<u>https://doi.org/10.26565/2410-7360-2024-60-07</u> УДК 551.24+553.98(477.8)

Надійшла 24 квітня 2024 р. Прийнята 26 травня 2024 р.

# Тектонічні та геохімічні критерії еволюції органічної речовини Кросненської зони Карпат в контексті нафтогазоносності

*Юрій Хоха<sup>1</sup>* д. геол. н., пров. наук. співробітник, <sup>1</sup> Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна, e-mail: <u>khoha\_yury@ukr.net</u>, <u>b https://orcid.org/0000-0002-8997-9766;</u> *Володимир Шлапінський<sup>1</sup>* к. геол. н., ст. наук. співробітник, e-mail: <u>vlash.ukr@gmail.com</u>, <u>b https://orcid.org/0009-0009-0403-8421;</u> *Олеся Савчак<sup>1</sup>* к. геол. н., пров. наук. співробітник,

e-mail: savchakolesya@gmail.com, ip https://orcid.org/0000-0003-1491-7613

В статті приведений аналіз геологічних та тектонічних чинників, які впливали на формування родовищ Кросненської зони Зовнішніх Карпат. Авторами розглянута низка питань, які стосуються положень стратиграфії і тектоніки цієї зони. Наведена історія вивчення геологічної будови 7 родовищ, які знаходяться на території Польщі та України в межах розглянутого та прилеглих регіонів: Боринського (свердловина 1, 2), Гринявського, Хащів-Лопушанського, Побук, Санок, Страхоціна та Грабовніца. Загалом у розрахунок увійшло 13 вимірювання складу газових сумішей. Діапазон глибин для розглянутих проб знаходиться в межах 875-5077 м, що дозволило нам робити висновки про зміни геохімічних коефіцієнтів з глибиною. Аналіз історії еволюції органічної речовини проводився методом геохімічних коефіцієнтів і термодинамічним моделюванням за методами констант незалежних хімічних реакцій та максимізацією ентропії. За результатами аналізу встановлено, що тектонічні критерії безпосередньо впливають на термобаричні умови, керують еволюційними процесами деструкції органічної речовини. Нами виявлено, що джерелом газів родовищ Кросненської зони є лише кероген. Натомість, частина родовищ зон, що примикають до Кросненської демонструють відхилення від цієї закономірності і ми припускаємо, що частина газів цих родовищ утворена внаслідок крекінгу нафти. В статті показано, що значення коефіцієнту і-С4/n-С4 незначно коливаються для покладів розглянутого регіону. Вочевидь, це свідчить, що еволюція органічної речовини для розглянутих родовищ відбувалась у близьких умовах як за термобаричними умовами, так і за складом материнської речовини. Цей висновок підтверджується результатами обчислень глибин утворення рівноважних газових сумішей як максимізацією ентропії, так і методом констант незалежних хімічних реакцій.

**Ключові слова**: Кросненська зона, Зовнішні Карпати, тектоніка, нафтогазоносність, термодинамічне моделювання, геохімічні коефіцієнти.

**Як цитувати**: Хоха Юрій. Тектонічні та геохімічні критерії еволюції органічної речовини Кросненської зони Карпат в контексті нафтогазоносності / Юрій Хоха, Володимир Шлапінський, Олеся Савчак // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія», 2024. – Вип. 60. – С. 89-108. <u>https://doi.org/10.26565/2410-7360-2024-60-07</u>

In cites: Khoha Yury, Shlapinsky Volodymyr, Savchak Olesya (2024). Tectonic and geochemical criteria of organic matter evolution of the Carpathians Krosnen zone in the context of oil and gas potential. Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series "Geology. Geography. Ecology", (60), 89-108. <u>https://doi.org/10.26565/2410-7360-2024-60-07</u> [in Ukrainian]

Вступ, постановка проблеми. Актуальність і важливість роботи визначаються необхідністю збільшенням ресурсної вуглеводневої бази України та відкриття нових родовищ вуглеводнів.

Метою роботи є встановлення геологічних, тектонічних та геохімічних чинників, які впливали на формування вуглеводневих покладів в межах Кросненського покриву Складчастих Карпат, як з погляду формування продуктивних пластів, так і еволюції органічної речовини. Аналіз виокремлених чинників сприятиме виділенню ключових факторів, що є ключовими для оцінки перспектив нафтогазоносності розглянутого регіону.

Завдання роботи полягає в геологічній та геохімічній інтерпретації даних, які отримані в результаті геофізичних (насамперед сейсмічних) досліджень, бурових робіт з вилученням керну та газів, які досліджувались методами аналітичної хімії (насамперед газовою хроматографією).

Методи досліджень: стратиграфічний, літологічний, структурний, геохімічний, термодинамічне моделювання та метод порівняльного аналізу з використанням даних геологічної будови, випробування свердловин, каротажних матеріалів, результатів сейсморозвідувальних робіт, геохімічних досліджень та власних попередніх досліджень щодо геодинамічних і геохімічних аспектів нафтогазонагромадження Українських Карпат (Доленко, 1990; Карпатська нафтогазоносна провінція, 2004; Павлюк та ін., 2008; Савчак, 2017, 2018, 2018<sup>1</sup>, 2019).

Геологічні чинники формування ймовірних родовищ Кросненської зони вивчені вкрай недостатньо через брак геолого-геофізичних матеріалів. Загальна геологічна будова зони окреслена

© Хоха Юрій, Шлапінський Володимир, Савчак Олеся, 2024

результатами геологічної зйомки та матеріалами невеликої кількості структурних і пошукових свердловин. Територія зони Кросно, яка займає площу близько 2,5 тис. км<sup>2</sup>, практично не досліджена сейсморозвідкою. Сьогодні жодна з наукових організацій не займається її вивченням в аспекті прогнозування перспектив нафтогазоносності. Тому аналіз геолого-геофізичих матеріалів щодо геологічної будови та нафтогазоносності території досліджень дозволить простежити взаємозв'язкок між особливостями геологічної будови, просторового розміщення покладів вуглеводнів та ознаками нафтогазоносності, дозволить виділити геохімічні та інші критеріїв нафтогазоносності, встановити ймовірні шляхи міграції та акумуляції вуглеводнів Кросненського покриву та сусідніх тектонічних елементів.

Кросненська тектонічна одиниця це другий на поверхні від північно-східного краю покрив Складчастих Українських Карпат. Щодо геологічної будови покриву, то незважаючи на багаторічне вивчення його, залишається багато спірних, дискусійних питань, які стосуються низки положень стратиграфії і тектоніки даної складової одиниці Зовнішніх Карпат.

Матеріали та методи досліджень. В роботі розглянуто 7 родовищ, розташованих на території Польщі та України в межах розглянутого та суміжних регіонів: Боринське (свердловини 1, 2), Гринявське, Хащів-Лопушанське, Побукське, Сяноцьке, Страхоцинське та Грабовницьке. Всього в розрахунок було включено 13 вимірювань складу газових сумішей. Діапазон глибин для розглянутих проб знаходиться в межах 875-5077 м, що дозволило зробити висновки про зміну геохімічних коефіцієнтів з глибиною. Методи досліджень – аналіз будови, змін геохімічних коефіцієнтів та методи термодинамічного моделювання.

Основні результати досліджень. В межах Кросненської зони (покриву) здавна були відомі багаточисельні природні прояви нафти і в меншій ступені горючого газу. (Грозева, Лімна, Вовче, Лопушанка, Опорець, Погар, Яворів та ін.). Це дуже важливий показник для оцінки перспектив нафтогазоносності даного регіону, адже прояви вуглеводнів на денній поверхні є прямою пошуковою ознакою наявності їх в надрах. Дійсно, незаперечним фактом є те, що майже всі родовища нафти і газу в Карпатському регіоні, були відкриті в австрійську і польську доби в результаті свідомих пошуків саме в місцях з природними проявами нафти і газу (Слобода Рунгурська, Рипне, Борислав, Східниця, Чарна та ін.). З врахуванням цього критерію і інші ділянки Карпат багаті на виходи нафти і бітумів, в тому числі Кросненський покрив, також залучали до вельми перспективних. Така позитивна оцінка цієї тектонічної одиниці грунтувалась ще й на присутності в її границях низки родовищ нафти, хоча й невеликих, таких як Грозева, Погар і Ясиня. До того ж на території Польщі на продовженні Кросненської зони видобували нафту з більш як 40 родовищ, в тому числі, розташованих в безпосередній близькості від українськопольської границі (Райське, Чарна, Поляна, Ліп'є та ін.). Тому, починаючи з 40-х років XX ст., на ряді площ у Кросненському покрові було проведено глибоке й структурно-пошукове буріння. Результати цих робіт виявились невтішними, бо не були відкриті промислові поклади нафти, за винятком одного випадку. (свр. 7- Лопушанка-Хащів).

У геологічній будові Кросненського покриву беруть участь осадові породи крейдового, палеогенового і неогенового віку. У напрямку з ПнСх на ПдЗх в їх літолого-фаціальній характеристиці відбуваються такі суттєві зміни, що це стало причиною виділення в покриві двох окремих покривних одиниць— Турківського і Бітлянського субпокривів (рис. 1). Поступові взаємопереходи спостерігаються також і вздовж простягання обох субпокривів. За типом всього розрізу Турківський субпокрив не відрізняється від південних скиб, а розріз Бітлянського більше тяжіє до дуклянського типу.

Основною причиною невдач було те, що свердловини закладались не в оптимальних умовах, бо геологи, що проводили геологічну зйомку, через невміння стратифікувати олігоценові відклади, виділяли велику кількість неіснуючих антиклінальних складок. Тому розбурювання їх і не дало позитивних результатів (площі: Хащів-Ломна-Лопушанка, Ломна, Турка, Бітля, Опорець та Погар). Тільки пізніше, в зв'язку з використанням у практиці геологічної зйомки маркіруючого горизонту смугастих вапняків (з 60-х років), проявилася лусково-насувна будова Кросненської зони.

Кросненська тектонічна одиниця це другий на поверхні від північно-східного краю покрив Складчастих Українських Карпат. Простежується від польсько-українського до українськорумунського кордону на відстань близько 200 км. З північного сходу він насунутий на Скибовий покрив, а з південного заходу обмежений Дуклянсько-Чорногорським, а в басейнах Чорної і Білої Тиси також Буркутським покривами. Ширина його в північно-західній частині 25-38 км, центральній – 18-25, південно-східній від 20 км до майже повного перекриття (рис. 1). У статті розглянуто дані щодо геологічної будови та складу вуглеводневих і постійних газів 8 родовищ, які знаходяться на території Польщі та України в межах розглянутого регіону (таблиця 1).



Потен-	ційний	вміст С <sub>5+</sub> , г/м <sup>3</sup>	ı	28,6	1	25,8	ı	1	1	4,4	ı	1	ı	1	I	780-1010	1
		He	1	•	ı	1	0,099	0,001	0,003	ı	ı		0,006	1	1	${\bf P}_1$	1
		$H_2S$	T	-	ı	1	1	1	1	T	т	T	ī	т	т	прису тній	1
		$CO_2$	0,31	0,80	ı	0,82	0,83	0,59	1,89	0,61	0,51	0,25	0,35	0,50	2,60	0,10	5.6
Hi.	$N_2$		4,86	0,26	ı	0,33	0,80	0,80	0,14	2,39	06,0	2,2	3,3	0,53	I	3,00	1
3y, % o6'em		C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> +B	0,29	0,52	T	0,58	0,14	0,85	0,25	0,11	- 0,75	T	a.	сліди	I	ı	1
клад га	$\mathbf{I}_{10}$	u	0,59	0,35	1	0,34	33	15	4	0,11	C4H10+B	1	1	2	10 <sup>+B</sup> -	10 <sup>+B</sup> -	
C	$C_{4}F$	i	0,40	0,32	0,3	0,30	0,5	0,7	0,4	0,09	Σ	98	50	0,9	$\sum C_4 H_1$ 0,2	$\sum C_4 H_1$	1
		$C_3H_8$	3,40	2,15	2,11	2,00	0,88	3,28	2,81	0,34	1,04	$H_{6+B} - 2, 9$	$H_{6}+B = 0,0$	3,34	0,36	1,49	0.03
		$C_2H_6$	7,93	7,95	6,83	7,51	8,59	9,32	7,90	1,11	1,76	$\Sigma C_2$	$\Sigma C_2$	6,47	1,45	4,21	1.7
		CH4	82,20	87,65	89,73	88,13	85,50	82,35	85,74	95,25	95,00	94,6	92,6	88,19	84,97	83,85	92.0
Відносна	густина	газу, безрозм.	0,6673	0,6533	0,6249	0,6460	0,6577	0,7056	0,6696	0,5858	0,5938	0,5993	0,5755	0,6301	0,6348	0,6369	0.5803
	Інтервал,	глибина, м	4872	4995-5160*	4755-4886	4614-4680*	4150-4348	4000-4135	3445-3485	4481-4602*	1007-1051	2640-2670	2605-2626	2435-2465	820-930	780-1010	1000
Bir	DIK	ыд- кладів	$\mathbf{P}_3$	$\mathbf{P}_3$	P3	P3	$\mathbf{P}_3$	$\mathbf{P}_3$	P3	$\mathbf{P}_3$	$\mathbf{P}_3$	$\mathbf{K}_2$	$\mathbf{K}_2$	$\mathbf{P}_3$	$\mathbf{P}_{\mathrm{I}}$	$\mathbf{P}_{\mathrm{l}}$	_
ротовища	годовище,	площа, свердловина	Боринське, свердловина 1		1	Ċ	свердловина 2			Гринявське, св. 1	Хащів- Лопушанське	Побук-1	Побук-1		Санок	Страхоціна	Грабовніца

серія «Геологія. Географія. Екологія», 2024, випуск 60

Таблиця I / Table 1

Властивості вільних газів із родовищ та газопроявів у Карпатській нафтогазоносній області / Properties of free gases from deposits and gas manifestations in the Carpathian oil and gas region



Рис. 2. Геологічний розріз через Боринську площу по лінії свердловин 3-Бр – 2-Бр. (склав В. Шлапінський). 1 – свердловини; насуви: 2 – Бітлянського субпокриву, 4 – лусок; 5 – газопрояви, 6 – олігоцен: ₽<sub>3</sub>vr<sub>1</sub> – нижньоверховинська підсвіта з горизонтом смугастих вапняків, ₽<sub>3</sub>vr<sub>2</sub> – середньоверховинська підсвіта, ₽<sub>3</sub>gl – головецька світа нерозчленована, ₽<sub>3</sub>gl<sub>1</sub> – нижньоголовецька підсвіта, ₽<sub>3</sub>gl<sub>2</sub> – верхньоголовецька підсвіта /

Fig. 2. Geological section through the Borynska square along the line of wells 3-Бр – 2-Бр.
(compiled by V. Shlapinsky). 1 – wells; thrusts: 2 – Bitlyan sub-cover, 4 – scales; 5 – gas manifestations, 6 – oligocene:
P3vr1 – lower Verkhovyna subsoil with a horizon of striated limestones, P3vr2 – middle Verhovyn subsoil, P3gl – undissected Holovetsian subsoil, P3gl1 – lower Holovetsian subsoil, P3gl2 – upper Holovetsian subsoil

За результатами сейсмічних досліджень у Кросненському покриві була виділена параавтохтонна структура – Боринська глибинна складка (рис. 2). Для уточнення її будови і визначення інших важливих показників була пробурена параметрична свердловина 1–Бориня. При досягненні глибини 4878 м, в головецьких відкладах олігоцену був розкритий продуктивний горизонт з аномально високим пластовим тиском. Внаслідок аварійного фонтанування, продовжувати буріння було неможливо. У листопаді 1976 р. поблизу (100м) свердловини 1-Бориня була забурена свердловина 2-Бориня (проектна глибина 5200 м, проектний горизонт палеоцен), яка в інтервалі 3135–4995 м розкрила олігоцен Боринської глибинної складки, а нижче (4995–5230 м) і піднасувний елемент. Промислово-геофізичними методами було виділено 10 об'єктів в олігоценових відкладах Боринської складки і піднасуву. При випробуванні першого об'єкту, був отриманий короткотривалий приплив горючого газу дебітом 400 тис. м<sup>3</sup>/добу. В інших 9 об'єктах припливи газу коливались від 700 м<sup>3</sup>/добу до 7 тис. м<sup>3</sup>/добу. При подальшому випробуванні, дебіти зменшились до нуля. Колекторські властивості нижньоверховинських і головецьких пісковиків у цих об'єктах відзначаються низькими ємнісними характеристиками (коефіцієнт відкритої пористості найкращих, згідно ГДС 7–10%). Внаслідок значних репресій на пласти (за наявності зон атмосферно-високих тисків існувала небезпека аварійного викиду і фонтанування, через це доводилось обважнювати глинистий розчин баритом і гематитом) колекторські властивості в наслідок закольматованості, ще погіршились.

Причини зменшення до нуля припливів газу з незакольматованих ділянок пластів полягають, на думку багатьох геологів, в надмірних депресіях на пласти. Вони можуть викликати змикання тріщин і ізолювати газонасичені пласти від свердловини.

Між тим, з колекторів з погіршеними фізичними властивостями цілком можливо отримати стабільні промислові припливи газу. Такі малопроникні ущільнені колектори містять, переважно, малорухомий розсіяний газ, рух якого в пластових умовах в значній мірі підпорядкований не закону Дарсі, а силам міжмолекулярної взаємодії з їхньою матрицею. Це особливо проявляється у випадку звужених капілярів. При розкритті таких некондиційних колекторів свердловинами відбувається або повільний приплив розсіяного газу з дебітами, що не перевищують 0,5-2,0 тис. м<sup>3</sup>/добу тривалістю до 10 років, або інтенсивний приплив у декілька сотень тисяч кубічних метрів за добу (від декількох годин до 2-3 місяців), як це мало місце у свердловинах 1- і 2-Бориня. Ресурси газу у таких колекторах можуть бути величезними. Щоправда, видобуток газу в таких умовах потребує додаткових витрат, пов'язаних з необхідністю буріння великої кількості свердловин і впливу на привибійну зону у зв'язку з низькою матричною проникністю 10<sup>-18</sup>-10<sup>-22</sup> м<sup>2</sup>. Дебіти свердловин звичайно низькі. Другою причиною низьких дебітів є помилковий вибір об'єктів випробування в свердловинах у зв'язку з погрішностями в інтерпретації ГДС, які зростають при зниженні пористості колекторів, а також неефективного розкриття свердловинами і випробування продуктивних інтервалів.

У теригенних породах тріщинна ємність обумовлена тріщинами міжгранулярної пустотності добре проникних пісковиків з кращими колекторськими властивостями. Останні працюють як крупні тріщини-канали. При депресії 3-5 МПа тріщини і колектори з кращими властивостями працюють узгоджено і відбувається приплив з пор низько-проникної матриці; зі збільшенням перепаду тисків підток припиняється і колектор працює як однорідно-тріщинний . Вірогідно, коли приплив з тріщин колекторів з кращими властивостями припиняється внаслідок обмеженого об'єму, де вони розповсюдженні, дебіт суттєво зменшується або припиняється. Отже, для отримання стабільного припливу, слід не перевищувати депресії в 5 МПа.

Гринявська структура (рис. 3). У 1986 р. геологами УкрНДГРІ Р. Т. Трушкевичем та Я. В. Совчиком було виконано проект, на буріння параметричної свердловини 1-Гринява, проектною глибиною 5500 м, проектний горизонт верхня крейда (стрийська світа) в 6,5 км від краю Чорногорського покриву. Доцільність її буріння вони обгрунтували низкою сприятливих факторів, а саме похилим характером Чорногорської зони, насунутої на Сілезький (Кросненський) покрив під кутом 30° біля денної поверхні), і відносно невеликою глибиною залягання палеоценових і еоценових відкладів пара автохтону; наявністю в дофлішовій основі регіональних розломів; існуванням під відносно тонким алохтоном двох ліній параавтохтонних складок загальною шириною 6-8 км; наявністю задовільних колекторів у палеоценсередньоеоценових пісковиках даних складок та надійних покрівель (глинисті пачки даних складок і Чорногорський покрив як додатковий екран); численними нафтогазопроявами у відкладах Скибового та Сілезького (Кросненського) покривів, межуючих з Чорногорською одиницею, в тому числі в свердловинах 32 і 33 пл. Жаб'є.

Ці висновки підсилювалися також матеріалами сейсморозвідки. На жаль, сейсмічний профіль був відпрацьований по долині р. Пробійни, що в 5 км на північний-захід від Білого Черемошу (Гринявський перетин), а тому автори проекту не змогли використати ці матеріали повною мірою.

Похила симетрична Побукська антикліналь Орівської скиби віддавна привертала увагу нафтовиків (рис. 4). Ще у 1923-26 рр. В її склепінні польськими підприємцями була пробурена свердловина Валей. З глибини 945 м отримали приплив нафти дебітом 5,5 бареля за 50 годин, а з інтервалу 1186-1224 м приплив газу (близько 50 тис/м<sup>3</sup>/добу). У 1955-56 рр. на площі Побук проводили структурно-пошукове буріння (дані за фондовими матеріалами Бикбулатов, Геологический отчет о результатах структурно-поискового и картировочного бурения на площади Труханов Дрогобычской области УССР в 1955-1965 г.г., трест "Львовнефтегазразведка", 1965). У дев'яти структурно-пошукових свердловинах під час буріння були виявлені ознаки нафти. У св. № 7 (212-



Рис. 3. Геологічний розріз через свердловину 1-Гринява (склали В. Кузовенко, В. Шлапінський). 1 – свердловина, насуви: 2 – Дуклянсько-Чорногорського покриву покриву (Скупівського субпокриву), 3 -Говерлянського субпокриву, 4 – Кросненського покриву, 5 – лусок; 6 – олігоцен: ₽<sub>3</sub>vr<sub>3</sub> – верхньоверховинська підсвіта, ₽<sub>3</sub>vr<sub>2</sub> – середньоверховинська підсвіта, Р<sub>3</sub>vr<sub>1</sub> – нижньоверховинська підсвіта, Р<sub>3</sub>gl – головецька світа, ₽<sub>1-2</sub> – палеоцен-еоценові відклади, K<sub>2</sub>-P<sub>1</sub>str – Стрийська світа, K<sub>2</sub>-P<sub>1</sub>čr – Чорногорська світа, K<sub>2</sub>-P<sub>1</sub>sk – Скупівська світа, K<sub>1</sub>-2jl – Яловецька світа, K<sub>1</sub>Šp – Шипотська світа / Fig. 3. Geological section through the 1-Hrynyava well (compiled by V. Kuzovenko, V. Shlapinskyi). 1 – well, thrusts: 2 – Dukla-Chornogorsky cover (Skupiv sub-cover), 3 - Hoverlyan sub-cover, 4 – Krosne cover, 5 –

scale; 6 – oligocene: P3vr3 – upper Verhovina subsoil, P3vr2 – middle Verhovina subsoil, P3vr1 – lower Verhovina subsoil, P3gl – Holovetsky subsoil, P1-2 – Paleocene-Eocene sediments, K2-P1čr – Stryi subsoil, K2-P1čr – Chormogorsk subsoil, K2-P1sk – Skupivsk subsoil, K1-2jl – Yalovetsk subsoil, K1Šp – Shipotsk subsoil

214 м), № 8 (217-219 м), № 9 (226-280 м), №10 (167,3-169,9 м) зустрінуті прошарки пісковиків, насичених нафтою. В свердловинах № 5, 11, 12, 17, 18 був піднятий керн з запахом нафти. У свердловині № 18 газопрояви у вигляді бульбашок на глинистому розчині спостерігались на глибині 257м. Ознаки нафтоносності переважно помічені у відкладах олігоцену, зрідка – палеоцену, еоцену, і стрийської світи верхньої крейди-палеоцену. Буріння параметричної свердловини 1-Сколе розпочалось в березні 1962 р. і тривало три роки (березень 1965 р.). В процесі буріння свердловини спостерігались сильні газопрояви. У зв'язку з цим на Побукській антикліналі було запроектовано буріння ще чотирьох глибоких пошуково-

розвідувальних свердловин глибинами 3000-4500 м. Перша з них (1-Побук), забурена у вересні 1964, закінчена бурінням в червні 1665 р., пробурена у безпосередній близкості від свердловини 1-Сколе, з метою випробування розкритих у ній газоносних пластів (дані за фондовими матеріалами Костюк и др., Окончательный отчет о результатах параметрического и разведочного бурения на площади Побук в Скибовой зоне Карпат, Стрыйская КРБ треста "Львовнефтегазразведка", 1969). У свердловині 1-Сколе в інтервалі 2560-2660 м газокаротажною станцією були зафіксовані підвищені вмісти вуглеводневих газів в глинистому розчині. За даними електрокаротажа виділені 6 газоносних пластів в інтер-



Рис. 4. Геологічний перетин по лінії свердловин 1-Труханів–1-Побук (склав В. Кузовенко) / Fig. 4. Geological section along the line of wells 1-Trukhaniv–1-Pobuk (compiled by V. Kuzovenko)

валі 2520-2670 м в стрийській світі верхньої крейди, котрі були випробовані в свердловині 1-Побук і дали слабкі припливи газу і води. В інтервалі 4000-3887 м (1-Сколе) отримали приплив води з розчиненим газом

Параметрична свердловина 1-Труханів була забурена 26 травня 198, а закінчена бурінням 5 січня 1990 р. В процесі буріння нафтогазопрояви не спостерігались. Було зроблено висновок про неперспекривність відкладів, які складають Побукську складку, зокрема, відкладів стрийської світи (дані за фондовими матеріалами Кузовенко, Геологические результаты бурения параметрической скважины 1-Трухановская в Скибовой зоне Украинских Карпат, проведенных в Львовской области УССР В 1987-1990 г.г., 1990), навіть тих що не виходять на денну поверхню. Причина – відсутність якісних колекторів, які могли забезпечити промислові припливи нафти і газу.

Родовище нафти Грабовніца відкрите в 1898 р. Від початку існування родовища загальний видобуток нафти становив 940540 тон (рис. 5). Залишкові запаси оцінюються в 100 тис. т (Kamkowski, 1993).



Рис. 5. Родовище нафти Грабовніца (за Й. Дудка, 1973) (Kamkowski, 1993).

Відклади нижньої крейди3: пачки:1- Е, 2 – D, 3 – С, 4 – В, 5 – А; 6 – відклади нижньої крейди 2, 7 – відклади нижньої крейди 1, 8 – відклади нижньої крейди, годульські верстви, 9 – істебнянські пісковики, 10 – істебнянські аргіліти, 11 –строкаті аргіліти, 12 – ценжковицькі пісковики, 13 – нижні кремені, 14 – менілітові аргіліти, 15 – нижньокросненські верстви, 16 – поклади нафти / Fig. 5. Grabovnica oil field (by J. Dudka, 1973) (Kamkowski, 1993).

Lower Cretaceous deposits: packs: 1- E, 2 – D, 3 – C, 4 – B, 5 – A; 6 – Lower Cretaceous deposits 2, 7 – Lower Cretaceous deposits 1, 8 – Lower Cretaceous deposits, Godul layers, 9 – Istebnyan sandstones, 10 – Istebnyan argillites, 11 – variegated argillites, 12 – Tsenzhkovitsa sandstones, 13 – lower flints, 14 – menilitic argillites, 15 – Lower Krosno layers, 16 – oil deposits

Родовище Грабовніца знаходиться в антиклінальній структурі. Антикліналь є поділена на кілька блоків. Продуктивними є пісковики нижньої крейди. Підтверджено залягання нафти на границі третього горизонту нижньої крейди в елементі заглибленому під насувом головної складки. Головним нафтоносним об'єктом є пісковики п'ятого горизонту нижньої крейди. Пористість пісковиків нижньої крейди становить в середньому 6-12%. Максимальна пористість деяких пластів пісковиків не перевищує 23%. Проникність пісковиків нижньої крейди є різною, від непроникних до тих що мають проникність більше 200 м/Д, в середньому кільканадцять м/Д. Енергетичною системою родовища є газ розчинений в нафті і тиск навколишньої води. Але вода є малоактивною. Початково нафту видобували

самовиливом з дебітом 20-40 т/добу. Звичайно всі відкриті родовища експлуатуються насосним методом (Kamkowski, 1993).

Нафта відноситься до легких, з середнім вмістом парафіну. Її густина 0,77-0,83 г/см<sup>3</sup>. Природній газ з родовища Грабовніца є жирним газом з вмістом (в %): CH<sub>4</sub> – 89%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 1,2%, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>–1,72%, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – 0,79%, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> – 0,94%, CO<sub>2</sub> – 0,7%, N<sub>2</sub> – 4,5%. Оточуючі води належать до середньомінералізованих. Це розсоли хлоридногідро-карбонатно-натрієвого типу.

Страхоціна – родовище природнього газу, в якому продуктивними горизонтами є чарножецькі пісковики, які залягають на глибинах приблизно 750 м (рис. 6). Складка Страхоціна знаходиться на південний схід від Сянок, на продовженні дуже вузької складки Угерец, центральна



Рис. 6. Родовище природнього газу Страхоціна (за К. Читли, 1960) (Kamkowski, 1993). 1 – істебнянські пісковики, 2 – істебнянські аргіліти, 3 – ІІ строкаті аргіліти, 4 – ІІ аргіліти зелено-сірі з ієрогліфовими пісковиками, 5 – І строкаті аргіліти, 6 – І лінзи зелено-сірі, 7 – нижньокременевий горизонт, 8 – менілітові сланці, 9 –кросненські верстви, 10 – поклади природного газу, І, ІІ, ІІІ – газоносні горизонти в істебнянських пісковиках /

Fig. 6. Strahotsyn natural gas field (by K. Chitly, 1960) (Kamkowski, 1993).

 1 – Istebnyan sandstones, 2 – Istebnyan argillites, 3 – II variegated argillites, 4 – II green-gray argillites with hieroglyphic sandstones, 5 – I variegated argillites, 6 – I green-gray lenses, 7 – lower siliceous horizon, 8 – menilitic shales, 9 – Krosnen layers, 10 – natural gas deposits, I, II, III – gas-bearing horizons in Istebnyan sandstones частина якого складається з нижньокросненських відкладів. Крила складки нахилені під кутом 40-70°, сама вона дещо нахилена у північносхідному напрямку. Поблизу Сянок складка розширюється, досягаючи в Сянках ширини 500 м, при цьому крила складки складаються вже з менілітових сланців з нижньокременевим горизонтом. Центральна частина складки містить утворення еоцену (сланці зелено-сірі з ієрогліфовими пісковиками). На цьому відтинку складка є нахилена до південного заходу. В околицях Пакочовки складка опіщанюється, а поблизу свердловини Страхоціна-14 розділяється на дві менші складки зі строкатими верствами еоцену в ядрах складки. Південна складка довжиною 2 км відокремлюється від північної синкліналлю, що заповнена менілітовими верствами. Підменілітовий еоцен, як показало буріння, сильно зім'ятий, внаслідок залягання між жорсткими пластами кросненських і чарножецьких пісковиків товщинами до 300 м.

В околицях Страхоціни першу пошукову свердловину заложив канадець Мак Гарвей близько 1895 р. До 1901 р. пробурено 6 свердловин глибиною 200-400 м. В 1901 р. пробурено одну свердловину до глибини 730 м, в якій в утвореннях еоцену отримано сильні прояви горючого газу, нафти та мінералізованих вод.

Видобування природнього газу в чарножецьких пісковиках в Страхоціні, розпочато з ініціативи В. Рогалі і Б. Буяльского свердловиною Страхоціна-1, яка в 1938 р. з глибини 788 м дала приплив газу дебітом близько 100 м<sup>3</sup>/хв. (144 тис. м<sup>3</sup>/д). Початковий тиск становив біля 100 атм (Kamkowski, 1993).

В 1952 р. пошуковими свердловинами Страхоціна-20 і Страхоціна-21 підтверджено існування нижчих газоносних горизонтів у чарножецьких пісковиках. Ці горизонти освоєні до 1956 р. Середній потенційний видобуток з окремих свердловин становив 100–500 м<sup>3</sup>/хв.(144-720 тис м<sup>3</sup>/д.). В околицях Страхоціни пробурено 39 свердловин на площі довжиною 2,8 км і шириною 0,6-0,8 км. Родовище було окунтурене і розбурене. Загальні запаси природнього газу родовища Страхоціна за С. Деповскего і К. Читли становлять 4410 млн м<sup>3</sup>.

Родовище природнього газу Страхоціна локалізоване у двосклепінній структурі антиклінального типу. На родовищі присутні два продуктивних горизонти природнього газу в чарножецьких пісковиках. Іноді приймають, що це один горизонт . Родовище має характеристики пластово-масивного покладу (рис. 6).

До 1990 р. з родовища Страхоціна видобуто 4,372 млрд м<sup>3</sup> газу. На даний час родовище не експлуатується, воно призначено для використання як підземне сховище газу.

Для перелічених вище родовищ ми провели аналіз складу газової компоненти геохімічними методами. Для такого аналізу в умовах осадової товщах, наслідком якої є утворення низькомолекулярних вуглеводнів (насамперед природного газу та газоконденсату), різними дослідниками пропонувалась маса критеріїв. Ці критерії мають здебільшого інтегральний характер, з огляду на складну будову та неоднорідність керогену та складність процесів термічної деструкції з урахуванням чинника тиску. Найбільш вагомі та загальновизнані критерії зводяться в діаграму GASTAR (рис. 7) (Prinzhofer et al., 2000).

Діаграми GASTAR створена внаслідок аналізу низки геохімічних критеріїв (коефіцієнтів), з яких 11 було відібрано для візуальної інтерпретації трьох характеристик еволюції керогену – зрілості (тобто глибини зміни в процесі еволюції), ефективності акумуляції та диференціації внаслідок міграції, яка призводить до зміни початкового складу газів.

Систематичних вимірювань співвідношень



Рис. 7. Діаграма GASTAR / Fig. 7. GASTAR chart

ізотопів вуглецю в індивідуальних вуглеводнів газів родовищ розглянутого регіону ніколи не здійснювалось. Тому в цій публікації ми обмежились лише даними про хімічний склад газів, які систематизовано в достатній кількості для проведення розрахунків. Нами вираховувались такі параметри: відношення ізомерів бутану і- $C_4/n-C_4$ , відношення вмісту метану до етану ( $C_1/C_2$ ) та етану до пропану ( $C_2/C_3$ ), відношення етану до ізобутану ( $C_2/i-C_4$ ), а також сухість газу (відношення метану до суми решти вуглеводневих сполук).

Для обрахунку коефіцієнтів нами було використано дані щодо складу вуглеводневих та постійних газів 8 родовищ, які знаходяться на території Польщі та України в межах розглянутого регіону. Загалом у розрахунок увійшло 13 вимірювання складу газових сумішей. Діапазон глибин для розглянутих проб знаходиться в межах 875-5077 м, що дозволило нам робити висновки про зміни геохімічних коефіцієнтів з глибиною.

Відбирання даних проводилось згідно (Хоха, 2014). Всі дані були приведені до 100 %, виключень не робилось з огляду на невелику виборку. Всі наявні дані відповідали правилу Ніконова (Никонов, 1961), згідно якого із збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга зменшується частка компоненту у газі природного походження.

Базисом для визначення кількості метану, згенерованого керогеном (відповідно і для оцінки рівня виснаження керогену) є відомості про співвідношення ізомерів бутану, із урахуванням вмісту метану. Використання співвідношення і-С<sub>4</sub>/n-С<sub>4</sub> газів природного походження як показника теплової зрілості пропонувалося багатьма дослідженнями (Тиссо, Вельте, 1981; Vandenbroucke et al., 2007). Експериментами доведено, що існує тенденція одночасного зростання  $R_0$ (відбивної здатності вітрініту) та співвідношення i-C<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub> із глибиною. Крім того, зауважено, що ці два показники мають сильну позитивну кореляцію. Отже, для газу, який зосереджено в нафтогазоносному регіоні, в якому його склад є виключною функцією термічної зрілості, слід очікувати, що співвідношення і-С<sub>4</sub>/n-С<sub>4</sub> буде позитивно корелюватись із сухістю природного газу (Wood, Sanie, 2016).

Нами проведена оцінка зміни значення коефіцієнту i-C<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub> для родовищ розглянутого регіону, її результати показано на рис. 8.



Рис. 8. Залежність коефіцієнту i-C<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub> від нормалізованого метану / Fig. 8. Dependence of the i-C4/n-C4 ratio on normalized methane

З рис. 8 випливає, що гази практично всіх розглянутих родовищ, для яких наявні відомості щодо вмісту ізомерів бутану, досягли термічної зрілості. Винятком є Гринявське родовище, проба зі св. 1. Зменшення значення відношення і- $C_4/n-C_4$  при значній термічній зрілості, яке зафіксоване для цього родовища, ймовірно демонструє вікно пізнього газоутворення. В цьому випадку склад газу вже мало залежить від типу керогену; ним керує кількість органічної речовини, яка залишилась після проходження нафтового вікна (Gai et al., 2018).

Існує також припущення, що матеріал покла-

ду міг бути збагачений метаном внаслідок його підтікання по зонам розущільнення, які межують з продуктивним пластом.

Оцінку трендів перетворення системи кероген/газ ми здійснили графічним способом (див. рис. 9, 10).

Залежність відношення етан/пропан до етан/ізобутан нечасто використовується в геохімічному аналізі. Однак, ця залежиність дає змогу оцінити напрямок еволюції органічного матеріалу: або дозрівання («Перетворення керогену») або біодеградація (Prinzhofer et al., 2000). Встановлення тренду проводиться графічним спосо-



Рис. 9. Тренди перетворення системи газ/кероген / Fig. 9. Trends in gas/kerogen system transformation

бом за діаграмою у безрозмірних одиницях, де на осі ординат відкладено відношення етану до пропану ( $C_2/C_3$ ), а на абсцисі — етану до ізобутану ( $C_2/i-C_4$ ), як показано для розглянутих родовищ на рис. 9.

Експериментально встановлено, що кількість ізобутану, який утворюється в процесі перетворення керогену зростає швидше, ніж пропану за ідентичних умов, що підтверджується. Натомість, в процесі біодеградації пропан та нбутан швидше деградують до низькомолекулярних гомологів, порівняно з ізобутаном. Аналіз рис. З показує, що органічний матеріал родовищ розглянутого регіону розвивався в напрямку перетворень керогену.

Для оцінки джерел утворення вуглеводневих газів нами додатково здійснена графічна оцінка співвідношення двох геохімічних показників — відношення метану до етану ( $C_1/C_2$ ) та етану до пропану ( $C_2/C_3$ ). Для корекції масштабу ці показники виведені у формі десяткових логарифмів.

Діаграма 10 побудована за результатами екс-



Рис. 10. Джерела утворення органічних газів за співвідношенням метану, етану та пропану / Fig. 10. Sources of organic gases formation according to the ratio of methane, ethane and propane

периментів з піролізу викопного органічного матеріалу, у тому числі різних типів керогену та різних видів нафти. За даними (Beharet al., 1992; Jian et al., 2017) співвідношення метану, етану та пропану в газоподібних продуктах цього крекінгу утворюють області значень, які вказують на первинний матеріал.

З рисунку 10 ми робимо висновок, що більша частина газів досліджуваних родовищ утворилась внаслідок деструкції керогену. Однак, є два винятки – це Гринявське та Хащів-Лопушанське родовище. За даними діаграми 10 випливає що принаймні частина газів цих родовищ утворена внаслідок крекінгу нафти.

Визначення кількості метану  $V_{CH4}$  (л або дм<sup>3</sup>), згенерованого 1 кг керогену (розрахунок проведено для керогену II типу) при виміряному співвідношення ізомерів бутану, проводилось за формулою:

$$V_{CH4} = V_m (Ae^{0.5/B} + C) {n_{CH4} / \sum n_i};$$

де  $V_m$  — молярний об'єм ідеального газу (22,4 дм<sup>3</sup>/моль), A і C — безрозмірні коефіцієнти, які дорівнюють 0,1594 та 0,0494 відповідно, B — безрозмірне відношення об'ємних часток ізобутану до н-бутану,  $n_{CH4}$  — об'ємна частка метану в газі та  $\sum n_i$  — сума мольних часток всіх компонентів газової суміші, для яких проводилось вимірюван-

ня. Вищенаведена формула дає надійні результати лише в діапазоні відношення ізомерів бутану B від 0,3 до 3,5. Для розширення діапазону необхідно провести серію експериментів з піролізу керогену та оцінкою складу газової фракції продуктів.

Відповідно, обернена величина показує кількість керогену (в кг), з якого утворився газ, в якому знаходиться 1 дм<sup>3</sup> метану при даному співвідношенні ізомерів бутану. З формули випливає важливість співвідношення ізомерів бутану для обчислення глибини трансформації керогену. Для розглянутих родовищ залежність коефіцієнту відношення вмісту ізобутану до нормального бутану від глибини залягання показана на рис. 11.



Рис. 11. Залежність коефіцієнту і-C<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub> від глибини / Fig.11. Dependence of the i-C<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub> coefficient on depth

З рисунку 11 випливає, що значення коефіцієнту i-C<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub> незначно коливаються для покладів розглянутого регіону і знаходиться в межах 0,68-0,91. Для порівняння можна сказати, що для всіх родовищ Західного нафтогазоносного регіону цей коефіцієнт знаходиться в межах 0,14–4,00 з найбільшою вибіркою в межах 0,25–2,50.

Значення, які одержані розрахунком за формулою є показником зрілості керогену, під яким ми маємо на увазі глибину перетворень із зменшенням молекулярної маси, зростанням ароматизації та збільшенням вмісту вуглецю у твердій фазі із одночасним утворенням низькомолекулярних вуглеводнів алканового ряду.

Очевидно, що із зростанням кількості метану, який згенеровано керогеном в процесі катагенезу, зменшується кількість водню в його адитивних складових, з огляду на співвідношення С/Н в газах алканового ряду та керогенах. Цей процес ми називаємо катагенетичною дегідрогенізацією керогену (Хоха та ін., 2020). Після проходження «нафтового вікна» та вікна пізнього газоутворення (Тиссо, Вельте, 1981) кероген втрачає більшу частину водню, доступного для утворення вуглеводневих газів, насичується поліконденсованими ароматичними структурами, та втрачає здатність до генерування низькомолекулярних речовин.

На рис. 12 наведена діаграма залежності об'єму згенерованого метану, розрахована за формулою, від глибини залягання покладу.

За результатами порівняння даних з рис. 12 із середніми розрахованими об'ємами газів для керогену Західного нафтогазоносного району (Хоха та ін., 2020), ми зробили висновок, що кероген родовищ регіону не є повністю виснажени-



Рис. 12. Залежність об'єму  $V_{CH4}$ , генерованого керогеном II типу, від глибини / Fig. 12. Dependence of the volume of  $V_{CH4}$  generated by type II kerogen on depth

ми і зберігає потенціал для наповнення екранованих резервуарів вуглеводневим матеріалом. Згідно обчислень, проведених в роботі (Хоха та ін., 2020) виснаженість керогену відповідає середньому значенню метаногенерації 8,1 дм<sup>3</sup> з 1 кг керогену.

При оцінці енергетичних характеристик газів природного походження важливе значення має сухість газу, яку в цій роботі ми визначали як відношення частки метану до суми інших вуглеводнів. В літературі пропонуються інші варіанти обчислення сухості, наприклад відношення частки метану до суми всіх вуглеводнів з метаном включно.

Сухість газів суттєво коливається, проте спостерігається закономірність, що із зменшенням глибини залягання покладу збільшується діапазон цього коливання та, загалом, збільшується коефіцієнт сухості.

Розрахунок індексу Воббе проведено за ГОСТ 22667-82 розрахунковим методом. Вищі та нижчі показники обчислені для температури 0°С. Графічно результати цих розрахунків показані на рис. 14.



Рис. 13. Сухість газів / Fig. 13. Dryness of gases



Рис. 14. Число Воббе (нижче та вище) / Fig. 14. Wobbe's number (lower and higher)

За відомостями, які наведено на рис. 14 можна зробити висновок, що із збільшення глибини залягання покладу число Воббе дещо збільшується.

Для родовищ, які розглянуті в цій роботі, двома різними методами нами вирахувані рівноважні глибини утворення. Під рівноважною глибиною ми маємо на увазі глибину, яка відповідає парі значень тиск-температура і на якій система вуглеводнів зі складом, що відповідає складу природного газу у покладі, має мінімальну енергію Гіббса та максимальну ентропію, тобто знаходиться у рівноважному стані.

Згідно першої методи, яка докладно описана в монографії (Хоха, 2014), ми проводимо обчислення, спираючись на припущення про глибинне (мантійне) походження вуглеводневої частини газу чи газоконденсату. Цей розрахунок проведено методом констант незалежних хімічних реакцій, а глибина визначена для двох крайових термобаричних умов синтезу вуглеводнів з первинного неорганічного матеріалу – для сильнопрогрітої та слабопрогрітої зони (Чекалюк, 1971). Результати цих обчислень приведено у таблиці 2:

Таблиця 2 / Table 2

Глибини формування рівноважного складу газу,
вирахувані методом констант незалежних хімічних реакцій /
Depths of formation of the equilibrium gas composition,
calculated by the method of independent chemical reactions constants

Devenue	Голиронт	Діапазон	Рівноважна глибина				
Родовище	горизонт	глибин, м	Сильнопрогріта зона	Слабкопрогріта зона			
Боринське, св. 1		4872	143	154			
Боринське, св. 2		4995-5160*	136	143			
		4755-4886	119	128			
		4614-4680*	134	142			
		4150-4348	122	133			
		4000-4135	150	160			
		3445-3485	133	144			
Гринявське	св.1	4481-4602	86	111			
Хащів–Лопушанська		1007-1051	63	98			
Побук-1	P3	2435-2465	134	143			
Санок		820-930	91	125			
Страхоцін		780-1010	116	70			
Грабовніца		1000	78	49			

В таблиці 2 виділенням позначені глибини, точність розрахунку яких була недостатньою з огляду на специфіку складу. Це явище можна пояснити диференціацією вуглеводнів під час міграції флюїду від зони утворення до пастки, в який вони накопичувалися. Також не варто виключати фактор вторинної міграції флюїду з іншого джерела утворення в ту саму пастку.

За даними, наведеними у таблиці 2 можна зробити очевидний висновок — родовища, що знаходяться в межах Кросненської зони характеризуються більшими рівноважними глибинами утворення, порівняно із родовищами зон, які примикають до Кросненської.

Друга методика, яка базується на термодинамічному моделюванні за формалізмом Джейнса (Tribus, 1961; Khokha et al., 2020), нами також визначені рівноважні температури та глибини утворення розглянутих газових сумішей. Розрахунки являють собою визначення оптимального несуперечливого розподілу 5-ти елементів (С, Н, О, N, S) серед 44-х адитивних складових конденсованої фази (керогену ІІ типу) та інших індивідуальних речовин, які входять у систему. Рішення шукають максимізацією ентропії, вибираючи з набору квазірівноважних проміжних рішень таке, що характеризується мінімальною енергією Гіббса. Вихідними даними для розрахунку є елементний склад незрілого керогену ІІ типу, температура та тиск, які відповідають глибині встановлення рівноваги (залежно від зони прогрітості) та енергії Гіббса утворення для газових складових системи.

Результати цього розрахунку наведено в таблиці 3.

Однорідність даних в таблиці 3 вказує на те, що формування газів родовищ Кросненської зони відбувалось в однакових або близьких умовах

Таблиця 3 / Table 3

Родовище	Середня глибина,	Рівноваж теплово	кна темпера го потоку у	атура для у мВт/м <sup>2</sup>	Рівноважна глибина для теплового потоку у мВт/м <sup>2</sup>			
	М	40	75	100	40	75	100	
Боринське, св. 1	4872	351	346	355	29.8	13.9	10.4	
Боринське, св. 2	5078	224	230	238	18.5	9.0	6.8	
Боринське, св. 2	4647	237	242	249	19.6	9.5	7.1	
Гринявське	4542	265	268	276	22.1	10.6	7.9	

Результати обчислень глибин утворення рівноважних газових сумішей максимізацією ентропії / Results of calculations of the formation depths of equilibrium gas mixtures by entropy maximization

з подібного первинного матеріалу.

**Висновки.** У геологічній будові Кросненського покриву в плані нафтогазоносності є осадові породи крейдового, палеогенового і неогенового віку.

Проаналізовані дані щодо геологічної будови та складу вуглеводневих і постійних газів 7 (з них 3 у межах Кросненського покриву та 4 на суміжних ділянках) родовищ, які знаходяться на території Польщі та України, дали можливість провести порівняльний аналіз та зробити висновки, що тектонічні критерії безпосередньо впливають на термобаричні умови, керують еволюційними процесами деструкції органічної речовини та виділити наступні геохімічні особливості:

- за графічним аналізом, який враховує різні комбінації ізомерів бутану (4 зразки) встановлено, що гази розглянутих родовищ, досягли термічної зрілості. Деяке відхилення демонструє Гринявське родовище (св. 1), ми трактуємо це як демонстрацію вікна пізнього газоутворення, коли складом газу керує лише кількість органічної речовини, яка залишилась після проходження нафтового вікна;
- геохімічний аналіз показав, що джерелом газів розглянутих родовищ є кероген. Нами не зафіксовано складу газу, який вказує на процеси біодеградації органічного матеріалу. Незначне відхилення від цієї закономірності зафіксовано для Гринявського та Хащів-Лопушанського родовищ. Можна стверджувати, що частина газів цих родовищ утворена внаслідок крекінгу нафти;
- значення коефіцієнту і-С4/п-С4 незначно коливаються для покладів розглянутого регіону (4 проби) і знаходиться в межах 0,68-0,91 (для родовищ Західного нафтогазоносного регіону цей коефіцієнт знаходиться в межах 0,14–4,00 з найбільшою вибіркою в межах 0,25–2,50). Це свідчить, що еволюція органічної речовини для розглянутих родовищ відбувалась у близьких умовах як за термобаричними умовами, так і за складом материнської речовини. Опосередковано це підтверджується результатами обчислень глибин утворення рівноважних газових сумішей максимізацією ентропії;
- геохімічний аналіз виснаженості керогену за коефіцієнтом генерування метану засвідчив,

що кероген родовищ регіону не є повністю виснаженими і зберігає потенціал для подальшої еволюції з утворенням вуглеводневих газів.

Встановлено, що калорійність газу, виражена через число Воббе дещо збільшується із глибиною водночас із незначним зменшенням коефіцієнту сухості.

Обчислення рівноважної глибини утворення газових сумішей за абіогенною концепцією (метод констант незалежних хімічних реакцій) показав, що більша частина вуглеводневого матеріалу могла бути синтезована в межах глибин 130-150 км, що відповідає астеносфері Землі. Виключеннями є гази родовищ Грабовница, Хащів-Лопушанське та, меншою мірою Гринявське, Страхоціна і Санок. Рівноважні глибини, що обчислені для їх складу газів, є на третину меншими від середніх. За виключенням Гринявського родовища інші з вищенаведеного списку залягають на помірних глибинах (820-1050 м). Тривале перебування на помірних глибинах зменшило консолідуючу складову тиску, що, ймовірно, і стало причиною надбавки легких членів гомологічного ряду алканів, що й спричинило це відхилення від середнього. Інтерпретація обчислених глибин для Гринявського родовища потребує залучення додаткової інформації, однак, попередньо можна стверджувати, що частина газів цього родовища утворені внаслідок крекінгу нафти (див. рис. 10), що могло спричинити такий ефект.

## Список використаної літератури

- 1. Колодій В.В. Карпатська нафтогазоносна провінція / В.В. Колодій, Г.Ю. Бойко, Л.Т. Бойчевська, М.Д. Братусь та ін. – Львів-Київ, 2004. – 390с.
- 2. Доленко Г.Н. Геология и геохимия нефти и газа / Г.Н. Доленко Київ: Наук. думка, 1990. 254 с.
- 3. Павлюк М. Геодинамічні умови формування нафтогазоносних провінцій України / М. Павлюк, М. Галабуда, Б. Різун, О. Савчак, А. Медведєв // Геологія і геохімія горючих копалин, 2008.–№3 (144). – С.16-25.
- 4. Савчак О.3. Геохімічні аспекти процесів нафтогазонагромадження нафтогазоносних регіонів України // Геологія і геохімія горючих копалин, 2017. – № 1-2 (170-171). – С.154-156.
- 5. Савчак О.3. Особливості розповсюдження вуглеводневих компонентів природного газу Західного нафтогазоносного регіону України // Геологія і геохімія горючих копалин, 2018. – № 1-2 (174-175). – С.109-110.
- 6. Савчак О.3. Геодинамічні та геохімічні аспекти нафтогазонагромадження Західного нафтогазоносного регіону України // Геологія і геохімія горючих копалин, 2018. № 3-4 (176-177). С.5-21.
- 7. Karnkowski P. Zloża gazu ziemnogo i ropy naftowei w Polsce. Karpaty i Zapadlisko Przedkarpackie / P. Karnkowski Krakow: Towarzystwo Geosynoptyków "Geos" AGH, 1993. 214 s.
- 8. Prinzhofer, A. Geochemical Characterization of Natural Gas: A Physical Multivariable Approach and its Applications in Maturity and Migration Estimates / A. Prinzhofer, M.R. Mello, T. Takaki // AAPG Bulletin, 2000. – 84(8). – P. 1152-1172.
- 9. Хоха, Ю.В. Термодинаміка глибинних вуглеводнів у прогнозуванні регіональної нафтогазоносності / Ю.В. Хоха – Київ: Наукова думка, 2014. – 74 с.
- 10. Никонов В.Н. Тяжелые углеводороды и их соотношение в газах нефтяных и газовых залежей // Геология нефти и газа, 1961. № 8. С. 15-21.
- 11. Wood J. M. Secondary migration and leakage of methane from a major tight-gas system / J. M. Wood, H. Sanei // Nature Communications, 2016. 7(1). p. 1-9. <u>https://doi.org/10.1038/ncomms13614</u>
- 12. Gai H. Late gas generation potential for different types of shale source rocks: Implications from pyrolysis experiments / H.Gai, H.Tian, X.Xiao // International Journal of Coal Geology, 2018. – 193. – p. 16-29. https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.04.009
- 13. Behar F. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking / F. Behar, S. Kressmann, J.L. Rudkiewicz, M. Vandenbroucke // Organic Geochemistry, 1992. 19(1-3). –p. 173-189. https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90035-V
- 14. Jian L.I. New indexes and charts for genesis identification of multiple natural gases / L.I. Jian, L.I. Zhisheng, G. Xiaobo, W. Dongliang, X. Zengye, L. Jin, H. Aisheng, // Petroleum Exploration and Development, 2017. 44(4). p. 535-543. <u>https://doi.org/10.1016/S1876-3804(17)30062-9</u>
- 15. Хоха Ю.В. Визначення кількості керогену, необхідного для формування родовищ вуглеводнів Західного нафтогазоносного регіону України / Ю.В. Хоха, О. В. Любчак, М.Б. Яковенко, Д.В. Брик // Геологія і геохімія горючих копалин, 2020. – №1(181). – С. 52-61. <u>https://doi.org/10.15407/ggcm2020.01.052</u>
- 16. Тиссо Б. Образование и распространение нефти / Б. Тиссо, Д. Вельте Москва: Мир, 1981. 346 с.
- 17. Vandenbroucke M. Kerogen origin, evolution and structure / M. Vandenbroucke, C. Largeau // Organic Geochemistry, 2007. – 38(5). – P. 719-833. <u>https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001</u>
- 18. Чекалюк Э.Б. Термодинамические основы теории минерального происхождения нефти / Э.Б. Чекалюк Киев: Наук. думка, 1971. – 288 с.
- 19. Tribus M. Thermodynamics and Thermostatics: An Introduction to Energy, Information and States of Matter, with Engineering Applications / M. Tribus Princeton: D. Van Nostrand Company Inc., 1961. 551 p.

#### ISSN 2410-7360 Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна,

20. Khokha Yu.V. Entropy maximization method in thermodynamic modelling of organic matter evolution at geodynamic regime changing / Yu.V. Khokha, M.B. Yakovenko, O.V. Lyubchak // Geodynamics, 2020. – 2(29). P. 79-88. https://doi.org/10.23939/jgd2020.02.079

**Внесок авторів:** всі автори зробили рівний внесок у цю роботу. **Конфлікт інтересів**: автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

# Tectonic and geochemical criteria of organic matter evolution of the Carpathians Krosnen zone in the context of oil and gas potential

### Yury Khoha<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geology & Geochemistry of Combustible Minerals of NASU, Lviv, Ukraine; <sup>1</sup> Institute of Geology & Geochemistry of Combustible Minerals of NASU, Lviv, Ukraine; Volodymyr Shlapinsky <sup>1</sup> PhD (Geology), Senior Researcher; Olesya Savchak <sup>1</sup> PhD (Geology), Leading Researcher

### ABSRACT

**Statement of the general problem**. The article provides an analysis of the geological and tectonic factors that influenced the formation of deposits of the Krosnenskaya zone of the Outer Carpathians. The authors considered several questions related to the stratigraphy and tectonics of this zone. In the geological structure of the Krosnenskaya cover, we distinguish two separate cover units - the Turkivskaya and Bitlyanskaya subcovers, based on their lithologic and facies characteristics. The problems of finding hydrocarbon deposits in this region are associated with an insufficient understanding of their structure. This problem was solved with the emergence of the concept of scaly-thrust structure of the Krosnenskaya zone. Productive horizons with unstable tides are revealed in the Oligocene sediments of Golovetsk. These horizons are not currently developed. We believe that it is possible to obtain stable industrial gas flows from such collectors.

**Research materials and methods**. The history of the study of the geological structure of 7 deposits located on the territory of Poland and Ukraine within the considered and adjacent regions is presented: Borynskyi (well 1, 2), Hryni-avskyi, Khaschiv-Lopushanskyi, Pobuk, Sanok, Strahotsina and Grabovnica. In total, 13 measurements of the composition of gas mixtures were included in the calculation. The depth range for the considered samples is within 875-5077 m, which allowed us to draw conclusions about changes in geochemical coefficients with depth.

**Presentation of the main research material**. The analysis of the history of the evolution of organic matter was carried out using the method of geochemical coefficients and thermodynamic modeling using the methods of independent chemical reaction constants and entropy maximization. According to the results of the analysis, it was established that tectonic criteria directly affect thermobaric conditions, control the evolutionary processes of destruction of organic matter. We discovered that the source of gases in the deposits of the Krosnenskaya zone is only kerogen. On the other hand, part of the deposits of the zones adjacent to Krosnenskaya show deviations from this regularity, and we assume that part of the gases in these deposits are formed because of oil cracking. The article shows that the values of the i- $C_4$ /n- $C_4$  coefficient vary slightly for the deposits of the considered region. Obviously, this indicates that the evolution of organic matter for the considered deposits took place in close conditions, both in terms of thermobaric conditions and in terms of the composition of the parent material. This conclusion is confirmed by the results of calculations of the formation depths of equilibrium gas mixtures both by entropy maximization and by the method of constants of independent chemical reactions.

**Conclusions**. Geochemical analysis of kerogen depletion by the methane generation rate proved that the kerogen deposits of the region are not completely depleted and retain the potential for further evolution with the formation of hydrocarbon gases. Based on the above considerations, we believe that the oil and gas potential of this region has not been studied enough and requires additional analysis, including the laying of new exploratory wells.

**Keywords**: Krosnenskaya zone, Outer Carpathians, tectonics, oil and gas capacity, thermodynamic modeling, geochemical coefficients.

### References

- 1. Kolodiy, V.V., Boyko, G.Yu., Boychevska, L.T. & Bratus M.D. (2004). Carpathian oil-and-gas-bearing province. Kyiv-Lviv, LLC "Ukrainian Publishing Center" [in Ukrainian]
- 2. Dolenko G.N. (1990). Geology and geochemistry of oil and gas. Kyiv, Naukova dumka.
- 3. Pavlyuk, M., Galabuda, M., Rizun, B., Savchak, O., Medvedev, A. (2008). Geodynamic conditions of the formation of oil and gas-bearing provinces of Ukraine. Geology and geochemistry of combustible fossils, 3(144), 16-25. [in Ukrainian]

- 4. Savchak, O. (2017). Geochemical aspects of oil and gas accumulation processes in oil and gas-bearing regions of Ukraine. Geology and geochemistry of combustible fossils, 1-2(170-171), 154-156. [in Ukrainian]
- 5. Savchak, O. (2018). Geodynamic and geochemical aspects of oil and gas accumulation in the Western oil and gas region of Ukraine. Geology and geochemistry of combustible fossils, 3-4 (176-177), 5-21. [in Ukrainian]
- 6. Savchak, O. (2018). Peculiarities of distribution of hydrocarbon components of natural gas in the Western oil and gas region of Ukraine. Geology and geochemistry of combustible fossils, 1-2 (174-175), 109-110. [in Ukrainian]
- 7. Kamkowski, P. (1993). Zloża gazu ziemnogo i ropy naftowei w Polsce. Karpaty i Zapadlisko Przedkarpackie. Krakow, Towarzystwo Geosynoptyków "Geos" AGH. [in Polish]
- 8. Prinzhofer, A., Mello, M. R., & Takaki, T. (2000). Geochemical Characterization of Natural Gas: A Physical Multivariable Approach and its Applications in Maturity and Migration Estimates. AAPG Bulletin, 84(8), 1152-1172.
- 9. Khokha, Yu.V. (2014). Thermodynamics of deep hydrocarbons in forecasting regional oil and gas potential. Kyiv, Naukova dumka. [in Ukrainian]
- 10. Nikonov V.N. (1961). Heavy hydrocarbons and their ratio in gases of oil and gas deposits. Geology of oil and gas, 8, 15-21.
- 11. Wood, J. M., & Sanei, H. (2016). Secondary migration and leakage of methane from a major tight-gas system. Nature Communications, 7(1), 1-9. <u>https://doi.org/10.1038/ncomms13614</u>
- Gai, H., Tian, H., & Xiao, X. (2018). Late gas generation potential for different types of shale source rocks: Implications from pyrolysis experiments. International Journal of Coal Geology, 193, 16-29. <u>https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.04.009</u>
- 13. Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J. L., & Vandenbroucke, M. (1992). Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. Organic Geochemistry, 19(1-3), 173-189. https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90035-V
- 14. Jian, L. I., Zhisheng, L. I., Xiaobo, W. A. N. G., Dongliang, W., Zengye, X., Jin, L., ... & Aisheng, H. A. O. (2017). New indexes and charts for genesis identification of multiple natural gases. Petroleum Exploration and Development, 44(4), 535-543. <u>https://doi.org/10.1016/S1876-3804(17)30062-9</u>
- 15. Khokha, Yu.V., Liubchak, O. V., Yakovenko, M.B. & Bryk, D.V. (2020). Determination of the amount of kerogen necessary for the formation of hydrocarbon deposits in the Western oil and gas region of Ukraine. Geology and geochemistry of combustible fossils, 1(181), 52-61. [in Ukrainian] <u>https://doi.org/10.15407/ggcm2020.01.052</u>
- 16. Tysso, B., & Velte, D. (1981). Formation and distribution of oil. Moskva, Myr.
- 17. Vandenbroucke, M., & Largeau, C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. Organic Geochemistry, 38(5), 719-833. <u>https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001</u>
- 18. Chekaliuk, E.B. (1971). Thermodynamic foundations of the theory of the mineral origin of oil. Kyev, Naukova dumka.
- 19. Tribus, M. (1961). Thermodynamics and Thermostatics: An Introduction to Energy, Information and States of Matter, with Engineering Applications. Princeton: D. Van Nostrand Company Inc.
- Khokha, Yu. V., Yakovenko, M. B. & Lyubchak, O.V. (2020). Entropy maximization method in thermodynamic modelling of organic matter evolution at geodynamic regime changing. Geodynamics, 2(29), 79-88. <u>https://doi.org/10.23939/jgd2020.02.079</u>

Authors Contribution: All authors have contributed equally to this work Conflict of Interest: The authors declare no conflict of interest Received 24 April 2024 Accepted 26 May 2024