



ГЕОХИМИЯ И ГЕНЕЗИС ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ

Академик РАН А. А. Маракушев

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка
belova@iem.ac.ru, paraneyah@yandex.ru

Исследования геохимии черных сланцев Я. Э. Юдовичем и М. П. Кетрис [1, 2] относятся к классическим, охватывающим вариации содержания в них элементов-примесей во многих аспектах, в том числе возрастном. Рассчитанные ими их кларки используются в настоящей статье в плане сопоставления черных сланцев с нефтью и продуктами ее дегазации (асфальтитами).

На рис. 1 по данным [2] кларки элементов-примесей черных сланцев рассматриваются с разделением их на четные и нечетные. Это разделение ха-

рактеризуется последовательностью преобладающих химических элементов (четных совместно с нечетными), занимающих более общие максимумы (образующих парагенезисы), разделяющихся элементами, находящимися в более общей минимальной позиции. Ниже они перечисляются в последовательности увеличения порядковых номеров: $Ti+V+Cr+Mn+Ni+Cu+Zn$ — $Rb+Sr+Zr$ — $Ba+La+Ce+Nd$ — $Au+Pb+Th+U$. Индикаторное значение имеет ванадий (205 г/т) в парагенезисе с цин-

ком. Однако в целом химизм черных сланцев характеризуется последовательностью преобладающих химических элементов (четных совместно с нечетными), занимающих более общие максимумы (образующих парагенезисы), разделяющихся элементами, находящимися в более общей минимальной позиции. Ниже они перечисляются в последовательности увеличения порядковых номеров: $Ti+V+Cr+Mn+Ni+Cu+Zn$ — $Rb+Sr+Zr$ — $Ba+La+Ce+Nd$ — $Au+Pb+Th+U$. Индикаторное значение имеет ванадий (205 г/т) в парагенезисе с цин-

ком. Однако в целом химизм черных сланцев характеризуется последовательностью преобладающих химических элементов (четных совместно с нечетными), занимающих более общие максимумы (образующих парагенезисы), разделяющихся элементами, находящимися в более общей минимальной позиции. Ниже они перечисляются в последовательности увеличения порядковых номеров: $Ti+V+Cr+Mn+Ni+Cu+Zn$ — $Rb+Sr+Zr$ — $Ba+La+Ce+Nd$ — $Au+Pb+Th+U$. Индикаторное значение имеет ванадий (205 г/т) в парагенезисе с цин-

ком. Однако в целом химизм черных сланцев характеризуется последовательностью преобладающих химических элементов (четных совместно с нечетными), занимающих более общие максимумы (образующих парагенезисы), разделяющихся элементами, находящимися в более общей минимальной позиции. Ниже они перечисляются в последовательности увеличения порядковых номеров: $Ti+V+Cr+Mn+Ni+Cu+Zn$ — $Rb+Sr+Zr$ — $Ba+La+Ce+Nd$ — $Au+Pb+Th+U$. Индикаторное значение имеет ванадий (205 г/т) в парагенезисе с цин-

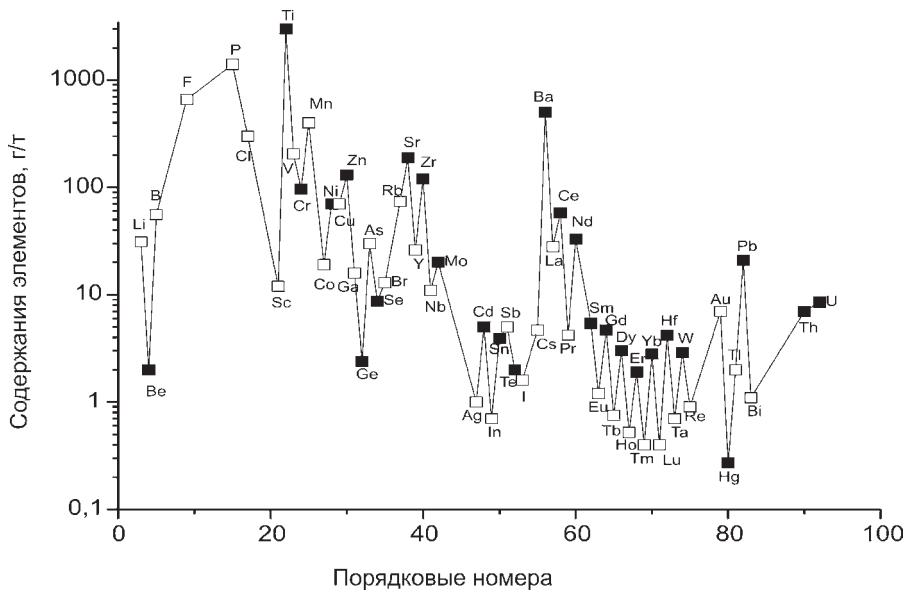


Рис. 1. Диаграмма вариации кларков элементов-примесей черных сланцев по данным [2] с разделением элементов, как и в дальнейшем (рис. 2, 3), на четные (заливые знаки) и нечетные (открытые знаки)

теризует специфику черных сланцев в связи с известным правилом Оддо—Гаркинса. Показательны в этой связи содержания в них лантанидов, которые, являясь практически одинаковыми по химическим свойствам, отчетливо разделяются по распространенности, согласно этому правилу, на элементы, занимающие на диаграмме максимальные (четные металлы) и минимальные (нечетные металлы) позиции. Этому правилу подчиняются и другие смежные по порядковым номерам химические элементы, сведенные на диаграм-

ком (130 г/т) и никелем (70 г/т). Его содержание в черных сланцах варьирует в широких пределах, достигая в положительных аномалиях металлогенического значения. Как подчеркивалось в работе [1], «концентрационная функция живого вещества в отношении ванадия не могла создать его аномалии в черных сланцах» (стр. 76). Вероятен привнос ванадия из глубины восходящими потоками нефти, ванадиевый тип которой преобладает на Земле. Потоки достигали поверхностных водоемов и вплетались в осадконакопление рифтоген-

ных депрессий. В настоящее время восходящие углеводородные струи обнаруживаются в связи с самыми различными структурами глубинного заложения: вдоль центральных депрессий океанических хребтов [3] и в рифтогенных водоемах на континентах, например, в оз. Байкал [4]. Вдоль его восточной окраины всплывают капли нефти, а на дне возникают нефтяные фонтанчики.

В монографии [1] показано, что среднее содержание ванадия в черных сланцах мела (590 г/т) почти в три раза превышает их кларковое значение (205 г/т), что коррелирует с меловым максимумом интенсивности нефтеобразования на Земле [5].

Эта корреляция подчеркивает связь черных сланцев с нефтеобразованием. Она прослеживается и при сопоставлении кларков элементов-примесей в черных сланцах с их содержанием в продуктах дегазации нефти — битумах. Из разнообразных проявлений битумов ниже привлекаются данные по асфальтитам кимберлитовой алмазоносной трубы Удачная на Сибирской платформе [6], в которой они совмещаются с проявлениями нефти. Вариации содержания в них элементов-примесей наглядно выражены на диаграмме (рис. 2), которая отражает доминирующую роль в них ванадия, никеля и цинка. Их содержания превышают соответствующие кларки в черных сланцах [2], тогда как содержания всех других элементов-примесей существенно уступают черносланцевым. Геохимический спектр асфальтитов по парагенезисам элементов, занимающих в общем максимальные позиции, представляется в следующем виде: $V+Ni+Zn$ — $Ti+Cr+Mn+Cu$ — $Sr+Zr+Mo$ — $Ba+La+Ce+Nd$ — $Pb+Tl+Th+U$. Он сходен с рассмотренной выше последовательностью парагенезисов элементов в черных сланцах.

Содержания V , Ni и Zn , максимальные значения которых в наибольшей мере геохимически сближают черные сланцы с асфальтитами, занимают максимальные позиции и на диаграмме

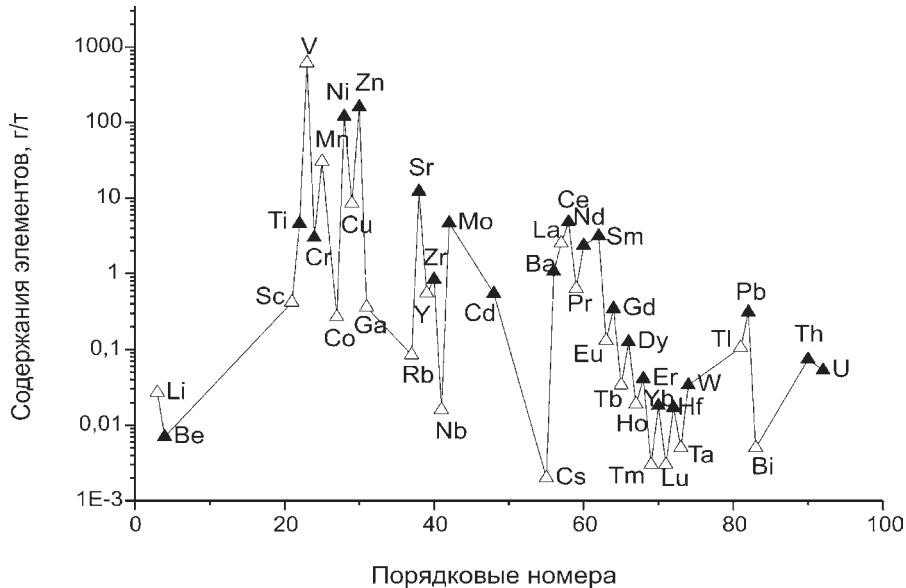


Рис. 2. Вариации содержания элементов-примесей асфальтита алмазоносной кимберлитовой трубки Удачная по данным [6]

кларков элементов-примесей нефти (рис. 3). Вообще же нефть отличается от черных сланцев асфальтитов более низким содержанием элементов-примесей, как это следует из таблицы, в которой производится их сопоставление.

С давних времен нефть подразделяется на ванадиевый и никелевый типы по V/Ni-отношению в их составе (больше и меньше единицы). Ванадиевые нефти богаты металлическими примесями (V, Ni и др.), а никелевые бедны ими. Традиционно это различие считается показателем исходного органического вещества — сапропелевого или гумусового [7]. Однако к факторам возрастания в нефти содержания металлов, в том числе ванадия и никеля, относится водородная или метановая дегазация нефти, с которой связано ее утяжеление при формировании нефтяных залежей: $3C_2H_6 = 2C_3H_8 + H_2$, $2C_2H_6 = C_3H_8 + CH_4$. Как отмечалось, преобладает ванадиевая нефть, определяющая кларки нефти, сведенные в таблицу. По данным [7], кларки ванадия и никеля распределяются по типам нефти следующим образом: V=39.4 (73.3 и 1.93), Ni=14.1 (28 и 3.7). Также контрастно, как два типа нефти, углеродистые сланцы разделяются по [5] на черные сланцы ($V=205$, $Ni=70$) и горючие сланцы ($V=1.58$, $Ni=1.0$). Кларки элементов-примесей в горючих сланцах по бедности металлами примерно соответствуют нефти никелевого типа, хотя ванадий в них несколько преобладает над никелем. Черные сланцы в этом отношении контрастно отличаются высоким содержанием рудных металлов, существенно возрастающим с геохимическим переходом от нее к

серным сланцам. Геохимическая специализация черных сланцев в отношении рудных металлов (рис. 1) непосредственно смыкается с металлогенической, представленной также разнообразно. Достаточно упомянуть Онежскую черносланцовую формацию в Карелии, к которой приурочено множество уран-ванадиевых месторождений, обогащенных разнообразными рудными металлами (Au, Ag, Pt, Pd, Pb, Cu).

Нефть, дегазацией которой генетически связаны черные сланцы, должна порождаться глубинными очагами, способными обеспечить ее рудную специализацию. Согласно представлениям [9] нефть генерируется на глубине в связи с развитием щелочного магматизма в очагах, аналогичных расслоенным интрузивам. В их верхнем рудном горизонте формируются богатые ванадием титано-магнетитовые руды, а в нижнележащей критической зоне — хромитовые и медно-никелевые руды. Флюидная сульфуризация железистых дифференциатов этих горизонтов сопровождается концентрацией меди и халькофильных металлов. С щелочным уклоном в магматизме связана генерация щелочных миграционных комплексов металлов (например, ванадия KVO_2 , K_3VO_4 и др.), определяющих их вхождение в углеводородные флюиды, исходящие из ощелачивающихся магматических очагов. Они вполне обеспечивают разнообразие рудных металлов, свойственных нефти ванадиевого профиля (рис. 3). Однако главный вклад в ее рудоносность создает дегазация, сближающая нефть с битумами и черными сланцами вплоть до создания ее само-

стоятельной металлогенической специализации, например, на ванадий. Восходящая миграция нефти, подчеркивавшаяся в работах многих исследователей [10, 11, 12], сопровождается опережающей миграцией водорода и метана, возникающих в результате ее дегазации. Они образуют газовые месторождения в толщах, перекрывающих нефтяные залежи, или поступают в атмосферу. Метан при этом дает существенный

Содержания металлов-примесей в г/т в нефти (1), продуктах ее дегазации — асфальтиках (2) и черных сланцах (3) по данным [7, 6, 2]

N	Элемент	1	2	3
3	Li	-	0.027	31
4	Be	0	0.007	2
21	Sc	0.003	0.422	12
22	Ti	0.18	4.62	-
23	V	39.4	615	205
24	Cr	0.487	3	96
25	Mn	0.3	30.4	400
27	Co	0.32	0.27	19
28	Ni	14.1	120	70
29	Cu	0.37	8.52	70
30	Zn	2.36	161	130
31	Ga	-	0.362	16
37	Rb	-	0.085	74
38	Sr	0.45	12.3	190
39	Y	-	0.552	26
40	Zr	-	0.842	120
41	Nb	-	0.016	11
42	Mo	12.16	4.7	20
48	Cd	-	0.545	5
55	Cs	0.003	0.002	4.7
56	Ba	0.3	1.07	500
57	La	0.04	2.53	28
58	Ce	0.05	4.795	58
59	Pr	-	0.635	4.2
60	Nd	0.04	2.36	33
62	Sm	0.06	3.156	5.4
63	Eu	0.0075	0.132	1.2
64	Gd	-	0.346	4.7
65	Tb	-	0.034	0.75
66	Dy	0.01	0.126	3
67	Ho	-	0.019	0.52
68	Er	-	0.041	1.9
69	Tm	-	0.003	0.4
70	Yb	-	0.018	2.8
71	Lu	-	0.003	0.4
72	Hf	-	0.017	4.2
73	Ta	-	0.005	0.7
74	W	-	0.034	2.9
81	Tl	-	0.106	2
82	Pb	0.56	0.312	21
83	Bi	-	0.005	1.1
90	Th	-	0.074	7
92	U	-	0.053	8.5

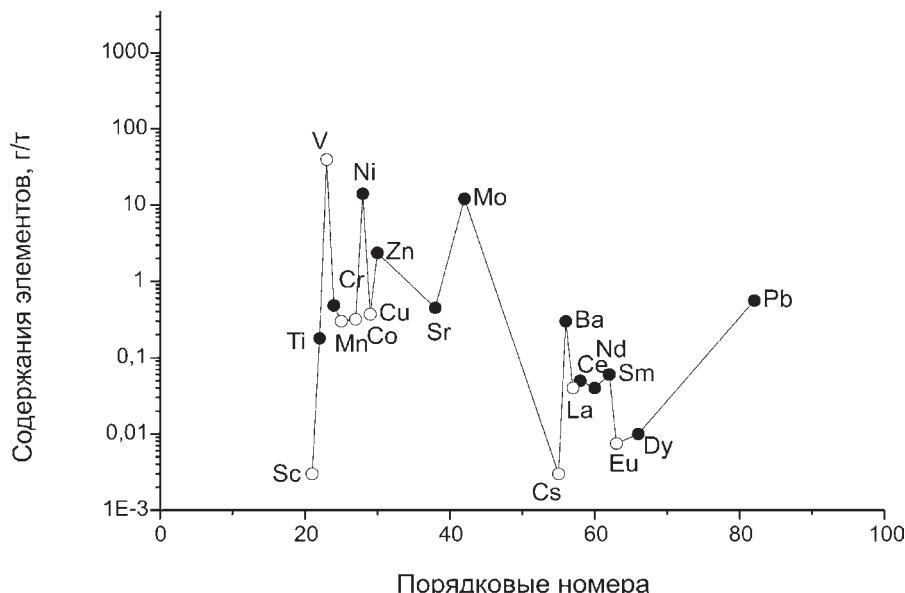


Рис. 3. Диаграмма вариации кларков элементов-примесей нефти по данным [7]

вклад в парниковый эффект Земли, способствуя потеплению ее климата. Влиянием метана можно объяснить сильное аномальное потепление в меловой период эволюции Земли [13], отличающейся как отмечалось, максимальной нефтеносностью и необычайно высоким содержанием ванадия в черных сланцах.

Литература

1. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатерин-

бург: УИФ «Наука», 1994. 304 с. 2. Ketris M. P., Yudovich Y. E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals International Journal of Coal Geology 78 (2009) 135—148. 3. Cruse A. M., Seewald J. S. Chemistry of low-molecular weight hydrothermal fluids from Middle Valley, Northen Juan de Fuca Ridge // Geokhim. Et Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 2079—2092. 4. Каширов В. А. Молодая нефть Байкала / Институт геологии нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН // Новости

- науки. Новосибирск, 2009. 5. Конторович А. Э., Вышемирский В. С. Неравномерность нефтегазообразования в истории Земли как результат цикличного развития земной коры // ДАН, 1997. Т. 356. № 6. С. 704—707. 6. Гомтих Р. П., Писоцкий Б. И., Журавлев Д. Э. Распределение микроэлементов в системах кимберлит—битум и базальт—битум в диатремах Сибирской платформы // ДАН, 2004. Т. 399. № 3. С. 373—377. 7. Шпирт М. Я., Пунанова С. А. Сопоставительная оценка содержаний и форм соединений микроэлементов в твердых горючих ископаемых и нефтях // Химия твердого топлива, 2006. № 5. С. 70. 8. Шпирт М. Я., Пунанова С. А., Стрижакова Ю. А. Макроэлементы горючих и черных сланцев // Химия твердого топлива, 2007. № 2. С. 64—73. 9. Маракушев А. А., Маракушев С. А. Образование нефтяных и газовых месторождений // Литология и полезные ископаемые. 2008. № 5. С. 505—521. 10. Кудрявцев Н. А. Генезис нефти и газа. Л.: Недра, 1973. С. 140. 11. Кропоткин П. Н. Дегазация Земли и генезис углеводородов // Журн. Всес. хим. об-ва. 1986. Т. XXXI. № 5. С. 540—547. 12. Шахновский Н. М. Происхождение нефтяных углеводородов. М.: ОАО ВНИИОЭНГ, 2004. 60 с. 13. Герман А. Б. Палеоботаника и климат Земли: взгляд в будущее из геологического прошлого // Вестник РАН, 2009. Т. 79. № 5. С. 387—396.

12-я студенческая научная конференция
29 октября 2009 года
г. Сыктывкар

ГЕОЛОГО-АРХЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ТИМАНО-СЕВЕРОУРАЛЬСКОМ РЕГИОНЕ



Информационное письмо

Организаторы конференции:

- Институт геологии Коми научного центра УрО РАН
- Сыктывкарский государственный университет
- Институт языка, литературы и истории Коми научного центра УрО РАН
- Коми государственный педагогический институт



ралогия, петрография, тектоника Тимано-Североуральского региона;

➤ Археологические и геолого-археологические исследования в Республике Коми и сопредельных регионах;

➤ История геолого-географических исследований.

К участию в конференции приглашаются студенты, аспиранты и молодые преподаватели вузов и академических организаций Республики Коми и сопредельных территорий.



Научная программа конференции:

- География, геоморфология, геология, стратиграфия, литология, мине-

Научная программа конференции предусматривает заслушивание пленарных и рассмотрение стендовых докладов. Развёрнутые тезисы докладов будут напечатаны в сборнике материалов конференции.

Контрольные сроки

Представление тезисов докладов
до 10 октября 2009 г.

Рассылка приглашений
и программы конференции

25 октября 2009 г.

Адрес для контактов:

167982, г. Сыктывкар,
ул. Первомайская, 54,

Институт геологии
Коми НЦ УрО РАН, каб. 507.

Секретарь — Т. П. Майорова

Телефон: (8212) 24-51-67

Эл. почта: mayorova@geo.komisc.ru