

А. Г. САМОЙЛОВ (АО «НВНИИГГ»), С. Ю. ЕНГАЛЫЧЕВ (ВСЕГЕИ),
Н. Ю. ЗОЗЫРЕВ (АО «НВНИИГГ»), Д. А. ШЕЛЕПОВ (СГУ),
В. Н. ИЛЯСОВ (ООО «Перелюбская горная компания»)

Ренийность верхнеюрских горючих сланцев центральной части Волжского сланцевого бассейна

Приведены новые данные по содержанию рения в верхнеюрских горючих сланцах ряда месторождений (Кашпирское, Орловское, Перелюбское, Коцебинское) центральной части Волжского сланцевого бассейна, расположенного на юго-востоке Русской плиты. Концентрация рения в сланцах составляет 0,01–0,22 г/т. В горючих сланцах установлены повышенные содержания Se, Mo, Ni, Ag, V, P, Zn. Полученные материалы позволяют рассматривать горючие сланцы бассейна в качестве нового потенциального комплексного сырья на рений и другие редкие элементы.

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

A. G. SAMOILOV (JSC “LVSRIGG”), S. YU. ENGALYCHEV (VSEGEI),
N. YU. ZOZYREV (JSC “LVSRIGG”), D. A. SHELEPOV (SSU),
V. N. ILYASOV (LLC “Perelyubsk Mining Company”)

Rhenium potential of the Upper Jurassic oil shale in the central part of the Volga Shale Basin

The paper presents new data on the rhenium content in the Upper Jurassic oil shale in some ore deposits (Kashpirskoe, Orlovskoe, Perelyubskoe, Kotsebinskoe) of the central part of the Volga Shale Basin located in the southeast of the Russian Plate. The rhenium concentration in the oil shale ranges from 0.01 to 0.22 ppm. Elevated Se, Mo, Ni, Ag, V, P, Zn grades have been identified in the oil shale. The obtained data suggest that the oil shale of the basin is a new potential complex raw material for rhenium and other rare elements.

Keywords: *rhenium, oil shale, Volga Shale Basin, Upper Jurassic.*

Спрос на редкий рассеянный металл рений (Re) достаточно высок и продолжает расти. Он вызван уникальными каталитическими и жаропрочными свойствами этого металла и все большим его применением в различных областях промышленности (машиностроение, авиация, космическая промышленность, переработка углеводородов и др.). Собственные месторождения этого редкого и остродефицитного металла не известны, а основным его сырьевым источником являются молибденовые, медно-молибденовые порфиновые месторождения и медные месторождения стратиформного типа (медистые песчаники и сланцы), а также эпигенетические урановые объекты, связанные с зонами пластового окисления. Рений извлекают как попутный компонент концентратов молибденовых и медно-порфиновых руд.

В настоящее время в Российской Федерации существует острый дефицит рения (при потреблении порядка 5 т в год), который покрывается за счет дорогостоящих импортных поставок. Сырьевая база рения страны не сформирована, что требует поиска его сырьевых источников как традиционных, так и новых типов [13]. 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 (в том числе горючие) сланцы, медистые песчаники, угли и жидкие углеводороды. В России далеко не исчерпаны возможности выявления новых рениевых объектов, в том числе новых нетрадиционных типов.

В рамках наращивания сырьевой базы рения Российской Федерации Роснедра инициировано проведение поисковых работ на рений и попутные компоненты в углеродистых дикинонемовых сланцах нижнего ордовика Прибалтийского бассейна на западе Ленинградской области (Кайболово-Гостилицкая площадь, 2012–2014 гг.) В ходе работ определены ресурсы рения в сланцах [3]. Отсутствие рентабельной технологии извлечения рения и попутных компонентов из сланцев – основное препятствие для вовлечения этого объекта в отработку, хотя уже на протяжении нескольких десятилетий разрабатываются принципиальные схемы извлечения рассматриваемых ценных компонентов из сланцев. Пока в промышленном варианте ни одна из них еще не реализована. Для этого необходимо проведение дополнительных геолого-технологических исследований, разработка специализированного оборудования и организация опытно-промышленных испытаний.

В ходе опробования ряда месторождений горючих сланцев и типового разреза Городищи в центральной части Волжского сланцевого бассейна нами были установлены повышенные содержания Re в горючих сланцах. Полученные данные позволяют рассматривать это сырье в качестве возможного нетрадиционного источника рения наряду с другими углеродистыми сланцами

Характеристика Волжского сланцевого бассейна. Он располагается на юго-востоке Русской плиты, в пределах Волго-Камской антеклизы Ульяновско-Саратовского прогиба и прибортовой зоны Прикаспийской синеклизы. Горючие сланцы приурочены к волжскому ярусу поздней юры с максимумом развития в аммонитовой зоне *Dorsoplanites panderi* средневолжского подъяруса [2, 11]. На севере граница бассейна эрозивная и совпадает с выходами нижневолжских отложений на поверхность; на западе и востоке – условная линия, приблизительно совпадающая с фациальным замещением горючих сланцев глинами; на юге – граница бассейна не установлена, однако, по данным единичных скважин, можно предположить, что сланценозные отложения прослеживаются в пределах Прикаспийской впадины. Площадь бассейна около 350 тыс. км².

В северном направлении сланценозные отложения средневолжского возраста распространены в Костромской и Кировской областях, на юге Республики Коми. Здесь находятся Центральный, Сысольский, Яренгский сланцевые бассейны. Севернее волжские углеродистые отложения установлены в Печорской синеклизе, где горючие сланцы этой части разреза слагают Ижемский и Нарьянмарский сланцевый районы [6].

В 70–80-е годы XX в. была реализована программа масштабных геологоразведочных работ по разведке и подготовке месторождений горючих сланцев в европейской части страны к промышленной разработке. Результатом программы явилось открытие ряда новых крупных месторождений горючих сланцев в Саратовской, Самарской, Оренбургской областях – Перелюбское, Рубеже-Чаганское, Коцебинское, Кашпир-Хвалынская площадь и др.

В пределах Волжского бассейна на территории России располагается ряд месторождений горючих сланцев: Кашпирское, Ульяновское, Общесыртовское, Коцебинское, Озинковское, Савельевское, Кадышевское, Бессоновское, Орловское, Дергуновское, Большечерниговское и др. На 01.01.2016 суммарные запасы горючих сланцев Волжского бассейна по кат. А+В+С₁ – 1233,5 и С₂ – 2001,1 млн т [7]. Они составляют 50,4 % общероссийских балансовых запасов горючих сланцев. При этом суммарные геологические запасы и ресурсы горючих сланцев Волжского бассейна по разным оценкам – 28–40 млрд т. Сланцы Волжского бассейна не имеют аналогов среди подобных образований по высокому содержанию органического вещества, составляющему от 4–8 до 15–20 %.

Наиболее крупным является Кашпирское месторождение, расположенное южнее г. Сызрань (рис. 1). Здесь сланцевая толща состоит из 6–9 слоев горючих сланцев, объединенных в три пласта мощностью 0,1–1,4; 0,1–2,8; 0,1–1,0 м соответственно. Балансовые запасы месторождения по кат. А+В+С₁ составляют 636,3 млн т, а по С₂ – 1421,9 млн т [7].

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. В основании отложений титонского яруса прослеживается почти повсеместно распространенный слой фосфоритового конгломерата мощностью 0,3–1,2 м. Сланценозные отложения перекрываются разновозрастными образованиями от нижнемеловых до четвертичных, а в их кровле фиксируется фосфоритовый горизонт мощностью до 25 см. Суммарная мощность отложений, содержащих пласты горючих сланцев, не затронутых последующим размывом, изменяется от 23 до 101,5 м. Они сложены преимущественно глинистым разностями, среди которых залегают пласты горючих сланцев мощностью от 0,05 до 12,0 м.

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

Основными компонентами неорганической части ГС являются глинистое вещество (монтмориллонит и смешаннослойные минералы присутствуют в меньшем количестве, каолинит, хлорит) и карбонатный материал (преимущественно пелитоморфный и кристаллический 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 различных пластов, однотипен, а основное отличие их минеральной части заключается в соотношении ее компонентов. Схожим для пластов ГС является и гранулометрический состав минеральной составляющей, в которой преобладают пелитовые частицы. Тяжелая фракция достигает до 4 % от общей массы алевритовых частиц, представлена главным образом сульфидами, в основном пиритом, при подчиненном наличии других минералов.

По существующим представлениям, осадкообразующими компонентами ГС явились минерально-органические остатки кокколита; глинистые минералы; пирокластика (преимущественно вулканическое стекло), алевритовые частицы кварца, полевых шпатов, слюды [2, 11].

С горючими сланцами Волжского сланцевого бассейна ассоциируют фосфориты, которые также залегают в верхнеюрских отложениях. Содержание P₂O₅ в фосфоритовом конгломерате колеблется от 6 до 25 %, что ставит его в разряд агроруд, несколько месторождений которых разведаны и эксплуатировались для местных нужд с получением фосфатной муки в качестве удобрения.

Волжский сланцевый бассейн располагается на территории, имеющей развитую инфраструктуру, что создает благоприятные экономические предпосылки для его освоения [8].

Горючие сланцы являются ценным сырьем, глубокая переработка которого позволяет получить значительное количество разнообразных промышленных продуктов, незаменимых в различных

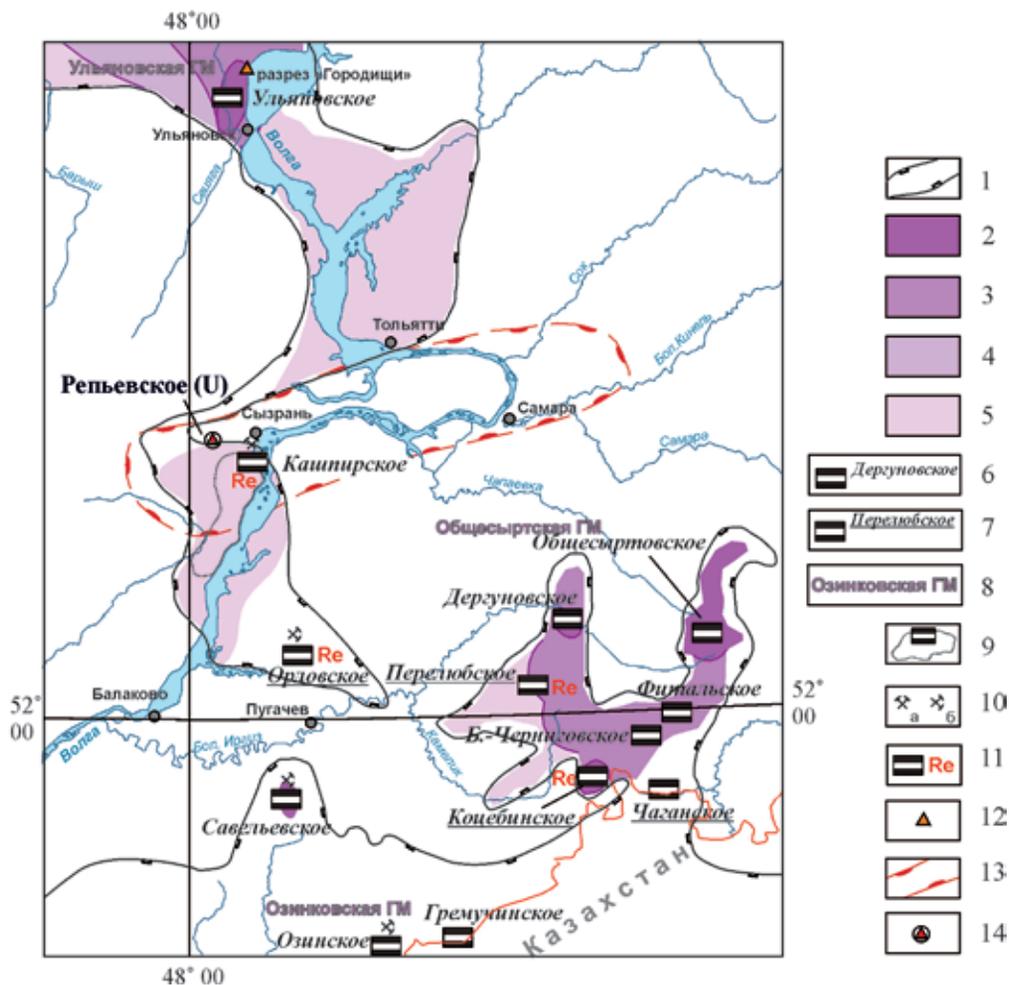


Рис. 1. Схема расположения месторождений горячих сланцев центральной части Волжского сланцевого бассейна

1 – границы Волжского сланцевого бассейна; 2–5 – площади с различной ресурсной оценкой в пределах Волжского сланцевого бассейна по [9]: 2 – определены запасы и ресурсы по категории P_1 , 3 – ресурсы по категории P_2 , 4 – ресурсы по категории P_3 , 5 – с установленной возможной сланцевосностью; 6 – месторождения горячих сланцев и их названия; 7 – месторождения горячих сланцев, в ассоциации с которыми установлены проявления и месторождения фосфоритов; 8 – группы месторождений горячих сланцев (Ульяновская, Общесыртовская, Озинковская); 9 – контур Кашпирского месторождения; 10 – освоенность месторождений горячих сланцев: эксплуатируются (а), законсервированы (б); 11 – месторождения сланцев, опробованные на рений (по материалам статьи); 12 – разрез Городищи с выходами горячих сланцев; 13 – Жигулевский потенциально урановорудный район с уран-битумным оруденением в кавернозных известняках и доломитах верхнего карбона (гжельский ярус); 14 – Репьевское уран-битумное месторождение

отраслях промышленности (табл. 1). Сегодня горячие сланцы используются как химическое и фармацевтическое сырье, однако их более широкое использование сопряжено с разработкой рентабельных технологий глубокой переработки этого сырья.

Ранее горячие сланцы центральной части Волжского бассейна применялись в качестве топлива для котельных и ТЭЦ. В частности, горячие сланцы Кашпирского месторождения использовались на Сызранской ТЭЦ. В период максимальной добычи на месторождении ежегодно извлекалось до 1,38 млн т (1963 г.). Однако из-за значительного содержания в них серы и вредности выбросов, создающихся при термической переработке, от их использования пришлось отказаться. Так, в выбросах ТЭЦ фиксировались значительные количества

токсичных и канцерогенных элементов – As, Se, Mo, полициклические ароматические углеводороды, в том числе метанол, этилбензол, бенз(а)перен и др. [16].

В настоящее время в регионе добыча горячих сланцев ведется только на Кашпирском месторождении (АО «Медхим»). Сланцы в небольших количествах (в 2015 г. было получено 11 тыс. т) добываются на шахте «Новокашпирской» (пос. Новокашпирский Сызранского района Самарской области) и используются как сырье для производства ихтиола, находящего применение в фармацевтической промышленности.

Металлоносность горячих сланцев Волжского бассейна. В 70–80-х годах прошлого века в ходе исследований металлоносности горячих сланцев

Продукты, которые могут быть получены при глубокой переработке горючих сланцев

Тип продуктов	Продукция
Топливо-энергетическая продукция	Газ, масло топливное, масло дизельное, бензин, масло для пропитки древесины, битум, керосин, мазут, масло для дорожных покрытий, смягчители, красители, присадки, смазочные масла.
Сланцехимическая продукция	Бензол, толуол, сольвент, лаки, клей, сера, кислоты, дубители, красители, мастика, сульфанол, пластификаторы и др.
Пластполимеры и резинотехническая продукция	Облицовочные плиты, линолеум, искусственные кожи, смягчители резины и др.
Медицинские препараты	Ихтиол, натрий-ихтиол, альбихтол, тиофен
Строительные материалы	Цемент, минеральная вата, облицовочные материалы, щебень для строительных работ, изделия каменного литья, наполнители бетонов, бетоны тяжёлые, легкие и др.
Сельскохозяйственные препараты	Гербициды, карбамид, нерозин, стимуляторы роста растений и др.
Неметаллическая продукция	Глинозём, кальцинированная сода, фосфор, сульфаты калия, натрия, магния, серная кислота
Металлургическая продукция	V, Ge, Co, Mo, Ni, Re, Se и др.

было установлено наличие в их составе повышенных концентраций Se, Ni, Ag, Mo, V, S, P. Геохимическая специализация горючих сланцев Волжского бассейна представлена следующими компонентами (приводится коэффициент концентрации): 200 Se, 150 Mo, 22 Ag, 12 Ge, 10 Bi, 8 B, 3 Pb, 2 V, 2 Tl, 2 Hg [5].

Ранее в рамках работ по определению содержания Re разновозрастных горючих сланцев СССР [1, 3, 10] были установлены его высокие содержания (до 0,8 г/т) в сланцах, однако эти первые исследования выполнены на оборудовании с низкой чувствительностью, что требует их пересмотра и переоценки. Кроме того, часто не приведены данные о месте отбора проб и их геологической привязке (месторождение, слой и др.). В последние годы получены первые данные по содержанию рения в горючих сланцах Волжского бассейна [12]. Наличие редких элементов в составе горючих сланцев при условии разработки рентабельной технологии их извлечения, несомненно, может повысить прибыльность отработки их месторождений [8].

Основные результаты исследований. В образцах горючих сланцев центральной части Волжского сланцевого бассейна (Приволжский Федеральный округ: Самарская, Саратовская, Ульяновская, Оренбургская области) нами были установлены повышенные содержание рения. Пробы отбирались на Кашпирском, Орловском, Перелюбском, Кошечинском месторождениях и в типовом разрезе Городищи, находящемся на правом берегу р. Волга у д. Городищи к северу от г. Ульяновск (рис. 1). Определения содержания Re и ряда других редких элементов были выполнены с использованием современного аналитического оборудования (метод ИСП-МС в центральной аналитической лаборатории ВСЕГЕИ, аналитики В. А. Шишлов, В. Л. Кудряшов). Часть элементов определена спектральным анализом. Результаты по месторождениям горючих сланцев приведены в табл. 2.

Кашпирское месторождение. Наибольшее количество материала имеется по рениенности

горючих сланцев Кашпирского месторождения. На месторождении промышленную ценность имеют следующие части разреза: I пласт и 1- и 2-я пачки II пласта (рис. 2). Выше залегают фосфоритоносные песчаники, отделенные от пачки горючих сланцев тонким прослоем известковых глин.

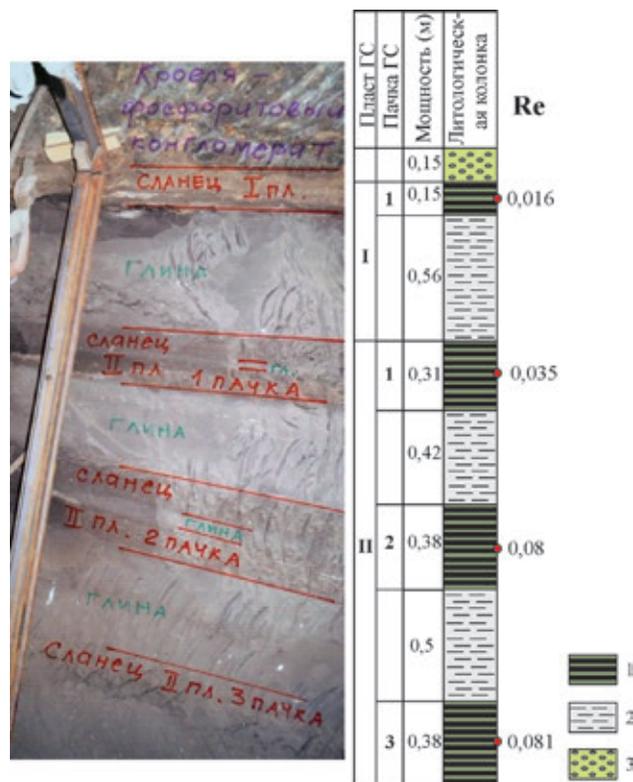


Рис. 2. Разрез продуктивной сланцевой пачки горючих сланцев в стенке шахты «Новокашпирская» Кашпирского месторождения и схематическая колонка с содержаниями рения в г/т. Фото и маркировка пачек по Л. В. Гушиной (ЗАО «Медхим»)

1 – горючий сланец, 2 – глина известковая, 3 – конгломерат фосфоритовый

Содержание рения и ряда химических элементов в горючих сланцах месторождений центральной части Волжского бассейна, а также частично переработанных горючих сланцах Кашпирского месторождения

Химический элемент	Коцебинское м-ние		Перелюбское м-ние	Орловское м-ние	Кашпирское м-ние					
	Порода / Кол-во проб									
	1 / 2	2 / 2	3 / 1	4 / 1	5 / 1	6 / 3	7 / 1	8 / 1	9 / 1	10 / 1
Re	0,063	0,022	0,013	0,027	0,081	0,044	0,016	0,22	0,11	0,01
V	330	88	197	35	38	49	70	74	84	126
Mo	133,2	58,5	29,0	4,5	5,9	56,0	4,9	6,6	12,0	7,3
Ni	261	75	113	26	25	109	126	65	49	119
Cu	84,0	19,0	52,0	9,6	10,0	18,9	24,0	14,0	24,0	21,0
Zn	417	24	48	34	22	20	76	19	93	24
Pb	4	3	6	2	3	4	12	3	10	3
Cd	4	2	2	1	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Co	26	6	11	3	2	41	49	72	33	17
Sc	8	7	10	4	3	4	7	8	12	11
Cr	96,0	63,5	137,0	23,0	34,0	37,6	40,0	259,0	109,0	114,0
Ga	3	2	7	4	3	3	7	4	20	10
Be	1,5	1,0	2,3	0,9	0,8	<0,5	1,0	3,7	3,0	2,3
Zr	95	47	91	19	13	67	98	259	157	144
Nb	8	4	8	<8	<8	<8	<8	<8	9	15
B	56	80	92	45	54	82	65	123	86	78
Li	21	5	<10	<10	<10	20	<10	40	58	53
Y	21	24	28	10	12	15	17	47	31	24
Sr	0,01	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03
Ba	0,046	0,007	0,015	0,008	0,018	0,008	0,007	0,012	0,015	0,013
Ag	0,43	0,03	0,06	<0,03	<0,03	0,03	0,03	<0,03	0,14	0,03
SiO ₂	46,50	17,00	35,00	17,00	15,00	15,20	26,00	50,00	38,00	32,00
Al ₂ O ₃	8,28	5,04	12,00	4,62	3,89	3,60	7,123	9,906	18,00	14,00
MgO	1,35	2,08	2,68	1,98	1,71	1,75	2,29	1,28	2,36	1,55
CaO	4,43	6,16	5,80	0,49	1,70	5,02	4,93	6,26	9,24	9,23
Fe ₂ O ₃	5,24	2,24	3,62	0,85	0,74	8,58	3,47	14,00	4,33	6,12
K ₂ O	0,81	0,90	<0,08	0,75	0,34	0,38	<0,08	0,70	<0,08	<0,08
Na ₂ O	0,32	0,16	0,58	0,08	0,07	0,20	0,30	0,77	0,73	0,41
P ₂ O ₅	0,0	0,2	0,1	<0,08	<0,08	0,3	0,2	0,9	0,3	0,3
TiO ₂	0,37	0,23	0,58	0,12	0,06	0,22	0,35	0,40	0,81	0,80
MnO	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01	0,06	0,02	0,02	0,01	0,01

Примечание: 1 – ГС темно-серый до черного, обогащен сульфидами; 2 – ГС серый, зеленовато-серый; 3 – ГС серовато-зеленый плотный; 4 – ГС темно-серый с остатками раковин; 5 – Старая шахта. ГС черный с остатками раковин; 6 – шахта «Новокашпирская». ГС серый до черного; 7 – ГС переработанный серовато-рыжий; 8 – ГС переработанный красный; 9, 10 – ГС переработанный желтый. В табл. 2, 3 содержание химических элементов в г/т, оксидов в мас. %.

Наиболее высокие содержания рения (до 0,081 г/т) характерны для нижней части разреза сланцевой пачки (рис. 2). Вверх по разрезу содержание рения сокращается до 0,016 г/т.

В разрезе сланцевой пачки присутствуют пропластки пород со значительными концентрациями сульфидов (рис. 3), представленные пиритом, халькопиритом, галенитом, сфалеритом.

Пирит в основном образует сплошные (фромбоидальные) микрокристаллические массы размером 0,02 мм. Иногда встречаются хорошо ограниченные кристаллы с ярко выраженными идиоморфными формами (кубы, пентагондодекаэдры) размером от 0,09 до 0,4 мм. Содержание пирита около 65 %.

Сфалерит образует отдельные кристаллы коричневого цвета и прозрачные с совершенной спайностью и характерным для сфалерита алмазным блеском. В основной массе присутствуют зерна, имеющие размер в среднем 0,08 мм, наблюдается

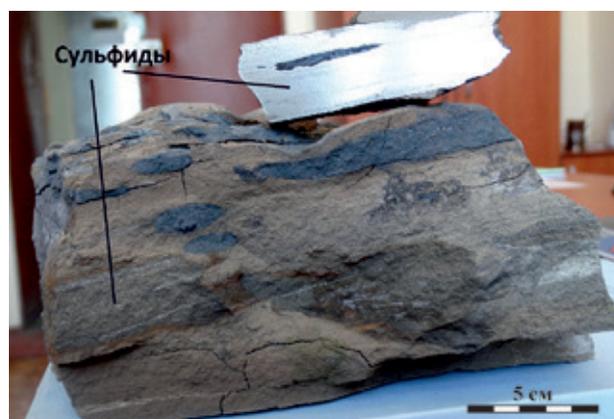


Рис. 3. Сульфидные выделения в горючих сланцах Кашпирского месторождения. Верхняя часть I пачки, 1 пласта на контакте с фосфоритовым конгломератом (фото Н. Ю. Зозырева)

несколько крупных зерен тетраэдрической формы с характерными двойниками размером до 0,5 мм.

Галенит находится в сплошных относительно крупно- и мелкокристаллических массах. Выделяются зерна от 0,5 до 0,06 мм.

Халькопирит образует очень мелкие сплошные массы по всему образцу. В некоторых случаях видны довольно крупные «залиты» размером 0,5–0,8 мм, иногда с образованием кристаллов с хорошо угадываемыми тетраэдрическими кристаллографическими формами. Для халькопирита характерна сильная окисленность, которая выражается в наличии цветных красноватых, синевато-зеленых корок окисления (пестрая побежалость).

Наиболее высокие содержания Re установлены в измененных (подвергшихся обжигу) горючих сланцах из горелого террикона шахты № 3 Кашпирского месторождения, где его содержание достигает 0,22 г/т.

Рений в различных вещественных фракциях горючих сланцев. С целью выявления наиболее обогащенной рением части горючих сланцев для трех проб горючих сланцев Кашпирского месторождения выполнены работы по их выделению из различных вещественных фракций, впоследствии проанализированные. Горючие сланцы были раздроблены, из них в воде отделена (отмучена) тонкая алевро-глинистая и песчаная фракция, а также из

Таблица 3

Распределение химических элементов по породам и различным фракциям горючих сланцев Кашпирского месторождения

Химический элемент	Горючий сланец рыжевато-серый с вкрапленностью пирита				Горючий сланец зеленовато-серый		Горючий сланец темно-серый с остатками раковин		Нижний предел
	В	А	П	Ш	В	Ш	В	Ш	
Re	0,016	0,01	0,009	0,006	0,035	0,019	0,08	0,016	0,005
V	2	34	14	6	67	8	77	16	2
Mo	35,0	56,0	51,0	24,0	101,0	5,6	33,0	7,9	0,5
Ni	138	153	135	96	65	17	125	30	1
Cu	4,6	35,0	26,0	7,8	13,0	27,0	39,0	34,0	0,5
Zn	14	29	69	172	18	1384	28	252	10
Pb	4	3	4	3	<2	108	5	145	2
Cd	<3	<3	<3	1	<3	8	<3	3	3
Co	51	79	58	44	50	27	21	39	1
Sc	2	3	2	3	4	6	6	8	1
Cr	7,7	94,0	20,0	15,4	32,0	39,0	73,0	68,0	0,5
Ga	<2	<2	<2	<2	<2	4	3	5	2
Be	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,1	1,2	2,4	0,5
Zr	107	40	76	100	19	12	75	48	10
Nb	104	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	8
B	99	53	85	98	65	104	83	129	5
Li	56	<10	50	34	<10	<10	16	<10	10
Y	9	29	18	9	20	65	15	100	1
Sr	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	0,04	0,05	0,02	0,05	0,01
Ba	0,003	0,006	0,004	0,002	0,005	0,005	0,016	0,006	0,001
Ag	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,03
SiO ₂	2,02	7,50	4,04	4,18	9,59	15,00	34,00	21,00	0,01
Al ₂ O ₃	0,36	1,94	1,11	0,48	2,76	3,10	7,69	3,41	0,01
MgO	0,61	1,30	0,93	0,75	2,48	1,36	2,17	1,89	0,01
CaO	2,42	9,36	6,18	1,78	10,00	8,65	2,64	8,65	0,01
Fe ₂ O ₃	21,00	18,00	26,00	21,00	1,65	4,42	3,08	7,47	0,01
K ₂ O	0,38	<0,08	<0,08	<0,08	0,792	0,72	<0,08	<0,08	0,08
Na ₂ O	0,04	0,06	0,03	0,04	0,09	0,71	0,47	0,67	0,01
P ₂ O ₅	0,6	6,2	4,3	0,9	0,2	>10	0,1	>10	0,1
TiO ₂	<0,01	0,06	0,02	0,02	0,07	0,02	0,36	0,06	0,01
MnO	0,02	0,09	0,05	0,02	0,15	0,09	0,01	0,07	0,01

Примечание: В – валовая проба, А – алевро-глинистая фракция, П – песчаная фракция, Ш – шлик из протоочки. Пробы отобраны из разреза шахты «Новокашпирская».

Рис. 4. Распределение Re и ассоциирующих с ним элементов (V, Mo, Ni) и оксидов (P_2O_5 , TiO_2) в различных вещественных частях горючих сланцев Кашпирского месторождения (шахта «Новокашпирская»). Содержание химических элементов в г/т, оксидов в мас. %

Слева направо три пробы: ГС с вкрапленностью пирита, ГС зеленовато-серый, ГС зеленовато-серый. В – валовая, А – алевроглинистая фракция, П – песчаная фракция, Ш – шлик

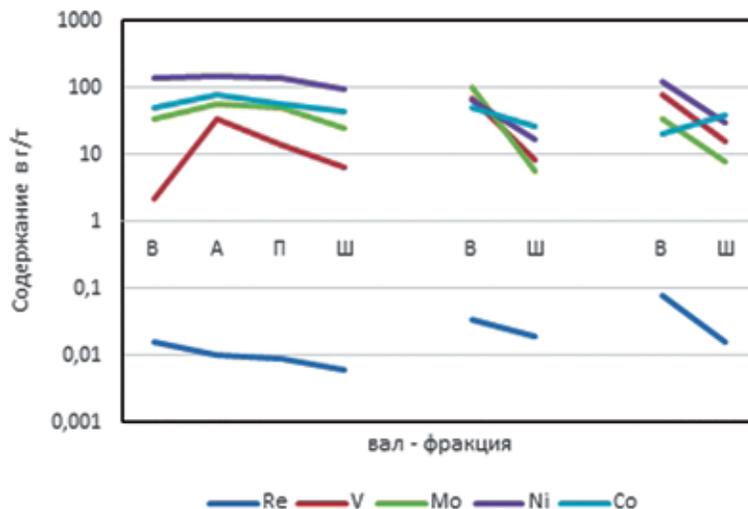
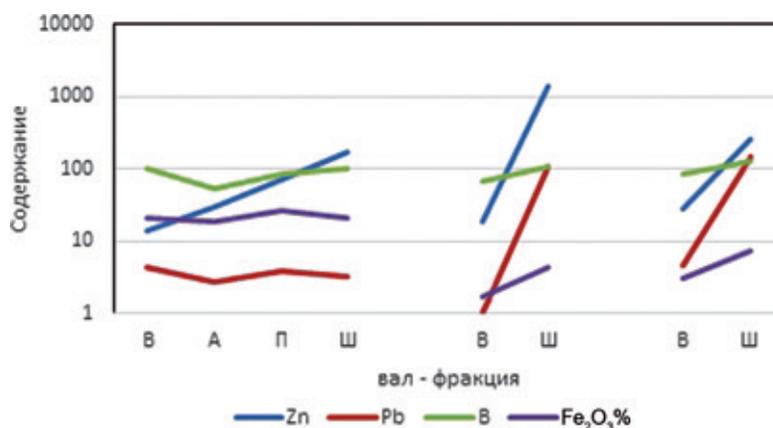


Рис. 5. Распределение ряда химических элементов (Zn, Pb, В, Sc, Ga, Fe_2O_3), связанных с сульфидной частью горючих сланцев, по различным частям горючих сланцев Кашпирского месторождения (шахта «Новокашпирская»).

Усл. обозн. см. на рис. 4.



песчаной фракции выделен шлик, богатый сульфидами. Результаты пофракционных анализов приведены в табл. 3 и на рис. 4, 5.

При анализе химического состава различных вещественных фракций горючих сланцев впервые было установлено, что с повышенными концентрациями рения ассоциируют высокие содержания V, Mo, Ni, фосфора и титана. Обогащенные рением пробы содержат значительные количества

органического вещества. Последнее проиллюстрировано на рис. 5, 6. Обращает внимание, что рений не накапливается в сульфидной части (шлик), обогащенной Zn, Pb, Sc, Ge, В, Fe_2O_3 и это находит подтверждение в присутствии сланцев сфалерита, галенита, пирита, халькопирита. Таким образом, вероятнее всего, рений в сланцах связан с глинистым и органическим веществом, и именно эту часть сланцев целесообразно исследовать на редкие



Рис. 6. Коренные выходы верхнеюрских отложений, содержащие горючие сланцы в разрезе Городищи (фото С. Ю. Енгальчева, 2016 г.)

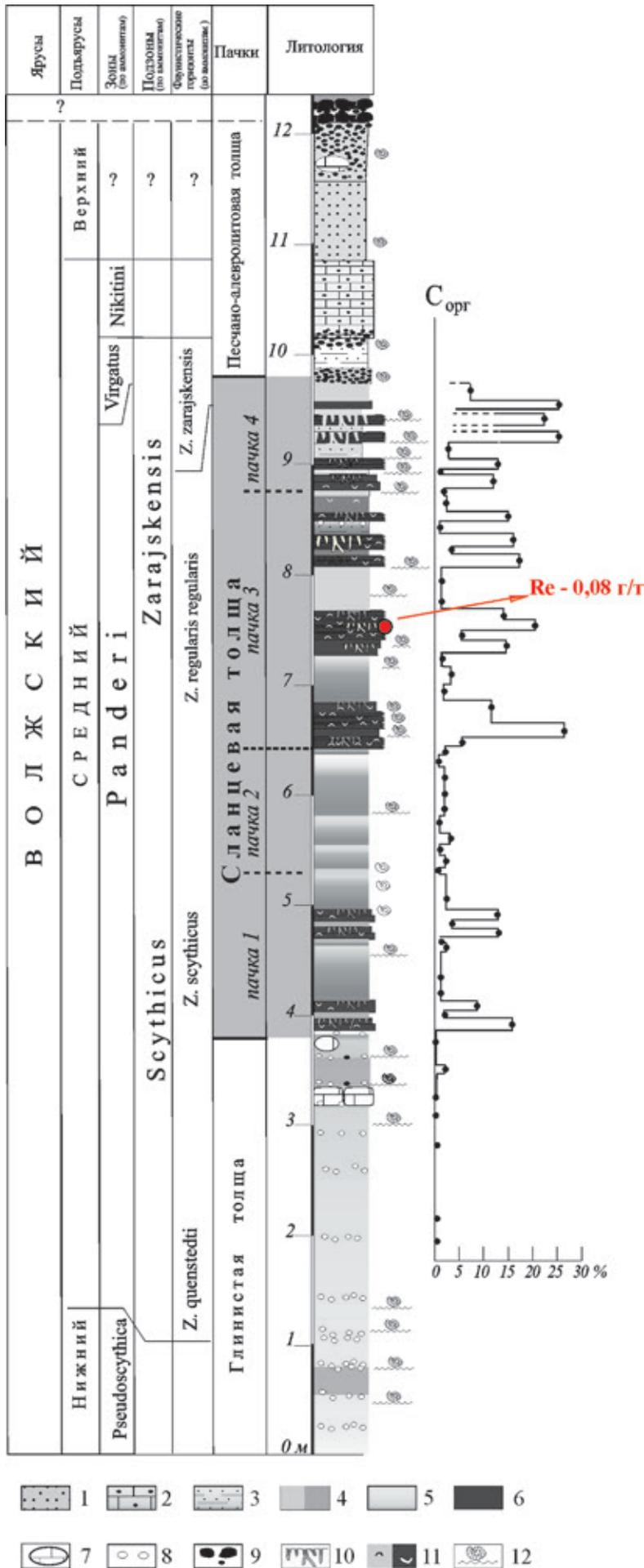


Рис. 7. Разрез верхнеюрских сланценосных отложений Городищи с содержанием C_{org} (мас. %) и положением исследованной пробы. Строение разреза по [5] с упрощением 1 – песчаники рыхлые глауконитовые, 2 – песчаники плотные глауконитовые, 3 – глины и алевролиты песчаные глауконитосодержащие, 4 – известково-глинистые породы, 5 – высокоизвестковистые (30–50 %) глинистые породы, 6 – углеродистые (битуминозные) сланцы, 7 – конкреции известковые, 8 – конкреции фосфоритовые, 9 – гальки и желваки фосфоритовые, 10 – поверхности рыхлого дна, 11 – остатки раковин, 12 – горизонты концентрации биогенных остатков

элементы при разработке технологии их глубокой переработки.

Кроме того, связь рения с глинистым веществом позволяет предположить наличие его повышенных концентраций в золе после сжигания горючего сланца.

Разрез Городищи. Кроме опробования месторождений горючих сланцев, содержание рения и ряда элементов были определены в пробе горючего сланца из типового разреза Городищи. Разрез расположен в обрывистом правом берегу р. Волга в 25 км выше г. Ульяновск и в 1 км ниже д. Городищи. Обнажения верхнеюрских отложений высотой 30–40 м протягиваются на несколько километров вдоль берега Куйбышевского водохранилища (рис. 6). Эти уникальные коренные выходы верхнеюрских отложений входят в состав Ульяновского палеонтологического заказника и являются одним из наиболее известных и полно изученных разрезов юрских отложений Русской плиты.

Этот разрез был открыт экспедицией П. Палласа (1801 г.) и начиная по крайней мере с конца XIX в.

постоянно находился в поле зрения стратиграфов, палеонтологов, литологов. Разрез является лекто-стратотипом волжского яруса – единственного из ярусов юры, чей типовой разрез расположен на территории России. В настоящее время возле д. Городищи вскрывается верхний киммеридж, начиная с терминальной части зоны Eudoxus, и волжский ярус. Особая уникальность этого разреза в его полноте и отсутствии видимых перерывов в интервале от киммериджских и ранневолжских известково-глинистых отложений к средневолжской сланцевосной толще. Сланцевая пачка разреза приурочена к зоне *Dorsoplanites panderi* средневолжского подъяруса. Последние сводные данные по литологии сланцевосных отложений этого разреза приводятся в работе [4].

На сводном разрезе (рис. 7) сланцевая толща имеет циклическое строение. Элементарный цикл мощностью около 1 м и состоит из трех элементов. Нижний элемент представлен углеродистыми сланцами, средний – темно-серыми глинисто-карбонатными породами, а верхний – светло-серыми

Таблица 4

Содержание рения и ряда элементов в горючих сланцах разреза Городищи в сравнении с составом горючих сланцев (кукерситов) Прибалтийского бассейна (Ленинградское месторождение) и субкларками углеродистых сланцев

Химический элемент, г/т	Разрез Городищи (1 проба)	Кукерситы (4 шт.)	Субкларки углеродистых сланцев (по [15])			Нижние пределы
			карбонатные	кремнистые	терригенные и вулканогенные	
Re	0,08	0,009	0,5 ± 0,5	1,0 ± 0,2	0,19 ± 0,11	0,005
Mo	38,5	2,32	16 ± 7	29 ± 3	18 ± 3	0,6
Se	11,7	39,15	8,0 ± 0,8	12 ± 2	6,0 ± 1,7	0,3
V	141	46,58	99 ± 23	250 ± 30	200 ± 10	2,5
U	17	2,05	10 ± 1,9	13 ± 2	14 ± 3	0,1
Cu	142	11,8	55 ± 26	100 ± 16	100 ± 8	1
Co	6,57	6,55	11 ± 1,1	11 ± 1,5	17 ± 2	0,5
Ni	174	24	41 ± 6	63 ± 7	84 ± 6	1
Zn	203	154,5	140 ± 43	160 ± 30	140 ± 20	1
Pb	19,2	16,9	26 ± 2	17 ± 2	29 ± 2	1
Bi	0,32	0,06	2,5 ± 0,6	3,4 ± 0,7	1,1 ± 0,8	0,1
Cd	5,01	0,38	8,3 ± 3,3	9,0 ± 3,3	5,3 ± 1,3	0,1
Sb	1,9	0,21	6,8 ± 0,8	8,8 ± 3,9	3,6 ± 0,4	0,1
Cr	93,8	23,9	45 ± 6	86 ± 12	100 ± 7	1
Sc	9,36		5,9 ± 0,5	11 ± 1,1	14 ± 1	0,2
Nb	6,7		2,9 ± 1,0	17 ± 2	12 ± 1	0,5
Th	5,89		3,9 ± 0,6	5,0 ± 0,6	10 ± 0,6	0,1
Rb	55	31,93	39 ± 4	47 ± 6	93 ± 9	2
Ga	9,25	3,93	13 ± 1	14 ± 1	20 ± 1,3	0,1
Sr	208	264,2	480 ± 40	140 ± 20	200 ± 10	1
Ba	225	99,9	540 ± 90	740 ± 70	560 ± 60	3
Ag	0,59	0,18	1,7 ± 0,6	1,0 ± 0,3	1,8 ± 0,2	0,01
Hg	0,37		0,29 ± 0,07	0,18 ± 0,03	0,22 ± 0,03	0,015
Be	1,08	1,01	1,6 ± 0,4	2,2 ± 0,2	2,4 ± 0,2	1
Li	29	14,2	24 ± 10	19 ± 2	44 ± 2	1
Ge	1,48	0,55	1,2 ± 0,2	3,0 ± 0,3	2,8 ± 0,2	0,1
Sn	0,78	1,58	5,0 ± 0,7	4,0 ± 0,4	6,6 ± 0,4	0,2

глинисто-карбонатными отложениями, практически лишенными органического вещества. Границы циклитов четкие и соответствуют подошве сланцевых пластов.

Углеродистые сланцы ($C_{орг}$ 5,8–24,4 и $CaCO_3$ 4,5–20 %) сланцевой толщи характеризуются отчетливо выраженной тонкой ламинарной текстурой и плитчатым сложением. По содержанию органического вещества и текстурным особенностям углеродистые сланцы подразделяются на темно-коричневые тонколистовые, обогащенные органическим веществом ($C_{орг}$ 15,8–24,4 %), и серые, светло-светлые сланцы, содержащие меньшее количество органического вещества ($C_{орг}$ 5,8–13,6 %) [4]. Светло-серые разности преобладают в разрезе.

По сравнению с глинистыми и глинисто-карбонатными разностями пород сланцевой толщи углеродистые сланцы обогащены органическим веществом ($C_{орг}$ 5–27 %) и целым рядом химических элементов S, Se, Ni, Ag, Mo, V, P, в наибольшей степени S, Mo и Se.

Содержание Re в пробе углеродистых сланцев рассматриваемого разреза составляет 0,08 г/т. Сопоставление результатов определений рения и других редких элементов в горючих сланцах разреза Городищи, кукерситов Прибалтийского бассейна (средний ордовик) и кларков по черным сланцам [15] приведено в табл. 4.

Отчетливо заметно, что ассоциация химических элементов кукерситов и горючих сланцев из разреза Городищи близка. В них накапливается Mo, Ni, Sb, Ga, Hg и другие элементы, однако их уровень накопления в горючих сланцах разреза значительно выше. По сравнению с субкларками для черных сланцев [15] в ГС из разреза Городищи накапливаются выше субкларка Se, Mo, Cu, Ni, Zn.

Обсуждение и выводы. Установлено, что содержания Re в исследованных горючих сланцах изменяются от 0,013 до 0,22 г/т. При этом минимальные промышленные концентрации рения в рудах как сопутствующего компонента составляют 0,05 г/т, а его кларковое содержание – 0,6–0,7 мг/т (табл. 5). Таким образом, выявленные содержания рения в горючих сланцах превышают минимальное промышленное до 4,4 раза, а кларковое в земной коре – до 310 раз.

По нашим данным, в пробах ГС, обогащенных рением, фиксируются повышенные содержания (г/т):

Mo 28–260, V 77–553, Ni 25–340, Co 2–30, Zn 22–730, Ag 0,59–0,84, Se 34 (табл. 2–4). Установленная ассоциация химических элементов типична для проб углеродистых сланцев с повышенным содержанием рения.

Данные о накоплении рения в органическом веществе или в тесной ассоциации с ним были известны ранее [1, 10, 14, 15]. Рений обладает органомфильными свойствами и накапливается в нефтях, битуминозных и горючих сланцах, являясь их характерным редким элементом [14, 15].

Анализ опубликованных материалов по геохимии и металлоносности горючих сланцев Волжского сланцевого бассейна свидетельствует об их слабой изученности. Ранее изучение металлоносности ГС бассейна ограничивалось определением в них вредных примесей (сера). Специализированных исследований не проводилось, в связи с чем остались не решенными вопросы, касающиеся содержаний и минеральных форм нахождения редких элементов (Mo, Se, Re и др.)

Сложившаяся в настоящее время ситуация со слабой минералого-геохимической изученностью горючих сланцев препятствует разработке эффективной комплексной технологии глубокой переработки этого ценного сырья с извлечением редких элементов.

В ходе исследований горючих сланцев центральной части Волжского сланцевого бассейна установлены высокие содержания Re до 0,22 г/т и ряда редких элементов (Se, Mo). При анализе различных вещественных фракций горючих сланцев (глинистое вещество, минеральная часть, сульфиды) по трем пробам с разреза Кашпирского месторождения впервые было установлено, что Re совместно с V, Mo, Ni, фосфором и титаном ассоциирует с глинистым и органическим веществом сланцев, тогда как с сульфидной частью пород – Zn, Pb, Sc, Ge, V и железо.

Полученные данные дают основание рассматривать горючие сланцы Волжского бассейна в качестве потенциального нетрадиционного рениевого (возможно, Re, Se, Cd, Ag и др.) сырья и ставить вопрос о постановке целевых геологических исследований горючих сланцев на Re, редкие элементы и, в частности, на благородные металлы (включая Os) с массовым определением их концентраций. Такие работы должны сопровождаться детальными минералого-геохимическими исследованиями,

Таблица 5

Содержание рения в горючих сланцах центральной части Волжского сланцевого бассейна

Месторождение	Описание породы и привязка	Содержание Re, г/т	Минимальное промышленное содержание Re, г/т
Кашпирское	Горючий сланец	0,035–0,081	0,05 (как сопутствующий компонент)
	Горючий сланец с галькой фосфоритов	0,016	
	Разноцветные конгломератоподобные породы с обильными остатками фауны из горелого террикона шахты № 3	0,11–0,22	
Орловское	Горючий сланец	0,027	
Перелюбское	То же	0,013	
Коцебинское	»	0,018–0,079	
Разрез Городищи	Горючий сланец из центральной части сланцевой толщи	0,08	

направленными, в частности, на определение минеральных форм редких элементов. Именно такой подход позволит получить исходные данные для разработки эффективной технологии извлечения редких элементов из горючих сланцев.

Не исключено, что в результате этих работ в юго-восточной части Русской плиты будет открыта крупная металлогеническая область, специализированная на Re, возможно, и на другие редкие металлы. При условии создания рентабельной технологии извлечения рения и других редких элементов из горючих сланцев возможна реализация комплексного подхода и освоение сближенных в разрезе и на площади месторождений горючих сланцев и фосфоритов, что несомненно повысит прибыльность их обработки.

1. Баситова С.М., Засорина Е.Ф., Азизкулова О.Д. Рений в горючих сланцах // ДАН Тадж. ССР. 1972. № 8. — С. 41–44.

2. Букина Т.Ф. Седиментогенез и ранний литогенез верхнеюрских сланценосных отложений центральной части Волжского бассейна / под ред. З.Я. Яночкиной. — Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2013. — 128 с.

3. Вялов В.И., Михайлов В.А., Олейникова Г.А. и др. Металлоносность диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна // Литология и геология горючих ископаемых. — Екатеринбург, 2010. Вып. 4(20). — С. 193–199.

4. Гаврилов Ю.О., Щепетова Е.В., Шербинина Е.А. Седиментологические и геохимические обстановки формирования углеродистых толщ в мезозойских палеобассейнах европейской части России // Георесурсы, геоненергетика, геополитика. Электронный научный журнал. 2014. Вып. 1 (9). — С. 1–30.

5. Геологический атлас России / Отв. ред. А.А. Смыслов; Роскомнедра, Госкомвуз РФ, РАН, Геокарт. Масштаб 1 : 10 000 000. — М.; СПб.: ВСЕГЕИ, 1996 (Санкт-Петербургская картографическая фабрика ВСЕГЕИ). — 40 л.

6. Горючие сланцы Европейского Севера СССР / Л.Ф. Васильева, В.А. Дедеев, Л.А. Дурягина, Я.Э. Юдович. — Сыктывкар: Коми НЦ УрО АН СССР, 1989. — 152 с.

7. Государственный баланс запасов полезных ископаемых РФ на 01 января 2016 г. Вып. 92: Сланцы горючие. — М., 2016. — С. 141–144.

8. Зозырев Н.Ю., Илясов В.Н. Многофункциональный потенциал горючих сланцев Волжского бассейна. Инновации в антикризисную экономику // Геология нефти и газа. М., 2011. № 1. — С. 110–116.

9. Карта топливно-энергетических ресурсов России, масштаба 1 : 5 000 000 [Электронные данные] / Роснедра [и др.]. — СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2012. 1 электрон. оптич. диск (CD-ROM).

10. Поплавко Е.М., Иванов В.В., Орехов В.С., Тархов Ю.А. Особенности металлоносности горючих сланцев и некоторые предположения об их генезисе // Геохимия. 1978. № 9. — С. 1411–1418.

11. Разрез верхнеюрских сланцевых отложений Волжского бассейна (зона Dorsolanites panderi) / В.Н. Барышникова, Т.Ф. Букина, В.Н. Еремин, А.В. Иванов, Г.В. Кулева, Е.А. Троицкая, З.А. Яночкина. — Саратов: Научная книга, 2004. — 110 с. (Тр. НИИГео СГУ им. Н.Г. Чернышевского. Новая серия. Том XVII).

12. Самойлов А.Г., Илясов В.Н., Зозырев Н.Ю., Шелепов Д.А. Рений в волжских (титонских) отложениях центральной части Волжского сланцевого бассейна // Недра Поволжья и Прикаспия. 2015. № 84. — С. 53–57.

13. Трач Г.Н., Бескин С.М. Ресурсный потенциал рения территории России // Разведка и охрана недр. 2011. № 6. — С. 26–33.

14. Шпирт М.Я., Пуанова С.А. Микроэлементы каустобиолитов и сланцев: проблемы их генезиса и промышленного использования // Геохимия. 2009. № 2. — С. 216–224.

15. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. — Екатеринбург: Уральская издательская фирма «Наука», 1994. — 306 с.

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

1. Basitova S.M., Zazorina E.F., Azizkulova O.D. Rhenium in oil shale. *DAN Tadzh. SSR*. 1972. No 8, pp. 41–44. (In Russian).

2. Bukina T.F. Sedimentogenez i rannij litogenez verhneyurskikh slancenosnyh otlozhenij central'noj chasti Volzhskogo bassejna [Sedimentogenesis and early lithogenesis of Upper Jurassic sedimentary deposits in the central part of the Volga Basin]. Ed. Z.Ya. Yanochkina. Saratov: Izd-vo Sarat. un-ta. 2013. 128 p.

3. Vyalov V.I., Mihajlov V.A., Olejnikova G.A. i dr. Metallosnost diktionionovyh shales of the Baltic basin. *Lithology and geology of combustible minerals*. Ekaterinburg. 2010. Iss. 4 (20). Pp. 193–199. (In Russian).

4. Gavrilov Yu.O., Shchepetova E.V., Shcherbinina E.A. Sedimentological and geochemical conditions of formation of carbonaceous strata in the Mesozoic paleobasins of the European part of Russia. *Georesursy, geoenergetika, geopolitika*. 2014. Iss. 1 (9). Pp. 1–30. (In Russian).

5. Geologicheskij atlas Rossii, masshtab 1 : 10 000 000 [Geological Atlas of Russia, scale 1:10,000,000]. Ex. ed. A.A. Smyslov; Roskomnedra, Goskomvuz RF, RAN, Geokart. Moscow; St. Petersburg. 1996 (St.-Peterburgskaya kartograficheskaya fabrika VSEGEI). 40 sheets.

6. Goryuchie slancy Evropejskogo Severa SSSR [Combustible shales of the European North of the USSR]. Eds. L.F. Vasil'eva, V.A. Dedejev, L.A. Duryagina, Ya.Eh. Yudovich. Syktyvkar: Komi nauchnyj centr UrO AN SSSR. 1989. 152 p.

7. Gosudarstvennyj balans zapasov poleznyh iskopaemyh RF na 01 yanvarya 2016 g. Vyp. 92: Slancy goryuchie [The State Balance of Mineral Resources of the Russian Federation as of January 1, 2016. 92: Flammable shales]. Moscow. 2016. Pp. 141–144.

8. Zozyrev N.Yu., Ilyasov V.N. The multifunctional potential of the oil shales of the Volga Basin. Inovations in the anti-crisis economy. *Geologiya nefi i gaza*. Moscow. 2011. No 1, pp. 110–116. (In Russian).

9. Karta toplivno-ehnergeticheskij resursov Rossii, masshtaba 1 : 5 000 000 [Map of fuel and energy resources of Russia, scale 1:5,000,000]. Ehlektronnyj resurs. Ed. by VSEGEI. Ehlektron. dannye. St. Petersburg: Kartograficheskaya fabrika VEGEI. 2012.

10. Poplavko E.M., Ivanov V.V., Orekhov V.S., Tarhov Yu.A. Peculiarities of metallicity of combustible shales and some assumptions about their genesis. *Geohimiya*. 1978. No 9, pp. 1411–1418. (In Russian).

11. Razrez verhneyurskikh slancevyh otlozhenij Volzhskogo bassejna (zona Dorsolanites panderi) [The section of the Upper Jurassic shale deposits of the Volga Basin (Dorsolanites panderi zone)]. Eds. V.N. Baryshnikova, T.F. Bukina, V.N. Eremin, A.V. Ivanov, G.V. Kuleva, E.A. Troickaya, Z.A. Yanochkina. Saratov: Nauchnaya kniga. 2004. 110 p. (Tr. NIIGeo SGU im. N.G. Chernyshevskogo. Novaya seriya. Vol. XVII).

12. Samoilov A.G., Ilyasov V.N., Zozyrev N.Yu., Shelepov D.A. Rhenium in the Volga (Tithonian) sediments of

the central part of the Volga shale basin. *Nedra Povolzh'ya i Prikaspiya*. 2015. No 84, pp. 53–57. (In Russian).

13. Trach G.N., Beskin S.M. Resource potential of rhenium in Russia. *Razvedka i ohrana nedr*. 2011. No 6, pp. 26–33. (In Russian).

14. Shpirt M.Ya., Punanova S.A. Microelements of caustobioliths and shales: problems of their genesis and industrial use. *Geohimiya*. 2009. No 2, pp. 216–224. (In Russian).

15. Yudovich Ya.Eh., Ketris M.P. Ehlementy-primesi v chernyh slancah [Elements-impurities in black shales]. Ekaterinburg: Nauka. 1994. 306 p.

16. Yanin E.P. Goryuchie slancy i okruzhayushchaya sreda (ehkologicheskie posledstviya dobychi, pererabotki i ispol'zovaniya) [Combustible shale and the environment (the environmental consequences of mining, processing and use)]. Moscow: IMGREN. 2003. 86 p.

Самойлов Александр Геннадьевич – доктор геол.-минер. наук, гл. науч. сотрудник, АО «НВНИИГГ»¹. <alexandrgrs@yandex.ru>

Енгальчев Святослав Юрьевич – канд. геол.-минер. наук, ст. науч. сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ). Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106, Россия. <sleng2005@mail.ru>

Зозырев Николай Юрьевич – канд. геол.-минер. наук, АО «НВНИИГГ»¹. <zozyrev@mail.ru>

Шелепов Дмитрий Александрович – старший преподаватель, Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского (СГУ). Ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012, Россия. <shelepov@renet.ru>

Илясов Валерий Николаевич – директор, ООО «Перелюбская горная компания». Ул. Целинная, 34, с. Натальин Яр, Саратовская обл., 412753, Россия. <ilyasov_09@mail.ru>

Samoilov Aleksandr Gennad'evich – Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Chief Researcher, JSC “LVSRIGG”¹. <alexandrgrs@yandex.ru>

Engalychev Svyatoslav Yur'evich – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Senior Researcher, A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute (VSEGEI). 74 Sredny Prospect, St. Petersburg, 199106, Russia. <sleng2005@mail.ru>

Zozyrev Nikolaj Yur'evich – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, JSC “LVSRIGG”¹. <zozyrev@mail.ru>

Shelepov Dmitrij Aleksandrovich – Senior Lecturer, Saratov National Research University named after N.G. Chernyshevsky (SSU). 83 Astrahanskaya, Saratov, 410012, Russia. <shelepov@renet.ru>

Ilyasov Valerij Nikolaevich – Director, LLC “Perelyubsk Mining Company”. 34 Celinnaya, selo Natal'in Yar, Saratov region, 412753, Russia. <ilyasov_09@mail.ru>

¹ Нижневолжский научно-исследовательский институт геологии и геофизики (АО «НВНИИГГ»). Ул. Московская, 70, Саратов, 413503, Россия.

Nizhnevolzhsky Research Institute of Geology and Geophysics (JSC “LVSRIGG”). 70 Moskovskaya, Saratov, 413503, Russia.