

Я. Э. ЮДОВИЧ, М. П. КЕТРИС

НАФТОГЕНЕЗ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ. ОБЗОР*

YA. YUDOVICH, M. KETRIS

NAPHTHOGENESIS AND HYDROTHERMAL ORE FORMATION IN BLACK SHALES: A REVIEW**

Введение: общие соображения

В предыдущей работе мы отметили, что процесс нафтогенеза является характерным для черных сланцев, более того — что именно черные сланцы представляют собой самые продуктивные нефтематеринские толщи [15]. В то же время с черносланцевыми толщами пространственно нередко связаны гидротермальные месторождения [13, 14]. Поэтому вполне возможны случаи, когда с черными сланцами одновременно связаны и нефте- и рудопроявления. Задача настоящего обзора — показать, что такая ассоциация отнюдь не случайна и является порождением процессов литогенеза в черносланцевых толщах.

Внешнее сходство процессов нафтогенеза и гидротермального рудообразования (при невысоких температурах) бросается в глаза. Достаточно только перечислить ряд исходных условий, необходимых для того и другого.

1. Для нафтогенеза необходимо «сапропелевое» органическое вещество (ОВ): но ОВ, как было показано в [13], выполняет ресурсную, транспортную, средообразующую и барьерную функции и в гидротермальном рудообразовании.

2. Для реализации нефтематеринского потенциала ОВ необходимо погружение осадочных толщ на глубину не менее 2 км (а в случае молодых толщ еще глубже — до 4 км). На этих глубинах температуры составляют 70—120 °С. Но при таких температурах и давлениях 1,0—1,2 кбар могут и должны формироваться гидротермальные газоводные флюиды. Если они окажутся металлоносными, то это и будут «рудоносные гидротермы».

3. Для формирования залежей углеводородов необходимы ловушки, представляющие собою сочетание «коллектор + крышка». Но и для

* Предлагаемый вниманию читателей обзор базируется главным образом на литературе, опубликованной на русском языке.

** The present review is based on scientific literature published mainly in Russian.

локализации гидротермального рудоотложения также необходимы проницаемые породы и экраны.

4. Явления разрушения залежей углеводородов в приподнятых структурах могут быть тесно сопряжены либо с увеличением подвижности рудного вещества (например, выделение CO_2 увеличит подвижность урана), либо, наоборот, с возникновением геохимического барьера для него (например, H_2S для элементов-тиофилов).

Таким образом, в ходе онтогенеза залежей углеводородов — от генерации и массовой миграции УВ на этапах ГФН и ГФГ* — до их уничтожения при разрушении залежей — нафтогенез может сопровождаться рудогенезом.

Как утверждают канадские геологи С. Джексон и Ф. Билс, «закономерности, управляющие локализацией многих рудных тел, — суть закономерности седиментационные (т. е. осадочных бассейнов — Я. Ю., М. К.), поэтому геолог-нефтяник должен включать поиски рудных месторождений в свою нормальную поисковую практику» [21, с. 383].

Косвенная связь нафто- и рудогенеза может осуществляться посредством общего фактора миграции — глубинной углекислоты, которая, как известно, способна переносить значительные массы жидких углеводородов и в то же время является важнейшим агентом миграции урана и ряда других рудных элементов [5].

Можно считать установленным, что на глубинах, где предполагается нефтегенерация и начальная эмиграция микронепти из пород, происходит интенсивная генерация CO_2 . Например, по данным В. Н. Шванова [12], изучавшего осадочные бассейны Средней Азии, на глубинах 1000—2500 м развиваются процессы декарбонатизации осадочных толщ, которые завершаются на глубине 4500 м. Здесь освобожденная из пород CO_2 вызывает процессы углекислотного метасоматоза, которым в частности подвергаются тела основных и средних вулканитов.

Реальность и впечатляющие масштабы катагенетического карбонатного метасоматоза подтверждаются данными Н. А. Гнутенко и др. [4], изучавших палеозойские метаморфические сланцы Зеравшано-Гиссарской зоны Южного Тянь-Шаня. Они описали огромную полосу протяженностью около 100 км, шириной 4—5 км и глубиной по вертикали свыше 2 км, в пределах которой хлорит зеленых сланцев интенсивно замещен железистым карбонатом — на 2—20 % от породы. В этом региональном процессе в породы было привнесено $\sim 1 \cdot 10^9$ т углерода, $\sim 1,2 \cdot 10^9$ натрия и вынесено $\sim 8 \cdot 10^8$ т кремния. Заметим, что описанные карбонатные метасоматиты сопровождаются рядом рудопроявлений (Au и др.).

Как отмечает В. Н. Холодов, при погружении глинистых толщ на глубину до 5—6 км из них выделяются флюиды, по всем параметрам представляющие собою настоящие гидротермы. Температура их достигает 200—250 °С, давление — 1,5—1,7 кбар: они несут большие массы извлеченных из вмещающих пород металлов, битумоидов, углеводородных газов и углекислоты. «Поступление этих многокомпонентных образований в жесткие пласты-коллекторы должно сопровождаться заметным падением давления, а это, в свою очередь, будет вызывать частичную дегазацию системы, ее физико-химическую

* Так называемые Главные фазы нефте- и газообразования [6].

перестройку и выпадение в осадок многих аутигенных минералов. Еще сильнее перепад давления и температур может, по-видимому, проявляться в зонах повышенной трещиноватости и вдоль плоскостей крупных разломов, связанных с дневной поверхностью. Таким образом, можно утверждать, что проблемы гидротермального рудообразования, а также газонефтяных месторождений в элизионных системах оказываются тесно связанными друг с другом» [11, с. 23—24].

1. К истории проблемы

Долгое время изучение связей «нафтогенез — рудогенез» тормозилось явным или скрытым сопротивлением ортодоксальных нефтяников-«органиков». Нефтяники-«неорганики» с энтузиазмом интерпретировали весьма многочисленные факты присутствия битумов в гидротермалитах как доказательство их абиогенной природы (а заодно и нефти в залежах) (см., например, [1]). Это раздражало «органиков», поэтому они или вообще игнорировали такие факты, или же старались придать им вид второстепенных экзотических минералогических феноменов, которые не имеют никакого отношения к проблемам промышленного нефтеобразования.

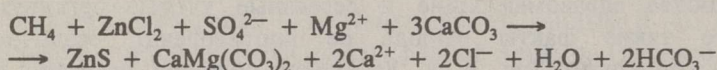
Однако наиболее здравомыслящие и серьезные ученые-«органики» полагали, что такие факты отнюдь не противоречат осадочно-миграционной концепции. Так, В. А. Успенский обращал внимание на принципиальную разницу геохимической истории ОВ в стабильных и активных областях земной коры. Указывая на «огромные толщи обогащенных графитом метаморфических пород, слагающие геосинклинальные зоны», он утверждал, что «масштабы генерации углеводородов в геосинклинальных системах на единицу площади должны быть, безусловно, во много раз больше, чем в самых богатых нефтеносных районах» [8, с. 20]. Если в платформенных областях основным «полезным результатом» миграции ОВ является образование нефтяных и газовых залежей, то в геосинклиналях судьба миграционного ОВ иная: «И может быть то, что в платформенных структурах мы привыкли видеть в нефтяных и газовых залежах, в зонах геосинклинального режима представлено в трансформированной форме — в виде рудных скоплений, унаследовавших от органического вещества лишь какую-то часть аккумулированной им солнечной энергии».

По мнению В. А. Успенского, в недрах геосинклиналей процессы миграции ОВ, с одной стороны, и процессы рудогенеза — с другой, взаимосвязаны: «Огромные масштабы процессов рудообразования на путях восхождения глубинных масс в геосинклинальных системах и огромные масштабы генерации углеводородов в этих же зонах погружения трудно не рассматривать как две стороны одного и того же процесса. Соотношения масс углерода в осадочных породах и в возможных глубинных очагах питания вынуждают нас главный источник углеродсодержащих элементов гидротерм видеть в теряющих свой осадочный облик породах глубинных зон геосинклиналей» [там же, с. 20].

Таким образом, мы вправе говорить о том, что В. А. Успенский одним из первых подчеркнул роль транспортной функции нафтидов в рудогенезе. Что касается средообразующей функции, то наиболее последовательно и аргументированно она рассматривалась в нашей стране А. И. Германовым. Правда, сами по себе черные сланцы его не интересовали — он занимался парагенетическим анализом ассоциаций гидротермальных минералов с органическим веществом. Собственно черные сланцы («битуминозные породы») рассматривались им как источник миграционных ОВ (битумов, углеводородных газов) и как субстрат для сульфат-редукции: либо химической (высокотемпературной), либо бактериальной (низкотемпературной) [2]. Идеи А. И. Германова имели принципиально новый характер и не были своевременно по достоинству оценены научным сообществом.

2. Руды «типа долины Миссисипи»

В 1967 г. П. Бартон [прив. по: 24, с. 117] предложил представление о формировании полиметаллических руд «типа долины Миссисипи» как о неорганической (высокотемпературной) сульфат-редукции с участием нефтяных углеводородов по схеме:



Как видно, согласно этой схеме, формирование сульфидных руд из металлоносных рассолов должно сопровождаться вторичной доломитизацией.

Б. Скиннер [прив. по: 24] пошел еще дальше, допуская, что источником серы были не рассолы, а черные сланцы, освобождающие $\text{S}_{\text{орг}}$ в форме H_2S при воздействии на них горячих хлоридных рассолов. Таким образом, в наших терминах, П. Бартон связывал рудогенез с нафтогенезом через средообразующую функцию ОВ, а Б. Скиннер — через ресурсную.

Изучение флюидных включений в рудах показало, что температуры рудоносных флюидов колебались от 70 до 160 °С, а соленость их превышала 20 %. Считают, что это были нагретые рассолы нефтяных полей, а Pb и Zn имели коровый источник [9].

Например, рассолы из нефтеносных толщ штатов Техас и Миссисипи имеют все свойства гидротермальных флюидов (табл. 1).

Используя эти данные, Д. Свирицкий [25] теоретически оценил значения рН рассолов: для нефтеносных толщ Техаса и Миссисипи они оказались соответственно менее 5,3 и $4,3 \pm 0,3$. Расчеты показали, что при взаимодействии таких рассолов с кварцевыми и карбонатными коллекторами будут осаждаться сульфидные руды, жидкие включения, которые близки по составу к реально наблюдаемым в рудах «типа долины Миссисипи».

Следует заметить, что происхождению руд «типа долины Миссисипи» посвящена весьма обширная, но противоречивая литература. В обзоре Г. Андерсона и Р. Маквина была сделана попытка свести воедино

основные признаки Pb—Zn месторождений этого типа, как чисто геологические, так и относящиеся к составу руд [17].

Таблица 1. Характеристика рассолов из нефтеносных отложений
Table 1. Characteristics of Brines from Oil-Bearing Deposits

| Компоненты и показатели | Плезант Байо, Техас | Рэйлей Филл, Миссисипи |
|-------------------------|---------------------|------------------------|
| Глубина, м | 4462 | 4030 |
| Давление, бар | 787 | 390 |
| Температура, °С | 138 | 130 |
| Минерализация, г/л | 131,979 | 254,140 |
| Хлор | 80,6 | 156,9 |
| Натрий | 38,0 | 60,3 |
| Калий | 0,84 | 0,95 |
| Кальций | 9,1 | 30,8 |
| Магний | 0,6 | 2,15 |
| Стронций | 1,02 | 2,40 |
| Барий | 0,76 | 0,22 |
| Кремнезем, мг/л | 120 | 285 |
| Гидрокарбонат | 365 | Нет данных |
| Сероводород | 0,5 | Нет данных |
| Железо | 62 | 285 |
| Свинец | 1,1 | 17 |
| Цинк | 1,5 | 33 |

Геологическая позиция

(1) Большинство месторождений локализовано в карбонатных породах, в особенности в доломитах.

(2) Месторождения этого типа известны в большинстве осадочных бассейнов во всех частях света.* Вмещающие толщи имеют возраст от протерозоя до мела, кайнозойские месторождения неизвестны.

(3) Месторождения всегда расположены на периферии современных нефтегазоносных бассейнов или же на перемычках между двумя бассейнами.

(4) Они размещены либо в ненарушенных платформенных карбонатах, либо в складчатых толщах форландов.

(5) Отдельные залежи группируются в рудные районы, охватывающие сотни квадратных километров. Это доказывает, что источники металлов и серы не могли быть локальными.

* Это правильно, но важно добавить: только в таких бассейнах, в разрезе которых есть эвапоритовые толщи!

- (6) Как правило, поблизости нет изверженных горных пород.
- (7) Вмещающие карбонатные породы неметаморфизованы.
- (8) Для платформенных месторождений получены указания на малоглубинную природу руд — не глубже 1000 м, а современные пластовые температуры вмещающих толщ гораздо ниже 100—150 °С. Поскольку температуры рудоотложения в большинстве случаев безусловно были выше, это требовало поступления горячих рудоносных флюидов с глубины.
- (9) Отдельные месторождения явно тяготеют к поверхностям несогласия — в частности к палеокарсту.
- (10) Некоторые месторождения тяготеют к фациальной границе между мелководно-шельфовыми карбонатами и «бассейновыми» сланцами.
- (11) Вопреки более ранним представлениям, нет какой-либо приуроченности месторождений к рифовым массивам — контролирующим фактором является развитие пористости, но необязательно в рифовых карбонатах.

Руды

- (1) Большинство месторождений отличается простым минеральным составом: галенит + сфалерит в сопровождении пирита + марказита. В ряде мест обычны также барит и флюорит. Как правило, галенит беден серебром, а сфалерит — железом.
- (2) Морфология залежей ясно указывает на эпигенетическую природу руд — тяготение их к брекчиям и палеокарсту.
- (3) Изучение флюидных включений в сфалерите, барите и карбонате показывает, что это были крепкие рассолы Na—Ca—Cl, нагретые до 80—100 °С.
- (4) Во вмещающих породах обычны кероген или битумы, а в рудах — нефть в составе флюидных включений.
- (5) Изотопный состав серы отличается значительной дисперсией, но в целом указывает на тяжелую серу сульфата морской воды. Биогенная сульфат-редукция не исключается, но широкого развития она не имела — температуры сульфидообразования были слишком высокими для этого процесса. Изотопный состав свинца указывает на его мобилизацию либо из фундамента, либо из осадочных толщ. Модельные возрасты руд, вследствие широкой миграции радиогенных изотопов, получаются бессмысленными (отрицательными).
- (6) Главным фактором, контролирующим образование промышленных залежей, было пустотное пространство. Считают, что в процессе рудоотложения могли выщелачиваться значительные массы карбонатов.

Некоторые другие примеры

Для месторождения Pb—Zn руд Пайн Пойнт, локализованного в девонских черносланцевых отложениях (Северные территории, Канада), характерно присутствие метаморфизованного ОВ нефтяной природы, в частности высокосернистых битумов. Оруденение льнет к периферии нефтяного бассейна: предполагается, что битуминозное ОВ послужило агентом высокотемпературной (~100 °С) абиогенной сульфат-редукции, что привело к формированию сероводородного геохимического барьера для Pb

и Zn. Эта идея базируется на данных изотопного состава сульфидной серы в рудах, не показавших значительного облегчения S, собственного бактериальной сульфат-редукции [22].

В Южном Верхояне известны стратиформные рудопроявления и месторождения Pb и Zn, охватывающие отложения рифея-кембрия в пределах Майско-Кыллахской структурно-фациальной зоны. Это перикратонный прогиб длиной более 600 км, заполненный циклично построенными терригенно-карбонатными толщами мощностью до 7—8 км. В разрезе насчитывают до 16 уровней, на которых расположена стратиформная Pb—Zn минерализация разного масштаба. По меньшей мере восемь уровней сопровождаются и проявлениями нефтидов — твердых, иногда и жидких. Такое сонахождение наводит на мысль о парагенетической связи процессов рудо- и нефтегенеза.

Рассмотревшие этот вопрос Д. И. Павлов и др. [7] пришли к выводу, что такая связь существует. По их оценкам, рудоносные рассолы с минерализацией ~70 г/кг содержали ~60 мг/кг цинка. Эти рассолы, несущие сульфат и миграционные фазы ОВ, периодически разгружались в менее литифицированные карбонатные (реже терригенные) коллекторы. Периодичность процесса определялась тем, что по мере погружения осадочной толщи неоднократно возобновлялись импульсы нефтегенеза и «термодегидратации» глинистых толщ, вызывавшие разгрузку рудоносных рассолов и нефтегазовых флюидов в верхние этажи разреза. Эти процессы были резко усилены позднекембрийским и раннекембрийским вулканизмом, повысившим геотермический градиент, как полагают, до 10 °/км, что привело к локальному прогреву верхнерифейских толщ до 400 °С.

В заключение авторы пишут: «...известный афоризм Н. Б. Вассовича: "Нефть — детище литогенеза" уже скоро можно будет дополнить и со всей уверенностью сказать, что "детище" литогенеза — не только нефть, но и стратиформные свинцово-цинковые месторождения» [7, с. 66].

Уникальный случай реализации транспортной функции нефтидов представляют собой миграционные ураносные битумы в районе природного ядерного реактора Окло в Габоне, размещенного среди рифейских ураносных черных сланцев.

Здесь центральная зона высокопроцентных урановых руд в песчаниках (20—60 % урана) окружена широким ореолом слабометаморфизованных песчаников, содержащих 0,1—1,0 % урана в ассоциации с обильными миграционными битумами.

Как предполагается, природный реактор «включился» около 2 млрд. лет назад, когда была достигнута критическая масса урана. При этом поровые и пластовые воды играли роль замедлителя нейтронов и других продуктов ядерного деления. Поэтому реактор действовал лишь до тех пор, пока вся вода из окружающих его пород не испарилась.

Отгонка из зоны реактора гидротерм, находившихся под большим давлением, породила в зоне реактора и в окружающих породах явление гидроразрыва. При этом гидротермы производили гидропиролиз органического вещества, т. е. процесс, сходный с экспериментальной водной конверсией керогена горючих сланцев. Возникавшие при гидропиролизе миграционные ОВ (жидкие и газообразные) под большим давлением впрыскивались в трещины гидроразрыва вместе с

гидротермами. Полагают, что импульсы такого «впрыскивания» на протяжении геологической истории реактора имели место по меньшей мере дважды [23].

Таким образом, феномен Окло дает пример редкостного сочетания двух процессов: (а) необычного «индуцированного нафтогенеза», осуществляемого под воздействием горячих водных флюидов, генерированных теплом природного ядерного реактора и (б) реализации транспортной функции миграционных битумов в отношении урана и его дочерних продуктов и продуктов индуцированного деления атомов различных элементов.

Низкотемпературная сульфидная минерализация была описана И. Ф. Юсуповой в Прибалтийском сланценосном бассейне [16]. Эта минерализация встречается в тектонических и карстовых нарушениях и в зонах доломитизации. Конечно, здесь, в случае платформы с маломощным осадочным чехлом, не идет речи о каком-либо метаморфизме черных ордовикских сланцев, однако сланцы выполняют здесь важную средообразующую функцию: «Вторичная сульфидная минерализация формируется здесь в результате ... взаимодействия подземных (в том числе карстовых) вод с вмещающими породами. Одним из них является процесс биогенной сульфат-редукции с использованием (в соответствующих условиях) сульфат-иона подземных вод и органического вещества высокоуглеродистых пород района» [16, с. 208]. «Образующийся сероводород при контакте с ионами тяжелых металлов осаждается в виде сульфидов. При наличии реакционно-способных форм металлов сероводород не мигрирует за пределы сланценосной толщи и максимум рудной минерализации в этом случае приурочен к горючим сланцам». Считают, что такое же происхождение имеют и пластообразные сульфидопроявления: их связывают с закарстованием, идущим по плоскостям напластования пород, «где также происходит движение подземных вод и взаимодействие их с керогенсодержащими породами, в том числе и процессы генерации, миграции и осаждения сероводорода» [16, с. 209].

Примером сложности связей рудо- и нафтогенеза может служить детально изученное месторождение U—V руд в палеогеновых карбонатных породах Средней Азии [10]. Исследование показало, что на геохимическом барьере, созданном разрушающейся нефтяной залежью, фиксируется ванадий, извлеченный из битуминозных пород, и уран, принесенный инфильтрационными кислородными водами. Получается, что ванадий связан с черными сланцами и генетически (через генерированную ими нефть, т. е. через транспортную функцию миграционного ОВ), а уран — только парагенетически, через средообразующую функцию миграционного ОВ — создание восстановительного барьера на водонефтяном контакте.

Изучив нефтяные битумы в рудах французских месторождений Сент Приват (Pb—Ba) и Ле Малине (Pb—Zn—Ba—Fe), Дж. Коннан пришел к выводу, что нефтематеринскими толщами «рудных» битумов послужили черные сланцы: пермские горючие сланцы Отен в первом случае и триасовые битуминозные доломиты — во втором. Источниками сульфата (подвергшегося в дальнейшем бактериальной сульфат-редукции) были в обоих случаях эвапориты: пермские и триасовые [18].

4. Обобщающие концепции

Проблема связи рудогенеза с нафтогенезом стоит на стыке разных геологических дисциплин: нефтяной геологии, литологии и учения о рудных месторождениях. Попыткой объединить усилия в исследовании этой проблемы был созданный в 1977 г. в Канаде форум «Нефть и руда в осадочных породах». В докладе Б. Хитчона [20] была сделана попытка сформулировать единую концепцию, в которой стадии нафто- и рудогенеза были бы взаимно увязаны. В этой модели рассматривались пять стадий.

1. Осадконакопление. Осадки, предпочтительно углеродистые, накапливаются по соседству с рифом или краем карбонатного шельфа. Возможна, но не обязательна, эвапоритовая обстановка. Если эвапориты не формировались, то на стадии 2 необходимо появление рассолов выщелачивания, т. е. промывание подземными (формационными) водами эвапоритовой толщи. Идеальными считают условия седиментации типа сабкхи. Важное значение имеют альтитуда и протяженность «карбонатного фронта» по отношению к осадочному бассейну. Условия тем благоприятнее, чем выше риф и чем больше его протяженность. Возможно включение в модель вместо рифа баровых или покровных песков, но лишь в том случае, если они удовлетворяют критериям стадий 2 и 3.

2. Погребение и выщелачивание. В регионах с нормальным геотермическим градиентом толщи погружаются до глубин, где температура достигает 75 °С, этого уже достаточно для генерации УВ, а при 100 °С достигается максимум нефтеобразования. Выщелачивание металлов из сланцев возможно уже при 75 °С, а оптимально, по-видимому, при 100—125 °С, но при условии, что формационные воды достаточно соленые. Поэтому наличие рассолов обязательно.

3. Миграция. Обязательным считается появление условий для струйного течения. Если протяженность и альтитуда пластов карбонатов (или песчаников) достаточны для обеспечения напора флюидов с последующей их разгрузкой в близповерхностные зоны или на поверхность, то такой «проводник» мог быть отличным миграционным путем как для УВ, так и для металлов.

4. Аккумуляция. Удаление растворенных УВ и металлов из рассолов может происходить вследствие падения температуры, давления и солености, вследствие изменения рН от кислого до щелочного, изменения парциальных давлений H_2S и CO_2 или вследствие реакций между флюидами и породами-«проводниками». Накопление УВ требует определенных резервуаров, структурных и гидродинамических условий, тогда как для рудоотложения достаточно одной пористости. Статистика распределения залежей УВ и руд как будто показывает, что нефти располагаются в глубоких и средних частях осадочно-породных бассейнов, тогда как рудопроявления тяготеют к близповерхностным частям. Впрочем, Б. Хитчон не исключает, что такая закономерность — всего лишь артефакт, обусловленный различными методами поисков нефтей и руд. Все же вероятно, что нефти — образования более ранние, чем руды, хотя очевидно значительное перекрытие времени их образования.

5. Поднятие и «диссипация». Финальной стадией может быть подъем осадочно-породного бассейна с выведением некоторых месторождений нефти и рудных залежей в зону грунтовых вод, образуются тяжелые нефти и поверхностные (окисленные? — Я. Ю., М. К.) руды. Однако для полной «диссипации» тех и других нужно значительное время.

Как видим, в этой схеме принципиальным моментом является участие рассолов, генетически связанных с эвапоритами: либо седиментационных, либо рассолов выщелачивания. В схеме же В. Н. Холодова это условие не оговорено, хотя оно, по-видимому, необходимо. Что касается финальной стадии «диссипации», то здесь представления Б. Хитчона, по-видимому, неточны: разрушение залежей УВ чаще сопровождается не разрушением рудных залежей, а как раз наоборот — их образованием. Во всяком случае А. И. Германов прямо указывает на пространственно-генетическую связь рудоносных антиклинальных структур с нефтегазоносными, эту связь он называет «фациальным генетическим переходом».

В качестве примеров такого перехода называются: рудоносные антиклинальные структуры Донецкого кряжа, переходящие в нефтегазоносные антиклиналы Днепровско-Донецкой впадины; рудное поле Джекказгана, сменяющееся в Сарысуйской впадине разрушающимися скоплениями углеводородных газов в антиклинальных структурах; рудные месторождения хребта Большого Кавказа, сменяющиеся залежами нефти, газоконденсата и газа в антиклиналях толщи осадочных пород мезозоя в Восточном и Западном артезианских нефтегазоносных бассейнах Предкавказья. «Палеогеологический анализ этих и ряда других рудных полей и месторождений показывает, что чем богаче была антиклинальная структура ОВ нефтяного ряда, тем выше ее потенциал возможного концентрирования халькофильных элементов в ее сероводородных ловушках соответствующих масштабов» [3, с. 19].

Если в модели Б. Хитчона главное — это наличие в разрезе осадочно-породного бассейна эвапоритов, а возникновение гидротерм рассматривается лишь в рамках стадийного катагенеза, то подход А. И. Германова более широк. Один элемент его модели такой же — рассолы артезианских бассейнов (хотя генезис рассолов не обсуждается), но нагрев рассолов может осуществляться двояко: либо локально (под влиянием интрузий), и тогда гидротермальная минерализация более концентрированная и богатая, либо регионально, в ходе катагенеза. Последовательная смена минералов с ходом изменения температур образует генетические ряды («возрастные» ряды, по автору); в первом случае это будут привычные для минералога генерации гидротермалитов, а во втором — не что иное как региональная минералогическая зональность катагенеза.

В случае локальных гидротерм (которые обычно квалифицируются как постмагматические) А. И. Германов выделяет два генетических ряда минерализации.

Ряд 1: углеводородные газы, CO_2 , CO , H_2 → графит → антраксолит → кериты → асфальтит → асфальт → мальта → нефтяные вещества и углеводородные газы*.

* К сожалению, другие (неорганические) гидротермальные минералы здесь не названы.

Ряд 2а*: досульфидные графит или антракосолит, кериты (импсонит, альбертит) → сульфиды → послесульфидный асфальтит → нефтеподобные вещества.

Температура, разделяющая стадию графита + антракосолита от последующих — около 250 °С.

Ряд 2б: сульфиды I (± сульфаты) → карбонаты (± сульфаты), твердые битумы → сульфиды II.

В качестве примера 1-го ряда называются пегматиты щелочных интрузий. Последние формировались в глубоких, гидрогеологически закрытых частях артезианских бассейнов, где подземные воды были бессульфатными. Вследствие этого здесь не происходило и сульфат-редукции с участием биогенного ОВ, а поэтому нет и сульфидной минерализации.

Второй ряд является порождением артезианских бассейнов с более интенсивной гидродинамикой. «Здесь в первое время могут циркулировать хлоридные, бессульфатные растворы, отлагающие твердые битумы или графит, кварц и т. п., затем из краевых частей артезианских систем к участкам восходящей разгрузки притекают сульфатсодержащие воды. Появление в растворах SO_4^{2-} — окислителя органических веществ — вызывает сульфат-редукцию с возникновением H_2S , что и приводит к отложению ряда элементов в форме сульфидов или в результате восстановления — других компонентов (U^{IV} , самородных Au, Ag, As, Bi и прочих). При этом, вследствие окисления органических соединений до CO_2 , органических кислот и т. п., отложения битумов не происходит.

Дальнейшее снижение температуры (видимо, ниже 150—220 °С) делает невозможным продолжение химической сульфат-редукции, образование сульфидов или других указанных минералов временно или совсем прекращается, из водного раствора могут выделяться карбонаты, «асфальтит» и другие органические компоненты. В некоторых сульфидных или сульфидсодержащих месторождениях вслед за карбонатами или сразу же за сульфидами отлагаются сульфаты (барит или ангидрит), после которых образуются поздние сульфиды железа или свинца, мышьяка и др. Перерыв в отложении сульфидов, вероятно, соответствует температурному интервалу, когда температура недостаточна для химического восстановления SO_4^{2-} -растворов, но выше той, при которой возможна бактериальная сульфат-редукция (60—80 °С). Развитие последней и является причиной возникновения в конце процесса низкотемпературных сульфидов с повышенным во многих из них содержанием легкого изотопа серы ^{32}S , избирательно отобранного бактериями, и большим диапазоном $\delta^{34}\text{S}$ » [2, с. 122—123].

В последние годы идеи обязательной связи рудогенеза, с участием (в той или иной функции) черных сланцев, с эвапоритами получили дальнейшую разработку.

Х. Ойгстер [19] выделяет три (и один — предположительно) типа эпигенетических гидротермальных месторождений, связанных с парастерезисом: черные сланцы + эвапориты.

* Разделение этого ряда на две части сделано нами с полным сохранением смысла оригинала [2, с. 122].

Тип Купфершифер (KST) — кислородсодержащие кислые рассолы выщелачивают металлы из подстилающих красноцветов. Черные сланцы взаимодействуют с рассолами и служат восстановительным сероводородным барьером для осаждения металлов. К типу KST Х. Ойгстер относит также меловые Cu—Zn месторождения в Анголе, «Медный пояс» Замбии, месторождение Крета Лейк в штате Оклахома.

Тип Долины Миссисипи (MVT) — кислые рассолы, но, в отличие от типа KST, во-первых, горячие, во-вторых, циркулирующие главным образом в карбонатных породах. К типу MVT Х. Ойгстер относит Pb—Zn месторождение Пайн Пойнт в девоне Канады (Северо-западные территории).

Тип Грин Ривер (GRT) — щелочные металлоносные рассолы. Хотя с самими горючими сланцами Грин Ривер никакой полиметаллической минерализации не связано, обстановки их накопления считаются материнскими для содовых рассолов, содержащих металлы. Примером считается знаменитый сульфидоносный доломитовый сланец НУС на Pb—Zn—Ag месторождении Мак-Артур Ривер в Австралии. Характерным признаком является присутствие щелочных туфов с цеолитами и К-полевым шпатом и «кремней Магади». Последние (по названию содового озера в Кении) — суть продукт содового эпигенеза щелочных туфов. Они узнаются по характерным текстурам деформации в мягком состоянии, по трещинам синерезиса, отпечаткам кристаллов солей и радиально-лучистым сферолитам халцедона. По мнению Х. Ойгстера, к типу GRT может относиться даже месторождение Оутокумпу (!) — казалось бы, ничего общего не имеющее ни с эвапоритами, ни со щелочными туфами [14, с. 42, 43].

Наконец, предположительно выделяется еще тип Крид (СТ), порожденный горячими щелочными рассолами неясного происхождения. Поскольку само жильное Pb—Zn месторождение Крид в Колорадо явно ассоциирует с риолитами, допускается, что рассолы могли нагреваться под влиянием интрузий, а металлы выщелачивались из вмещающих терригенных или карбонатных пород.

5. Работа Б. А. Лебедева

В последние годы петербургский геолог Б. А. Лебедев из ВНИГРИ на огромном материале по нефтегазоносным провинциям разработал фундаментальную концепцию эпигенеза в осадочных бассейнах*. Ее ядром является разделение эпигенеза на два существенно разных типа: (а) стадийного эпигенеза погружения, или собственно катагенеза *s. str.*, и (б) наложенного эпигенеза. В отличие от общих высказываний В. Н. Холодова, напрямую связывающего рудообразование с катагенезом, Б. А. Лебедев доказывает решающее значение именно наложенного эпигенеза, происходящего в период воздымания осадочно-породных

* Лебедев Б. А. Процессы эпигенеза в осадочных бассейнах. (Эта книга должна была выйти в 1992 г. в С.-Петербургском отделении издательства «Недра». С разрешением автора мы цитируем здесь рукопись.)

бассейнов. В этот период нефтяные и газовые залежи не образуются, а разрушаются. Таким образом, собственно рудоотложение не сопутствует нафтогенезу, а следует за ним (табл. 2).

Таблица 2. Концептуальная схема нафто-рудогенеза в генетической или парагенетической связи с черными сланцами (составители Б. А. Лебедев и Я. Э. Юдович)

Table 2. A Conceptual Scheme of Ore-oil-forming Processes in Genetic or Paramagnetic Connection with Black Shales (Composed by B. Lebedev and Ya. Yudovich)

| Стадии | Процессы | |
|---|---|---|
| Седиментогенез, диагенез и протокатагенез (стадия погружения) | Формируются эвапоритовые толщи | Формируются металлоносные черносланцевые толщи |
| Мезокатагенез (стадия погружения) | Эвапоритовые толщи играют роль превосходных покрывок для нефтяных залежей | Органическое вещество черных сланцев генерирует нефть (нафтогенез) |
| Катагенез (стадия начального воздымания — инверсии) | Пластовые рассолы приходят в движение и выступают как агенты выщелачивания и переноса металлов | Начинается переформирование нефтяных залежей. Металлы выщелачиваются рассолами, в том числе и из черных сланцев (ресурсная функция) и отчасти переносятся в составе нефтей (транспортная функция) |
| Гипергенез (стадия разрушения осадочно-породного бассейна) | Металлоносные рассолы разгружаются в трещиноватых зонах, в верхних горизонтах осадочного чехла, где происходит расформирование нефтяных залежей и образование твердых битумов | Органическое вещество черных сланцев, нефтей и битумов генерирует S^0 и S^{2-} в процессах высокотемпературной (абиогенной) и низкотемпературной (биогенной) сульфат-редукции, т. е. реализует средообразующую функцию в рудогенезе. Кроме того, сингенетичное и миграционное ОВ, а также сингенетичные сульфиды служат сорбционным и восстановительным барьером для металлоносных рассолов, реализуя барьерную функцию |
| Нафто-рудогенез | По периферии нефтегазоносных бассейнов формируются эпигенетические месторождения Pb, Zn, Cu, (\pm Ag), Hg, Sb, U, F, Ba | |

На специальной карте, составленной Б. А. Лебедевым для Северо-Американской платформы, видно, что рудная минерализация наиболее интенсивно проявлена по периферии тех осадочных бассейнов, которые отличаются самой слабой нефтегазоносностью. Это так называемые бассейны третьего типа, претерпевшие значительную инверсию (север и восток Канады, восток США). В пределах нефтегазоносных бассейнов Б. А. Лебедев отмечает следующие эмпирические закономерности связи рудо- и нафтогенеза.

1. Протяженные поля стратиформных рудных месторождений расположены только там, где нефтегазоносные бассейны граничат со складчатым обрамлением. «Причина очевидна, — пишет Б. А. Лебедев, — в областях повышенной тектонической активности, свойственных краевым системам, на определенных этапах происходила интенсивная миграция металлоносных растворов, обусловленная раскрытием ранее замкнутых гидродинамических систем глубоких частей осадочных бассейнов».

2. Наиболее богатые месторождения цветных металлов, барита и флюорита тяготеют к бортам тех бассейнов, в разрезе которых регионально распространены галогенные отложения. «Гравитационно-рассольный эпигенез», развивающийся в отложениях, для которых соленосные толщи являются региональными покрывками, порождает в числе прочего металлоносные рассолы, которые включаются в мощную миграцию под воздействием складчатости и дизъюнктивных дислокаций, что в конкретных зонах приводит к формированию полиметаллического оруденения».

3. Состав стратиформных руд, по-видимому, как-то зависит от состава эвапоритовых толщ. С девонскими и силурийскими эвапоритами (северо-запад Канадского бассейна, север Аппалачей) связаны полиметаллические руды с преобладанием Zn над Pb. С пермскими эвапоритами (складчатое обрамление Галф-Коста) связано более разнообразное орудение (+ Cu, Ag и др.).

4. Бассейны Скалистых гор с их урановыми месторождениями отличаются особо мощным развитием инфильтрационного эпигенеза, необычным сочетанием нефтяных и газовых залежей с рудными, разнообразием состава нефтей, высоким содержанием CO₂ в газовых залежах. Все это, как полагает Б. А. Лебедев, обусловлено одной и той же причиной — мощным развитием инверсионных процессов: «Большие масштабы инфильтрационного эпигенеза связаны с расчлененным рельефом и соответственно с глубоким проникновением поверхностных вод вглубь бывших нефтегазоносных пластов».

Выводы

1. Процессы нафтогенеза и стратиформного рудообразования, генетически связанные с черными сланцами, могут частично совпадать во времени и пространстве. Кроме того, между ними возможны и генетические связи.

2. Парагенетические соотношения обусловлены общим фактором обоих процессов — погружением осадочных толщ в зоны повышенных температур и давлений. Генетические связи обусловлены органическим веществом, которое служит источником УВ в нафтогенезе, но одновременно осуществляет ресурсную, средообразующую, транспортную и барьерную функции в рудогенезе.

3. Важным фактором «автономного», независимого от магматизма стратиформного рудообразования является наличие эвапоритов в разрезе осадочно-породного бассейна. Это, по-видимому, необходимое условие для генерации рассолов (как седиментационных, так и рассолов выщелачивания). Горячие рассолы могут выщелачивать из черных сланцев и переносить большие массы металлов.

4. По-видимому, массовое образование металлоносных горячих рассолов происходит на глубинах 5—6 км, что в среднем гораздо больше, чем глубина Главной фазы нефтеобразования. Поэтому более вероятно совмещение образования металлоносных рассолов с Главной фазой газообразования. Последняя, по С. Г. Неручеву [6, с. 208], реализуется на стадиях катагенеза МК₄-АК, т. е. в углефикационном ряду отвечает углям марок К—Т. Такие угли, как полагают [там же, с. 13], образуются при температурах от 200 до 250 °С. Следовательно, соответственно представлениям В. Н. Холодова [11], такие рассолы должны быть газонасыщенными (СН₄, СО₂ и отчасти Н₂).

5. Вследствие разных глубин генерации стадии онтогенеза нефти (жидких УВ) и руд не совпадают или совпадают только частично. Поэтому массовое гидротермальное рудоотложение тяготеет к верхним этажам осадочного чехла, к его приподнятым близповерхностным структурам, где происходит не столько формирование, сколько разрушение залежей углеводородов. Поэтому главным связующим звеном рудогенеза с нафтогенезом оказывается не ресурсная, а средообразующая функция ОВ: рудоотложение на геохимических барьерах, созданных разрушающимися углеводородными залежами. Следовательно, соответственно представлениям Б. А. Лебедева, рудоотложение связано не с катагенезом (стадийным эпигенезом), а с наложенным эпигенезом, сопряженным со стадией инверсии осадочно-породных нефтегазоносных бассейнов.

YA. YUDOVICH, M. KETRIS

NAPHTHOGENESIS AND HYDROTHERMAL ORE FORMATION IN BLACK SHALES: A REVIEW

Summary

The problem of ore-petroleum genetic interrelations is of great interest and importance. That is a boundary area between petroleum geology, lithology and ore prospecting. B. Hitchon [20] presented his conception of these interrelations in the review entitled "Oil and Ore in

Sedimentary Rocks" on the Canadian Symposium, 1977. A. Germanov (Russia) has demonstrated some spatial and genetic interrelations between ore-bearing and oil-bearing anticlinal structures [2, 3]. Among the examples of such transitions were ore-bearing structures of the Donetsk ridge related to oil- and gas-bearing structures of the Dnieper-Donetsk subsidence, the Dzhezkazgan ore field related to destructed gas deposits of the Sarysoo subsidence, the Caucasus ore depositions related to oil and gas deposits of the Cis-Caucasus.

D. Pavlov with co-workers described several stratiform base metal deposits in the Riphean carbonate rocks of Yakutia. They inferred that the well-known N. Vassoevich's aphorism "oil is a child of lithogenesis" would be more widely understood in the near future: "Not only oil, but also stratiform base metal deposits are all children of lithogenesis" [7, p. 66].

Why do ores and oil (\pm gas) associate? Organic matter of black shales produces oil (\pm gas) at the depths where enhanced temperature and pressure exist. Organic matter can simultaneously perform different functions of resources, trapping, environment-forming and transportation in ore formation (see, for example, [13]).

Evaporite formations may partly account for oil-ore association [20]. Evaporites support hot brines which may leach and transport mobilized metals from metalliferous black shales (Table 1).

It is important to note that the main depths of the origin of hot metalliferous brine (5—6 km) seem to be much more than the main depths of oil origin (2—3 km). But the Main Stage of Gas Origin occurs at the same depths [6, p. 208]. Hence, hot brines would be gas-bearing (CH_4 , CO_2 and to some extent H_2) [11].

Because of different main generation depths the stages of ore and oil formation seem to be not associated in time and space. Mass hydrothermal ore deposition occurs in the upper strata of the sedimentary cover whereas oil (\pm gas) has to be destructed here rather than to be formed. That is why the environment-forming function of black shales, which results in ore precipitation on H_2S -trap seems to be the chief link between oil and ore formation. Such process was suggested by A. Germanov [2].

U-V ore deposit in the Palaeogene carbonate rocks of Central Asia exemplifies complicated relations of ore and oil formations [10]. Vanadium is accumulated at the oil-water boundary here. Uranium, on the other hand, is precipitated at the same trap being supplied by infiltrated oxygenated waters. Hence, in such a situation, V is genetically related to black shales (being transported by vanadiferous oil), whereas uranium is associated with black shales only spatially. The environment-forming function of migratory organic matter of black shales has been realized here at the oil-water boundary.

According to St. Petersburg geologist B. A. Lebedev (Table 2), ore-oil-forming processes in black shales occurred, in general, during the latest, uplift stages of oil-bearing basins when processes of tectonic inversion had passed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бескровный Н. С. Нефтяные битумы и углеводородные газы как спутники гидротермальной деятельности. — Л., 1967.
2. Германов А. И., Пантелеев В. М., Швец В. М. Генетические связи органического вещества и микрокомпонентов подземных вод. — М., 1975.
3. Германов А. И., Чиненов В. А. Методы анализа и результаты изучения органического вещества рудных месторождений. — М., 1986.
4. Гнутенко Н. А., Куземко В. Н., Павлов В. И. Региональная карбонатизация метаморфических сланцев Зеравшано-Гиссарской зоны (Южный Тянь-Шань) //

- Эпигенетические и метаморфические преобразования осадочных и вулканогенных пород. Л., 1988.
5. Наумов Г. В. Основы физико-химической модели уранового рудообразования. — М., 1978.
 6. Катагенез и нефтегазоносность / С. Г. Неручев и др.— Л., 1981.
 7. Павлов Д. И., Горжевский Д. И., Карцев А. А. Формирование стратиформной свинцово-цинковой минерализации как результат эволюции осадочных бассейнов // Стратиформные рудные месторождения. М., 1987. С. 60—67.
 8. Успенский В. А. Органическое вещество и его роль в процессах эволюции осадочного материала // Органическое вещество в геологических процессах. Л., 1975. С. 7—20.
 9. Хейл А., Ландис Дж., Зартман Р. Обзор изотопных данных о происхождении месторождений типа Долины Миссисипи // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М., 1977. С. 550—583.
 10. Холодов В. Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. М., 1973. (Тр. геол. ин-та АН СССР. Вып. 251).
 11. Холодов В. Н. Роль регионального катагенеза в формировании термальных газоводных растворов (к теории стратиформного рудообразования) // Генезис редкометальных и свинцово-цинковых стратиформных месторождений. М., 1986. С. 6—28.
 12. Шванов В. Н. Преобразование химического состава терригенных пород в дометаморфическом процессе // Эпигенетические и метаморфические преобразования осадочных и вулканогенных пород. Л., 1988. С. 20—21.
 13. Юдович Я. Э. Геохимические функции черных сланцев в эпигенетическом рудообразовании. — Сыктывкар, 1991.
 14. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л., 1988.
 15. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Черные сланцы и нафтегенез. Обзор // Oil Shale. 1993. Т. 10, № 2-3. С. 223—236.
 16. Юсупова И. Ф. Парагенезис высокоуглеродистых отложений Прибалтики и вторичной сульфидной минерализации // Геохимия горючих сланцев. Таллинн, 1982. С. 208—209. (3-е Всесоюз. совещ.: Тез. докл.)
 17. Anderson C. M., McQueen R. W. Ore deposit models. 6. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits // Geoscience Canada. 1982. Vol. 9. P. 108—117.
 18. Connan I. Genetic relation between oil and ore in some Pb-Zn-Ba ore deposits // Symposium on mineral deposits and the transportation and deposition of metals. 1979. P. 263—274. (Geol. Soc. South Africa Spec. Publ. No. 5).
 19. Eugster H. P. Oil shales, evaporites and ore deposits // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. Vol. 49. P. 619—635.
 20. Hitchon B. Geochemical links between oil fields and ore deposits in sedimentary rocks // Proceedings of the forum on oil and ore in sediments (Garrard P., ed.). London, 1977. P. 1—34.
 21. Jackson S. A., Beals F. W. An aspect of sedimentary basin evolution: the concentration of Mississippi Valley-type ores during late stages of diagenesis // Bull. Can. Pet. Geol. 1967. Vol. 15. P. 383—433.
 22. Leventhal J. S. Roles of organic matter in ore deposits // Organics and ore deposits (Dean W. E., ed.). Denver, 1986. P. 7—32.
 23. Nagy B., Leventhal J. S., Gauthier-Lafaye F. Organic geochemical and petrological investigations of a natural reactor and its environs at Oklo, Gabon, — a preliminary report // Metalliferous black shales and related ore deposits: Proc. 1989 U.S. Working Group meeting: IGCP Project 254. U.S. Geol. Survey Circ., 1991. No. 1058. P. 65—67.
 24. Saxby J. D. The significance of organic matter in ore genesis // Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits. 2. Geochemical studies. Amsterdam, 1976. P. 111—133.

25. *Sverjensky D. A. Oil field brines as ore-forming solutions // Econ. Geol. 1984. Vol. 79, No. 1. P. 23—37.*

*Институт геологии
Коми научного центра
Уральского отделения
Российской Академии наук
г. Сыктывкар, Россия*

*Russian Academy of Sciences,
Ural Branch,
Komi Centre,
Institute of Geology
Syktyvkar, Russia*

*Представил В. Пуура
Поступила в редакцию 13.07.92*

*Presented by V. Puura
Received July 13, 1992*