

УДК 550.42:[546.719+546.23]:552.578.3:557.762.3 (470.42)

DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-5-704-716

## Рений и селен в верхнеюрской сланцевой толще разреза “Городищи” в центральной части Волжского сланцевого бассейна

С. Ю. Енгальчев

Всероссийский научно-исследовательский геологический институт, 199106 г. Санкт-Петербург, Средний пр., 74, e-mail: sleng2005@mail.ru

Поступила в редакцию 19.01.2018 г., принята к печати 14.12.2018 г.

**Объект исследований.** Исследовались содержание рения (Re), селена (Se) и ряда других редких элементов в породах разреза “Городищи”, расположенного в центральной части Волжского сланцевого бассейна (верхняя юра) на юго-востоке Русской плиты. Породы разреза обогащены органическим веществом (в углеродистых сланцах 15–37 мас. %) и включают выдержанные прослойки горючих сланцев мощностью до 0.7 м. **Материалы и методы.** Выполнено описание и послойное опробование разреза “Городищи”. Из двух проб углеродистых сланцев были выделены и отдельно проанализированы сульфиды. В отобранных пробах и в выделенных сульфиды в Центральной аналитической лаборатории ФГБУ ВСЕГЕИ установлены содержания Re, Se и ряда редких элементов. Химический состав определен методом ICP-MS на приборе Agilent 7700х. **Результаты.** Наиболее высокие концентрации Re и Se в горючих сланцах составляют для Re в среднем 0.13 г/т (от 0.09 до 0.19), для Se – 10.39 г/т (от 6.54 до 12.4). Выполненный статистический анализ данных позволил определить наличие тесной связи Re и Se с органическим веществом пород и с Cu, Cd, U, Ag. **Выводы.** Аномально высокие концентрации Se и высокие концентрации Re, выявленные в горючих сланцах разреза, ставят вопрос о необходимости проведения специализированных минералого-геохимических исследований верхнеюрских углеродистых сланцев Волжского сланцевого бассейна и оценки их на Re и Se.

**Ключевые слова:** рений, селен, горючие сланцы, Волжский сланцевый бассейн, верхняя юра

## Rhenium and selenium in the Upper Jurassic shale of the “Gorodishchi” section, Central part of the Volga shale basin

Svyatoslav J. Engalychev

A.P. Karpinski All-Russian Research Geological Institute, 74 Sredny av, St.Petersburg, 199106 Russia, e-mail: sleng2005@mail.ru

Received 19.01.2018, accepted 14.12.2018

**Research subject.** This article presents new data on the content of rhenium (Re), selenium (Se) and a number of other rare elements in the rocks of the *Gorodishchi* section located in the Central part of the Volga basin shale (upper Jurassic) in the South-East of the Russian plate. In this section, rocks are rich in organic matter (15–37 % wt in oil shale) and contain layers of oil shale with a thickness of up to 0.7 m. **Materials and methods.** The description and layer-by-layer testing of the *Gorodishchi* section was performed. Sulphides were isolated from two samples of carbonaceous shale for subsequent analysis. In the selected samples and isolated sulphides, the contents of Re, Se and a number of rare elements were determined at the *VSEGET* central analytical laboratory. For the first time, the chemical composition of the samples was determined by ICP-MS using an Agilent 7700h device. **Results.** Oil shale samples demonstrated the highest concentration of Re and Se, with the concentration of Re and Se being on average 0.13 g/t (ranging from 0.09 to 0.19) and 10.39 g/t (from 6.54 to 12.4), respectively. A statistical analysis of the data obtained (using principal component factor analysis) revealed a close relationship of Re and Se both with the rock organic matter and with Cu, Cd, U, Ag. **Conclusions.** Anomalously high concentrations of Se and high concentrations of Re revealed in the oil shale of the section under study testifies to the need for specialized mineralogical and geochemical studies of the upper Jurassic carbon shale of the Central part of the Volga basin shale in terms of Re and Se content.

**Keywords:** rhenium, selenium, oil shale, shale Volga basin, upper Jurassic

**Для цитирования:** Енгальчев С.Ю. (2019) Рений и селен в верхнеюрской сланцевой толще разреза “Городищи” в центральной части Волжского сланцевого бассейна. *Литосфера*, 19(5), 704–716. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-5-704-716

**For citation:** Engalychev S.J. (2019) Rhenium and selenium in the Upper Jurassic shale of the *Gorodishchi* section, Central part of the Volga shale basin. *Litosfera*, 19(5), 704–716. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-5-704-716

© С.Ю. Енгальчев, 2019

## ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким использованием редких элементов в различных областях промышленности актуальным направлением геологических исследований является поиск рудных объектов, имеющих редкометалльную специализацию. Совершенствование методов анализа вещества позволяет снизить пороги обнаружения редких элементов и на новом уровне определять их концентрации в различных типах пород и руд. Это, в частности, дает новые возможности для исследования металлоносности осадочных пород, обогащенных органическим веществом (углеродистые сланцы и глины).

Рений – редкий рассеянный металл, обладающий уникальными каталитическими и жаропрочными свойствами. Спрос на него высок и продолжает расти [Мелентьев и др., 2011], что вызвано все более широким его применением в различных областях промышленности (машиностроении, авиации, космической промышленности, переработке углеводородов и др.). Собственные месторождения этого редкого и остродефицитного металла не известны, а основным его сырьевым источником являются молибденовые, медно-молибденовые порфиоровые месторождения и медные месторождения стратиформного типа (медистые песчаники и сланцы), а также эпигенетические урановые объекты, связанные с зонами пластового окисления [Иванов и др., 1998; Мелентьев и др., 2011; Трач, Бескин, 2011].

В углеродистых сланцах и на эпигенетических урановых объектах повышенные концентрации Re часто ассоциируют с накоплением Se [Юдович, Кетрис, 1994; Иванов, и др., 1998; Мелентьев и др., 2011]. Селен не образует самостоятельных месторождений, но входит в состав руд сульфидных месторождений. Он находит применение в электротехнике (полупроводники), металлургии, стекольной и нефтехимической промышленности, а также в медицине [Иванов и др., 1998].

В последнее время в России на редкие элементы и, в частности, на остродефицитный рений (Re) были исследованы углеродистые сланцы нижнего ордовика Прибалтийского бассейна [Вялов и др., 2010], а также получены первые данные о содержании этого редкого металла в горючих сланцах Волжского сланцевого бассейна (верхняя юра) [Самойлов и др., 2015, 2017].

В настоящее время в Российской Федерации сырьевая база Re не сформирована [Мелентьев и др., 2011; Трач, Бескин, 2011]. Его извлекают как попутный компонент концентратов молибденовых и медно-порфиоровых руд. При этом в России острый дефицит рения, при потреблении порядка 5 т в год, покрывается за счет дорогостоящих импортных поставок [Мелентьев и др., 2011; Трач, Бескин, 2011]. В последнее время интерес исследователей привлекают новые, нетрадиционные источники

рения, в качестве которых рассматриваются фумарольные газы современных вулканических систем (вулкан Кудрявый на о-ве Итуруп Курильской гряды), углеродистые (черные и горючие) сланцы, медистые песчаники, угли и жидкие углеводороды [Мелентьев и др., 2011; Трач, Бескин, 2011].

В 2012–2014 г.г. Роснедра в рамках наращивания сырьевой база рения Российской Федерации инициировали проведение поисковых работы на Re и попутные компоненты в углеродистых диктионемовых сланцах нижнего ордовика Прибалтийского бассейна на западе Ленинградской области (Кайболово-Гостилицкая площадь).

Основное препятствие для вовлечения диктионемовых сланцев в обработку состоит в отсутствии рентабельной технологии извлечения рения и попутных компонентов из сланцев, хотя ранее было разработано несколько принципиальных схем для решения этого вопроса [Вялов и др., 2010; Михайлов и др., 2015]. Пока в промышленном варианте ни одна из них не реализована. Преодоление этого препятствия требует проведения дополнительных геолого-технологических исследований, разработки специализированного оборудования и организации опытно-промышленных испытаний.

Горючие сланцы являются ценным сырьем, глубокая переработка которого позволяет получить значительное количество разнообразных промышленных продуктов. В настоящее время в России горючие сланцы используются как химическое и фармацевтическое сырье [Янин, 2003].

По имеющимся данным [Поплавко и др., 1978; Геологический атлас..., 1996; Гаврилов и др., 2014; Самойлов и др., 2015, 2017] одним их приоритетных объектов для извлечения редких элементов, в частности на Re и Se, в России можно считать верхнеюрский Волжский сланцевый бассейн, расположенный в юго-восточной части Русской плиты. Он обладает значительными запасами горючих сланцев [Геологический атлас..., 1996] и находится на территории с развитой инфраструктурой.

## ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Волжский сланцевый бассейн располагается на юго-востоке Русской плиты, в пределах Волго-Камской антеклизы Ульяновско-Саратовского прогиба и северной части Прикаспийской синеклизы. Его площадь составляет около 350 тыс. кв. км. Горючие сланцы приурочены к волжскому ярусу поздней юры, с максимумом развития в аммонитовой зоне *Dorsoplanites panderi* средневожского подъяруса [Кулёва и др., 2004; Букина, 2013]. В пределах бассейна располагается ряд месторождений горючих сланцев: Кашпирское, Ульяновское, Общесыртовское, Коцебинское, Озинковское, Савельевское, Кадышевское, Бессоновское, Орловское, Дергуновское, Большечерниговское и другие.

Суммарные геологические запасы и ресурсы горючих сланцев Волжского бассейна составляют 28–40 млрд т [Геологический атлас..., 1996]. Сланцы Волжского бассейна не имеют аналогов среди подобных образований по высокому содержанию органического вещества, составляющему от 4–8 до 20–24 мас. % (редко более 30 мас. %) [Геологический атлас..., 1996; Гаврилов и др., 2014].

Отложения волжского яруса, вмещающие горючие сланцы (ГС) Волжского бассейна, местами выходящие на дневную поверхность, залегают со стратиграфическим несогласием на разнофациальных породах широкого возрастного диапазона от нижней перми до оксфордского яруса верхней юры. Суммарная мощность отложений, содержащих пласты горючих сланцев, не затронутые последующим размытием, изменяется в пределах от 23 до 101.5 м. Пласты горючих сланцев имеют мощность от 0.05 до 12.0 м.

В кровле сланценовых отложений фиксируется фосфоритовый горизонт мощностью до 25 см. Содержание  $P_2O_5$  в фосфоритах колеблется от 6 до 25 %. Пространственное совмещение в разрезе фосфоритов и горючих сланцев позволяет рассматривать возможность их совместной отработки.

В зависимости от содержания органического вещества (ОВ) горючие сланцы делятся на породы с пониженным значением ОВ от 17 до 30 % и с высоким – более 30 %. ОВ (кероген) ГС имеет сапропелевую природу и состоит преимущественно из бесструктурного микрокомпонента группы альгинита – коллоальгинита, реже псевдовитринита.

Основными компонентами неорганической части ГС Волжского бассейна являются глинистое вещество (монтмориллонит, смешаннослойные минералы, каолинит, хлорит) и карбонатный материал (преимущественно пелитоморфный и кристаллическим кальцит, арагонит). Кварц, мусковит, полевые шпаты, сульфиды, в основном пирит, марказит, коллофан, акцессории в составе минеральной части ГС занимают подчиненное положение. Набор минералов, образующих неорганическую основу ГС, однотипен, а основное отличие минеральной части различных пластов заключается в соотношении ее компонентов. Сходным для пластов ГС является и гранулометрический состав минеральной составляющей, в которой преобладают пелитовые частицы. Тяжелая фракция, достигающая местами 4% от общей массы алевритовых частиц, представлена главным образом сульфидами, в основном пиритом. Кроме того, в составе ГС часто фиксируется пирокластика (преимущественно вулканическое стекло) [Кулёва и др., 2004; Букина, 2013].

Одним из наиболее полных и доступных для изучения разрезов, в которых вскрывается сланцевая толща Волжского сланцевого бассейна, является разрез «Городищи» [Вишневская, Барабошкин,

2001]. Он расположен в обрывистом правом берегу р. Волги в 25 км выше г. Ульяновска и в 1.5 км ниже д. Городищи (рис. 1, 2). Обнажения верхнеюрских отложений высотой 30–40 м протягиваются на несколько километров вдоль берега Куйбышевского водохранилища (рис. 2). Эти уникальные коренные выходы верхнеюрских отложений входят в состав Ульяновского палеонтологического заказника. Особая ценность разреза «Городищи» состоит в его полноте и отсутствии видимых перерывов в интервале от кимериджских и ранневолжских известково-глинистых отложений к средневолжской сланценовой толще [Вишневская, Барабошкин, 2001; Гаврилов и др., 2014]. Сланцевая пачка разреза приурочена к зоне *Dorsoplanites panderi* средневолжского подъяруса и отвечает промзинской толще.

Как видно на сводном разрезе (см. рис. 2, 3), сланцевая толща имеет циклическое строение. Элементарный циклит имеет мощность около 1 м и состоит из трех элементов. Нижний элемент представлен углеродистыми сланцами, средний – темно-серыми глинисто-карбонатными породами, а верхний – светло-серыми глинисто-карбонатными отложениями, практически лишенными органического вещества. Границы циклитов четкие и соответствуют подошве сланцевых пластов.

Углеродистые сланцы ( $C_{орг} - 5.8-24.4$ ,  $CaCO_3 - 4.5-20\%$ ) сланцевой толщи характеризуются отчетливо выраженной тонкой ламинарной текстурой и плитчатым сложением. По содержанию ОВ и текстурным особенностям они подразделяются на темно-коричневые тонкослоистые, сланцы, обогащенные органическим веществом (15.8–24.4%), и серые, светло-светлые сланцы, содержащие меньшее количество органического вещества (5.8–13.6%). Светло-серые разности углеродистых сланцев преобладают в разрезе [Гаврилов и др., 2014].

Анализ опубликованных материалов по геохимии и металлоносности верхнеюрских горючих сланцев Волжского сланцевого бассейна [Баситова и др., 1972; Поплавко и др., 1978; Геологический атлас..., 1996; Гаврилов и др., 2014; Самойлов и др., 2015, 2017] свидетельствует об их слабой геохимической изученности.

По данным [Геологический атлас..., 1996] геохимическая специализация горючих сланцев Волжского сланцевого бассейна представлена следующей формулой (цифрой обозначен коэффициент концентрации):  $200Se\ 150Mo\ 22Ag\ 12Ge\ 10Bi\ 8V\ 3Pb\ 2V\ 2Tl\ 2Hg$ .

Ранее повышенные концентрации Re (до 0.8 г/т) были выявлены в разновозрастных углеродистых сланцах, нефтях и битумах различных районов СССР [Батисова и др., 1972; Поплавко и др., 1978]. Сведения о содержании Re в горючих сланцах Волжского бассейна весьма ограничены. Так, по данным [Поплавко и др., 1978] в углеродистых сланцах Кашпирского месторождения (район г.

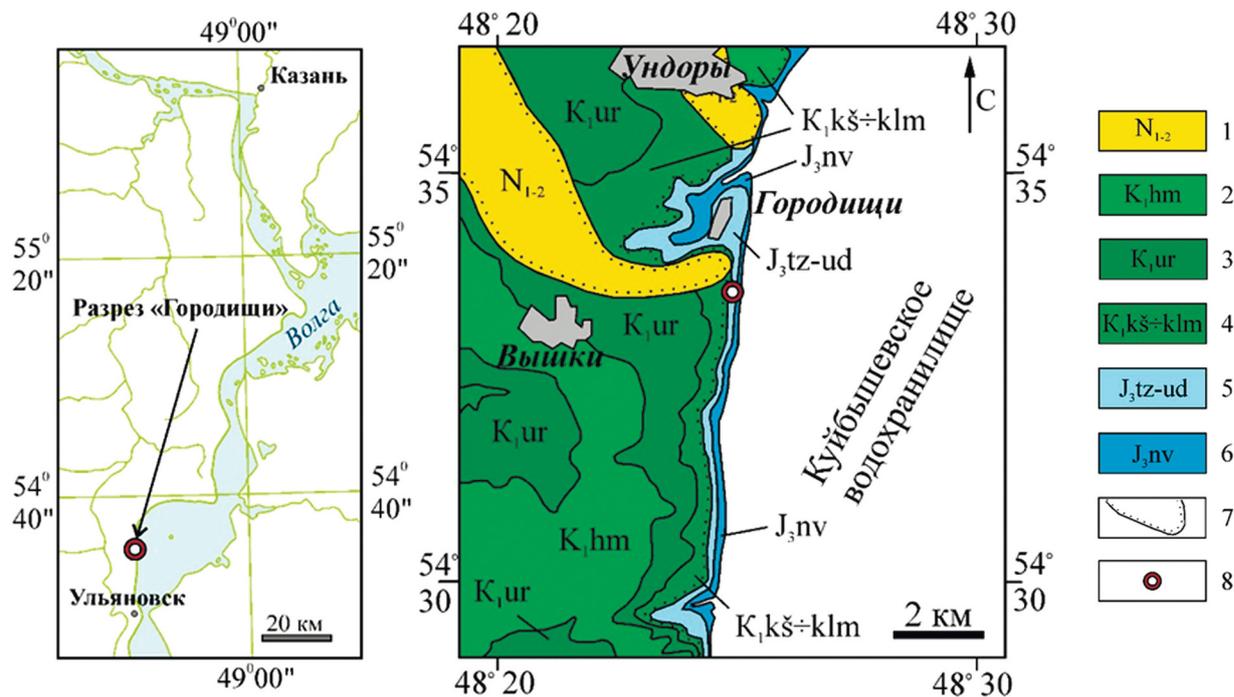


Рис. 1. Геологическая карта района исследований. Составлена по данным [Геологическая карта..., 2000].

1 – отложения миоцен-плиоцена (глины, алевролиты, пески); 2–4 – отложения нижнего мела: 2 – нижний апт, хмелевская толща (глины), 3 – барремский ярус, уренская толща (глины с линзами песков и песчаников); 4 – кашпирская, маркарьевская, долгорецкая толщи и климовская свита объединенные (глины, в основании песчаники с фосфоритами); 5–6 – верхнеюрские отложения: 5 – волжский рюгоярус, тразовская, промзинская толщи и ундорская свиты объединенные (глины, битуминозные сланцы с прослоями глин, песчаники), 6 – киммериджий ярус, новиковская толща (глины с прослоями мергелей); 7 – несогласное залегание, 8 – опробованный разрез.

Fig 1. Geological map of the research area. Based by the data [Geologicheskaya karta..., 2000].

1 – Miocene-Pliocene (clays, siltstones, sands); 2–4 – deposits of the Lower Cretaceous: 2 – Lower Aptian, Chmielewska stratum (clays), 3 – Barremian stage, Urenskaya stratum (clays with lenses of sands and sandstones); 4 – Kashpirskaya, Makar'evskaya, Dolgoretskaya stratum and Klimovskaya Formation combined (clays, at the base of sandstones with phosphorites); 5–6 – Upper Jurassic sediments, 5 – Volzhskii stage, Trusovskaya, Promzinskaya stratum and Undorskaya Formation combined (clays, oil shale with interlayers of clays, sandstones), 6 – Kimmeridgian stage, Novikovskaya strata (clays with interlayers of marls); 7 – dissenting occurrence, 8 – investigated geological outcrop.

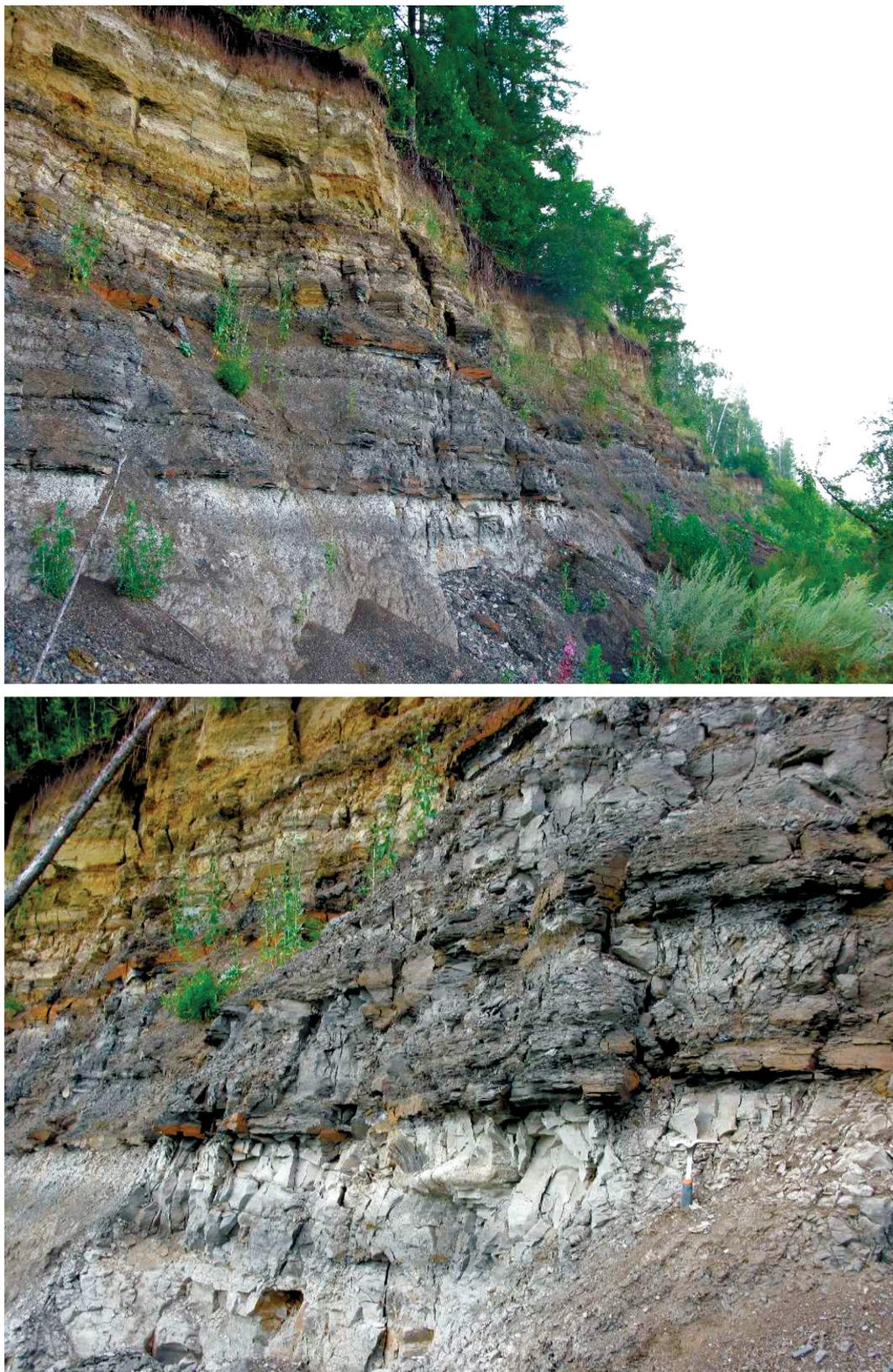
Сызрань) содержание Re составляет 0.06–0.14 г/т. По данным [Самойлов и др., 2015, 2017], содержание Re в различных разновидностях сланцев того же разреза составляет (г/т): горючий сланец – 0.035–0.081, горючий сланец с галькой фосфоритов – 0.016, разноцветные конгломератоподобные породы с обильными остатками фауны из горелого террикона шахты №3 – 0.11–0.22. В тех же работах [Самойлов и др., 2015, 2017] приводятся первые данные о концентрации Re в горючих сланцах ряда месторождений региона (Перелюбское – 0.013, Коцебинское – 0.048, Орловское – 0.027 г/т).

Разрез “Городищи” находится на территории Ульяновского месторождения горючих сланцев. До настоящего времени этот разрез не был исследован на Re, Se и широкий комплекс редких элементов. Стратиграфическая полнота разреза, наличие углеродистых сланцев и его доступность по-

зволяют рассматривать разрез “Городищи” в качестве важного эталонного объекта для геохимических исследований центральной части Волжского сланцевого бассейна на Re, Se и другие редкие элементы.

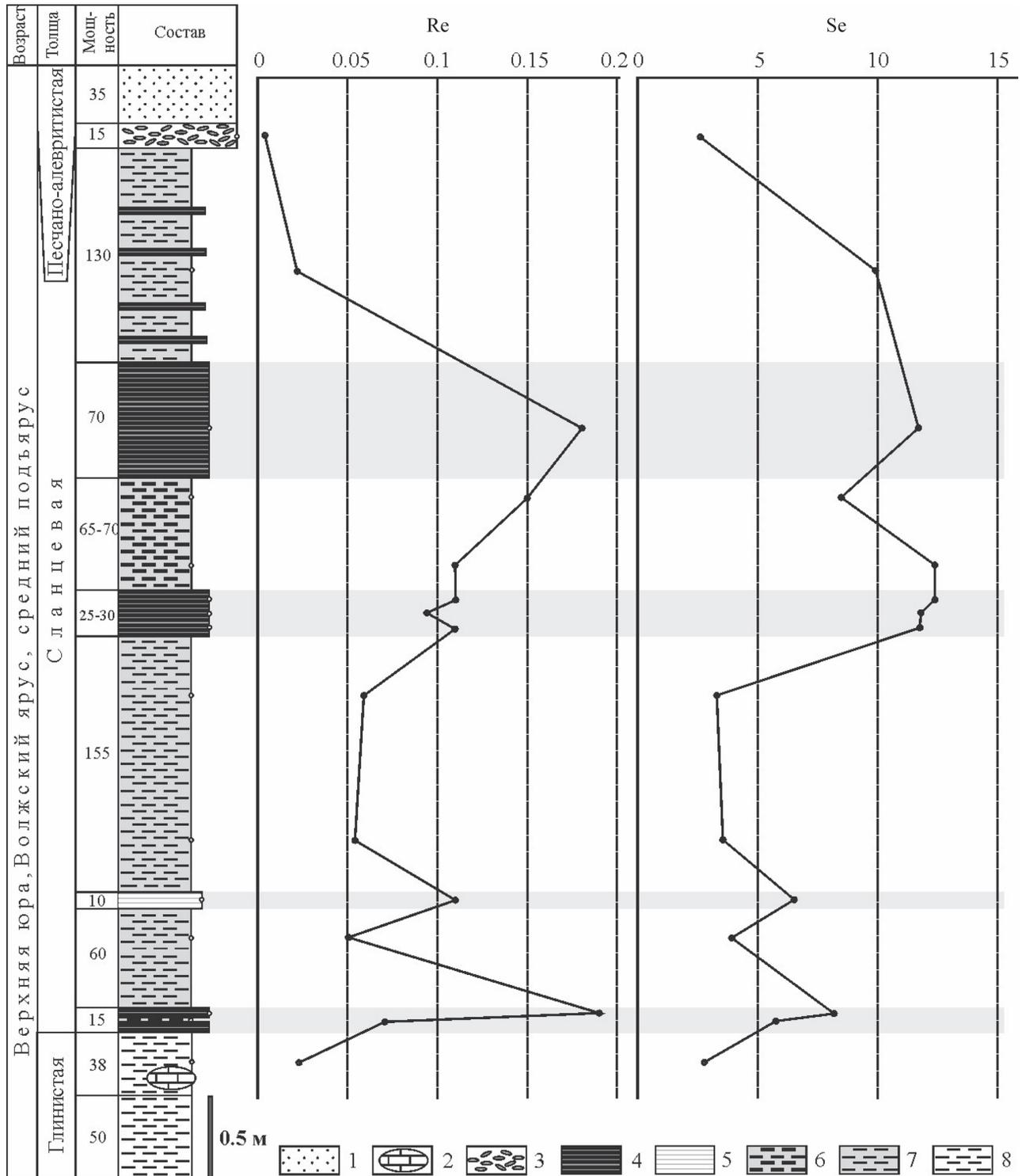
## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выполнено описание и послойное опробование разреза “Городищи”. В разрезе были отобраны типовые разности пород: углеродистые (горючие) сланцы, глинистые углеродистые (горючие) сланцы, глины сланцеватые, глины мергелистые. Размещение проанализированных проб представлено на рис. 3. Из двух проб углеродистых сланцев были выделены и отдельно проанализированы сульфиды (преимущественно пирит). В отобранных пробах и в выделенных сульфидах в Центральной ана-



**Рис. 2.** Коренные выходы верхнеюрских отложений, содержащих горючие сланцы в разрезе “Городищи”. (фото С.Ю. Енгалычева, 2016 г.).

**Fig. 2.** Outcrops of Upper Jurassic deposits containing oil shale in section “Gorodishi”. (Photo S.Y. Engalychev, 2016).



**Рис. 3.** Расположение исследованных проб и вариации содержания Re и Se в разрезе “Городищи”.

1 – песчаники, 2 – карбонатные конкреции в глинах, 3 – фосфориты, 4 – углеродистые (горючие) сланцы, 5 – углеродистые (горючие) сланцы глинистые, 6 – глины сланцеватые темно-серые до черных, 7 – глины темно-серые до черных, 8 – глины мергелистые светло-серые до белых. На шкалах содержание химических элементов в г/т.

**Fig. 3.** The location of the investigated samples and the variation of the content of Re and Se in section “Gorodishi”.

1 – sandstones, 2 – carbonate concretions in clays, 3 – phosphates, 4 – carbon (combustible) shale, 5 – carbon (combustible) shale clay, 6 – clay slate dark gray to black, 7 – clays, dark gray to black, 8 – clays marl light-gray to white. On the scales the contents of chemical elements in ppm.

литической лаборатории ФГБУ “ВСЕГЕИ” (аналитики В.А. Шишлов, В.Л. Кудряшов) определены содержания Re, Se и ряда редких элементов методом ICP-MS на приборе Agilent 7700х.

Для количественного определения содержания Re в пробах горных пород, почв, донных и рыхлых поверхностных отложений использована специальная аттестованная методика, разработанная в Центральной аналитической лаборатории ВСЕГЕИ (№ 10/2010 ЦЛ ВСЕГЕИ). Методика предусматривает перевод проб в раствор посредством их растворения в смеси концентрированных азотной, плавиковой и хлорной кислот с последующим анализом растворов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в диапазоне концентраций 0.01–1000 мг/кг. Для разложения образцов используют дополнительно очищенные азотную, плавиковую и хлорную кислоты особой чистоты.

Содержание  $C_{\text{орг}}$  определено по разнице  $C_{\text{общ}}$  и  $C_{\text{карб}}$ . Определение карбонатного углерода ( $C_{\text{карб}}$ ) выполнено методом кулонометрии, общего углерода ( $C_{\text{общ}}$ ) – методом инфракрасной спектрометрии (аналитик В.Н. Тарасова) в Центральной аналитической лаборатории ФГБУ “ВСЕГЕИ”.

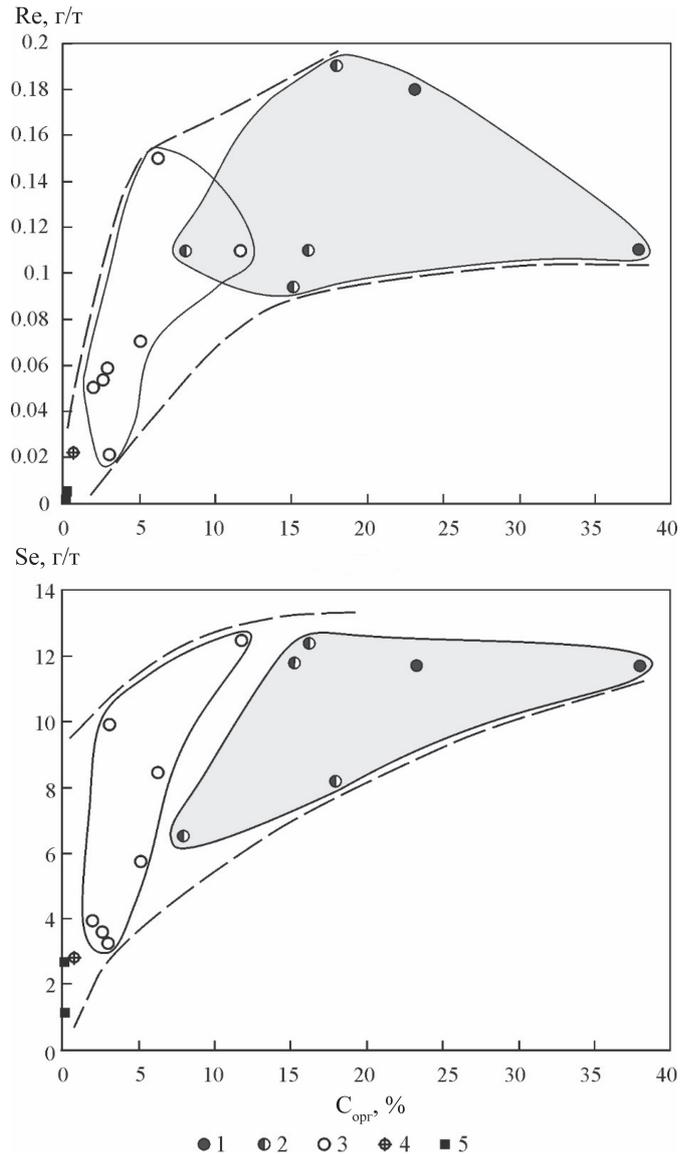
#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Распределение Re и Se по разрезу “Городищи” приведено на рис. 3. Содержания ряда химических элементов, органического и карбонатного углерода, глинозема и оксида фосфора по типовым разностям пород разреза приведены в табл. 1. По данным химического анализа, в пробах были определены содержания теллура (Te) и индия (In), концентрация которых составила для теллура <0.5/ г/т, а для индия <0.1 г/т.

Как видно из приведенных данных (см. рис. 3, табл. 1), наиболее высокие содержания Re и Se установлены в углеродистых сланцах, обогащенных органическим веществом. Так, среднее содержание Re в углеродистых сланцах, наиболее обогащенных ОВ (23–37 мас.%), составляет 0.14 (0.11–0.18) г/т, а в глинистых разностях ГС – 0.12 (от 0.094 до 0.19) г/т. Среднее содержание Re во всех разностях углеродистых сланцев разреза “Городищи” составляет 0.13 г/т. Среднее содержание Se в чистых углеродистых сланцах разреза – 11.7, а в глинистых сланцах – 9.75 (6.54–12.4) г/т. Среднее содержание Se для всех разностей углеродистых сланцев составляет 10.39 г/т.

В породах разреза отчетливо проявлена связь накопления Re и Se с содержанием органического вещества (рис. 4).

Ассоциация Re и Se с органическим веществом типична для углеродистых сланцев и определяется органофильными свойствами этих химических элементов. Рений является характерным редким



**Рис. 4.** Диаграммы в координатах Re– $C_{\text{орг}}$  и Se– $C_{\text{орг}}$  типовых разностей пород и сульфидов, выделенных из углеродистых сланцев, разреза “Городищи”.

1 – углеродистые (горючие) сланцы, 2 – углеродистые (горючие) сланцы глинистые, 3 – глины сланцеватые темно-серые до черных, 4 – глины мергелистые светло-серые до белых, 5 – сульфиды, преимущественно пирит, выделенные из углеродистых сланцев. Серым выделено поле углеродистых сланцев.

**Fig. 4.** The diagrams in the coordinates Re– $C_{\text{орг}}$  and Se– $C_{\text{орг}}$ , the model differences of rocks and sulfides isolated from carbonaceous shale, section “Gorodishi”.

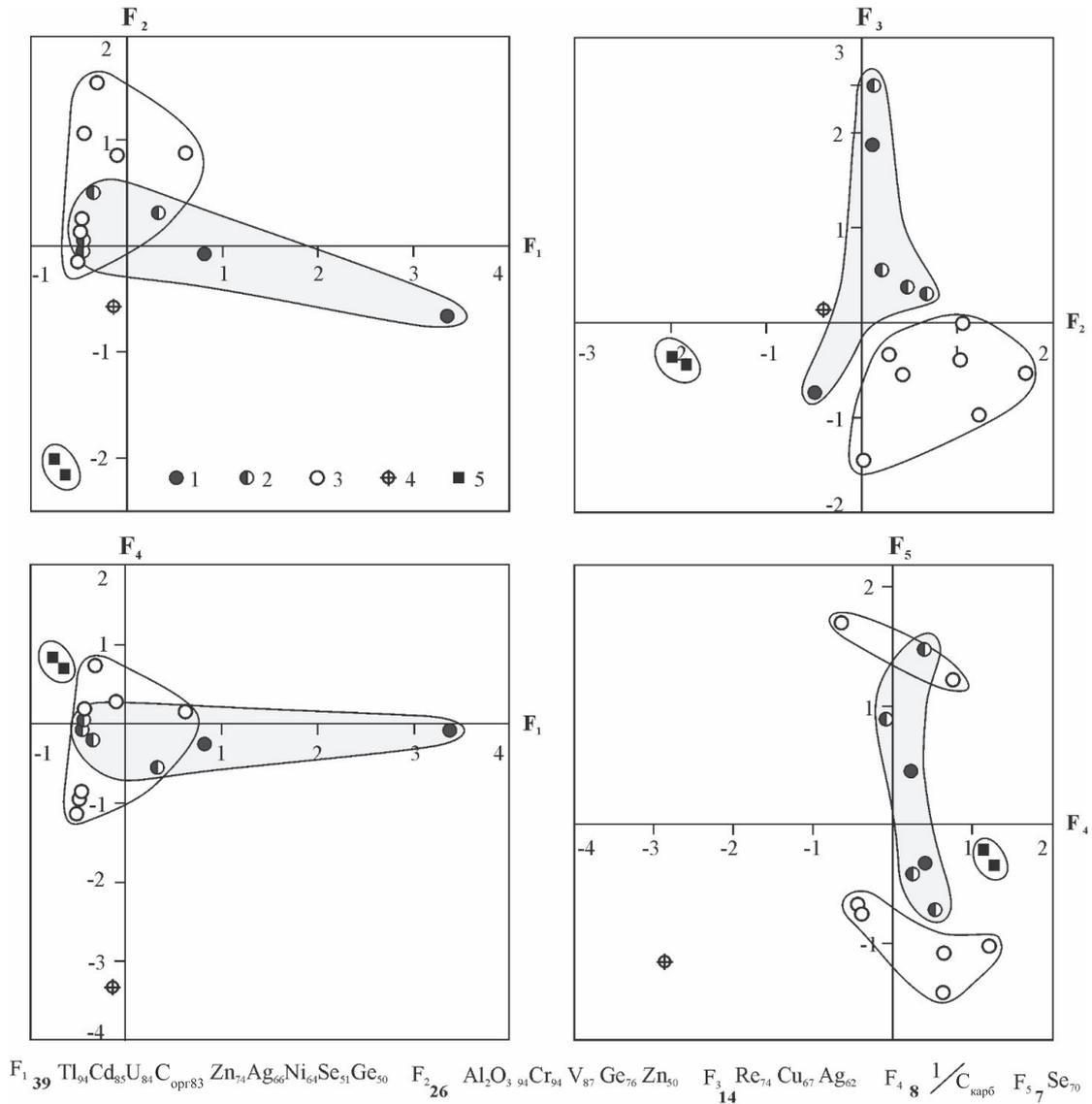
1 – carbon (combustible) shales, 2 – carbon (combustible) shale clay, 3 – clay slate dark gray to black, 4 – clay marl light-gray to white, 5 – sulphides, mainly pyrite, isolated from a carbonaceous shale. Highlighted box carbonaceous shale.

**Таблица 1.** Химический состав типовых разностей пород и сульфидов из сланцев разреза “Городищи”. Содержание элементов – в г/т; C<sub>общ</sub>, C<sub>карб</sub>, C<sub>орг</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – в мас. %.**Table 1.** Chemical composition of typical differences of the rocks and sulphide from shale in section “Gorodishi”. Content of elements in ppm; C<sub>tot</sub>, C<sub>carb</sub>, C<sub>org</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in wt. %.

Элемент	1 (2 шт.)	2 (4 шт.)			3 (7 шт.)			4 (2 шт.)	5 (1 шт.)	Нижние пределы
	Среднее	Среднее	Мин.	Макс.	Среднее	Мин.	Макс.	Среднее		
Re	0.145	0.126	0.094	0.19	0.074	0.022	0.15	0.005	0.023	0.01
Se	11.7	9.74	6.54	12.4	6.76	3.26	12.4	1.93	2.8	0.3
Mo	62.05	18.8	14.2	24.4	14.08	8.37	24.6	5.28	6.24	0.6
V	117	115.73	98.9	141	113.03	86.2	149	3.38	89.1	2.5
U	22.1	12.13	11	14	9.38	6.67	15.9	0.45	4.1	0.1
Cu	138	122.23	90.9	139	67.26	41.6	104	9.04	38.7	1.0
Co	11.1	19.55	14.5	25.2	35.56	14.9	56.1	4.29	58.8	0.5
Ni	242.5	194	160	232	155.31	88.2	213	70.05	355	1.0
Zn	220	136.33	97.3	182	127.21	83.5	188	14.75	167	1.0
Pb	19.1	19.45	18.2	20.8	23.59	18.5	26.6	2.46	31.2	1.0
Bi	0.31	0.39	0.35	0.43	0.37	0.26	0.47	<0.1	0.38	0.1
Cd	8.64	2.8	1.01	6.42	1.49	0.33	4.19	0.18	0.45	0.1
Tl	2.65	1.08	0.74	1.48	0.87	0.46	2.11	0.68	0.7	0.1
Sb	2.47	1.15	0.83	1.53	0.95	0.71	1.51	0.51	0.74	0.1
Cr	75.2	93.73	91.6	96.5	88.51	63.4	119	2.57	51.1	1.0
Sc	8.92	14.38	13.5	16.2	16.7	12.9	20.1	0.84	14.8	0.2
Zr	70.15	100.65	83.9	119	140.57	116	203	7.28	94.6	0.5
Ta	0.27	0.45	0.35	0.6	0.68	0.52	0.87	<0.1	0.4	0.1
Nb	4.51	7.68	6.67	9.64	10.6	8.25	13.1	0.7	8.17	0.5
Th	4.33	7.19	6.43	8.26	8.80	6.43	10.9	0.5	6.32	0.1
Cs	2.46	3.97	3.46	4.88	5.42	4.09	6.55	0.31	4.59	0.1
Hf	1.51	2.38	1.94	2.95	3.44	2.87	4.99	0.17	2.16	0.0
W	0.77	0.85	0.72	1.01	1.06	0.81	1.37	<0.5	0.95	0.5
Rb	38.15	62.33	57.8	72.8	82.16	63.4	99.8	4.99	61.5	2.0
Ga	8.18	12.05	10.1	14.7	14.69	11.9	17.6	0.75	12	0.1
Sr	150	230.8	207	274	239.7	132	350	28.9	279	1.0
Ba	176.8	514	133	795	305	167	569	114.7	141	3.0
Ag	0.57	0.3	0.23	0.37	0.15	0.1	0.24	0.04	0.14	0.0
Y	45.5	34.78	31.7	38.3	27.34	23.1	31.1	1.72	27.7	0.1
Be	1.64	2.74	2.14	3.45	2.84	1.17	3.91	<1	1.61	1.0
Li	19.35	39.48	28.5	52	48.53	31	62	2.49	47.5	1.0
Sn	0.72	0.82	0.34	1.51	1.59	1.2	2.06	0.37	1.26	0.2
Ge	2.46	1.95	1.71	2.11	1.79	1.45	2.15	0.14	1.4	0.1
C <sub>общ</sub>	31.8	16.2	10.5	19.4	7.18	3.83	13.0	0.2	6.84	0.03
C <sub>карб</sub>	1.17	1.85	1.41	2.5	2.34	0.83	3.74	0.1	6.13	0.03
C <sub>орг</sub>	30.63	14.35	8	17.99	4.84	1.99	11.76	0.1	0.71	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.38	8.95	8.09	10.8	11.32	8.95	13.6	0.59	8.83	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0.25	0.19	0.3	0.21	0.13	0.34	0.17	0.14	0.01

Примечание. 1 – углеродистые (горючие) сланцы, 2 – углеродистые (горючие) сланцы глинистые, 3 – глины сланцеватые темно-серые до черных, 4 – сульфиды, преимущественно пирит, выделенные из углеродистых сланцев, 5 – глины мергелистые светло-серые до белых.

Note. 1 – carbon (combustible) shales, 2 – carbon (combustible) shale clay, 3 – clay slate dark gray to black, 4 – sulphides, mainly pyrite, isolated from a carbonaceous shale, 5 – clay marl light-gray to white.



**Рис. 5.** Факторные диаграммы для проб разреза “Городищи” и формулы факторов.

Условные обозначения – см. рис. 4. Цветом выделено поле углеродистых сланцев. В формуле фактора рядом с номером фактора его вес в %.

**Fig. 5.** Factor charts for the samples cut “Gorodishi” and the formula factors.

Legend see on Fig. 4. Highlighted box carbonaceous shale. In the formula factor number, factor the weight in %.

элементом углеродистых сланцев [Юдович, Кетрис, 1994; Шпирт, Пунанова, 2009]. Хуже известна геохимия селена в такого рода объектах.

Полученные средние концентрации Re в углеродистых сланцах разреза “Городищи” (0.13 г/т) сопоставимы с содержанием рения в диктионемовых сланцах нижнего ордовика Прибалтийского бассейна – 0.12 г/т [Вялов и др., 2010].

Для выявления связи Re и Se с другими химическими элементами была выполнена статистическая обработка данных. В табл. 2 приведены рассчитанные коэффициенты корреляции Re, Se, Mo, V, U и Cu с другими химическими элементами и оксидами, определенными в рамках исследования

(величина значимости коэффициента корреляции  $r = 0.482$ ). Наиболее высокие корреляционные связи (0.8–0.7) установлены для рения с Cu, Ag, U, Ge, Zn, Y, и для селена с Cu, Cd, Sb, Y,  $C_{opr}$ , Ag,  $P_2O_5$ .

Дополнительно для выявления ассоциаций химических элементов и определения их связи с структурно-вещественными особенностями порода был выполнен факторный анализ (метод главных компонент) имеющихся аналитических данных в программе Statistica 7.0. Расчет был проведен для 16 проб для 16 химических элементов (включая  $C_{карб}$ ,  $C_{opr}$ ,  $Al_2O_3$ ), на 5 факторов, с вращением. Расположение проб в пространстве факторов показано на рис. 5.

**Таблица 2.** Коэффициенты корреляции рения, селена, молибдена, ванадия, урана и меди с другими химическими элементами и оксидами

**Table 2.** Correlation coefficient of rhenium, selenium, molybdenum, vanadium, uranium and copper from other chemical elements and oxides

Элемент	Re	Se	Mo	V	U	Cu
Re	1.00					
Se	<b>0.66</b>	1.00				
Mo	<b>0.49</b>	<b>0.62</b>	1.00			
V	<b>0.65</b>	<b>0.68</b>	0.30	1.00		
U	<b>0.73</b>	<b>0.69</b>	<b>0.88</b>	<b>0.59</b>	1.00	
Cu	<b>0.89</b>	<b>0.83</b>	<b>0.58</b>	<b>0.73</b>	<b>0.75</b>	1.00
Co	-0.17	-0.47	-0.36	0.22	-0.16	-0.25
Ni	<b>0.65</b>	0.46	<b>0.53</b>	<b>0.65</b>	<b>0.68</b>	<b>0.66</b>
Zn	<b>0.70</b>	<b>0.60</b>	<b>0.65</b>	<b>0.76</b>	<b>0.82</b>	<b>0.70</b>
Pb	0.34	0.15	0.04	<b>0.75</b>	0.37	0.32
Bi	<b>0.52</b>	0.36	0.04	<b>0.88</b>	0.40	<b>0.57</b>
Cd	<b>0.57</b>	<b>0.80</b>	<b>0.85</b>	0.47	<b>0.80</b>	<b>0.68</b>
Tl	<b>0.58</b>	<b>0.61</b>	<b>0.89</b>	0.33	<b>0.86</b>	<b>0.58</b>
Sb	<b>0.69</b>	<b>0.75</b>	<b>0.86</b>	<b>0.53</b>	<b>0.87</b>	<b>0.76</b>
Cr	<b>0.66</b>	<b>0.56</b>	0.14	<b>0.94</b>	<b>0.48</b>	<b>0.69</b>
Sc	0.31	0.15	-0.16	<b>0.77</b>	0.21	0.27
Zr	0.22	0.07	-0.20	<b>0.66</b>	0.12	0.15
Ta	0.18	0.00	-0.24	<b>0.64</b>	0.09	0.09
Nb	0.21	0.03	-0.25	<b>0.69</b>	0.10	0.14
Th	0.32	0.12	-0.20	<b>0.75</b>	0.17	0.26
Cs	0.24	0.06	-0.24	<b>0.72</b>	0.12	0.17
Hf	0.18	0.05	-0.22	<b>0.63</b>	0.09	0.11
W	0.34	0.10	-0.09	<b>0.75</b>	0.26	0.27
Rb	0.28	0.13	-0.22	<b>0.76</b>	0.14	0.22
Ga	0.33	0.14	-0.14	<b>0.76</b>	0.23	0.26
Sr	0.10	0.19	-0.17	0.46	0.08	0.18
Ba	0.45	0.13	-0.09	0.42	0.19	0.41
Ag	<b>0.79</b>	<b>0.74</b>	<b>0.77</b>	<b>0.52</b>	<b>0.80</b>	<b>0.88</b>
Y	<b>0.70</b>	<b>0.75</b>	<b>0.73</b>	<b>0.75</b>	<b>0.88</b>	<b>0.79</b>
Be	0.32	0.44	-0.04	<b>0.76</b>	0.28	0.33
Li	0.19	-0.13	-0.29	<b>0.58</b>	0.06	0.08
Sn	-0.11	-0.19	-0.23	0.46	0.02	-0.15
Ge	<b>0.74</b>	<b>0.65</b>	<b>0.53</b>	<b>0.91</b>	<b>0.78</b>	<b>0.78</b>
C <sub>карб</sub> , %	-0.21	-0.19	-0.26	0.16	-0.13	-0.18
C <sub>орг</sub> , %	<b>0.67</b>	<b>0.75</b>	<b>0.92</b>	0.42	<b>0.87</b>	<b>0.79</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0.28	0.11	-0.23	<b>0.74</b>	0.15	0.22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	0.40	<b>0.71</b>	<b>0.91</b>	0.25	<b>0.79</b>	<b>0.54</b>

Примечание. Значимые величины выделены полужирным шрифтом.

Note. Significant values are in bold.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрение данных факторного анализа по разрезу “Городищи” в комплексе с геологическими материалами позволяет интерпретировать первый фактор ( $F_1$ ), имеющий наиболее высокий вес (39%), как обогащенность пород органическим веществом, с которым ассоциирует целый ряд элементов – Tl, Cd, U, Zn, Ag, Ni, Se, Ge. Часть их связана с сульфидами, тонко рассеянные выделения которых фиксируются в прослоях темно-серых (реже черных) глин и углеродистых сланцев. Второй фактор, имеющий меньший вес (26%) связан с наличием глинистого и алевро-глинистого материала, обогащенного Cr, V, Ge, Zn. Третий фактор (вес 14%), можно интерпретировать как показатель накопления в породах элементов халькофильной ассоциации Re-Cu-Ag. Четвертый фактор (вес 8%) отражает общую карбонатность пород, а пятый (вес 7%) отвечает за накопление в породах Se.

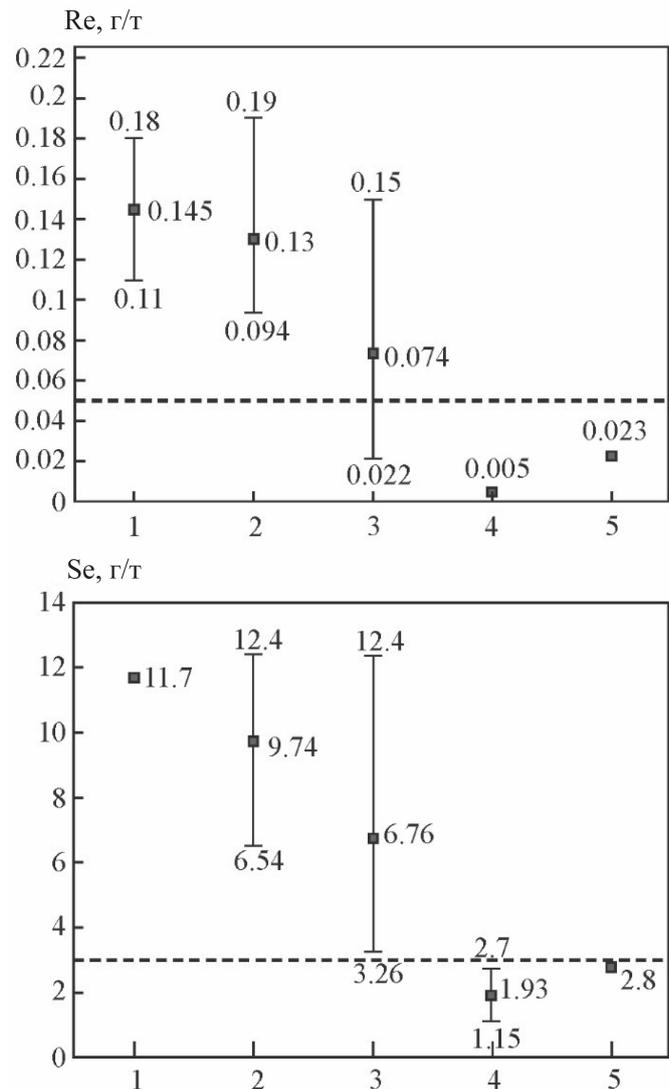
На факторных диаграммах (см. рис. 5) видно обособленное положение углеродистых сланцев от глин, мергелистых глин и сульфидов, что связано с обогащенностью их органическим веществом и накоплением в них целого ряда химических элементов.

Это находит отражение в высоких положительных значениях первого фактора, которые характерны для углеродистых сланцев. По этому фактору ГС отчетливо отделяются от глин.

На диаграмме в пространстве  $F_1$ – $F_3$  (см. рис. 5) отчетливо заметно разделение поля углеродистых сланцев и глин по  $F_3$ , который связан с накоплением в породах ассоциации Re, Cu и Ag. Важно отметить, что ассоциация рения с Cu и Ag характерна не только для обогащенных рением углеродистых сланцев, но и для медистых песчаников, также содержащих повышенные концентрации Re [Поплаво и др., 1978].

За накопление Se в составе пород отвечает фактор  $F_5$  и в меньшей степени  $F_1$ . В пространстве  $F_4$ – $F_5$  на рис. 5 видно, что высокие значения  $F_5$  характерны не только для углеродистых сланцев, но и для черных, темно-серых сланцеватых глин, залегающих непосредственно над прослоями углеродистых сланцев в верхней части сланцевой толщи. По сравнению с другими глинами они обогащены Se и содержат его на уровне 9.9–12.4 г/т, тогда как другие глины содержат меньше (3.2–8.4 г/т) Se.

Минимальное промышленное содержание Re как попутного компонента в рудах составляет 0.05 г/т [Самойлов и др., 2015]. Выявленные содержания Re в горючих сланцах разреза “Городищи” превышают эту величину более чем в два раза (рис. 6). Минимально-промышленная концентрация Se в убогих рудах составляет от 3 г/т, а в рядовых – от 10 г/т [Иванов и др., 1998]. Содержание Se в ГС рассматриваемого разреза составляет в среднем 10.39 г/т (от 6.54 до 12.4), что соответствуют рядовым рудам (см. рис. 6).



**Рис. 6.** Вариации содержания рения и селена в типовых разностях пород разреза “Городищи”, г/т.

На абсциссе: 1 – углеродистые (горючие) сланцы, 2 – углеродистые (горючие) сланцы глинистые, 3 – глины сланцеватые темно-серые до черных, 4 – сульфиды, преимущественно пирит, выделенные из углеродистых сланцев, 5 – глины мергелистые светло-серые до белых. Пунктирная линия – для диаграммы Re – минимальное промышленное содержание (как попутный компонент) – 0.05 г/т, для диаграммы Se – минимально-промышленная концентрация селена в убогих рудах – 3 г/т.

**Fig. 6.** Variations in the content of rhenium and selenium in the model differences of the rocks cut “Gorodishi”, ppm.

On absciss: 1 – carbon (combustible) shales, 2 – carbon (combustible) shale clay, 3 – clay slate dark gray to black, 4 – sulphides, mainly pyrite, isolated from a carbonaceous shale, 5 – clay marl light-gray to white. Dotted line for diagram Re is the minimum industrial content (as a passing component) is 0.05 ppm, for diagram Se – the minimum industrial concentration of Se in poor ores is 3 ppm.

Возможно, в связи с наличием тесной связи Re и Se с органическим веществом углеродистых сланцев, такие редкие элементы, как Re и Se, могут накапливаться в продуктах переработки сланцев, в частности в ихтиоле, получаемом в настоящее время из ГС Волжского бассейна на заводе компании ОАО “Медхим” в г. Сызрань (Самарская область).

Таким образом, первые данные о содержании Re и Se в углеродистых сланцах наиболее стратиграфически полного разреза “Городищи” свидетельствуют о концентрации этих редких элементов в сланцах на уровне минимально-промышленных содержаний. Полученные материалы, хоть и характеризуют только один разрез, однако могут являться основанием для проведения специализированных минералого-геохимических исследований углеродистых сланцев центральной части Волжского сланцевого бассейна для оценки их на Re и Se.

Из-за слабой минералого-геохимической изученности углеродистых сланцев Волжского сланцевого бассейна такие работы должны сопровождаться не только массовым определением редких элементов, но и диагностикой их минеральных форм, определением их подвижности и характера распределения по основным вещественным компонентам пород (органическому веществу, глинистой, карбонатной, сульфидной частям). Именно такой подход позволит получить исходные данные для разработки технологии глубокой переработки углеродистых сланцев, одним из промышленных продуктов которого могут стать Se и Re.

## ВЫВОДЫ

Впервые с использованием химического анализа методом ICP-MS на Re, Se и ряде редких элементов послонно опробован разрез “Городищи”, расположенный в центральной части Волжского сланцевого бассейна (Ульяновская область).

В углеродистых сланцах разреза выявлены высокие средние содержания Re – 0.13 г/т (от 0.09 до 0.19) и Se – 10.39 г/т (от 6.54 до 12.4). При этом наиболее высокие концентрации Re – 0.14 г/т (0.11–0.18) – и Se – 11.7 г/т – установлены в разностях углеродистых сланцев, содержащих наиболее высокие количество ОВ (23–37 мас. %).

Сопоставление полученных данных с минимально промышленными концентрациями Re и Se, показало, что выявленные содержания для Re в два раза превосходят пороговые значения, а для Se соответствуют уровню рядовых руд.

Выполненный статистический анализ данных с использованием метода главных компонент факторного анализа позволил выявить наличие тесной связи Re и Se с органическим веществом пород углеродистых сланцев, в ассоциации с Cu, Cd, Ag, U и др.

Установленные высокие концентрации Re и Se в углеродистых сланцах разреза “Городищи” свиде-

тельствуют о необходимости проведения специализированных минералого-геохимических исследований верхнеюрских углеродистых сланцев Волжского сланцевого бассейна с использованием современного аналитического оборудования и оценки их на Re и Se.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баситова С.М., Засорина Е.Ф., Азизкулова О.Д. (1972) Рений в горючих сланцах. *Докл. АН Тадж. ССР*, (8), 41-44.
- Букина Т.Ф. (2013) Седиментогенез и ранний литогенез верхнеюрских сланценосных отложений центральной части Волжского бассейна. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 128 с.
- Вишневская В.С., Барабошкин Е.Ю. (2001) Новые данные по биостратиграфии лектостратотипа волжского яруса у д. Городищи (Среднее Поволжье). *Стратиграфия. Геол. корреляция*, 9(5), 77-86.
- Вялов В.И., Михайлов В.А., Олейникова Г.А. (2010) Металлоносность диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна. *Литология и геология горючих ископаемых*, 4(20), 193-199.
- Гаврилов Ю.О., Щепетова Е.В., Щербинина Е.А. (2014) Седиментологические и геохимические обстановки формирования углеродистых толщ в мезозойских палеобассейнах Европейской части России. *Георесурсы, геоэнергетика, геополитика. Электронный научный журнал*, 1(9), 1-30.
- Геологическая карта масштаба 1 : 200 000. Лист N-39-XIII. (2000) ГГП “Волгагеология”.
- Геологический атлас России. Масштаб 1 : 10 000 000. Раздел 3. Полезные ископаемые и закономерности их размещения. Карта сланценосности и угленосности. Отв. ред. А.А. Смыслов. (1996). ВСЕГЕИ, СПбГГИ, ВНИИОкеангеология. М.; СПб, 202 с.
- Иванов В.В., Видякин Н.С., Юшко-Захарова О.Е. (1998) Минеральное сырье. Селен. Справочник. М.: Геоинформмарк, 20 с.
- Иванов В.В., Поплавко Е.М., Малевский А.Ю. (1998) Минеральное сырье. Рений. Справочник. М.: Геоинформмарк, 19 с.
- Кулёва Г.В., Яночкина З.А., Букина Т.Ф., Иванов А.В., Барышникова В.Н., Троицкая Е.А., Еремин Е.Н. (2004) Разрез верхнеюрских сланцевых отложений Волжского бассейна (зона *Dorsolanites panderi*). Саратов: Научн. книга, 110 с.
- Мелентьев Г.Б., Трошкина И.Д., Зубков А.А. (2011) Ресурсно-экологические проблемы создания производства рения в России и перспективы их решения. *Экология промышленного производства*, (4), 2-15.
- Михайлов В.А., Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Искюль Г.С., Лодыгин А.Н. (2015) Новые данные по ураноносности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна (Кайболово-Гостилицкая площадь, Ленинградская область). *Разведка и охрана недр*, (10), 56-60.
- Поплавко Е.М., Иванов В.В., Орехов В.С., Тархов Ю.А. (1978) Особенности металлоносности горючих сланцев и некоторые предположения об их генезисе. *Геохимия*, (9), 1411-1418.
- Самойлов А.Г., Илясов В.Н., Зозырев Н.Ю., Шелепов Д.А. (2015) Рений в волжских (титонских) отло-

жениях центральной части Волжского сланцевого бассейна. *Недра Поволжья и Прикаспия*, **84**, 53-57.

Самойлов А.Г., Зозырев Н.Ю., Енгальчев С.Ю., Шелепов Д.А., Илясов В.Н. (2017) Рений в отложениях волжского яруса центральной части Волжского сланцевого бассейна. *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Науки о Земле*, **17**(1), 58-61.

Трач Г.Н., Бескин С.М. (2011) Ресурсный потенциал рения территории России. *Разведка и охрана недр*, (6), 26-33.

Шпирт М.Я., Пунанова С.А. (2009) Микроэлементы каустобиолитов и сланцев: проблемы их генезиса и промышленного использования. *Геохимия*, (2), 216-224.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (1994) Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Уральская издат. фирма Наука, 306 с.

Янин Е.П. (2003) Горючие сланцы и окружающая среда: экологические последствия добычи, переработки и использования. М. : ИМГРЭ. 86 с.

## REFERENCES

- Basitova S.M., Zazorina E.F., Azizkulova O.D. (1972) Rhenium in oil shale. *Dokl. AN Tadzh. SSR*, (8), 41-44. (In Russian)
- Bukina T. F. (2013) *Sedimentogenez i rannii litogenez verhneyurskikh slantsenosnykh otlozhenii tsentral'noi chasti Volzhskogo basseina* [Sedimentogenesis and early lithogenesis of Upper Jurassic deposits of the Central part of the Volga basin]. Saratov, Sarat. State Univ. Publ., 128 p. (In Russian)
- Gavrilov Yu.O., Shchepetova E.V., Shchepbinina E.A. (2014) Sedimentological and geochemical environment of formation of carbonaceous strata in the Mesozoic Paleobasins of the European part of Russia. *Georesursy, geoenergetika, geopolitika. Elektronnyi nauchnyi zhurnal* [Georesources geoenergetics, geopolitics. Electronic scientific J.], **1**(9), 1-30. (In Russian)
- Geologicheskaya karta masshtaba 1 : 200 000. List N-39-XIII* [Geological map, scale 1 : 200 000. Sheet N-39-XIII]. (2000). GGP "Vologageologiya". 2000. (In Russian)
- Geologicheskii atlas Rossii. Masshtab 1:10 000 000. (Otv. red. A.A.Smyslov); Razdel 3. Poleznye iskopaemye i zakonornosti ikh razmeshcheniya. Karta slantsenosnosti i uglenosnosti* [Geological atlas of Russia, Scale 1 : 10 000 000 (Chief ed. A.A. Smyslov). Pt 3. Mineral resources and regularity of their displacement. Map of shale and coal] (1996) VSEGEI, SPbGGI, VNIIOkeangeologiya Publ. Moscow, St.Petersburg, 202 p. (In Russian)
- Ivanov V.V., Vidyakin N.S., Yushko-Zaharova O.E. (1998) Mineral'noe syr'e. Selen. Spravochnik [Mineral raw material. Selenium. Directory]. Moscow, Geoinformmark Publ., 20 p. (In Russian)
- Ivanov V.V., Poplavko E.M., Malevskii A.Yu. (1998) Mineralnoe syre. Renii. Spravochnik [Mineral raw material. Rhenium. Directory]. Moscow, Geoinformmark Publ., 19 p. (In Russian)
- Kuleva G.V., Anashkina Z.A., Bukina T.F., Ivanov A.V., Baryshnikov, V.N., Troitskaya E.A., Eremin E.N. (2004) *Razrez verhneyurskikh slantsevnykh otlozhenii Volzhskogo basseina (zona Dorsolanites panderi)* [Outcrop the shale deposits of the Upper Jurassic sediments of the Volga basin (zone Dorsolanites panderi)]. Saratov, Nauchnaya kniga Publ., 110 p. (In Russian)
- Melentev G.B., Troshkina I.D., Zubkov A.A. (2011) Resources and environmental problems of creation of manufactures of rhenium in Russia and prospects of their decision. *Ecologiya promyshlennogo proizvodstva*, (4), 2-15. (In Russian)
- Mikhailov V.A., Vyalov V.I., Mironov Yu.B., Iskyul' G.S., Lodygin A.N. (2015) New data on uranium-bearing shale dictyonema at Baltic oil shale basin (Kaybolovo-Gostilitskiaya area, Leningrad region). *Razvedka i okhrana neдр*, (10), 56-60. (In Russian)
- Poplavko E.M., Ivanov V.V., Orekhov V.S., Tarkhov Yu.A. (1978) Features of the metal-bearing capacity of oil shale and some assumptions about their genesis. *Geokhimiya*, (9), 1411-1418. (In Russian)
- Samoilov A.G., Ilyasov V.N., Zozyrev N.Yu., Shelepov D.A. (2015) Rhenium in the Volga (Titonian) deposits in the Central part of the Volga oil shale basin. *Nedra Povolz'ya i Prikaspia*, **84**, 53-57. (In Russian)
- Samoilov A.G., Zozyrev N.Yu., Engalychev S.Yu., Shelepov D.A., Ilyasov V.N. (2017) Rhenium in sediments of the Volga stage of the Central part of the Volga shale basin. *Izv. Sarat. Univ. New. Ser. Ser. Earth Sci.*, **17**(1), 58-61. (In Russian)
- Trach G.N., Beskin S.M. (2011) Resource potential of rhenium in Russia. *Razvedka i okhrana neдр*, (6), 26-33. (In Russian)
- Shpirt M.Ya., Punanova S.A. (2009) Caustobioliths of minerals and shales: problems of their Genesis and industrial use. *Geokhimiya*, (2), 216-224. (In Russian)
- Vishnevskaya V.S., Baraboshkin E.Yu. (2001) New data on biostratigraphy of lektostatotype of Volga Stage at village.Gorodishche (Middle Povolzh'e). *Stratigr. Geol. Korrel.*, **9**(5), 77-86. (In Russian)
- Vyalov V.I., Mikhailov V.A., Oleinikova G.A. (2010) Metal dictyonema shale of the Baltic basin. *Litologiya i geologiya goryuchikh iskopaemykh*, **4**(20), 193-199. (In Russian)
- Yudovich Y. E., Ketriss, M. P. (1994) *Elementy-primesi v chernykh slancah* [Trace-elements in black shales]. Ekaterinburg, Ural publishing firm "Nauka", 306 p. (In Russian)
- Yanin E.P. (2003) Goryuchie slantsy i okruzhayushchaya sreda: ekologicheskie posledstviya dobychi, pererabotki i ispol'zovaniya [Oil shale and the environment: Environmental impacts of mining, processing and use]. Moscow, IMGRE Publ., 86 p. (In Russian)