

Я. Э. ЮДОВИЧ, М. П. КЕТРИС

ЧЕРНЫЕ СЛАНЦЫ И НАФТОГЕНЕЗ. ОБЗОР*

YA. E. YUDOVICH, M.P. KETRIS

BLACK SHALES AND NAFTOGENESIS. A REVIEW**

Введение

К настоящему времени накоплены многочисленные свидетельства того, что месторождения нефти и углеводородных газов имеют прямую генетическую связь с органическим веществом (ОВ). Концепция происхождения рассеянной нефти ("микронефти") из биоорганического вещества осадочных пород (седикахитов) и последующего накопления нефти в залежах путем миграции микронефти в осадочных толщах получила название осадочно-миграционной теории [7] и разделяется большинством исследователей.

Очевидно, что интенсивность образования нефти (нафтогенез) определяется и качеством ОВ, и его количеством. Чисто терригенное ОВ в концентрированной форме (угли) нефти не дает; оно может продуцировать только метан с небольшой примесью его гомологов. Чисто аквагенное ОВ дает максимальный выход нефти и жирные углеводородные газы; ОВ смешанного состава дает соответственно миграционные продукты промежуточного типа.

Черные сланцы — породы, обогащенные преимущественно аквагенным ОВ и вдобавок нередко сильно битуминозные. Поэтому их генетическая связь с нефтями всегда казалась весьма вероятной, а у некоторых ученых она вообще не вызывала сомнений. В первом издании "Очерков геохимии" В. И. Вернадский писал о том, что битуминозные сланцы "... содержат наибольшие массы нефти. Это часто забывается". А во втором издании он добавляет, что "нельзя объяснить происхождение нефти, оставляя в стороне битуминозные сланцы" (цит. по: [7, с. 144]). В эти же годы А. Д. Архангельский впервые в мире выполнил специальное исследование в области органической геохимии: "Условия образования нефти на Северном Кавказе". Он пришел к выводу, что нефтематеринскими могут быть только глинистые породы, содержащие не менее 2 % $C_{орг}$ (то есть как минимум они должны быть низкоуглеродистыми черными сланцами).

*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.

У идеи Архангельского сложная судьба. Вначале она была многими принята и нашла свое выражение в концепции "нефтематеринских свит". Но в 40–50-е годы выяснилось, что нефтеобразование — процесс более сложный, чем это представлялось ранее. Исследования показывали, что главным в нафтогенезе является как будто не столько количество, сколько качество ОВ. Н. Б. Вассоевич выступил с концепцией "микронепти" — постепенного вызревания в породах битуминозных компонентов ОВ по мере катагенеза с последующей их эмиграцией и скоплением в залежах. Балансовая сторона нафтогенеза в те годы была неясна. Складывалось представление, что нефтематеринских свит в старом понимании просто нет: нефтематеринские функции могла бы выполнить чуть ли не любая осадочная порода с кларковым содержанием ОВ, лишь бы оно имело существенно аквагенную ("сапропелевую") природу и достигло надлежащей "зрелости", то есть стадии катагенеза.

И лишь в 70–80-е годы, когда на основе трудов В. А. Успенского его последователи С. Г. Неручев, А. Э. Конторович, Н. В. Лопатин, Е. А. Rogozina и другие далеко продвинули вперед балансовую характеристику нафтогенеза, стало ясным, что высокие содержания ОВ — фактор первостепенной важности. Например, доманиковые мергели Южного Урала и юго-востока Русской плиты, находящиеся на стадии катагенеза МК₁–МК₂, в расчете на породу содержат 2,66–3,56 % ХБА, 0,12–0,24 % СББ, 0,465–0,610 % УВ, в том числе 0,04–0,08 % низкокипящих (С₇–С₁₁). Среди последних 28–29 % *n*-алканов, 38–40 % изоалканов, около 23 % циклопентанов и 5,59 % ароматических УВ. Газовая составляющая ОВ преимущественно углеводородная ($\approx 70\%$), а в составе УВ-газов 70–82 % приходится на гомологи метана, среди которых доминируют этан и пропан. Н. Г. Жузе заключает: "В целом доманиковые горючие сланцы... являются богатым источником углеводородов и вполне могли быть источником нефти и газа в указанных районах" [12, с. 73].

Так возродились к жизни представления о том, что в Волго-Уральской области основной нефтематеринской толщей был доманик, в неогене Предкавказья — кумская свита и т. п. И, наконец, открытие баженовского феномена — автохтонных залежей нефти в баженовской свите J₃–K₁ Западной Сибири, можно сказать, нефти *in situ nascendi* — дало новый мощный импульс исследованиям нафтогенеза именно в черных сланцах.

Территориальная связь нефтей и газов с черными сланцами

По свидетельству Н. С. Бескровного и С. Г. Краснова [5], в крупнейшем горючесланцевом бассейне США — в провинции Скалистых гор (эоценовая свита Грин-Ривер) во впадине Юинта открыто более 20 залежей нефти, из которых, по сведениям 10-летней давности, было добыто более 19 млн. м³ парафинистой нефти. Геологические запасы нефти только в этой впадине превышают 1,6 млрд. м³. В этой же провинции, на площадях развития верхнемеловой свиты Пьер Шейл (в составе которой много черных сланцев) известны крупные месторождения нефти в штате Колорадо — одни из первых, открытых в США. В Аппалачской провинции черные сланцы Чаттануга и их аналоги — сланец Охайо, Марцеллус и др. — регионально газоносны. На крупнейшем газовом месторождении Биг Сэнд

в штате Кентукки к 1953 г. добыли 35,4 млрд. м³ газа, и в недрах еще оставалось около 40 млрд. м³. Газоносны наиболее хрупкие (трещиноватые) пачки сланцев. Как указывает Х. Туртелло [27], геологические запасы газа, генетически связанного с черными сланцами типа Чаттануга, составляли в 1979 г. 10¹³—10¹⁵ кубических футов (в метрической системе это примерно соответствует 300—30 000 млрд. м³).

По свидетельству А. В. Ильина [14, с. 117], наиболее крупные скопления нефти в черносланцевой пермской формации Фосфория связаны с отложениями свиты Эрвей в Центральном Вайоминге, где расположено гигантское нефтяное поле Коттонвуд.

По данным татарских ученых, в Волго-Уральской провинции доманиковые отложения D₃¹ генерировали около 86 % жидких УВ, а согласно А. Э. Конторовичу и О. Ф. Стасовой, большая часть нефти широтного Приобья генетически связана с баженовской свитой J₃—K₁ [19, с. 224].

А. И. Ларичев [16] обобщил данные о содержаниях C_{орг} и ХВ в рифейских черных сланцах Сибирской платформы и ее складчатого обрамления, и с учетом стадии катагенеза, достигнутой разными толщами, попытался оценить масштабы нефтегазогенерации. Большинство толщ среднерифейские, мощность черносланцевых горизонтов от 1—2 м (стрельногорская свита) до 200 м (шунтарская свита). В составе ОВ преобладает коллоальгинит (до 70 %) при заметном участии псевдовитринита (> 25 %). Подытоживая расчеты исследователь заключил, что "доманикитные и субдоманикитные отложения являлись основными нефтегазопроизводящими толщами в разрезе рифейских отложений. Они продуцировали значительную долю жидких УВ (20 %) и углеводородных газов (30,1 %) (в расчете из общих масштабов нефтегазообразования в рифейских отложениях). Имея сравнительно небольшую мощность, доманикитные толщи концентрировали вокруг себя основные запасы нефти и газа" [16, с. 116].

Необходимо подчеркнуть, что выявление генетической связи нефтей с материнскими породами встречает два фундаментальных препятствия, которые обусловлены самой природой нефтей:

- а) нефть (а тем более — газ) — миграционное ископаемое; ее месторождения являются не "местом рождения", а "местом скопления", нередко весьма удаленным от места рождения;
- б) нефти подвержены изменениям — катагенетическим (метанизация) и гипергенным (биodeградация), которые могут в значительной мере стереть "родимые пятна", указывающие на происхождение нефти. В этом смысле идеальными носителями генетической информации считают нефти Главной зоны нефтеобразования (ГЗН), которая в разных бассейнах (в зависимости от геотермического градиента и отчасти от геологического возраста) располагается на глубинах от 2 до 4 км [19].

Древнейшие нефти Земли

Сводка С. А. Сидоренко и А. В. Сидоренко "Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия" [21] продемонстрировала, что на всех континентах в разрезе докембрия имеются мощные толщи осадочно-метаморфических пород, в которых расплыено большое

количество элементарного углерода $C_{эл}$, часто сконцентрированного в отдельных пачках и пакетах. Располагая разрозненными аналитическими данными, авторы названного обзора сделали попытку оценить кларк $C_{эл}$ (который они отождествили с $C_{орг}$) в осадочно-метаморфических породах докембрия, хотя, как они указали, "ранее таких попыток никем не предпринималось" [21, с. 67]. Вместе с собственными анализами им удалось привлечь к рассмотрению около 200 определений $C_{эл}$. Исключив из подсчета экстремально богатые образования типа чистых шунгитов или "антрацитов", авторы обзора сделали заключение, что пределы содержания $C_{эл}$ в осадочно-метаморфических породах составляют 0,05—2,5 %, а среднее содержание близко к 0,5—0,8 % [21, с. 68]. С учетом катагенных и метаморфогенных потерь углерода эти цифры можно по крайней мере удвоить — для оценки содержания $C_{орг}$ в первичных докембрийских осадках [24]. И тогда в самом деле окажется, что содержания $C_{орг}$ в фанерозойских и докембрийских отложениях "... сопоставимы, близки... Докембрийские первично-осадочные породы, по всей вероятности, содержали органическое вещество примерно в тех же пределах, что и осадочные породы фанерозоя и современные пелагические осадки" [21, с. 72].

Не вызывает сомнения, что нефтематеринский потенциал $P_{нм}$ древних черных сланцев был высоким, так как в составе биопродуцентов ОВ доминировали цианеи, по-видимому, содержавшие в среднем около 10 % липидов. Правда, по мнению Н. В. Лопатина, в катархее* могла происходить только умеренная генерация нефти, но зато в палеопротозое* условия нафтогенеза, как он думает, были исключительно благоприятными: "Отсутствие потерь ОВ в пищевых цепях..., на восстановление окислов железа и серы и в микробиологических процессах диагенеза обеспечивало невиданный в истории горючих ископаемых коэффициент фоссилизации ОВ, в морских осадках, возможно, близкий к 30—40 %. Если добавить благоприятные для накопления и преобразования ОВ геологические условия..., то можно утверждать, что поздний архей — время, чрезвычайно выгодное для нефтеобразования" [18, с. 143].

По-видимому, все нефтяные месторождения катархея и палеопротозоя были уничтожены в конце палеопротозоя — в период кеноранского диастрофизма [20] — 2,8—2,6 млрд. лет назад. К числу сохранившихся свидетельств древнейшего нафтогенеза можно отнести знаменитые тухолиты Витватерсранда — ураноносные углеродистые вещества, напоминающие антраксолиты, но с аномально низкими содержаниями водорода вследствие радиоактивного облучения. Правда, часть тухолитов скорее всего автохтонна — это продукты метаморфизма цианобактериальных матов *in situ*; но другие тухолиты, встречающиеся в виде зерен и примазок в коллекторских породах, несомненно являются древними нафтидами [24, с. 36].

Средний протерозой (мезопротозой по Л. И. Салопу [20]) Н. В. Лопатин называет "крупнейшей в истории горючесланцевой эпохой", и в одной только Карелии оценивает запасы шунгитового углерода в $65 \cdot 10^9$ м³; исходные запасы были, как он полагает, на порядок (!) больше. Отсюда

*Используются названия геохронов по Л.И. Салопу [20]

оценка нефти, генерированной шунгитами, — $250 \cdot 10^9$ т, что более чем вдвое превышает современные доказанные запасы всего мира. Как бы ни поражали воображение эти оценки, они вполне имеют право на существование; об этом свидетельствуют некоторые геологические данные.

В. И. Горлов [9] обратил внимание на ряд интересных особенностей так называемого "верхнего продуктивного горизонта" суйсарской свиты Онежского синклинория. Это вулканогенно-осадочная толща мощностью до 250 м, состав которой закономерно изменяется от грубозернистых пирокласто-тефроидных пород в подошве до тонкозернистых нормально-осадочных пород в кровле. В нижней части разреза углерод присутствует в виде лепешковидных включений блестящего шунгита среди туфопесчаников и алевролитов. Включения имеют размеры от ~ 1 мм (мелкие угловатые песчинки) до $5 \times 30 \times 50$ см. Это "сгустковая" форма шунгита. Кроме того, по всему разрезу в породах имеется "рассеянная" пылевидная форма, либо в смеси с хлоритом, либо в виде нитевидных скоплений по границам слоев или косослоистых серий. Валовые содержания шунгита стабильные и сравнительно невысокие: от 1,5-2 % в подошве горизонта до 1,0-0,5 % в кровле. При этом шунгитистые породы развиты только в замковых частях северо-западных брахиформных структур второго порядка: по мере удаления от них содержание шунгита постепенно убывает и шунгитистые породы сменяются нормальными, бесшунгитовыми.

Совокупность этих данных привела В. И. Горлова к мысли о вторичной, "переотложенной" природе шунгитового углерода. Конечно же, термин "переотложенный" неудачен, ибо может показаться, что речь идет об осадочном процессе размыва и переотложения. На самом деле, по-видимому, имеется в виду проникновение в суйсарскую толщу миграционных нафтидов, которые могли продуцироваться нижележащими богатыми шунгитовыми породами заонежской свиты. Если это так, то шунгит суйсарской толщи представляет собой "шунгит-1", то есть продукт метаморфизма миграционных нафтидов.

В таком случае суйсарская свита в западной части Онежского синклинория может рассматриваться как древнейшая нефтенасыщенная толща! Если мы примем, что площадь "нефтенасыщенных" складок составляет 10×10 км при мощности 0,2 км, то объем "нефтенасыщенного коллектора" составит 20 км^3 . Пользуясь заниженным значением объемного веса 3 т/м^3 и даже приравнивая массу шунгита к массе первичной нефти при среднем содержании шунгита 1 %, получим оценку запасов шунгита (= "нефти"): $0,01 \times 20 \times 3 \cdot 10^9 \text{ т} = 600 \text{ млн. т}$ — такая величина означает месторождение, относящееся к классу гигантских.

Даже этот, совершенно условный, расчет демонстрирует возможные масштабы докембрийского нефтеобразования, источником для которого служили огромные скопления аквагенного ОВ — толщи шунгитоносных пород в ятулии Карелии и сходные образования в других регионах.

Особенности нефтегенерации в черных сланцах

Так как в ОВ типичных черных сланцев аквагенного типа повышено содержание водорода, они как правило обладают высоким и очень

высоким нефтематеринским потенциалом $P_{\text{нм}}$, по каким бы формулам он ни подсчитывался. Например, предложенный Н. В. Лопатиным сложный "комплексный" $P_{\text{нм}}^k$ для зрелого ОВ, то есть находящегося на стадиях МК₁—МК₂ (или Д—Г по шкале углефикации), составляет для горючих сланцев 3—7, тогда как для большинства других ОВ он меньше 3 и часто меньше 1 [18, с. 84—85].

На величину $P_{\text{нм}}$ сильно влияет биоценотический состав продуцентов ОВ. Например, расположенные по возрастанию нефтематеринского потенциала черные сланцы Сибирской платформы образуют следующий ряд: граптолитовые сланцы верхнего лландовери → сланцы суханской свиты верхнего кембрия → вендские сланцы → нижнерифейские сланцы → среднерифейские сланцы → нижне-среднекембрийские сланцы куонамской свиты. "Этот ряд представляет собой последовательность возрастания роли фитопланктона в исходном ОВ. Можно сказать, что вопрос нефтеобразования — это в первую очередь вопрос планктоноальгофоссилизации" [3, с. 24]. Интересно также наблюдение, согласно которому в граптолитовых сланцах нижнего силура доля фитопланктонной составляющей в сравнении с долей зоогенной составляющей начинает расти по мере убывания в породе $S_{\text{орг}}$. Получается, что снижение нефтематеринского потенциала, вызванное убыванием массы ОВ, в какой-то степени компенсируется "улучшением качества" этого ОВ.

По данным магаданских ученых [13, с. 78], по сравнению с нормальными породами, в черных сланцах ОВ имеет пониженную битуминозность, ХВ сильнее окислен, УВ более ароматизированы, низка нечетность *n*-алканов, значение отношения $i-C_{19}/n-C_{17}$ и $i-C_{20}/n-C_{18}$ не превышает единицы. Наблюдается возрастание ароматизированности УВ с ростом содержания $S_{\text{орг}}$ в изостадиальных сланцах, вплоть до стадии МК₂. Поэтому возможно, что газы или нефти, генетически связанные с черными сланцами, должны нести в своем составе характерную "ароматическую метку" — то есть содержать повышенную долю ароматических УВ. Известно, что биологическим предшественником ароматических УВ могут быть и зопреноиды, или как их иногда неточно называют — терпеновые УВ. К изопреноидам относятся многие пигменты растительности — в частности каротиноидные пигменты. Оказалось, что в восстановленных осадках впадины Санта-Барбара на шельфе Калифорнии содержится довольно значительное количество изопреноидов. По свидетельству Э. Дегенса [10, с. 221], при слабом нагреве суспензии этих осадков в воде было получено большое количество ароматических УВ, в том числе бензол, толуол и ксилолы — те же компоненты, что и в природном газе из этого же района. Содержание ароматических УВ после нагрева выросло по сравнению с исходным осадком в 30 тысяч раз! И хотя Дегенс сам указывает на то, что исходным веществом для новообразованных ароматических УВ могли быть не только изопреноиды, но и ненасыщенные кислоты, ароматические аминокислоты, это лишь подкрепляет наше предположение относительно "ароматической метки", ибо и эти вещества в углеродистых осадках сохраняются лучше, чем в любых других.

Весьма важным фактором нефтегенерации является состав минеральной матрицы черных сланцев. Изучение доманикоидов, баженовитов и горючих сланцев палеозоя и триаса Сибири [13] показало, что увеличение глинистости, а в особенности — содержания ОВ тормозит процессы

перекристаллизации минеральной матрицы, и тем самым препятствует отжатию микронепти в межзерновое пространство. Напротив, увеличение кремнистости и карбонатности дает обратный эффект. Это значит, что при прочих равных условиях глинистые черные сланцы дольше сохраняют свой нефтематеринский потенциал при погружении в недра, чем карбонатные, а собственно горючие сланцы — дольше, чем сравнительно бедные черные сланцы. Обнаружена некоторая корреляция глинистости и с биоценоотическим составом ОВ: в последнем возрастает доля зоосоставляющей. В существенно карбонатных сланцах содержание в ОВ водорода растет с ростом доли $C_{орг}$ (при близких содержаниях некарбонатной составляющей), а при близких значениях $C_{орг}$ — с падением его. Поэтому в таких породах мерой нефтематеринского потенциала может служить отношение $C_{орг}$ к нерастворимому остатку. Однако главное различие между глинистыми и всеми остальными типами черных сланцев-доманикитов заключается, по мнению Б. А. Лебедева [17], в том, что только первые остаются гидрофильными на всех этапах диа- и катагенеза. В изменениях остальных типов доманикитов выделяется несколько этапов: начало диагенеза — очень интенсивные изменения минералов и ОВ; середина диагенеза — гидрофобизация; от середины диагенеза до МК₂ включительно — изменения ОВ, завершающиеся Главной фазой нефтеобразования. После этапа МК₂ происходят минералогические изменения, обычные для нормальных осадочных пород.

В последние годы предметом пристального внимания нефтяников стали кремнистые черные сланцы, такие, как доманик, баженовская свита, куонамская свита, пиленгская свита Восточного Сахалина, свита Монтерей Калифорнии, менилитовые сланцы. Во всех этих породах ошутима доля аутигенного кремнезема, и они могут разделяться на карбонатно-кремнистые и глинисто-кремнистые. В древних (палеозойских) кремнистых сланцах основным продуцентом кремнезема были радиолярии, в мезозойских — как правило диатомовые. Значение $P_{нм}$ радиоляриевых силицитов должно быть достаточно большим, так как зоопланктон отличается высоким содержанием липидов. Что касается диатомовых силицитов, то их $P_{нм}$ вне сомнения должен быть превосходным [6]. Диатомовый фитопланктон отличается высоким содержанием липоидных компонентов (5—39, в среднем 15 %), а в составе липидов преобладают ненасыщенные жирные кислоты, способные к дальнейшим превращениям. ОВ черных кремнистых сланцев, генетически связанное с живым веществом диатомей, отличается отсутствием ароматики, наличием амидных группировок и групп $C=S$, повышенным содержанием азота (5,5—6,5 %).

Уже на стадии осадка в диатомитах начинаются процессы новообразования битумоидов, на стадии ПК₁ они уже вполне отчетливы, а на стадии НК₂ уже возможна нефтегенерация с образованием сингенетичных нефтяных залежей. Как пример таких залежей называют месторождение Мак-Китрик в Калифорнии [1, с. 21—22]. В пиленгской свите Восточного Сахалина содержится около 70 % низкоуглеродистых силицитов-диатомитов с ОВ алинового типа, которое созревает уже на стадии протокатагенеза. Емкостные свойства этих пород обусловлены глобулярной микроструктурой, связанной с трансформацией форм аутигенного кремнезема. На стадиях МК₁—МК₂ в силицитах формируются

агрегатно-кристалломорфные структуры, их открытая пористость сокращается с 8—22 % до 5—10 %, образуется трещинно-межглобулярный и трещинный коллектор [2, с. 113].

К числу благоприятных для нефтегенерации факторов следует отнести также возможность формирования в кремнистых осадках аутигенного монтмориллонита. Такой процесс описан для кремнисто-вулканогенных осадков, обнаруженных близ о-ва Санторин в Эгейском море. Монтмориллонит образуется здесь из аутигенной SiO_2 диатомей и продуктов гидролиза вулканического пепла [26].

Повышенные содержания ОВ в черных сланцах служат причиной генерации аномально больших объемов миграционных продуктов; это ведет к созданию аномально-высоких пластовых давлений (АВПД), что нередко сопровождается и температурными аномалиями. Так, в олигоценовых нефтеносных черных сланцах Центрального Предкавказья на глубинах 2,0—2,2 км отмечены давления, в 1,5 раза превосходящие литостатические, и очень высокий геометрический градиент — $6^\circ/100 \text{ м}$. Как установили ставропольские геологи, после того, как флюидное давление превысит литостатическое, происходят явления флюидоразрыва, причем разрядка напряжений имеет импульсный характер, трещины растут со скоростью, составляющей 0,3—0,7 скорости звука. При мгновенном раскрытии трещины в ее полости происходит кавитация — образование и схлопывание газового пузырька. Это порождает ударные волны, высокие локальные давления и температуры. В свою очередь это стимулирует генерацию УВ и трещинообразование, так что процесс приобретает самоподдерживающийся характер. При этом наблюдается замечательный побочный эффект — переуплотнение прослоек алевролитов и мергелей на их контактах с черными сланцами. Плотность этих пород на глубинах около 2 км ($2,45\text{—}2,84 \text{ г/см}^3$) в результате серии кавитационных ударов становится такой же, как на глубинах 5—8 км! Поэтому геофизические методы фиксируют в черных сланцах зоны повышенной плотности и пониженной пористости. Тем не менее именно к этим зонам приурочены максимальная концентрация трещин и обособившиеся залежи нефти. Такие залежи постепенно прирастают на флангах — в тупиках зон флюидоразрывов [11].

К числу факторов нафтогенеза, значение которых пока точно не установлено, относятся радиоактивное облучение ОВ ураном и продуктами его распада. В свое время была очень популярна идея генерации нефтяных УВ под влиянием гидрогенизации ОВ водородом; водород же рассматривался как продукт радиолитиза воды или самого ОВ. В частности, известны опыты Дж. Дэвиса и Р. Джонсона, которые получили смесь УВ облучая осадок, содержащий ОВ [23].

Возможно, существуют факты, указывающие на реальность такого процесса и в природных условиях. В частности, на площадях со спокойной тектоникой кембрийские квасцовые сланцы Скандинавии рассматриваются как нефтепроизводящие. Однако там, где содержания урана в них превышает 100 г/т, отмечены только легкие конденсатоподобные нефти, бедные парафинами, но обогащенные ароматикой. Эти аномалии объясняют радиационным воздействием на ОВ — образованием в нем поперечных связей и полимеризацией под воздействием альфа-частиц [25].

Кроме того, радиоактивный распад мог бы дать дополнительное тепло,

необходимое для нормального "созревания" микроневфти. Следовательно, ураноносные черные сланцы при прочих равных условиях имели бы $P_{\text{нм}}$ выше, чем у неураноносных. Для проверки этой идеи В. М. Бекетов оценил величину теплового потока, генерируемого радиоэлементами U и Th в пределах Среднеобского блока баженовской свиты J_3-K_1 , где она имеет площадь $11 \cdot 10^4$ км² при средней мощности 30 м и среднем содержании U 30 и Th 7 г/т. Для расчетов использованы значения теплогенерации U и Th ($9,7 \cdot 10^{-2}$ и $2,7 \cdot 10^{-2}$ Вт/т соответственно) и величина теплового потока Земли в этом регионе, равная $5 \cdot 10^{-2}$ Вт/м².

Оказалось, что в баженовской свите генерация радиогенного тепла составляет $2,27 \cdot 10^7$ Вт, что дает плотность теплового потока $2,06 \cdot 10^{-4}$ Вт/м², или $4 \cdot 10^{-3}$ от общего теплового потока. При повышенных содержаниях U (до 93 г/т) доля радиогенного теплового потока может доходить до 1 % от общего. Несмотря на мизерность полученной величины, В. М. Бекетов все же считает радиоактивность "пусковым механизмом и ускорителем" в генерации УВ органическим веществом, делая упор уже не на тепловые, а на радиолитические эффекты [4, с. 27]. Однако последнее должно представлять собою предмет специального рассмотрения; непосредственного отношения к температурно-обусловленному катагенезу ОВ это не имеет. Поскольку черные сланцы содержат металлы в концентрациях выше кларковых и поскольку многие металлы способны мигрировать вместе с битуминозными веществами, то можно ожидать определенной геохимической специфики нефтей, отражающей соответствующую специфику материнских для них черных сланцев. В последние годы Санкт-Петербургские геологи И. С. Гольдберг, Г. В. Лебедева и Б. А. Лебедев провели фундаментальные исследования во всех нефтегазоносных бассейнах бывшего СССР для проверки этой идеи. Важнейшим для нас результатом (который можно именовать "закономерностью Лебедева") является такой: содержание металлов в нефтях больше зависит от литотипа материнского черного сланца, чем от исходного содержания. Выяснилось, что в процессах нафтогенеза металлы гораздо легче мобилизуются из черных сланцев с кремнисто-карбонатной матрицей (собственно доманикитов), чем из сланцев с кремнисто-глинистой матрицей (баженовитов).

Закономерность Лебедева дает основание для предположения, что геохимически аномальная нефть получится в том редком случае, когда геохимически аномальные черные сланцы одновременно являются и существенно карбонатными (или кремнисто-карбонатными). По-видимому, именно такая ситуация реализовалась в Балтийской нефтегазоносной области. Здесь нефтематеринскими являются кембрийские квасцовые сланцы, отличающиеся, как мы знаем, мощными геохимическими аномалиями. Поэтому представляется вполне закономерным, что именно в этих нефтях, по данным Т. А. Ботневой, зафиксированы максимальные содержания Mn, Ba, Sr, Co, Pb, Sn, V, Be, Zn, Ni, Cu [22].

Баженовский феномен

Баженовская свита J_3-K_1 в Западной Сибири представляет собою, вероятно, самое крупное на земном шаре скопление органического вещества в пределах узкого стратиграфического интервала. При средней

мощности черных сланцев 25 м и среднем содержании $C_{орг}$ 10 %, она занимает территорию 1200×600 км. В итоге это дает колоссальную массу ОВ ($\sim 7,5 \cdot 10^{12}$ т), сопоставимую с геологическими запасами углей бывшего СССР [24, с. 124].

Существенно аквагенное, богатое водородом ОВ и весьма благоприятные условия его fossilization (может быть, даже сероводородные) обусловили и высокий $P_{нм}$ толщи, и характерные геохимические особенности ОВ и генерированных им нефтей (табл. 1). Все признаки, зафиксированные в табл. 1, свидетельствуют, по мнению И. В. Гончарова [8], об одном и том же: диагенез высокоуглеродистых баженовских осадков проходил в сильно восстановительной обстановке, а низкоуглеродистых — в гораздо более окислительных, с ощутимым влиянием аэробных процессов.

Таблица 1. Сопоставление свойств ОВ и нефтей для черных сланцев баженовской свиты и низкоуглеродистых пород (прив. по [8])

Признаки	Нефтематеринские отложения	
	Черные сланцы широтного Приобья	Низкоуглеродистые толщи периферии Западной Сибири
Содержание ванадия в битумоидах ИК-спектры смол	Очень высокое Полосы карбониллов почти незаметны	Низкое Полоса карбониллов очень интенсивна
Отношение пристан : фитан	Низкое, 1	Очень высокое, до 5—9
Алканы C_{20} — C_{30}	Преобладают "четные"	Преобладают "нечетные"
Генерационный потенциал $P_{нм}$	Очень высокий	Низкий
Сернистость	Высокая	Низкая
Газонасыщенность	Низкая	Высокая
Удельный вес	Тяжелые	Легкие
Асфальтены, смолы	Много асфальтенов	Смол больше, чем асфальтенов
Отношение пристан : фитан	Фитана больше	Пристана намного больше
Изотопный состав С	Легкий	Тяжелый
Нафтены в бензинах	5-членных больше, чем 6-членных	6-членных больше, чем 5-членных
Ксилолы в бензинах	Количества соизмеримы с этилбензолом	Намного больше, чем этилбензола

Изучение состава ОВ с разных глубин позволило вскрыть динамику генерации и эмиграции микроневфти [19, с. 126—136]. На глубине 1,9 км толща вступает в этап катагенеза $МК_1$, а на глубине 3,1 км заканчивает этап $МК_2$. В этом интервале глубин наступает Главная фаза нефтеобразования (ГФН), что доказывается резкими изменениями в составе хлороформенного битумоида (ХБА), его углеводородной части

(УВ), нерастворимой части ОВ (НОВ), сорбированных углеводородных газов, а также низкокипящих углеводородов (C_6-C_7).

Первое резкое изменение фиксируется в конце этапа МК₁, в интервале глубин 2,2—2,4 км. Здесь в составе НОВ резко убывает содержание С и Н, падает выход летучих. Одновременно скачкообразно снижается битуминозность ОВ (показатель $\beta_{ХБА}$), содержание в ОВ углеводородов (показатель $\beta_{УВ}$), содержание С и Н в ХБА, падает отношение метаноафтеновых УВ к ароматическим. Все это однозначно указывает на эмиграцию наиболее подвижных дериватов ОВ. Одновременно в породах падает содержание сорбированного CO_2 , что указывает на CO_2 как фактор эмиграции микронефти. Только глубже 2,3 км в процесс миграции вовлекаются гомологи метана, способные растворить больше микронефти, чем CO_2 . Уход из породы наиболее подвижных битуминозных компонентов нарушает фазовое состояние системы флюидов, свойственное термобарическим условиям на этих глубинах, и приводит к высаживанию наиболее высокомолекулярных асфальтово-смолистых компонентов битумоида в НОВ" [19, с. 132—133].

Балансовые расчеты показывают, что к глубине погружения 2,4 км ОВ генерирует 23,3 % жидких продуктов, из них 19,4 % приходится на микронефть, которая эмигрирует из пород. Одновременно высаживается до 8,1 % нерастворимого битумоида в расчете на ОВ (или 35 % в расчете на битумоид).

Второе, меньшее по масштабу, скачкообразное изменение свойств ОВ приурочено к глубинам 2,7—3,0 км, к концу этапа МК₂. Снова снижается содержание С и Н в НОВ, что отражается в содержании в нем групп CH_2 ; происходит интенсивное газообразование с преобладанием метана. Это активизирует эмиграцию наиболее легких фракций микронефти. После истощения на этапе МК₁ вновь увеличивается битуминозность ОВ, но состав ХБА уже более кислый и более ароматический, в нем заметно меньше длинных парафиновых цепей. Также и в составе УВ гораздо меньше метано-нафтеновых, чем на этапе МК₁, а низкокипящие УВ вообще не образуются. Короче говоря, все свидетельствует о том, что на этом этапе в деструкцию вовлекаются амикагиновые компоненты ОВ, тогда как на этапе МК₁ генерация микронефти шла за счет алиновых (липидных) компонентов ОВ. Кроме того, здесь продуцентами являются и асфальтово-смолистые компоненты (в основном бензолные смолы), накопленные на предыдущем этапе.

Согласно балансовым расчетам, на этапе МК₂ дополнительно генерируется 6,7 % битумоидов, но только 2,6 % эмигрирует. Зато количество летучих продуктов (5,6 %) становится соизмеримым с количеством жидких.

Итак, к концу ГФН, на глубинах ~ 3 км миграционные потери могут достичь 22 % от массы исходного ОВ (на глубине 1,9 км). В описанных явлениях не было бы ничего аномального (они хорошо вписываются в осадочно-миграционную теорию), если бы не одно обстоятельство: высокое содержание исходного ОВ. Если ОВ является не малой примесью, а **породообразующим компонентом**, то уход из пород 1/5—1/4 массы ОВ должен непременно отразиться на физических характеристиках породы. Происходит парадоксальное явление: нефтематеринская порода на отдельных участках бассейна превращается в коллекторскую и вследствие

этого может стать нефтеносной.

Промышленная нефтеносность баженовской свиты была обнаружена в Салымском районе Западной Сибири. По свидетельству ленинградских нефтяников [5, с. 39], притоки легкой метановой нефти с дебитом до первых сотен (но чаще в десятки) кубических метров в сутки получены с глубин 2,7—2,9 км. Залежи не имеют водонефтяных контактов, они "сухие"; границы их нечеткие, определяются по постепенному снижению дебитов. Визуально коллекторы неотличимы от непроницаемых пород. Залежи чаще располагаются на локальных поднятиях, но найдены и между ними. Пластовые давления в 1,2—1,5 раза превышают гидростатические, характерны температурные аномалии (до 130 °С).

Как показали исследования Б. А. Лебедева, С. Г. Краснова и др. [15], ключевым фактом в баженовском феномене является именно аномальность пластовых температур. Образование пористости за счет освобождения части пространства, занятого ранее органическим веществом, доказывается температурной зависимостью между пористостью и содержанием в породах ОВ (табл. 2). Средние пластовые температуры для двух участков отличаются на 11 °. В более прогретых пластах на 1,2% меньше $C_{орг}$; соответственно, объем, занятый органическим веществом, уменьшился на 3,4 % и почти на столько же (в пределах точности анализов) — увеличилась пористость.

"Таким образом, нефтегенерация и формирование коллекторов в баженовской свите составляют единый процесс, зависящий от катагенетического преобразования ОВ и контролируемый главным образом пластовой температурой" [15, с. 157].

Таблица 2. Температурная зависимость величины пористости в баженовских черных сланцах

Участки Салымского месторождения нефти	<i>n</i>	$C_{орг}$	$V_{ОВ}, \%$	$m_k, \%$
С пластовыми температурами в скважинах (9) $103 \pm 115 \text{ } ^\circ\text{C}$	132	8,5-11,6	24,1-33,0	1,6-4,1
		10,3	29,2	2,9
С пластовыми температурами в скважинах (5) $125 \pm 128 \text{ } ^\circ\text{C}$	45	7,1-11,7	20,2-3,3	6,2-7,7
		9,1	25,8	6,7

Пр и м е ч а н и е: *n* - число образцов, $V_{ОВ}$ - объем, занятый ОВ, m_k - открытая пористость, определяемая путем насыщения образца керосином. Над чертой - пределы колебаний значений по скважинам, под чертой - среднее по участку (в скобках - число скважин).

Выводы

1. В силу преимущественно аквагенного состава ОВ (преобладание алинового и амикагинового типов) черные сланцы обладают высоким нефтематеринским потенциалом. Погружаясь на глубины, где температура

в недрах достигает 70—100 °С (ГЗН — Главная зона нефтеобразования), они продуцируют огромные количества нефти и УВ-газов, достигающие 1/5 от массы исходного ОВ в конце этапа катагенеза МК₂ [19]. Поэтому на многих территориях черные сланцы являются основными нефтематеринскими толщами.

2. Все говорит за то, что и древние черные сланцы (ныне шунгитизированные или графитизированные) продуцировали огромные количества УВ [18]. Однако месторождения этих УВ не сохранились; от них остались только следы в виде антраксолитов ("шунгит-1", тухолит и пр.) явно миграционной природы.

3. Высокие содержания ОВ придают нафтогенезу в черных сланцах специфические черты, в частности АВПД и связанные с ними явления импульсной кавитации. В свою очередь это создает аномалии физических свойств черносланцевых толщ [11].

4. Наиболее ярким проявлением аномальности черных сланцев является баженовский феномен: совмещение свойств покрывки и коллектора в одной и той же толще. Причина этого коренится в образовании вторичной пористости за счет эмиграции значительных масс микронепти. Установлено, что баженовский феномен контролируется аномалиями пластовых температур [15].

5. Другие аномалии обусловлены кремнистым составом минеральной матрицы, распространенным во многих черных сланцах. Катагенетическая трансформация опал крестобалит кварц (халцедон) заметно изменяет параметры емкостного пространства пород. Если же биопродуцентами ОВ были диатомеи, то такие черные сланцы вступают в ГЗН, по-видимому, раньше (на стадии ПК₂ ?), чем другие породы [1].

6. В связи с повышенной ураноносностью многих черных сланцев была рассмотрена идея о возможном тепловом или радиолитическом воздействии радиоактивности на нефтегенерацию [4]. Однако эта идея, имеющая давние корни по крайней мере в отношении радиолитической гидрогенезации ОВ [23], пока может расцениваться только как гипотеза.

YA. E. YUDOVICH, M. P. KETRIS

BLACK SHALES AND NAFTOGENESIS. A REVIEW*

Summary

A genetic relation between petroleum plus hydrocarbon gases and bioorganic authigenic matter has been well established. As black shales are enriched in organic matter they may serve as potential petroleum beds on the depths suitable for petroleum generation (2—5 km).

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

The calculations made by petroleum geologists showed that hydrocarbon amounts generated by black shales made up to one fifth of the initial organic matter at the end of MK-2 stage of catagenesis [19].

Consequently, black shales may serve as the main oil producers in many sedimentary basins. It seems to be true even in case of very old (Karelian-Aphebian) black shale formations. Such graphite- or shungite-bearing ancient black shales have produced huge masses of hydrocarbons but their deposits are mostly destroyed. Only traces of former deposits in form of migratory anthraxolytes (shungite-1 et al.) [18] have remained till today.

Petroleum generation in black shales has some peculiarities. Abundant masses of organic matter generate huge amounts of hydrocarbon gases which in turn produce anomalous high bed pressures followed by pulse cavitation effect. Bed pressures 1.5 times higher than normal lithostatic pressure have been detected in oil-bearing black shales of the Cis-Caucasus on the depth of 2.0—2.5 km, along with very high (6 degrees per 100 m) geothermal gradient.

According to Stavropol oil geologists [11], there occurs an effect of rock-by-fluid-destruction after fluid pressure has greatly exceeded the lithostatic pressure. Stress tensions discharge by impulses and cracks may appear with a rate of 0.3—0.7 of the sound speed. Cavitation of gaseous bubbles is produced by sharp crack extension. Such cavitation accounts for impact waves and increased local pressure and temperature. Such an increase, in turn, fastens petroleum generation and new rock cracking. As a result, such a process seems to become self-supporting. The effect of over-pressed rocks associated with black shales may serve as a process indicator. That is why the geophysical methods detect enhanced specific gravity and decreased porosity zones in such black shales. Cracks and petroleum accumulation occur on the flanks of such zones of rock-by-fluid-destruction [11].

The most unusual effect is the so-called Bazhenov's phenomenon, e.g. black shale beds with combined reservoir and petroleum producing functions. According to Leningrad geologists, a secondary porosity formed by mass petroleum emigration accounts for such an effect. Bazhenov's phenomenon is thought to be controlled by anomalous bed temperatures [15].

Another anomaly is due to siliceous mineral matter of many black shales. Catagenetic transformation opal → cristobalite → quartz (chalcedony) increases pore volume. Besides, it seems that diatomaceous black cherts produce petroleum earlier than the other black shales, perhaps on the PK-2 stage of catagenesis [3].

Finally, volcanic ash containing siliceous sediments may produce montmorillonite which strongly influence rock reservoir space [26].

Some black shales may be petroleum-productive due to enhanced uranium content. There exist ideas about uranium-derived heat or radiolytic effects on the petroleum generation [4, 23]. Such ideas are still disputable although there are some references about radiolytic aromatization of Cambrian petroleum [25].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Баженова О. К.* Геохимические особенности высокоуглеродистых кремнистых образований и их нефтематеринский потенциал // *Геохимия горючих сланцев.* Таллинн, 1982. С. 20—22.
2. *Баженова О. К., Шлыкова Т. М.* Формирование коллекторских свойств глинисто-кремнистых углеродистых пород // *Геохимия, минералогия и литология черных сланцев.* Сыктывкар, 1987. С. 113—114.
3. *Баженова О. К., Беляева Л. С., Биккенина Д. А., Шуменкова Ю. М.* Биоценотический состав исходного ОВ палеозойских и верхнедокембрийских горючих сланцев Сибирской платформы и их нефтематеринские свойства // *Геохимия горючих сланцев.* Таллинн, 1982. С. 23—24.

4. Бекетов В. М. О влиянии радиоактивности на преобразование ОВ и генерацию тепла в баженовских осадках J₃ Западной Сибири // Там же. С. 26—28.
5. Бескровный Н. С., Краснов С. Г. Нефтегазоносность, геохимическая характеристика и условия образования битуминозных сланцев. - М., 1979 (Геол., методы поисков и разведки месторожд. нефти и газа : Обзорн. информ.).
6. Бурлин Ю. К., Баженова О. К., Карнющина Е. Е., Конюхов А. И. К проблеме нефтеобразования в кремнистых толщах геосинклинальных областей // Вестник Моск. ун-та. Геол. 1976. № 3. С. 12—24.
7. Вассоевич Н. Б. Избранные труды. Геохимия органического вещества и происхождение нефти. - М., 1986.
8. Гончаров И. В. Роль окислительной деградации исходной биомассы в формировании генетического типа ОВ // 2-е Всесоюз. совещ. по геохимии углерода : Тез. докл. М., 1986. С. 244—246.
9. Горлов В. И. Распределение шунгитового вещества в вулканогенно-осадочных образованиях суйсарского комплекса Южной Карелии // Углеродистые отложения докембрия и нижнего палеозоя и их рудоносность. Фрунзе, 1978. С. 144—145.
10. Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований. - М., 1967.
11. Евик В. Н., Бочкарев А. В. Механизмы формирования коллекторской емкости и залежей нефти в черных сланцах олигоцена Центрального Предкавказья // Геохимия, минералогия и литология черных сланцев. Сыктывкар, 1987. С. 115—116.
12. Жузе Н. Г. Геохимия доманиковых горючих сланцев западного склона Южного Урала и юго-востока Русской плиты // Геохимия горючих сланцев. С. 71—73.
13. Иванов В. В., Бадера И. Г., Воропаев В. Н. и др. Особенности нефтидогенеза в доманикоидных и горючесланцевых толщах // Там же. С. 77—78.
14. Ильин А. В. О так называемых геосинклинальных, или пластовых фосфоритах // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геол. 1984. Т. 59. Вып. 4. С. 112—127.
15. Краснов С. Г., Белецкая С. Н., Лебедев Б. А., Петрова Г. В. Новые данные о формировании коллекторов в баженовской свите Западной Сибири // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255, № 1. С. 155—157.
16. Ларичев А. И. Нефтегазогенерационный потенциал доманикитных отложений Сибирской платформы и складчатых структур ее ограничения // Доманикиты Сибири и их роль в нефтегазоносности. Новосибирск, 1982. С. 107—118.
17. Лебедев Б. А., Дорофеева Т. В., Лебедева Г. В. Литогенез и особенности нефтенакпления в доманикитах разного вещественного состава // Геохимия, минералогия и литология черных сланцев. Сыктывкар, 1989. С. 109.
18. Лопатин Н. В. Образование горючих ископаемых. - М., 1983.
19. Неручев С. Г., Рогозина Е. А., Зеличенко И. А. и др. Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа. - Л., 1986.
20. Салоп Л. И. Геологическое развитие Земли в докембрии. - Л., 1982.
21. Сидоренко С. А., Сидоренко А. В. Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. - М., 1975.
22. Чахмачев В. А., Пуланова С. А., Лосицкая И. Ф. Геохимия микроэлементов в нефтегазопойсковой геологии. - М., 1984 (Нефтегазовая геология и геофизика. Обзорн. информ. вып. 11(70)).
23. Юдович Я. Э. Оценка возможной роли гидрогенизации рассеянного органического вещества при нефтеобразовании // Геол. нефти и газа. 1975. № 7. С. 43—49.
24. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. - Л., 1988.
25. Burchardt V., Dons T., Olsen M., Lewan M. D. Organic geochemistry and uranium concentrations in the Cambrian Alum Shale formation in Scandinavia // Newsletters of the IGCP Project 254 "Metalliferous black shales". 1989. No. 1. P. 36—37.

26. Chamley H., Millot G. Neof ormation de montmorillonite a partir, de diatomees et de centres dans sediments marina de Santorin (Mediterranee orientale) // C. R. Acad. Sci., Ser. D. 1972. Vol. 274. N 8. P. 1132—1134.
27. Tourtelot H. A. Black shale — its deposition and diagenesis // Clays and clay miner. 1979. Vol. 27. No. 5. P. 313—321.

Представил В. Пуура

Поступила в редакцию 02.06.92

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

Presented by V. Puura

Received June 2, 1992

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