

УДК 662.742.2:550.4

РЕНИЙ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ В ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ ВОЛЖСКОГО БАСЕЙНА

© 2024 г. В. И. Вялов^{1,2,*}, Т. А. Дю^{2,**}, А. В. Наставкин^{2,***}, Е. П. Шишов^{1,****}

¹ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского»
(ФГБУ «Институт Карпинского»),
Санкт-Петербург, 199106 Россия

²ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (ЮФУ), Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: Vladimir_Vyalov@karpinskyinstitute.ru

**e-mail: Dyu.timur94@gmail.com

***e-mail: nastavkin@sfedu.ru

****e-mail: Evgeny_Shishov@karpinskyinstitute.ru

Поступила в редакцию 13.09.2023 г.

После доработки 22.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Приведены результаты исследования содержания рения и других ценных металлов в горючих сланцах Волжского бассейна. Представлены новые данные по количественным определениям Re, Co, Ni, Cu, Zn, U и других металлов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Содержания изученных металлов сопоставлены с кларками в углеродистых сланцах. В горючих сланцах выделена ассоциация металлов с рением (Mo, U, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Sb). Органическое вещество горючих сланцев выступает концентратором рения, и, видимо, Mo, U. Предпочтительным петрографическим типом горючих сланцев для концентрации в них рения является коллоальгинито-витринитово-глинистый тип. Рениеносность и металлоносность волжских сланцев сопоставлена с содержаниями рения и ряда других ценных металлов в диктионемовых сланцах Прибалтийского осадочного палеобассейна.

Ключевые слова: *горючие сланцы, рений, ценные металлы, Волжский бассейн, металлоносность*

DOI: 10.31857/S0023117724010047 EDN: OQAOBW

ВВЕДЕНИЕ

Рений — чрезвычайно редкий рассеянный металл, его кларк в земной коре, по [10], меньше золота в 4.4 раза. Рений обладает уникальными каталитическими и жаропрочностными свойствами, обуславливающими его широкое применение в различных областях промышленности (машиностроении, авиации, космической промышленности, переработке углеводородов и др.), несмотря на чрезвычайную дороговизну металла вследствие трудностей по его извлечению. Собственные месторождения этого остродефицитного металла не известны. Основными сырьевыми источниками рения в РФ считаются рений-содержащие (от 0.02 до 0.11 г/т), вольфрам-молибденовые (0.03 г/т Re), молибденовые (0.02 г/т), медно-порфиновые (0.11 г/т) месторождения, а также собственное уран-молибден-рениевое Брикетно-Желтухинское месторождение с содержанием рения 1.35 г/т. Суммарные запасы рения в России в рудах этих девяти коренных месторождений по

категории A+B+C₁ составляют всего 9.3 т, по категории C₂ — 305.9 т, забалансовые — 129.8 т [6]. На Брикетно-Желтухинском месторождении, где рений является основным полезным компонентом в рудах (со средним содержанием 1.35 г/т), его запасы по категории C₂ составляют всего 22.8 т, забалансовые — 0.8 т. Имеется также рудопоявление вулкана Кудрявый (Сахалинская область), где вулканические выбросы с динамическими запасами рения составляют по категории C₂ 36.7 т/год [6]. Однако из всех этих источников рений до сих пор не добывается. При переработке молибденовых руд Сорского месторождения рений извлекается в молибденовый концентрат, при переработке которого на ферросплавном заводе полностью теряется с отходами производства [6]. Российские потребности в металле удовлетворяются импортом рения из Казахстана и Узбекистана, поэтому состояние минерально-сырьевой базы рения в России стимулирует исследования других нетрадиционных его источников, какими являются черные сланцы (диктионемовые и

горючие). По рению в дикионемовых сланцах имеется ряд работ [1–4, 8 и др.]. По рению в горючих сланцах Волжского бассейна известны единичные публикации [7, 11 и др.]. Содержание рения в горючих сланцах центральной части Волжского сланцевого бассейна (по масс-спектрометрии 11 валовых проб в сумме для разных месторождений) следующее: для Кашпирского месторождения – 0.035–0.081 г/т, Орловского – 0.027 г/т, Перелюбского – 0.013 г/т, Коцебинского – 0.018–0.063 г/т; горючих сланцев разреза Городищи – 0.08 г/т [11]. По двум пробам горючих сланцев Коцебинского месторождения, со средней концентрацией рения 0.063 г/т зафиксированы повышенные содержания (г/т): Mo – 133, V – 330, Ni – 261, Zn – 417, Ag до 0.43 [11]. Для пробы сланцев разреза Городищи эта тенденция проявляется меньше (концентрации металлов соответственно 38.5; 141; 174; 203; 0.59 г/т). Однако в пробе горючих сланцев Кашпирского месторождения, с Re – 0.081 г/т, подобное не отмечается [11].

Эти единичные сведения количественной масс-спектрометрии по рению и сопутствующим ему ценным металлам в горючих сланцах Волжского бассейна не позволяют оценить перспективы их металлоносности, в том числе рениеносности, для чего и нужны дополнительные данные.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Использован каменный материал из керна скв. 4 Центрально-Коцебинского участка (6 штуфных проб горючих сланцев серо-коричневого, зеленовато-коричневого, зеленовато-бурого цветов с глубины от 43.3 до 53.5 м), а также из коллекции отдела геологии горючих полезных ископаемых ФГБУ “Институт Карпинского” – четыре пробы сланца Кашпирского месторождения, отобранных из обнажений. Пробы анализировались методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в Центральной лаборатории (ЦЛ) ФГБУ “Институт Карпинского” (аналитики В.А. Шишлов, В.Л. Кудряшов), на масс-спектрометрах *Agilent 7700x* и *ELAN DRC-e* с использованием специальных методик кислотного разложения (для Re, Li, Sc, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Se, Ag, Sb, Pb, Bi, As) и сплавления (Ti, V, Cr, Ga, Rb, Sr, Mo, Ba, Zr, Nb, Th, U, Y, PЗЭ), описанных в [9]. В ЦЛ ФГБУ “Институт Карпинского” получены данные по гравиметрии (определению зольности) проб сланцев. В углехимической лаборатории ФГБУ “Институт Карпинского”

были изготовлены препараты для петрографического изучения (шлифы, аншлиф-штуфы), которое производилось на микроскопе *Leica DMLP*.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В табл. 1 приведены результаты анализа проб горючих сланцев Волжского бассейна методом масс-спектрометрии и результаты определения зольности сланцев гравиметрическим методом.

Анализ данных табл. 1 показывает, что с повышением концентрации рения отмечается значительное увеличение содержаний Mo, Co, Ni, Cu, Zn, U, в меньшей мере – Se, Ag, Sb. Содержания таких элементов, как Ti, Nb, Sr, Rb, возможно, Sc, Ga, Zr, наоборот, несколько снижаются с повышением рениеносности горючих сланцев. Re, Mo, Co, Ni, Cu, Zn, U, в меньшей мере – Se, Ag, Sb можно объединить в ассоциацию и назвать “рениевой ассоциацией”, а Ti, Nb, Sr, Rb, возможно, Sc, Ga, Zr – объединить в другую ассоциацию, с противоположной по отношению к рению и к рениевой ассоциации элементов тенденцией.

Горючие сланцы Кашпирского месторождения в целом более металлоносны и рениеносны, чем Коцебинского месторождения горючих сланцев (Центрально-Коцебинского участка).

Содержания рения и других металлов в изученных горючих сланцах Волжского бассейна сопоставлены с субкларками для черных сланцев по [12]. Концентрации молибдена, никеля, цинка, стронция, иногда кобальта и лития превышают кларки (Mo – в 2–4 раза), остальные элементы близки к ним, или иногда значительно ниже кларковых содержаний.

Полученные результаты показывают, что горючие сланцы Коцебинского месторождения (Центрально-Коцебинского участка) имеют содержания рения на уровне рений-содержащих коренных руд вышеуказанных рудных объектов, но в сравнении со сланцами Кашпирского месторождения рения меньше в среднем в 3 раза.

На Кашпирском месторождении наиболее рениеносными (и металлоносными) оказались горючие сланцы, обладающие повышенным содержанием органического вещества и наименьшей зольностью (33.8 %) (рис. 1).

Органическое вещество в основном представлено коллоальгинитом и бесструктурным витри-

Таблица 1. Содержание рения и других металлов в изученных горючих сланцах Волжского бассейна, г/г, в веществе сланцев (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой)

Объект	Шифр пробы (в скобках – зольность, %)	Re	Li	Sc	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	Se	Ag	Sb	Pb	Bi	As
Центрально-Копейнский участок	7 (н/о)	0.026	39.7	11	9.2	86.8	54.3	188	2.8	5	0.12	0.6	14.1	0.2	6.1
	13 (65.2)	0.02	15.9	5.9	4.6	61.3	32	65.4	2.1	3.6	0.07	0.4	8.7	0.1	5.1
	15 (62.0)	0.043	26.6	9.6	8.73	108	69.6	112	2.6	5.9	0.18	0.9	19.9	0.3	10.1
	18 (60.2)	0.041	26	8	7.95	116	54.3	113	2.6	6.1	0.16	0.9	13.6	0.2	10
	19 (51.1)	0.027	11.1	4.4	5.2	89.7	34.3	103	2.1	4.7	0.07	0.7	7.8	<0.1	8.6
	22 (39.7)	0.032	16.5	5.2	6	101	50.4	110	2.3	6.1	0.1	1	12.5	0.1	10.3
Кашпирское месторождение	Среднее	0.032	22.6	7.3	6.95	93.8	49.2	115	2.4	5.2	0.12	0.7	12.8	0.2	8.3
	127-К-I (55.5)	0.088	15.4	4.5	7.55	86.7	62	88.1	2.3	3.8	0.11	0.5	12.3	0.2	6.2
	140-К-II (43.8)	0.079	19.4	5.5	8.59	95.5	81.8	166	2.2	4.8	0.14	0.6	10.6	0.2	6.3
	117-К-III (33.8)	0.17	14.7	5.9	45.6	281	88.6	140	3.1	7.9	0.21	1.2	13	0.2	12.7
	161-К-IV (80.8)	0.048	53	10.8	14.3	128	97.2	262	2.4	6.1	0.14	0.9	8.9	0.2	9.4
Субкладки черных сланцев, по [12] (терригенные и вулканогенно-осадочные)	Среднее	0.096	25.6	6.7	19	147.8	82.4	164	2.5	5.6	0.15	0.8	11.2	0.2	8.6
	Нижние пределы обнаружения	0.005	1	0.2	0.5	1	1	1	0.1	0.1	0.01	0.1	1	0.1	0.5
		0.2 ± 0.1	44 ± 2	14 ± 1	17 ± 2	84 ± 6	100 ± 8	140 ± 20	2.8 ± 0.2 (1.2 ± 0.2)*	6 ± 1.7	1.9 ± 0.3	3.6 ± 0.4	29 ± 2 (17 ± 2)**	1.1 ± 0.8	27 ± 3

Таблица 1. Продолжение

Объект	Шифр пробы, (в скобках – зольность, %)	Ti, %	V	Cr	Ga	Rb	Sr	Mo	Ba	Zr	Nb	Th	U	Y	Σ P3Э
Центральное-Коцебинский уасть	7	0.6	98.5	82.3	10.6	79.1	370	6.4	187	87.8	8.4	8.5	4.7	22.8	122
	13 (65.2)	0.3	67.1	41.9	5	32.5	296	40.1	86.9	42.4	3.7	3.4	3.4	15.7	67
	15 (62.0)	0.5	88.3	61.9	7.5	55.1	276	27.7	156	66.3	5.9	5.7	5	22.3	109
	18 (60.2)	0.4	137	69.4	7.5	51.8	352	26.1	127	63.1	5.8	5.4	5.2	18.7	84
	19 (51.1)	0.2	82.2	37.2	3.8	25	288	56.1	70.4	37	2.8	2.4	4.8	15.8	58
	22 (39.7)	0.3	115	52.9	5.7	36.5	253	65.1	95.7	49.6	4.1	3.8	5.2	17.3	71
Коцебинское месторождение	Среднее	0.4	98	57.6	6.7	46.7	306	36.9	121	57.7	5.1	4.9	4.7	18.8	85
	127-К-I (55.5)	0.3	81.7	44.4	5.6	36.4	292	68.2	161	61.8	4.01	4.3	3.9	14.6	71
	140-К-II (43.8)	0.3	67.4	48.3	5.5	30.4	170	84.9	107	54.6	3.29	4.2	7.8	19.7	81
	117-К-III (33.8)	0.3	93.3	49.8	4.7	29.5	183	143	158	48.2	3.53	3.5	10.9	23.7	97
	161-К-IV (80.8)	0.5	103	109	8.7	49.4	260	7.3	113	91.6	6.75	7.1	18.5	27.9	143
Нижние пределы обнаружения	Среднее	0.4	86.4	62.9	6.1	36.4	226	75.8	112	64.1	4.4	4.8	10.3	21.5	98
	0.001	2.5	1.0	0.1	0.1	2	1	0.6	3	0.5	0.5	0.1	0.1	0.1	0.005-0.01
Субкларки углеродистых сланцев, по [12] (терригенные и вулканогенно-осадочные)		0.4±0.01	200 ± 10	100 ± 7	20 ± 1	93 ± 9	200 ± 10	18 ± 3	560 ± 60	150±10	12 ± 1	7.4 ± 0.6	14 ± 3	29 ± 1	–

*В карбонатных;
**В кремнистых.

Таблица 2. Среднее содержание рения и других металлов в черных сланцах, г/т

Бассейн	Ценные металлы в черных сланцах													
	Re	Mo	U	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sb	Ge	V	Ba	Ti, %	Sc
Волжский	0.057 (0.3)	52.5 (2.9)	7.0 (0.5)	11.7 (0.7)	115 (1.4)	101 (1.0)	135 (1.0)	0.13 (0.1)	0.77 (0.2)	2.4 (0.9)	93±4 (0.5)	126 (0.2)	0.4 (1)	7.1 (0.5)
Прибалтийский, по [2]	0.14 (0.7)	183 (10)	227 (16)	14.2 (0.8)	133 (1.6)	115 (1.2)	763 (5.5)	0.17 (0.1)	7.4 (2.1)	1.5 (0.5)	808 (4.0)	320 (0.6)	0.3 (0.75)	8.1 (0.6)

Примечание. В скобках – кларк концентрации по отношению к значениям субкларков по [12].

нитом, от темно-красного до красно-оранжевого цвета, микроспоры единичны. Характерна полосчатая текстура, чередование органического вещества с минеральной массой (глина). Рудная минерализация представлена хаотично рассеянным пиритом. Петрографический тип сланца можно назвать коллоальгинито-витринито-во-глинистым.

В образце 161-К-IV с меньшим содержанием рения (в 3 раза) основная органическая масса сложена темно-коричневым витринитом с многочисленными включениями детрита (рис. 2). Зольность сланца составляет 80.8 %. Неорганическая часть неоднородна, сложена преимущественно глинистыми минералами и карбонатами, их значительно больше, чем в обр. 117-К-III. Петрографический тип горючего сланца, по [5], глинисто-известковый коллоальгинитовый.

Поскольку петрографическое исследование показало наибольшее количество органического вещества в образце 117-К-III с наибольшим содержанием рения (0.17 г/т), это позволяет рассматривать ОВ концентратом рения, и, возможно, ряда других металлов, образующих “рениевую ассоциацию” (Mo, U, Co, Ni, Cu, Zn, возможно, Se, Ag, Sb).

Элементы-антагонисты по отношению к рению (Ti, Nb, Sr, Rb, возможно, Sc, Ga, Zr), снижающие свои содержания при увеличении концентраций рения в горючих сланцах, видимо, больше тяготеют к их минеральной, терригенной части.

В сравнении с диктионемовыми сланцами Прибалтийского палеобассейна [2] изученные волжские сланцы в целом значительно менее рениеносны и металлоносны (на молибден, уран, ванадий, цинк, а также барий, рубидий, цирконий (табл. 2)). Исключением является стронций, его почти в 4 раза больше в волжских сланцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представляется, что наиболее перспективными на рений (и сопутствующие ему металлы) являются сланцы Кашпирского месторождения и сланцы Ульяновского месторождения в соответствии с единичными данными по рению (0.08 г/т) по разрезу Городищи [11]. Вероятно, в западной части Волжского бассейна горючих сланцев больше рения и сопутствующих ему эле-

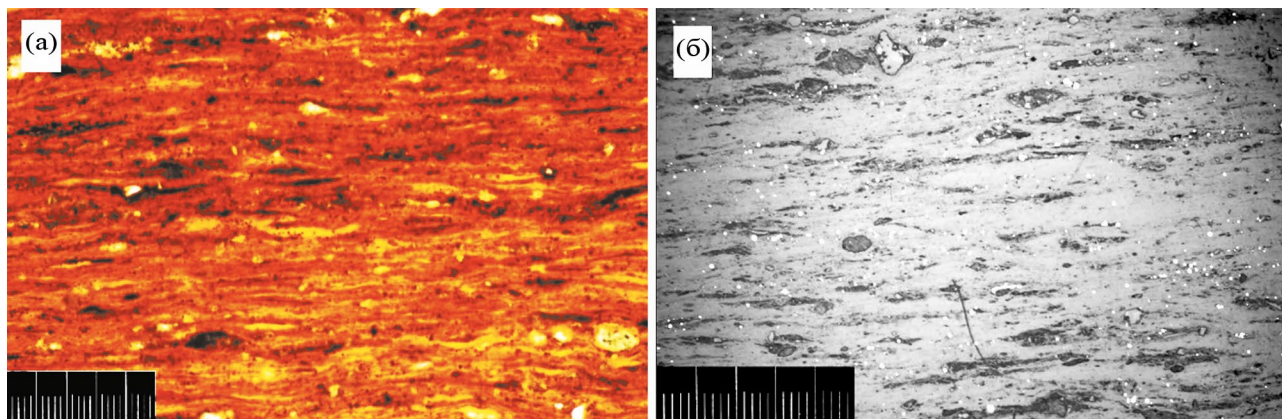


Рис. 1. Петрографический состав горючего сланца Кашпирского месторождения с повышенным содержанием органического вещества. Обр. 117-К-III. а – в проходящем свете (шлиф), б – в отраженном (аншлиф). Разные участки. Цена деления линейки 0.01 мм.

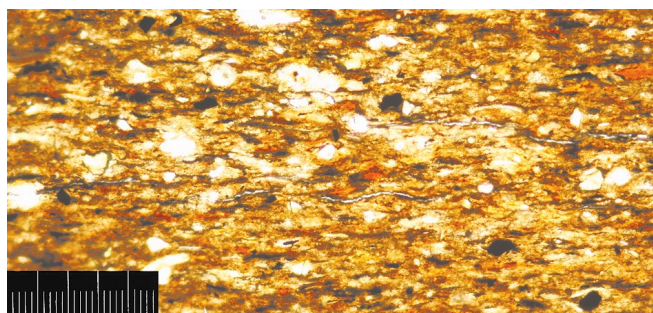


Рис. 2. Петрографический состав высоковольтного горючего сланца Кашпирского месторождения. Обр. 161-К-IV. Фото в проходящем свете в шлифе. Цена деления линейки 0.01 мм.

ментов. Предполагается [1, 2], что источником рения послужил древний вулканизм вблизи региона осадконакопления, или рений выносился из вулканических пород области сноса при их выветривании. Указанные месторождения находятся ближе к области сноса вулканических пород Воронежского щита.

Органическое вещество горючих сланцев выступает концентратором рения и, возможно, Мо, U из “рениевой ассоциации”. Предпочтительным петрографическим типом сланцев для концентрации в них рения является коллоальгинито-витринитово-глинистый тип.

В сравнении с диктионемовыми сланцами Прибалтийского палеобассейна [2] волжские сланцы в целом значительно менее рениеносны и металлоносны. Однако они, в сравнении с известными типами промышленных руд [6], все же могут рассматриваться в качестве потенциально рениеносных.

Для окончательного заключения о перспективности волжских сланцев на рений необходимо дальнейшее расширенное аналитическое исследование горючих сланцев, предпочтительно в западной части Волжского бассейна.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны В.Н. Илясову (ООО “Перелюбская горная компания”) за предоставление каменного материала по Центрально-Котельничскому участку и консультации, зав. углепетрографической лабораторией ФГБУ “Институт Карпинского” Г.М. Волковой (консультации).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вялов В.И., Балахонова А.С., Ларичев А.И., Богомолов А.Х. // Вестн. Моск. Ун-та. Геология. 2013. Серия 4. № 2. С. 63.
2. Вялов В.И., Ларичев А.И., Балахонова А.С. // Региональная геология и металлогения. 2013. № 55. С. 87.
3. Вялов В.И., Балахонова А.С., Гамов М.И., Попов Ю.В., Наставкин А.В. // Руды и металлы. 2013. № 6. С. 14.
4. Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2010. № 5. С. 19.
5. Гинзбург А.И. Атлас петрографических типов горючих сланцев. Л.: Недра, 1991. 116 с.
6. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. На 01.01.2019 г. Вып. 28. Рассеянные элементы. Глава 7. Рений. М.: ФГБУ Российский

- федеральный геологический фонд, 2019. С. 28–31.
7. Илясов В.С., Староверов В.Н., Воробьева Е.В., Решетников М.В. // Известия Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Науки о Земле. 2017. Т. 17. Вып. 3. С. 165.
 8. Наумов Б.Е. // Тр. ИЭиУ. 2006. Вып. 4. Таллин: СИЭУ. С. 125.
 9. Олейникова Г.А., Кудряшов В.Л., Вялов В.И., Фадин Я.Ю. // ХТТ. 2015. С. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 2, p. 109.
 10. Овчинников Л.Н. Примерная геохимия. М.: Недра, 1990. 348 с.
 11. Самойлов А.Г., Енгальцев С.Ю., Зозырев Н.Ю., Щенетов Д.А., Илясов В.Н. // Региональная геология и металлогения. 2018. № 75. С. 67.
 12. Ketris, M.P., Yudovich, Y.E. International Journal of Coal Geology/ 2009. V. 78 No 2. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002>

Rhenium and Related Valuable Metals in the Oil Shales of the Volga Basin

V. I. Vyalov^{1, 2, *}, T. A. Dyu^{2, **}, A. V. Nastavkin^{2, ***}, E. P. Shishov^{1, ****}

¹*Federal State Budgetary Enterprise "A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute" (FGBU Karpinsky Institute), Saint-Petersburg, 199106 Russia*

²*Southern Federal University (SFedU), Rostov-on-Don, 344006 Russia*

*e-mail: Vladimir_Vyalov@karpinskyinstitute.ru

**e-mail: Dyu.timur94@gmail.com

***e-mail: nastavkin@sfedu.ru

****e-mail: Evgeny_Shishov@karpinskyinstitute.ru

The results of study of the content of rhenium and other valuable metals in the oil shales of the Volga basin are presented. The new data on precise determination of Re, Co, Ni, Cu, Zn, U and other metals by inductively coupled plasma mass spectrometry have been published. The content of the studied metals were compared with clarks in carbonaceous shales. The association of metals with rhenium (Mo, U, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Sb) has been isolated in oil shales. The organic matter of oil shales acts as a rhenium concentrator, and apparently Mo, U. The preferred petrographic type of oil shales for the concentration of rhenium in them is the colloalginite-vitrinite-clay type. The rhenium-bearing and metalliferous content of the Volga shales is compared with the contents of rhenium and a number of other valuable metals in dictyonema shales of the Baltic sedimentary basin.

Keywords: oil shales, rhenium, valuable metals, Volga basin, containing a metallic elements