

Условия образования горючих сланцев Волжского бассейна с учетом их металлоносности на рений и другие ценные элементы

В.С. Илясов^{1*}, В.Н. Староверов², В.Н. Илясов³

¹ООО «Газпромнефть-Ямал», Тюмень, Россия

²АО «НВНИИГТ», Саратов, Россия

³ООО «Перелюбская горная компания», Саратов, Россия

Волжские горючие сланцы расположены на Русской платформе и являются возможным нетрадиционным и перспективным источником рения и других ценных металлов. Концентрации рения на уровне промышленных типов руд выявлены на Перелюбском и Коцебинском месторождениях. Проведен комплекс литологических и геохимических исследований волжских горючих сланцев. На основании полученных данных можно предположить, что металлоносность этих сланцев связана с влиянием вулканизма и аноксических условий при осадконакоплении. Установлены основные критерии, по которым можно прогнозировать высокие концентрации рения в волжских горючих сланцах: содержание $C_{ор}$, молибдена, показатель DOP_R . В результате анализа данных для Перелюбского и Коцебинского месторождений выделены перспективные пласты для выявления промышленных концентраций рения.

Ключевые слова: горючие сланцы, Волжский бассейн, металлоносность, вулканизм, аноксические условия, рений

Для цитирования: Илясов В.С., Староверов В.Н., Илясов В.Н. (2024). Условия образования горючих сланцев Волжского бассейна с учетом их металлоносности на рений и другие ценные элементы. *Георесурсы*, 26(2), с. 3–16. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.3>

Введение

Рений является чрезвычайно редким рассеянным металлом, его кларк в земной коре в 4,4 раз меньше золота (Овчинников, 1990). Он обладает уникальными каталитическими и жаропрочностными свойствами, обуславливающими его применение в различных областях промышленности: машиностроении, авиации, космической промышленности, переработке углеводородов и др. Основным его сырьевым источником в Российской Федерации считаются ренийсодержащие вольфрам-молибденовые (0,03 г/т Re), молибденовые (0,02 г/т), медно-порфиновые (0,11 г/т) месторождения и некоторые другие. Однако из этих источников, запасы которых по категории $A+B+C_1$ составляют всего 9,3 т, по категории C_2 – 328,7 т, забалансовые – 130,6 т, он до сих пор не извлекается. При переработке молибденовых руд Сорского месторождения рений извлекался в молибденовый концентрат, при последующей переработке которого на ферросплавном заводе он полностью теряется с отходами производства, а другие указанные ренийсодержащие объекты не обрабатываются¹.

В России обнаружены собственные месторождения рения, в частности Брикетно-Желтухинское месторождение,

где содержание рения составляет 1,35 г/т. Кроме того, в Сахалинской области существуют вулканические выбросы, где динамические запасы рения по категории C_2 достигают 36,7 т в год на рудопроявлении вулкана Кудрявый².

Исследование проблемы рудогенеза и оценка потенциальной промышленной ценности рения и связанных с ним ценных металлов в нетрадиционных источниках сырья, таких как черные сланцы, являются актуальными на сегодняшний день задачами.

Одним из вероятных нетрадиционных источников минерального сырья на рений являются волжские горючие сланцы. На Орловском, Кашпир-Хвалыньском, Перелюбском, Коцебинском месторождениях, разрезе «Городищи» Ульяновского месторождения Волжского сланцевого бассейна отмечались высокие концентрации рения: от 0,01–0,19 г/т, а в единичных штучных пробах достигали 1 г/т (Енгальцев, 2019; Илясов и др., 2017; Самойлов и др., 2018). Поэтому на сегодняшний день горючие сланцы Волжского бассейна рассматриваются как возможный перспективный источник некоторых стратегических видов минерального сырья: рения и других остродефицитных (критических) металлов в России.

Многими исследователями отмечена взаимосвязь условий образования черных сланцев и осаднения в них

* Ответственный автор: Валерий Сергеевич Илясов
e-mail: 230989@list.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

¹ Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2019 г.

² Протокол ЦКЗ Министерства природных ресурсов России от 8 июля 2002 г.

различных металлов (Самойлов и др., 2018; Енгалычев, 2019; Илясов и др., 2022).

Согласно (Юдович, Кетрис, 1988; 2011), формирование горючих сланцев на этапе седиментогенеза и раннего диагенеза обусловлено следующими тремя факторами.

1. *Объем поступления терригенного материала (S)* из источников сноса в период формирования сланценовой толщи. На примере Волжских горючих сланцев объем поступления терригенного материала характеризуется зольностью горючих сланцев, содержанием глинистой фракции, также при увеличении объема терригенного материала количество аглютинирующих форм организмов резко возрастает на фоне содержания секреторных (Илясов, 2020).

2. *Биопродуктивность бассейна (P)*, связанная с обильным привносом биофильных элементов (P, N, Fe, C, Si и др.) и органического вещества (ОВ) континентального генезиса.

3. *Фоссилизация органического вещества (F)*, обусловленная развитием аноксических условий на границе вода – осадок в процессе седиментогенеза и раннего диагенеза и консервацией ОВ. Индикатором развития аноксических условий служат наличие пирита, заморозов молодости аммонита (Илясов, 2020), высокая степень сохранности ОВ, показатель DOP_R (степень пиритизации железа) и содержание Мо (Юдович, Кетрис, 2011). Показатель DOP_R определяется по формуле: $DOP_R = Fe_{pyr} / Fe_R$, где $Fe_R = Fe_{pyr} + Fe_{HCl}$. Для суобсидических, аноксически и эпизодически эквизинных значения DOP_R лежат в диапазоне 0,55–0,93 (Юдович, Кетрис, 2011).

Многие исследователи (Юдович, Кетрис, 2011; Hade, Soesoo, 2014; Hatch, Leventhal, 1992; Hints et al., 2014b; Voolma et al., 2013) связывают высокое содержание рения и других металлов в горючих сланцах с высокой степенью фоссилизации ОВ, т.е. с преобладанием фактора F . Это объясняется тем, что в низших степенях окисления Re сульфогидрилы (реагирует с сульфатными группами – SO_3H) и практически не способен к миграции, тогда как в окислительной среде (в виде перренат-иона) он легко растворяется и труднее сорбируется в осадке. В современных осадках океана рений накапливается только в восстановительных обстановках. Он извлекается из наддонных и иловых вод и фиксируется в форме слаборастворимых соединений, где Re находится в низших валентностях (Юдович, Кетрис, 2011).

В работе (Батулин, 2017) по данным, полученным в результате анализа 15 образцов, отобранных из углеродистых прослоев Черного, Балтийского, Каспийского морей, шельфа Калифорнии, Намибии, Перу и Чили, установлен высокий уровень корреляции рения с молибденом (0,73), никелем (0,64) и ванадием (0,58) в современных и древних углеродистых осадках.

В качестве примера сланцев с повышенными концентрациями рения приведем тремадокские черные сланцы формации Тюрисалу (Türisalu). Они представлены протяженными по латерали силикатными породами с высоким содержанием ОВ, залегающими в районах Норвегии, Дании, Южной Швеции, Эстонии и Ленинградской обл. до р. Сясь (Вялов и др., 2013). Характеризуются высоким содержанием урана (169 г/т), ванадия (1615 г/т), молибдена (413,5 г/т), рения (до 0,77 г/т) (Вялов и др., 2013)

и других металлов. Согласно данным по содержанию редокс-элементов (Mo, U, S, V) и акцессорных минералов-индикаторов (пирита и марказита), сланцы формировались в условиях мелководной обстановке при широком развитии аноксии в придонной части бассейна (Hints et al., 2014a).

В работе (Hints et al., 2014a) отмечена высокая степень корреляции между содержанием ванадия, молибдена и ОВ. Данными анализа кернового материала из двух скважин подтверждено, что процесс удаления (изъятия) металлов из морской воды в основном контролировался истощением запасов кислорода в морской воде с последующим развитием аноксических условий ниже придонной зоны и разделением вода/осадок (в иностранной литературе применяется термин sediment – water interface (SWI)), а также с биodeградацией ОВ, иными словами, развивался процесс органо-металлического комплексирования.

В качестве вероятного условия накопления металлов в черных сланцах также надо рассматривать позицию, степень развития и устойчивость хемоклина (слой водной толщи с резким изменением химического состава воды) (Hatch, Leventhal, 1992), участие в процессах седиментогенеза микробиологических остатков, биотурбацию и процессы переотложения осадков (фактор S).

Повышение содержания молибдена может быть связано с эпизодами эффективного «захвата» (улавливания/извлечения) металлов с помощью оксигидроксидов марганца и железа под влиянием аноксических условий и флуктуаций хемоклина в течение начальной фазы трансгрессии (Algeo, Tribovillard, 2009).

Кроме того, отметим, что уровень первичной продуктивности бассейна был обусловлен высоким содержанием фосфатов и эффективным «рециклингом» в условиях мелководья (Илясов, 2020). Увеличение концентрации ванадия может быть связано с периодическими колебаниями содержания питательных веществ и изменениями палеопродуктивности бассейна (фактор P) (Hints et al., 2014b).

На основании вышеизложенного (Hints et al., 2014a) выдвинуто предположение, что черные сланцы формации Тюрисалу образовались в результате интенсивного поступления терригенного вещества из источников сноса и при условиях высокой первичной биопродуктивности, которая поддерживалась рециклингом, отмечено также периодическое развитие аноксических условий. Установлено влияние всех трех факторов на развитие металлоносности горючих сланцев, решающую роль при этом играл фактор F (Voolma et al., 2013).

В работе (Hatch, Leventhal, 1992) металлоносность позднекаменноугольных пенсильванских горючих сланцев также была связана с условиями образования сланценовой толщи, а именно с развитием аноксических условий и стратификацией водной толщи (разделением водной толщи водоема на слои различной плотности и температуры). Увеличение металлоносности напрямую связано с содержанием ОВ в образцах горючих сланцев. В результате оценки показателя DOP_R установлено, что к периодам развития максимальной аноксической обстановки относятся горючие сланцы не только с наиболее высоким содержанием ОВ, но и с высокой металлоносностью. Таким образом, можно сделать вывод,

что ключевую роль в развитии металлоносности горючих сланцев играет фактор F .

Действительно, в работе (Енгальцев, 2019), посвященной волжским горючим сланцам Кашпирского месторождения, отмечалось, что с ростом содержания ОБ увеличивается содержание рения.

В изученных пробах горючих сланцев Волжского бассейна, обогащенных рением, зафиксированы повышенные содержания следующих элементов (г/т): Мо 28–260, V 77–553, Ni 25–340, Co 2–30, Zn 22–730, Ag 0,59–0,84, Se 34 (Самойлов и др., 2018).

На основе имеющихся данных о металлоносности горючих сланцев Волжского бассейна авторами работы (Самойлов и др., 2018) сделаны предварительные выводы об ассоциации рения с молибденом, ванадием, никелем, селеном и прямой связи с содержанием ОБ.

Отметим, что геологические причины (условия осадконакопления (сланцеобразования), особенности геологической истории, геохимическая специализация и металлогения региона), обусловившие металлоносность горючих сланцев, их рениевого оруденения и типа руд, остаются до сих пор малоизученными. Выявление и анализ этих причин и стали целью настоящей работы, как результат – прогнозирование возможности рениевого оруденения в пластах горючих сланцев на Перелюб-Благодатовской площади на качественном и количественном уровнях.

Объектом исследования явились позднеюрские волжские горючие сланцы на Перелюб-Благодатовской площади.

Для достижения поставленной цели настоящего исследования необходимо было изучить:

- вещественно-петрографический состав горючих сланцев с выделением их литотипов, благоприятных для повышенной металлоносности, и возможных минеральных признаков проявлений вулканизма (источника рения);
- геологические особенности (область сноса, геохимическая специализация, металлогения, вулканизм) региона;
- условия образования горючих сланцев, формирования их металлоносности;
- распределение ОБ ($C_{\text{орг}}$) и элементов-индикаторов рения (Мо, V), также Ni и др. по пластам горючих сланцев в стратиграфическом разрезе по скважинам.

Материалы и методы

При изучении сланценосной площади Перелюб-Благодатовской площади использованы фондовый материал по результатам выполненных работ поисково-оценочного этапа и детальной разведки на месторождениях Перелюб-Благодатовской площади, макроописания 125 пог. м керна и разрезов, выполненные нами в процессе полевых и камеральных работ, отобрана 21 керновая проба и 4 штуфных проб.

Для исследований применялся комплекс методов: дифрактометрический, электронно-микроскопический, а также анализ минералого-петрографического состава пород в шлифах.

1. Описание шлифов (109 обр.) производили с использованием микроскопа AxioLab A1 POL (Carl Zeiss

Microscopy GmbH, Германия), для фотографирования шлифов применялась камера Canon 650D (Canon, Япония).

2. Электронно-микроскопическое исследование 5 обр. (18 снимков) горючих сланцев из керна скв. № 559 Перелюбского месторождения и шахты Кашпир-Хвалынского месторождения выполнено в Воронежском государственном университете с помощью электронного микроскопа Jcol 6380-LV (JEOL, Япония). Использовался также микрозонд JNCA-250 (Oxford Instruments, Великобритания).

3. Пиролитическое изучение 18 обр. керна материала с Перелюбского (скв. № 559) и Коцебинского (скв. № 133) месторождений на установке Rock Eval 6 (Vinci Technologies, Франция) выполнено в лаборатории нефтяной геохимии и гидрогеологии АО «Нижеволжский научно-исследовательский институт геологии и геофизики».

4. Систематизированы результаты детальных химических анализов Перелюбского и Коцебинского месторождений: содержание основных химических элементов, микроэлементов и металлов. Выполнено всего 137 анализов (данные взяты из (Букина и др., 1985; Илясов, 2020)).

5. Обработаны результаты дифрактометрического анализа керна материала скв. № 1038 Коцебинского месторождения, скв. № 559 Перелюбского месторождения и шахты Кашпир-Хвалынского месторождения (96 обр.) (данные взяты из (Илясов, 2020)).

Кроме того, проведены геологическое изучение, геохимический и металлогенический анализ сланценосной площади, описание условий юрского осадконакопления (сланцеобразования).

Характеристика объекта исследований

Перелюб-Благодатовская площадь (рис. 1) расположена на территории Саратовской, Самарской, Оренбургской областей, а также Республики Казахстан в пределах Бузулукской впадины в средней части Волжского сланценосного бассейна.

Площадь включает в себя два крупных месторождения горючих сланцев: Перелюбское и Коцебинское. Месторождения были открыты в 30-е годы XX в., поисково-оценочные и разведочные работы были выполнены в 80-е годы ПГО «Нижеволжскгеология».

Сланценосная толща приурочена к отложениям среднего подъяруса волжского яруса поздней юры, зоны *Dorsoplanites panderi* (Рогов, 2013), и содержит в своем составе до 10 пластов горючих сланцев мощностью от 0,6 до 4,2 м. Глубина залегания сланценосной толщи варьируется от 0,6 до 150 м, мощность до 100 м.

Литологически сланценосная толща Волжского бассейна представлена переслаиванием глинисто-карбонатных пород и горючих сланцев. Доминируют терригенные разности, реже карбонатные, в единичных случаях выделяются породы с желваками фосфоритов. Преобладающую роль играет целый комплекс минералов, таких как иллит, хлорит, смектит, кварц, полевые шпаты, кальцит, пирит. Органическая составляющая представлена преимущественно веществом сапропелевой природы – коллоальгинитом, также присутствуют кокколлиты (Букина, 2013; Илясов, 2020; Илясов и др., 2022; Барышникова, 2004). В настоящей работе рассматриваются результаты, полученные при изучении

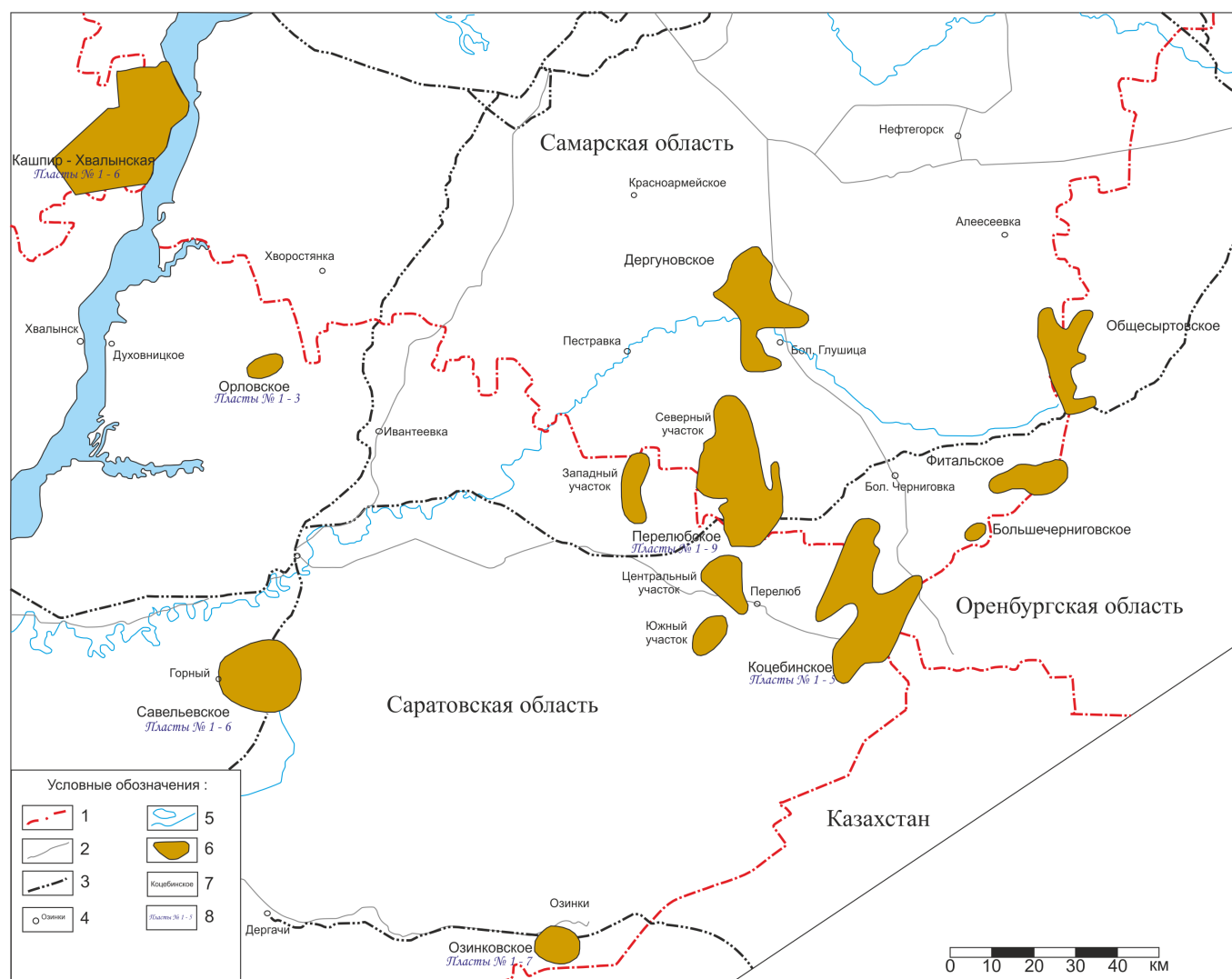


Рис. 1. Обзорная схема месторождений горючих сланцев Волжского сланценосного бассейна, по материалам (Самородов и др., 1983). Условные обозначения: 1 – административные границы; 2 – автомобильные дороги; 3 – железные дороги; 4 – населенные пункты; 5 – гидросеть; 6 – месторождения; 7 – название месторождения; 8 – количество продуктивных пластов

скв. № 1038 Коцебинского месторождения и скв. № 559 Перелюбского месторождения и шахты месторождения Кашпир-Хвалынской площади.

На рис. 2 представлена стратиграфо-корреляционная схема Перелюб-Благодатовской площади.

На Коцебинском месторождении в скв. № 1038 выделено пять пластов горючих сланцев, в единичных скважинах вскрыт шестой пласт. Пласты разделены известковой или сапропелевой глиной (Букина, 2013; Илясов и др., 2022). Общая мощность сланценосной толщи составляет 28,79 м. Пласты характеризуются как простым (монокристаллическим), так и сложным строением, «пачки» горючих сланцев разделенные сапропелевыми или известковыми глинами. Перечисленные ниже пласты горючих сланцев являются наиболее перспективными по технологическим параметрам сырья (выход жидких УВ, %; зольность, %; теплота сгорания, МДж/кг):

- пласт № 1 (выход жидких УВ – 16 %, зольность – 46%, теплота сгорания – 11,54 МДж/кг);
- пласт № 3, пачка № 2 (выход жидких – УВ 22%, зольность – 60%, теплота сгорания – 16,88 МДж/кг);
- пласт № 4 (выход жидких УВ – 13%, зольность – 65%, теплота сгорания – 8,61 МДж/кг).

На Перелюбском месторождении на скв. № 559 мощность сланценосной толщи увеличивается до 101,29 м и выделяется 9 продуктивных пластов (Букина и др., 1985).

Следующие пласты горючих сланцев являются наиболее перспективными по технологическим параметрам сырья (выход жидких УВ, %; зольность, %; теплота сгорания, МДж/кг):

- пласт № 1 (выход жидких УВ – 17,4%, зольность – 45,7%, теплота сгорания 13,68 МДж/кг);
- пласт № 4, пачка № 2 (выход жидких УВ – 18,3%, зольность – 48,3%, теплота сгорания 15,08 МДж/кг);
- пласт № 5 (выход жидких УВ – 15,0%, зольность – 52,46%, теплота сгорания 13,06 МДж/кг).

Результаты исследования

Вещественно-петрографический состав горючих сланцев с выделением их литотипов

В результате литолого-петрографических исследований на территории Перелюб-Благодатовской площади выделено три наиболее распространенных литотипа горючих сланцев (Букина, 2013; Илясов, 2020).

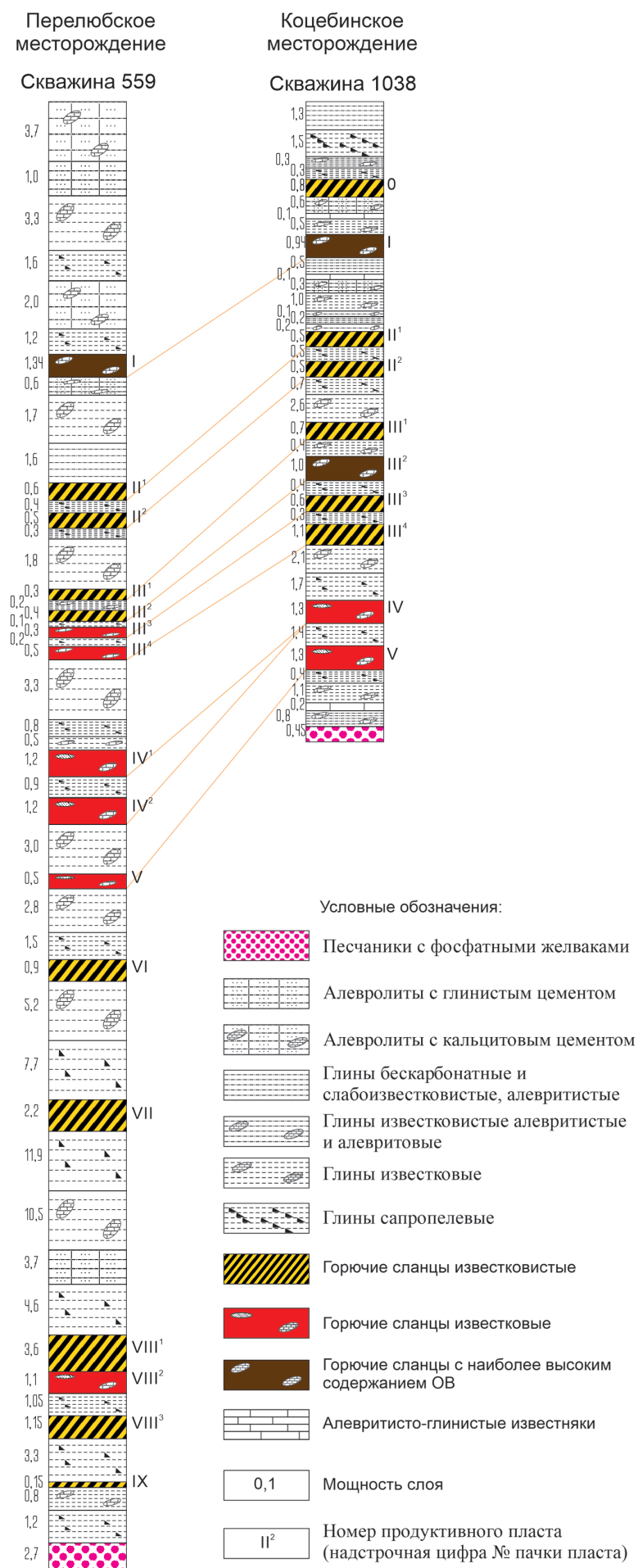


Рис. 2. Стратиграфо-корреляционная схема Перелюб-Благодатовской площади

1. Горючие сланцы известковистые серые, зеленовато-темно-серые, коричнево-серые. Структура пелитовая, текстура микролинзовидная, слоистая с горизонтальными разностями. Слоистость выражается в различии слоев по окраске, а также в изменении содержания ОВ и алевритового материала. Состоят из глинистых частиц, кокколлитов и алевритового материала (рис. 3). Глинистые частицы представлены иллитом и смектитом с кальциевыми и натриевыми катионами. Алевритовая фракция состоит из кварца, арагонита и кальцита. Отмечено также наличие осколков вулканического стекла с характерной перлитовой структурой и терригенных выщелоченных хлоритов и гидрослюд. Содержание ОВ в этих породах варьирует в широких пределах от 15% до 30%. Основная масса ОВ имеет сапропелевую природу. Органическое вещество обладает низкой степенью сохранности и предположительно глинизировано, слабо реагирует с HCL за счет высокого содержания глинистой составляющей в породе. Содержание $\text{CaCO}_3 < 25\%$. Этот литотип сланца характеризуется низкой продуктивностью, выход жидких углеводородов (УВ) до 10%.

2. Горючие сланцы известковые коричнево-серые, структура пелитовая, текстура микролинзовидная, тонко-горизонтально-слоистая (рис. 4). Характерно высокое содержание полевых шпатов и незначительное содержание кварца, глауконита, фосфоритизированных остатков, а также УРО. Во фракции менее одного микрона диагностируется свежий и несколько деградированный иллит, свежий выщелоченный хлорит, кальцевый и натриевый смектит, кальцит, арагонит, кварц, в отдельных образцах – гейландит. В данном литотипе по сравнению с известковистыми разностями горючих сланцев увеличено содержание глинисто-коллоальгинитовых агрегатов. Отмечено чередование линз чистого прозрачно-желтого коллоальгинита, смешанного с глинистым веществом и кокколлитами (20–50%), и светлых микролинз – скопление кокколлитов (до 50%) с подчиненным количеством коллоальгинита. Содержание ОВ в них меняется от 25% до 40%, редко до 45%. Природа ОВ сапропелевая. Роль гумусовой составляющей обычно мала. Отмечено сходство природы ОВ в горючих сланцах и сапропелевых глинах. Органическое вещество обладает средней и высокой степенью сохранности.

Бурно реагируют с HCL за счет высокого содержания карбонатной составляющей в органической и минеральной форме. Содержание $\text{CaCO}_3 > 25\%$. Данный литотип характеризуется средней и высокой продуктивностью: выход жидких УВ 10–20%.

3. Горючие сланцы известковые с наиболее высоким содержанием *ОВ* (рис. 5) светло-коричневые, желтовато-коричневые, серовато-коричневые.

Структура пелитовая, текстура микролинзовидная, выделяется отчетливая горизонтальная, иногда прерывистая слоистость (рис. 5А, Б). Примесь материала алевритовой размерности не превышает 5%. В основном алевритовый материал представлен кристаллическим диагенетическим кальцитом. Кроме того, алевритовая фракция всегда насыщена неразмокающими глинистыми и глинисто-коллоальгинитовыми агрегатами. Среди терригенных компонентов отмечены кварц, полевые шпаты, мусковит и хлорит, они имеют подчиненное значение. Во фракции тяжелых минералов, составляющей 0,2–2% от алевритовой фракции, преобладают аутигенные минералы: пирит и доломит, в небольшом количестве присутствуют сидерит, барит, лимонит, глауконит, фосфаты и сфалерит (видимо, поэтому на Коцебинском месторождении содержание цинка достигает 417 г/т (Самойлов, 2018)). В составе глинистых минералов, выделенных из горючих сланцев этого литотипа, установлены иллит и каолинит. Содержание *ОВ* меняется в пределах 45–80% (верхний предел отмечен в единичных образцах). Органическое вещество относится к сапропелевому типу, содержание гуминовых кислот не превышает 2% от суммы *ОВ*. Органическое вещество обладает наиболее высокой степенью сохранности (рис. 5В).

Примесь гелифицированных растительных остатков, витринита, спор, обычно не превышает 1–2% (Букина и др., 1985). Вещество сланцев бурно реагирует с HCl за счет высокого содержания карбонатной составляющей в органической форме. Содержание $\text{CaCO}_3 > 25\%$. Этот литотип обладает самой высокой продуктивностью среди трех рассматриваемых литотипов: выход *УВ* более 20%.

В результате анализа генетической природы рениевого оруднения мы хотим:

1) выяснить потенциальные источники выноса рения, из которых этот редкий рассеянный элемент мог мигрировать в конечные водоемы стока;

2) объяснить седиментационные и диагенетические условия в морском бассейне, способствующие накоплению его высоких концентраций.

Далее рассмотрим каждый из вопросов более подробно.

Геологические особенности (область сноса, геохимическая специализация, металлогения, вулканизм) региона

На первом этапе рассмотрим локальные источники сноса. Для их характеристики кратко перечислим особенности палеогеографического развития рассматриваемой территории. В предволжское время в ее пределах существовал расчлененный палеорельеф с относительно глубокой впадиной субмеридионального простирания.

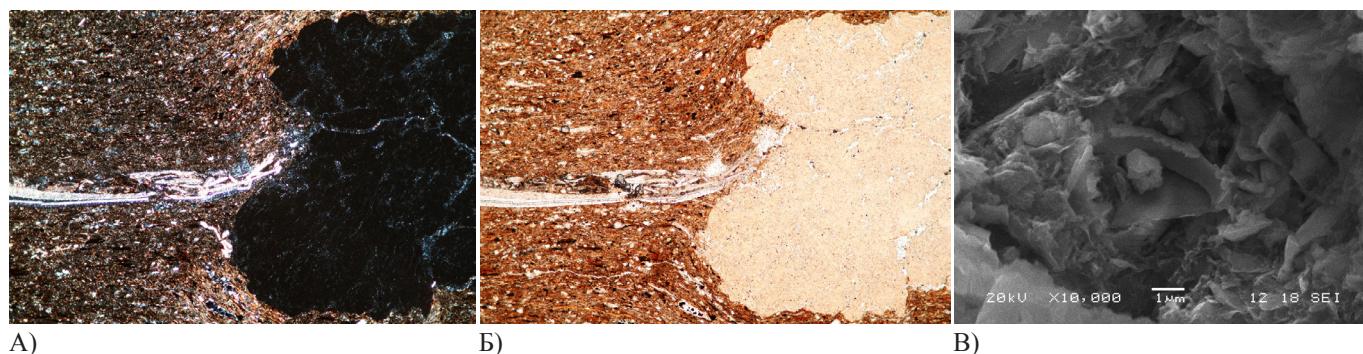


Рис. 3 Вещественно-петрографический состав известковистого горючего сланца (1-й литотип). А. Перелюбское месторождение; горючие сланцы известковистые; пласт № 2(1); шлиф ник. +ув. 100×. Б. Перелюбское месторождение; горючие сланцы известковистые; пласт № 2(1); шлиф ник. ||; ув. 100×. В. Электронно-микроскопический снимок горючего сланца известковистого, Перелюбское месторождение. Пласт № 3, пачка № 2. Кокколитофориды с низкой степенью сохранности, предположительно глинизированные. Увеличение 10000×

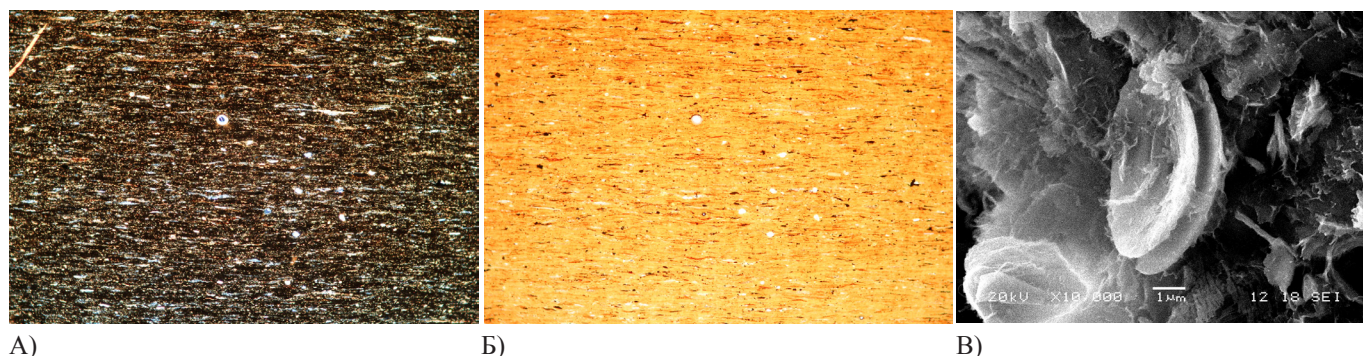


Рис. 4 Вещественно-петрографический состав известкового горючего сланца (2-й литотип). А. Перелюбское месторождение; горючие сланцы известковые; пласт № 5; шлиф ник. +; ув. 100×. Б. Перелюбское месторождение; горючие сланцы известковые; пласт № 5; шлиф ник. ||; ув. 100×. В. Электронно-микроскопический снимок горючего сланца известкового, Кашир-Хвалынского месторождение. Пласт № 2, пачка № 2. Кокколитофориды со средней и высокой степенью сохранности, предположительно глинизированные. Увеличение 10000×

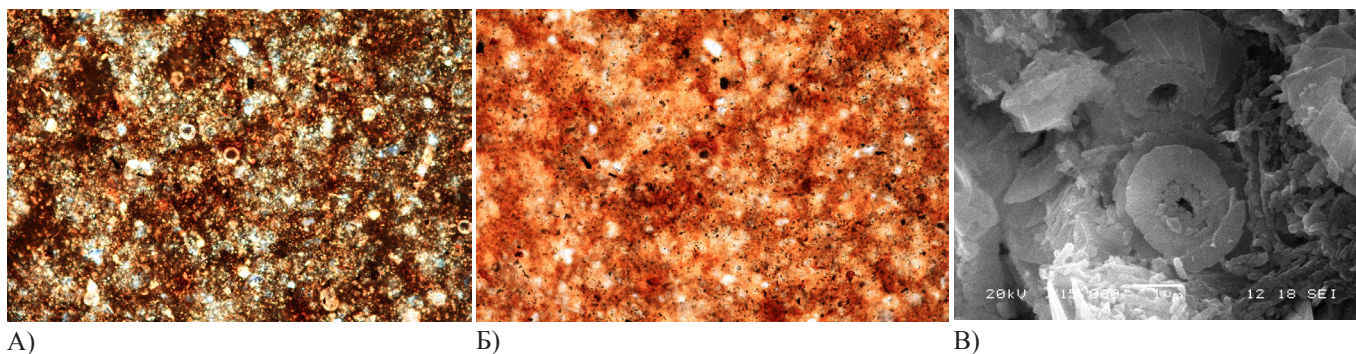


Рис. 5. Вещественно-петрографический состав горючего сланца известкового с наиболее высоким содержанием ОВ (3-й литотип). А. Коцебинское месторождение; горючие сланцы известковые с наиболее высоким содержанием ОВ; пласт № 1; шлиф ник.+; ув. 100×. Б. Коцебинское месторождение; горючие сланцы известковые с наиболее высоким содержанием ОВ; пласт № 1; шлиф ник. ||; ув. 100×. В. Электронно-микроскопический снимок горючего сланца известкового с наиболее высоким содержанием ОВ. Кашир-Хвалынский месторождение Кокколиитофориды с высокой степенью сохранности. Увеличение 15000×

В ее осевой части (где сейчас локализовано Перелюбское месторождение) находилась наиболее погруженная зона (до 60 м), которая постепенно стала заполняться сланценосными осадками, образовав 7–9 пластов сланцев. На Коцебинском месторождении сланценонакопление еще не начиналось, поэтому в отличие от Перелюбского месторождения там выделяется только верхний сланценосный горизонт.

Согласно данным (Букина и др., 1985; Гаврилов, 1994), ОВ горючих сланцев является полигенным и формировалось за счет разных источников. В центральных и северных источниках Волжской сланценосной провинции в нижнем и среднем горизонтах доминирует ОВ, поступавшее с прилегающей суши: Воронежской антеклизы, Урала (Илясов, 2020). Аналогичная ситуация характерна для сапропелевых и алевролитистых глин Перелюбского и Коцебинских месторождений. Органическое вещество представлено альгинитом и окисленным сапроколлинитом и залегает в виде органо-минеральных линзочек, ориентированных вдоль плоскостей наслоения, что подтверждает аллотигенный генезис ОВ.

Дополнительно был проанализирован водородный индекс (НИ, мг УВ/г $C_{орг}$): $НИ = S_2 \cdot 100 / ТОС$, где S_2 – содержание пиролизуемого углеводорода мг/г, ТОС – содержание органического углерода. Показатель НИ характеризует степень обогащенности материнской породы водородом и при известном типе керогена используется для оценки термической зрелости породы. Анализ НИ в нижних пластах Перелюбского месторождения (с 6-го до 9-й) показывает вариацию показателя от 632 до 1081 мг/г, что свидетельствует о присутствии наземного источника биомассы на ранних стадиях формирования сланценосной толщи. Источником поступления биомассы могла послужить древняя растительность с Воронежской антеклизы или Урала. В верхних пластах с 1-го до 5-й наблюдается увеличение НИ от 936 до 1089 мг/г, что указывает на доминирующую роль автохтонного ОВ морского происхождения в период формирования рассматриваемых пластов.

Таким образом, на территории Саратовского Заволжья начальный этап формирования сланценосной толщи происходил в относительно узком морском бассейне типа пролива. Огромная суша, примыкавшая к нему с запада и востока (вплоть до современного Предуралья), была

занята озерно-болотными ландшафтами, что, по сути, исключало локальные источники поступления рения. Следовательно, поиск источников рения, на наш взгляд, более логично связывать с пепловым материалом, поступавшим из регионов с активным вулканизмом.

К основным региональным источниками сноса могут быть отнесены палеозойские уральды, которые в поздней юре лишь частично перекрывались осадочными породами, а также вулcano-магматические образования Воронежской антеклизы, значительная часть поверхности которой на юго-востоке в титонском веке была покрыта мелководным морским бассейном (Савко и др., 2001) или же представляла древнюю сушу, сложенную осадочными породами турнейского и ранне-визейского возраста. Таким образом, маловероятно, что два упомянутых региона могли служить металлогеническими провинциями, поставлявшими рений в район современного Саратовского Заволжья.

При характеристике особенностей поступления терригенного материала из областей денудации, очень важно обосновать способы миграции жидкой и твердой фаз продуктов выветривания. Для накопления повышенных концентраций рения в горючих сланцах приемлема как водная транспортировка материала, так и его перемещение в воздушной среде. О каких-либо крупных реках, достигавших территории исследований в позднеюрское время, сведений нет. Поэтому можем только учитывать воздушную транспортировку с вулканическим пеплом из районов с вулканизмом эксплозивного типа. В частности, это может быть связано с районами Центрального и Северного Кавказа (Рустамов, 2009).

В разрезе Перелюбского месторождения выделены обломки вулканического стекла (рис. 6) и, предположительно, зерна гейландита (рис. 7), который встречается как вторичный минерал в пустотах вулканических пород (Букина, 2013), что может служить признаком поступления в бассейн вулканогенного материала в период осадконакопления. Количество обломков вулканического стекла, обнаруженных в шлифах, незначительно, скорее всего, это связано с высокой степенью диагенетических преобразований пеплового материала в смектиты с Na-и Na–Ca-катионным комплексом, что было подтверждено комплексом дифрактометрических исследований (Илясов, 2020).

Итак, региональный характер распространения, наличие минералов группы цеолитов и смектитов с Na- и Na–Ca-катионами в составе на Коцебинском месторождении, а также продукты переработки вулканического стекла и пепловых частиц позволяют выдвинуть предположение об активном участии пирокластики в формировании аутигенных минералов рассматриваемой толщи. Как следствие, пирокластическую можно рассматривать в качестве источника поступления рения. Наличие рения в фумарольных газах вулкана Кудрявый (Кременецкий, 2000) является дополнительным доказательством в подтверждение этой гипотезы.

Условия образования горючих сланцев, формирования их металлоносности

Далее рассмотрим особенности седиментационных и диагенетических условий формирования в бассейне. Отметим, что горючие сланцы образовались в период развития аноксических условий осадконакопления. Согласно исследованию многих авторов (Барышникова, 2004; Гаврилов, 1994; Букина, 2013; Galiakberov et al., 2018; Илясов, 2020), развитию аноксических условий способствовали высокое содержание ОБ и рост палеотемператур в атмосфере, трансгрессия и, как следствие, мобилизация и поступление большого объема биофильных элементов в конечный водоем стока. Причиной образования бескислородной среды служил резкий рост содержания ОБ:

водные организмы поглощали в значительном объеме кислород и тем самым создавали «токсичную» среду, что выражалось в стагнации водной толщи и ее дальнейшей стратификации. Развитие стратификации водной толщи (распределение плотности воды по вертикали) приводило к резкому сокращению растворенного кислорода в придонной зоне водоема и развитию сероводородного заражения, наличие сероводорода позволяло «консервировать» ОБ, защищая его от разложения и увеличивая степень его фоссилизации (Юдович, Кетрис, 1988).

Развитие геохимических барьеров, а именно аноксических условий, в придонной зоне водной толщи позволяло улавливать и извлекать ряд металлов из воды, в том числе молибдена и рения.

Колебания содержания молибдена в горючих сланцах свидетельствуют об изменчивости геохимической обстановки в период формирования сланценовой толщи – развития аноксии придонной части бассейна (Galiakberov et al., 2018). Рост молибдена напрямую коррелируется с увеличением содержания ОБ в связи с увеличением роли фактора F и фоссилизации большого объема ОБ (Илясов, 2020).

В работах (Hatch, Leventhal, 1992) одной из основных причин развития аноксических условий является частичная «изоляция» придонных вод, вызванная, вероятно, образованием пикноклинов, в качестве доказательств

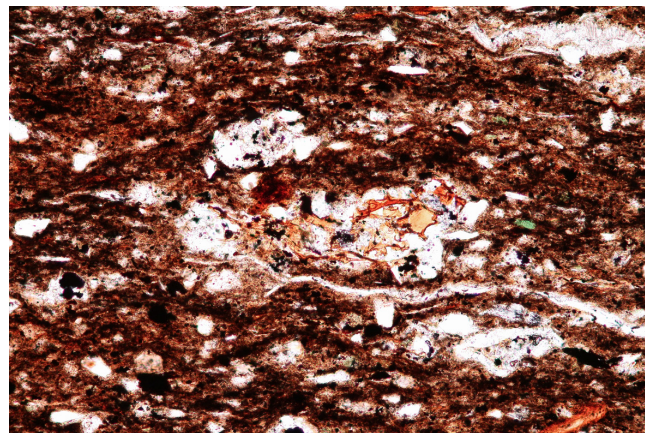
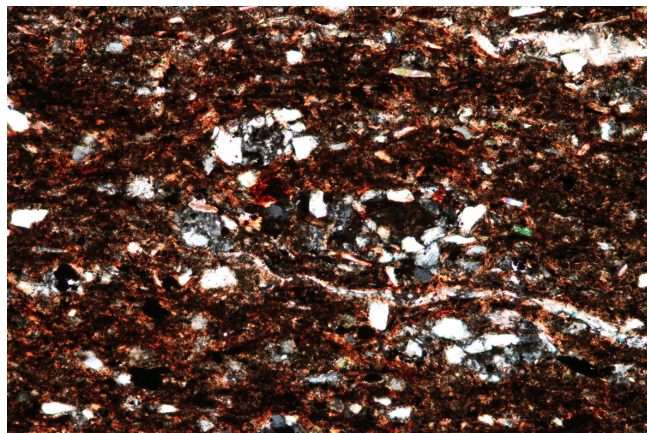


Рис. 6. Образец фрагмента вулканического стекла, выделенного в сланценовой толще Перелюбского месторождения. Ник. ||; ник. +; ув. 100× (Илясов, 2020)

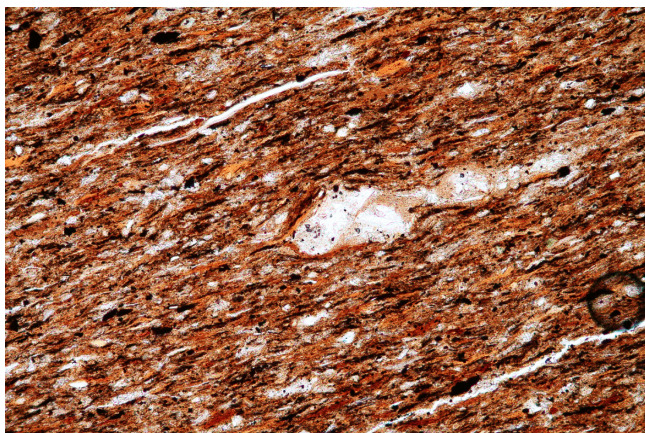
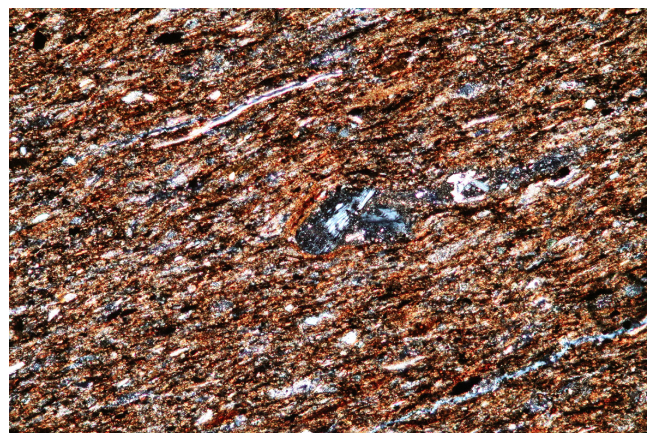


Рис. 7. Образец фрагмента гейландита, выделенного в сланценовой толще Перелюбского месторождения. Ник. ||; ник. +; ув. 100× (Илясов, 2020)

авторы приводят примеры крупных морских бассейнов геологического прошлого.

Теория связи пикноклинов с развитием аноксии не может быть однозначно применена к узкому, на первом этапе несколько десятков метров, волжскому, морскому бассейну типа пролива. Его глубина вряд ли превышала 100–120 м, что практически исключает образование крупных пикноклинов. Солевой режим также сохранялся относительно стабильным, поскольку практически по всему разрезу обнаруживаются находки типично морской бентосной фауны, в том числе и аглютинированных фораминифер (Букина, 2013). В то же время нельзя исключать аноксидные обстановки, периодически возникающие в процессе формирования пород сланценосной толщи.

В связи с этим нами предполагается, что на глубине 25–100 м могли возникать резкие скачки плотности воды. Они были обусловлены массовым поступлением биомассы из смежных аллювиально-озерных ландшафтов, что приводило к возникновению явления так называемого «жидкого грунта» (Гаврилов, 1994) с сосредоточением планктонных организмов. Это и явилось причиной образования барьера в водообмене и частичной изоляции придонных слоев.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие общие выводы и предположения:

- источником рения источником рения послужил вулканизм, развитый в период формирования сланценосной толщи;
- металлоносности горючих сланцев (на Re, Mo, V, Ni) способствовало развитие аноксических условий в период формирования сланцев.

Распределения ОВ ($C_{орг}$) и элементов-индикаторов рения Mo, V, Ni по пластам горючих сланцев Перелюбского и Коцебинского месторождений

В работах (Самойлов, 2018; Енгальцев, 2019; Илясов, 2020; Uyalov et al., 2024) для волжских горючих сланцев были установлены повышенные концентрации рения, молибдена, ванадия, никеля (рис. 8).

В результате анализа 14 образцов найдены коэффициенты корреляции и построены уравнения регрессии для трех пар элементов: Re – Mo; Re – V; Re – Ni (рис. 9–11).

Установлена хорошая корреляционная связь между Re и Mo (0,73) и Re и Ni (0,71). Корреляционная связь между Re и Ni не выявлена, коэффициент корреляции составляет –0,0076.

Полученные уравнения регрессии позволяют спрогнозировать содержания рения в пластах Коцебинского и Перелюбского месторождений при наличии данных о содержании молибдена и никеля.

Отметим также, что коэффициент корреляции между содержанием ОВ и молибдена составляет 0,5, а между показателем DOP_R и молибденом – 0,22. Поэтому рост содержания ОВ тоже может быть использован как дополнительный диагностический признак при поиске повышенных концентраций рения. Что касается показателя DOP_R , низкий коэффициент корреляции не позволяет однозначно рассматривать его как диагностический признак, однако мы считаем, что в совокупности с другими факторами данный показатель можно использовать.

В связи с этим были проанализированы распределения основных элементов-спутников рения в разрезе скв. № 559 Перелюбского и № 1038 Коцебинского месторождений. Дополнительно были также определены индикатор DOP_R и содержание ОВ. Полученные данные позволили выявить перспективные объекты на проведение дальнейших работ в связи с поиском высоких концентраций рения в пределах Перелюб-Благодатовской площади.

На основании проанализированных данных (рис. 12, 13) можно сделать следующий вывод: на Коцебинском месторождении периоды формирования первого продуктивного пласта, второй и четвертой пачек третьего пласта, а также пятого пласта отвечали наибольшему развитию аноксических условий.

С учетом отмеченной выше связи количества ОВ и содержаний Mo с Re высокие содержания $C_{орг}$ (от 18,68% до 27,5%), молибдена ($0,68 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-3}$) и максимальный показатель DOP_R среди изучаемых пластов Коцебинского месторождения (рис. 12, 13) позволяют рассматривать первый продуктивный пласт, вторую и четвертую пачки третьего продуктивного пласта и пятый пласт горючих сланцев как наиболее перспективные для проведения поисково-оценочных работ на предмет обнаружения высоких концентраций рения. Прогнозные концентрации рения в горючих сланцах варьируются от 0,069 до 0,175 г/т.

На Перелюбском месторождении (скв. № 559, рис. 14, 15) этапы наиболее интенсивного развития аноксических условий отвечали периодам формирования следующих пластов: первый пласт, вторая, третья и четвертая пачки третьего пласта, вторая пачка четвертого пласта и пятый пласт. В данных пластах отмечается максимальное содержание $C_{орг}$: от 29,33% до 30,1%, за исключением третьей пачки третьего пласта, где содержание $C_{орг}$ составляет 23,14%. Кроме того, в этих пластах отмечается высокое содержание молибдена от $0,84 \cdot 10^{-3}$ до $1,6 \cdot 10^{-3}$, что практически двукратно превышает содержание молибдена в горючих сланцах Коцебинского месторождения. Значения DOP_R для данных пластов (0,73–0,9) также отвечают развитию аноксических условий. Прогнозные концентрации рения в горючих сланцах варьируются от 0,089 до 0,188 г/т.

№ образца	Re ($\mu\text{г/г}$)	Mo ($\mu\text{г/г}$)	V ($\mu\text{г/г}$)	Ni ($\mu\text{г/г}$)	Месторождение
1	0,026	6,4	98,5	86,8	Коцебинское
2	0,02	40,1	67,1	61,3	Коцебинское
3	0,043	27,7	88,3	108	Коцебинское
4	0,041	26,1	137	116	Коцебинское
5	0,027	56,1	82,2	89,7	Коцебинское
6	0,032	65,1	115	101	Коцебинское
7	0,088	68,2	81,7	86,7	Кашпирское
8	0,079	84,9	67,4	95,5	Кашпирское
9	0,17	143	93,3	281	Кашпирское
10	0,048	7,3	103	128	Кашпирское
11	0,063	133,2	330	261	Коцебинское
12	0,022	58,5	88	75	Коцебинское
13	0,013	29	197	113	Перелюбское
14	0,027	4,5	35	26	Орловское

Рис. 8. Содержания Re, Mo, V, Ni ($\mu\text{г/г}$) в горючих сланцах Волжского бассейна (Коцебинское месторождение, Перелюбское месторождение, Кашпир-Хвалынская площадь, Орловское месторождение)

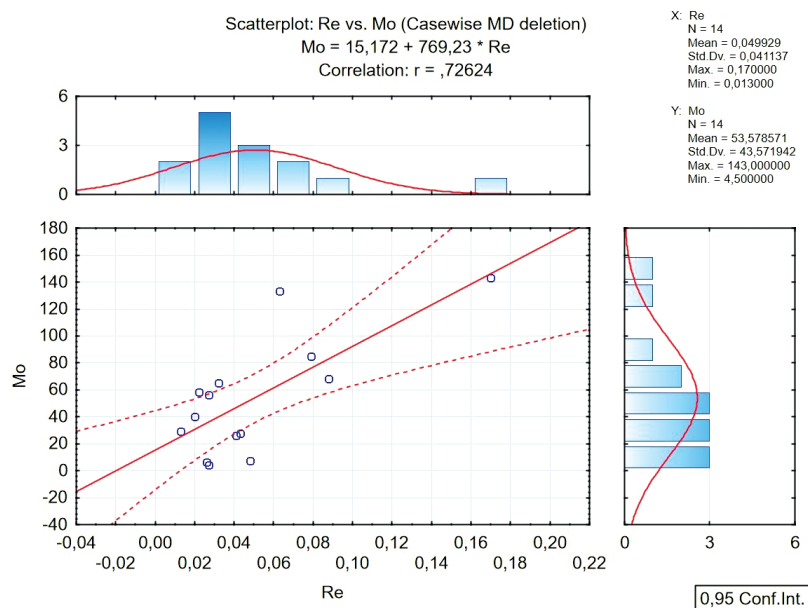


Рис. 9. Уравнение регрессии для пары Re – Mo. Уровень значимости – 0,95

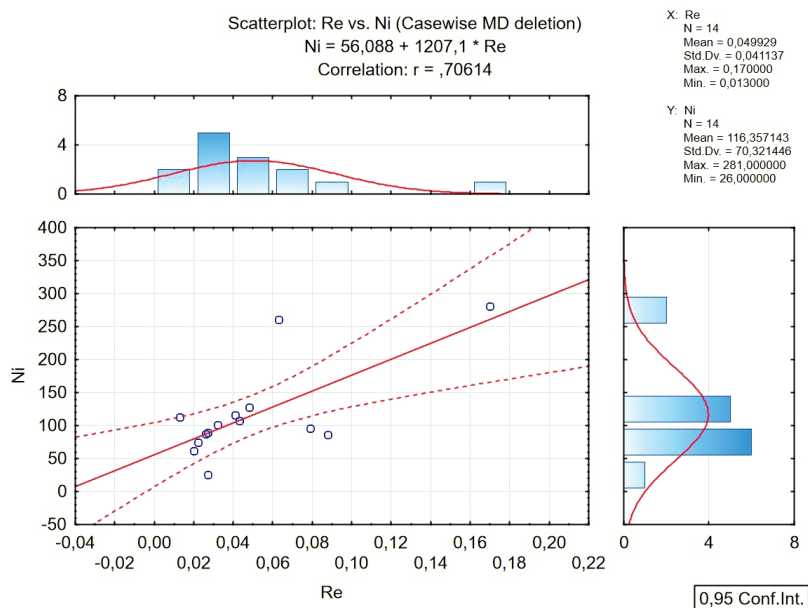


Рис. 10. Уравнение регрессии для пары Re – Ni. Уровень значимости – 0,95

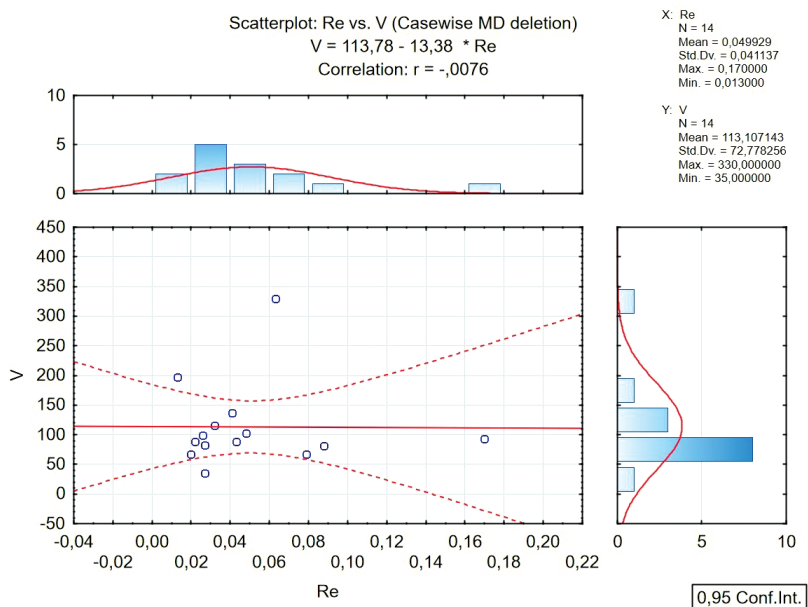


Рис. 11. Уравнение регрессии для пары Re – V. Уровень значимости – 0,95

Коцебинское месторождение									
	Fe пиритное	Fe ₂ O ₃	DOP _R	Mo (n x 10 ⁻³)*	V (n x 10 ⁻³)*	Ni (n x 10 ⁻³)*	C _{орг}	Re (г/т) **	
Пласт № 1	4,35	0,94	0,82	0,7	1	9,4	27,5	0,071	
Пласт № 2(1)	2,08	1,01	0,67	0,4	4,7	15	14,69	0,032	
Пласт № 2(2)	2,45	1,23	0,67	0,4	3,3	16,7	17,24	0,032	
Пласт № 3(1)	2,27	1,19	0,66	0,38	4,5	18,3	15,42	0,030	
Пласт № 3(2)	3,4	1,12	0,75	0,68	4	20	24,12	0,069	
Пласт № 3(3)	1,7	0,93	0,65	0,42	8	11,7	10,62	0,035	
Пласт № 3(4)	2,27	0,92	0,71	0,7	5,3	13	18,68	0,071	
Пласт № 4	2,38	1,29	0,65	0,44	7,4	13,8	12,57	0,037	
Пласт № 5	2,35	1,65	0,59	1,5	4,4	10,6	21,8	0,175	
* - содержание в не прокаленной пробе									
** - прогнозное содержание по Mo									

Рис. 12. Содержания элементов, C_{орг} (%) и показатель DOP_R скв. № 1038 Коцебинского месторождения



Рис. 13. Диаграммы содержаний микроэлементов, C_{орг} и показатель DOP_R скв. № 1038 Коцебинского месторождения

Таким образом, на основании вышеотмеченной прямой качественной связи количества ОВ, содержания Мо с содержанием Re данные пласты Перелюбского и Коцебинского месторождений могут стать наиболее перспективными объектами для проведения ГРП на предмет высоких концентраций рения, Мо и других металлов (рис. 14, 15).

Если же рассматривать литотипы, то горючие сланцы с наиболее высоким содержанием ОВ (3-й литотип) и горючие сланцы известковые (2-й литотип) являются наиболее перспективными на потенциально высокие содержания рения и других металлов.

Заклучение

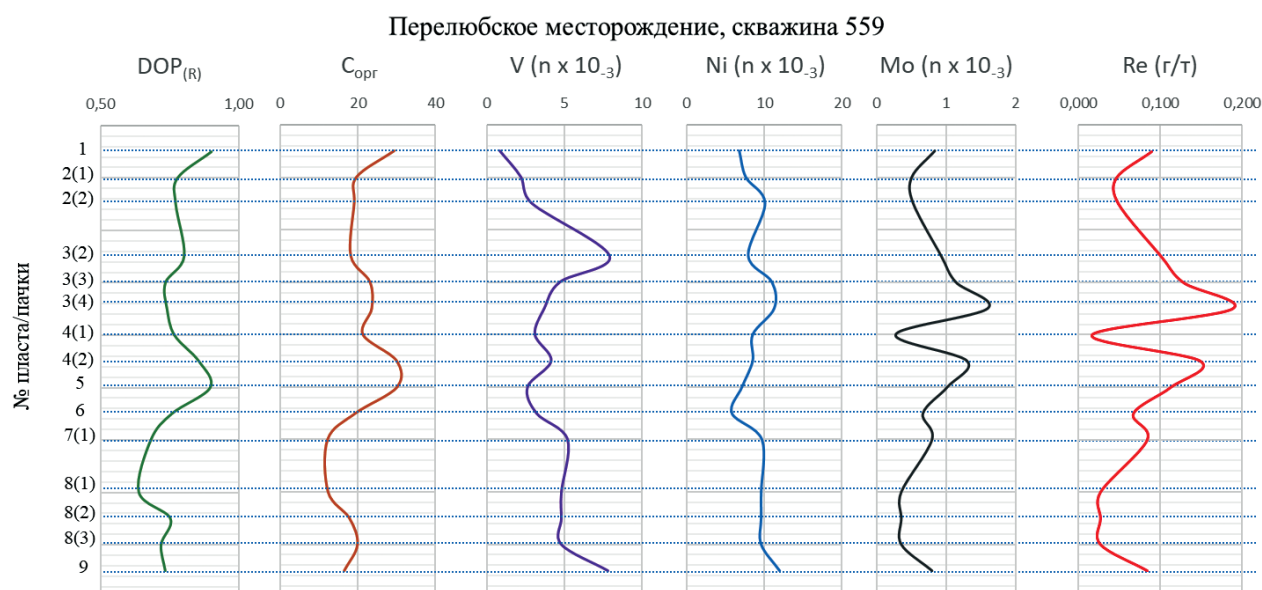
Металлоносность горючих сланцев на рений связана с условиями образования Волжской сланценосной толщи: проявление вулканизма в период осадконакопления способствовало поступлению рения в палеобассейн, развитие анокисческих условий – улавливанию и накоплению рения, а также других металлов: молибдена, ванадия и др. Наибольшая взаимосвязь отмечается между рением и молибденом, а также между рением и никелем. При наличии потенциально промышленных концентраций этих металлов можно выделить Re–Mo–Ni-тип комплексных руд в горючих сланцах Волжского бассейна,

кроме исключительно рениевых руд (т.е. горючих сланцев как руды только на рений). Высокие концентрации рения в Волжских горючих сланцах, согласно даже единичным масс-спектрометрическим анализам, в т.ч. по Кашпирскому, Орловскому месторождениям, разрезу Городищи, не подвергаются сомнению. Согласно результатам петрографических исследований, наличие обломков вулканического стекла в минеральном составе горючих сланцев, а также широкое распространение Na- и Na–Ca-сметитов, свидетельствуют о проявлении вулканизма. Re выносился в палеобассейн осадконакопления в результате вулканической деятельности вблизи изучаемого региона или, возможно, вследствие размыва древних вулканических пород в области сноса.

На качественном и количественном уровнях по рассчитанным прогнозным значениям концентраций рения выделены перспективные пласты. Для Коцебинского месторождения это первый, пятый продуктивный пласт, а также вторая и четвертая пачки третьего пласта горючих сланцев, прогнозные концентрация рения в горючих сланцах варьируются от 0,069 до 0,175 г/т. Для Перелюбского месторождения это первый пласт, вторая, третья и четвертая пачки третьего пласта, вторая пачка четвертого пласта и пятый пласт, прогнозные концентрации рения в горючих сланцах варьируются от 0,089 до 0,188 г/т.

Перелюбское месторождение								
	Fe пиритное	Fe ₂ O ₃	DOP _R	Mo (n x 10 ⁻³)*	V (n x 10 ⁻³)*	Ni (n x 10 ⁻³)*	C _{орг}	Re (г/т) **
Пласт № 1	4,65	0,52	0,90	0,84	0,84	6,76	29,33	0,089
Пласт № 2(1)	2,51	0,72	0,78	0,51	2,2	7,6	19,65	0,047
Пласт № 2(2)	3,05	0,91	0,77	0,53	2,9	10,1	19,07	0,049
Пласт № 3(1)	Нет данных	0,79	Нет данных	0,62	8	36	Нет даннь	0,061
Пласт № 3(2)	2,25	0,56	0,80	0,93	7,9	7,92	18,2	0,101
Пласт № 3(3)	2,28	0,83	0,73	1,14	4,7	11	23,14	0,128
Пласт № 3(4)	2,12	0,75	0,74	1,6	3,7	11,3	23,6	0,188
Пласт № 4 (1)	2,12	0,65	0,77	0,28	3,1	8,5	21,32	0,017
Пласт № 4 (2)	2,46	0,42	0,85	1,3	4,14	8,5	29,98	0,149
Пласт № 5	3,85	0,45	0,90	1,02	2,62	7,1	30,1	0,113
Пласт № 6	1,43	0,46	0,76	0,67	3,2	5,8	19,38	0,067
Пласт № 7(1)	1,81	0,85	0,68	0,8	5,2	9,7	12,22	0,084
Пласт № 7(2)	1,31	Нет данных	Нет данных	0,8	5,2	9,7	10,35	0,084
Пласт № 8(1)	1,56	0,89	0,64	0,36	4,8	9,6	12,36	0,027
Пласт № 8(2)	2,35	0,78	0,75	0,36	4,8	9,6	17,86	0,027
Пласт № 8(3)	2,36	0,93	0,72	0,36	4,8	9,6	19,92	0,027
Пласт № 9	2,08	0,76	0,73	0,8	7,8	12	16,51	0,084

* - содержание в не прокаленной пробе
 ** - прогнозное содержание рения по Мо

Рис. 14. Содержание основных микроэлементов, C_{орг} (%) и показатель DOP_R, скв. № 559 Перелюбского месторожденияРис. 15. Диаграммы содержаний микроэлементов, C_{орг} и показатель DOP_R, скв. № 559 Перелюбского месторождения

Финансирование/Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00427, <https://rscf.ru/project/23-27-00427/>

Коллектив авторов благодарит рецензентов за ценные комментарии и замечания, которые способствовали улучшению работы.

Литература

Барышников В.Н., Букина Т.Ф., Еремин В.Н., Иванов А.В., Кулева Г.В., Троицкая Е.А., Яночкина З.А. (2004). Разрез верхнеюрских сланцевосных отложений Волжского бассейна (зона Dorsoplanites panderi). Саратов: Науч. кн., 110 с.

Батулин Г.Н. (2017). Геохимия микроэлементов в углеродистых осадках современных морей и океанов. *Геохимия*, (5), с. 402–412. <https://doi.org/10.7868/S0016752517050041>

Букина Т.Ф. (2013). Седиментогенез и ранний литогенез верхнеюрских сланцевосных отложений центральной части Волжского бассейна. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 128 с.

Букина Т.Ф., Кулёва Г.В., Яночкина З.А., Барышникова В.И., Троицкая Е.А. (1985). Исследование сланцевосной толщи в связи с разработкой легенды крупномасштабных карт и корреляции разрезов Перелюбского и Коцебинского месторождений: Отчет. Саратов: ПГО «Нижневолжскгеология», Т. 1, 148 с.

Вялов В.И., Балахонова А.С., Ларичев А.И., Богомолов А.Х. (2013). Рений в дикиномовых сланцах прибалтийского бассейна. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (2), с. 63–68.

Гаврилов Ю.О. (1994). О возможных причинах накопления отложений, обогащенных органическим веществом, в связи с эвстатическими колебаниями уровня моря. *Экосистемные перестройки и эволюция биосферы*. Под ред. А.Ю. Розанова, М.А. Семихатова. М.: Недра, Вып. 1, с. 305–311.

Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2019 года. (2019). Вып. 28: Рассеянные элементы. М.: ФГБУ «РОСГЕОЛФОНД», с. 28–31.

Енгальцев С.Ю. (2019). Рений и селен в верхнеюрской сланцевосной толще разреза «Городищи» в центральной части Волжского сланцевого бассейна. *Литосфера*, 19(5), с. 704–716. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2019-19-5-704-716>

Илясов В.С. (2020). Условия формирования верхнеюрских горячих сланцев Волжского бассейна на примере месторождений Саратовского Поволжья: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 237 с.

Илясов В.С., Староверов В.Н., Илясов В.Н. (2022). Условия формирования и перспективы разработки верхнеюрских горючих сланцев Волжского бассейна. Саратов: НВНИИГГ, 182 с. (Труды Нижне-Волжского научно-исследовательского института геологии и геофизики).

Илясов В.С., Староверов В.Н., Воробьева Е.В., Решетников М.В. (2017). Геохимическая характеристика горючих сланцев волжской сланцевой толщи в связи с прогнозированием промышленных концентраций рения. *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Науки о Земле*, 17(3), с. 165–170.

Кременецкий А.А. (2000). Завод на вулкане. *Наука и жизнь*, (11), с. 24–25.

Овчинников Л.Н. (1990). Примерная геохимия. М.: Недра, 248 с.

Погов М.А. (2013). Аммониты и инфразональное расчленение зоны Dorsoplanites Panderi (Волжский ярус, верхняя юра) Европейской части России. *Доклады Академии наук*, 431(4), с. 435–440.

Рустамов М.И. (2009) Проблемы корней офиолитов в геодинамической модели развития мезотезиса Малого Кавказа. *Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения: Материалы Третьей междуна. конф. Екатеринбург: Ин-т геологии и геохимии УрО РАН*, Т. 2, с. 157–160.

Самойлов А.Г., Енгальцев С.Ю., Зозырев Н.Ю., Щепетов Д.А., Илясов В.Н. (2018). Ренийность верхнеюрских горючих сланцев центральной части Волжского сланцевого бассейна. *Региональная геология и металлогения*, (75), с. 67–78.

Самородов А.В., Иовлев В.П., Кабокин А.Н., Внуков А.В., Хрусталева Г.К., Гилев Д.К., Алешин В.И., Пугачев А.И. (1983). Отчет по результатам поисково-оценочных работ на горючие сланцы в пределах Перелюб-Благодатовской площади: в 3 т. Саратов: ПГО «Нижневолжскгеология».

Савко А.Д., Мануковский С.В., Мизин А.И., Бурыкин В.Н., Бартенев В.К., Бабкин В.Ф., Окозов В.А. (2001). Литология и фации донеогеновых отложений Воронежской антеклизы. *Труды Научно-исследовательского института геологии Воронежского государственного университета*. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, Вып. 3, 201 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011). Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 742 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (1988). Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 272 с.

Algeo T.J., Tribouillard N. (2009). Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. *Chemical Geology*, 268(3–4), pp. 211–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.001>

Galiakberov A., Zorina S., Maksyutova L., Dzhalukhanova R., Zaripova G., Nikashin K. (2018). Toxicity of high-carbon sediments: case study from anoxic basins of the east European and West Siberian platforms. *Advances in Devonian, Carboniferous and Permian Research: Stratigraphy, Environments, Climate and Resources: Proceedings of Kazan Golovkinsky Stratigraphic Meeting 2017*. Bologna, Italy: Filodiritto Publisher, pp. 340–343.

Hade S., Soesoo A. (2014). Estonian graptolite argillites revisited: a future resource? *Oil Shale*, 31(1), pp. 4–18. <https://doi.org/10.3176/oil.2014.1.02>

Hatch J.R., Leventhal J.S. (1992). Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology*, 99(1–3), pp. 65–82. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90031-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90031-Y)

Hints R., Soesoo A., Voolma M., Tarros S., Kallaste T., Hade S. (2014b). Centimetre-scale variability of redox-sensitive elements in Tremadocian black shales from the eastern Baltic Palaeobasin. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 63(4), pp. 233–239. <https://doi.org/10.3176/earth.2014.24>

Hints R., Soesoo A., Hade S., Voolma M., Kallaste T., Tarros S. (2014a). Tremadocian black shales from eastern Baltic Palaeobasin – revisiting geochemical and sedimentological heterogeneity. *4th Annual Meeting of IGCP 591*, Vol. 4, p. 40.

Voolma M., Soesoo A., Hade S., Hints R., Kallaste T. (2013). Geochemical heterogeneity of Estonian graptolite argillite. *Oil Shale*, 30(3), pp. 377–401. <https://doi.org/10.3176/oil.2013.3.02>

Vyalov V., Dyu T., Nastavkin A., Shishov E. (2024). Rhenium and Related Valuable Metals in the Oil Shales of the Volga Basin. *Solid Fuel Chemistry*, 58(1), pp. 46–50. <https://doi.org/10.3103/S0361521924010105>

Сведения об авторах

Валерий Сергеевич Илясов – кандидат геол.-минерал. наук, руководитель направления оперативного сопровождения бурения

ООО «Газпромнефть-Ямал»

Россия, 625048, Тюмень, ул. 50 Лет Октября, д. 8б

e-mail: 230989@list.ru

Вячеслав Николаевич Староверов – доктор геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник

АО «НВНИИГГ»

Россия, 413503, Саратов, ул. Московская, д. 70

e-mail: staroverovvn@gmail.com

Валерий Николаевич Илясов – генеральный директор

ООО «Перелюбская горная компания»

Россия, 410017, Саратов, ул. Шелковичная, д. 11/15

e-mail: ilyasov_09@mail.ru

Статья поступила в редакцию 09.09.2023;

Принята к публикации 28.03.2024; Опубликована 30.06.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

The Formation Conditions of the Volga Basin Oil Shales in Relation to Their Metallogeny on Rhenium and Other Valuable Elements

V.S. Ilyasov¹*, V.N. Staroverov², V.N. Ilyasov³

¹Gazpromneft-Yamal LLC, Tyumen, Russian Federation

²NVNIIGG JSC, Saratov, Russian Federation

³Perelyubskaya Mining Company LLC, Saratov, Russian Federation

*Corresponding author: Valeriy S. Ilyasov, e-mail: 230989@list.ru

Abstract. The Volga oil shales are located on the Russian platform and represent a potential non-traditional and promising source of rhenium and other valuable metals. Concentrations of rhenium at the level of industrial types of ores have been identified at the Perelyubskoe and Kotsebinskoe deposits. The complex of lithological and geochemical studies suggests that the metallogeny of the Volga oil shales is associated with the influence of volcanism and

anoxic conditions during the sedimentation period. The main criteria have been identified by which high concentrations of rhenium in the Volga oil shales can be predicted: the content of organic carbon, molybdenum, and the DOP_r indicator. Based on the analyzed data, promising layers have been identified for the Perelyubskoe and Kotsebinskoe deposits to detect industrial concentrations of rhenium.

Keywords: oil shales, Volgian basin, metal content, volcanism, rhenium, anoxic event

Acknowledgements

This study was supported by the Russian Science Foundation project No. 23-27-00427, <https://rscf.ru/project/23-27-00427/>

The authors thanks the reviewers for the valuable comments that contributed to the improvement of work.

Recommended citation: Ilyasov V.S., Staroverov V.N., Ilyasov V.N. (2024). The Formation Conditions of the Volga Basin Oil Shales in Relation to Their Metallogeny on Rhenium and Other Valuable Elements. *Georesursy = Georesources*, 26(2), pp. 3–16. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.3>

References

- Algeo T.J., Tribouillard N. (2009). Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. *Chemical Geology*, 268(3–4), pp. 211–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.001>
- Baryshnikova V.N., Bukina T.F., Eremin V.N., Ivanov A.V., Kuleva G.V., Troitskaya E.A., Yanochkina Z.A. (2004). Section of Upper Jurassic shale-bearing deposits of the Volga basin (Dorsoplanites panderi zone). Saratov: Nauchnaya kniga, 110 p. (In Russ.)
- Baturin G.N. (2017). Geochemistry of trace element in carbonaceous sediments from recent seas and oceans. *Geochem. Int.*, 55, pp. 418–427. <https://doi.org/10.1134/S0016702917050044>
- Bukina T.F. (2013). Sedimentogenesis and early lithogenesis of Upper Jurassic shale-bearing deposits in the central part of the Volga Basin. Saratov: Saratov University Press, 128 p. (In Russ.)
- Bukina T.F., Kuleva G.V., Yanochkina Z.A., Baryshnikova V.I., Troitskaya E.A. (1985). Study of the shale-bearing strata in connection with the development of the legend for large-scale maps and correlation of sections of the Perelyubskoe and Kotsebinskoe deposits. Report. Saratov: Nizhnevolzhskgeology, Vol. 1, 148 p. (In Russ.)
- Engalychev S.Yu. (2019). Rhenium and selenium in the upper Jurassic shale thickness of the section “Gorodischi” in the central part of the Volga shale basin. *Lithosphere (Russia)*, 19(5), pp. 704–716. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2019-19-5-704-716>
- Galiakberov A., Zorina S., Maksyutova L., Dzhalumukhanova R., Zaripova G., Nikashin K. (2018). Toxicity of high-carbon sediments: case study from anoxic basins of the east European and West Siberian platforms. *Advances in Devonian, Carboniferous and Permian Research: Stratigraphy, Environments, Climate and Resources: Proceedings of Kazan Golovkinsky Stratigraphic Meeting 2017*. Bologna, Italy: Filodiritto Publisher, pp. 340–343.
- Gavrilov Y.O. (1994). On the possible causes of accumulation of deposits enriched with organic matter, in connection with eustatic sea level fluctuations. *Problems of Biosphere Evolution*. Moscow: Nedra, pp. 305–311. (In Russ.)
- Hade S., Soesoo A. (2014). Estonian graptolite argillites revisited: a future resource? *Oil Shale*, 31(1), pp. 4–18. <https://doi.org/10.3176/oil.2014.1.02>
- Hatch J.R., Leventhal J.S. (1992). Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology*, 99(1–3), pp. 65–82. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90031-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90031-Y)
- Hints R., Soesoo A., Voolma M., Tarros S., Kallaste T., Hade S. (2014b). Centimetre-scale variability of redox-sensitive elements in Tremadocian black shales from the eastern Baltic Palaeobasin. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 63(4), pp. 233–239. <https://doi.org/10.3176/earth.2014.24>
- Hints R., Soesoo A., Hade S., Voolma M., Kallaste T., Tarros S. (2014a). Tremadocian black shales from eastern Baltic Palaeobasin – revisiting geochemical and sedimentological heterogeneity. *4th Annual Meeting of IGCP 591*, Vol. 4, p. 40.
- Ilyasov V.S. (2020). Conditions of formation of Upper Jurassic oil shales of the Volga basin on the example of the Saratov Volga region deposits. Cand. Geol. and Mineral. Sci. Diss. Moscow, 237 p. (In Russ.)
- Ilyasov V.S., Staroverov V.N., Vorobieva E.V., Reshetnikov M.V. (2017). Geochemical characteristics of Volga shale in connection with the prediction of industrial concentrations of rhenium. *Izvestiya of Saratov University. Earth Sciences*, 17(3), pp. 165–170. (In Russ.)
- Ilyasov V.S., V.N. Staroverov, V.N. Ilyasov (2022). Conditions of formation and prospects for the development of Upper Jurassic oil shales of the Volga basin. Saratov: NVNIIGG, 182 p. (Proc. NVNIIGG). (In Russ.)
- Kremenetsky A.A. (2000). Plant on a volcano. *Nauka i zhizn*, 11, pp. 24–25. (In Russ.)
- Ovchinnikov L.N. (1990). Approximate geochemistry. Moscow: Nedra, 348 p. (In Russ.)
- Rogov M.A. (2013). Ammonites and infra-zonal dismemberment of the Dorsoplanites Panderi zone (Volgian Stage, Upper Jurassic) of the European part of Russia. *Doklady Academy of Sciences*, 431(4), pp. 435–440. (In Russ.)
- Rustamov M.I. (2005). Problems of ophiolite roots in the geodynamic model of the development of the Mesotethys of the Lesser Caucasus. *The third international conference “Mafic-ultramafic complexes of folded regions and related deposits”*. Baku, pp. 157–160. (In Russ.)
- Samorodov A.V., Iovlev V.P., Kabokin A.N., Vnukov A.V., Khrustaleva G.K., Gilev D.K., Aleshin V.I., Pugachev A.I. (1983). Report on the results of search and evaluation work on oil shales within the Perelyub-Blagodatovskaya area. Saratov: Nizhnevolzhskgeology. (In Russ.)
- Samoylov A.G., Engalychev S.Yu., Zozyrev N.Yu., Shchepetov D.A., Ilyasov V.N. (2018). Rhenium-bearing Upper Jurassic oil shales of the central part of the Volga shale basin. *Regional geology and metallogeny*, 75, pp. 67–78. (In Russ.)
- Savko A.D., Manukovsky S.V., Mizin A.I. et al. (2001). Lithology and facies of Donets deposits of the Voronezh anticline. *Proceedings of the Research Institute of Geology of Voronezh State University*, Is. 3, 201 p. (In Russ.)
- State balance of mineral reserves of the Russian Federation on January 1, 2019 (2019). Issue 28. Dispersed elements. Moscow: ROSGEOFOND, pp. 28–31. (In Russ.)
- Voolma M., Soesoo A., Hade S., Hints R., Kallaste T. (2013). Geochemical heterogeneity of Estonian graptolite argillite. *Oil Shale*, 30(3), pp. 377–401. <https://doi.org/10.3176/oil.2013.3.02>
- Vyalov V., Dyu T., Nastavkin A., Shishov E. (2024). Rhenium and Related Valuable Metals in the Oil Shales of the Volga Basin. *Solid Fuel Chemistry*, 58(1), pp. 46–50. <https://doi.org/10.3103/S0361521924010105>
- Vyalov V.I., Balakhonova A.S., Larichev A.I., Bogomolov A.Kh. (2013). Rhenium in Dictyonema Shales of the Baltic Basin. *Bulletin of Moscow University. Geology*, (2), pp. 63–68. (In Russ.)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (1988). Geochemistry of black shales. Leningrad: Nauka, 272 p. (In Russ.)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2011). Geochemical indicators of lithogenesis (lithological geochemistry). Syktyvkar: Geoprint, 742 p. (In Russ.)

About the Authors

Valeriy S. Ilyasov – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Head of Drilling Operations Support, Gazpromneft-Yamal LLC 8b, 50 Let Oktyabrya St., Tyumen, 625048, Russian Federation
e-mail: 230989@list.ru

Vyacheslav N. Staroverov – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Chief Researcher, NVNIIGG JSC 70, Moskovskaya St., Saratov, 413503, Russian Federation
e-mail: staroverovvn@gmail.com

Valeriy N. Ilyasov – General Director, Perelyubskaya Mining Company LLC 11/15, Shelkovichnaya St., Saratov, 410017, Russian Federation
e-mail: ilyasov_09@mail.ru

*Manuscript received 9 September 2023;
Accepted 28 March 2024; Published 30 June 2024*