

Академик НАН Украины А. Е. Лукин, И. И. Самойленко

## О дисперсных самородно-металлических частицах в черносланцевых формациях эвксинского типа — мегаловушках природного газа

*Черные сланцы — эвксиниты, которые являются специфическим литогеодинимическим индикатором отложений задуговых бассейнов, “заражены” разнообразными по химическому составу, форме и структуре самородно-металлическими микро- и наночастицами — трассерами (супер)глубинных флюидов.*

**Ключевые слова:** самородно-металлические частицы, эвксиниты, сланцевый газ.

Все известные в настоящее время на Северо-Американском континенте плеи и месторождения сланцевого газа (СГ) связаны с разновозрастными (ордовик — олигоцен) черносланцевыми и терригенно-черносланцевыми толщами, основным литогеодинимическим типом (и индикатором), в составе которых являются эвксиниты [1]. Это характерные по очертаниям в плане (неправильно округлые, овалоподобные и т. п.), асимметричные по распределению толщин формации, площадь которых варьирует от менее 5 до более 30 тыс. км<sup>2</sup>, а мощности — от десятков до сотен — первых тысяч метров. Они эшелонированы вдоль континентальных окраин, представляя собой в геоморфологическом и тектоно-геодинимическом отношениях котловинообразные, относительно глубоководные задуговые палеобассейны эвксинского типа с признаками интенсивных сопряженных процессов газоотдачи морского дна, газогидратообразования и сероводородного заражения [2–4]. Аномально высокая газоотдача дна бассейнов такого типа, хорошо изученная в Черном море [3], связана с интенсивной глубинной дегазацией, которая осуществляется через систему элементарных очагов разгрузки. Ее интенсивность определяется, таким образом, их количеством и дебитом. В пределах каждого из них фильтрационная (струйная) миграция сочетается с диффузионной, причем диффузионный столбообразный поток “вмещает” одну или несколько газовых струй [3, 4]. При большой плотности элементарных очагов разгрузки и соответствующих соотношениях струйных дебитов с гидрологическим режимом диффузионные потоки сливаются, что способствует гидратообразованию на обширных участках. Процессы их разрушения сульфатредуцирующими бактериями являются важным фактором накопления органического вещества и дисульфидов железа, во многом определяя основные особенности минерального состава и геохимии черных сланцев (ЧС) эвксинского типа — литогеодинимического индикатора “ситовой” (“рассеянный спрединг”) проницаемости морского дна [1]. Наряду с указанными особенностями формы и морфологии эвксинских черносланцевых формаций, это хорошо сочетается с принадлежностью типичных (палео)бассейнов эвксинского типа к задуговым морям (малым океаническим бассейнам), расположенным с внутренней (тыловой) стороны островной дуги и ограниченным задуговым хребтом (остаточной дугой) или континентом [5]. При этом в тыловой стороне островных дуг может выделяться несколько генераций таких палеобассейнов. Именно они, в силу своей литогеодинимической

природы и тектонической позиции, особенностей строения, литологии и геохимии, благодаря последующей гидрофобизации (при трансформации: сапропелевые илы → горючие сланцы → ЧС) играют роль мегаловушек сланцевого газа [2].

Механизмы формирования задуговых бассейнов (окраинных морей или малых океанов) и соответственно природа задугового растяжения — причины “рассеянного спрединга” — важнейшего фактора формирования эксинитов как литогеодинамического типа [1] могут быть различны: рифтогенез, pull-apart, дегидратация субдущирующей плиты с образованием мантийного диапира, возникновение вторичных конвективных ячеек в надсубдукционном клине [5]. По-видимому, универсального механизма нет и для различных тектонических условий справедлива та или иная геодинамическая модель задугового асимметрично-глубоководного бассейна, газовый режим которого в значительной мере обусловлен процессами глубинной дегазации.

Именно в таких условиях накапливались олигоценовые (менилитовая серия Карпатского региона, майкопская серия Кубано-Черноморской области), меловые (спасская и шипотская свиты Карпат), визейские (рудовские слои центральной части Днепровско-Донецкой впадины и их аналоги в Придобруджинском прогибе), верхнепротерозойские и нижнепалеозойские (Львовский прогиб) и другие, перспективные на СГ черносланцевые формации Украины [6, 7]. В связи с этим особый интерес представляет присутствие в указанных ЧС разнообразных по вещественному составу и морфологии частиц самородных металлов, их природных сплавов и интерметаллидов — трассеров глубинных безводных флюидов (сверхсжатых поликомпонентных газов на водородно-углеводородной основе), с последующей физико-геохимической конверсией которых связано появление гидротермальных растворов [8, 9].

**Менилитовые сланцы Карпатского региона** — один из наиболее известных в мире литотипов ЧС (первоначально горючих сланцев с очень высоким содержанием органического вещества смешанного гумусово-сапропелевого типа). Олигоценовая (по мнению некоторых стратиграфов, олигоцен-нижнемиоценовая) менилитовая серия (свита) Карпат и внутренней зоны Предкарпатского прогиба, входящая в состав карпатского флиша, является ярким примером черносланцевой формации эксинского типа. Это флишоидно-флишевый парагенез преобладающих ЧС в тонком переслаивании с песчано-алевритовыми турбидитами (к песчаникам, алевритам и черносланцево-терригенным ритмитам приурочено большое количество нефтяных и газовых залежей 25 месторождений). Обилие фрамбoidalного пирита, высокое содержание  $S_{org}$  в керогене и его преимущественно микробиогенная природа, признаки присутствия былых метаногидратов, палеонтологические и фациально-палеоэкологические особенности (отсутствие бентоса, разнообразная ихтиофауна, включая остатки глубоководных светящихся рыб) свидетельствуют о накоплении менилитовой формации в условиях глубоководного бассейна с интенсивным сероводородным заражением придонных вод, что подтверждается характером распределения ее толщин и особенностями строения. Совокупность литогеодинамических и палеотектонических признаков позволяет рассматривать менилитовую формацию как эксинский палеобассейн задугового типа. Полученные данные сканирующей электронной микроскопии (с энергодисперсионной приставкой) и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-3)<sup>1</sup> показывают интенсивную “зараженность” менилитовых сланцев дисперсными самородно-металлическими частицами (ДСМЧ), включая сидерофильные (Fe, Ni, Cr, Ti), халькофильные (Sb, Pb, Zn

---

<sup>1</sup>Методика исследования и принципы интерпретации их результатов охарактеризованы в работах [8, 9].

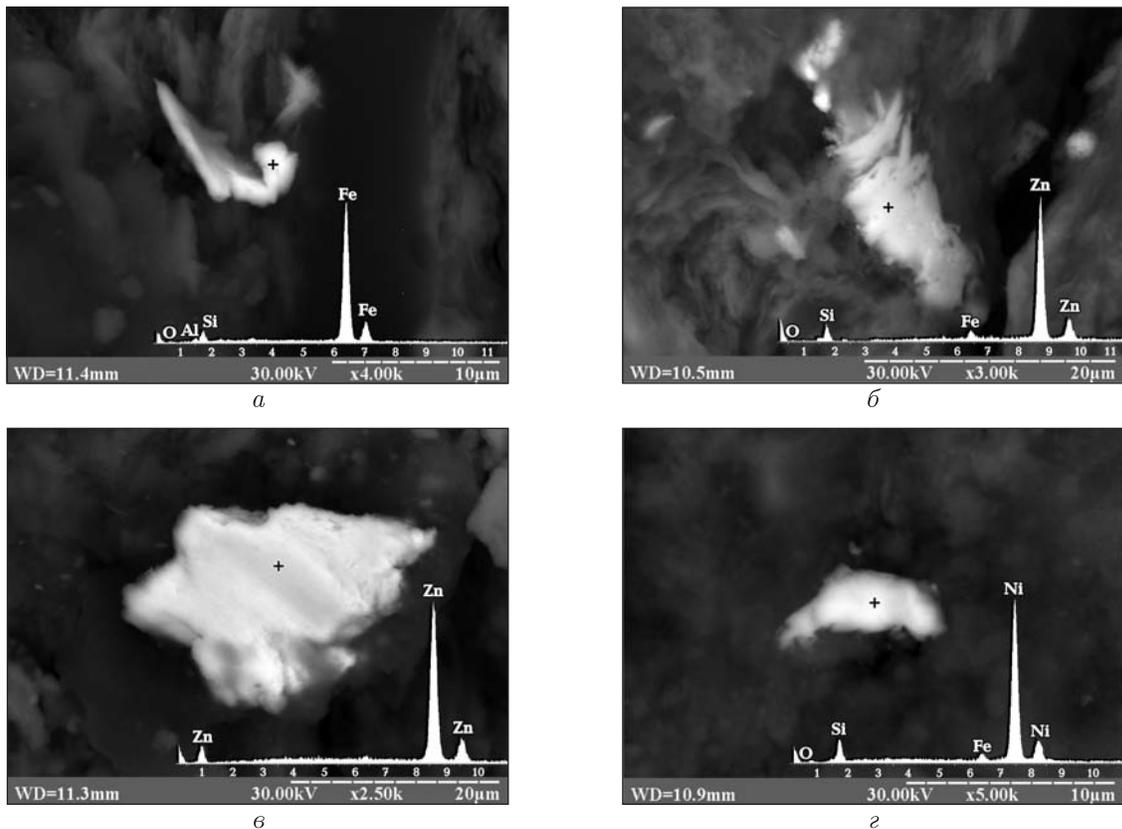


Рис. 1. ДСМЧ в менилитовых сланцах (с. Синевидное): *а* — самородное железо; *б* — самородный цинк (с примесью железа); *в* — самородный цинк; *г* — самородный никель (с примесью железа)

и др.), литофильные (Sn, Al и др.) металлы, их разнообразные природные сплавы и интерметаллиды. Даже весьма ограниченное количество иллюстраций достаточно убедительно свидетельствует о разнообразии химического состава, формы и морфологии ДСМЧ (рис. 1).

**Верхнепротерозойские — нижнепалеозойские ЧС Вольно-Подолли** (тектонически гетерогенного краевого сегмента юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы, расположенного между Карпатами и Украинским щитом) представлены системой разновозрастных эвксинских задуговых палеобассейнов [2]. Это черносланцевые формации венда, кембрия, силура, нижнего девона Львовского и Предкарпатского, а также Придобруджинского прогиба. Все они характеризуются сходной ассоциацией ДСМЧ, показанной здесь на примере силурийских ЧС Львовского прогиба. Наблюдается их большое химическое разнообразие, включая золото, никель, железо с разнообразными примесями, хром, интерметаллиды Fe : Cr и Fe : Ni, цинк, его сплавы с медью, свинцом, оловом и т. д. (рис. 2).

Отмечен ранее установленный на других объектах [8, 9] феномен сочетания для некоторых халько- и оксифильных металлов самородной, сульфидной и окисной форм в одной и той же “точечной” пробе, что, в частности, характерно для цинка (см. *г* на рис. 2). Присутствие цинкита ZnO, наряду с самородным цинком и сфалеритом (пшибрамитом) в этой ассоциации, установлено также по данным рентгеноструктурного анализа. Такие неравновесные ассоциации образуются в момент указанной конверсии безводных резко восстановительных флюидов в углекислые и сероводородные гидротермальные растворы.

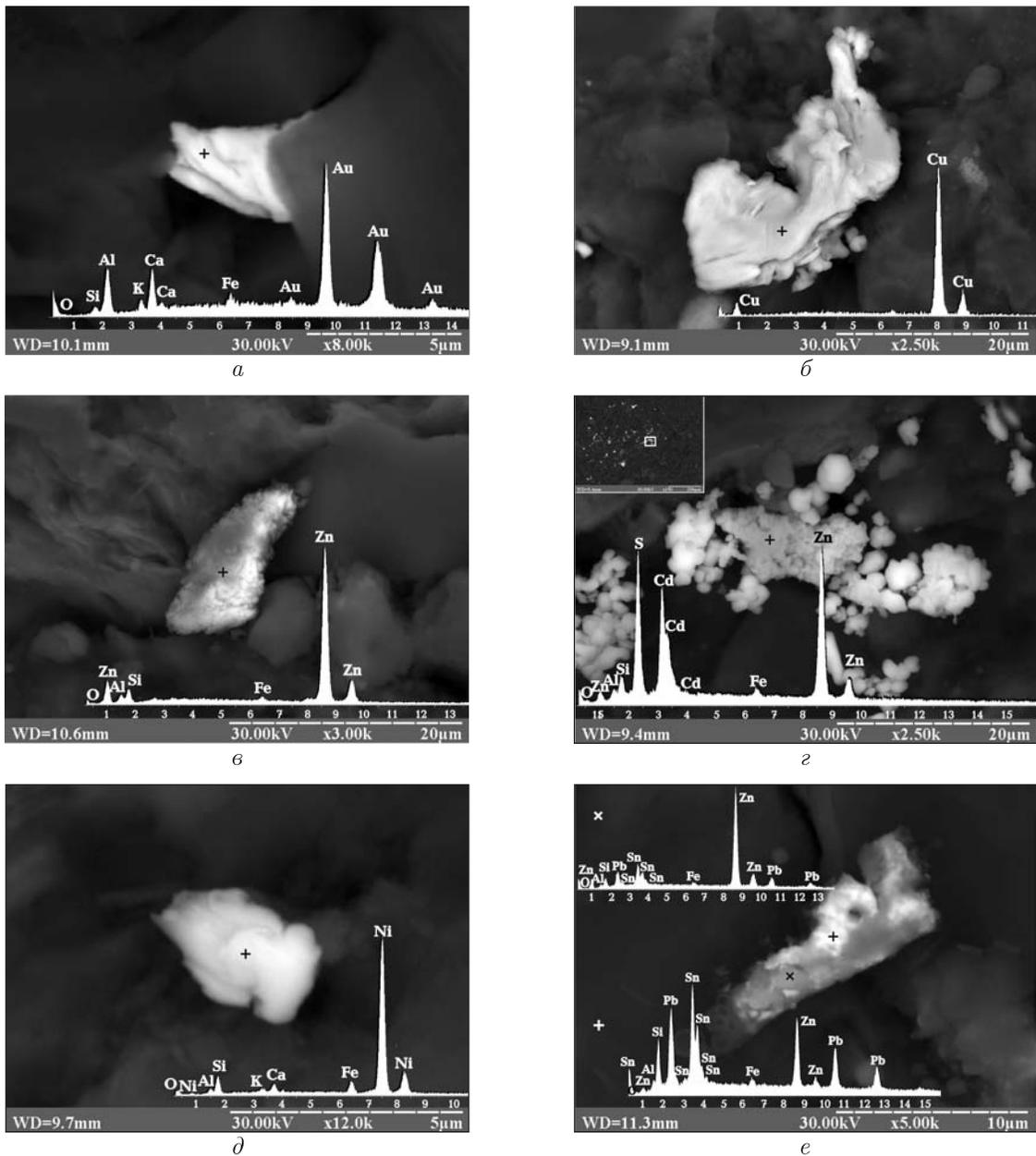


Рис. 2. ДСМЧ в силурийских ЧС Львовского прогиба: *a* — золото (Великомостовская скв. 30, гл. 3867–3873 м); *б* — медь (Великомостовская скв. 30, гл. 3867–3873 м); *в* — цинк (с примесью железа) (Великомостовская скв. 30, гл. 4017–4025 м); *г* — ассоциация самородного цинка с кадмийсодержащим сфалеритом (пшибрамитом) (Великомостовская скв. 30, гл. 4017–4025 м); *д* — никель с примесями железа (Глинянская скв. 1, гл. 2334–2339 м); *е* — агрегат частиц природного сплава цинка, свинца и олова с различными соотношениями указанных металлов и примесью железа (Добротворская скв. 1, гл. 3216–3221 м)

**Майкопская серия Азово-Черноморского региона**, наряду с менилитовой формацией, является наиболее ярким проявлением глобального аноксического события в олигоцене. Это мощная (до 3 км) флишoidная терригенно-черносланцевая формация. Специфическая биота (обилие ихтиодетрита, планктонные фораминиферы, спикулы губок),

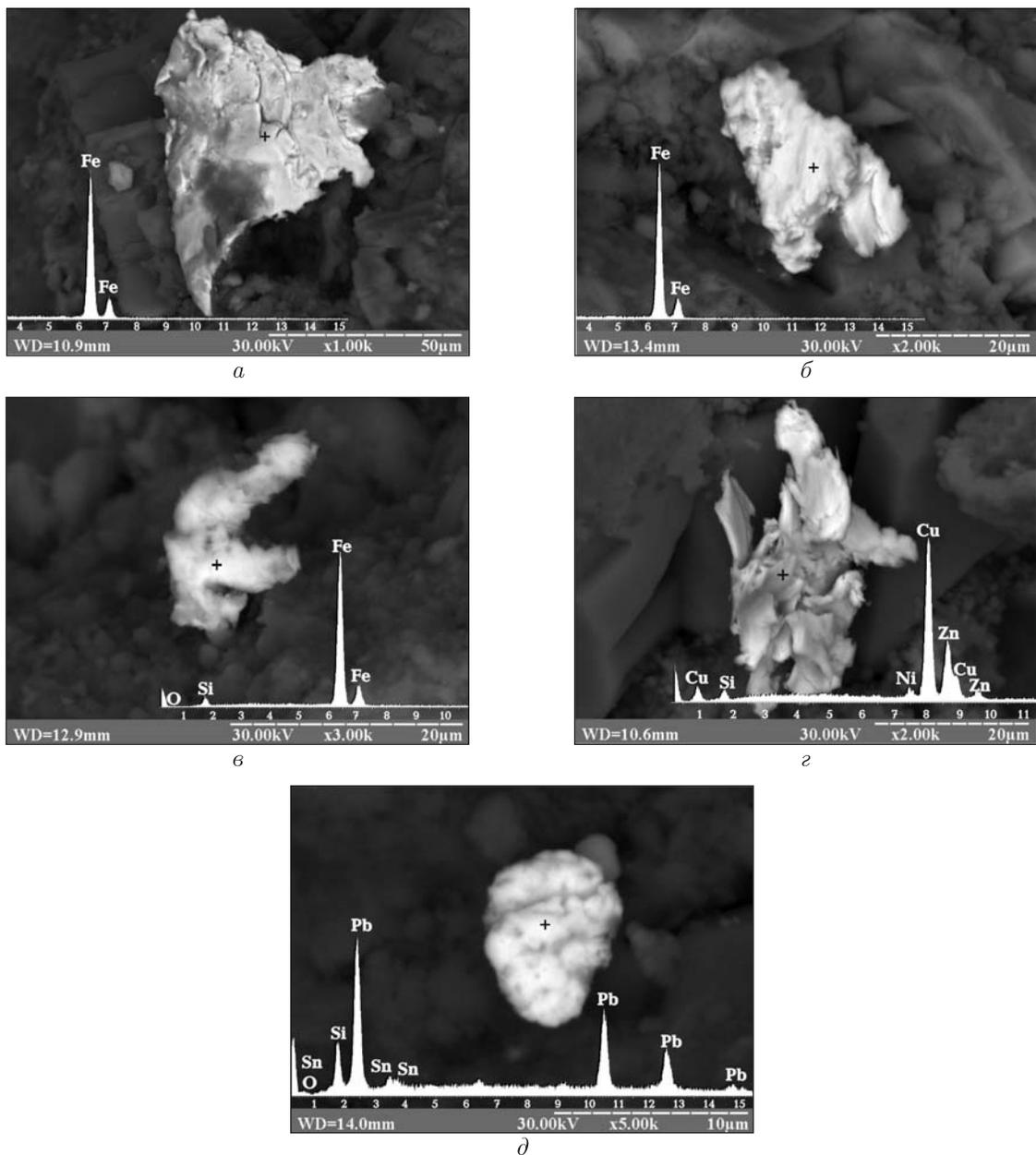


Рис. 3. ДСМЧ в майкопских ЧС Прикерченского шельфа (месторождение Субботина): *а... в* — самородное железо (*а* — скв. 1, гл. 2500–2506 м; *б* — скв. 1, гл. 2498–2503 м; *в* — скв. 403, гл. 2439–2444 м); *г* — цинкистая медь (природная латунь) с примесью никеля (скв. 1, гл. 2490–2495 м); *д* — свинец с примесью олова (скв. 403, гл. 2591–2596 м)

обилие фрамбоидального пирита, контуритовая и турбидитовая природа алевропесчаных и ритмитовых пачек свидетельствуют о накоплении в условиях задугового котловинообразного бассейна эвксинского типа [10]. Разнообразные окрашенные (темно-серые, черные, зеленовато-серые, бурые) глинистые породы в различной степени обогащены органическим веществом гумусово-сапропелевого типа ( $C_{орг}$  0,8–8,5%). Наряду с сероцветными глинами (аргиллитами), здесь широко распространены ЧС, слагающие пачки до 50–70 м в дюрменс-

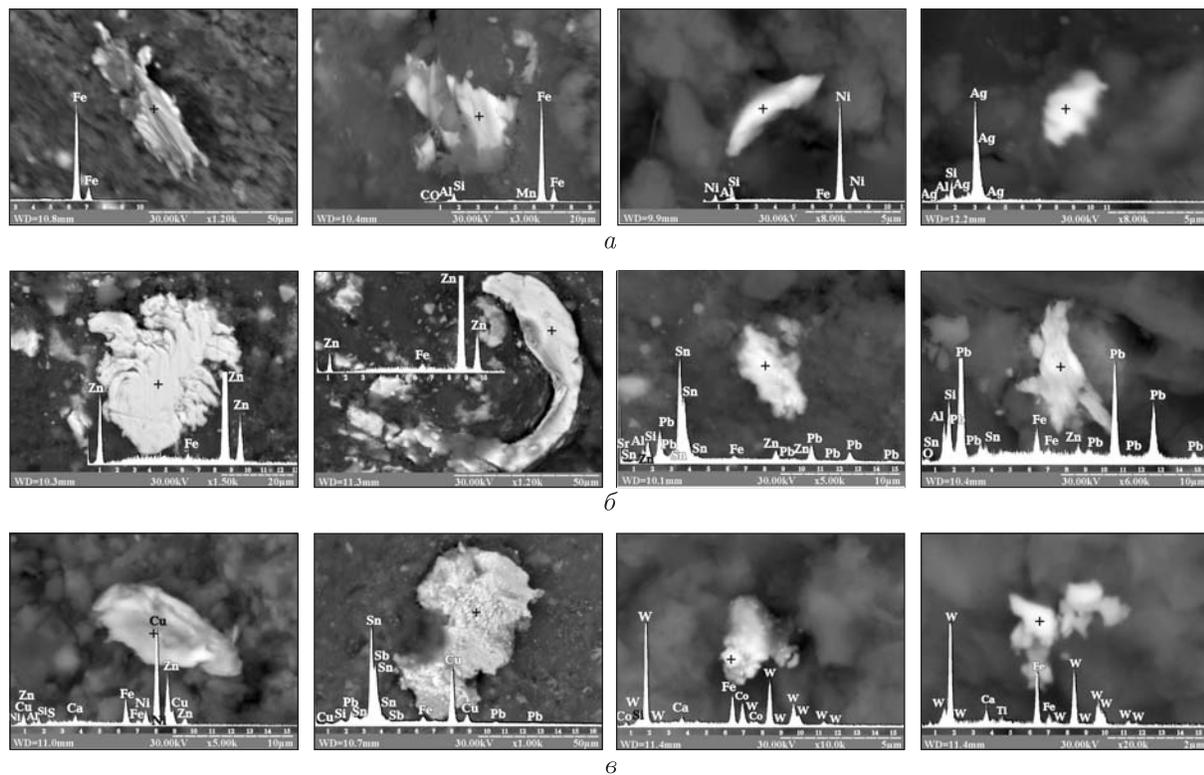


Рис. 4. ДСМЧ в визейских ЧС центральной части Днепровско-Донецкой впадины: *а* — частицы самородного железа, никеля, серебра (Свиридовская скв. 5, гл. 5830–5842 м); *б* — частицы цинка, олова и их сросток (Бельская скв. 470, гл. 4666–4674 м); *в* — частицы природных сплавов меди и цинка с примесью железа и никеля (латунь–бронза); олова и меди (бронза); вольфрама — железа — кобальта; вольфрама — железа — титана (Божковская скв. 1, гл. 5056–5063 м)

кой и нижнекерлеутской свитах. Роль ЧС и терригенно-черносланцевых ритмитов возрастает на Прикерченском шельфе [10]. Самородно-металлические микро- и нановключения представлены здесь достаточно полно и разнообразно как в химическом, так и в морфологическом отношении. Наряду с самородным железом (*а–в* на рис. 3) и другими металлами, отмечены великолепные пластинчатые сростки природной латуни (см. *з*), сплав свинца с оловом (см. *д*), другие сплавы и интерметаллиды.

**Средневизейская (ХIIа микрофаунистический горизонт, рудовские слои) терригенно-черносланцевая формация центральной части Днепровско-Донецкой впадины и Придобруджинского прогиба** представляет собой фрагменты единого эвксинского палеобассейна [11]. В пределах центральной части Днепровско-Донецкой впадины (Сребненская депрессия — Свиридовско-Краснозаводская седловина — Ждановская депрессия и др.) в алевропесчаных коллекторах (выносы рек, мутьевые потоки, контурные течения) терригенно-черносланцевой депрессионной толщи (до 1000 м) открыт ряд газоконденсатных и нефтяных залежей. ЧС характеризуются широкими вариациями соотношений керогена с глинистым, кремнеземным, карбонатным, фосфатным и дисульфидно-железистым (обилие фрамбоидального пирита) веществом, структурным и текстурным разнообразием. Содержание гумусово-сапропелевого органического вещества 2,5–16% ( $C_{орг}$  1,5–8%). Как и в ЧС других формаций, здесь наблюдается та же химическая и морфологическая

разнообразная ассоциация ДСМЧ, включая различные металлы (относительно чистые и с примесями широкого количественного и качественного диапазона) (*a, б* на рис. 4), природные сплавы и интерметаллиды (см. *в, з*).

Таким образом, черносланцевые эвксиниты, которые, как отмечалось, являются специфическим литогеодинимическим индикатором “рассеянного спрединга” и “ситовой проницаемости дна” [1, с. 52], характеризуются: 1) аномальной геохимической ассоциацией ДСМЧ (сидеро-, халько- и литофильные металлы); 2) большой ролью среди них разнообразных интерметаллидов и природных сплавов, включая поликомпонентные. Это, с одной стороны, является независимым подтверждением их накопления в задуговых бассейнах (back-arc basins), с другой — свидетельствует о том, что необходимое для формирования этих бассейнов задуговое растяжение обусловлено мантийным диапиризмом, инициируемым трансрегиональными сдвиговыми дислокациями (формирование структур pull-apart как зародыша задугового бассейна) с последующим подключением других указанных выше механизмов. Наличие ДСМЧ и, в частности, микро- и нановключений оксифильных металлов в черносланцевых эвксинитах свидетельствует об участии в черносланцевом литогенезе (супер)глубинных безводных флюидов типа поликомпонентных сверхсжатых газов на водородно-углеводородной основе, которые создают резко восстановительную среду и являются, наряду с катагенезом, фактором гидрофобизации пород (терригенно)-черносланцевых формаций. Это инициирует включение капиллярного насоса (“накачка” метана и других углеводородов в гидрофобный коллектор), вследствие чего именно палеобассейны эвксинского типа превращаются в мегаловушки сланцевого и центрально-бассейнового газа [2]. Соответствующие формационные тела большого стратиграфического диапазона (верхний протерозой — кайнозой) пользуются в недрах Украины широким распространением. Как уже отмечалось [2], они могут рассматриваться и как мегаловушки для гелия. Причем, наряду с радиогенным  $^4\text{He}$ , здесь следует ожидать накопление и мантийного  $^3\text{He}$ , о чем свидетельствует интенсивная “зараженность” черносланцевых эвксинитов частицами самородных металлов, природных сплавов и интерметаллидов — трассеров (супер)глубинных флюидов.

## Цитируемая литература

1. *Лукин А. Е.* Литогеодинимические факторы нефтегазонакопления в авлакогенных бассейнах. — Киев: Наук. думка, 1997. — 224 с.
2. *Лукин А. Е.* Черносланцевые формации эвксинского типа — мегаловушки природного газа // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. — 2013. — № 3. — С. 5–28.
3. *Шнюков Е. Ф., Старостенко В. И., Гожиш П. Ф. и др.* О повышенной газоотдаче дна Черного моря // Геол. журн. — 2001. — № 4. — С. 7–14.
4. *Лукин А. Е.* Роль газогидратообразования в формировании нефтегазоносных бассейнов // Геодинамика, тектоника и флюидодинамика нефтегазоносных регионов Украины. — Симферополь, 2008. — С. 16–50.
5. *Задуговой бассейн* // Планета Земля: Энциклопедический справочник. — Санкт-Петербург, 2004. — С. 285–286.
6. *Лукин А. Е.* Сланцевый газ и перспективы его добычи в Украине. Ст. 2. Черносланцевые комплексы Украины и перспективы их газоносности в Вольно-Подоллии и Северо-Западном Причерноморье // Геол. журн. — 2010. — № 4. — С. 7–24.
7. *Лукин А. Е.* Перспективы сланцевой газоносности Днепровско-Донецкого авлакогена // Геол. журн. — 2011. — № 1. — С. 21–41.
8. *Лукин А. Е.* Самородно-металлические микро- и нановключения в формациях нефтегазоносных бассейнов — трассеры суперглубинных флюидов // Геофиз. журн. — 2009. — **31**, № 2. — С. 61–92.

9. *Лукін А. Е.* Самородные металлы и карбиды – показатели состава глубинных геосфер // Геол. журн. – 2006. – № 4. – С. 17–46.
10. *Лукін А. Е.* О перспективах нефтегазоносности Прикерченского шельфа // Геол. журн. – 2008. – № 2. – С. 7–20.
11. *Лукін А. Е.* О Днепровско-Донецком средневизейском палеобассейне эвксинского типа // Докл. РАН. – 1995. – **344**, № 5. – С. 660–664.

## References

1. *Lukin A. E.* Lithogeodynamic factors of oil-gas-accumulation in aulacogene basins, Kiev: Naukova Dumka, 1997 (in Russian).
2. *Lukin A. E.* Geologija i poleznie iskopaemye Mirovogo okeana, 2013, No 3: 5–28 (in Russian).
3. *Shnjukov E. F., Starostenko V. I., Gozhik P. F. et al.* Geolog. J., 2001, No 4: 7–14 (in Russian).
4. *Lukin A. E.* Geodynamics, tectonics and fluidodynamics of petroliferous regions of Ukraine, Simpheropol, 2008: 16–50 (in Russian).
5. *Back-arc basin.* The Planet Earth. The encyclopedic reference book, Saint-Petersburg, 2004: 285–286 (in Russian).
6. *Lukin A. E.* Geolog. J., 2010, No 4: 7–24 (in Russian).
7. *Lukin A. E.* Geolog. J., 2011, No 1: 21–41 (in Russian).
8. *Lukin A. E.* Geophys. J., 2009, **31**, No 2: 61–92 (in Russian).
9. *Lukin A. E.* Geolog. J., 2006, No 4: 17–46 (in Russian).
10. *Lukin A. E.* Geolog. J., 2008, No 2: 7–20 (in Russian).
11. *Lukin A. E.* Dokl. RAS, 1995, **344**, No 5: 660–664 (in Russian).

*Институт геологических наук НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 02.02.2015*

Академік НАН України **О. Ю. Лукін, І. І. Самойленко**

### **Про дисперсні самородно-металічні частинки в чорносланцевих формаціях евксинського типу — мегапастках природного газу**

Інститут геологічних наук НАН України, Київ

*Чорні сланці — евксиніти, що є специфічними літогеодинамічними індикаторами відкладів задугових басейнів, “заражені” різноманітними за хімічним складом, формою та структурою самородно-металічними мікро- і наночастками — трасерами (супер)глибинних флюїдів.*

**Ключові слова:** самородно-металічні частинки, евксиніти, сланцевий газ.

Academician of the NAS of Ukraine **A. E. Lukin, I. I. Samoylenko**

### **On dispersed native metal particles in black shales of the euxinic type — megatraps of natural gas**

Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine, Kiev

*Black shales — euxinites (specific lithogeodynamic indicators of the sediments of back-arc basins) are contaminated with chemically and morphologically different dispersed native-metallic micro- and nano-particles — the tracers of (super)deep fluids.*

**Keywords:** native metallic particles, euxinites, shale gas.