

УДК 622.354.1:533.17

К. А. БЕЗРУЧКО¹, І. М. КУРОВЕЦЬ², О. В. БУРЧАК¹, О. К. БАЛАЛАСЬВ¹

¹ Відділ геології вугільних родовищ великих глибин, Інститут геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України, вул. Сімферопольська, 2а, Дніпропетровськ, Україна, 49005, ел. пошта gvrvg@meta.ua

² Відділ геофізики, Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, вул. Наукова, 3а, Львів, Україна, 79060, ел. пошта i.kurovets@gmail.com

ОЦІНКА ГАЗОГЕНЕРАЦІЙНОГО ПОТЕНЦІАЛУ СЛАНЦЕВИХ ВІДКЛАДІВ СИЛУРУ ВОЛИНО-ПОДІЛЬСЬКОЇ ОКРАЇНИ СХІДНОЄВРОПЕЙСЬКОЇ ПЛАТФОРМИ

Мета. Оцінка газосланцевого потенціалу порід на основі експериментальних досліджень зразків керн та визначення термобаричних умов, найсприятливіших для виділення газоподібних вуглеводнів з порід. **Методика.** Дослідження молекулярної структури і фізико-хімічних властивостей в органічній складовій сланцевих зразків виконувалося методами електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Як доповнення до основних методів дослідження долучалися результати рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА). Комплексний аналіз результатів лабораторних досліджень та наявних геолого-петрофізичних та геохімічних даних. **Результати.** Підтверджено, що метан у сланцях так само, як і у вугленосних відкладах, генетично пов'язаний саме з вуглефікованою органічною речовиною. Тобто, газоносність сланцевих порід головню формується під час перетворень у вуглефікованій органічній речовині, яка в сланцях перебуває в розсіяному стані. Доведено, що газоносність сланцевих порід залежить від термобаричних умов, у яких розташована органічна складова сланців та від кількості і стану останньої. Встановлено, що органічні сполуки в отриманих зразках керну (свердловина 1-Ліщинська) фіксуються у незначних кількостях внаслідок деструктивних трансформацій речовини з втратою легких продуктів розпаду, що відбулися під час катагенетичних перетворень вуглефікованої органіки. **Наукова новизна.** Вперше оцінена потенційна газоносність сланцевих порід відкладів силуру Волино-Подільської окраїни Східноєвропейської платформи шляхом визначення їх метаногенераційного потенціалу та сорбційних властивостей методами ЕПР-спектроскопії та ІЧ-спектроскопії. Показано, що їх органічна речовина має порівняно низькі сорбційні властивості та її метаногенеративний потенціал є незначним. **Практична значущість.** Апробація фізичних методів оцінки сорбційних властивостей та газогенераційного потенціалу на зразках з однієї свердловини (1-Ліщинська) засвідчило, що подальші цілеспрямовані системні дослідження у цьому напрямку дадуть змогу визначити достовірні закономірності формування стану і властивостей молекулярної структури розсіяної органічної речовини з метою суттєвого підвищення точності прогнозу газоносності сланцевих порід залежно від термобаричних умов.

Ключові слова: Волино-Подільська окраїна Східноєвропейської платформи; силурійські сланці; сланцевий газ; ЕПР- та ІЧ-спектроскопія; термобаричні умови.

Вступ

Постановка проблеми. Безперервне нарощування видобутку нафти та газу для потреб світової економіки призводить до поступового виснаження традиційних родовищ вуглеводнів. Унаслідок цього перед світовою спільнотою постає завдання пошуків додаткових джерел вуглеводневої сировини. Серед останніх особливу увагу заслуговують такі нетрадиційні джерела, як: важкі нафти й бітуми, сланцевий газ, газ щільних колекторів, метан вугільних шарів, тощо. Успішні дослідження проблеми сланцевого газу, газу щільних колекторів, метану вугільних пластів призвели до суттєвого збільшення видобутку природного газу в США. Видобуток газу з нетрадиційних джерел почався в Канаді, дослідження в цій сфері здійснюються в багатьох країнах світу (Австралія, Китай, Аргентина). У Європі перспективи для пошуків сланцевого газу мають Німеччина, Велика Британія, Швеція, проте найінтенсивніше

такі роботи проводяться в Польщі. Тут перспективи пов'язані зі збагаченими органічною речовиною комплексами нижнього палеозою (верхнього ордовіку і нижнього силуру) осадових басейнів Східноєвропейської платформи: Балтійського, Підляського, Люблінського і Малопольського (Lis, 2010, Poprawa, 2010).

Основні ресурси природного сланцевого газу в надрах України пов'язані з різновіковими, перш за все, девонськими та нижньокам'яновугільними сланцями в зонах мезокатагенезу в межах окремих районів Східного, Західного та Південного нафтогазонасних регіонів. Результати оцінки потенційних ресурсів сланцевого газу та перспектив його видобутку в Україні, отримані різними авторами, різняться, що зумовлено як обсягом використаних фактичних матеріалів та, відповідно, величинами підрахункових параметрів, так і методиками підрахунку (Лукин, 2010^{1,2}, 2011²; Вакарчук С. Г., 2013; Крупський, 2014; Михайлов, 2014). У Західному

нафтогазоносному регіоні перспективними для пошуків сланцевого газу є відклади силуру і ордовіку Волино-Подільської країни Східно-європейської платформи, які є продовженням Люблінсько-Підляського басейну Польщі. Попередніми дослідженнями (Куровець, 2010; Kurovets, 2012; Крупський, 2014) вивчено особливості геологічного залягання цих відкладів, їхній мінеральний склад, ступінь катагенезу та вміст органічної речовини, однак оцінка газогенераційного потенціалу відкладів на цей час не проводилася.

Мета

Оцінка газосланцевого потенціалу порід на основі експериментальних досліджень зразків керна, відібраних із свердловини Ліщинська-1 та визначення термобаричних умов, найсприятливіших виділенню газоподібних вуглеводнів.

За визначенням (Методика, 2013) газ сланцевих товщ – нетрадиційний промисловий тип горючого природного газу, який вирізняється нерухомістю (малорухомістю), залягає в замкненому поровому просторі або в сорбованому стані у непроникних сланцевих вміщувальних породах, видобувається внаслідок припливу вуглеводневого флюїду до видобувних свердловин через ефективний тріщинно-поровий простір штучного резервуара, що утворюється впровадженням технології гідророзриву чи інших технологій розушільнення продуктивних пластів.

За досвідом США газонасними є сланцюваті пелітоморфні породи, які називають чорними сланцями (black shales). Але цей термін, на думку О. Ю. Лукіна (Лукин, 2011¹), є неповною мірою коректним. На родовищі Біг-Сенді (відкрито у 1927 р. у США) газонасність пов'язана з верхньодевонськими чорними сланцями світи Огайо, товщиною 12–1200 м, глибина залягання 370950 м, площа поширення близько 15000 км². Це тонко- та мікрошаруваті (тонкоплитчасті, листуваті) чорні або коричневі пелітоморфні “бітумінозно-глинисті породи” (з вмістом органічної речовини 2–15 %), які подібні до порід таких девонських та кам'яновугільних світ (формацій), як Чатануга, Барнет, Марцелус тощо, за якими згодом названі відомі родовища сланцевого газу. Загалом за видобутком у Північній Америці виділяють два типи газових родовищ (Лукин, 2011¹).

До першого типу належить більшість відомих у США родовищ – Барнет, Марцелус та ін. Це великі (тисячі км²) ареали палеозойських чорних сланців, що залягають на невеликих глибинах (до 1500 м). Ступінь катагенезу відповідає різним градаціям прото- та мезокатагенеза (ПК₂–МК₃), але максимальні палеотемператури зазвичай суттєво (на 20–100 °С) вище за сучасні. Їх розробка є **екстенсивною**.

Площі родовищ другого типу (Хейнесвіл – США, Хорн-Рівер, Монтей – Канада) є набагато меншими, а глибини залягання значно більшими.

Дебіти свердловин є вищими та стабільними, що зумовлено специфікою геотермобаричних умов. Якщо для родовищ першого типу сучасні температури та тиски нижче від максимальних, система “сланець–газ” стабілізувалася після максимального прогріву, а процеси генерації газу зараз не відбуваються, то родовищам другого типу притаманна активна сучасна генерація газу. Завдяки тому в них набагато вища пористість та ступінь розкриття тріщин, незважаючи на значні (3600–4500 м та більше) глибини залягання (Лукин, 2011¹). Наявність сучасних процесів генерації газів аргументовано доводить можливість надання **інтенсивності** видобутку вуглеводнів, тобто суттєвого збільшення дебітів метану.

Генетично газ сланцевих товщ – це газ органічного походження, вуглеводневого складу (переважно метан – до 96 %), що утворився внаслідок катагенетичних перетворень розсіяної органічної речовини (POR) у сланцевих товщах осадових формацій, залягає безпосередньо в пластах газогенерувальних сланців або мігрує на незначні відстані в межах сланцевої товщі. Вміщувальними породами сланцевих товщ є осадові породи з переважанням глинистої складової (до 50 %), сланцюватої (шаруватої) текстури, збагачені POR (від 1 до 25 %), що за ступенем катагенетичних перетворень здатна генерувати й акумулювати гази вуглеводневого складу (Лукин, 2011¹).

Сланцевий газ утворюється внаслідок деградації керогену (органічної речовини), частка якого від загального об'єму тонкодисперсної осадової породи, переважно аргілітів, може коливатись від 1 до 25 %. Текстура сланців переважно шарувата, зрідка масивна. Сланці, які вміщують органічну речовину, є водночас і нетрадиційним природним резервуаром, і місцем формування сланцевого газу. Тобто, для наявності газу зі сланців обов'язкова присутність органічної речовини – керогену. Сланцевий газ, як і у кам'яному вугіллі, розташований у сланцях переважно в сорбованому стані, а також у тріщинах. Сорбційні властивості газових сланців безпосередньо залежать від наявної кількості керогену в материнській породі, а також газ може бути сорбованим глинистими мінералами сланців. Газонасність сланцевих порід, які не є природними колекторами, формується за рахунок наявної в них органічної речовини і залежить від ступеня її вуглефікації.

Відповідно до карти-схеми катагенетичної зональності палеозойських відкладів північної частини Волино-Поділля на зрізі 2500 м (Актуальні..., 2012) діапазон катагенетичних перетворень осадової товщі виражений етапами від МК₂ до АК₂. Свердловина Ліщинська-1, з якої відібрані зразки досліджуваних порід в інтервалі 2501–3603 м, знаходиться (на зрізі 2500 м) у зоні катагенезу АК₂, що відповідає напівантрацитовій стадії метаморфізму вугілля. Такий ступінь катагенетичних змін передбачає палеозанурення на глибини 6000–9000 м, палеотемператури понад 200 °С та палеотиск

понад 200 МПа (Забигайло, Николин, 1990; Бурчак, 2011). Ступеню катагенезу AK_2 відповідає стадія метаморфізму вугільної речовини 9НА (напівантрацити). За аналогією кларенове вугілля Донбасу подібного ступеня метаморфізму має вміст вуглецю в органічній масі не менш ніж 96 %, густина органічної маси вугілля становить понад $1,5 \cdot 10^3$ кг/м³ (Забигайло, Николин, 1990).

У роботі (Перспективи..., 2002) наведено дані щодо сучасного геотемпературного режиму Волинсько-Подільської країни Східноєвропейської платформи. У межах Львівського палеозойського прогину на глибині 2000 м значення температур змінюються з північного сходу на південний захід від 40 до 60 °С, у північно-східній та східній його частинах температури становлять 40–45 °С, а в зоні розвитку складок – 50–55 °С. Такий розподіл зумовлений зростанням потужності осадової товщі у цьому напрямку. Величина середнього геотермічного градієнта змінюється від 1,55 (район м. Луцька) до 2,25 °С/100 м (район м. Львова). Аналіз геотермічних результатів показав, що в першому наближенні характер зміни температур з глибиною аналогічний для багатьох свердловин незалежно від їхнього положення як на окремих локальних структурах, так і в тій чи іншій частині Волино-Подільської країни Східноєвропейської платформи. Зовнішня зона прогину характеризується значеннями середнього геотермічного градієнта 1,5 °С/100 м (північна частина) і 1,75–2,00 °С/100 м (південна частина), внутрішня – 1,75–2,25 °С/100 м.

Враховуючи сучасні глибини залягання досліджуваних порід, температури на глибині відбору проб мають становити від 60 °С (2500 м) до 86 °С (3600 м).

Розподіл температур з глибиною зумовлений, переважно зміною теплофізичних параметрів порід. Палеозойський та мезозойський структурні комплекси представлені теригенними утвореннями – аргілітами, пісковиками та вапняками. Найбільш однорідні за значеннями теплопровідності вапняки верхнього девону, середня теплопровідність яких дорівнює 3,1–3,5 Вт/(м·К). Аргіліти карбону, девону та силуру характеризуються приблизно однаковими значеннями теплопровідності, які складають у середньому 2,0–2,5 Вт/(м·К) (Лукінов та ін., 2010).

У роботах (Актуальні..., 2012, Геолого-петрофізична..., 2010) наведені дані петрофізичних досліджень порід силуру свердловини Ліщинська-1. Це чорні масивні граптолітові аргіліти. Згідно з результатами лабораторних досліджень, їх відкриття пористість змінюється в межах від 0,6 до 2,4 % і вони практично непроникні (менше ніж $0,001 \cdot 10^{-3}$ м²). Вміст карбонатного матеріалу досягає 20 %. Найменша об'ємна густина ($2,64$ – $2,70$ г/см³) характерна для аргілітів з вуглефікованою речовиною, а найвища ($2,75$ – $2,80$ г/см³) – для масивних гідролудистих аргілітів з включеннями піриту. За даними термічного аналізу, встановлено, що вміст

ТОС (total organic carbon) змінюється від 0,75 до 2,38 %. Вміст кремнезему, за результатами хімічного аналізу, становить у середньому 50 % незалежно від глибини.

На підставі отриманої інформації про походження газів у сланцях та форми їх нагромадження і збереження, а також досвіду вивчення процесів газоутворення в кам'яному вугіллі, зроблено висновок, що у формуванні газоносності сланцевих порід основну роль виконує органічна речовина в розсіяному стані. Метан у сланцях, як і у вугільних покладах (Лукінов та ін., 2012), генетично пов'язаний саме з вуглефікованою органічною речовиною. Зв'язком між нано- і макрооб'єктами слугують дослідження гірничо-геологічних умов у масиві, які саме і формують властивості речовини.

Завдання досліджень

Вивчення фізико-хімічних характеристик сланцевих зразків залежно від геологічних, а точніше термобаричних, умов існуючих у гірському масиві на основі досліджень атомно-молекулярної будови органічної складової.

Для успішного розгляду цього завдання необхідні чіткі уявлення про генезис вуглеводневих газів, які знаходяться в тому або іншому колекторі. Об'єктом досліджень є атомно-молекулярна будова речовини і процеси, що відбуваються в ній з урахуванням структурних особливостей органічної речовини сланцевих порід порівняно з будовою органічних сполук кам'яного вугілля. Використання комплексу різних фізичних методів забезпечує можливість виконання поставлених завдань на сучасному науковому рівні.

Методика досліджень

Процеси, наслідком яких є утворення низькомолекулярних вуглеводневих з'єднань, відбуваються на атомно-молекулярному рівні. Перетворення у вуглефікованій органічній речовині можна уявити у вигляді такої схеми: під механічним і тепловим впливом на речовину відбувається зміна її енергетичного стану без порушення атомно-молекулярної будови. У молекулярній структурі метастабільної вугільної речовини нагромаджується вільна енергія у вигляді конформаційних дефектів і зміни електронної густини. За зміною термодинамічних умов у масиві молекули метану відокремлюються (відщеплюються) від макромолекул вугілля внаслідок релаксації накопиченого в структурі речовини потенціалу вільної енергії (Булат та ін., 2012). Нагромаджений потенціал є прямо пропорційним, але не тотожним концентрації дефектів структури (Лукінов та ін., 2012).

Для вуглефікованої органічної речовини притаманна висока концентрація парамагнітних центрів (сягає $n \cdot 10^{19}$ г⁻¹) – частина з яких є неспареними електронами вільних радикалів. Враховуючи те, що вільнорадикальні реакції мають низький

енергетичний бар'єр, з великою ймовірністю можна стверджувати, що структурні перетворення у високомолекулярних органічних з'єднаннях проходять за вільнорадикальним механізмом, наслідком яких завжди є зменшення розмірів первинних радикалів та виділення стійких низькомолекулярних сполук. Збереження вільного радикала забезпечує ланцюговий характер процесів.

Метод ЕПР (Пул, 1970; Гюльмалієв та ін, 2003; Русьянова, 2003) ґрунтується на резонансному поглинанні надвисокочастотної енергії речовинами, парамагнетизм яких зумовлений наявністю в структурі неспарених електронів (вільних радикалів) або системами електронів, сумарний момент кількості руху яких відрізняється від нуля. Метод ЕПР зазвичай використовують для дослідження неупорядкованих систем. Особливістю таких систем є неоднорідність умов у місцях розташування парамагнітних центрів (ПМЦ) внаслідок різниці у внутрішніх електричних (магнітних) полях і деформаціях, нееквівалентності орієнтації центрів відносно зовнішніх полів та неоднорідності останніх. Дослідження спектрів ЕПР дає змогу отримати інформацію щодо кількості, природи та характеру дефектів електронної структури, їхньої взаємодії в різних умовах, а відповідно і до процесів, які відбуваються в атомно-молекулярній структурі об'єкта дослідження. Внутрішньомолекулярна взаємодія елементів макромолекул під зовнішньою дією (наприклад, сорбція або десорбція газів) упевнено простежується за змінами в електронній структурі вугілля (Джейкок, Парфит, 1984).

Механізми нагромадження та подальшого впливу теплової енергії на молекулярну структуру вуглефікованої органічної речовини досліджувалися методом ЕПР-спектроскопії (Бурчак, Балалаєв, 2010). У вугільній речовині, навіть за незначного підвищення температури (до 45°), по параметрах спектра ЕПР впевнено реєструється "ефект локальної активації", як поява енергетичних "згустків", або "енергетичних резервуарів спінової взаємодії", в яких акумулюється енергія перетворень. Так, газосність сланцевих порід залежить від термобаричних умов, у яких знаходиться органічна складова сланців та від кількості і стану останньої.

Термобаричні умови є визначальними в процесах перетворення вуглефікованої органічної речовини. Швидкість вільнорадикальних реакцій (ν) залежить від константи швидкості процесу (K) та концентрації активних комплексів (N) у речовині. Вираз для швидкості вільнорадикальних реакцій має вигляд: $\nu = K \cdot N$. Константа швидкості вільнорадикальної реакції (1), своєю чергою, залежить від температури – t та потенціалу вільної енергії – ΔF (Мюнстер, 1970):

$$K = \lambda \frac{kT}{h} e^{-\Delta F / kt}, \quad (1)$$

де λ – трансмісійний коефіцієнт; k – постійна Больцмана; T – абсолютна температура середовища °К; h – постійна Планка; ΔF – зміна

потенціалу вільної енергії; t – поточне значення температури системи ($t = T \pm \Delta t$, де $\Delta t \rightarrow 0$).

Метод інфрачервоної спектроскопії застосовувався для дослідження молекулярної структури сланцевих зразків. Експерименти проводилися на базі ІЧ-Фур'є спектрометра Nicolet i10 з ІЧ-мікроскопом Nicolet Continuum (Thermo Fisher Scientific) 2009 року випуску, в середньому ІЧ-діапазоні (400–4000 cm^{-1}). Використання приставки Smart Diffuse Reflectance дало змогу знімати ІЧ-спектри (ІЧС, FTIR) у режимі дифузійного відбиття без виготовлення таблеток КВг. Крім того, цей принцип дає змогу проводити вимір *in situ* за заданими параметрами зовнішнього середовища (температура і тиск). Підготовлені зразки подрібнювалися до мілкодисперсного стану з розміром часток менш ніж 50 мкм. Зареєстровані ІЧС порошоків зі спектральним розділенням 8 cm^{-1} за кімнатною температурою й атмосферним тиском використовувалися як контрольні. Вплив наслідків механічного тиску перевірявся після стискання порошоків у гідравлічному пресі до $10 \pm 0,5 \text{ т/см}^2$. Реакція ІЧС на зміну температури об'єкта фіксувалася у двох точках (25 °С і 125 °С) під час витримування стабільності температури $\pm 0,2$ °С упродовж 10 хвилин.

Результати досліджень

Досліджувалися проби сланців свердловини Ліщинська 1 – зразки керну, піднятого з різних глибин від 2500 до 3600 м. Усі надані для дослідження проби сланців мають високий вміст золи, що істотно обмежує можливості досліджень саме органічної складової. Тож методики досліджень концентрованої вуглефікованої органіки фізичними методами адаптовані під особливості наданих зразків з малим вмістом твердих вуглеводнів. Проведено підготовку наданих проб сланців до виконання вимірювальних експериментів за різними термобаричними умовами.

З метою виділення частинок концентрованої органічної речовини на поверхні зразків усі проби були попередньо оглянуті і вивчені під мікроскопом. Достовірна ідентифікація органічної речовини і оцінка форми її частинок утруднена. Органічна речовина на поверхні мінеральних частинок не ідентифікується, що робить неможливим збагачення органіки з метою проведення повноцінного кількісного дослідження.

Для вивчення парамагнітних властивостей і структурних особливостей представлених проб методом ЕПР оцінено абсолютні значення концентрації парамагнітних центрів (N^{PM}) і ширину спектра (ΔH), а також проведено експеримент, під час якого реєструвалися кінетичні характеристики процесів стабілізації структурних показників парамагнітної системи вугілля–газ за зміною в ній баричних умов – підвищення тиску в системі. На підставі отриманих експериментальних даних оцінювалась гранична сорбційна здатність (α) – об'єм газу, який може адсорбувати органічна речовина за тиском 6,0 МПа. Результати технічного аналізу і параметри спектрів ЕПР сланцевих зразків зведені в табл. 1.

Результати технічного аналізу та фізико-хімічні показники сланцевих зразків
(св. Ліщинська № 1)
Results of technical analysis and physical-chemical indexes of shale samples
(well Lischinska-1)

№ зразка	Глибина відбору проб, м	Концентрація ПМЦ, $n \cdot 10^{16} \text{г}^{-1}$	Ширина спектра ЕПР, Е	Вміст золи, $A^d, \%$
22	2501–2506	1,0	2,2	83,60
37	2701–2705	0,9	2,4	94,60
40	2750–2755	1,3	2,2	87,92
66	3450–3454	2,3	2,0	88,86
69	3500–3504	2,8	2,2	89,75
75	3600–3603	2,4	2,1	90,25

Зареєстрований шестикомпонентний спектр сланцевого зразка є класичним тонким розщепленням лінії ЕПР, пов'язаної з домішками іонів елементів перехідних груп. На рис. 1 видно, що сигнали мають несиметричну форму, наявні шуми і додаткові лінії спектрів не пов'язані з органічною складовою зразка, спектр якої має достатньо чітко визначене місце у полі та параметри. Про наявність органомінеральних з'єднань свідчить неправильна форма спектру ЕПР (несиметричний сигнал). Органомінеральні з'єднання можуть утворювати комплекси з перенесенням заряду, які мають власним парамагнетизмом і здатні впливати на сорбційні властивості речовини.

Значення показника N^{par} для сланцевого зразка приблизно на три порядки менші за значення показника, що характерний для кам'яного вугілля. Найвірогіднішим поясненням цього факту є високий ступінь катагенетичних перетворень органічної речовини. На стадіях антрациту в структурі практично відсутні гетероатоми і пов'язані з ними вільні радикали. З іншого боку, на цих стадіях перетворень активуються процеси графітизації, за якими утворюється і розвивається просторова структура речовини, наслідком чого стає зникнення ПМЦ, пов'язані з конфірмаційними дефектами спряжених зв'язків. Підтвердженням такого припущення є зафіксована ширина сигналу органічної складової, характерна для антрацитових стадій вуглефікації вкопної органіки. Враховуючи наявні значення концентрації парамагнітних центрів і ширини спектрів, характерної для високометаморфізованої органічної речовини, можна припустити, що гранична сорбційна здатність усіх представлених проб буде в межах $\alpha = 0,02-0,06 \text{ м}^3/\text{т}$.

Потенційно можливі обсяги виділення вуглеводневих газів під час подальших перетворень вкопної органіки, тобто потенційна здатність органічної речовини генерувати метан і його гомологи за зміною термодинамічних умов прямопропорційна вмісту аліфатичної складової. Органічна складова сланцевих зразків перебувала під впливом палеотемператур більше за $200 \text{ }^\circ\text{C}$ на

глибинах 7–8 км, внаслідок чого аліфатичної складової практично немає. Так, термодинамічні умови на сучасних глибинах не дають змоги прогнозувати додаткової емісії вуглеводневих газів органічною речовиною сланців, відібраних на свердловині Ліщинська-1.

Сорбційні властивості вуглефікованої речовини визначаються її ароматичною складовою, зокрема взаємодією делокалізованих електронів спряжених зв'язків з молекулами сорбованого газу. За дуже малою концентрацією класичних парамагнітних центрів в органічній складовій внесок органомінеральних ПМЦ у загальний сигнал стає суттєвим.

На рис. 1 наведено тонкий спектр ЕПР домішок елементів перехідних груп в одному із зразків. В алюмосілікатах (глинисті, крем'янисті породи) найчастіше трапляються домішки Ge, Ti, Fe і Mn, спектри яких упевнено фіксуються методом ЕПР. Взаємодія між іонами домішок та кристалічною ґраткою дає змогу отримувати інформацію щодо внутрішньокристалічних та внутрішньомолекулярних полів, пов'язаних з фізичними властивостями речовини, наприклад сорбційною здатністю (Morrison, 1977; Gregg, 1982).

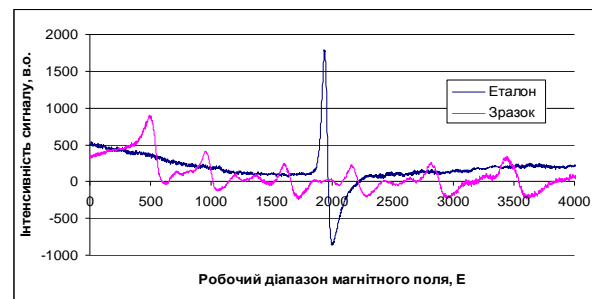


Рис. 1. Суперпозиція спектрів ЕПР сланцевого зразка (№ 75) та вугільного еталона
Fig. 1. Superposition of EPR-spectrums of a shale sample (No. 75) and coal standard

Низькі сорбційні та метаногенераційні властивості проб з високим вмістом мінеральних компонентів зумовлені, по-перше, дуже низьким вмістом вуглеводневої матриці, здатної генерувати й утримувати гази метанової групи, по-друге, досить високим ступенем її катагенетичних перетворень, внаслідок проходження яких у структурі макромолекул органічної речовини не залишилось елементів, від яких міг би відокремлюватися метан (аліфатичної складової).

Одержані результати характеризують тільки низку зразків, що надані для проведення досліджень. Перспективнішими, з погляду, пошуку і видобутку вуглеводневих енергоносіїв є гірські породи з підвищеним вмістом вуглефікованої речовини (більш ніж 10 %). Такі породи мають підвищену сорбційну здатність і є перспективнішими щодо додаткової штучної метаногенерації за наявності відповідних технологій.

Метод ІЧ-мікроскопії застосовувався для пошуку просторових неоднорідностей у молекулярній будові досліджуваних об'єктів. Для цього рівні ділянки сколів сланцевих порід орієнтувалися горизонтально з метою забезпечення автофокусування ІЧ-об'єктива і формування якісних ІЧ-карт за допомогою послідовного зняття ІЧС у точках растра розміром 50×50 мкм за сіткою з таким самим кроком.

Успішна ідентифікація молекулярної структури природних органо-мінеральних сполук потре-

бує знання їхнього елементного складу. Як доповнення до основних методів дослідження залучалися результати рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) тих самих порошків сланців.

Інформативна та ідентифікована частина ІЧС знаходиться в діапазоні 550–3700 cm^{-1} (рис. 2). За формою спектральних кривих досліджувані зразки можна розділити на дві рівночисельні групи відповідно різним глибинам і геологічним умовам формування і залягання. У сланцевих пробах обох груп наявні сильні смуги характерні тонкодисперсним глинистим мінералам груп монтморилоніту і вермикуліту з лабільними тетраедричними сітками, кварцу і карбонатно-бікарбонатних мінералів (Farmer, 1974).

Шаруваті алюмосилікати з пакетами, що набухають, ідентифікуються за наявності характеристичних смуг валентних (3620 cm^{-1}), і деформаційних (1280 cm^{-1}) коливань гідроксильних груп Si(Al)-O-Si не пов'язаних Н-зв'язком. Невеликий пік (3550 cm^{-1}) імовірно належить групі Fe-OH. Дифузійні смуги в діапазонах $890\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ і $580\text{--}710 \text{ cm}^{-1}$ відповідають асиметричному і симетричному валентним коливанням Si(Al)-O-Si різних поліморфних модифікацій кремнекисневих октаєдрів в алюмосилікатах. Кварц і аморфний кремнезем інтерпретуються на підставі низькочастотного плеча сильної складнопідрядної смуги (1450 cm^{-1}), характерної для карбонатних пісковиків.

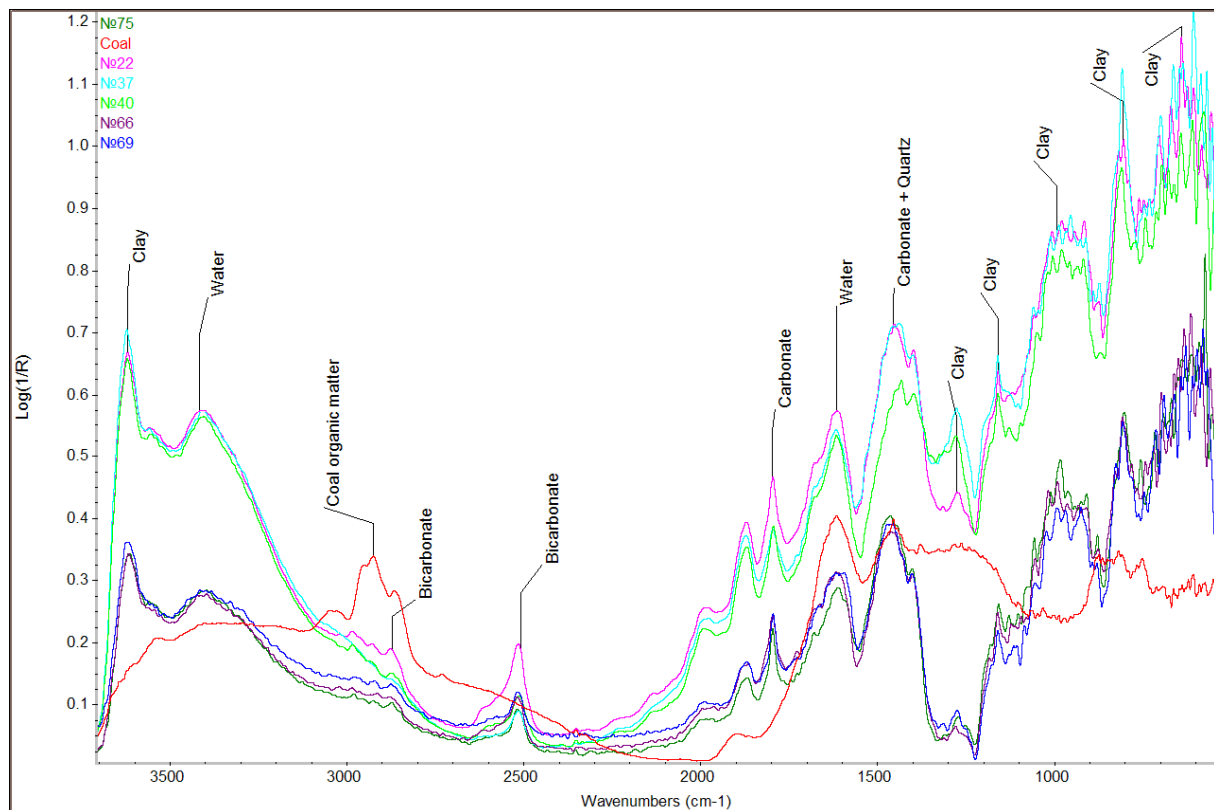


Рис. 2. ІЧС сланцевих зразків і вугілля середньої марки (Ж) метаморфізму в нормальних умовах

Fig. 2. FTIR-spectrums of shale samples and middle rank coal (Fat coal) of metamorphism at normal conditions

Карбонатно-бікарбонатному комплексу відповідає низка потужних смуг фундаментальних частот: валентні коливання карбонільної С=О групи (1800 см^{-1}) за бідентатної або місткової координації катіона; широкий розщеплений пік антисиметричних валентних коливань карбонат аніона CO_3^{2-} (1450 см^{-1}); валентні коливання бікарбонат аніона HCO_3^- (2510 см^{-1}) у монодентатній координації та його протона ($2830\text{--}3050\text{ см}^{-1}$), залученого в сильний водневий зв'язок.

На жаль, характеристичні валентні коливання СН-зв'язків аліфатичних і ароматичних структур (рис. 2) для органічної речовини вугілля не проявляються зовсім або маскуються більше сильними вібраціями бікарбонатів. Тому провести кількісну оцінку вмісту органічних сполук за ІЧС на тлі потужного сигналу мінеральних компонентів у цих зразках досить проблематично.

Результати РФА деяких елементів (табл. 2) підтверджують превалювання кремнію. Якщо припустити, що весь кремній входить до складу

силікатів у вигляді кремнекисневих тетраедрів і кремнезему приблизно в рівних частках, то ці з'єднання становлять близько половини всієї маси зразків, що досліджувались. Серед металів зафіксовано найбільший вміст кальцію, значна частина якого входить до складу карбонатів.

Із загальної тенденції випадає проба № 37, де переважає залізо, яке може перебувати в карбонатній, оксидній, гідроксидній, сульфатній, сульфідній, обмінній та інших формах.

Як невід'ємну частину сланцевих порід необхідно розглядати кристалізаційну воду, розташовану в міжшаровому просторі. Така волога характеризується широкою дифузійною смугою з максимумом валентних (3400 см^{-1}) і деформаційних (1640 см^{-1}) коливань ОН-зв'язків. Проведені експерименти з нагрівання зразків у динаміці показали, що зростання температури навколишнього середовища приводить до дегідратації абсорбованих молекул H_2O , зокрема з простору між кремнекисневими пакетами (рис. 3).

Таблиця 2
Table 2

РФА вмісту елементів у сланцевих зразках
X-ray fluorescence analysis (XFA) of elements content in shale samples

Елемент, %	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe
№22	14,424	0,09389	0,09032	0,9868	1,817	0,018	1,096
№37	16,334	0,001	0,0445	1,1538	0,4718	0,0045	1,293
№40	15,179	0,0699	0,06715	0,8837	1,188	0,001	1,162
№66	14,006	0,2847	0,1106	0,9253	3,546	0,001	0,6624
№69	15,223	0,26	0,1125	0,9571	3,463	0,001	0,5848
№75	14,19	0,4213	0,1277	1,0681	3,073	0,001	0,7967

Примітка: Al, V, Ti – зафіксовано сліди.

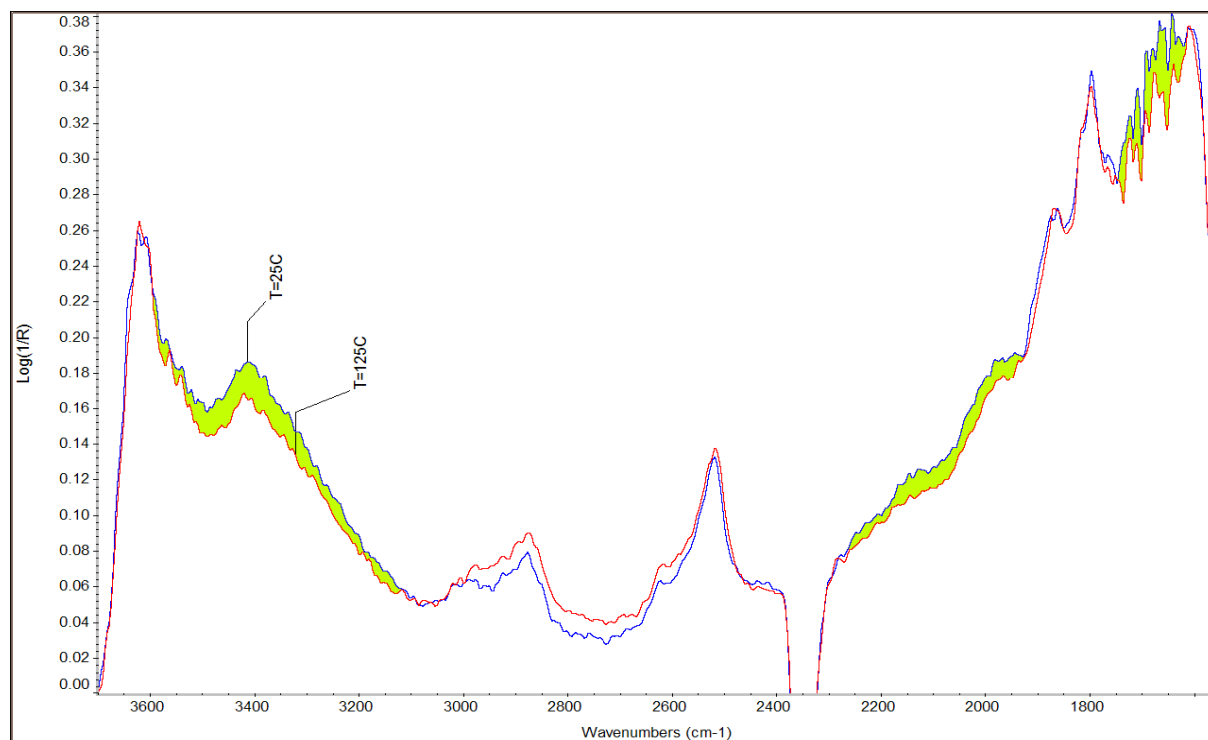


Рис. 3. Найсуттєвіші зміни ІЧС сланцевих зразків під час нагрівання від 25 до 125 °С (№ 66)
Fig. 3. The most substantial changes of shale samples FTIR at heating from 25 up to 125 °C (No. 66)

Помітно, що найзначніше зниження інтенсивності коливань відбувається в зоні коливань молекул H_2O та іонів гидроксонію H_3O^+ ($1900\text{--}2250\text{ см}^{-1}$), координоване обмінними катіонами міжшарового простору монтморилоніту. Для кількісної оцінки кристалізаційної води, яка випарувалася зі зразків, заштриховані ділянки ІЧ приводилися до базової лінії й обчислювалися відносини сум площ під кривими всіх трьох зон до і після нагрівання. Отримані результати по зразках: № 22 – 10,3 %, № 37 – 12,9 %, № 40 – 8,1 %, № 66 – 14,8 %, № 69 – 6,7 %, № 75 – 6,6 % відображають значущий масштаб явища. Помітний процес видалення координаційної води починається вже за температурами $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$. Таке поведіння характерне для площинних силікатів з лабільними ґратками.

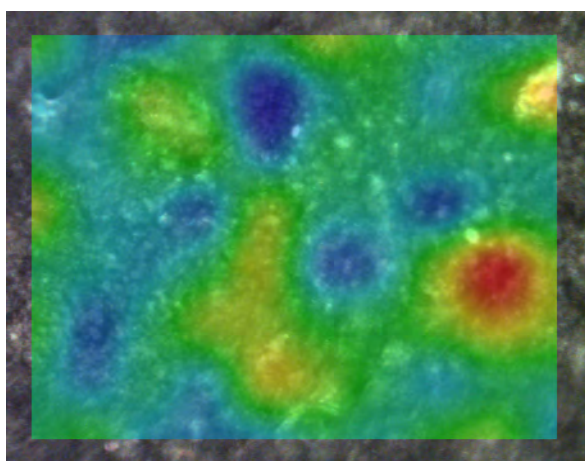
Динаміка процесів гідратації – дегідратації молекул води з міжшарового простору лабільних алюмосилікатів важлива для подальшого моделювання і прогнозування адсорбційних властивостей полярних і неполярних органічних молекул, зокрема сланцевого газу. Важливе розуміння просторового розподілу вологи. Наведені приклади ІЧ-карт (рис. 4) зон концентрації сорбованої вологи на поверхні відколу відбивають мікронеоднорідності розміром до 100 мкм . Розташування таких областей не завжди відповідає мікроб'єктам, що спостерігаються в оптичній мікроскопії. Загалом темніші та однорідні ділянки менше поглинають воду.

З метою виявлення латентних загальних і незалежних одна від одної закономірностей у зміні ознак, що вимірюються різними методами, проведено факторний аналіз усього масиву даних методом головних компонентів (Principal component analysis PCA) (Jackson, 1991). Попередньо, найсильніші смуги ІЧ приводилися до локальної базової лінії, апроксимувалися однією або декіль-

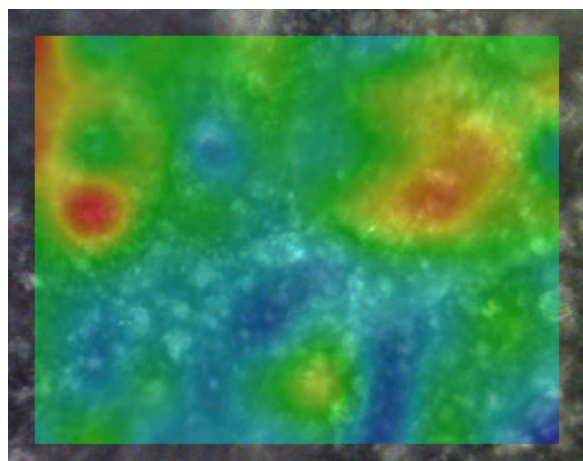
кома функціями Гаусса та інтегруванням обчислювалися сумарні площі піків (Балалаєв, Тхоренко, 2010). Перед аналізом усі змінні центрувалися і нормувалися. Після PCA проводилася процедура Varimax обертання осей.

Внаслідок великої кількості ознак і малого обсягу вибірки матриця вихідних даних є вироджена, тому результати PCA є лише орієнтовними. Проте, такий підхід до аналізу даних все ж таки є прийнятнішим, ніж аналіз малоінформативної матриці коефіцієнтів кореляції Пірсона.

Зростання першого чільного фактора, що відповідає за 47,2 % загальної дисперсії ознак, асоціюється зі збільшенням вмісту води, OH груп, Fe і зниженням глибини, концентрації S, Cl, Ca (табл. 3). Цей фактор може бути пов'язаний з постійним зарядом зумовленим ізоморфним заміщенням Si і Al у кристалічних ґратках шаруватих алюмосилікатів. Зростання другого фактора (26,3 %) відображає збільшення зольності, кремнезему і зниження бікарбонатів, концентрації іонів Mn. Його можна інтерпретувати як зміна заряду в залежності рН водного розчину і наявності обмінних катіонів. На основі факторних навантажень третій найслабший фактор (16,8 %), імовірно, пов'язаний з локальною адсорбцією катіонів на дифузійному шарі сілоксаної поверхні з утворенням міцного внутрішньосферного комплексу. До таких катіонів можуть належати переважно метали (M), а не тільки іони K^+ , які під час взаємодії із сіланоольними групами поверхні пакетів утворюють полярні $\text{Si}(\text{Al})\text{-O-M}$ зв'язки з відщипленням протона H^+ . Відповідно асиметричні (1160 см^{-1}) і симетричні (810 см^{-1}) валентні коливання таких зв'язків спостерігаються в ІЧ (рис. 2), зміщені в короткохвильову область щодо вібрацій Si-O-Si зв'язків. Усі виділені фактори відповідають реальним природним явищам і можуть впливати на атомно-молекулярні процеси незалежно один від одного з різною силою (Smutt, 1992).



№ 66



№ 40

Рис. 4. ІЧ-карти і мікрозображеннями (збільшення $\times 150$) фрагментів поверхні сланцевих зразків розміром $500\times 400\text{ мкм}$ за нормальними РТ умовами (червоний колір – багато сорбованої вологи, синій – мало)

Fig. 4. FTIR maps with microimages (increase $\times 150$) of shale samples surface fragments by the size of $500\times 400\text{ }\mu\text{m}$ after normal PT by conditions (a red color is much sorbate moisture, dark blue – small one)

Факторні навантаження на мінливість ознак
Factor loadings on variability of characteristics

Параметри	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Параметри	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Depth	-0,882	0,453	-0,127	W2510	0,229	-0,935	-0,204
N ^{par}	-0,854	0,354	-0,339	W2920	-0,274	-0,897	-0,079
ΔH	0,800	0,267	0,334	W3410	0,922	-0,159	0,349
A ^d	0,100	0,887	0,420	W3620	0,930	-0,271	0,229
V ^{dat}	-0,327	0,166	-0,309	Si	0,759	0,545	0,156
W810	0,532	0,119	0,773	S	-0,972	0,123	-0,021
W990	0,453	-0,713	0,372	Cl	-0,960	-0,132	-0,166
W1160	0,266	-0,133	0,911	K	0,119	0,280	0,918
W1280	0,974	0,178	0,009	Ca	-0,934	-0,006	-0,306
W1455	-0,140	0,957	-0,098	Mn	0,298	-0,858	0,266
W1615	-0,577	-0,577	-0,495	Fe	0,880	-0,134	0,368
W1795	0,832	-0,264	0,335	Total var., %	47,19	26,30	16,80

Примітка: жирним шрифтом виділені екстремальні навантаження < -0,7 & > 0,7.

Так, PCA даних електронного, елементного і молекулярного аналізу дав змогу систематизувати і впорядкувати найважливіші фізико-хімічні фактори, а також зробити припущення відносно зазвичай важко ідентифікованих ІЧ-смуг. У перспективі за наявності репрезентативного обсягу вибірки сланцевих зразків з різним вмістом сланцевого газу можлива побудова достовірного калібрування проєкційними методами регресії (Partial least squares – PLS) для подальшого експрес-аналізу.

Висновки

Метан у сланцях, так само як і у вугленосних відкладах, генетично пов'язаний саме з вуглефікованою органічною речовиною. Тотожність походження вуглеводнів дає можливість перенесення методів дослідження, що розроблені для кам'яного вугілля, на інші гірські породи. Газоносність сланцевих порід, головним чином, формується під час перетворень у вуглефікованій органічній речовині, яка в сланцях знаходиться в розсіяному стані. Газоносність сланцевих порід залежить від термобаричних умов, у яких знаходиться органічна складова сланців та від кількості і стану останньої.

Натепер органічні сполуки в отриманих зразках керну (свердловина Ліщинська-1) фіксуються у незначних кількостях внаслідок деструктивних трансформацій речовини з втратою летких продуктів розпаду, що відбулися під час катагенетичних перетворень вуглефікованої органіки.

Потенційна газоносність гірських порід можна оцінити шляхом визначення їх метаногенераційного потенціалу та сорбційних властивостей методами ЕПР-спектроскопії та ІЧ-спектроскопії.

Дослідження методами ЕПР- та ІЧ-спектроскопії зразків сланцевих порід (св. Ліщинська-1) свідчать, що їхня органічна речовина має порівняно низькі сорбційні властивості та незначний метаногенеративний потенціал.

Більшість природних органічних молекул мають або неполярну гідрофобну, або полярну амфільну природу стосовно молекул води. Тому з'ясовані властивості води можуть мати велике значення під час досліджень і моделювання поведінки органічних речовин адсорбованих на сілоксановій поверхні шаруватих алюмосилікатів в оточенні водяного розчину за зміною зовнішніх геологічних умов.

Враховуючи той факт, що лабораторні дослідження проведені на зразках лише з однієї свердловини (1-Ліщинська), подальші цілеспрямовані системні дослідження у цьому напрямі дадуть змогу визначити достовірні закономірності формування стану і властивостей молекулярної структури розсіяної органічної речовини з метою суттєвого підвищення точності прогнозу газоносності сланцевих порід залежно від термобаричних умов.

Література

- Губич І. Актуальні аспекти геології та геохімії сланцевого газу Волино-Поділля / І. Губич, Ю. Крупський, Я. Лазарук, Т. Сирота // Геолог України. – 2012. – № 1–2. – С. 135–140.
- Балалаев А. К. Применение современной ИК-Фурье спектроскопии для анализа структуры твердых горючих ископаемых (на примере углей Донбасса) / А. К. Балалаев, С. С. Тхоренко // Геолог Украины. – 2010. – № 3 – С. 85–90.
- Геологические основы и методы прогноза выбросоопасности угля, пород и газа / А. Ф. Булат, В. В. Лукинов, Л. И. Пимоненко, К. А. Безручко, А. В. Бурчак. – Днепропетровск : Монолит, 2012. – 360 с.
- Бурчак О. В. Геомеханічний та геотермічний вплив, як головні чинники структурних трансформацій вугільної речовини / О. В. Бурчак // Наукові праці УкрНДМІ НАН України : зб. наук. пр. / УкрНДМІ. – Донецьк, 2011. – Вип. 9. – Т. 2. – С. 77–82.

- Бурчак А. В. Эффект изменения параметров ИК спектра углей при механическом давлении в ряду метаморфизма / А. В. Бурчак, А. К. Балалаев // Геотехнічна механіка : Міжвід. зб. наук. праць Ін-т Геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України. – Дніпропетровськ, 2010. – Вип. 87. – С. 190–198.
- Геолого-петрофізична характеристика басейнових дрібнозернистих порід силуру південно-західної окраїни Східно-Європейської платформи / І. М. Куровець, Д. М. Дригант, П. М. Чепіль і ін. // Зб. наук. пр. Ін-ту геол. наук НАН України. – К., 2010. – Вип. 3. – С. 287–293.
- Гюльмалиев А. М. Теоретические основы химии угля / А. М. Гюльмалиев, Г. С. Головин, Т. Г. Гладун. – М. : МГУ, 2003. – 556 с.
- Джейкок М. Химия поверхностей раздела фаз / М. Джейкок, Дж. Парфит – М. : Мир, 1984. – 269 с.
- Забигаило В. Е. Влияние катагенеза горных пород и метаморфизма углей на их выбросоопасность / В. Е. Забигаило, В. И. Николин. – К. : Наук. думка, 1990. – 168 с.
- Західний нафтогазоносний регіон / Ю. З. Крупський, І. М. Куровець, Ю. М. Сеньковський, В. А. Михайлов та ін. // Нетрадиційні джерела вуглеводнів України : у 8 Кн. – К. : Ніка-Центр, 2014. – 398 с.
- Лукин А. Е.¹ О природе и перспективах газоносности низкопроницаемых пород осадочной оболочки Земли / А. Е. Лукин // Доповіді НАН України. – 2011. – № 3. – С. 114–123.
- Лукин А. Е.² Перспективы сланцевой газоносности Днепровско-Донецкого авлакогена / А. Е. Лукин // Геол. журн. – 2011. – № 1. – С. 21–41.
- Лукин А. Е.¹ Сланцевый газ и перспективы его добычи в Украине. Статья 1. Современное состояние проблемы сланцевого газа (в свете опыта освоения его ресурсов в США) / А. Е. Лукин // Геол. журн. – 2010. – № 3. – С. 17–33.
- Лукин А. Е.² Сланцевый газ и перспективы его добычи в Украине. Статья 2. Черносланцевые комплексы Украины и перспективы их газоносности в Вольно-Подоллии и Северо-Западном Пичерноморье / А. Е. Лукин // Геол. журн. – 2010. – № 4. – С. 7–24.
- Лукінов В. В. Тектоногеохимічна гіпотеза утворення викидонебезпечних зон у вугільних пластах / В. В. Лукінов, Л. І. Пимоненко, О. В. Бурчак, Д. А. Суворов // Доповіді НАН України. – 2010. – № 2. – С. 114–118.
- Лукінов В. В. Умови формування метаносності вугільних пластів Донбасу / В. В. Лукінов, Л. І. Пимоненко, О. В. Бурчак, Л. Д. Кузнецова. // Геологія і геохімія горючих копалин. – Львів, 2012. – № 3–4. – С. 5–16.
- Методика оцінки ресурсів родовищ природних горючих газів: сланцевих товщ, вугільних родовищ, центрально-басейнового типу / С. Ф. Литвинюк, В. І. Ловинюков, В. Г. Григіль, О. В. Сушко // Геолого-економічна оцінка родовищ корисних копалин України та проблеми надрокористування (20 років ДКЗ) : зб. наук. пр. – Київ ; Чернівці : Букрек, 2013. – С. 38–49.
- Мюнстер А. Химическая термодинамика / А. Мюнстер. – М. : Мир, 1970. – 295 с.
- Нетрадиційні джерела вуглеводнів: огляд проблеми / І. М. Куровець, В. А. Михайлов, О. Ю. Зейкан, Ю. З. Крупський та ін. // Нетрадиційні джерела вуглеводнів України: у 8 кн. – К. : Ніка-Центр, 2014. – 207 с.
- Перспективи нафтогазоносності Волинсько-Подільської окраїни Східноєвропейської платформи за геотермічними критеріями / В. Г. Осадчий, О. А. Приходько, І. І. Грицик // Зб. наук. пр. Інституту геологічних наук НАН України. – К., 2002. – № 2. – С. 45–54.
- Перспективи освоєння ресурсів сланцевого газу та сланцевої нафти Східного нафтогазоносного регіону / С. Г. Вакарчук, О. Ю. Зейкан, Т. Є. Довжок, В. А. Михайлов та ін. // Нетрадиційні джерела вуглеводнів України : у 8 кн. – К. : ТОВ “ВТС ПРИНТ”, 2013. – 240 с.
- Південний нафтогазоносний регіон / В. А. Михайлов, І. М. Куровець, Ю. М. Сеньковський, С. А. Вижва і ін. // Нетрадиційні джерела вуглеводнів України : у 8 кн. – К. : ВПЦ “Київський університет”, 2014. – 215 с.
- Пул Ч. Техника ЭПР спектроскопии: пер. с англ. под. ред. Л. Д. Декабура / Ч. Пул. – М. : Мир, 1970. – 357 с.
- Русьянова Н. Д. Углекислотная химия / Н. Д. Русьянова. – М. : Наука, 2003. – 316 с.
- Теоретичне обґрунтування ресурсів нетрадиційних вуглеводнів осадових басейнів України / В. А. Михайлов, С. Г. Вакарчук, О. Ю. Зейкан, С. В. Касянчук і ін. // Нетрадиційні джерела вуглеводнів України : у 8 кн. – К. : Ніка-Центр, 2014. – 280 с.
- Farmer V. C. Vibrational spectroscopy in mineral chemistry. The infra-red spectra of minerals. Mineralogical Society, London, 1974. – 539 p.
- Geological and physical-chemical characteristics of Lower Paleozoic deposits of Volhyno-Podillya, Western Ukraine / Kurovets I., Drygant D., Naumko I., Kurovets S., Koltun Yu. // Bull. PIG. – 2012. – No. 449. – P. 119–130.
- Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity 2nd ed., ACADEMIC PRESS, 1982. – 304 p.
- Jackson J. E. A User's Guide to Principal Components, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1991. – 592 p.
- Lis P. Upper Ordovician-Lower Silurian fine-grained sediments in the Podlasie-Lublin Basin // Przegląd Geologiczny. – 2010. – T. 58. – No. 3. – S. 259–262.
- Poprawa P. Shale gas hydrocarbon system—North American experience and European potential // Przegląd Geologiczny. – 2010. – T. 58. – No. 3. – S. 216–225.
- Morrison S. Roy The chemical physics of surfaces Plenum Press, New York and London, 1977. – 488 p.
- Smutt W. Chemistry of the Solid-Water Interface, John Wiley and Sons, Inc. – New York, 1992. – 428 p.

К. А. БЕЗРУЧКО¹, И. М. КУРОВЕЦ², А. В. БУРЧАК¹, А. К. БАЛАЛАЕВ¹

¹ Отдел геологии угольных месторождений больших глубин, Институт геотехнической механики им. Н. С. Полякова Национальной академии наук Украины, ул. Симферопольская, 2а, Днепропетровск, Украина, 49005, эл. почта gvrvg@meta.ua

² Отдел геофизики, Институт геологии и геохимии горючих ископаемых Национальной академии наук Украины, ул. Научная, 3а, Львов, Украина, 79060, эл. почта i.kurovets@gmail.com

ОЦЕНКА ГАЗОГЕНЕРАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА СЛАНЦЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СИЛУРА ВОЛЫНО-ПОДОЛЬСКОЙ ОКРАИНЫ ВОСТОЧНОЕВРОПЕЙСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Цель. Оценка газосланцевого потенциала пород на основе экспериментальных исследований образцов керна и определения термобарических условий, наиболее благоприятных для выделения газообразных углеводородов из пород. **Методика.** Исследование молекулярной структуры и физико-химических свойств в органической составляющей сланцевых образцов выполнялось методами ЭПР- и ИК-спектроскопии. Как дополнение к основным методам исследования, привлекались результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Комплексный анализ результатов лабораторных исследований и имеющихся геолого-петрофизических и геохимических данных. **Результаты.** Подтверждено, что метан в сланцах, также как и в угленосных отложениях, генетически связан именно с углефицированным органическим веществом. То есть, газоносность сланцевых пород главным образом формируется в процессе преобразований в углефицированном органическом веществе, которое в сланцах находится в рассеянном состоянии. Доказано, что газоносность сланцевых пород зависит от термобарических условий, в которых находится органическая составляющая сланцев и от количества и состояния последней. Установлено, что органические соединения в полученных образцах керна (скважина 1-Лещинская) фиксируются в незначительных количествах в результате деструктивных трансформаций вещества с потерей летучих продуктов распада, которые произошли в процессе катагенетичных превращений углефицированной органики. **Научная новизна.** Впервые оценена потенциальная газоносность сланцевых пород отложений силура Волыно-Подольской окраины Восточноевропейской платформы путем определения их метаногенерационного потенциала и сорбционных свойств методами ЭПР-спектроскопии и ИК-спектроскопии. Показано, что их органическое вещество имеет относительно низкие сорбционные свойства и его метаногенерационный потенциал является незначительным. **Практическая значимость.** Апробация физических методов оценки сорбционных свойств и газогенерационного потенциала на образцах из одной скважины (1-Лещинская) засвидетельствовала, что дальнейшие целенаправленные системные исследования в этом направлении позволят определить достоверные закономерности формирования состояния и свойств молекулярной структуры рассеянного органического вещества с целью существенного повышения точности прогноза газоносности сланцевых пород в зависимости от термобарических условий.

Ключевые слова: Волыно-Подольская окраина Восточноевропейской платформы; силурийские сланцы; сланцевый газ; ЭПР- и ИК-спектроскопия; термобарические условия,

К. А. BEZRUCHKO¹, I. M. KUROVETS², O. V. BURCHAK¹, O. K. BALALAYEV¹

¹Department "Geology of Coal Deposits of Great Depths", M. S. Polyakov's Institute of geotechnical mechanics of National academy of sciences of Ukraine, Simferopolska Str., Dnipropetrovsk, Ukraine, 49005, e-mail gvrvg@meta.ua

²Department "Geophysical", Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of National academy of sciences of Ukraine, Naukova St., 3a, Lviv, Ukraine, 79060, e-mail i.kurovets@gmail.com

GAS-GENERATION POTENTIAL ESTIMATION OF SILURIAN SHALE DEPOSITS OF VOLHYNO-PODILLYA MARGIN OF EAST EUROPEAN PLATFORM

Purpose. Estimation of gas-shale potential of rocks on the base of experimental researches of core-samples and thermobaric terms determination, that are most favorable for the emission of gaseous hydrocarbons from rocks. **Methodology.** Research of molecular structure and physical and chemical properties in the organic constituent of shale samples was executed by EPR- and FTIR- spectroscopy methods. As addition to the research basic methods, the results of X-ray fluorescence analysis (XFA) were used. Complex analysis of laboratory researches results and available geology-petrophysycal and geochemical data. **Results.** It is confirmed that methane is in shales as well as in carboniferous deposits, genetically is related exactly with carbonaceous organic substance. It means that the gas presence of shale rocks is mainly formed in the process of transformations in carbonaceous organic substance, which in shales is in the dissipated state. It is proved that gas presence of shale rocks depends on thermobaric terms in which shale organic constituent is and from its quantity and condition. It was established that organic compounds in the obtained core-samples (Lischinska-1 well) are fixed in negligible quantities as a result of destructive transformations of substance with the loss of volatile degradation products,

which happened in the process of catagenetic transformations of carboniferous organic. **Originality.** The potential gas presence of shale rocks of silurian deposits of the Volhyno-Podillya margin of the East Europe platform is firstly estimated by their methangeneration potential determination and sorption properties by the EPR- spectroscopy and FTIR- spectroscopy methods. It is shown that their organic substance has relatively low sorption characteristics and its methangeneration potential is insignificant. **Practical significance.** Physical methods approbation of sorption properties estimation and gasgeneration potential by samples from one well (Lischinska-1) confirmed, that further directed system researches in this direction would allow defining reliable conformities to law state and properties forming of molecular structure of the dissipated organic substance, with the purpose of substantial increase of prognosis exactness of gas presence of shale rocks depending on thermobaric terms.

Key words: Volhyno-Podillya margin of East Europe platform; silurian shales; shale gas EPR- and FTIR- spectroscopy; thermobaric terms.

REFERENCES

- Hubych I., Krups'kyy Yu., Lazaruk Ya., Syrota T. *Aktual'ni aspekty heolohiyi ta heokhimiyyi slantsevoho hazu Volyno-Podillya* [Actual aspects of geology and geochemistry of shale gas of Volyno-Podillya]. *Heoloh Ukrayiny – Ukrainian Geologist*, 2012, no. 1–2, pp. 135–140.
- Balalaev A. K., Tkhorenko S. S. *Primenenie sovremennoy IK-Fur'e spektroskopii dlya analiza struktury tverdykh goryuchikh iskopaemykh (na primere ugley Donbassa)* [Application of modern FTIR spectroscopy to analyze the structure of solid fuels (at the example of Donbass coal)]. *Geolog Ukrainy – Ukrainian Geologist*, 2010, no. 3, pp. 85–90.
- Bulat A. F., Lukinov V. V., Pimonenko L. I., Bezruchko K. A., Burchak A. V. *Geologicheskie osnovy i metody prognoza vybrosoopasnosti uglya, porod i gaza* [Geological bases and forecast methods of coal, rocks and gas outburst]. *Dnepropetrovsk, Monolit – Dnipropetrovsk, Monolit*, 2012, 360 p.
- Burchak O. V. *Heomekhanichnyy ta heotermichnyy vplyv, yak holovni chynnyky strukturykh transformatsiy vuhil'noyi rechovyny* [Geomechanical and geothermal influence as main factors of structural transformations of coal substance]. *Trudy UkrNDMI NAN Ukrainy* [Proc. of UkrSRSI of NAS of Ukraine]. Donetsk, 2011, issue 9, vol. 2, pp. 77–82.
- Burchak A. V., Balalaev A. K. *Effekt izmeneniya parametrov IK spektra ugley pri mekhanicheskom davlenii v ryadu metamorfizma* [Parameters changes effect of the infrared spectrum of coals under mechanical pressure in a series of metamorphism]. *Heotekhnichna mekhanika: Mizhvid. zb. nauk. prats' In-t Heotekhnichnoyi mekhaniky im. M. S. Polyakova NAN Ukrainy* [Geotechnical Mechanics: Proc. of M. S. Polyakov's IGTM of NAS of Ukraine]. Dnipropetrovsk, 2010, issue 87, pp. 190–198.
- Kurovets' I. M., Dryhant D. M., Chepil' P. M. ta in. *Heoloho-petrofizychna kharakterystyka baseynovykh dribnozernistykh porid syluru pivdenno-zakhidnoyi okrayiny Skhidno-Yevropeys'koyi platformy* [Geological and petrophysical characteristic of the basin fine-grained of Silurian rocks of southwestern margin of the East European platform]. *Trudy In-tu heol. nauk NAN Ukrainy* [Proc. of Institute of Geological Science of NAS of Ukraine]. Kyiv, 2010, issue 3, pp. 287–293.
- Gyul'maliev A. M., Golovin G. S., Gladun T. G. *Teoreticheskie osnovy khimii uglya* [Theoretical foundations of coal chemistry]. Moscow, MGU, 2003, 556 p.
- Dzheykok M., Parfit Dzh. *Khimiya poverkhnostey razdela faz* [Chemistry of surface phase separation]. Moscow, Mir, 1984, 269 p.
- Zabigaylo V. E., Nikolin V. I. *Vliyanie katageneza gornyykh porod i metamorfizma ugley na ikh vybrosoopasnost'* [Influence of rocks katagenesis and coal metamorphism on their outburst]. Kyiv, Naukova dumka, 1990, 168 p.
- Krups'kyy Yu. Z., Kurovets' I. M., Sen'kov'skyy Yu. M., Mykhaylov V. A. ta in. *Zakhidnyy naftohazonosnyy rehion* [Western oil-gas region]. *Netradytsiyni dzhherela vuhlevodniv Ukrainy: u 8 Kn.* [Nonconventional sources of hydrocarbons in Ukraine: 8 books]. Kyiv, Nika-Tsentr, 2014, 398 p.
- Lukin A. E.¹ *O prirode i perspektivakh gazonosnosti nizkopronitsaemykh porod osadochnoy obolochki Zemli* [About the nature and prospects of gas-bearing of low-permeability rocks of sedimentary shell of the Earth]. *Dopovidi NAN Ukrainy* [Proc. of National Science Academy of Ukraine], 2011, no. 3, pp. 114–123.
- Lukin A. E.² *Perspektivy slantsevoy gazonosnosti Dneprovsko-Donetskogo avlakogena* [Prospects of shale gas-bearing Dnieper-Donets aulacogene]. *Geologicheskyy zhurnal – Geological Journal*, 2011, no. 1, pp. 21–41.
- Lukin A. E.¹ *Slantsevyy gaz i perspektivy ego dobychi v Ukraine. Stat'ya 1. Sovremennoe sostoyanie problemy slantsevogo gaza (v svete opyta osvoeniya ego resursov v SSHA)* [Shale gas and the prospects of its production in Ukraine. Article 1. Current status of shale gas problem (in the view of experience in the development of its resources in the USA)]. *Geologicheskyy zhurnal – Geological Journal*, 2010, no. 3, pp. 17–33.
- Lukin A. E.² *Slantsevyy gaz i perspektivy ego dobychi v Ukraine. Stat'ya 2. Chernoslantsevyye komplekсы Ukrainy i perspektivy ikh gazonosnosti v Volyno-Podolii i Severo-Zapadnom Prichernomor'e* [Shale gas and the prospects of its production in Ukraine. Article 2. Black shale complexes of Ukraine and the prospects for their gas-bearing in the Volyn-Podolia and Northwest Prichernomor'e]. *Geologicheskyy zhurnal – Geological Journal*, 2010, no. 4, pp. 7–24.

- Lukinov V. V., Pymonenko L. I., Burchak O. V., Suvorov D. A. *Tektonoheokhymichna hipoteza utvorenniya vykydonebezpechnykh zon u vuhil'nykh plastakh* [Tectonic-Geochemical hypothesis of outburst zones formation in coal beds]. *Dopovidi NAN Ukrainy* [Proc. of National Science Academy of Ukraine], 2010, no. 2, pp. 114–118.
- Lukinov V. V., Pymonenko L. I., Burchak O. V., Kuznetsova L. D. *Umovy formuvannya metanonosnosti vuhil'nykh plastiv Donbasu* [Methane content formation conditions of coal beds of Donbass]. *Heolohiya i heokhimiya horyuchykh kopalyn – Geology and Geochemistry of Combustible Minerals*, L'viv, 2012, no. 3–4, pp. 5–16.
- Lytvynuk S. F., Lovynyukov V. I., Hryhil' V. H., Sushko O. V. *Metodyka otsinky resursiv rodovyshch pryrodnykh horyuchykh haziv: slantsevykh tovshch, vuhil'nykh rodovyshch, tsentral'no-baseynovoho typu* [Evaluation method of deposit natural resources of flammable gases: shale strata, coal deposits of the Central Basin type]. *Heoloho-ekonomichna otsinka rodovyshch korysnykh kopalyn Ukrainy ta problemy nadrokorystuvannya (20 rokiv DKZ): Trudy* [Geological and economic evaluation of mineral deposits of Ukraine and nature management problems (20 years SCR): Proc.]. Bukrek, Kyiv-Chernivtsi, 2013, pp. 38–49.
- Myunster A. *Khimicheskaya termodinamika* [Chemical thermodynamics]. Moscow, Mir, 1970, 295 p.
- Kurovets' I. M., Mykhaylov V. A., Zeykan O. Yu., Krups'kyy Yu. Z. ta in. *Netradytsiyni dzherela vuhlevodniv: ohlyad problemy* [Alternative sources of hydrocarbons: review of issues]. *Netradytsiyni dzherela vuhlevodniv Ukrainy: u 8 kn.* [Alternative sources of hydrocarbons in Ukraine: 8 books]. Kyiv, Nika-Tsentr, 2014, 207 p.
- Osadchyy V. H., Prykhod'ko O. A., Hrytsyk I. I. *Perspektyvy naftohazonosnosti Volyns'ko-Podil'skoyi okrayiny Skhidnoyevropeys'koyi platformy za heotermichnymi kryteriyamy* [The prospects of oil and gas content of Volyn-Podolsk margin of the East European platform by geothermic criteria]. *Trudy Instytutu heolohichnykh nauk NAN Ukrainy* [Proc. of Geological Science Institute of Ukraine]. Kyiv, 2002, no. 2, pp. 45–54.
- Vakarchuk S. H., Zeykan O. Yu., Dovzhok T. Ye., Mykhaylov V. A. ta in. *Perspektyvy osvoyennya resursiv slantsevoho hazu ta slantsevoyi nafty Skhidnoho naftohazonosnoho rehionu* [Development prospects of resources of shale gas and shale oil of Eastern oil-gas region]. *Netradytsiyni dzherela vuhlevodniv Ukrainy: u 8 kn.* [Alternative sources of hydrocarbons in Ukraine: 8 books]. Kyiv, TOV “VTS PRYNT”, 2013, 240 p.
- Mykhaylov V. A., Kurovets' I. M., Sen'kovs'kyy Yu. M., Vyzhva S. A. ta in. *Pivdennyi naftohazonosnyy rehion* [South oil-gas region]. *Netradytsiyni dzherela vuhlevodniv Ukrainy: u 8 Kn.* [Alternative sources of hydrocarbons in Ukraine: 8 books]. Kyiv, VPTs “Kyyivs'kyy universytet”, 2014, 215 p.
- Pul Ch. *Tekhnika EPR spektroskopii* [EPR Technique]. Moscow, Mir, 1970, 357 p.
- Rus'yanova N. D. *Uglekhimiya* [Coal Chemistry]. Moscow, Nauka, 2003, 316 p.
- Mykhaylov V. A., Vakarchuk S. H., Zeykan O. Yu., Kasyanchuk S. V. ta in. *Teoretychne obhruntuvannya resursiv netradytsiynykh vuhlevodniv osadovykh baseyniv Ukrainy* [The theoretical justification of nonconventional hydrocarbon resources of sedimentary basins of Ukraine]. *Netradytsiyni dzherela vuhlevodniv Ukrainy: u 8 Kn.* [Alternative sources of hydrocarbons in Ukraine: 8 books]. Kyiv, Nika-Tsentr, 2014, 280 p.
- Farmer V. C. *Vibrational spectroscopy in mineral chemistry. The infra-red spectra of minerals*. Mineralogical Society, London, 1974, 539 p.
- Kurovets I., Drygant D., Naumko I., Kurovets S., Koltun Yu. Geological and physical-chemical characteristics of Lower Paleozoic deposits of Volhyno-Podillya, Western Ukraine. *Bull. PIG*, 2012, no. 449, pp. 119–130.
- Gregg S. J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity* 2nd ed., ACADEMIC PRESS, 1982, 304 p.
- Jackson J. E. *A User's Guide to Principal Components*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1991. 592 p.
- Lis P. Upper Ordovician-Lower Silurian fine-grained sediments in the Podlasie-Lublin Basin. *Przegląd Geologiczny*, 2010, vol. 58, no. 3, pp. 259–262.
- Poprawa P. Shale gas hydrocarbon system—North American experience and European potential. *Przegląd Geologiczny*, 2010, vol. 58, no. 3, pp. 216–225.
- Morrison S. Roy *The chemical physics of surfaces* Plenum Press, New York and London, 1977, 488 p.
- Smutt W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1992, 428 p.

Надійшла 05.09.2015 р.