

РЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ ГОРНОГО АЛТАЯ

А.И. Гусев

Алтайский государственный гуманитарно-педагогический
университет им. В.М. Шукшина, г. Бийск

ВВЕДЕНИЕ

Металл рений, наряду с вольфрамом и молибденом, составляет триаду самых тугоплавких элементов. Одновременно с этим он способен длительно сохранять прочность при сверхвысоких температурах, вплоть до 2000 °С. Внешне металлический рений обладает светло-серебристым оттенком, тогда как его порошки имеют черный цвет. Этот элемент относится к редкоземельным металлам и оказывается рассеянным, то есть отсутствует концентрация элемента в определенной географической области планеты. История открытия рения — металла — берет истоки с конца 19 века. Именно тогда Д. И. Менделеев предположил существование аналога марганца с атомным весом около 190. Русский ученый поэтому и дал наименование гипотетическому металлу: тримарганец. Реальное название элемент получил в 1925 году, когда немецкие химики И. и В. Ноддак обнаружили его в составе колумбита посредством спектрального анализа. Имя рений происходит от названия известной реки Рейн.

Рений — это классический пример рассеянного элемента. Среднее содержание металла в земной коре по массе составляет стомиллионные доли процента. В природе до недавнего времени были известны три ренийсодержащих минерала - оксид, сульфид и сульфореонат меди. Последний минерал также известен, как **джезказганит** (жезказганит) (CuReS_4) по названию одноименного месторождения в Казахстане. В качестве примеси рений можно встретить в минералах редких земель, а также других элементов: колумбитах, танталитах, цирконах. Особенно высоко примесное содержание Re в молибдените - до 0.5 %.

Рений – один из наиболее «тяжелых» элементов, является парамагнитным. Его плотность 21.03 г/см³ соразмерна величинам этого параметра для металлов платиновой группы. По величине тугоплавкости металл уступает только вольфраму, однако в отличие от него Re характеризуется пластичностью в кристаллизованном и литом состояниях, а также способностью деформироваться при отрицательных температурах. Модуль упругости этого элемента составляет 470 Гн/м², уступая только осмию и иридию, что обуславливает способность к быстрому наклепу под давлением.

Температура плавления рения составляет 3180 °С, кипения – свыше 5600 °С. Re обладает высокой температурой рекристаллизации, на уровне 2800 °С. Это применяется в промышленности для повышения температурного порога рекристаллизации посредством введения этого металла в сплавы. Получение рения основано на переработке медных и молибденовых руд. Технология достаточно затратная и трудоемкая, поскольку на производство килограмма металла требуется до 2000 тонн руды. Цена за грамм рения составляла около 4,5 \$ США.

Сферы использования рения достаточно разнообразны и включают: электронные приборы; вакуумную технику; медицину; ювелирное дело; металлургию. Интенсивно ведется применение этого металла в авиационной промышленности и кораблестроении.

Кроме того, металл представляет собой высококачественный катализатор, поэтому с его участием проходят процессы дегидрирования и гидрирования. Особенный интерес к

элементу проявляет нефтеперерабатывающая промышленность, рассматривая его как базовый компонент при производстве новых катализаторов, например, рениево-платинового. Это позволяет нарастить объемы выпуска высокооктанового бензина и удешевляет производственные затраты. Действительно, рениевые катализаторы обходятся существенно дешевле платиновых аналогов. Еще один положительный аспект применения рения как катализатора в нефтеперерабатывающей отрасли – увеличение пропускной способности установок, практически на 50 %, а также двукратное повышение их эксплуатационного ресурса. Жаропрочность этого элемента обусловила его применение в атомной технике как конструкционного материала. Он используется при изготовлении цельнотянутых труб под тепловыделяющие элементы, работающие в высокотемпературном режиме до 3000 °С.

Изотопы ^{188}Re и ^{186}Re - радиоактивны и используются для лечения рака печени. Они обладают похожей глубиной проникновения в ткани (5 мм для ^{186}Re и 11 мм для ^{188}Re), но ^{186}Re имеет преимущество - более большой период жизни (90 часов против 17 часов).

Рений относится к стратегическим металлам, имеющим важнейшее значение в аэрокосмическом машиностроении, он применяется в изготовлении жаропрочных сплавов, используемых в двигателях ракет для запуска космических аппаратов, для СУ-35 и других. Основным источником получения рения в мире – молибденит и халькопирит порфириновых месторождений. Лидером по получению рения из таких руд является Чили. На втором месте по запасам находится США, но свои месторождения они не отрабатывают с целью сбережения стратегического сырья. США занимают первое место в мире по потреблению рения за счёт скупки его на Мировом рынке.

В СССР основным источником получения рения были порфириновые месторождения Казахстана (90 %), Узбекистана и Армении (10 %). После развала СССР весь рений основных наших поставщиков скупил американцы. Наша страна оказалась лишённой своей сырьевой базы рения.

Российскими геологами в конце 20 века открыт уникальный рениевый минерал на фумарольном поле вулкан Кудрявый (остров Итуруп). Это открытие совершилось в 1992 г. вулканологом Генрихом Штейнбергом. Рений там представлен минералом рениитом ReS_2 , имеющим строение схожее с молибденитом, что и обусловило изоморфное вхождение рения в решётку молибденита. Месторождение представляет собой небольшую площадку на вершине спящего вулкана Кудрявый), где активно действуют термальные фумарольные источники с очень высокой температурой (от 500 до 930 °С). Это говорит о том, что месторождение продолжает свой рост, и по предварительным оценкам магматический очаг в виде высокотемпературных фумарольных газов ежегодно выбрасывает в атмосферу около 37 тонн этого металла. Запасы рения в виде рениита на острове Итуруп оцениваются в 10-15 тонн, а в виде вулканических газов - до 40 тонн в год.

Повышенные содержания рения зафиксированы также в фумаролах вулканов Мерапи (Индонезия), Момотомбо (Нигерия), СантХеленс [Bernard et al., 1990]. Рениит и ренийобогащённый молибденит обнаружены в рудах комплексного месторождения Пагони Рачи (Mo-Cu-Te-Ag-Au) в Северной Греции [Vouldoris et al., 2009]. Для последнего проявления приведены температуры гомогенизации газовой-жидкой вакуолей в кварце с молибденитом от 360 до 428 °С.

В настоящее время Россия вынуждена покупать дорогой металл рений за рубежом. С участием «Роснано» идет создание промышленного производства нанокристаллических порошков рения путем вторичной переработки техногенных отходов. К 2015 году производство составило 960 кг рения в год. Но этого мало - России рения нужно больше. Иначе наши самолеты со временем просто не смогут летать. Времени остается всё меньше.

Ещё один минерал, содержащий рений, - таркианит $(\text{Cu,Fe})(\text{Re,Mo})_4\text{S}_8$ с 53,61 мас. % рения - был обнаружен в концентрате из месторождения Хитура (Cu-Ni ликвационное) в Финляндии.

Приведенные данные свидетельствуют о весьма высокой актуальности исследований по содержанию стратегического металла рения в породах и минералах Горного Алтая.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Нами проанализированы различные минералы на содержание рения самых разных геолого-промышленных типов месторождений Горного Алтая. Определения проведены в 71 монофракции минералов кинетическим методом анализа, выполненным в Отделе научно-производственных аналитических работ Института минералогии, кристаллографии, геохимии редких элементов (ИМГРЭ, г. Москва), и сведены в табл. 1.

Количественные оценки концентраций рения в минералах показывают, что в регионе выделяются минералы, обеднённые указанным металлом и обогащённые. К числу обеднённых рением минералов относятся берилл (0,17 г/т), аквамарин (0,06 г/т), вольфрамит (0,027-0,032 г/т) Калгутинского, гюбнерит (0,034 г/т), вольфрамит (0,04 г/т), турмалин (0,022 г/т) Колыванского месторождений. Такие же низкие концентрации рения характерны для тех же минералов и других грейзеновых месторождений (Осокинского, Щемилковского, Мульчихинского). Низкие концентрации рения устанавливаются и для галенита, сфалерита колчеданных месторождений Рудного Алтая и жильных месторождений Горного Алтая. Пониженные содержания рения характерны для граната и турмалина пегматитовых объектов Горного Алтая. Низкие концентрации рения фиксируются и в халькопирите скарновых месторождений (Синюхинского, Чойского). Невысокие концентрации определены и для борнита колчеданных месторождений Рудного Алтая и скарновых месторождений Горного Алтая.

Наиболее высокие концентрации рения определены в молибденитах и халькопиритах порфировых месторождений и проявлений Горного Алтая (Чойском порфировом, Кульбичском, Кувашском, Верхне-Башчелакском, Плотбищенском, Чакпундобэ, Черёмуховой Сопки, Ключа Черёмухового, Колыванского). Концентрации рения в них на порядок и более выше, чем в первой группе объектов, и варьируют от 178,9 до 330,3 г/т. Заслуживают внимания повышенные содержания рения в цирконе, колумбите и тортвейтите комплексного редкометалльного Даниловского пегматитового месторождения. Кроме того, обращают на себя внимание повышенные концентрации рения в пиритах Синюхинского золото-медно-скарнового месторождения (9,3 г/т), барит-полиметаллического Среднего месторождения (8,5 г/т) и Змеиногорского (9,5 г/т), превышающие минеральный кларк этого элемента в пирите более чем в 15 раз [Иванов, 1973].

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Материалы по рениености различных образований в мире показывают, что для формирования значимых концентраций рения, в том числе и современная фумарольная деятельность на вулкане Кудрявый, важную роль имеют высокотемпературные флюидные системы, образовавшиеся в результате мантийно-корового взаимодействия [Грабежев, 2013; Иванов и др., 1969; Коваленкер и др., 2011; Попов, Кудрявцев, 1995; Рехарский и др., 1983]. Установлено, что максимальные концентрации рения в молибдените фиксируются в стадию кислотного выщелачивания, по сравнению с рудно-метасоматическими образованиями ранней щелочной стадии [Рехарский и др., 1983; Giles, Shilling, 1972]. Для концентрации рения в молибдените играют также роль окислительный потенциал и другие физико-химические факторы среды минералообразования [Рехарский и др., 1983; Berezhina et al., 2005; Giles, Shilling, 1972].

Для выяснения условий концентрации рения в молибдените порфировых и грейзеновых месторождений Алтайского региона проанализирован состав монофракций молибденита на комплекс элементов совместно с концентрациями рения. Анализы сведены в табл. 2.

Таблица 1. Концентрации рения в минералах Горного Алтая

№ п/п	Минерал	Содержание рения, г/т	Месторождения и проявления
1	Берилл	0,17	Калгутинское (грейзены)
2	Аквамарин	0,06	Калгутинское (грейзены)
3	Вольфрамит	0,032	Калгутинское (грейзены)
4	Вольфрамит	0,027	Калгутинское (грейзены)
5	Молибденит	16,8	Калгутинское (грейзены)
6	Молибденит	23,9	Калгутинское (грейзены)
7	Халькопирит	2,3	Калгутинское (грейзены)
8	Молибденит	178,9	Калгутинское (порфиоровое оруденение)
9	Халькопирит	22,7	Калгутинское (порфиоровое оруденение)
10	Молибденит	12,7	Ю-Калгутинское (грейзены)
11	Халькопирит	1,7	Ю-Калгутинское (грейзены)
12	Гюбнерит	0,034	Кольванское (грейзены)
13	Вольфрамит	0,04	Кольванское (грейзены)
14	Турмалин	0,022	Кольванское (грейзены)
15	Молибденит	18,4	Кольванское (грейзены)
16	Молибденит	33,4	Кольванское (грейзены)
17	Халькопирит	9,6	Кольванское (грейзены)
18	Вольфрамит	1,3	Кольванское (грейзены)
19	Молибденит	348,6	Кольванское (порфиоровое оруденение)
20	Халькопирит	74,8	Кольванское (порфиоровое оруденение)
21	Молибденит	192	Верхне-Башцелакское (порфиоровое)
22	Халькопирит	77,8	Верхне-Башцелакское (порфиоровое)
23	Вольфрамит	0,037	Солдатка (грейзеновое)
24	Вольфрамит	0,076	Мульчихинское (грейзеновое)
25	Молибденит	8,77	Мульчихинское (грейзеновое)
26	Молибденит	13,0	Мульчихинское (грейзеновое)
27	Молибденит	2,09	Мульчихинское (грейзеновое)
28	Вольфрамит	0,083	Мульчихинское (грейзеновое)
29	Вольфрамит	0,043	Осокинское (грейзеновое)
30	Молибденит	14,5	Осокинское (грейзеновое)
31	Вольфрамит	0,036	Щемиловское (грейзены)
32	Вольфрамит	0,043	Щемиловское (грейзены)
33	Молибденит	15,5	Щемиловское(грейзеновое)
34	Молибденит	173,5	Кувашское (порфиоровое)
35	Халькопирит	34,8	Кувашское (порфиоровое)
36	Галенит	0,026	Локтевское(жильное Pb-Zn)
37	Сфалерит	0,31	Локтевское(жильное Pb-Zn)
38	Галенит	0,028)	Верховье Ночной (жильное Pb-Zn)
39	Галенит	0,06	Змеиногорское (колчеданное)
40	Пирит	9,5	Змеиногорское (колчеданное)
41	Галенит	0,07	Среднее (колчеданное)
42	Пирит	8,5	Среднее (колчеданное)
43	Борнит	0,034	Среднее (колчеданное)
44	Халькопирит	1,9	Синюхинское (Au-Cu-скарновое)
45	Борнит	0,12	Синюхинское (Au-Cu-скарновое)
46	Пирит	9,3	Синюхинское (Au-Cu-скарновое)
47	Гранат	0,118	Ручей Слепой (пегматитовое)
48	Гранат	0,131	Ручей Слепой (пегматитовое)
49	Гранат	0,131	Ручей Слепой (пегматитовое)
50	Гранат	0,108	Ручей Слепой (пегматитовое)
51	Гранат	0,321	Даниловское (пегматиты)
52	Циркон	110,7	Даниловское (пегматиты)
53	Тортвейтит	36,5	Даниловское (пегматиты)

Окончание таблицы 1.

№ п/п	Минерал	Содержание рения, г/т	Месторождения и проявления
54	Колумбит	231,5	Даниловское (пегматиты)
55	Турмалин	1,8	Точильное (пегматиты)
56	Гранат	0,567	Точильное (пегматиты)
57	Молибденит	226,8	Черёмуховая Сопка в Синюхинском рудном поле (порфиоровое)
58	Халькопирит	83,4	Черёмуховая Сопка (порфиоровое)
59	Молибденит	10,5	Чойское (Au-Te-скарновое)
60	Халькопирит	0,4	Чойское (Au-Te-скарновое)
61	Молибденит	330,3	Кульбичское (порфиоровое)
62	Халькопирит	101,5	Кульбичское (порфиоровое)
63	Молибденит	15,7	Чуринское кварцево-(жильное)
64	Молибденит	231,6	Чакпундобэ (порфиоровое)
65	Молибденит	220	Плотбищенское (порфиоровое)
66	Молибденит	23,7	Плесовчихинское (жильное Q-Mo)
67	Молибденит	178,6	Ключ Черёмуховый (порфиоровое)
68	Халькопирит	55,6	Ключ Черёмуховый (порфиоровое)
69	Гранат	0,305	Устаурихинское (пегматиты)
70	Турмалин	0,12	Устаурихинское (пегматиты)
71	Молибденит	426	Чойское (порфиоровое)

Анализ данных таблицы показывает резкие колебания суммы редкоземельных элементов от 10,62 до 182,16 г/т и концентраций рения от 8,3 до 426 г/т. Обращают на себя внимание очень высокие значения тетрадного эффекта фракционирования (ТЭФ) REE М-типа - от 1,84 до 5,37 (при пороговом значении 1,1). Известно, что проявление ТЭФ REE М-типа связывается с особенностями флюидного режима и активностью таких летучих компонентов, как F, Cl и другие. Наши данные показывают, что для молибденита региона наблюдается обратная корреляция величин ТЭФ REE М-типа и суммы REE.

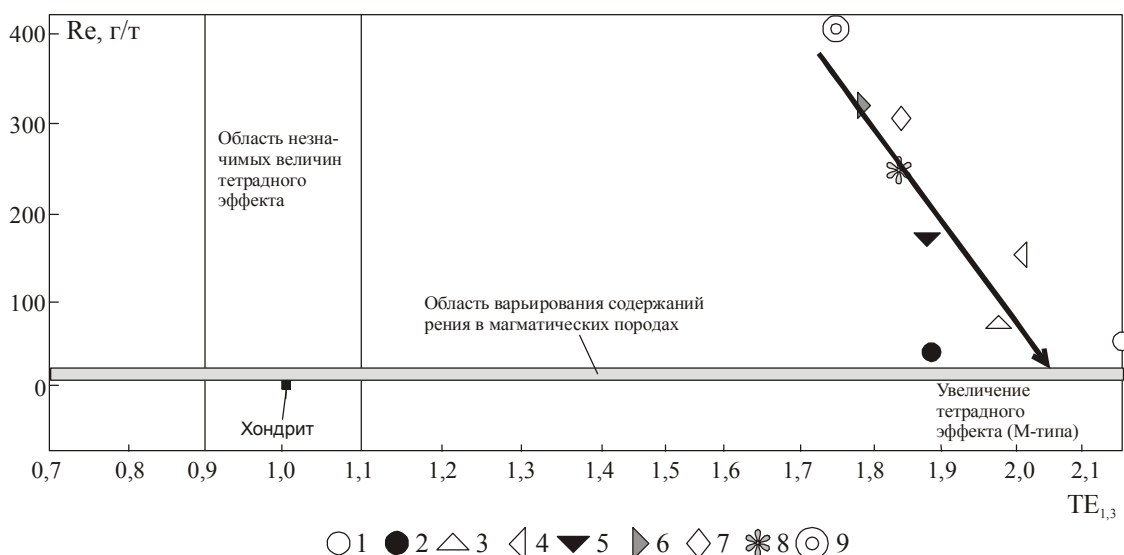


Рис. 1. Диаграмма Re – TE_{1,3} для молибденита Горного Алтая (составлена автором).

Молибдениты Горного Алтая: 1 - молибденит 1 генерации, 2 - молибденит 2 генерации кварцево-грейзенового Мульчихинского месторождения; 3 - кварцево-грейзенового Калгутинского месторождения; 4 - порфиорового Калгутинского месторождения; 5 - порфиорового Верхне-Башцелакского проявления; 6 - Кольванского порфиорового; 7 - Кульбичского порфиорового месторождения; 8 - порфиорового проявления Чакпундобэ; 9 - Чойского месторождения (порфиорового типа). Содержания рения в хондритах по [Wasson, Kallemeyn, 1988]. Концентрации рения в магматических породах по [Виноградов, 1962]. TE_{1,3} – тетрадный эффект фракционирования REE по [Irber, 1999] как среднее между первой и третьей тетрадами.

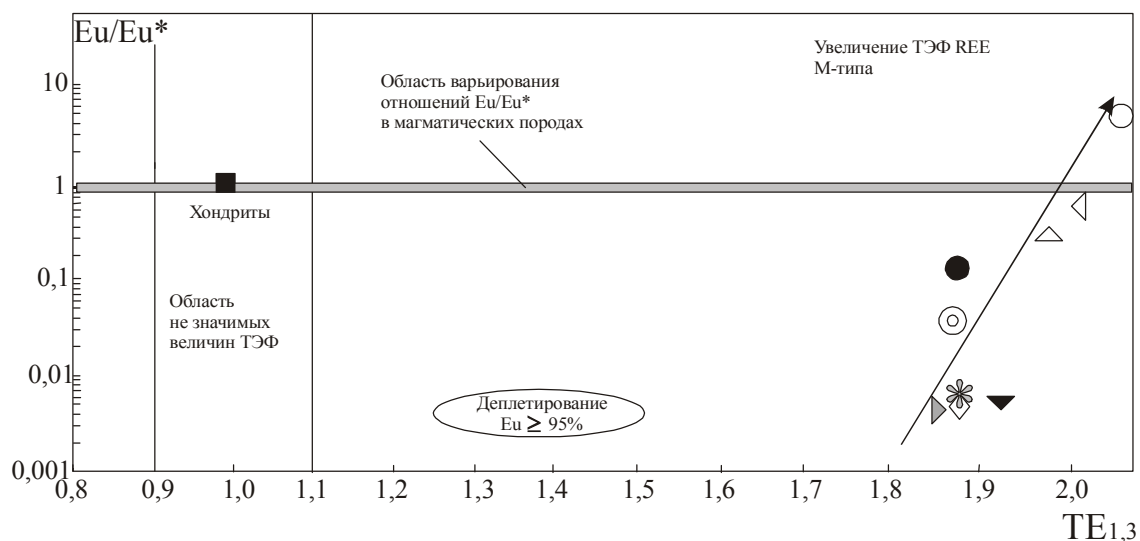


Рис. 2. Диаграмма Eu/Eu^* - $TE_{1,3}$ для молибденитов Горного Алтая.

Условные те же, что на рис. 1.

На диаграмме соотношений $Re - TE_{1,3}$ фиксируется негативная зависимость концентраций рения и ТЭФ REE М-типа – увеличение значений ТЭФ сопровождается снижением содержаний Re (рис. 1) и суммы REE.

На диаграмме соотношений Eu/Eu^* и $TE_{1,3}$ фиксируется резкое увеличение соотношений Eu/Eu^* с увеличением значений $TE_{1,3}$ (рис. 2). Увеличение величины Eu/Eu^* при проявлении ТЭФ REE М-типа согласно рядам кислотности-щёлочности элементов [Маракушев, 1976] спектра элементов Sm, Gd, Eu (участвующих в соотношении Eu/Eu^*) в водно-сероводородных растворах при стандартных условиях отвечает повышению кислотности среды. Следовательно, повышение концентраций рения в молибдените связано с повышением щёлочности среды кристаллизации молибденита региона.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Таким образом, анализируя данные по распределению рения в минералах Горного Алтая, можно сделать следующие выводы:

1. Наиболее высокие концентрации рения характерны для молибденитов порфировых месторождений и проявлений.
2. Увеличение концентраций рения в молибдените связано с повышением щелочности среды минералообразования.

В связи с вышеизложенным авторские рекомендации можно свести к следующим пунктам.

1. Наиболее интересным объектом в отношении поисков рениевого оруденения являются глубокие горизонты Чойского месторождения, где на глубинах 100-200 м по скважинам, пробуренным в 1991-1992 годах (поисково-оценочные работы на молибден), зафиксированы скарновый и другие типы оруденения: кварц-золото-теллуридное жильное, медно-цинково-золото-теллуридное стратиформное и золото-порфировое, медно-молибден-порфировое, формировавшиеся в несколько этапов на протяжении длительного интервала времени от девона до нижней юры [Гусев, 2010]. На месторождении явно проявлены магматизм и оруденение герцинского и альпийского этапов тектогенеза в результате мантийно-корового взаимодействия. Глубокие горизонты месторождения не доизучены. Обстановка и вещественный состав руд на Чойском месторождении близки к таковым комплексного месторождения Пагони Рачи (Mo-Cu-Te-Ag-Au) в Северной Греции.

2. Заслуживают интереса пегматитовые объекты Прителечья (Кокши, Челюш и дру-

гие), где проявлено редкометалльное оруденение в литиевых пегматитах с повышенным рением.

3. Заслуживает внимания весь Уймено-Лебедской прогиб с обрамлением, где проявлены порфировые типы оруденения, внимания к которым не было привлечено во время проведения ГДП-200.

Литература

Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия, 1962, № 7, с. 555-572.

Грабежнев А.И. Рений в медно-порфировых месторождениях Урала // Геология рудн. месторождений, 2013, т. 55, № 1, с. 16-32.

Гусев А.И. Минерагения и полезные ископаемые Республики Алтай. - Бийск: Изд-во АГАО, 2010, 385 с.

Иванов В.В., Поплавко Е.М., Горохова В.Н. Геохимия рения. - М.: Наука, 1969. – 160 с.

Иванов В.В. и др. Средние содержания элементов-примесей в минералах. – М.: Недра, 1973. – 208 с.

Коваленкер В.А., Киселёва Г.Д., Крылова Т.Л., Андреева О.В. Минералогия и условия формирования руд золотоносного W-Мо-порфирового Бугдаинского месторождения (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудн. месторождений, 2011, т. 54, № 2, с. 107-147.

Маракушев А.А. Термодинамические факторы образования рудной зональности. Сб.: Прогнозирование скрытого оруденения на основе зональности гидротермальных месторождений. - М.: Наука, 1976. - С. 36-51.

Попов В.С., Кудрявцев Ю.К. Содержания Re в молибдените как критерий оценки молибденитовых месторождений // Разведка и охрана недр, 1995, № 6, с. 17-20.

Рехарский В.И., Савельева Л.В., Ланге Е.К. Поведение рения в процессе рудообразования // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1983, № 7, с. 1040-1046.

Anders E., Greevesse N. Abundances of the elements: meteoric and solar // Geochim. Cosmochim. Acta, 1989, v. 53, p. 197-214.

Bernard A., Symonds R.B., Rose W.I. Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids // Appl. Geochem., 1990, v. 5, p. 317-326.

Berzina A.N., Sotnikov V.I., Ekonomou-Eliopoulos M. et al. Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu-Mo and Mo-Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia // Ore Geology Reviews, 2005, v. 26, p. 91-113.

Giles D.L., Shilling J.H. Variation in rhenium content of molybdenite // Proceed. Intern. Geol. Congress, 24th section 10. – Monreal, 1972. - P. 145-152.

Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, v. 63, № 3/4, p. 489-508.

Vouldouris P.C., Melfos V., Spry P.G. et al. Rhenium-rich molybdenite and rhenite in the Pagoni Rachi Mo-Cu-Te-Ag-Au prospect, Northern Greece: Implication for the Re geochemistry of porphyry style Cu-Mo and Mo mineralization // The Canad. Minerealogist, 2009, v. 47, p. 1013-1036.

Wasson J.T., Kallemeyn G.W. Composition of chondrites // Phil. Trans. R. Soc. Lond, 1988. – V. 201. – P. 535-544.