до перших процентів відзначався нами раніше в деяких пробах.

**Інші гази.** З них найчастіше у складі природних газів зустрічаються  $CO$ ,  $SO_3$ ,  $COS$  та ін. Вони, як правило, є продуктами розпаду інших сполук або недоокисненими фрагментами інших кластерів, у тому числі і в процесі виконання аналізів.

Таким чином, генезис більшості газів пов'язаний як з процесами перетворення та метаморфізму органічної речовини, так і з надходженням їх з осередків ендегенної (як корової так і мантийної) генерації. Об'єктивними інструментальними методами, що суттєво розширюють можливості генетичних реконструкцій, є ізотопно-геохімічні методи.

**Ізотопний склад вуглецю метану та вуглекислоти.** За літературними даними, ізотопний склад вуглецю метану газових родовищ та вугільних газів знаходиться в діапазоні  $\delta^{13}C$  від -68 до -25‰. Результати виконаних нами аналізів сланцевих та вугільних газів розширюють цей діапазон – від -68 до -20,4‰, який потрапляє в інтервал величин, характерних для газів термогенного походження і таких, що притаманні біогенному метану. Однак в деяких випадках раніше нами фіксувався метан,  $\delta^{13}C$  якого перевищував -15‰, що, вірогідно, відповідає газу ендегенного походження, який був утворений за температур понад 200°C або метаморфогенного газу, що утворився за рахунок декарбонізації ізотопно-важкої неорганічної речовини.

Встановлено зростання вмісту ізоотопу  $^{13}C$  в метані з глибиною та ступені метаморфізму, яка також залежить від глибини залягання пласта. Це свідчить про перерозподіл газів вже після вуглефікації ОР та присутність у верхніх горизонтах земної кори газів з більш метаморфізованих глибокозалягаючих відкладів. Ізотопний склад проаналізованих проб представлений в табл. 3.

Як видно з таблиці 3, ізотопний склад вуглецю ОР є дуже однорідним для всіх проб, незалежно від вмісту органічного або карбонатного вуглецю. В той же час, ізотопний склад ОР є відмінним від таких типових біогенних утворень, як сапропель, вугілля, більшість нафт та бітумів ( $\delta^{13}C$  яких в середньому становить -27‰). Ізотопно-вуглецеві значення і незвична їхня витриманість у різних породах і в різних обстановках наводить на думку про особливі джерела або особливі умови утворення вуглеводнів в межах ДДЗ. Для остаточних генетичних побудов ще замало фактичних даних, але цікаво відзначити, що саме такі ізотопні характеристики притаманні розсіяному карбону ультраосновних порід.

Про існування бітумів абіогенного походження в розрізах ДДЗ повідомлялося раніше в роботі О.Ю. Лукіна [9, 10]. Зокрема, в деяких пробах темної полімінеральної пелітоморфної речовини з глибини понад 3500 м виявлені підвищені концентрації Zr (до 1,5%), Ti (до 6%), а також Sr, Au, Pt, U, Th та ін. як когерентних, так і некогерентних елементів. Незвичним виявився і ізотопний склад вуглецю цих бітумів (-7,9‰). Це дає підстави передбачати ендегенну природу вуглецю в таких утвореннях.

Таблиця 3

## Ізотопний склад органічної речовини та карбонатів

| № проб                        | Свердловина            | Порода   | Вміст |       | Ізотопний склад |           |          |
|-------------------------------|------------------------|----------|-------|-------|-----------------|-----------|----------|
|                               |                        |          | Сорг. | Скарб | δ13Сорг.        | δ13Сскарб | δ18Окарб |
| ПІВДЕННО-СХІДНИЙ СЕКТОР ДДЗ   |                        |          |       |       |                 |           |          |
| 108 АТ                        | Артемівська-1          | Сланець  | 3.66  | 3.55  | -21.21          |           |          |
| 126 ДР                        | Дробишівська-10        | Аргіліт  | 5.36  | 2.31  | -21.61          |           |          |
| 128 ДР                        | "                      | Аргіліт  | 6.57  | 5.5   | -20.79          |           |          |
| 114 СВ                        | Святогірська-10        | Аргіліт  | 2.84  | 11.82 | -22.07          | -0.73     | 21.73    |
| 129 ЄВ                        | Євгенівська-1          | Сланець  | 6.9   | 6.05  | -23.47          | -5.06     | 19.95    |
| 122 ЄВ                        | Євгенівська-4          | Аргіліт  | 6.22  | 2.53  | -22.04          |           |          |
| 123ЄВ                         | "                      | Аргіліт  | 5.9   | 1.65  | -22.09          |           |          |
| 124 ЄВ                        | "                      | Сланець  | 3.19  | 8.47  | -21.98          | -3.5      | 22.8     |
| 120 ЄВ                        | Євгенівська-20         | Мергель  | 4.85  | 30.8  | -23.41          | +14.9     | 22.3     |
| 141 ДЖ                        | Дружелюбівська-104     | Аргіліт  | 5.33  | 3.41  | -22.5           |           |          |
| 142 ДЖ                        | "                      | Аргіліт  | 7.2   | 3.81  | -21.94          | -17.10    | 19.2     |
| РЖ-2                          | Ржавецька-1            | Аргіліт  | 5.29  | 2.47  | -22.19          |           |          |
| РЖ-5                          | "                      | Аргіліт  | 7.03  | 1.20  | -22.08          |           |          |
| РЖ-9                          | "                      | Аргіліт  | 7.27  | 1.23  | -20.98          |           |          |
| РЖ-11                         | "                      | Аргіліт  | 6.15  | 1.30  | -22.05          |           |          |
| 33-ПК                         | Південно-Коломацька-33 | Сланець  |       |       | -21,62          |           |          |
| 34-ПК                         | "                      | Сланець  |       |       | -20,87          |           |          |
| 35-ПК                         | "                      | Сланець  |       |       | -23,07          |           |          |
| 131-ЗЧ                        | Зачепилівська-90       | Сланець  | 23.7  | 0.88  | -27.86          |           |          |
| 4 ЗЧ                          | Зачепилівська-100      | Вапняк   |       |       | -23.22          |           |          |
| Лів-13                        | Лівенська-3            | Вапняк   |       |       | -22.83          |           |          |
| Кер-13                        | Керносівська-1         | Аргіліт  |       |       | -25.20          |           |          |
| Кер-11                        | Керносівська-2         | Вапняк   |       |       | -25.10          |           |          |
| ЗАХІДНИЙ НГР                  |                        |          |       |       |                 |           |          |
| 139-БЧ                        | Бучацька-3             | Аргіліт  | 1.62  | 11.0  | -21.82          |           |          |
| Оболонська імпактна структура |                        |          |       |       |                 |           |          |
| 5302/770                      | Оболонська-1           | Імпактит | 4.54  | 1.40  | -23.81          |           |          |

Ще більш незвичним виявився ізотопний склад карбонатного вуглецю в деяких пробах (зокрема, пробі 120 ЄВ). Таких збагачених важким ізотопом С карбонатів у світі зафіксовано дуже небагато, відносно причин утворення таких ізотопних аномалій дискусії тривають дотепер. Такі аномальні карбонати складають окремі горизонти в докембрійських осадових товщах, тому панівною вважається гіпотеза про існування певних періодів в докембрії, коли весь обмінний фонд земного вуглецю був збагачений важким ізотопом. Карбонати, які осідали в басейнах в ці періоди, успадковували такий вуглець. Але для фанерозою такі періоди невідомі, тому необхідно шукати інші механізми утворення таких аномалій. Один з них був запропонований Ю.О. Борщевським для ізотопно-аномальних карбонатів із кімберлітових трубок Якутії, де Г.П. Мамчуром вперше для земних об'єктів були зафіксовані значення  $\delta^{13}\text{C}$  до +44‰, але в нашому випадку аналогії наводити некоректно. Варто відзначити, що дуже високі значення  $\delta^{13}\text{C}$  (до +15‰) отримували американські дослідники для карбонатів із нафтових родовищ Каліфорнії, але чіткого механізму такого збагачення важким вуглецем вони теж не запропонували. Для інших проаналізованих карбонатів отримані значення є звичайними, включаючи надто ізотопно-легкі (до -17‰). Останні пояснюються присутністю органогенного вуглецю в системах, де утворювалися такі карбонати.

Ізотопний склад вуглецю вуглеводневих газів із пробі 50 Бл ( $\delta^{13}\text{C} = -24,04\text{‰}$ ) є відносно "важким" і свідчить про деякі домішки абіогенної складової, можливо, як результату декарбонатації, враховуючи насиченість розрізу карбонатними мінералами або з інших джерел. Зокрема, проба, що розташована нижче за розрізом від проаналізованої, за даними хімічного та мінералогічного аналізу, містить до 20–30% карбонатів. Аналіз дериватограм по породах Болтиської западини дозволяє оцінювати склад газів, як в основному метановий, з домішками азоту, вуглекислого газу та гомологів.

Вивчений нами та іншими дослідниками ізотопний склад вуглеводних газів та карбонатних мінералів як рівнинного, так і Гірського Криму, вказує на специфічні умови мінералоутворення, характерні для нафтогазових покладів. Зокрема, нами виявлено деякі карбонатні жили, що розсікають юрські утворення, які містять "надважкий" вуглець ( $\delta^{13}\text{C}$  до +18‰). Для утворення карбонатів з таким незвичним ізотопним складом необхідні незвичні фізико-хімічні умови утворення, зокрема, невідновжені умови ізотопного фракціонування, які виникають в пересичених вуглеводнями обстановках.

**Висновки.**

1. Розподіл газових компонентів безпосередньо у породах сланцевих товщ слабо залежить від вмісту органічної речовини та мінерального складу вмісних порід.

2. Найбільший об'ємний вміст із газів сланцевих товщ характерний для вуглекислого газу та водню, метан та його гомологи присутні у відносно невеликих кількостях.

3. Відносний вміст метану в породах характеризує насиченість товщ вуглеводнями і може використовуватися як показник потенційної газо- або нафтоносності. За цим показником найбільш газонасиченими з вивчених площ є сланцеві товщі Зачепилівської та Південно-Коломацької ділянок Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ). Слабо насиченими метаном є імпакти ударних кратерів, пісковики та алевроліти таврійської серії та окремі горизонти Гашинівської та Ніжинської ділянок ДДЗ.

4. Ізотопний склад органічної речовини та карбонатів у сланцевих товщах вказують на дещо незвичні умови їх формування, зокрема не виключені і абіогенні джерела окремих компонентів.

**Список використаних джерел:**

1. Атлас родовищ нафти і газу України: В 6 т. / Ред. М.М. Іванюта, В.О. Федішин, Б.І. Денега та ін., (1998). Львів: УНГА.  
Atlas rodovyschch nafty i hazu Ukrainy: V 6 t. / Ed. M.M. Ivanyuta, V.O. Fedyshyn, B.I. Deneha et al., (1998). L'viv: UNHA (In Ukrainian).

2. Вовк И.Ф., (1979). Радиолит подземных вод и его геохимическая роль. М.: Наука, 231.
3. Vovk Y.F., (1979). Radyoliz podzemnykh vod i ego heokhymicheskaya rol'. M.: Nauka, 231 (In Russian).
4. Галимов Э.М., (1968). Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра.
5. Halymov E.M., (1968). Heokhymyya stabyl'nykh yzotopov uhleroda. M.: Nedra (In Russian).
6. Галимов Э.М., (1973). Изотопы углерода в нефтегазоносной геологии. М.: Недра.
7. Halymov E.M., (1973). Yzotopy uhleroda v neftegazonosnoy heolohyy. M.: Nedra (In Russian).
8. Галимов Э.М., Кодина Л.А., (1982). Исследование органического вещества и газов в осадочных толщах дна Мирового океана. М.: Наука, 230.
9. Halymov E.M., Kodina L.A., (1982). Issledovanye orhanycheskoho veshchestva y hazov v osadochnykh tolshchakh dna Myrovoho okeana. M.: Nauka, 230 (In Russian).
10. Галимов Э.М., Фрик М.Г., (1985). Изотопный метод диагностики нефтематеринских отложений. Геохимия, 10, 1474–1484.
11. Halymov E.M., Fryk M.H., (1985). Izotopny metod dyahnostyky neftematerynskykh otlozheny. Heokhymyya, 10, 1474–1484 (In Russian).
12. Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений, (1972). Тр. ВНИИЯГ. М.: Недра, 12, 232.
13. Heokhymicheskyye metody poyskov neftyanykh i hazovykh mestorozhdeny, (1972). Тр. VNYIYaH. M.: Nedra, 12, 232 (In Russian).
14. Лениров Г., Гулий В., (2009). Нафтогазоносність Донбасу: глибинний газ в антрацитомовому масиві та ознаки газових колон в зонах мезозойської складчастості. Геолог України, 1–2, 64–75.
15. Lepihov H., Huli V., (2009). Naftogazonosnist' Donbasu: hlybinnyy haz v antratsytovomu masivi ta oznaky hazovykh kolon v zonakh mezozoys'koyi skladchastosti. Heoloh Ukrayiny, 1–2, 64–75 (In Ukrainian).
16. Лукин А.Е., (2000). Инъекции глубинного углеводородно-полиминерального вещества в глубоководящих породах нефтегазоносных бассейнов: природа, прикладное и геологическое значение. Геол. журн., 2, 7–19.
17. Lukyn A.E., (2000). Injektsyy hlubynnoho uhlevodorodno-polymyneral'nogo veshchestva v hlubokozalyahayushchykh porodakh neftegazonosnykh basseynov: pryroda, prykladnoe i heolohicheskoe znacheny. Heol. zhurn., 2, 7–19 (In Russian).
18. Лукин А.Е., (2007). Концепция главных фаз нефте- и газообразования в свете современных представлений о зональности нафтидообразования. Геол. журн., 4, 17–30.
19. Lukyn A.E., (2007). Kontseptsyya hlavnykh faz nefte- i hazoobrazovannya v svete sovremennykh predstavleny o zon-al'nosty naftydoobrazovannya. Heol. zhurn., 4, 17–30 (In Russian).
20. Михайлов В.А., Зягнито В.М., Михайлова Л.С., (2011). Перспективы газоносности сланцевых відкладів Болтиської западини. 36. наук. пр. ін-ту Тютковського. К., 23–29.
21. Mykhaylov V.A., Zagnitko V.M., Mykhaylova L.S., (2011). Perspektyvy hazonosnosti slantsevykh vidkladiv Boltys'koyi zapadyny. Zb. nauk. pr. in-tu Tutkovsk'oho. K., 23–29 (In Ukrainian).
22. Михайлов В.А., Куровець І.М., Синьковський Ю.Н. та ін., (2014). Нетрадиційні джерела вуглеводнів України. Кн. III: Південний нафтогазоносний регіон. К.: ВПЦ "Київський університет", 222.

23. Mykhaylov V.A., Kurovets' I.M., Syn'kovs'kyi Yu.N. et al., (2014). Netradytsiyni dzhherela vuhlevodniv Ukrayiny. Vol. III: Pivdennyi naftogazonosnyy rehion. K.: Vidavnych-poligrafichnyy tsentr "Kiyivskiy universitet", 222 (In Ukrainian).
24. Михайлов В.А., Касянчук С.В., Вихва С.А. та ін., (2014). Нетрадиційні джерела вуглеводнів України. Кн. IV: Східний нафтогазоносний регіон: аналітичні дослідження. К.: ВПЦ "Київський університет", 484.
25. Mykhaylov V.A., Kasyanchuk S.V., Vyzhva S.A. et al., (2014). Netradytsiyni dzhherela vuhlevodniv Ukrayiny. Vol. IV: Skhidnyy naftogazonosnyy rehion: analitychni doslidzhennya. K.: Vidavnych-poligrafichnyy tsentr "Kiyivskiy universitet", 484 (In Ukrainian).
26. Вакарчук С.Г., Зейкан О.Ю., Довжок Т.Є., Михайлов В.А. та ін., (2013). Нетрадиційні джерела вуглеводнів України. Кн. V: Перспективи освоєння ресурсів сланцевого газу та сланцевої нафти в Східному нафтогазоносному регіоні. К.: ТОВ "ВТС ПРИНТ", 240.
27. Vakarchuk S.H., Zeykan O.Yu., Dovzhok T.Ye., Mykhaylov V.A. et al., (2013). Netradytsiyni dzhherela vuhlevodniv Ukrayiny. Vol. V: Perspektyvy osvoyennya resursiv slantsevoho hazu ta slantsevoyi nafty v Skhidnomu naftogazonosnomu rehion. K.: TOV "VTS PRYNT", 240 (In Ukrainian).
28. Михайлов В.А., Зейкан О.Ю., Коваль А.М. та ін., (2013). Нетрадиційні джерела вуглеводнів України. Кн. VII: Метан вугільних родовищ, газогідратів, імпакті структури і накладені западини Українського щита. К.: Ніка-центр, 368.
29. Mykhaylov V.A., Zeykan O.Yu., Koval' A.M. et al., (2013). Netradytsiyni dzhherela vuhlevodniv Ukrayiny. Kn. VII: Metan vuhil'nykh rodovysch, hazohidraty, impaktni struktury i nakladeni zapadyny Ukrayins'koho shchitya. K.: Nika-tsentr, 368 (In Ukrainian).
30. Михайлов В.А., Огар В.В., Зейкан О.Ю. та ін., (2011). Перспективи газоносності сланцевих відкладів Дніпровсько-Донецької западини. Геолог України, 2, 51–58.
31. Mykhaylov V.A., Ohar V.V., Zeykan O.Yu. et al., (2011). Perspektyvy hazonosnosti slantsevykh vidkladiv Dniprovs'ko-Donets'koyi zapadyny. Heoloh Ukrayiny, 2, 51–58 (In Ukrainian).
32. Суярко В.Г., (1981). Гидрогеохимические особенности и поисковые критерии ртутных месторождений Донбасса. Геол. журнал, 41, 2, 147–149.
33. Suyarko V.H., (1981). Hydroheokhymicheskyye osobennosti i poyskove krytery rturnykh mestorozhdeny Donbassa. Heol. zhurnal, 41, 2, 147–149 (In Russian).
34. Суярко В.Г., Загнітко В.М., Лисиченко Г.В., (2010). Структурно-геохімічні критерії прогнозування скупчень вуглеводнів (на прикладі Західно-Донецького грабену). К.: "Салютіс", 83.
35. Suyarko V.H., Zagnitko V.M., Lysychenko H.V., (2010). Strukturno-heokhimichni kryteriyi prohozuvannya skupchen' vuhlevodniv (na prykladi Zakhidno-Donets'koho hrabenu). K.: "Salyutis", 83 (In Ukrainian).
36. Чалов П.И., Тузова Т.В., Алехина В.М., (1980). Изотопные параметры вод зон разломов земной коры в сейсмически активной зоне. Фрунзе, 105.
37. Chalov P.Y., Tuzova T.V., Alekhina V.M., (1980). Izotopnye parametry vod zon razlomov zemnoy kory v seysmychesky aktivnoy zone. Frunze, 105 (In Russian).

Надійшла до редколегії 07.07.14

V. Zagnitko, Dr. Sci. (Geol.-Min.), Prof.  
E-mail: zagnitkow@i.ua  
V. Mykhailov, Dr. Sci. (Geol.), Prof., Dean  
E-mail: vladvam@gmail.com  
Geological Faculty Taras Shevchenko National University of Kyiv  
90 Vasylykivska Str., Kyiv, 03022 Ukraine

## UKRAINE'S SHALE BEARING STRATA GAS: GEOCHEMICAL FEATURES

*Relevance of research is caused by the need to expand the mineral and resource base of fuel and energy resources in Ukraine. The increasing demand for oil and natural gas, depletion of traditional deposits and rising prices cause the considerable interest in the search for hydrocarbon deposits of unconventional type, therefore the interest in studying of various aspects of oil and gas potential of shale strata of Ukraine is growing every year. An important argument in the development of search criteria and evaluation of unconventional hydrocarbon deposits is the study of their component composition and geochemical features.*

*Among the natural gases of gas-bearing shale strata are often present: methane, nitrogen, carbon dioxide, heavy hydrocarbons (ethane, propane, pentane, hexane, butane), hydrogen, hydrogen sulfide, inert gases, and (very rarely) oxides of carbon, nitrogen, sulfur and others. The most common gas components are: methane, nitrogen, carbon dioxide and hydrogen. Formation of gases is associated with the geological history of the formation of separate areas. Therefore their genesis in different periods may be associated with both metamorphism of organic-containing strata, including coal strata, and with deep updrafts, resulting from endogenous causes (mainly due to the dynamics of tectonic development and differentiation of the Earth's geospheres), as well as provoked by external factors (including the fall of large celestial bodies). According to the pyrolysis of samples of shales and other compacted rocks the component composition of gases is defined as very uneven and is difficult to systematize and excretion patterns. In particular, due to the results of these analyzes we can state predominance of carbon dioxide and hydrogen in gases in almost all samples regardless of the lithology composition of host rocks. Some samples recorded high content of sulfurous gases, usually in rocks containing sulfides. Generally, methane content in the samples is less dependent on the content of it in the sequence, particularly in the mineral component of collectors it is also not high.*

*The isotopic composition of carbon in the organic component of the samples is slightly enriched in the heavy isotope  $\delta^{13}$  ( $\delta^{13}\text{C} = -22\text{--}24\text{‰}$ ) and some carbonates contain abnormal amounts of this isotope ( $\delta^{13}\text{C}$  do  $+15\text{‰}$ ). For the formation of carbonates with this unusual isotopic composition are required unusual physical and chemical conditions of formation, in particular unbalanced conditions of isotopic fractionation resulting in systems supersaturated by hydrocarbons.*

**Key words:** organic matter, methane, nitrogen, carbon dioxide, heavy hydrocarbons, Dnieper-Donets depression.

В. Загнитко, д-р геол.-минералог. наук, проф.

zagnitkow@i.ua,

В. Михайлов, д-р геол. наук, проф., декан

vladvam@gmail.com,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Геологический факультет, ул. Васильковская, 90, г. Киев, 03022, Украина

### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ГАЗОНОСНЫХ СЛАНЦЕВЫХ ТОЛЩ УКРАИНЫ

*Актуальность исследований обусловлена необходимостью расширения минерально-сырьевой базы топливно-энергетического сырья Украины. Возрастающий спрос на природные нефть и газ, истощение запасов традиционных месторождений и постоянное возрастание цен обуславливают значительный интерес к поискам месторождений углеводородов нетрадиционного типа, поэтому интерес к изучению разных аспектов потенциально нефтегазоносных сланцевых толщ Украины с каждым годом возрастает. Важным аргументом в разработке критериев поисков и оценки месторождений углеводородов нетрадиционного типа есть изучение их компонентного состава и геохимических особенностей.*

*Среди природных газов газоносных сланцевых толщ чаще всего присутствуют: метан, азот, двуокись углерода, тяжелые углеводороды (этан, пропан, пентан, гексан, бутан), водород, сероводород, инертные газы и (очень редко) окиси углерода, азота, серы и др. Наиболее распространенными газовыми компонентами являются: метан, азот, двуокись углерода и водород. Образование газов связано с геологической историей формирования отдельных территорий. Поэтому генезис их в разные периоды может быть связаным как с метаморфизмом органически содержащих, в том числе и угольных толщ, так и с глубинными восходящими потоками, которые возникают вследствие как эндогенных причин (в основном в связи с динамикой тектонического развития и дифференциации геосфер Земли), так и спровоцированными внешними причинами (в частности падением крупных небесных тел). По данным пироллиза проб сланцевых и других уплотненных пород компонентный состав газов в них определяется как весьма неравномерный и тяжело поддается систематизации и выведению закономерностей. В частности, по результатам этих анализов можно констатировать преобладание углекислоты и водорода в газах почти всех проб независимо от литологического состава вмещающих пород. В некоторых пробах зафиксировано повышенное содержание сернистых газов, как правило в породах, содержащих сульфиды. Содержание метана в пробах мало зависит от его количества в разрезе в целом, в частности, в минеральной составляющей коллекторов оно тоже не высокое. По изотопному составу углерод органической составляющей проб несколько обогащен тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C} = -22 \text{ } ^\circ\text{‰}$  -  $-24 \text{ } ^\circ\text{‰}$ ), а некоторые карбонаты содержат аномальное количество этого изотопа ( $\delta^{13}\text{C}$  до  $+15 \text{ } ^\circ\text{‰}$ ). Для образования карбонатов с таким необычным изотопным составом необходимы необычные физико-химические условия минералогенезиса, в частности, неравновесные условия изотопного фракционирования, которые возникают в пересыщенных углеводородами обстановках.*

*Ключевые слова: нефть, газ, геохимические особенности, углеводороды, сланцевые толщ.*