ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья

Черные сланцы – нетрадиционный источник благородных металлов и рения

Е.Г.Панова[1]✉, **С.Ю.Енгалычев**[2], **Я.Ю.Фадин**[2], **Г.А.Олейникова**[2], **И.Ю.Тихомирова**[3]
[1] *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П.Карпинского, Санкт-Петербург, Россия*
[3] *Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена, Санкт-Петербург, Россия*

Как цитировать эту статью: Панова Е.Г., Енгалычев С.Ю., Фадин Я.Ю., Олейникова Г.А., Тихомирова И.Ю. Черные сланцы – нетрадиционный источник благородных металлов и рения // Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 789-802. EDN PTILYQ

Аннотация. Оценено содержание благородных металлов и рения в черных сланцах нижнего палеозоя восточной части Прибалтийского палеобассейна на территории России. Сланцы обогащены платиноидами (МПГ до 0,12 г/т) и рением (до 1,54 г/т). Основными элементами-спутниками благородных металлов и Re являются U, V, Mo, Cu, Ni. Черные сланцы состоят из органической (9-26 отн.%), глинистой (40-60 отн.%), алевро-песчаной (25-50 отн.%) составляющих и конкреционного комплекса (2-5 отн.%) (карбонатные, сульфидные, фосфатные и силикатные конкреции). Благородные металлы спорадически встречаются в составе алевро-песчаной примеси в виде самородных форм и интерметаллидов: $Au_{сам}$, Au-Ag, Au-Cu, Au-(Cu)-Hg, Au-Hg, Ag-Cu, Pt-Fe. В составе диагенетических сульфидов выявлены микроминеральные фазы благородных металлов: $Au_{сам}$, халькопирит с примесью Au, пирит с примесью платиноидов. Глинистая фракция обогащена благородными металлами в 10 раз больше по сравнению со сланцем – до 0,28 г/т Au, 0,55 г/т Pt, 1,05 г/т Pd, 1,56 г/т Re. Органическое вещество ограничено сорбирует благородные металлы, но накапливает рений. Поровое пространство черных сланцев содержит коллоидно-солевую составляющую (субмикронную фракцию), которая представлена частицами размером менее 1000 нм. Доля субмикронной фракции черных сланцев составляет 0,1-6 вес.%. В субмикронной фракции содержится в среднем: МПГ – 14 г/т, Au – 0,85 г/т, Re – 4,62 г/т. Оценен геохимический ресурс благородных металлов (Au, Pt, Pd), Re и элементов-спутников (U, V, Mo, Cu и Ni) для черных сланцев в целом и их субмикронной фракции. Черные сланцы рекомендуются в качестве комплексного источника сырья.

Ключевые слова: черные сланцы ордовика; Прибалтийский палеобассейн; благородные металлы; рений; элементы-спутники; субмикронная фракция; геохимический ресурс

Поступила: 17.05.2024 ***Принята: 14.10.2024*** ***Онлайн: 12.11.2024*** ***Опубликована: 12.11.2024***

Введение. Повышенный интерес к благородным металлам (БМ) и рению связан с расширением сферы использования, а также их статуса в качестве стратегического сырья. В России Au, платиноиды и Re внесены в перечень основных видов стратегического минерального сырья наряду с нефтью, природным газом, ураном, алмазами, вольфрамом и другими элементами. Особого внимания заслуживает рений, сочетание химических и физических свойств которого определяет значительный интерес к его использованию в тех областях техники, где требуется износостойкость, жаропрочность и кислотоустойчивость. Из ренийсодержащих сплавов изготавливают лопатки для газотурбинных двигателей, сопла ракет и самолетов. Незначительная 1,5-2,5 % добавка Re в высококачественные сплавы тугоплавких металлов W, Ta, Mo значительно улучшает жаропрочные и прочностные свойства сплавов. Основными сырьевыми источниками рения являются медно-молибден-порфировые месторождения, стратиформные (медистые песчаники и сланцы), углеродистые битуминозные сланцы различного возраста и эпигенетические урановые месторождения, связанные с зонами пластового окисления. Существуют публикации о наличии рения в нефтях и тяжелых битумах, в составе современных вулканических фумарол. Основными поставщиками первичного рения на мировой рынок являются Чили, Казахстан, США, Перу, Германия, Польша,

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© Е.Г.Панова, С.Ю.Енгалычев, Я.Ю.Фадин, Г.А.Олейникова, И.Ю.Тихомирова, 2024

Канада, Мексика, Китай, Узбекистан. Отличительная особенность потребления Re в России – практически полная зависимость от импортного сырья.

В связи с истощением запасов богатых руд БМ и ограниченностью доступных для освоения месторождений рения актуальным становится разведка и использование новых нетрадиционных источников – объектов с низкими содержаниями металлов в руде. При этом акцент делается на глубокой переработке руды и комплексном извлечении металлов. Важная задача исследований – выявление форм нахождения элементов и их распределение в пределах объекта.

Выдержанный горизонт углеродистых пород раннепалеозойского возраста известен в разрезе осадочного чехла северо-западной части Восточно-Европейской платформы в обрамлении Фенноскандинавского щита. Горизонт углеродистых сланцев в пределах Прибалтийского палеобассейна тянется из Южного Приладожья в Ленинградской обл. через Северную Эстонию и прослеживается на территорию Южной Швеции. Особенностью пород является их обогащенность углеродистым веществом и значительным количеством урана, ванадия и халькофильных элементов [1-3]. В ряде работ отмечались повышенные содержания в них БМ [4-6]. Цель исследования – оценка распределения БМ и рения в черных сланцах (ЧС) Прибалтийского палеобассейна, определение форм нахождения этих элементов в породе и конкреционном комплексе для выявления возможности их использования в качестве комплексного источника рудного сырья.

Материал и методы. Фактический материал представляют пробы с обнажений вдоль Балтийско-Ладожского глинта (более 80 проб) и из керна буровых скважин в ходе участия при выполнении проекта ВСЕГЕИ 2012-2014 гг. «Поисковые работы на рений в диктионемовых сланцах и фосфоритах Прибалтийского бассейна на Кайболово-Гостилицкой площади с оценкой прогнозных ресурсов рения по категориям P_2-P_1» (более 700 проб). Во время полевых наблюдений проводилась фотодокументация, полевая документация, отбор образцов и геохимических проб. Значения радиоактивности пород составляют в среднем 120 Бк/м^3 (до 250 Бк/м^3).

В процессе камеральной обработки проб использованы современные лабораторные методы изучения и обработки полученных данных. Макроскопические и петрографические исследования производились под бинокуляром и в шлифах на оптическом микроскопе Leica microsystems DL MP для эталонной выборки (640 проб). Сканирующая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ выполнен в ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» на растровом электронном микроскопе TESCANVEGALMU с системами рентгенофлуоресцентного микроанализа Quanta 200 3D и Hitachi (более 1000 анализов). Выполнено разделение проб на алевро-песчаную и глинистую составляющие (30 проб). Проведен гранулометрический анализ и изучен их минеральный состав методами рентгенофазового анализа (Rigaku, Co-катод) и ИК-спектроскопии (BRUKER VERTEX 70). Химический состав проб определялся в ЦЛ ВСЕГЕИ: $C_{орг}$ (метод инфракрасной спектрометрии, прибор SC-144DR, LECOCorporation); $C_{карб}$ (кулонометрический метод, анализатор углерода АН-7529); C-H-N (10 проб); рентгеноспектральный силикатный анализ (ARL-9800) (640 проб). Благородные металлы, рений и элементы-примеси определены методами ИСП МС на приборах Agilent-7700 и Elan-drc-e, атомно-абсорбционным (Analyst-600) (640 проб) и методом ИСП МС с лазерным пробоотбором (лазерная абляция) (50 проб).

Субмикронная фракция (СМФ) выделялась методом водной экстракции с использованием фильтров Sartoris с размерами пор 1 мкм (86 проб). Под СМФ понимается часть пробы, где химические элементы находятся в ионной, молекулярной и коллоидной форме с размером частиц 1-1000 нм, которая извлекается водным раствором при специально подобранных условиях. Анализ СМФ проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) на приборе Agilent-7700 (86 проб). Определение размерности наночастиц выполнено на наносайзере Nanosight (30 проб). При рентгеноспектральном силикатном анализе пробы предварительно дробились и истирались до величины зерна 74 мкм. После сплавления таблетки анализировали на спектрометре Agilent-7700. Двухвалентное железо определено химическим методом. Для анализа распределения микроэлементов использовали метод ИСП МС. При этом применяли методологию и алгоритм анализа, разработанный для черносланцевых пород и углей [7]. При проведении анализа пробы предварительно дробились и истирались до величины зерна 74 мкм. С целью разложения образцов и растворения солей использовали азотную, соляную и фтороводородную кислоты

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 789-802
© Е.Г.Панова, С.Ю.Енгалычев, Я.Ю.Фадин, Г.А.Олейникова, И.Ю.Тихомирова, 2024

особой чистоты, дополнительно очищенные перегонкой, а также деионизованную воду. Анализ подготовленных растворов проводили на приборах Agilent 7700 и ELAN-6100 DRC. Атомно-абсорбционная спектрометрия позволяет провести количественный анализ на содержание БМ (Au, Pt, Pd), который осуществляли по методике полного кислотного вскрытия с доплавлением остатка. Подготовленные растворы анализировались на приборе Aanalyst-600 и -800. Выделение субмикронной фракции и ее ИСП МС анализ проводился в ЦЛ ВСЕГЕИ. Основы метода изложены в ряде публикаций и патентов [8, 9]. Определение размера частиц СМФ в ЧС проводилось на универсальном лазерном экспресс-анализаторе распределения размеров частиц (лазерном гранулометре) HORIBA LA-950. Полученные результаты всех видов анализа заносились в базу данных и обрабатывались с использование современных компьютерных программ (Microsoft Office, Excel (Microsoft), Corel Draw, Statistica (Statsoft), BioLayout Express3D (Free Software Foundation) и др.).

Обсуждение результатов. *Черносланцевые формации мира.* Черносланцевые образования известны в составе разновозрастных комплексов в России и различных регионах мира [10-12]. Известны объекты в Польше [13], Скандинавии [14, 15], Испании [16], Канаде [17], Китае [18]. Наиболее активно черносланцевый седиментогенез проявился на границе докембрийского и палеозойского времени [19-21]. Встречаются объекты более молодого возраста [22]. Объекты, содержащие органику, опробованы вновь для оценки накопления в них БМ и рения [23-25]. Литература, посвященная металлоносности ЧС, и в частности нахождению в них БМ [26-28] и рения [29], весьма многочисленна.

Открытия в России и за рубежом крупных и уникальных месторождений дефицитных видов минерального сырья в связи с ЧС кардинально изменили отношение к данному типу природных образований. Установлено, что с ЧС генетически и (или) парагенетически связаны гигантские месторождения золота, платиноидов, урана и редких металлов [30, 31]. Известны крупные объекты в России, Финляндии, Швеции, Норвегии, Узбекистане, США, Канаде, Австралии, Чехии, Китае и Бразилии (табл.1). В целом геохимический спектр химических элементов в черносланцевых породах широк и насчитывает около 20 химических элементов. В большинстве проявлений присутствуют U, V, Mo, Ni, Cu, Zn, Pb, Se, As, Cd, Ag и ряд других элементов. Для оптимизации поисков подобных объектов изучались процессы выветривания черносланцевых пород и мобильность главных и попутных элементов [32-34].

Таблица 1

Содержания БМ и рения в черносланцевых формациях мира, г/т

Au	Pt	Pd	Re	Публикация
0,7	0,5	0,76	–	Chen Nansheng, R.M.Coveney, 1988 (Китай)
183	0,82	1,25	–	[18] (Китай)
–	0,003	0,009	–	[19] (Китай)
0,10	0,52	0,26	18,5	[17] (Канада)
0,21	0,19	0,27	–	[26] (Мурунтау, Узбекистан)
1,5	–	0,1	–	A.Parviainen, K.Loukola-Ruskeeniemi, 2019 (Финляндия)
183	200	65	2200	[13] (Польша)
5	1,3	–	–	[26] (Австралия)
–	–	–	1500	[26] (Германия)
–	–	–	21,4	С.М.Баситова и др., 1972 (Киргизия)

Литературные данные свидетельствуют, что форма проявления БМ в черносланцевых комплексах сложна и разнообразна, при этом не всегда удается ее установить. По данным в работе [26], обнаруженные в ЧС минералы БМ образуют сложный комплекс, который был разделен на несколько классов: самородные металлы; металлические твердые растворы и интерметаллические соединения (природные сплавы); сульфиды; арсениды и сульфоарсениды; селениды; теллуриды; висмутиды; антимониды. Кроме того, в рудах этого типа найдено много новых минералов, в том числе их соединений с биофильными элементами – селеном, фосфором, мышьяком.

В связи с тем, что форма нахождения БМ и спектр их элементов-спутников определяет их технологические свойства, вопрос установления минерального и химического состава черносланцевых пород выдвигается в ранг первоочередных. Последние десятилетия пристальное внимание

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

уделяется рению в углеродистых сланцах, которые содержат его повышенные концентрации. Рений крайне редко образует самостоятельные минеральные формы, поэтому он как изоморфная примесь присутствует в составе минералов-носителей: молибдените, борните, халькопирите, иордизите, пирите.

Таким образом, обзор литературных данных свидетельствует об обогащенности ЧС благородными металлами и рением. Связь металлов с ЧС может иметь генетическую природу или быть только пространственной (парагенетической). Черносланцевые породы могут рассматриваться наряду с традиционными рудами магматического происхождения в качестве потенциального источника благороднометалльного стратиформного оруденения. Черные сланцы дают новый сырьевой источник металлов платиновой группы, золота и рения. Поэтому важно понимание их распределения и форм нахождения для создания основы прогнозирования, разработки поисков объектов подобного типа и создания схем обогащения.

Краткие сведения о геологическом строении региона. В структурном отношении Прибалтийский палеобассейн располагается в краевой северо-западной части Русской плиты, в зоне ее структурного сочленения с южной частью Фенноскандинавского щита. Ранненордовикский палеобассейн углеродистых сланцев условно разделен на две части: западную, расположенную на территории Южной Швеции, и восточную, в Ленинградской обл. России (рис.1). Сланцы получили название диктионемовых углеродистых сланцев по нахождению в них остатков дендроидных граптолитов рода *Dictyonema*. В соответствии с современной терминологией граптолиты этого рода имеют новое название – *Rhabdinopora*, тогда как название этих сланцев осталось прежним.

В геологическом отношении область распространения диктионемовых сланцев приурочена к Прибалтийской, Ладожской и Прионежской моноклиналям Русской плиты, осложненным протяженной Балтийско-Мезенской тектонической зоной, прослеженной от бассейна р. Мезень на северо-востоке до Финского залива на юго-западе. Они относятся к Копорской свите нижнего ордовика. Наиболее полные разрезы приурочены к полосе Балтийско-Ладожского глинта, где известны многочисленные естественные обнажения по р. Сясь, Волхов, Саблинка, Тосна, Поповка, Ижора, Копорка, Ламошка и др. Средняя мощность копорской свиты составляет 2,5-3 м и достигает 8 м.

По литологическому составу в толще диктионемовых сланцев выделяется нижняя пачка – пачка переслаивания и верхняя пачка – собственно диктионемовых сланцев.

Нижняя пачка сложена чередованием темно-коричневых, почти черных аргиллитов и серых, иногда бурых алевролитов и мелкозернистых песчаников с редким детритом раковин оболид. Мощность прослоев алевролитов и песчаников составляет от 0,5 до 2 см, мощность сланцев – от 1-3 мм до первых десятков сантиметров. Встречаются прослои белых спикулитов мощностью 0,5-2 см. В породах, слагающих пачку переслаивания (преимущественно в ее верхней части),

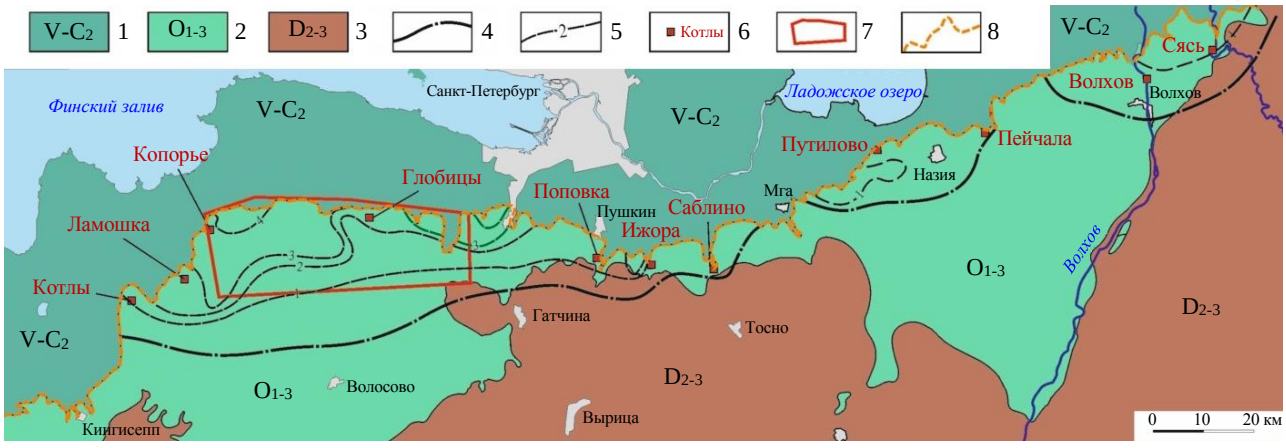


Рис.1. Расположение обнажений диктионемовых сланцев в полосе Балтийско-Ладожского глинта, опробованных на БМ и рений

1 – венд-кембрийские отложения; 2 – ордовикские отложения; 3 – средне-верхнедевонские отложения; 4 – граница выклинивания пласта диктионемовых сланцев; 5 – изопахиты пласта диктионемовых сланцев, м; 6 – опробованные обнажения и их названия; 7 – границы Кайболово-Гостилицкой поисковой площади, на которой были проведены детальные исследования диктионемовых сланцев на рений; 8 – Балтийско-Ладожский глинт

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

отмечаются радиально-лучистые антраконитовые конкреции. Фиксируется карбонатный и сульфидный (пиритовый) цемент. Эта пачка имеет ограниченное распространение и развита преимущественно на западе Ленинградской обл. Отмечается увеличение мощности пачки от 0,0 до 2,6 м с востока на запад.

Верхняя пачка имеет более широкое распространение, чем подстилающая пачка переслаивания. Она представлена микрогоризонтально-слоистыми аргиллитами от смолисто-черных до серовато-черных. Иногда аргиллиты имеют темно-коричневый оттенок. В диктионемовых сланцах присутствуют тонкие прослои алевролитов и примесь алевритового материала, часто с примесью спикул губок и их обломками, толщиной от 0,5 до 5 мм, к контактам которых приурочена вкрапленность сульфидов. По всему разрезу пачки наблюдаются прослои, обогащенные вкрапленниками и гнездами сульфидов. В нижней части пачки появляются тонкие прослои алевролита. Мощность верхней пачки составляет от 0,5 до 4,0 м и уменьшается с запада на восток и с севера на юг.

Согласно палеогеографическим данным, диктионемовые сланцы формировались в условиях эпиконтинентального мелководного морского бассейна, область отложения которых представляла собой широкий залив. На состав осадков и их мощность оказывали влияние расстояние от береговой линии, сила течений, рельеф дна и другие факторы. Увеличение мощности сланцев в северном направлении свидетельствует о том, что осевая часть бассейна седиментации, имеющего субширотное положение, располагалась севернее современной границы распространения сланцев в центральной части Финского залива. Северным берегом бассейна была суша, находившаяся в это время в южной части Фенноскандинавского щита и являвшаяся основным источником обломочного материала. Ордовикский седиментационный бассейн имел субширотную ориентировку и на западе сообщался с более глубоководным бассейном, находившимся на территории, занятой сейчас северными районами Балтийского моря. При формировании сланцев происходило массовое захоронение планктонных организмов. Это способствовало созданию резко восстановительной среды и сероводородного заражения иловых вод палеобассейна, что в свою очередь являлось геохимическим барьером для накопления повышенных концентраций металлов.

Диктиоменовые сланцы на территории России ураноносны на всей площади своего распространения. Содержания урана составляют от 0,001 до 0,1 %, достигая 0,176 % [31]. Содержания других ценных компонентов, %: Mo 0,02-0,049, V 0,09-0,11, Ni 0,010-0,018. О наличии рения в горючих сланцах известно примерно с начала 1970-х годов. Активное изучение сланцев Ленинградской обл. началось в 2012 г., когда была поставлена задача по изучению их рениевого потенциала.

Структурно-текстурные особенности сланцев. Черные сланцы Прибалтийского палеобассейна – это порода темно-коричневого цвета, во влажном состоянии почти черная. Для выявления структурных особенностей породы проведено послойное опробование сланцев снизу вверх по разрезу скважин и обнажений и проведен их гранулометрический анализ. Размер частиц сланца уменьшался закономерно снизу вверх по разрезу. Количество глинистой фракции увеличивается от подошвы к кровле пласта, колеблясь от 4,5 до 71,7 %. Доля алевро-песчаной фракции меняется от 23,8 до 95,5 %. В целом ЧС состоит из алевро-песчаной, глинистой и органической составляющих и конкреционного комплекса.

Алевро-песчаная составляющая представлена преимущественно зернами кварца и калиевого полевого шпата средней степени окатанности, слабо корродированными, имеющими округлую форму. Кроме кварца и полевого шпата обнаружены аллотигенные минералы: биотит, мусковит, Ca-Mg-амфибол, альмандин, пироп, циркон, рутил, рутил-Nb, ильменит, магнетит, титаномагнетит, корунд, шеелит, оксиды Fe и Mn, глет, сурьмяный ангидрит, апатит, ксенотим, монацит и графит. Исследования сотрудников ДВГИ ДВО РАН позволили установить самородные металлы и интерметаллиды: Au, Pd, Os-Ir, Au-Ag, Au-Cu, Au-(Cu)-Hg, Au-Hg, Ag-Cu, Pt-Fe.

Отмученная глинистая часть ЧС изучена методом рентгено-фазового анализа и ИК-спектроскопии. В ее составе установлены, отн.%: гидрослюда 42-65, каолинит 13-33, монтмориллонит 10-28 и хлорит 1-8. В виде примеси отмечены ярозит, гетит, гипс, мусковит, гидротальки и алюноген.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© Е.Г.Панова, С.Ю.Енгалычев, Я.Ю.Фадин, Г.А.Олейникова, И.Ю.Тихомирова, 2024

Органическая составляющая ЧС представлена остатками граптолитов (зоохитинитом) в виде вытянутых обрывков скелета (теков), отчетливо выделяющихся своим цветом (от темно-бурого до черного) и ясными очертаниями на более светлом фоне основной массы. Теки граптолитов встречаются по всему разрезу пласта, они вытянуты вдоль наслоения. Реже встречаются овальные тела – обрывки псевдовитринита неясной природы. Петрографические исследования позволили определить включения гелифицированного гумуса, угольный детрит и кутинит. Количество органического углерода исследовано с помощью метода инфракрасной спектроскопии. По данным этого метода среднее содержание органики составляет около 9,5 %, меняется в интервале 8-13 %.

Аутигенные минералы и конкреции являются важной составной частью ЧС. Конкреции представлены следующими минеральными типами (по мере убывания распространенности): карбонатными, сульфидными, силикатными и фосфатными. Два последних типа встречаются редко.

Карбонатные конкреции представлены антраконитом и кальцитовыми образованиями, имеющими шарообразную форму размером до 10 см в диаметре и радиально-лучистое внутреннее строение. При детальных исследованиях в спилах карбонатных конкреций зафиксировано их неоднородное внутреннее строение. Детальное электронно-зондовое изучение выявило наличие микровключений сульфидных фаз внутри карбонатных конкреций (рис.2). На втором месте по распространенности находится сфалерит. Размер его выделений достигает 100 мкм. Наряду с сульфидами железа и цинка были обнаружены интерметаллиды Ni-Cu и Ni-Cu-Zn. Встречен самородный висмут. В меньшей степени распространены халькопирит и пентландит. В халькопирите обнаружены повышенные количества Co, углерода и встречено самородное золото.

Сульфидные конкреции встречаются преимущественно в виде микроконкреций, реже обособленных прослоев. В образцах они представлены в виде уплощенных округлых выделений (до 4 см в диаметре) и прослоев мощностью 0,3-0,7 см. Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что они выражены отдельными кристаллами пирита и фрамбоидальным пиритом. Ведущими минералами сульфидных конкреций являются пирит и предположительно марказит. Кроме того, диагностированы макинавит, грейгит и сульфиды железа нестехиометрического состава. Отдельные зерна пирита и марказита содержат примесь платины – до 2,5 мас.%. В пирите обнаружена примесь Ni, Co, Zn, Cu, As. Среди других сульфидов отмечаются сфалерит (с примесью Cd, Fe), халькопирит с примесью золота (8 мас.%), галенит (с примесью Zn), висмутин и пентландит (с примесью Co).

Самородные элементы представлены рядом минералов: золото, железо, алюминий, висмут и медь. Выявлен оксид (Ni, Cu, Zn)O, интерметаллиды Ni-Cu-Zn, Zn-Cu. Золото обычно присутствует в халькопиритовых микроконкрециях. Фосфатные конкреции в ЧС встречаются редко. Наиболее типичным минералом является апатит, реже встречаются фторапатит и хлорапатит. В ЧС обнаружены также силикатные конкреции. Они имеют преимущественно шаровидный, овальный облик, размеры варьируются от 50 до 200 мкм. В матриксе выделяются области, обогащенные углеродистым веществом.

Петрографические исследования и результаты сканирующей электронной микроскопии позволили установить последовательность формирования конкреционного комплекса. Наиболее ранними образованиями являются сульфидные фазы, выделения самородных металлов и интерметаллидов. Они обнаруживаются внутри фосфатных и силикатных конкреций, которые в свою очередь заключены в карбонатные конкреции. В сланцах присутствуют минералы группы солей. В ЧС обнаружены: гипсо-ангидрит, англезит, англезит Ba-содержащий, массикот и платтнерит, барит, корнелит, дестинезит-диадохит, графит. Среди хлоридов присутствуют сильвин и галит.

Таким образом, аутигенный комплекс минералов представлен отдельными кристаллами, агрегатами и конкрециями. В конкрециях выявлен широкий спектр минералов: карбонаты, сульфиды, самородные металлы и интерметаллиды, оксиды, силикаты, фосфаты и соли.

Макроэлементный состав сланцев. Данные о содержании петрогенных оксидов в ЧС сравнили с сиалитовым стандартом в статье [1], что показало сходство составов (табл.2). В сланцах выявлены высокие значения SiO_2, что объясняется значительной долей алевро-песчаной примеси в породе. Кроме того, мелководные условия накопления характеризуются наличием повышенных значений Fe_2O_3.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 789-802
© Е.Г.Панова, С.Ю.Енгалычев, Я.Ю.Фадин, Г.А.Олейникова, И.Ю.Тихомирова, 2024

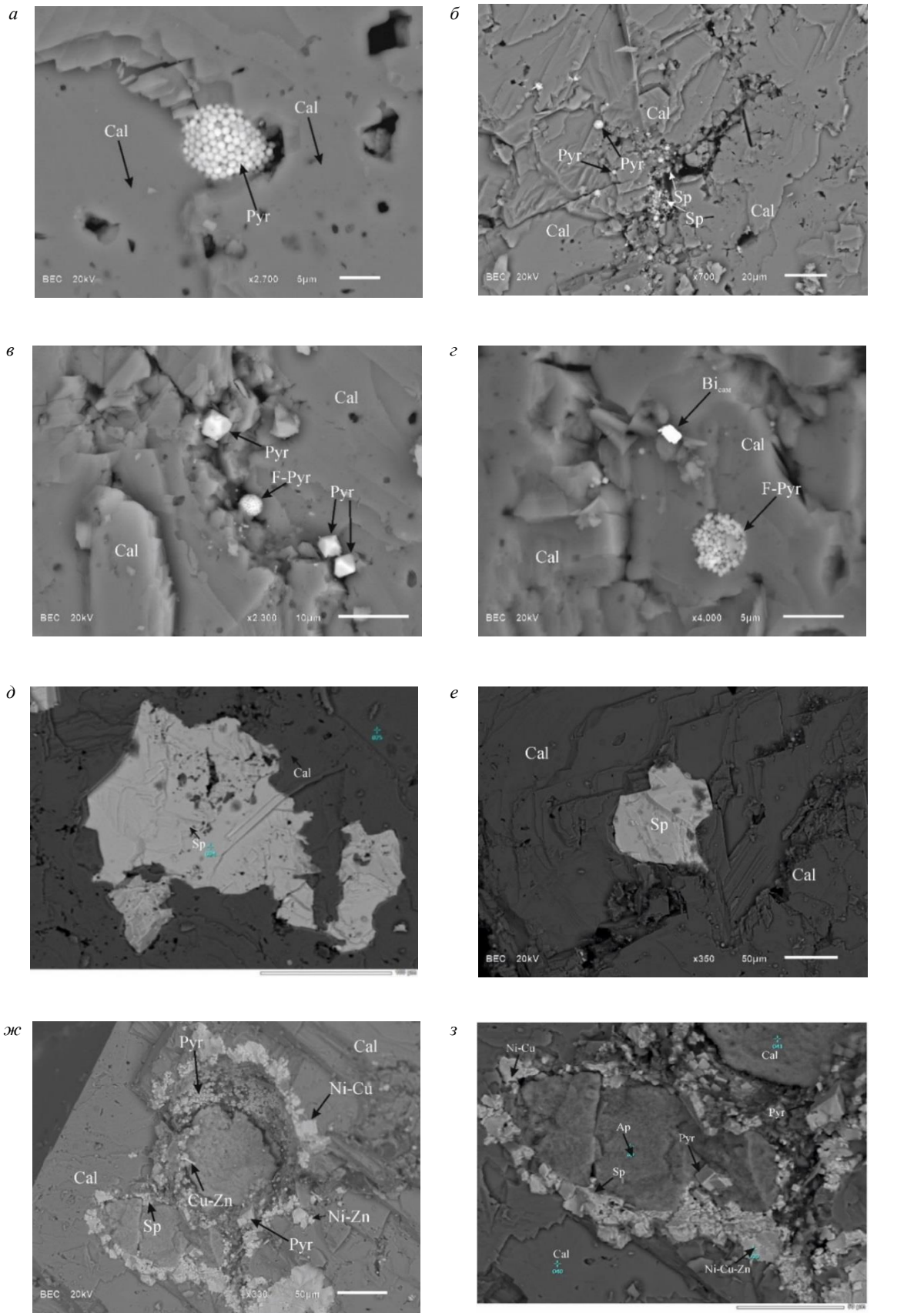


Рис.2. Электронно-микроскопические изображения карбонатных конкреций, BSE-изображения:
а – фрамбоидальный пирит; *б* – пирит и сфалерит; *в* – кристаллы пирита и фрамбоидальный пирит;
г – фрамбоидальный пирит и $Bi_{сам}$; *д*, *е* – сфалерит (светлое); *ж*, *з* – пирит, сфалерит, интерметаллиды Ni, Cu, Zn

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© Е.Г.Панова, С.Ю.Енгалычев, Я.Ю.Фадин, Г.А.Олейникова, И.Ю.Тихомирова, 2024

Таблица 2

Средние содержания петрогенных оксидов в ЧС, мас.%

Петрогенные оксиды	Среднее (n = 560)	Стандартное отклонение σ	Углеродистый сиалит (Я.Э.Юдович и др., 1988)
SiO_2	58,3	8,57	54,02
TiO_2	0,55	0,11	0,87
Al_2O_3	8,41	2,11	9,11
Fe_2O_3	5,89	1,88	2,68
MnO	0,03	0,02	0,01
MgO	0,99	0,33	1,19
CaO	2,30	0,92	0,56
Na_2O	0,11	0,02	0,17
K_2O	5,03	1,21	4,31
P_2O_5	0,42	0,26	0,11
ППП	18,05	7,78	26,97

Благородные металлы, рений и элементы-спутники. Содержания БМ и рения представлены в табл.3. При анализе пород применяли методологию и алгоритм анализа, разработанный для черносланцевых пород и углей [7]. В целом содержания платины в ЧС невысоки, часто находятся на уровне предела обнаружения (0,001 г/т), но иногда достигают значений в 0,051 г/т. Содержания палладия варьируются от 0,001 до 0,076 г/т, золота – ничтожно малы и составляют в среднем 0,003 г/т.

Таблица 3

Средние содержания БМ и рения, г/т

Химический элемент	Среднее (n = 100)	Стандартное отклонение σ	Минимально-промышленные концентрации	Глинистые сланцы (Е.В.Скляров и др., 2001)
Au	0,003	0,003	0,1	0,0033
Pt	0,009	0,008	0,03-0,08	0,001
Pd	0,015	0,009	0,03-0,08	0,001
Re	0,133	0,093	0,008-0,045	0,0001

Особое внимание уделялось аналитике ЧС на рений. Средние содержания Re по опорным разрезам вдоль глинта составляют от 0,01 до 1,54 г/т. Наиболее высокие значения установлены в разрезах р. Поповка (1,54 г/т), р. Волхов (0,32 г/т) и пос. Глобицы (0,29 г/т). По разрезу толщи диктионемовых сланцев наиболее высокие содержания приурочены к верхней части разреза. В области наибольших мощностей сланцев на западе Ленинградской обл. содержание рения составляет 0,14 г/т (разрез Копорье).

Рений в ЧС имеет полимодальное распределение, поэтому выборка проб была разделена на четыре совокупности по его содержанию, г/т: менее 0,005 (22 пробы); 0,005-0,05 (134 пробы); 0,05-0,27 (494 пробы); 0,27-1,54 (24 пробы). Полученные данные выявили характер распределения содержаний рения, большая часть из которых выше кларковых значений.

Содержания элементов-спутников в ЧС представлены в табл.4.

Таблица 4

Средние содержания элементов-спутников в ЧС, г/т

Химический элемент	Среднее (n = 560)	Стандартное отклонение σ	Кларк [1]	Кларк концентрации Кк	Кларк промышленный $К_{пром}$*	Кларк концентрации промышленный $Кк_{пром}$
U	168,7	96,9	8,5	15,1	100	1,3
V	773,3	359,7	205	3,4	224	3,1
Mo	159,5	103	20	9,3	100	1,9
Cu	89,8	21,5	70	1,3	100	0,9
Co	12,3	4,6	19	0,5	14	0,7
Ni	132,4	58,5	70	1,4	67	1,5
Zn	33,2	10,7	130	0,3	500	0,1

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 789-802
© Е.Г.Панова, С.Ю.Енгалычев, Я.Ю.Фадин, Г.А.Олейникова, И.Ю.Тихомирова, 2024

Окончание табл.4

Химический элемент	Среднее (n = 560)	Стандартное отклонение σ	Кларк [1]	Кларк концентрации Кк	Кларк промышленный $К_{пром}$*	Кларк концентрации промышленный $Кк_{пром}$
Sb	6,5	3,1	5	1,2	30	0,2
Ga	12,1	3,2	16	1,0	19	0,8
Ge	1,6	0,5	2,4	0,6	5	0,3
Sc	8,2	2,1	12	0,8	5	2,0
Cr	50	11,9	96	0,7	81	0,8
Rb	82,2	21,1	74	1,5	71	1,6
Sr	64,5	13,3	190	0,4	775	0,1
Ba	346,2	76	500	1,0	590	0,8
Li	15,7	4,7	31	0,7	н/д	–
Y	42,7	14,4	26	1,1	н/д	–
Zr	159,7	47,6	120	1,2	670	0,2
Nb	11	2,1	11	1,2	70	0,2
Cs	3,5	1,1	4,7	1,5	3	2,8
Ta	0,9	0,2	0,7	1,6	1	1,7

* Нормировано на минимальные промышленные значения химических элементов, при которых полезное ископаемое является пригодным для промышленного освоения.

Элементами-спутниками БМ и рения в сланцах являются Mo, Ni, Zn, Pb, U, Se, V, Tl, Ba, а в сланцах из пачки переслаивания – U, Se, Sb, V, Ni, Cu. Повышенные содержания рения характерны для проб с содержанием $С_{орг}$ 7-8 %. По результатам кларкового анализа отмечены превышения кларковых значений для U, V и Mo. Кларк концентрации (Кк) для урана составляет 8-16, молибдена – 4-11, ванадия – 3-5.

Геохимические данные о составе ЧС обработаны с помощью корреляционного анализа. Результаты представлены на рис.3. В ЧС элементы Pt, Pd и Au имеют между собой весьма слабые связи; эта группа обособлена от остальных элементов. Рений коррелирует с органикой, V, Mo, Ga. Серебро обнаруживает сильные корреляционные связи со Sc и V, а также с U, Mo и халькофильными элементами.

Формы нахождения БМ и рения. Как известно, химические элементы находятся в природе в минеральной и безминеральной формах. Последние включают простые и сложные ионы, коллоидные частицы, сорбированные и взвешенные частицы [8, 9]. Кроме того, они разделены на подвижные и прочносвязанные по признаку извлекаемости из пород простым выщелачиванием без разрушения решетки минералов. Хорошо известно, что минералогический и химический состав пород определяет их технологические свойства и схемы извлечения полезных компонентов [35-37]. Опубликованные данные свидетельствуют, что БМ в ЧС находятся в различных формах, что важно при разработке схемы извлечения для каждого конкретного объекта. Наиболее благоприятной является минеральная [38, 39]. Разработан надежный метод их извлечения из сульфидов. При этом известен факт, что доля элемента в безминеральной форме в природе выше его доли в минеральной форме [40, 41].

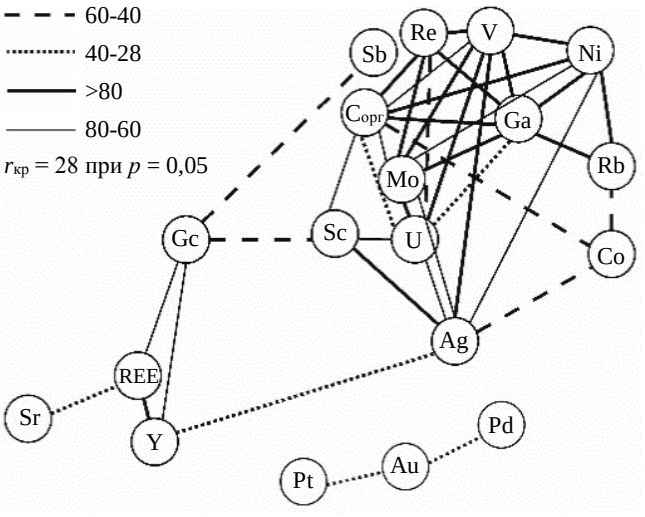


Рис.3. Схема ветвящихся связей БМ, рения и элементов-спутников в ЧС

Цифрами обозначены интервалы значений коэффициента корреляции; $r_{кр}$ – критическое значение коэффициента корреляции; p = 0,05-95 % вероятности

Минеральные формы элементов. Поиску минеральных фаз БМ в ЧС Прибалтийского палеобассейна в наших исследованиях уделено повышенное внимание [42]. Впервые оценивалась доля коллоидно-солевой составляющей породы и накопление в этой фракции БМ и рения. В составе алевро-песчаной примеси

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© Е.Г.Панова, С.Ю.Енгалычев, Я.Ю.Фадин, Г.А.Олейникова, И.Ю.Тихомирова, 2024

присутствуют самородные металлы и интерметаллиды: $Au_{сам}$, Pd, Os-Ir, Au-Ag, Au-Cu, Au-(Cu)-Hg, Au-Hg, Ag-Cu, Pt-Fe. Наряду с ними в пробах отмечаются самородные Fe, Al, Cu, Fe-Ni, Ni-Fe, Cu-Zn, а также теллуриды и оксиды висмута. В составе конкреционного комплекса обнаружены минеральные фазы БМ – $Au_{сам}$, халькопирит с примесью Au. Они находятся в ассоциации с пиритом с примесями Ni, Co, Zn, Cu, As, сфалеритом с примесью Cd, Fe и пентландитом. Таким образом, можно сделать вывод о наличии минеральных и микроминеральных форм нахождения БМ в ЧС. Эта доля крайне невелика, встречается спорадически и составляет 1-5 отн.%.

Безминеральные формы элементов. Наиболее важными формами существования элементов в углеродистых сланцах могут быть сорбированные (на органическом веществе и глинистых минералах) и коллоидно-солевые формы.

Связь БМ с органическим веществом сланца. В ЧС содержится 8-13 отн.% $C_{орг}$. Проведенный корреляционный анализ выявил сильные корреляционные связи органики с рением. Проведен микрозондовый анализ по площади образца с целью оценки содержание рассеянных фаз БМ. Содержания этих элементов оказались ниже порога обнаружения. Таким образом, органическое вещество ЧС Прибалтийского палеобассейна практически не накапливает БМ, но обогащено рением, ураном, ванадием и молибденом.

Связь БМ с глинистой частью сланца. Из общей геохимической выборки отобраны пробы с высокими значениями БМ, рения и других элементов-спутников. Из проб сланца выделялась глинистая составляющая (Гл) и проводился ИСП МС анализ отдельно проб сланца и ГЛ (табл.5).

Таблица 5

Сравнение содержаний химических элементов в пробе ЧС и его глинистой составляющей, г/т

Проба	Pd		Pt		Au		Re		U		V		Mo	
	ЧС	Гл	ЧС	Гл	ЧС	Гл	ЧС	Гл	ЧС	Гл	ЧС	Гл	ЧС	Гл
1	0,06	0,45	0,012	0,11	0,067	0,093	0,15	1,23	64	119	279	1760	83	782
2	0,05	0,36	0,011	0,089	0,034	0,089	0,22	1,14	172	310	1483	2360	176	217
3	0,07	0,77	0,078	0,55	0,078	0,13	0,29	1,56	152	204	860	653	114	218
4	0,29	1,05	0,049	0,083	0,066	0,28	0,17	1,22	123	278	287	1087	122	302

Глинистая составляющая обогащена БМ, рением и другими элементами-спутниками. Это объясняется более высокой сорбционной емкостью глинистых минералов. Глинистая фракция обогащена платиной и палладием примерно в два раза по сравнению с пробой сланца. Содержание рения в глинистой части в 3-7 раз больше, чем в пробе в целом.

Коллоидно-водорастворимые формы БМ в ЧС. Химические элементы в черносланцевых породах могут находиться в рассеянном виде и быть представлены частицами сверхмалых размеров – менее 1000 нм. Важные результаты, проливающие свет на проблему форм нахождения БМ и Re в диктионемовых сланцах, получены при выделении из сланцев СМФ. Первые эксперименты проведены на штуфной пробе ЧС Ленинградской обл. с содержанием рения 1,75 г/т. Выход СМФ из пробы сланца составил 1,94 %. В ходе дальнейших исследований получено максимальное содержание рения в СМФ 22,6 г/т. При указанном содержании рения в пробе его извлечение в коллоидно-солевую фракцию составило 25,3 %. Извлечение части рения водой из ЧС можно объяснить тем, что этот элемент присутствует в породе преимущественно в рассеянном состоянии, не образуя собственных минеральных форм. Наиболее вероятна локализация наночастиц рения в трещинах и поровом пространстве породы. В этом случае при обеспечении максимального доступа воды к месту локализации образуется коллоидный раствор частиц рения (в комплексе с солями и наночастицами других элементов). Аналогично ведут себя сопутствующие рению элементы-примеси в СМФ.

Доля СМФ в различных пробах неодинакова и меняется от 0,1 до 6 вес.%. Всего было выделено и проанализировано 71 проба этой фракции. По результатам измерений, размер частиц этой фракции изменяется в интервале 300-500 нм. Распределение частиц по размерам носит симметричный характер, средний размер частиц составляет 400 нм, но в растворе также присутствуют частицы как большего (до 1 мкм), так и меньшего (менее 100 нм) размера.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 789-802
© Е.Г.Панова, С.Ю.Енгалычев, Я.Ю.Фадин, Г.А.Олейникова, И.Ю.Тихомирова, 2024

Проведено сравнение содержаний элементов в валовых пробах и их СМФ и рассчитан коэффициент накопления (КН = содержание в СМФ/содержание в сланце). В СМФ накапливаются Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O. Другие петрогенные оксиды не переходят в раствор. Для БМ и рения коэффициент накопления оказался довольно высоким (табл.6).

Таблица 6

Средние содержания БМ и рения в СМФ ЧС, г/т

Элемент	СМФ (n = 71)	ЧС	Коэффициент накопления (СМФ/ЧС)
Au	0,85	0,003	283
Pt	0,60	0,009	67
Pd	4,51	0,015	301
Re	4,62	0,133	35

Проведено сравнение содержаний элементов-спутников БМ в черных сланцах и их СМФ. Результаты приведены на рис.4. Наиболее высокие значения коэффициентов накопления характерны для ванадия, урана и халькофильных элементов (Mo, Ni, Co). Для цинка характерны минеральные формы выделения.

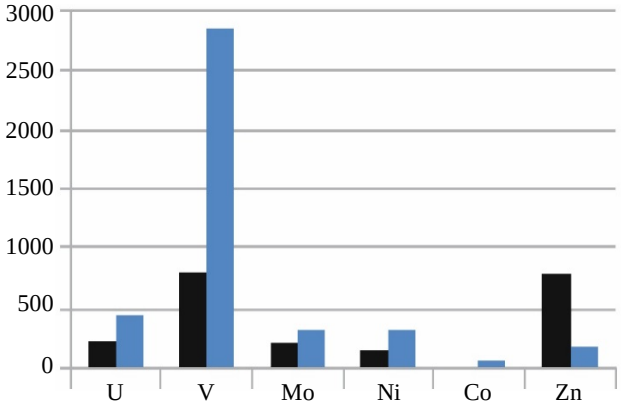


Рис.4. Средние содержания элементов-спутников в ЧС (черные столбцы) и их СМФ (голубые столбцы), г/т

Таким образом, в составе ЧС присутствуют четыре формы БМ и рения. Первая форма – в виде примеси в составе сульфидной минерализации (пирит, марказит, халькопирит, галенит и другие сульфиды), присутствующей в сланцах тонкой примесью, конкрециями или тонкими сульфидными прослоями. Содержание сульфидов в сланцах находится на уровне 8-10 %. Вторая форма – в глинистом веществе сланцев, что определяется высокой сорбционной емкостью глинистого материала. Третья форма характерна для рения и связана с органическим веществом сланцев. Четвертая форма – в составе легкоподвижных – ионной, молекулярной и коллоидной – форм.

Таблица 7

Геохимический потенциал БМ, рения и элементов-спутников в ЧС и их СМФ

Элемент	ЧС	СМФ
Au, т	370	15,6
МПГ, т	9166	280
Re, т	577,5	85,5
U,	564,8	5,3
V, тыс. т	2856	52,7
Mo, тыс. т	380	5,7
Cu, тыс. т	680	10,3
Ni, тыс. т	342	4,7

Оценка ЧС в качестве комплексного источника рудного сырья. В России в разные годы разработаны методы комплексной переработки диктионемовых сланцев, с учетом особенностей содержаний урана, молибдена, ванадия и других полезных компонентов, их распределения в сланце и сравнительно высокого содержания органического вещества. В Эстонии (г. Силламяэ) построен горно-металлургический комбинат, который начал переработку урана из диктионемовых сланцев. За три года было получено около 40 т урана. В Швеции на месторождении Ранстад с 1965 по 1969 годы работал завод по производству урана с производительностью 120 т.

Знание объемов распространения ЧС в Прибалтийском палеобассейне, содержаний БМ и рения в них позволяет рассчитать геохимический потенциал пород (табл.7). При подсчете прогнозного ресурса в качестве исходной принята формула

$$Q_{пр} = qW,$$

где q – удельная рудоносность, т/км^3; W – объем рудовмещающей среды, км^3.

Удельная рудоносность определяется по формуле

$$q = dC_{ср},$$

где d – плотность рудовмещающей породы, d = 2,403 т/м^3; $C_{ср}$ – среднее содержание элемента.

Объем рудовмещающей среды рассчитывается по формуле

$$W = Sh,$$

где S – размер поисковой площади, км^2; h – мощность рудовмещающей среды, м.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Таким образом, формула геохимического потенциала имеет вид

$$Q = ShdC_{ср}.$$

Знание форм нахождения БМ в черном сланце позволит оценить технологическую перспективность разработки подобного типа объекта. Данные о содержании элементов-спутников позволят реализовать комплексный подход в оценке такого вида сырья.

Выводы. Повышенные содержания БМ в ЧС Прибалтийского палеобассейна распределены неравномерно по простиранию горизонта – сланцы обогащены платиноидами и рением. Содержания БМ и элементов-спутников меняются по разрезу незакономерно.

Черные сланцы состоят из органической, глинистой, алевро-песчаной составляющих и конкреционного комплекса. Благородные металлы спорадически встречаются в составе алевро-песчаной примеси в виде самородных форм и интерметаллидов. В составе диагенетических сульфидов выявлены микроминеральные фазы БМ. Глинистая фракция обогащена БМ в 10 раз больше по сравнению со сланцем. Органическое вещество ограниченно сорбирует БМ, но накапливает рений.

Поровое пространство черных сланцев содержит коллоидно-солевую составляющую, которая представлена частицами размером менее 1000 нм.

Оценен геохимический потенциал ЧС восточной части Прибалтийского палеобассейна. Проведен расчет геохимического ресурса БМ, Re и элементов-спутников для ЧС в целом и их субмикронной фракции. Черные сланцы рекомендуются в качестве комплексного источника сырья.

Авторы благодарят сотрудников центральной лаборатории Института Карпинского, ресурсных центров СПбГУ «Геомодель», «Нанотехнология», «Методы анализа вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Центр микроскопии и микроанализа».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ketris M.P., Yudovich Ya.E.* Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. 2009. Vol. 78. Iss. 2. P. 135-148. DOI: 10.1016/j.coal.2009.01.002

2. *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.

3. *Карпузов А.Ф., Карпунин А.М., Соболев Н.Н., Мозолева И.Н.* Минерально-сырьевой потенциал черносланцевых формаций платформенных комплексов России // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2008. № 2. С. 12-18.

4. *Додин Д.А., Чернышов Н.М., Яцкевич Б.А.* Платинометальные месторождения России. СПб: Наука, 2000. 754 с.

5. *Чернышов Н.М.* Региональные и локальные признаки и критерии прогнозирования и поисков золото-платинометального оруденения черносланцевого типа докембрийского фундамента курско-воронежского региона // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2008. № 1. С. 79-93.

6. *Шпирт М.Я., Пунанова С.А., Стрижакова Ю.А.* Микроэлементы горючих и черных сланцев // Химия твердого топлива. 2007. № 2. С. 68-77.

7. *Олейникова Г.А., Шишлов В.А., Фадин Я.Ю.* Элементный анализ углей и черносланцевых пород методом масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором // Химия твердого топлива. 2015. № 4. С. 58-65. DOI: 10.7868/S0023117715040088

8. Патент № 2370764 РФ. Нанотехнологический способ определения наличия и количественного содержания редких и рассеянных химических элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки / Г.А.Олейникова, Е.Г.Панова, В.А.Шишлов, Л.И.Русанова. Опубл. 20.10.2009. Бюл. № 29.

9. *Oleinikova G.A., Panova E.G.* Geochemistry of Nanoparticles in the Rocks, Ores and Waste // Journal of Earth Science and Engineering. 2011. Vol. 1. № 3. P. 207-219. DOI: 10.17265/2159-581X/2011.03.009

10. *Бердников Н.В., Пугачевский М.А., Комарова В.С.* Платина в углеродистых сланцах: морфология, состав и вопросы генезиса // Руды и металлы. 2014. № 6. С. 18-25.

11. *Батурин Г.Н., Ильин А.В.* Сравнительная геохимия ракушечных фосфоритов и диктионемовых сланцев Прибалтики // Геохимия. 2013. № 1. С. 27-37. DOI: 10.7868/S0016752513010020

12. *Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И.* Благородные металлы в высокоуглеродистых метаморфических породах Ханкайского террейна, Приморье // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 26. № 1. С. 70-80.

13. *Kucha H.* Palladium Minerals in the Zechstein Copper Deposits in Poland // Chemie der Erde. 1984. Vol. 43. P. 27-43.

14. *Bjørlykke A., Olerud S., Sandstad J.S.* Metallogeny of Finnmark, North Norway // Norges Geologiske Undersøkelse Bulletin. 1985. Vol. 403. P. 183-196.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

15. *Loukola-Ruskeeniemi K., Lahtinen H.* Multiphase evolution in the black-shale-hosted Ni-Cu-Zn-Co deposit at Talvivaara, Finland // Ore Geology Reviews. 2013. Vol. 52. P. 85-99. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2012.10.006

16. *Canet C., Alfonso P., Melgarejo J.C., Belyatsky B.V.* Geochemical evidences of sedimentary-exhalative origin of the shale-hosted PGE-Ag-Au-Zn-Cu occurrences of the Prades Mountains (Catalonia, Spain): trace-element abundances and Sm-Nd isotopes // Journal of Geochemical Exploration. 2004. Vol. 82. Iss. 1-3. P. 17-33. DOI: 10.1016/j.gexplo.2004.01.002

17. *Hulbert L.J., Carne R.C., Gregoire C.D., Pactunc D.* Sedimentary nickel, zinc, and platinum-group-element mineralization in Devonian black shales at the Nick Property, Yukon, Canada; a new deposit type // Exploration and Mining Geology. 1992. Vol. 1. № 1. P. 39-62.

18. *Shao-Yong Jiang, Jing-Hong Yang, Hong-Fei Ling et al.* Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in Lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2007. Vol. 254. Iss. 1-2. P. 217-228. DOI: 10.1016/j.palaeo.2007.03.024

19. *Tao Han, Xiaoqing Zhu, Kun Li et al.* Metal sources for the polymetallic Ni–Mo–PGE mineralization in the black shales of the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China // Ore Geology Reviews. 2015. Vol. 67. P. 158-169. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2014.11.020

20. *Jianping Wang, Jiajun Liu, Runmin Peng et al.* Gold mineralization in Proterozoic black shales: Example from the Haoyaoerhudong gold deposit, northern margin of the North China Craton // Ore Geology Reviews. 2014. Vol. 63. P. 150-159. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2014.05.001

21. *Lingang Xu, Lehmann B., Jingwen Mao.* Seawater contribution to polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Early Cambrian black shales of South China: Evidence from Mo isotope, PGE, trace element, and REE geochemistry // Ore Geology Reviews. 2013. Vol. 52. P. 66-84. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2012.06.003

22. *Lee C.-T.A., Wasserburg G.J., Kyte F.T.* Platinum-group elements (PGE) and rhenium in marine sediments across the Cretaceous–Tertiary boundary: constraints on Re-PGE transport in the marine environment // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2003. Vol. 67. Iss. 4. P. 655-670. DOI: 10.1016/S0016-7037(02)01135-3

23. *Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Маслов С.Г. и др.* Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 7. С. 25-30.

24. *Ханчук А.И., Рассказов И.Ю., Александрова Т.Н., Комарова В.С.* Природные и технологические типоморфные ассоциации микроэлементов в углеродистых породах Кимканского рудопроявления благородных металлов (Дальний Восток) // Тихоокеанская геология. 2012. Т. 31. № 5. С. 3-12.

25. *Чернышов Н.М., Чернышова М.Н.* Закономерности размещения, состав и критерии прогнозирования и поисков золото-платинометальных руд черносланцевого типа в пределах Воронежского кристаллического массива // Литосфера. 2008. № 6. С. 39-53.

26. *Гурская Л.И.* Платинометалльное оруденение черносланцевого типа и критерии его прогнозирования. СПб: ВСЕГЕИ, 2000. 207 с.

27. *Лазаренков В.Г., Петров С.В., Таловина И.В.* Месторождения платиновых металлов. СПб: Недра, 2002. 298 с.

28. *Ханчук А.И., Молчанов В.П., Медков М.А. и др.* Пути переработки графитоносных пород Приморья // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 1. С. 33-36.

29. *Енгалычев С.Ю.* Рениеносность осадочного чехла Восточно-Европейской платформы. СПб: ВСЕГЕИ, 2019. 288 с.

30. *Александрова Т.Н.* Некоторые типоморфные ассоциации микроэлементов в черносланцевых породах Буреинского массива // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технология. 2011. № 2. С. 95-104.

31. *Михайлов В.А., Чернов В.Я., Кушнеренко В.К.* Диктионемовые сланцы Прибалтийского бассейна – перспективный объект промышленного освоения на уран и другие полезные ископаемые // Материалы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов. 2006. № 149. С. 92-98.

32. *Falk H., Lavergren U., Bergbäck B.* Metal mobility in alum shale from Öland, Sweden // Journal of Geochemical Exploration. 2006. Vol. 90. Iss. 3. P. 157-165. DOI: 10.1016/j.gexplo.2005.10.001

33. *Georgiev S., Stein H.J., Hannah J.L. et al.* Chemical signals for oxidative weathering predict Re–Os isochroneity in black shales, East Greenland // Chemical Geology. 2012. Vol. 324-325. P. 108-121. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.01.003

34. *Jaffe L.A., Peucker-Ehrenbrink B., Petsch S.T.* Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering // Earth and Planetary Science Letters. 2002. Vol. 198. Iss. 3-4. P. 339-353. DOI: 10.1016/S0012-821X(02)00526-5

35. *Александрова Т.Н., Прохорова Е.О.* Модификация свойств породообразующих минералов при флотации // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2023. № 12. С. 123-138. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_12_0_123

36. *Aleksandrova T., Nikolaeva N., Kuznetsov V.* Thermodynamic and Experimental Substantiation of the Possibility of Formation and Extraction of Organometallic Compounds as Indicators of Deep Naphthogenesis // Energies. 2023. Vol. 16. Iss. 9. № 3862. DOI: 10.3390/en16093862

37. *Чантурия В.А., Николаев А.И., Александрова Т.Н.* Инновационные экологически безопасные процессы извлечения редких и редкоземельных элементов из комплексных руд сложного вещественного состава // Геология рудных месторождений. 2023. Т. 65. № 5. С. 402-415. DOI: 10.31857/S0016777023050040

38. *Aleksandrova T., Nikolaeva N., Afanasova A. et al.* Extraction of Low-Dimensional Structures of Noble and Rare Metals from Carbonaceous Ores Using Low-Temperature and Energy Impacts at Succeeding Stages of Raw Material Transformation // Minerals. 2023. Vol. 13. Iss. 1. № 84. DOI: 10.3390/min13010084

39. *Helz G.R., Dolor M.K.* What regulates rhenium deposition in euxinic basins? // Chemical Geology. 2012. Vol. 304-305. P. 131-141. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.02.011

40. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Отв. ред. Н.П.Юшкин, А.М.Асхабов, В.И.Ракин. СПб: Наука, 2005. 581 с.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

41. *Конев Р.И.* Наноминералогия золота эпитермальных месторождений Чаткало-Кураминского региона (Узбекистан). СПб: DELTA, 2006. 218 с.

42. *Фадин Я.Ю.* Благородные металлы в черных сланцах Прибалтийского палеобассейна: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. СПб: ВСЕГЕИ, 2018. 20 с.

***Авторы*: Е.Г.Панова,** *д-р геол.-минерал. наук, профессор, e.panova@spbu.ru, https://orcid.org/0000-0003-4871-0872* (*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*), **С.Ю.Енгалычев,** *канд. геол.-минерал. наук, ведущий специалист, https://orcid.org/0009-0005-3577-4625* (*Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П.Карпинского, Санкт-Петербург, Россия*), **Я.Ю.Фадин,** *канд. геол.-минерал. наук, ведущий инженер, https://orcid.org/0009-0006-2232-4286* (*Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П.Карпинского, Санкт-Петербург, Россия*), **Г.А.Олейникова,** *канд. хим. наук, начальник центральной лаборатории, https://orcid.org/0009-0006-5569-6537* (*Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П.Карпинского, Санкт-Петербург, Россия*), **И.Ю.Тихомирова,** *канд. хим. наук, доцент, https://orcid.org/0000-0002-4976-4429* (*Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена, Санкт-Петербург, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0