

УДК 553.3/9. (470.23)

**В.И. Вялов<sup>1</sup>, А.С. Балахонова<sup>2</sup>, А.И. Ларичев<sup>3</sup>, А.Х. Богомолов<sup>4</sup>****РЕНИЙ В ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦАХ ПРИБАЛТИЙСКОГО БАСЕЙНА**

Приведены результаты исследований ренийности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна в пределах Ленинградской области. Акценты исследований сделаны на вещественно-петрографическом составе черных сланцев с целью определения нахождения рения, на условиях формирования диктионемовых сланцев и влиянии вулканизма на образование рениевого оруденения. Исследована связь рения с другими металлами, особенно с ураном.

*Ключевые слова:* рений, диктионемовые сланцы, Прибалтийский бассейн, петрографический состав, минерально-сырьевая база, условия формирования, генезис рения.

Results of researches of rhenium in Dictyonema shale of Baltic Basin within Leningrad region are presented. Accents of researches have been made on petrographic structure of black slates for the purpose of finding definition of rhenium, on formation conditions of Dictyonema slates and influence of volcanism on formation of rhenium ore. Communication of rhenium with other metals, in particular with uranium is investigated also.

*Key words:* rhenium, dictyonema shale, Baltic basin, petrographic composition, a mineral-raw-base, formation conditions, genesis of rhenium.

**Введение.** Содержание рения в земной коре составляет 0,0007 г/т, в 6 раз меньше, чем содержание золота. Рений не образует самостоятельных скоплений, а находится в виде примеси в месторождениях различных металлов и в углеродистых породах, поэтому его производство сопряжено с большими финансовыми затратами и технологическими сложностями. Однако промышленные потребности в рении увеличиваются, предложения на мировом рынке не удовлетворяют спрос. Рений в настоящее время представляет большой промышленный и экономический интерес, так как относится к чрезвычайно дорогим металлам. Российская Федерация — одна из ведущих стран мира в авиационной, космической, атомной и нефтеперерабатывающей промышленности — испытывает острейший дефицит в производстве рения, так как без него невозможно создание новейших авиационных двигателей, новых технологий переработки нефти и т.п. В настоящее время минерально-сырьевая база (МСБ) рения в России по существу отсутствует, хотя он является металлом стратегического назначения. Разрабатывается только Сорское месторождение (на молибден), при обогащении руд рений переходит в молибденовый концентрат (до 86,97%), но при переработке концентрата на Челябинском ферросплавном заводе рений полностью теряется из-за отсутствия необходимой технологии извлечения. Для удовлетворения современного спроса Россия импортирует рений

(4–5 т/год) в основном из Казахстана. Мировое производство рения составляет около 45 т/год.

Для России в плане создания МСБ рения возможным путем является поиск нетрадиционных источников рения, к которым относятся черные сланцы. Так, среднее содержание рения в диктионемовых сланцах Эстонии составляет 0,11 г/т [Наумов, 2006].

**Материалы и методы исследований.** Диктионемовые сланцы (ДС) Прибалтийского бассейна представлены темно-коричневыми, во влажном состоянии почти черными аргиллитами, обычно тонкослоистыми. Название сланцы получили из-за наличия в них многочисленных остатков Dictyonema. В сланцах содержится 10–20% керогена.

Бассейн распространения диктионемовых сланцев протягивается из районов Норвегии, Дании, Южной Швеции и Эстонии в Ленинградскую область до р. Сясь. Сланцы входят в состав отложений нижнего отдела ордовика (пакерортский горизонт тремадосского яруса), мощность от нескольких метров до 20 м. Диктионемовые сланцы залегают на оболовых песках. Мощность пласта диктионемовых сланцев колеблется от 5,0 м в западной части территории Ленинградской области до 0,5 м на ее востоке.

Диктионемовые сланцы — потенциальное энергетическое низкосортное топливо, а также сырье для получения урана, редких и рассеянных элементов. Прогнозные ресурсы диктионемовых сланцев при средней мощности пласта 2 м (до глубины

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, профессор, докт. геол.-минер. н.; *e-mail:* vladimir\_vyalov@vsegei.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, инженер; *e-mail:* alina\_balakhonova@vsegei.ru

<sup>3</sup> ФГУП «ВСЕГЕИ», зам. генерального директора, профессор, докт. геол.-минер. н.; *e-mail:* andrey\_larichev@vsegei.ru

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, доцент, канд. геол.-минер. н.; *e-mail:* nvproncl@geol.msu.ru



Рис. 1. Фото дикионемовых сланцев. Минералы и органическое вещество — черное, редкие белые зерна — сульфиды

100 м) составляют 5,7 млрд т (только Ижорский участок).

Нами в результате изучения 30 штучных и бороздовых проб методом масс-спектрометрии в ЦЛ ФГУП ВСЕГЕИ получены новые данные о концентрации рения и сопутствующих ему металлов в дикионемовых сланцах [Вялов и др., 2010]. Впервые установлена количественная промышленная концентрация Re (до 3,6 г/т) при среднем содержании 0,25 г/т. В сланцах присутствуют другие редкие и рассеянные элементы: Rb, Cs, Sc, иногда Te, Ag и Au; V, Ti, Cu, Mo до

промышленных концентраций. Содержание урана на уровне забалансового или между забалансовым и промышленным.

Концентрация рения на уровне промышленной в рудах (в качестве сопутствующего компонента) составляет 0,045 г/т [Гордиенко, 2008]. Вещественно-петрографический состав и структура дикионемовых сланцев представлены на рис. 1–4.

Фиксируется эпизодическое присутствие монацита, а также циркона и апатита (рис. 4, а, б).

К основным минералам дикионемовых сланцев относятся кварц, калиевый полевой шпат (санидин, микроклин). Минералы-примеси представлены иллитом, гетитом, церусситом, гипсом, макинавитом, ярозитом. Рентгенофазовое исследование остатка после обработки дикионемовых сланцев бензолом показало, что он состоит из кварца ( $60 \pm 4\%$ ), калиевого полевого шпата ( $24 \pm 3\%$ ), иллита ( $6 \pm 3\%$ ) и сульфидов железа: пирита, марказита и макинавита (в сумме  $>2\%$ ), а также рентгеноаморфной фазы ( $\approx 1\%$ ).

Органического вещества в дикионемовых сланцах (преимущественно остатки граптолитов *Dictyonema flabelliformis* Eichw. и некоторое количество синезеленых водорослей) содержится до 10–20%.

Для изучения особенностей распределения рения и сопутствующих металлов проводили экстрагирование дикионемовых сланцев разными растворителями ( $\text{HNO}_3$ , перекись водорода, бензол), а также выделение гуминовых кислот (в среднем 15 масс.%) и др. Результаты приведены в табл. 1 (В-1 — гуминовые кислоты, В-2 — остаток после обработки  $\text{HNO}_3$ , В-3 — остаток после обработки перекисью водорода, В-4 — остаток после экстракции бензолом, В-5 — остаток после удаления гуминовых веществ, В-6 —

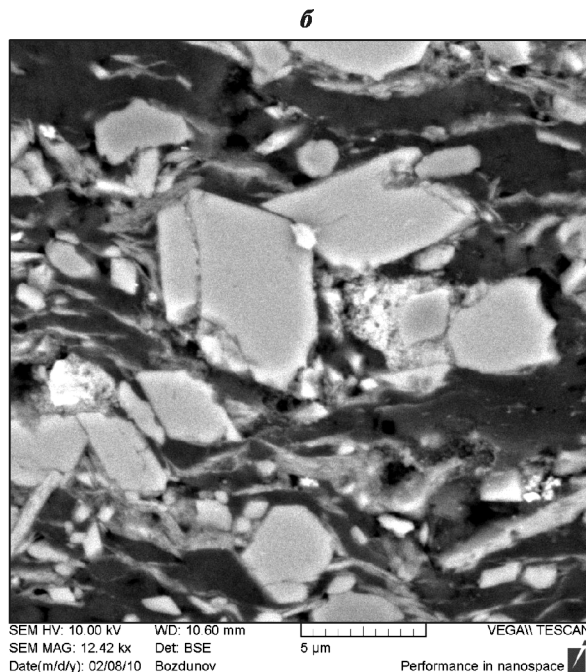
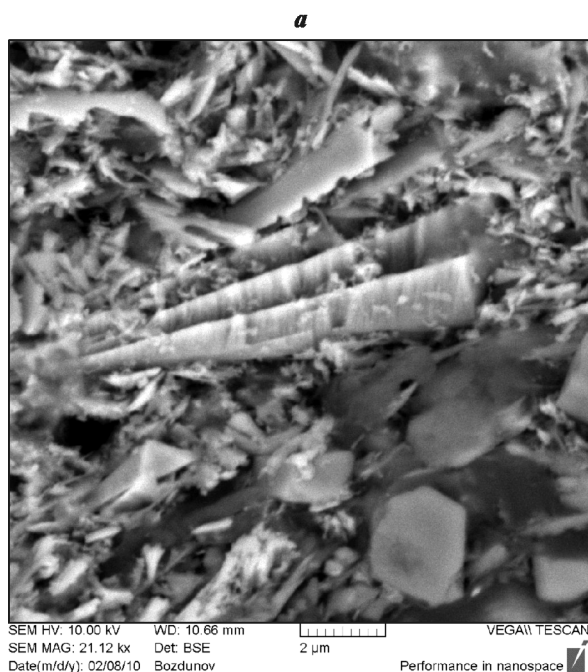


Рис. 2. Фото дикионемовых сланцев: а — водоросли (черное) и сульфиды (белое); б — характерные кристаллы микроклина и зерна кварца

Таблица 1  
Содержание элементов во фракциях диктионемовых сланцев

Про-ба	Элемент							
	Re (1,7)	Ag (4,11)	Ni (45,9)	Cu (55,2)	Cr (94,5)	Mo (420)	U (156)	V (1410)
В-1	0,77	13,70	142,50	74,05	165,00	413,50	64,45	540,50
В-2	0,00	5,36	18,15	30,60	52,45	0,05	3,48	59,00
В-3	0,08	н.о	14,05	38,45	55,85	84,05	72,20	1435,00
В-4	1,57	-"-	44,40	53,60	55,75	387,50	169,00	1595,00
В-5	0,17	-"-	48,40	396,50	61,95	56,55	163,50	1615,00
В-6	0,05	0,87	9,97	9,09	2,84	1,89	0,49	9,85

Примечание: в скобках — концентрация в рядовой пробе сланца, подвергнутой экстракции. Полу жирным выделены значительные концентрации.

водорастворимые карбоновые кислоты, в том числе фульвокислоты, собраны на активированном угле).

Как видно из данных табл. 1, в гуминовые кислоты переходит 7% рения. Однако при выходе гуминовых кислот из диктионемовых сланцев в среднем 15% и концентрации рения 0,77 г/т, их можно рассматривать в качестве руды на рений.

Предполагается также, что рений и ряд сопутствующих элементов в диктионемовых сланцах связан с сульфидной минерализацией. В диктионемовых сланцах содержание пирита и марказита может составлять 8–10%. Пиритизация довольно широко развита на площади и по разрезу диктионемовых сланцев и образует, во-первых, сплошные прослои пирита или цепочки пиритовых конкреций, внутри которых вмещающие породы почти не сохраняются. Этот тип связан с песчано-алевролитовыми прослоями нижней и средней частей пласта сланца. Во-вторых, присутствуют скопления пирита размером до 3×8 см без резких границ, в которых сохраняются реликты

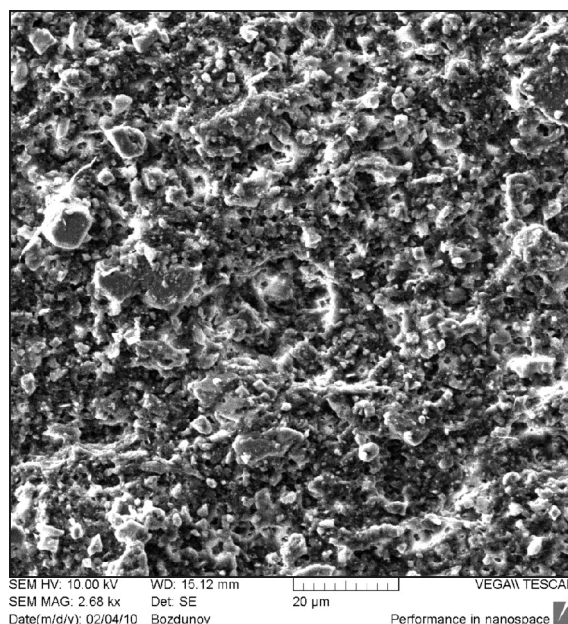


Рис. 3. Фото диктионемовых сланцев: обломочно-пористая структура

слоистой текстуры вмещающих пород и, в-третьих, прожилковые скопления тонкозернистого пирита, приуроченные к периферическим частям антраконовых конкреций, местами в них встречаются кристаллы сфалерита.

Мелколинзовидная пиритизация наблюдается в аргиллитах в верхней части пласта диктионемовых сланцев. Тонкая вкрапленность пирита встречается по всему разрезу. Пиритовые конкреции эллипсоидальной, караваяобразной формы обычно развиты в аргиллитах, содержащих тонкие прослои алевролита. Пирит часто ассоциирует с марказитом, замещая

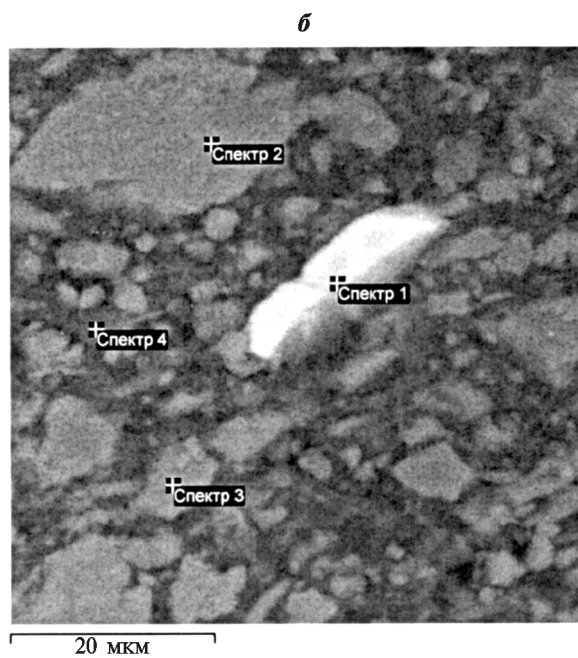
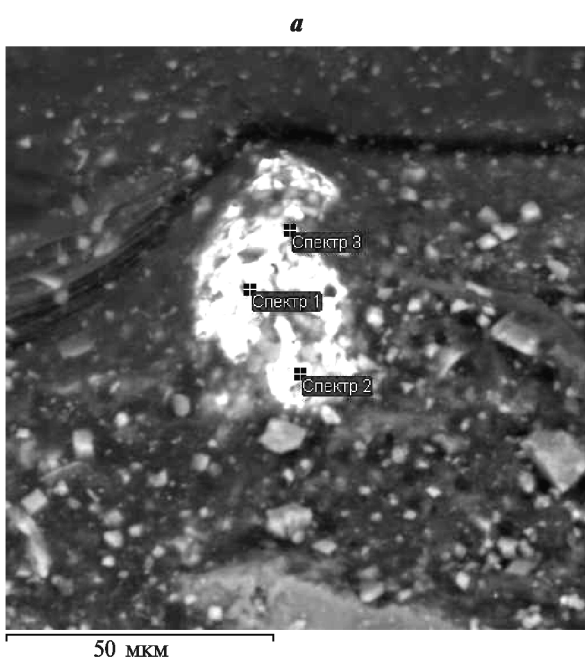


Рис. 4. Минералы в диктионемовом сланце: а — монацит; б — циркон

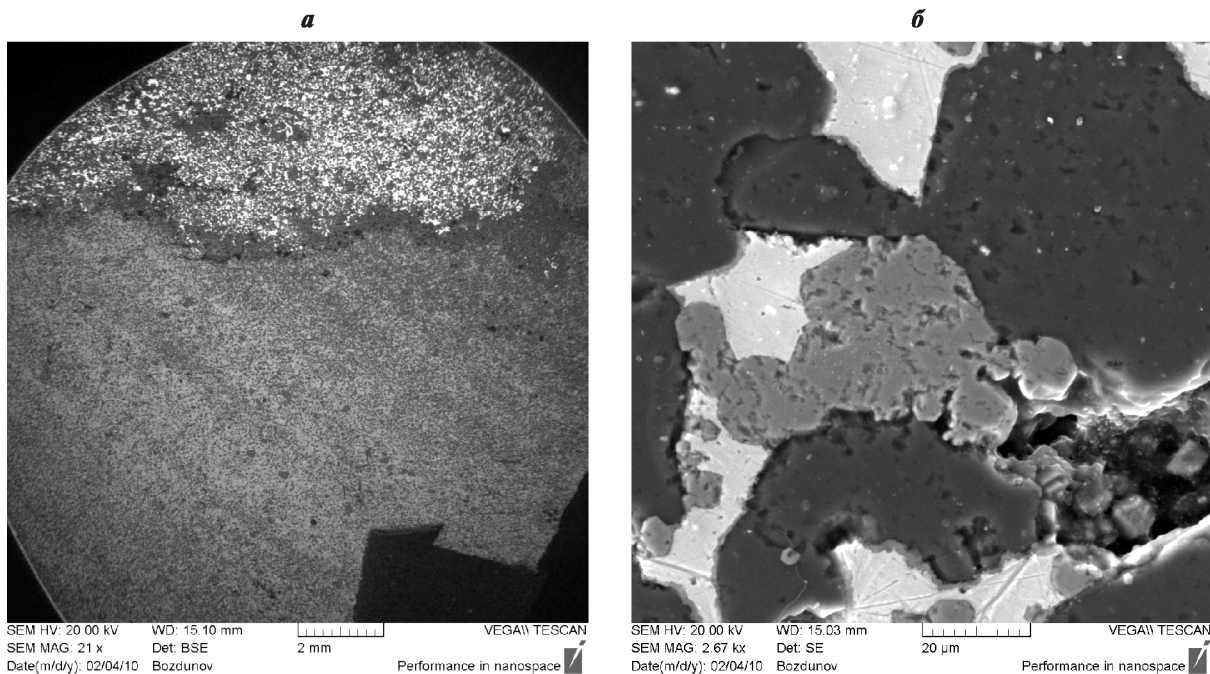


Рис. 5. Образец «массивных сульфидов» с гнездом галенита (вверху) (а) и зерна кварца, сцементированные сульфидами (б)

последний. Кроме того, в диктионемовых сланцах встречается галенит, который образует гнезда в антраконитовых конкрециях и самостоятельные плоские прожилки.

Изученный образец массивных (макроскопически) сульфидов из нижней части пласта диктионемового сланца представляет собой сцементированную сульфидами обломочную породу (рис. 5 а, б), в которой кроме пирита выделяется гнездо с галенитом (рис. 5, а). При дальнейшем увеличении отчетливо видны окатанные зерна кварца, реже кристаллы полевого шпата (рис. 5, б).

На рис. 6 выделяются 3 генерации сульфидов: пирит, марказит, а также кристаллы в центре, пред-

ставленные галенитом (основная цементирующая масса белого цвета) и халькопиритом (в оторочке вокруг зерен кварца).

Микроанализ методом масс-спектрометрии с лазерной абляции в 7 точках (размеры 1×1 мм) полированного образца показал содержание рения от 0,4 до 2,1 г/т. Коэффициент корреляции между содержанием Re и U составляет 0,83, а между Re и Mo — 0,59. Отметим, что молибденит в диктионемовых сланцах не обнаружен.

Экстракция рения из мелких кристаллов макиновита (пирита) возможна водным раствором, так как они легко растворяются с высвобождением Re и других связанных с сульфидами элементов.  $ReO_7$  свободно растворяется в воде. При осушении нанодракции рений фиксируется в образующемся гипсе. Таким образом, рений (и ряд сопутствующих ему ценных металлов) может быть легко извлечен в количестве от 32% и более, поэтому МСБ рения в диктионемовых сланцах может иметь реальное и большое значение. Поэтому мы исследовали условия образования рениевой минерализации в диктионемовых сланцах.

**Условия осадконакопления.** Используя геохимические индикаторы (табл. 2), предложенные в работе [Панова, Ахмедов, 2011], учитывая фациальные и климатические условия седиментации, в частности, соленость вод древних бассейнов, отдаленность от суши, глубину, температуру и т.д., а также распределение и миграцию химических элементов, авторы реконструировали условия формирования рениевого оруденения следующим образом.

Диктионемовые сланцы накапливались в прибрежно-морских обстановках мелководного шельфа континента в условиях нормальной солености. По-

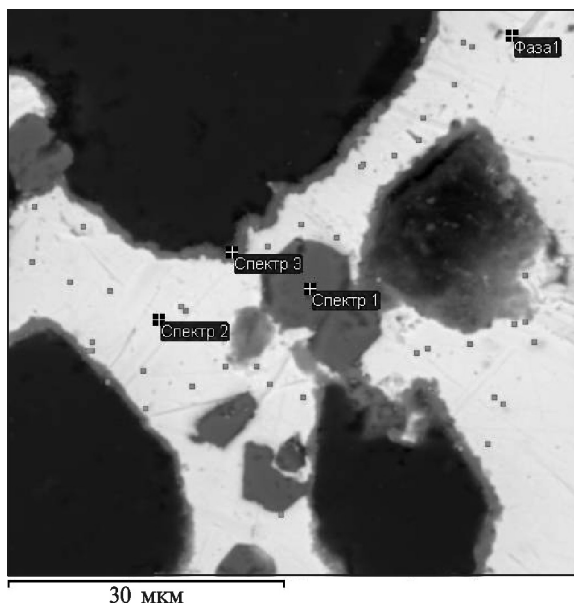


Рис. 6. Кварц (темно-серое), галенит (белое), пирит, марказит (серое)

Таблица 2

## Геохимические индикаторы

Ti/ Mn	$\Sigma\text{Ce}/ \Sigma\text{Y}$	Fe/Mn	Sr/ Ba	Ce/ Ce*	V/ Cr	Mo/ Mn	V/ (V+Ni)	U/ Th	La/Yb	Eu/ Eu*	La/ V
12	2,9	109	0,2	3,7	12,6	1,1	0,8	8,4	10,6	0,2	0,01

сле континентального перерыва в позднем кембрии море трансгрессировало в самом начале раннего ордовика и здесь образовался эпиконтинентальный заливо-проливнообразный бассейн. В этом бассейне сначала накапливались песчаные осадки с фосфатными створками беззамковых брахиопод *Obolus*, а на завершающей его стадии — диктионемовые илы с максимальной мощностью в центральной части. В ордовикском периоде по особенностям распространения различных групп органического мира намечаются два пояса. Один из них объединял Северную Америку вместе с Арктическим архипелагом, Гренландию, Шотландию, Скандинавию и Прибалтику и т.д. Этот пояс охватывал ордовикские приэкваториальные области и отличался жарким и теплым климатом, большим разнообразием органического мира. Содержание больших масс питательного вещества в зоне фотосинтеза благоприятствовало развитию биологической продуктивности моря (обилие планктона и, в частности, граптолитов). Отмершие организмы захоронялись в донном осадке, где из-за разложения органического вещества образовалась восстановительная среда. В осадке, по-видимому, не без участия микроорганизмов (бактерий) исходное органическое вещество претерпевало весьма сложные преобразования до состояния, устойчивого к дальнейшему разрушению.

Металлоносность черных сланцев связана с осадочно-диагенетическим процессом преобразования морских осадков, обогащенных органическим веществом (граптолитов) и фосфатизированным детритом брахиопод. В иловых водах палеобассейна существовала восстановительная сероводородная обстановка, благоприятная для осаждения сульфидов тяжелых металлов, сорбции урана и редких земель.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Рений локализуется в диктионемовых сланцах сложным образом. Рений и ряд сопутствующих ему элементов концентрируется в сульфидах в виде примеси (в пирите, марказите, халькопирите, галените), образуя в них довольно высокую концентрацию.

В органическом веществе Re содержится в гуминовых кислотах, которые обладают сорбционными, ионообменными и биологически активными свойствами, в природных условиях он обнаруживает четкую избирательность, выражающуюся в накоплении его в органических соединениях нефтяного ряда [Поплавко и др., 1978].

Часть Re присутствует в рассеянном состоянии и не образует собственных минеральных форм. Вероятно, он локализуется в трещинах и поровом пространстве породы, так как легко извлекается водой.

Представляется, что наличие проявлений вулканизма — главная причина ренийевого оруденения в диктионемовых сланцах. Re — тугоплавкий тяжелый металл, по температуре плавления (3180 °С) он занимает второе место среди металлов, уступая лишь вольфраму, по температуре кипения (5900 °С) — на первом месте. Re выдерживает многократные нагревы и охлаждения без потери прочности. Его прочность при температуре до 1200 °С выше, чем у вольфрама, и значительно превосходит прочность молибдена. Физические свойства металла свидетельствуют о том, что его источником служат высокотемпературные глубинные магматические расплавы вследствие вулканической деятельности, что и установлено, например, на вулкане Кудрявый (о. Итуруп).

В состав диктионемовых сланцев входит высокотемпературный калиевый полевой шпат — санидин, свойственный вулканогенным породам. Исходя из всего сказанного можно предположить, что причина появления рения в этих сланцах — древний вулканизм. Накопление рения и образование фосфоритов и диктионемовых сланцев было сингенетичным, связанным во времени и пространстве с вулканической деятельностью во время каледонской эпохи складчатости (тектогенеза), в результате которой образовались каледонские структуры Британских островов и Скандинавии, Северной и Восточной Гренландии и др. По Г. Штилле (1924), начало каледонской эпохи — граница ордовика и силура, таконская фаза складчатости. Однако позднее исследователи выделили еще ряд фаз складчатости: богемскую в конце позднего кембрия и трюсильскую (трисильскую) в начале ордовика в Норвегии [Геологический словарь, 1973, т. 2, с. 347]. Последнее по времени четко совпадает с возрастом образования прибалтийских диктионемовых сланцев и фосфоритов, а их пространственное положение близко к Скандинавии.

Океан Япетус, возникший в раннем кембрии и разделивший Северную Америку (Лаврентию) и Европу (Балтику), расширялся, отодвигая Лаврентию и Балтику. В начале ордовика его ширина достигала 2000 км. Тектонические движения плит сопровождалось многочисленными вулканическими извержениями, продукты которых заполняли морские бассейны туфами, лавами и пеплом [Кузьмин, Корольков, 2000].

На активных континентальных окраинах Западной Европы и на севере Скандинавского п-ова накапливались терригенные породы, представленные в настоящее время конгломератами, песками, песчаниками, глинистыми сланцами. Большое количество эффузивов, слагающих вместе с терригенными об-

разованиями слоистые кембрийские и ордовикские толщи, свидетельствует об интенсивной вулканической деятельности [Гордиенко, 2008].

Породы ордовикского возраста в Северной Англии сложены аргиллитами, похожими на сланец, крупнозернистыми песчаниками и вулканическими породами, мощность которых достигает 4000–5000 м (Уэльс) [Гордиенко, 2008]. В нижнепалеозойских отложениях в Ленинградской области не редки находки обломков вулканических стекол, шлака и

оплавленных металлических шариков. Все это подтверждает наличие действующих в то время вулканов вблизи Прибалтики. Вероятнее всего, Re поступал в морские воды, а из них вместе с ураном отлагался и накапливался в мелководных осадках (будущих диктионемовых сланцах).

**Заключение.** Таким образом, синхронные во времени вулканизм и осадконакопление привели к образованию рениевого оруденения в диктионемовых сланцах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Альтгаузен М.Н.* Металлоносные черные сланцы венд–нижнепалеозойского возраста // Oil Shale (Горючие сланцы). 1992. Вып. 9, № 3. С. 194–207.

*Бауков С.С., Котлуков В.А.* Формации горючих сланцев. Таллин, 1973. С. 7–17.

*Бойцев В.Е.* Геология месторождений урана. М.: Недра, 1989. С. 279–292.

*Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А.* О металлоносности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна. Минеральные ресурсы России // Экономика и управление. 2010. № 5. С. 19–23.

Геологический словарь. Т. 2. М.: Недра, 1973.

*Гордиенко И.В.* История развития Земли. Новосибирск: ГЕО, 2008. С. 140–145.

Государственный баланс запасов месторождений полезных ископаемых Российской Федерации. Вып. 28. Рассеянные элементы. М., 2010. С. 18.

*Дронов А.В.* Секвенс-стратиграфия ордовикского бассейна Балтоскандии: Автореф. докт. дисс. СПб., 2000.

*Кузьмин М.И., Корольков А.Г.* Историческая геология с основами тектоники плит и металлогении. Иркутск, 2000. С.193–195.

*Михайлов В.А., Чернов В.Я., Кушнеренко В.К.* Диктионемовые сланцы Прибалтийского бассейна — перспективный объект промышленного освоения на уран и другие полезные ископаемые // Мат-лы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов. М.: РИС ВИМС, 2006. Вып. 149. С. 92–98.

*Наумов Б.Е.* Рений и другие редкие и рассеянные металлы в горючих сланцах Прибалтики и в медно-молибденовых рудах Средней Азии как ценный природный ресурс // Тр. ИЭиУ. Вып. 4. Таллин: СИЭУ, 2006. С. 125–145.

*Панова Е.Г., Ахмедов А.М.* Геохимические индикаторы генезиса терригенных пород. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2011. С. 3–60.

*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.

Поступила в редакцию  
29.10.2012