

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

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

*Черные сланцы — эвксениты, 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.*

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 эвксениты [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 тектоногеодинимическом 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 тылу островных дуг может выделяться несколько генераций таких палеобассейнов. Именно они, в силу своей литогеодинимической природы и тектонической позиции, особенностей строения, литологии и геохимии, благо-

даря последующей гидрофобизации (при трансформации: сапропелевые илы → горючие сланцы → ЧС) играют роль мегаловушек СГ [2].

Механизмы формирования задуговых бассейнов (окраинных морей или малых океанов) и соответственно природа задугового растяжения — причины “рассеянного спрединга” — важнейшего фактора формирования эвксенитов как литогеодинимического 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 геодинимическая 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, 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). Оligоценовая (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 эвксинского типа. Это флишобидно-флишевый парагенез преобладающих ЧС в тонком переслаивании с песчано-алевро-ритмитовыми турбидитами (к песчаникам, алевролитам и черносланцево-терригенным ритмитам приурочено большое количество нефтяных и газовых залежей 25 месторождений). Обилие фрамбоидального 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 литогеодинимических и палеотектонических признаков позволяет рассматривать менилитовую формацию как эвксинский палеобассейн задугового типа. Данные сканирующей электронной микроскопии (с энергодисперсионной приставкой) и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-3)\* свидетельствуют об интенсивной “зараженности” менилитовых сланцев дисперсными самородно-металлическими частицами (ДСМЧ), включая сидерофильные (Fe, Ni, Cr, Ti), халькофильные (Сb, Pb, Zn и др.), литофильные (Sn, Al и др.) металлы, их разнообразные природные сплавы

---

\*Методика исследования и принципы интерпретации их результатов охарактеризованы в [8, 9].

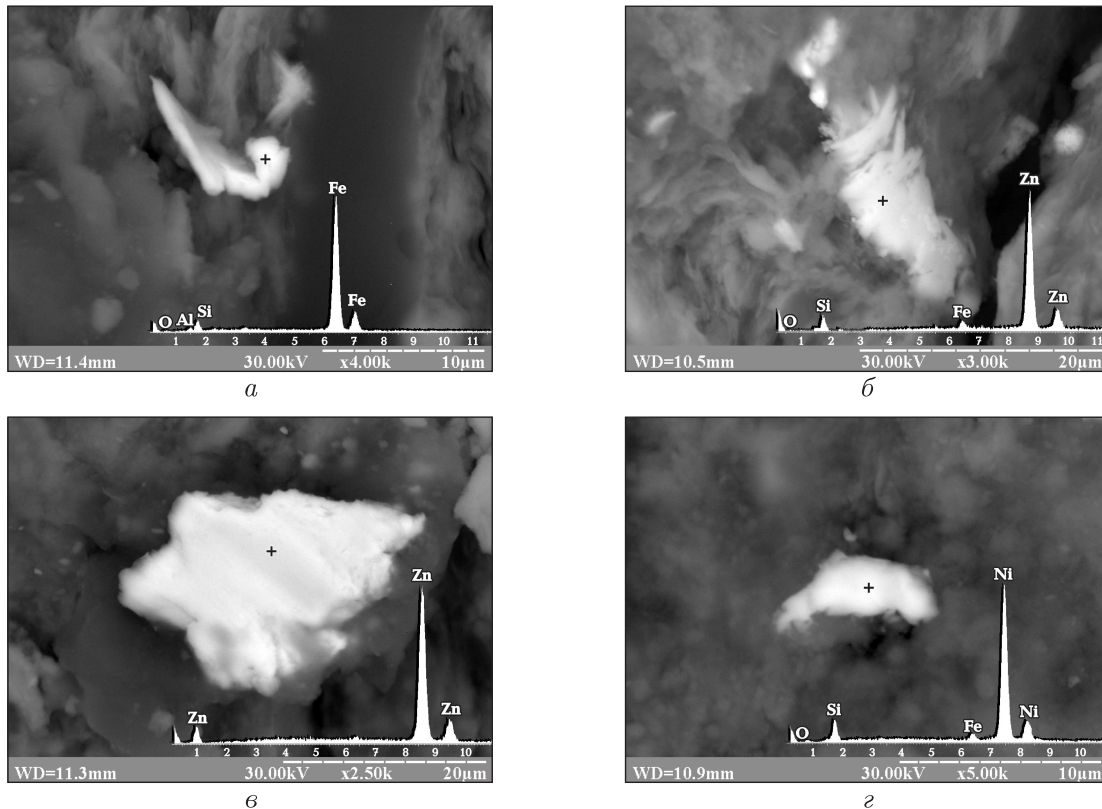


Рис. 1. Дисперсные самородно-металлические частицы в менилитовых сланцах (с. Синевидное): а — самородное железо; б — самородный цинк (с примесью железа); в — самородный цинк; г — самородный никель (с примесью железа)

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 (пришибрамитом) в этой ассоциации) установлено по данным рентгеноструктурного анализа. Такие неравновесные ассоциации образуются в момент указанной конверсии безводных резко восстановительных флюидов в углекислые и сероводородные гидротермальные растворы.

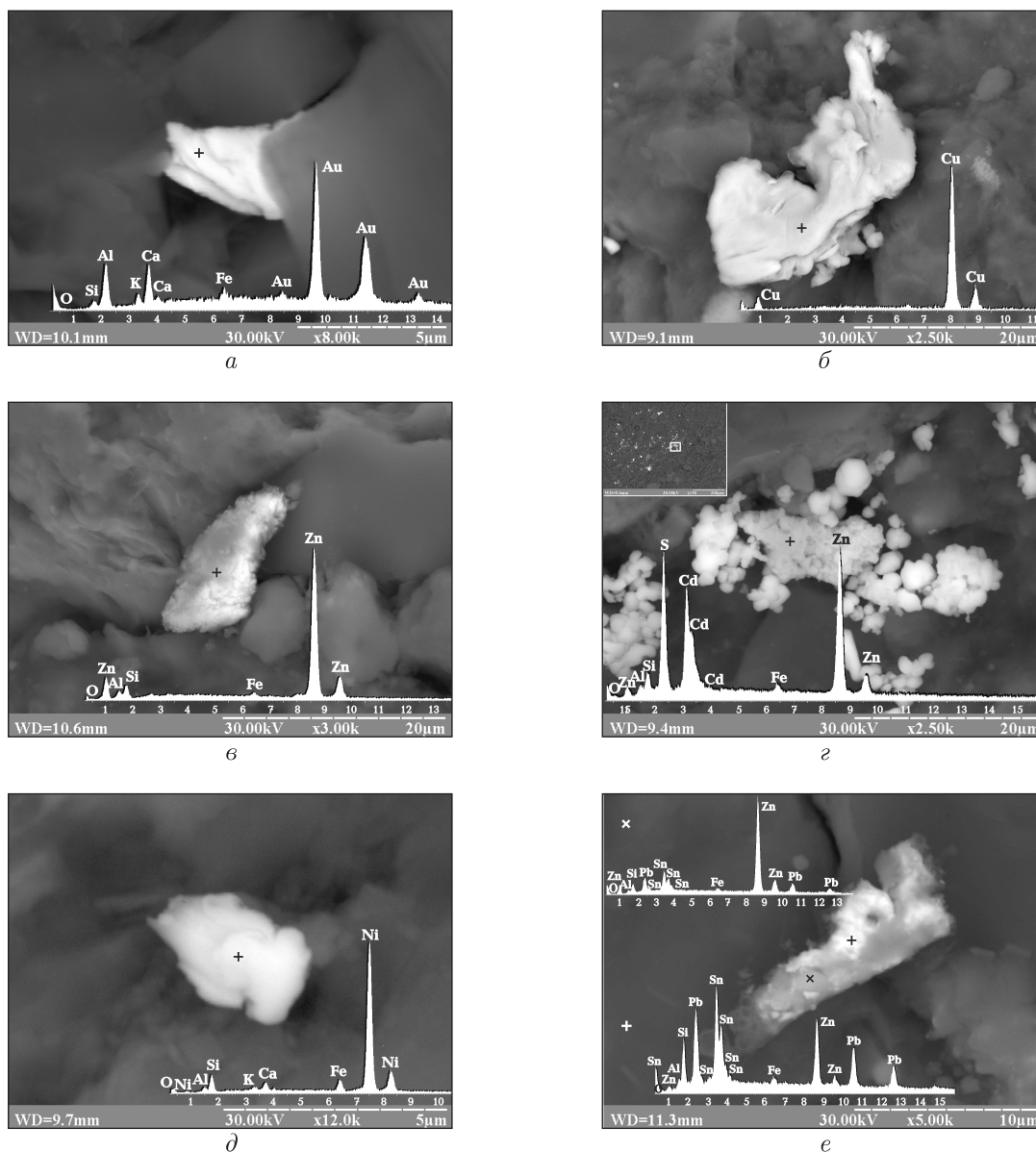


Рис. 2. Дисперсные самородно-металлические частицы в силурийских черных сланцах Львовского прогиба: *a* — золото (Великомостовская скв. 30, 3867–3873 м); *б* — медь (Великомостовская скв. 30, 3867–3873 м); *в* — цинк (с примесью железа) (Великомостовская скв. 30, 4017–4025 м); *г* — ассоциация самородного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

**Майкопская серия Азово-Черноморского региона** (рис. 3) наряду с менилитовой формацией является наиболее ярким проявлением глобального аноксического события в олигоцене. Это мощная (до 3 км) флишбидная терригенно-черносланцевая формация. Специфическая биота (обилие ихтиодетрита, планктонные фораминиферы, спиккулы губок), обилие фрамбоидального пирита, контуритовая и турбидитовая природа алевроито-песча-

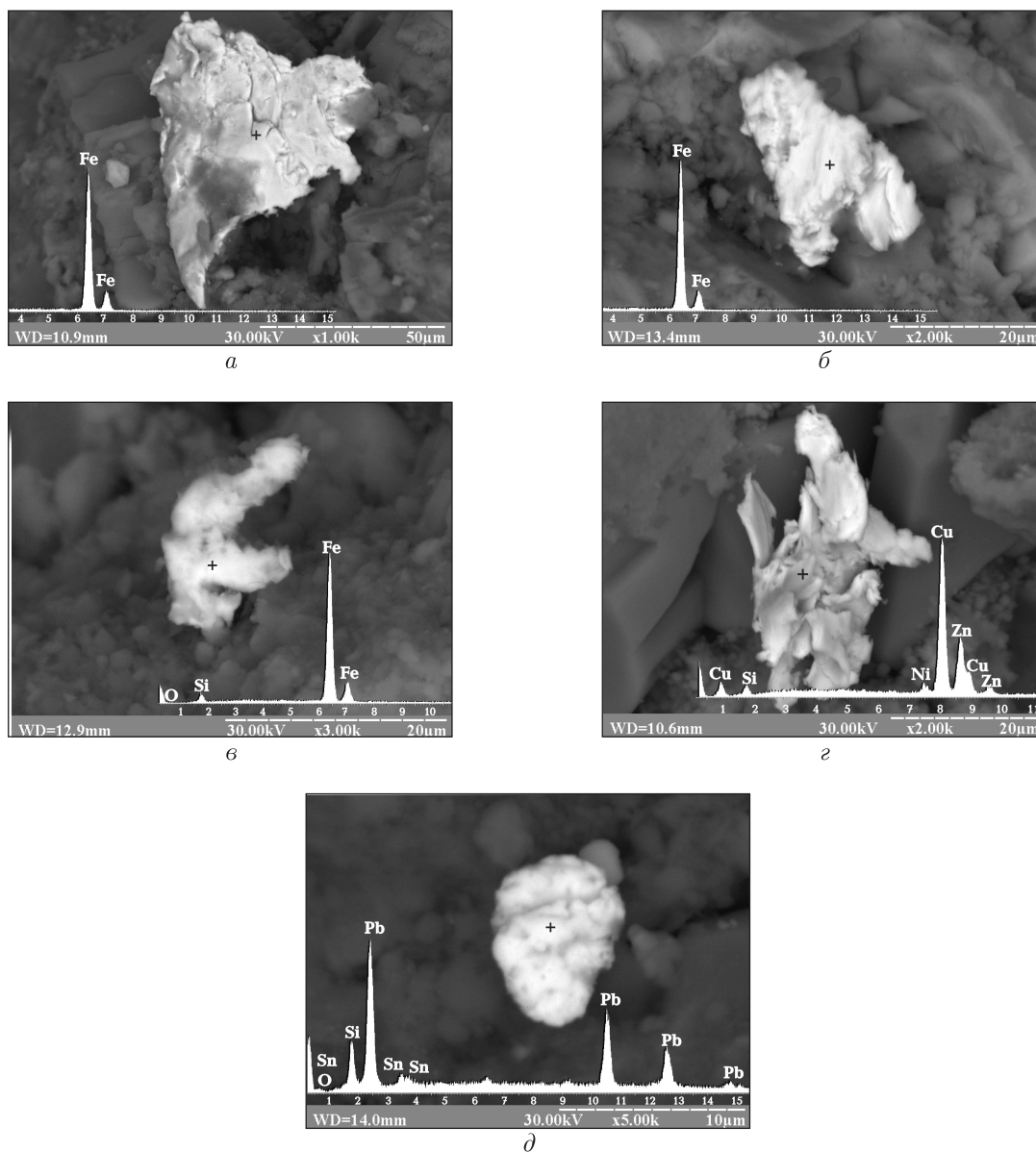


Рис. 3. Дисперсные самородно-металлические частицы в майкопских черных сланцах Прикерченского шельфа (месторождение Субботина): *а, б, в* — самородное железо (*а* — скв. 1, 2500–2506 м; *б* — скв. 1, 2498–2503 м; *в* — скв. 403, 2439–2444 м); *г* — цинкистая медь (природная латунь) с примесью никеля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

ных и ритмитовых пачек свидетельствуют о накоплении в условиях задугового котловинообразного бассейна эксинского 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 дюрменской и нижнекерлеутской свитах. Роль ЧС и терригенно-черносланцевых ритмитов возрастает на Прикерченском шельфе [10]. Самородно-металлические микро- и нановключения

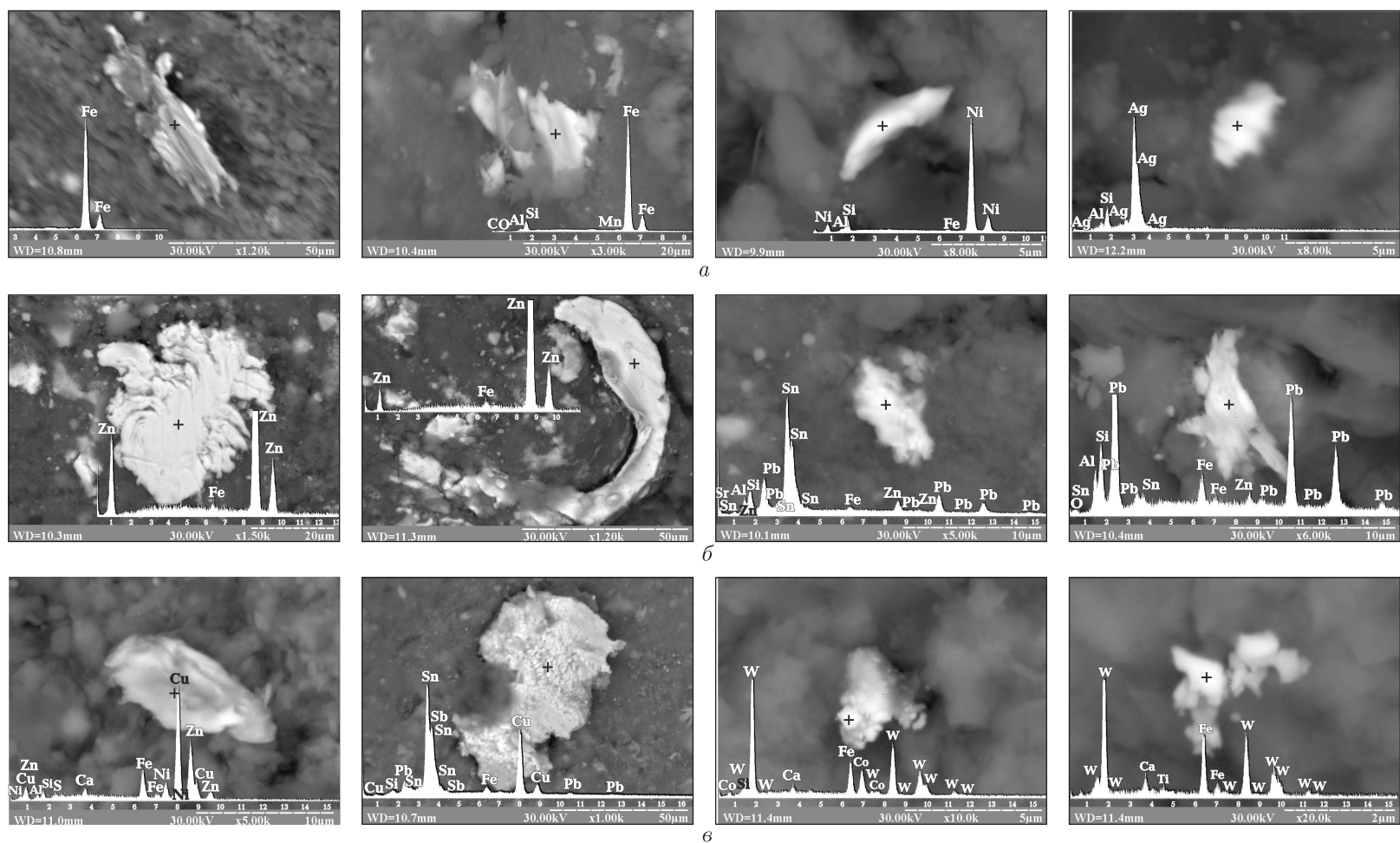


Рис. 4. Дисперсні самородно-металічні частинки в візейських чорних сланцях центральної частини Дніпровсько-Донецької впадини: *a* — частинки самородного заліза, нікеля, срібла (Свиридовська скв. 5, 5830–5842 м); *б* — частинки цинка, олова і їх сросток (Бельська скв. 470, 4666–4674 м); *в* — частинки природних сплавів міді і цинка з примісью заліза і нікеля (латунь-бронза); олова і міді (бронза); вольфрама — заліза — кобальта; вольфрама — заліза — титана (Божковська скв. 1, 5056–5063 м)

представлены здесь достаточно полно и разнообразно как в химическом, так и в морфологическом отношениях. Наряду с самородным железом (см. *a–в* на рис. 3) и другими металлами отмечены великолепные пластинчатые сростки природной латуни (см. *г*), сплав свинца с оловом (см. *д*), другие сплавы и интерметаллиды.

**Средневизейская (XIIa 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 алеврито-песчаных 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, г*).

Таким образом, ЧС-эвксениты, 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 — это 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 эвксенитах 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 эвксенитов частицами самородных металлов, природных сплавов и интерметаллидов — трассеров (супер)глубинных флюидов.

1. Луквин А. Е. Литогеодинимические факторы нефтегазоаккумуляции в авлакогенных бассейнах. — Киев: Наук. думка, 1997. — 224 с.

2. *Лукин А. Е.* Черносланцевые формации эвксинского типа – мегаловушки природного газа // Геология и полезн. ископаемые Мирового океана. – 2013. – № 4. – С. 5–28.
3. *Шнюков Е. Ф., Старостенко В. И., Гожик 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: Сб. докл. VII Междунар. конф. “Крым-2007”. – Симферополь: Б. и., 2008. – С. 16–50.
5. *Задуговой бассейн* // Планета Земля. Энциклопедический справочник. – Ст. Петербург: Б. и., 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 Волыно-Подоллии и Северо-Западном Причерноморье // Геол. журн. – 2010. – № 4. – С. 7–24.
7. *Лукин А. Е.* Перспективы сланцевой газоносности Днепровско-Донецкого авлакогена // Там же. – 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. *Лукин А. Е.* Самородные металлы и карбиды – показатели состава глубинных геосфер // Геол. журн. – 2006. – № 4. – С. 17–46.
10. *Лукин А. Е.* О перспективах нефтегазоносности Прикерченского шельфа // Там же. – 2008. – № 2. – С. 7–20.
11. *Лукин А. Е.* О Днепровско-Донецком средневизейском палеобассейне эвксинского типа // Докл. АН. – 1995. – **344**, № 5. – С. 660–664.

*Институт геологических наук НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 06.02.2014*

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

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

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

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**

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