

УДК 549.21

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ДНЕПРОВСКОГО ГРАБЕНА И ЮГА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

© 2008 г. Р. П. Готтих, А. Е. Лукин, Б. И. Писоцкий

Представлено академиком А.А. Маракушевым 29.03.2007 г.

Поступило 04.04.2007 г.

В низах геологических разрезов нефтеносных провинций в разнообразных по составу породах отмечаются углеродистые вещества типа антраксолитов–асфальтитов, не укладывающиеся с точки зрения своего образования в классические схемы ни нафтидов, ни нафтоидов. Это обусловлено крайней изменчивостью их химического состава, не согласующейся с физико-химическими свойствами, сопутствующей (не всегда) гидротермальной минерализацией в виде различных сульфидов, карбонатов, кварца, редкометально-фосфатных и урансодержащих минералов. Изучение геохимических особенностей таких битумов с использованием нейтронно-активационного анализа долгое время было затруднено в связи с высоким содержанием в них радиоактивных элементов и прежде всего урана, образующего при облучении в реакторе широкий круг радионуклидов, спектры которых накладывались на линии основных определяемых микроэлементов. Внедрение в практику научно-исследовательских работ метода ICP MS позволяет избежать подобных наложений и существенно повысить как точность определений, так и количество определяемых в пробах металлов.

Наша задача – выяснить уровень концентрирования в битумах микроэлементов различных геохимических групп, установить их генетическую информативность и сравнительную характеристику углеродистых веществ, рассеянных в каменноугольных отложениях Днепровского грабена и вендских (включая кристаллический фундамент) – Непско-Ботубинской антеклизы Сибирской платформы.

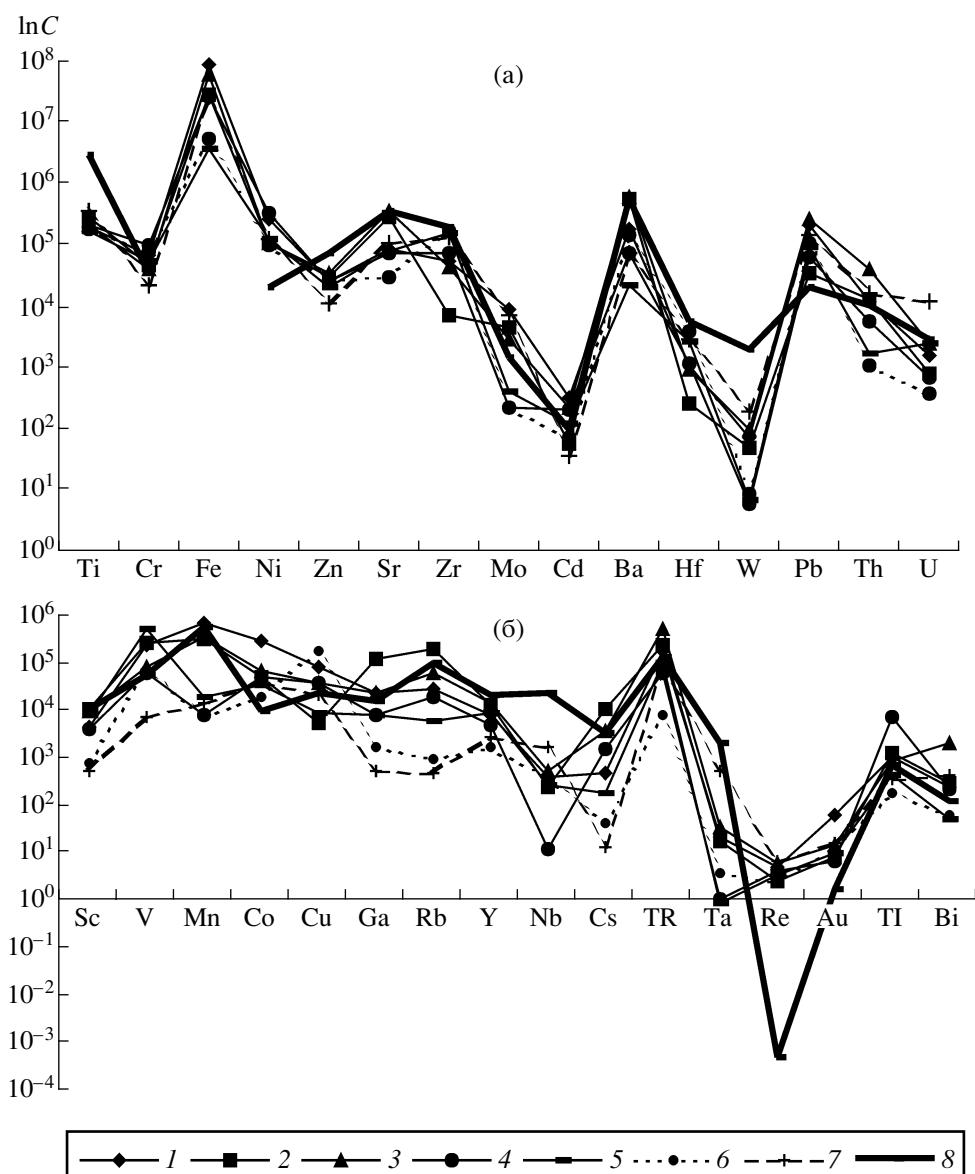
Всероссийский научно-исследовательский институт геологических, геофизических и геохимических систем, Москва

Институт геологических наук  
Национальной Академии наук Украины, Киев  
Институт проблем нефти и газа  
Российской Академии наук, Москва

В пределах Днепровского грабена темноцветное пелитоморфное полиминеральное вещество (ТППВ) с включением различных политипов калиевых гидрослюд, параогонита, хлорита, диккита, сульфидов, карбонатов, альбита приурочено к трещинам флюидоразрыва в кварцевых песчаниках нижнего карбона на глубинах 3800–5000 м и ниже [1]. Углеродистое вещество представлено смесью антраксолита, высших и низших керитов, хотя его физические свойства (рассыпчатость и вязкость) больше характерны для асфальтитов. Данные рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии свидетельствуют о большом минералогическом разнообразии ТППВ в сочетании с большой ролью аморфных и полуаморфных фаз [2]. Для настоящего исследования под бинокуляром отбирались пробы с минимальным (насколько это было возможным) загрязнением минеральной составляющей.

В отличие от углеродистых веществ Днепровского грабена битумы типа антраксолита–керита, рассеянные в гранитах, коре выветривания фундамента, песчаниках и карбонатах венда Непско-Ботубинской антеклизы, имеют округлую форму за счет высоких концентраций тория и урана, раковистый блестящий излом и практически не сопровождаются гидротермальной минерализацией. Использование метода трековой радиографии позволило ранее показать равномерность распределения урана в углеродистых веществах и отсутствие процессов вторичного эпигенетического обогащения. Наличие пространственной сопряженности распределения тяжелых металлов (Th и LREE) и углерода, а также фосфора и серы в битумах Сибирской платформы (изучено в характеристическом рентгеновском излучении) дало возможность сделать вывод о том, что накопление всех элементов происходило одновременно при общности источника [3].

При рассмотрении логарифмических рядов концентраций четных и нечетных элементов в битумах Днепровского грабена (табл. 1, рис. 1)



**Рис. 1.** Геохимический спектр углеродистых веществ Днепровского грабена.  $\ln C$  – логарифмы содержания (мг/м) четных (а) и нечетных (б) микроэлементов в битумах (1–7) и верхней коре (8).

обращает на себя внимание ряд фактов: во-первых, достаточно согласованное распределение четных элементов (за исключением Sr, Zr, Mo) и крайне несогласованное – нечетных (кроме Sc, V, TR, Re, Au, Ti); во-вторых, близкий или превышающий кларк для верхней континентальной коры [4] уровень накопления Cr, Ni, Zr, Mo, Cd, Pb, Th, а также V, Mn, Co, Cu, REE, Re, Au, Ti, Bi. Материалы указывают как на крайнюю неравновесность геохимического состава битумов, образующихся при быстрой поликонденсации вещества в процессе поступления флюидных систем в осадочные комплексы рифтовой зоны, так и на невозможность отнесения данных углеродистых веществ к типичному классу нафтидов, формирую-

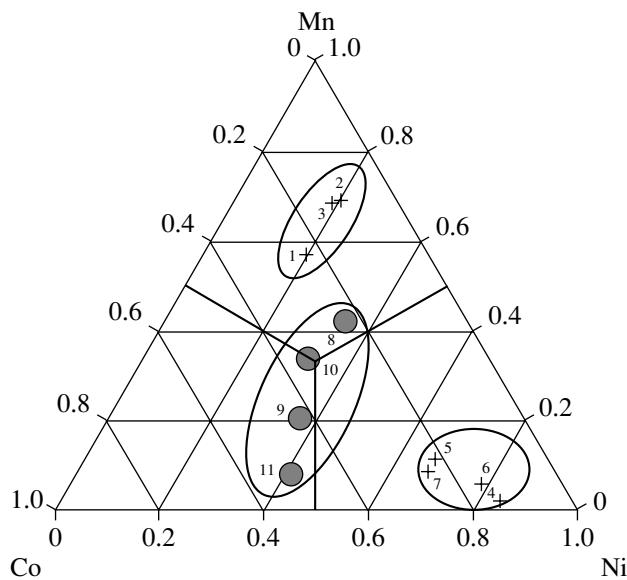
щихся при различных преобразованиях нефти. Обращает на себя внимание сочетание в битумах высоких концентраций Cr, Co, Ni, Mo, Cd, Au – элементов, присущих ультраосновным породам, V, Mn, Cu, Re, характерных для базитов, с типичными элементами щелочных базальтов: Ti, Zr, лантанидами, Th. Несмотря на низкую подвижность тория в гидротермальных процессах следует отметить высокие Th/U-отношения, составляющие от 1.3 до 15.9.

Таким образом, геохимические особенности углеродистых веществ Днепровского грабена позволяют говорить о том, что источником микроэлементов в них могут являться флюиды осты-

**Таблица 1.** Содержание микроэлементов в углеродистых веществах Днепровского грабена и Непско-Ботуобинской антеклизы, г/т

Элемент	Днепровский грабен							Непско-Ботуобинская антеклиза			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sc	4.783	11.739	10.596	4.547	8.527	0.852	0.579	21.73	61.8	6.75	12.26
Ti	192.42	283.74	207.52	216.42	163.84	176.84	350.07	484.04	543	53.30	29.22
V	258.60	284.42	84.18	69.00	558.83	82.78	7.63	5.38	72.7	11.87	14.82
Cr	66.31	45.22	40.81	100.01	53.47	76.28	21.43	1.78	4.73	4.57	1.25
Mn	762.42	358.86	390.68	8.16	20.09	7.53	15.88	7.47	22	1.32	3.81
Fe	88330.1	27815.0	59736.2	25455.4	3641.7	5442.3	25444.4	1359.0	6660	251.19	775.47
Co	313.30	56.08	71.92	55.38	38.34	20.05	44.74	4.12	46.6	1.38	23.93
Ni	266.56	107.18	108.15	339.39	120.02	102.71	123.81	6.23	39.6	1.26	19.67
Cu	90.78	5.62	42.21	40.16	9.42	197.76	23.40	88.92	126	4.33	7.15
Zn	25.03	28.74	34.10	24.97	20.77	26.74	10.93	2.63	5.71	0.21	3.47
Ga	25.64	135.63	24.27	8.89	8.75	1.80	0.54	0.86	32.2	2.06	1.31
Rb	29.59	202.40	65.13	21.23	6.53	0.97	0.51	0.56	7.72	0.26	1.56
Sr	86.92	287.31	357.54	74.11	79.67	29.24	103.31	15.94	325	18.00	52.53
Y	8.39	14.27	14.81	5.07	9.69	1.87	2.88	474.81	1070	132.52	228.70
Zr	53.86	7.15	43.89	73.10	160.86	163.56	138.32	2281.8	1380	89.79	649.83
Nb	0.408	0.249	0.552	0.013	0.281	0.402	1.827	9.73	3.51	0.25	0.35
Mo	8.875	4.592	2.846	0.226	0.405	0.227	7.121	0.13	0.965	0.16	1.09
Ru	0.0063	0.0058									
Pd	0.068	0.060	0.027	0.041	0.056	0.013	0.045				
Cd	0.318	0.056	0.221	0.201	0.120	0.071	0.036		0.0242	0.0027	
Cs	0.529	6.240	3.839	1.699	0.196	0.046	0.014	0.044	1.76	0.014	0.150
Ba	174.47	538.11	620.59	71.53	21.22	144.95	74.20	9.23	18.8	1.73	5.26
La	44.44	53.41	137.35	16.07	21.41	1.42	21.35	7.06	1050	113.73	27.60
Ce	82.77	115.78	248.59	28.29	46.43	3.11	43.03	30.62	3890	399.53	108.93
Pr	8.78	12.43	26.41	3.20	5.27	0.37	4.49	5.40	312	34.81	19.15
Nd	31.37	38.36	93.25	11.03	20.67	1.48	16.14	32.88	1200	128.56	118.01
Sm	6.65	7.55	14.80	1.96	3.46	0.33	2.55	22.99	258	24.43	57.74
Eu	1.140	2.503	3.002	0.359	0.621	0.083	0.464	7.49	37.6	4.84	17.70
Gd	5.216	10.340	9.969	1.533	1.900	0.345	1.537	44.80	249	2.16	76.53
Tb	0.631	1.429	1.262	0.247	0.290	0.061	0.166	9.98	41.8	3.88	11.89
Dy	2.969	5.619	6.098	1.458	2.002	0.411	0.806	71.05	243	29.27	65.81
Ho	0.496	0.734	1.111	0.285	0.456	0.091	0.151	15.77	48.5	5.92	11.35
Er	1.167	1.277	2.574	0.739	1.325	0.260	0.367	47.65	130	16.22	26.69
Tm	0.140	0.115	0.289	0.099	0.200	0.039	0.048	7.57	17.9	2.25	3.39
Yb	0.833	0.535	1.548	0.568	1.242	0.254	0.327	51.26	101	13.05	19.06
Lu	0.110	0.057	0.187	0.079	0.174	0.036	0.036	7.79	14.7	1.80	2.43
Hf	1.095	0.260	0.904	1.194	2.586	3.988	2.801	72.40	32.4	1.98	6.45
Ta	0.023	0.018	0.037	0.001	0.001	0.004	0.055	1.283	0.401	0.004	0.003
W	0.071	0.051	0.095	0.006	0.007	0.009	0.193	0.415	2.41	0.099	0.100
Re	0.0053	0.0027	0.0062	0.0043	0.0038	0.0025	0.0073	0.019	0.0358	0.051	
Ir	0.0034	0.0041	0.0031	0.0015	0.0024	0.0046	0.0023	0.001	0.0026	0.001	
Pt	0.0454	0.0392	0.0106	0.0059	0.0119	0.0139	0.0138	0.049	0.0524	0.039	
Au	0.0659	0.0091	0.0155	0.0074	0.0100	0.0124	0.0177	0.164		0.003	
Hg				0.547	0.161	0.081					
Tl	1.095	1.305	0.917	8.008	0.444	0.188	0.388	0.075	0.401	0.043	0.440
Pb	203.96	35.24	271.07	65.35	93.96	104.44	146.01	9.48	74.6	8.09	317.67
Bi	0.259	0.321	2.113	0.233	0.057	0.068	0.446	0.22	24.2	0.266	0.920
Th	11.95	12.83	39.12	5.58	1.77	1.10	15.71	618.26	10000	907.84	10049
U	1.60	0.81	2.50	0.71	2.55	0.38	12.04	75.92	150	16.61	49.11

Примечание. Площади: 1 – Свиридовская, скв. 5, 5830–5842 м, 2 – Камышнянская, скв. 12, 5531–5541 м, 3 – Рудовская, скв. 5, 5140 м, 4 – Яблуновская, скв. 3, 4060 м, 5 – Шевченковская, скв. 18, 2959–2965 м, 6 – Кочубеевская, скв. 3, 5026–5044 м, 7 – Бакумовская, скв. 5, 5560–5570 м, 8 – Могдинская, скв. 5, 1958 м, 9 – Аянская, скв. 71, 2659.5 м, 10 – Даниловская, скв. 7, 1924 м, 11 – Верхне-Чонская, скв. 28, 1654.8 м. Незаполненные строки – данные отсутствуют.

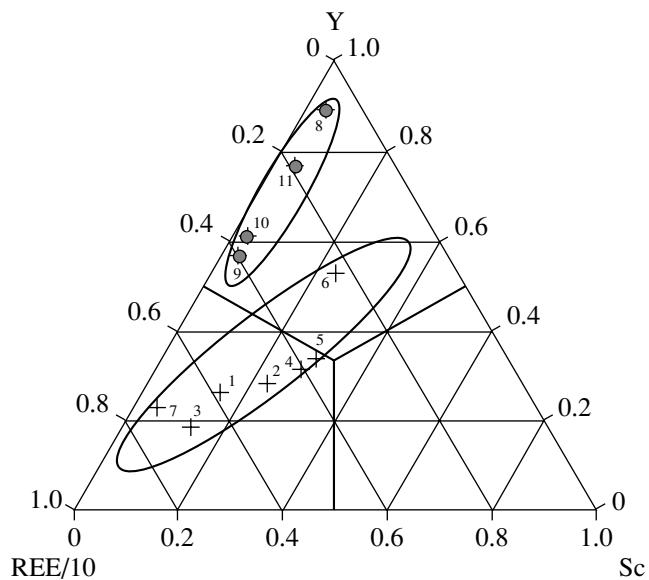


**Рис. 2.** Диаграмма Mn–Ni–Co для битумов. Крестиком показаны данные для Днепровского грабена, кружком – Непско-Ботуобинской антиклизы. 1–11 соответствуют табл. 1.

вающих на глубинах магм основного–ультраосновного состава повышенной щелочности.

Содержание платиноидов в двух битумах из трещин флюидоразрыва в керне из скв. Свиридовская 5 и Камышнянская 2 определено методом изотопного разбавления. При сравнении полученных данных с содержаниями платиноидов в медно-никелевой руде из месторождения в Канаде (Ir 13.7, Ru 22.9, Pt 299.4, Pd 238.4 ppb), использующейся в качестве международного стандарта (WPR), обнаруживается близость в отношениях между некоторыми элементами. Так, отношение Pd/Ir в углеродистых веществах составляет 15.8 и 14.6, в руде 17.4; Pd/Ru 8.6, 10.3, 10.4 соответственно. Несмотря на то что Pd/Pt-отношение в битумах выше единицы, что вообще характерно для восстановленных флюидных систем (1.2 и 1.5 по сравнению с 0.8 для руды), хондритнормализованные спектры распределения платиноидов [5] совершенно конформны между собой, что также указывает на мантийный источник вещества. При этом по сумме показателей (Ti, Nb, Zr, Ba, Ta, Hf, U) углеродистое вещество из скважин Кочубеевской, Шевченковской, Бакумовской и Рудовской площадей обогащено элементами щелочных источников, в то время как вещество из скважин Свиридовской, Камышнянской и Яблуновской площадей несет на себе явные признаки основного–ультраосновного магматизма (Cr, Co, Ni, Mo, Cd, Pd).

Битумы, рассеянные в низах геологического разреза Непско-Ботуобинской антиклизы, отличаются от углеродистых веществ Днепровского



**Рис. 3.** Диаграмма Y–REE/10–Sc для битумов. Обозначения те же, что и на рис. 2.

грабена пониженными на порядок и более концентрациями V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Mo и Ba, но повышенными Sc, Y, Zr, Nb, Hf, W и особенно REE, U, Th (при Th/U = 8–204). Соответственно по отношению к кларку для верхней коры они обогащены преимущественно лиофильными элементами: Zr, Th, U, Y, REE.

Геохимическое различие битумов рассматриваемых регионов представлено на диаграмме, где рассмотрено соотношение содержания Co, Mn и Ni, т.е. элементов, присущих ультраосновным и основным породам нормальной щелочности (рис. 2). Как следует из рисунка, углеродистые вещества Днепровского грабена разбились на две группы – никелиевую и марганцевую, в то время как битумы Непско-Ботуобинской антиклизы занимают промежуточное положение. Помимо марганца углеродистое вещество из керна Свиридовской, Камышнянской и Руденковской площадей также обогащено Fe, Zn, Ga, Mo, Cs и Ba, что свидетельствует либо о геохимическом различии флюидов, проникающих в геологические разрезы осадочного чехла, либо о характере дифференциации систем при восходящей миграции.

Поскольку содержание высокозарядных малоподвижных элементов в веществе контролируется составом источников, это позволяет их разделить по степени щелочности. Одним из критериев здесь может являться Zr/Y-отношение, составляющее в битумах юга Сибирской платформы и Mn-содержащих углеродистых веществах Днепровского грабена 0.5–6.4, а в Ni-содержащих 14.4–87.3. Независимо от относительной подвиж-

ности в восстановленных флюидах циркония инертность иттрия в сочетании с его высокими концентрациями отражает высокую щелочность их (флюидов) источников и соответственно низкие Zr/Y-отношения. Данный факт подтверждается также концентрациями в указанных битумах лантанидов и тория. Несмотря на ряд сходств, на дискриминационной диаграмме Sc–Y–REE/10, отражающей соотношение в углеродистых веществах близких по химическому поведению элементов, битумы регионов четко разделяются между собой на иттриевые и редкоземельные.

На основе изучения изотопного состава осадочных пород, битумоидов из них, битумов и нефти на примере Тимано-Печорской и Волго-Уральской провинций [6] был сделан вывод о том, что источники вещества для Rb–Sr- и Sm–Nd-систем в нафтидах находятся вне поля осадочного чехла и не связаны с органическим веществом предполагаемых нефтетерринских комплексов. Не уравновешены по изотопному составу нефти и битумы также и с вмещающими кристаллическими породами в пределах Непского свода Сибирской платформы и Зондского шельфа. Если в рамках Rb–Sr-систематики можно допустить заимствование флюида радиогенного стронция из консолидированного основания регионов при повышенной ( $>400^{\circ}\text{C}$ ) температуре, то для Sm–Nd-систематики подобный сценарий развития процессов маловероятен. Рассчитанные значения  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  для углеродистых веществ Днепровского грабена и Непско-Ботубинской антеклизы близки между собой и составляют  $-10.4$  и  $-12.9$  соответственно, что вполне соответствует значениям, характерным для многих мезозойско-кайнозойских щелочных

базальтов и современных плюмов [7]. Модельный возраст источников вещества для углеродистых веществ Днепровского грабена ( $T_{\text{Nd}}^{\text{CHUR}}$ ) составил 1.04–0.92 млрд. лет.

Таким образом, приведенные материалы свидетельствуют об образовании углеродистых веществ, присутствующих в породах основания геологических осадочных разрезов рассматриваемых нефтегазоносных провинций, за счет поликонденсационно-полимеризационных процессов при внедрении и эволюции глубинных восстановленных систем в условиях резкого изменения термодинамических условий их миграции. Различия в содержаниях микроэлементов в битумах могут быть следствием мантийной гетерогенности, вызванной смешением поднимающихся ультраосновных расплавов с зонами обогащенной мантии. Высокие концентрации высокозарядных элементов контролируются степенью щелочности источника флюидов, что подтверждается и изотопными данными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лукин А.Е. // Геол. журн. 1985. № 3. С. 127–133.
- Лукин А.Е. // Геол. журн. 2000. № 2. С. 7–21.
- Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. // ДАН. 2005. Т. 404. № 6. С. 806–813.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 383 с.
- Anders E., Grevesse N. // Geochim. et cosmochim. acta. 1989. V. 53. P. 197–214.
- Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. // ДАН. 2000. Т. 375. № 1. С. 85–88.
- Грачев А.Ф. // Петрология. 2003. Т. 11. № 6. С. 618–654.