



## ГЕОЛОГИЯ

УДК 553.541

### ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ВОЛЖСКОЙ СЛАНЦЕНОСНОЙ ТОЛЩИ В СВЯЗИ С ПРОГНОЗИРОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕНИЯ

В. С. Илясов<sup>1</sup>, В. Н. Староверов<sup>2</sup>, Е. В. Воробьева<sup>3</sup>, М. В. Решетников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «НьюТек Сервисез», Москва

<sup>2</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

<sup>3</sup>АО «Нижне-Волжский научно-исследовательский институт геологии и геофизики», Саратов  
E-mail: vilyasov@nt-serv.com

Статья посвящена изучению геохимических характеристик горючих сланцев Волжского бассейна. Рассмотрена тенденция изменения содержания  $C_{орг}$  редкоземельных и биофильных элементов как по латерали, так и по вертикали, за основу выбраны разрезы Перелюбского и Коцебинского месторождений. Выявлена предполагаемая взаимосвязь между концентрациями рения и молибдена в Волжском бассейне. Подробно рассмотрены интервалы с пепловым материалом и их возможный генезис. Выдвинуто предположение о вероятной корреляции Na катионов и промышленных концентраций рения в горючих сланцах Поволжья.

**Ключевые слова:** горючие сланцы, Коцебинское месторождение, рений, молибден, пепловый материал, Na смектит, вулканогенные процессы.

#### Geochemical Characteristics of Oil Shales in the Volzhskii Basin and Productive Forecast of Rhenium Commercial Concentrations

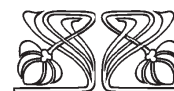
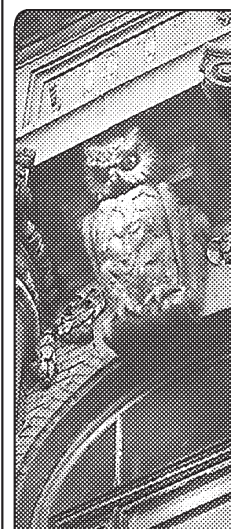
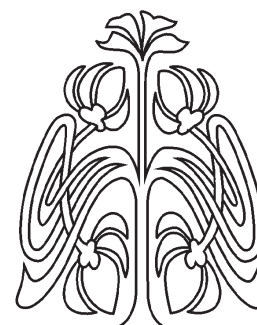
V. S. Ilyasov, V. N. Staroverov, E. V. Vorobieva, M. V. Reshetnikov

This article is about geochemical characteristics of oil shales in the Volzhkaia oil shale formation. Tendency of changing of TOC, REE and biophile elements has been examined laterally and vertically based upon cross cuttings of Perelubskoe and Kotsebinskoe developments. Possible interrelation between concentration of molybdenum and rhenium in the Volzhskii basin has been discovered. Intervals of ash material and their potential genesis have been closely considered. Suggestion of plausible correlation between Na cations and commercial concentrations of rhenium in Volzhskii basin oil shales has been put forward.

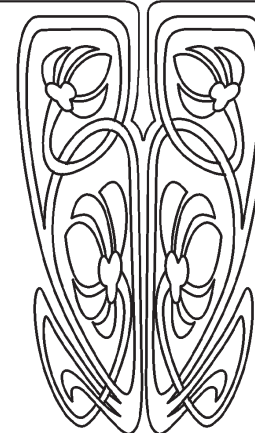
**Key words:** oil shales, Kotsebinskoe development, rhenium, molybdenum, ash material, Na smectite, volcanogenic processes.

DOI: 10.18500/1819-7663-2017-17-3-165-170

Одним из важнейших показателей горючих сланцев является геохимическая характеристика как органических, так и неорганических компонентов. Она влияет на технологическое качество продукта. При исследовании органической составляющей приоритет отдается анализу таких параметров, как  $C_{орг}$ , генерационный потенциал, степень термической зрелости, водородный показатель, содержание S<sub>2</sub> (количество углеродных продуктов, полученных при крекинге керогена в интервале 300–600°C) [1]. Изучение характера распространения химических элементов, особенно группы редкоземельных и биофильных, может способствовать выявлению закономерностей формирования горючих сланцев. В то же время можно преследовать чисто практические цели – обнаружение в них высоких концентраций рассеянных элементов с низкими кларковыми значениями.



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





Углеродистые сланцы, изученные в центральных и северных районах Русской плиты [2], характеризуются нестабильными содержаниями ОВ. Количество  $C_{\text{орг}}$  в их составе колеблется от 5,8 до 24,4% и в целом значительно понижено по сравнению с месторождениями южной части территории Самарской и Саратовской областей. Количество ОВ также существенно зависит от типа горючих сланцев. В отдельных прослоях оно заметно возрастает, достигая 27–35% в высокоуглеродистых разностях в разрезах «Городище». Кроме латеральных изменений, также характерны значительные колебания концентраций  $C_{\text{орг}}$  в одном и том же разрезе сланценовой толщи. Так, максимальные значения (36,1%) зафиксированы в разрезах Перелюбского месторождения, где в строении волжской сланценовой толщи выделяется девять продуктивных пластов [3].

Вниз по разрезу наблюдается постепенное снижение концентраций  $C_{\text{орг}}$  до 19–20% (от I пласта к III). Затем количество органического вещества несколько возрастает (21–30%) в IV и V пластах и вновь снижается в нижней половине разреза (до 11–20%) в VI–IX пластах. Для разрезов Коцебинского месторождения характерны более низкие показатели  $C_{\text{орг}}$  (от 12 до 21%), преобладающие значения составляют 14–17%. Четкой закономерности изменения органического вещества в продуктивных пластах не установлено [1, 5].

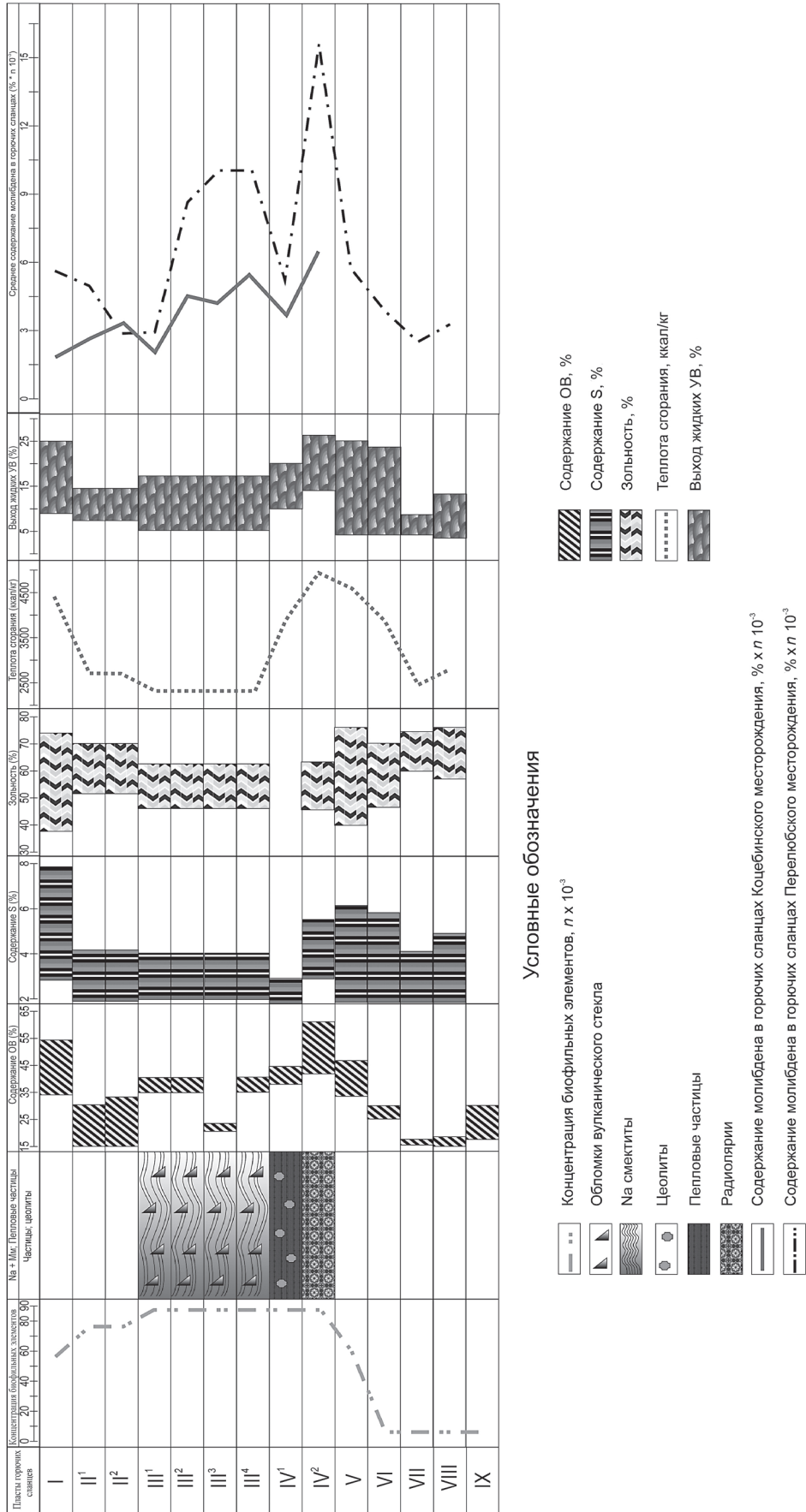
Силикатная часть пород сланценовой толщи, а также такие микроэлементы, как Sr, V и Zr, характеризуются отрицательной корреляцией с количеством органического вещества. Однако целый ряд других химических компонентов (например, S, Cu, Mo, Ni, Zn, Pb), обладающих биохалькофильными свойствами, обнаруживают тесную положительную связь с величиной  $C_{\text{орг}}$ . По данным Т. Ф. Букиной, в составе керогена из микроэлементов преобладает Ti, содержание которого достигает десятых долей процента на Перелюбском месторождении. В меньших количествах зафиксированы Mn, Ni (сотые доли процента), Zn, В (тысячные доли), а также Mo, Co, Ag и Pb (десятитысячные доли процента). В зависимости от величины суммарного коэффициента концентрации ( $K_k$ ) биохалькофильных элементов в разрезе Перелюбского месторождения четко выделяются три части, которые не в полной мере соответствуют ранее существовавшим представлениям [4]. В верхней части сланценовой толщи (продуктивные пласты I и II) величина данного коэффициента приближается к 60 (рисунок), затем вниз по разрезу возрастает до 90 (III и IV продуктивные пласты) и далее в направлении подошвы вновь постепенно снижается сначала до 60 (продуктивный пласт V), а затем до 5–6 (продуктивные пласты VI–IX). Похожим образом характеризуется распределение в продуктивных пластах количества ОВ. Характерно, что средний горизонт с наиболее высокими значениями  $K_k$  также отличается от подстилающих и перекрывающих образований

примесью вулканического стекла и пепловых частиц, а также максимальным содержанием в глинистой фракции монтмориллонита с  $Na^+$  в поглощенном комплексе. Аналогичный уровень уверенно прослеживается в региональном плане и также устанавливается в разрезах рассматриваемой сланценовой толщи в Среднем Поволжье («Городище») и на севере Восточно-Европейской платформы («Кайгородок»).

Деление сланценовой толщи на три части (зоны) также уместно с точки зрения распределения технологических параметров горючих сланцев. Однако наблюдается некоторое смещение границ между отдельными зонами, соответственно происходит изменение стратиграфического объема. Так, для верхней зоны характерно значительное снижение величины теплоты сгорания сверху вниз от 3356 ккал/кг (2900 ккал/кг на Коцебинском месторождении) до 1867 ккал/кг (1767 на Коцебинском месторождении). В породах средней пачки наблюдается постепенное увеличение рассматриваемого показателя от III пласта (2033 ккал/кг Перелюбское месторождение) к IV (2400 ккал/кг Перелюбское месторождение), который достигает максимальных значений в его подошве (V пласт на Коцебинском) – 3180 ккал/кг и 3518 ккал/кг соответственно. Нижняя продуктивная пачка отличается новым значительным понижением теплотворной способности горючих сланцев до 1527–1690 ккал/кг [1].

Прямопротивоположный характер фиксируется в распределении значений зольности. Максимальные величины этого показателя отмечены в пластах нижней и верхней пачек, а самые низкие зафиксированы в сланцах средней зоны.

Изучение характера распределения химических элементов в породах сланценовой толщи показало, что в большинстве случаев их содержание значительно превышает кларковые значения. Наиболее существенно увеличиваются концентрации S, Ni, Mo, V и P. По данным Е. В. Щепетовой [2], в большинстве разрезов средневожской сланценовой провинции на Восточно-Европейской платформе кларковый уровень для этих элементов бывает превышен в 20–50 раз. Суммарное содержание микроэлементов в сланцах Перелюбского и Коцебинского месторождений подвержено значительным колебаниям и варьирует в широком диапазоне как в пределах отдельных пластов, так и по вертикали. Однако вновь прослеживается тенденция повышенных концентраций, приуроченных к средней части продуктивного разреза, где суммарное количество микроэлементов достигает 3000–4000 г/т на фоне двукратного сокращения в подстилающих и перекрывающих образованиях. Несмотря на колебания общего количества, относительно стабильным выглядит ряд убывания основных элементов: Ag-Mo-Sn-Pb-Ni. В некоторых случаях (III пласт Коцебинского месторождения) Ag и Mo меняются местами.



Основные геохимические и технологические показатели Перелобского месторождения



В последние годы в продуктивных пластах Перелюбского и Коцебинского месторождений установлены интервалы с очень высокими содержаниями рения – от 10 до 50 г/т (пласт I, Коцебинское месторождение). Локальный характер опробования и отсутствие информации о закономерностях распространения этого чрезвычайно ценного редкоземельного металла в породах средневожской сланценосной толщи затрудняют оценку перспектив его разведки и дальнейшей добычи. Однако широко известно наиболее характерное свойство рения, которое заключается в ярко выраженном геохимическом сходстве с молибденом. Закономерности распределения этого элемента достаточно хорошо изучены во многих пунктах распространения рассматриваемой сланценосной толщи. В этой связи появляется возможность получения косвенной оценки распределения рения как по латерали, так и в отдельных разрезах. На Перелюбском и Коцебинском месторождениях четко выделяется интервал с повышенными значениями содержания молибдена (см. рисунок).

В разрезе Перелюбского месторождения (скв. 559) наблюдается двухмодальный тип распределения молибдена. На фоне значений  $3-6\% \times 10^{-3}$  выделяются два пика, приуроченные к нижним частям III и IV пластов, в которых содержание молибдена возрастает до  $9,5-15\% \times 10^{-3}$  (см. рисунок). Похожая тенденция просматривается и в разрезе Коцебинского месторождения, однако содержание рассматриваемого микроэлемента там значительно ниже по сравнению с Перелюбской площадью. Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что в III и IV пластах горючих сланцев Перелюбского и Коцебинского месторождений содержание рения, возможно, составляет более 50 г/т.

При обнаружении в породах разного возраста повышенных концентраций тех или иных полезных компонентов возникает естественный вопрос об источниках вещества и причинах его повышенных скоплений. Один из вариантов решения данного вопроса может быть связан с рассмотрением особенностей распространения некоторых седиментационных компонентов в составе среднеюрской сланценосной толщи.

Как уже говорилось выше, в разрезе Перелюбского месторождения уверенно выделяются три части (зоны), отличающиеся количественным соотношением самых разных седиментационных и технологических параметров. Так, зона с аномальным составом парагенезиса глинистых минералов в стратиграфическом отношении, как и в случае с распределением молибдена, охватывает нижние фрагменты III продуктивного пласта и подстилающие известковистые глины с кокколитами общей мощностью 2,1 м. Для них характерна хлорит-иллитовая минеральная ассоциация, а отличительной особенностью является наличие прослоев, содержащих разновидности смектитов

с  $\text{Na}^+$  в качестве обменного катиона, ранее не обнаруженных в породах сланценосной толщи. Основной диагностический рефлекс  $d_{001}$  изменяется от 12,52 до 12,92 нм [5, 6]. Примечательно, что в шлифах из вмещающих пород установлены рогульчатые включения вулканического стекла, остроугольные мелкие зерна кварца, преобразованные пепловые частицы и гейландит из группы цеолитов [4].

Описанная пачка может быть сопоставлена с IV продуктивным пластом Перелюбского месторождения, а также III (и, возможно, нижней частью IV) пачкой разрезов «Городище» и «Кайгородок» в Сысольской впадине на севере Восточно-Европейской платформы (ВЕП). В составе минеральных ассоциаций данной пачки в качестве характерного признака указана примесь клиноптилолита из группы цеолитов [2]. По мнению Е. В. Щепетовой, минеральные парагенезисы, обогащенные смектитами и включающими цеолиты, следует связывать с многочисленными остатками микрофауны с кремневым скелетом в отложениях сланценосной толщи. Однако в разрезах Саратовского и Самарского Левобережья такой связи не просматривается, поскольку скелетные остатки микрофауны обычно характеризуются карбонатным или аглютинированным составом у фораминифер.

Таким образом, в отложениях вожской сланценосной толщи выделяется пачка со своеобразным минеральным составом пелитовой фракции. Региональный характер распространения, наличие минералов группы цеолитов и смектитов с натриевым катионом в составе на Коцебинском месторождении, а также продукты переработки вулканического стекла и пепловых частиц позволяют выдвинуть предположение об участии пирокластики в формировании аутигенных минералов рассматриваемой пачки.

Рассмотрение особенностей вещественного состава сланценосных пород позволило выделить несколько стадий накопления и диагенетических трансформаций пеплового материала. На начальной стадии происходили выпадение пирокластических компонентов и их совместная аккумуляция с органогенно-терригенными илами на дне морского бассейна. Доля пепловых частиц была относительно невелика и резко уступала в объеме терригенным осадкам. На это указывают отсутствие в разрезе самостоятельных пепловых прослоев и рассеянный характер накопления. Вторая стадия знаменовалась началом диагенетического преобразования вулканического стекла, дававшего начало накоплению кремнисто-цеолитово-смектитовых илов. Приток значительного количества кремнекислоты вулканогенного происхождения в конечный водоем стока способствовал расцвету микроорганизмов с кремнистым скелетом. Об этом свидетельствуют такие результаты раннего диагенеза, как полурастворившиеся фрагменты вулканических стекол, широкое развитие радио-



лярий в сланцах IV пласта, формирование цеолитов и смектитов натриевой разновидности [4]. В породах других продуктивных пластов Перелюбского месторождения доминирует микрофауна с карбонатным или аглютинированным составом раковин. Для третьей стадии характерны менее контрастные изменения частично литифицированных илов. Они проявились в виде широкой цеолитизации мелких кокколитов, а также в качественных изменениях в составе поглощенного комплекса смектитов. Возникали натриево-кальциевые разновидности, фиксируемые по возрастанию базальных рефлексов до 13,1–13,6 нм.

Диагностика пеплового материала зачастую может быть затруднительной по нескольким причинам. Во-первых, в процессе диагенеза происходит полное или частичное преобразование частиц вулканического генезиса. Во-вторых, значительная удаленность источников эксплозивной деятельности ограничивает объем поступающего материала, что обуславливает его значительную разубоженность в составе глинисто-углеродистых илов. В-третьих, аутигенные преобразования, связанные с переходом натриевой разновидности смектитов в кальциевую, значительно сокращают первичное содержание минерала с катионом натрия в обменном комплексе [7, 8]. Об этом свидетельствуют многочисленные примеры появления образцов с базальными рефлексамми в области 12,9–13,4 нм.

Тем не менее получены убедительные доказательства воздействия продуктов эксплозивной деятельности на процесс осадконакопления.

В настоящее время общепризнанными являются две точки зрения на происхождение рения. В ряде стран, которые являются лидерами по промышленной разработке этого металла, его основным источником являются молибденовые и полиметаллические руды гидротермального генезиса. В конце прошлого столетия этот элемент также был обнаружен в высокотемпературных газах вулканического происхождения на острове Итуруп Курильской гряды. Вероятно, рудный источник рения в горючих сланцах средневожского бассейна может быть полностью исключен, поскольку континентальное окружение бассейна было целиком сложено осадочными породами широкого стратиграфического диапазона. Поэтому практически невозможно найти в пределах источников сноса (даже дальних, за исключением Воронежской антеклизы) участки площадного развития магматических и метаморфических образований. В связи с выявлением в разрезах Перелюбского и Коцебинского месторождений горизонта с четко выраженными признаками наличия примеси пирокластического материала, более реалистичным выглядит вулканогенный источник молибден-рениевого парагенеза в составе пород сланценосной толщи. При принятии этой версии остается открытым вопрос о месте положения палеовулканов в позднеюрское время.

Хорошо известно, что средневожский осадочный водоем в палеогеографическом отношении представлял собой сложно построенный пролив, который соединял два океанических бассейна – Полярный на севере и Тетический на юге. Общепризнанно, что в Кавказской ветви Мезотетиса на протяжении всего мезозоя существовали условия активной континентальной окраины, к которой была приурочена активная цепь палеовулканизма с четырьмя этапами магматической активности – раннеюрским, среднеюрским, позднеюрско-раннемеловым и позднемеловым. Зона максимальной геодинамической активности прослеживалась вдоль бортов флишевого трога Большого Кавказа и образовывала протяженный вулканогенный пояс, в пределах которого формировались эффузивно-интрузивные комплексы [9].

Если принять версию о приуроченности источника пирокластического материала к активной окраине Тетического океана в конце юрской эпохи, то приходится допускать возможность перемещения пепловых частиц в северном направлении на расстояние более 1000 км.

Следы эффузивной деятельности в разрезах мезокайнозоя отмечались в работах В. П. Ренгартена и В. А. Кузнецова (1967 г.), З. А. Яночкиной и Т. Ф. Букиной (1985 г.), В. И. Муравьева (1997 г.). Наиболее известным примером подобных находок являются прослой вулканических пеплов мощностью до 2 м, обнаруженные в миоценовых отложениях на юго-востоке Воронежской антеклизы («горелкинский» пепел) [10]. На основании изучения химического состава пеплов и их петрохимических особенностей предполагается Кавказский или Закарпатский источник вулканических [11]. Тем самым обосновывается дальность переноса тончайших обломков вулканического стекла на расстояние до 2500 км.

Поскольку в результате проведенных исследований установлены закономерности распределения смектита с Na катионом, который также генетически связан с процессами вулканизма, появляется возможность для предварительного прогноза пластов горючих сланцев, обогащенных рением.

#### Библиографический список

1. Илясов В. С., Староверов В. Н., Воробьева Е. В. О влиянии литологического состава горючих сланцев Вожского сланценосного бассейна на их технологические параметры // Приборы и системы разведочной геофизики. 2016. № 58. С. 92–102.
2. Щенетова Е. В. Седиментология и геохимия углеродистых толщ верхней юры и нижнего мела Русской плиты : автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. М., 2011. 24 с.
3. Илясов В. С., Староверов В. Н. Роль седиментационного фактора в формировании сланценосной толщи средневожского подъяруса на юго-востоке Волго-Уральской антеклизы // Инновации в разведке и разработке



- нефтяных и газовых месторождений : в 2 т. Казань, 2016. Т. 1. С. 176–299.
4. Букина Т. Ф., Яночкина З. А. Седиментогенез и ранний литогенез верхнеюрских сланцевосных отложений центральной части Волжского бассейна. Саратов, 2013. 128 с.
5. Жабин А. В. Использование результатов рентгеновских анализов глин при палеогеографических построениях (на примере Волжской антеклизы) // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Геология. 2000. № 3 (9). С. 78–81.
6. Котельников Д. Д., Конюхов А. И. Глинистые минералы осадочных пород. М., 1986. 244 с.
7. Староверов В. Н., Савко А. Д. Фациальная модель формирования глинистых пород акчагыла юго-востока Русской плиты // Вестн. Воронеж. гос. ун-та (сер. Геология). 2004. № 2. С. 14–29.
8. Староверов В. Н. Фациальные модели и палеогеография плиоцена Юго-Востока Русской плиты : автореф. дис. ... д-ра геол.-минер. наук. М., 2005. 32 с.
9. Рустамов М. И. Проблемы корней офиолитов в геодинамической модели развития мезотезиса Малого Кавказа // The third international conference «Mafic-ultramafic complexes of folded regions and related deposits». Баку, 2005. С. 157–160.
10. Калуцкая С. А. Вулканогенное происхождение бентонитов палеогена и неогена Воронежской антеклизы // Новое в современной литологии. М., 1981. С. 88–91.
11. Иосифова Ю. И. О возрасте пеплосодержащей толщи в разрезе у с. Горелка Воронежской области (левобережье р. Хопер) // Стратиграфия фанерозоя центра Восточно-Европейской платформы. М., 1992. С. 36–59.

---

**Образец для цитирования:**

Илясов В. С., Староверов В. Н., Воробьева Е. В., Решетников М. В. Геохимическая характеристика горючих сланцев волжской сланцевосной толщи в связи с прогнозированием промышленных концентраций рения // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Науки о Земле. 2017. Т. 17, вып. 3. С. 165–170. DOI: 10.18500/1819-7663-2017-17-3-165-170.

**Cite this article as:**

Ilyasov V. S., Staroverov V. N., Vorobieva E. V., Reshetnikov M. V. Geochemical Characteristics of Oil Shales in the Volzhskii Basin and Productive Forecast of Rhenium Commercial Concentrations. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Earth Sciences*, 2017, vol. 17, iss. 3, pp. 165–170 (in Russian). DOI: 10.18500/1819-7663-2017-17-3-165-170.

---