

УДК 553.493.58:553.495;549.905.1

УНИКАЛЬНОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ РЕНИЯ В УГЛЕНОСНЫХ ПЕСКАХ КАРБОНА РУССКОЙ ПЛИТЫ. СООБЩЕНИЕ 2. МИНЕРАЛОГИЯ РУД

© 2020 г. П. Э. Кайлачаков^{a, b}, О. А. Дойникова^a,
П. Е. Белоусов^a, И. В. Викентьев^{a, b, *}

^aИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^bИнженерная академия, Российский Университет Дружбы Народов,
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

*e-mail: viken@igem.ru

Поступила в редакцию 30.10.2019 г.

После доработки 24.02.2020 г.

Принята к публикации 26.02.2020 г.

Изучен химический и минеральный состав руд Брикетно-Желтухинского U–Mo–Re месторождения в Подмосковном бурогольном бассейне. Месторождение локализовано в палеорусловых угленосных песчаных отложениях визейского возраста. В рудах, помимо основных элементов Re, Mo, U и Se, отмечены повышенные концентрации (в порядке снижения) Zr, Zn, Mn, Ni, As, Co, V, Pb, Y, Cu, также присутствуют Tl и Ag. Установлена положительная корреляционная связь Re с Mo, Ag, Zn, U, Se, Co. Руды не сцементированы, в качестве основного метода их исследования использовалась аналитическая сканирующая электронная микроскопия. Для уточнения форм нахождения U, Mo и Re проведено экспериментальное последовательное выщелачивание. Выяснено, что основная часть Re находится в органической и ионообменной формах. Молибден распределен между прочно связанной (сульфиды) и органической формами примерно поровну. Уран находится преимущественно в слабосвязанной форме и легко мигрирует с водами. Аутигенные минералы представлены в основном пиритом, марказит играет подчиненную роль, иногда присутствуют полиметаллические сульфиды (сфалерит, халькопирит, галенит и др.) и селениды (джаркенин, клаусталит). Минералы Mo (содержащие до 1.5 мас. % Re) представлены очень мелкими зёрнами молибденита и иордизита. Уран образует микронные включения уранинита (настурана) в колломорфном пирите, присутствует в виде примеси в рабдофане и цирконе. Преобладающая часть U, Mo и Re сорбирована на углестых, глинистых и сильно измененных сульфидных частицах. Переносимый речными потоками в мелководный морской бассейн аркозовый и, в подчиненном количестве, пепловый материал, а вместе с ними тяжелые металлы Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, U, Mo, Re, а также S и Se, накапливались в терригенных отложениях. На стадии диагенеза осадков эти элементы сорбировались растительным детритом и, отчасти, глинистыми частицами и оксигидроксидами/сульфидами железа. Промышленные U–Mo–Re руды сформировались на втором, эпигенетическом этапе, при латеральной фильтрации по высокопроницаемым горизонтам песков, обогащенных кислородом подземных вод. Эти процессы сопровождались переотложением U, Mo, Re, Se, Cu, Ni, Zn из дисперсных минералов первого этапа оруденения на восстановительном (растительный детрит, пирит) и сорбционном (глинистые осадки) геохимических барьерах. Элементы U, Mo и Re фиксировались в минеральной и, преимущественно, в сорбированной формах. Предполагается значительный вклад в рудообразование эндогенных факторов, связанных с активизацией разломов фундамента Восточно-Европейской платформы, эпиплатформенным щелочно-базальтовым магматизмом, поступлением в сферу рудоотложения глубинных флюидов.

Ключевые слова: рений, уран, минералы, сорбция, гидрогенный, бурый уголь, палеодолина.

DOI: 10.31857/S0024497X20040023

Брикетно-Желтухинское месторождение, ранее считалось уран-молибденовым и в 1997–2005 гг. изучалось геологами АО «Урангео» Министерства природных ресурсов, специалисты которого унаследовали опыт и методику работ 1-го Главного геологоразведочного управления

Мингео СССР, создавшего крупнейшую в мире минерально-сырьевую базу урана [Лаверов и др., 1992, 2012; Подземное ..., 1998; Машковцев и др., 2017]. В результате поисково-оценочных работ на южной окраине Подмосковного бурогольного бассейна, прогнозные ресурсы рения составили

около 40 т [Кульгин и др., 2007]. По данным разведочного бурения и подсчета запасов, проведенных в 2013–2015 гг. сотрудниками Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ), запасы составили 23 т Re [Карась и др., 2017; Левченко и др., 2019]. Возможное производство на месторождении – 3–4 т рения в год – смогло бы обеспечить минимальные потребности высокотехнологичной промышленности России, которые в последние годы покрываются импортом рения. Результаты исследования руд Брикетно-Желтухинского месторождения рения, которое является первым в России, содержатся в публикациях [Спиридонов и др., 2016; Карась и др., 2017; Кайлачаков, 2017; Викентьев, Кайлачаков, 2020]. Минеральный состав руд приводится в работе [Расулова и др., 2007], однако в ней основное внимание было уделено минеральным формам урана; формы нахождения селена и рения на этом месторождении ранее не были достоверно установлены [Карась и др., 2017].

Минеральный состав U–Mo–Re руд исследовался группой под руководством А.А. Кременецкого (ИМГРЭ) в образцах из сходного по геологическим характеристикам месторождения Бельское [Кременецкий и др., 2011], в котором урановая и сопутствующая минерализация в основном приурочены к зонам перехода пластов углей в песчано-глинистые отложения [Машковцев и др., 2017].

В предыдущем сообщении [Викентьев, Кайлачаков, 2020] обсуждались особенности геологического строения месторождения, основные геолого-структурные и литолого-фациальные факторы локализации U–Mo–Re оруденения; была предложена генетическая модель месторождения, которое было отнесено к палеодолинному подтипу экзогенно-инфильтрационного (“песчаникового”) типа. В настоящем сообщении приводятся результаты геохимического и минералогического исследования руд этого месторождения, которое было выполнено для уточнения форм нахождения урана, рения, молибдена и выяснения основных факторов рудоотложения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материал для исследований был получен в ходе оценочных работ (2013–2015 гг.) на рений и сопутные компоненты [Спиридонов и др., 2016; Карась и др., 2016, 2017]. Основой для настоящей работы послужили результаты рудно-минералогических и геохимических исследований 2015–2019 гг., выполненных в ИГЕМ РАН.

В работе принята следующая классификация песков по размерности: грубозернистые (2.5–1 мм); крупнозернистые (1–0.5 мм), среднезернистые

(0.5–0.25 мм), мелкозернистые (0.25–0.1 мм), тонкозернистые (0.1–0.05 мм), разнотоннозернистые (от мелко- до грубозернистых). Для наиболее тонких обломочных фракций осадков использовалась следующая терминология: алеврит крупный (0.05–0.03 мм), алеврит мелкий (0.03–0.01 мм), аргиллит (менее 0.01 мм), алевритово-глинистый материал (<0.05 мм).

Основное внимание при проведении исследований было сосредоточено на двух главных типах рудоносных пород: алевритово-песчаных породах, обогащенных сульфидами, и углистых алевритах, содержащих сульфиды, поскольку именно с ними связаны высокие концентрации рения [Карась и др., 2016; Викентьев, Кайлачаков, 2020].

Для геохимических исследований использовалась база данных (около 2900 проб), собранная при участии первого автора во время работы в ИМГРЭ в 2013–2015 гг. Были учтены также результаты минералогических исследований, выполненных в ИМГРЭ в 2013–2015 гг., а также выполненных в ВИМСе и ВСЕГЕИ. Основные методы исследования химического состава пород и руд включали рентгено-флуоресцентный анализ (XRF), масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), а также кинетический анализ (на Re). Редкие и рассеянные элементы были определены в ИМГРЭ методом ICP-MS, установлены концентрации следующих элементов – Re, Mo, U, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Tl, Pb, Bi, Th, Mn. Количественный химический (кинетический) анализ содержания рения в горных породах и сульфидсодержащих рудах выполнен фотометрическим методом. Методика основана на каталитическом действии рения на реакцию, протекающую между теллуратом натрия и хлористым оловом. Эта методика аттестована в соответствии с ГОСТ 8.563-2009 и ОСТ 41-08-205-04. Масса анализируемой пробы, полученной при растирании образца до пудры, составляла 0.5–2 г. Методика позволяет определять содержание рения от 0.002 до 200 г/т в горных породах и сульфидных рудах.

Минеральный состав богатых рением руд с заметной примесью глинисто-алевритового материала, оруденелых доломитов, а также руд из участка месторождения, наиболее богатого на Re, U и Mo, был определен методами рентгенофазового анализа. Дифракционные картины порошковых проб были получены на дифрактометре ULTIMA-IV, Rigaku, Япония; рабочий режим – 40 кВ, 40 мА, Cu излучение, Ni фильтр, диапазон 3–65°2θ с шагом 0.02°2θ; полупроводниковый детектор нового поколения – DTex/Ultra, скорость сканирования 5°2θ/мин. Анализ результатов проводился по методике [Moore, Reynolds, 1999]. Количественный минеральный анализ выполнен

методом Ритвельда, программный пакет PRO-FEX GUI для BGMN.

С целью определения форм нахождения урана, молибдена и рения проведены эксперименты по последовательному выщелачиванию (десорбции) этих элементов из проб руд с использованием модифицированной схемы Тессьера [Tessier et al., 1979; Андрищенко и др., 2017]. Навеска образца (5 г) последовательно, в 4 этапа, обрабатывалась различными растворами, с определением количеств десорбированного урана и других металлов после каждого этапа. Каждый эксперимент проводился в течение 2 ч, соотношение твердое : жидкое = 1 : 20. На первом этапе исследуемая проба промывалась дистиллированной водой, что позволило выделить слабосвязанные металлы, сорбированные на поверхности минеральных и органических фаз за счет физической (электростатической) адсорбции, либо находящиеся в форме растворимых солей. На втором этапе образец промывался 1 М раствором $MgCl_2$, для определения катионов металлов, сорбированных по механизму ионного обмена. На третьей стадии проводилась обработка 33% раствором перекиси водорода для высвобождения катионов, связанных с органическим веществом и биопленками. В связи с высоким содержанием органики в исследованных образцах, обработка H_2O_2 проводилась повторно, вплоть до полного растворения органического вещества. На последнем, четвертом, этапе проводилась обработка образцов 10 М раствором HCl для выделения прочносвязанных соединений Re, Mo и U, например, находящихся в кристаллической решетке глинистых минералов или сульфидов и сульфатов. После проведения 4 стадий десорбции, оставшийся образец (т.е. нерастворимый остаток) анализировался для определения содержания в нем металлов и металлоидов (неизвлекаемая форма).

Исследование минерального состава руд месторождения осложнялось вследствие их рыхлости и сыпучести, а также из-за дисперсности рудной составляющей. В связи с этим аналитическая сканирующая электронная микроскопия (АСЭМ) стала основным методом изучения руд. Объектами исследования являлись преимущественно богатые руды. Образцы руд представляли собой скопления зерен минералов тяжелой фракции, серый песок с сульфидными стяжениями, темно-серый до черного углистый материал; все образцы и пробы были отобраны из керна скважин. Наиболее детально была изучена гранулометрическая фракция рудоносных песков размером 0.25–0.1 мм. Из слабоэлектромагнитной фракции исходных песков с помощью тяжелых жидкостей были выделены сульфиды и другие минералы с высокой плотностью, из легкой фракции – частички угля. Из выделенных фаз

были приготовлены препараты путем нанесения исследуемых зерен или порций порошка на проводящий углеродный скотч и брикеты на эпоксидной смоле. Оба типа препаратов напылялись углем для создания проводящей пленки. Оборудование для АСЭМ включало сканирующий электронный микроскоп JSM-5610, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа INCA-450 и спектрометром AztecOne. При данном оснащении отсутствует возможность измерения углерода в образце и возникает большая ошибка при измерении кислорода. Обычно в выполненных анализах задан программный расчет количества кислорода; результаты всех анализов нормированы к 100%. Результаты ЭДС-анализа позволили получить только полуколичественные характеристики изучаемых компонентов. Поскольку анализу подвергались, как правило, частицы микронных размеров, в область анализа часто попадал материал их окружения, поэтому полученные нами результаты АСЭМ показывают лишь соотношение содержаний химических элементов, что, прежде всего, относится к определениям элементного состава углистых частиц.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВМЕЩАЮЩИХ РУДЫ ПОРОД

В основании разреза представлены отложения *фаменского яруса* верхнего девона, которые сложены в основном темно-серыми известняками, при подчиненной роли доломитов, и включают маломощные прослои глин и мергелей. Структурно-текстурные особенности этих пород изучались в скважине Г-6 (рис. 1, табл. 1), пробуренной в центральной части месторождения. Эта скважина вскрывает подрудную девонскую карбонатную толщу, располагающуюся под подошвой песков бобриковского горизонта, на максимальную глубину (~20 м). Разрез представлен незакономерным чередованием пачек брекчиевидных доломитов (рис. 2б) и пачек раздробленных тонкослоистых темно-серых доломитов (см. рис. 2а), иногда с прослоями глин и мергелей. Некоторые разности представлены магнизальными известняками. Мощность пачек обычно составляет первые десятки сантиметров, а мощность слоев в тонкослоистых пачках изменяется от десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров. В доломитах в виде тонких прослоев и по зеркалам скопления развита сульфидная минерализация. Подчиненную роль играют маломощные (5–10 см) прослои темно-серых глин, коричневатосерых песков и серых алевритов.

Выше кровли карбонатов присутствуют слои: темно-серой глины, насыщенной неокатанными обломками карбонатных пород песчаной до щебнистой размерности (интервал 73.9–74.3 м), и темно-серого среднезернистого кварцевого песка

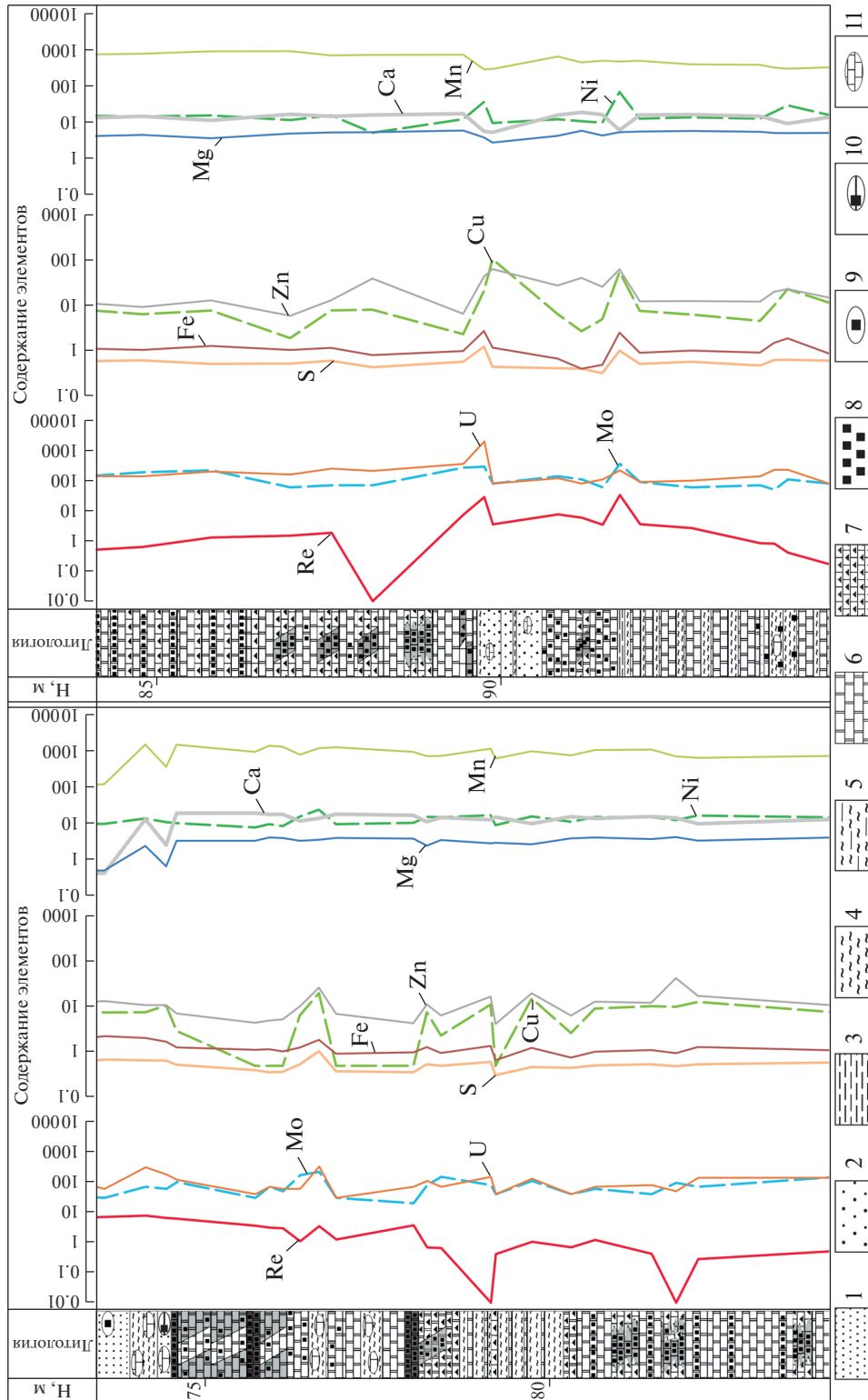


Рис. 1. Литологическая колонка карбонатного «фундамента», вскрытого скважиной Г-6, и распределение величин содержания химических элементов. Содержание Ca, S, Fe, Mg – в мас. %, остальных элементов – в г/г.
 1 – пески среднезернистые; 2 – пески разномерные; 3 – алевроиты; 4 – глины; 5 – глины алевроитистые; 6 – доломиты; 7 – брекчия доломитов; 8 – сульфиды; 9–11 – конcretionные стяжения: 9 – сульфидов с обломками углей; 10 – сульфидов; 11 – карбонатов; расширенное описание пород, включая их окраску, см. табл. 1. Литологическая колонка выполнена с использованием неопубликованных материалов С.Ю. Орлова.

Таблица 1. Послойное описание карбонатной толщи, вскрытой скважиной Г-6 (с использованием неопубликованных материалов С.Ю. Орлова)

Интервал, м	Описание пород
73.1–73.9	Песок среднезернистый темно-серый, со стяжениями сульфидов (разм. до первых мм)
73.9–74.3	Глина темно-серая, с обломками светло-серого известняка
74.3–74.5	Песок коричневатого-серый до темно-серого, среднезернистый, с обломками доломита коричневатого-серого
74.5–75.8	Доломит коричневатого-серый до темно-серого с тонкозернистыми сульфидами
75.8–76.0	Переслаивание доломитов серых, светло-серых и темно-серых с сульфидной минерализацией, прослой 2–3 см
76.0–76.5	Доломит серый, с сульфидной минерализацией
76.5–76.75	Глина темно-серая, с обломками доломитов
76.75–77.9	Доломит коричневатого-серый, с сульфидной минерализацией, включает прослой (мощн. 15 см) глины серой с обломками доломитов
77.9–78.1	Интенсивно сульфидизированный битуминозный алевритистый доломит
78.1–78.3	Доломит темно-серый, с сульфидной минерализацией
78.3–78.5	Брекчия доломита коричневатого-серого и темно-серого, с сульфидами
78.5–79.15	Глина темно-серая, с обломками доломитов коричневатого-серых
79.15–79.25	Доломит темно-серый брекчиевидный
79.25–80.2	Глина темно-серая, с прослоями (мощн. до 5 см) темно-серого раздробленного известняка
80.2–80.4	Доломит темно-серый брекчиевидный, с сульфидной минерализацией
80.4–80.9	Доломит серый с примазками сульфидов, раздробленный в верхней и средней частях интервала, с прослоями темно-серого известняка
80.9–82.3	Доломиты темно-серые тонкослоистые, интенсивно раздробленные. В средней части интервала – доломиты сульфидизированные, расслоенные (наклон слоев 45° относительно оси керна) и брекчиевидные
82.3–86.3	Доломиты темно-серые до черных, тонкослоистые, интенсивно раздробленные, с неравномерной послойной сульфидной минерализацией, включают прослой (мощн. 10–15 см) брекчиевидных сульфидизированных доломитов
86.3–87.1	Брекчия доломитов серых, коричневатого-серых и темно-серых, с сульфидной минерализацией. В верхней части интервала – доломит серый тонкослоистый, рассеченный ступенчатыми и субгоризонтальными темно-серыми сульфидными прожилками. В средней и нижней частях интервала преобладают доломиты светлые коричневатые, рассеченные наклонными (под крутыми углами) зонками развития темно-серой сульфидной массы, “разъедающей” доломит
87.1–88.0	Чередование доломитов темно-серых тонкослоистых, раздробленных и доломитов светлых брекчиевидных, сульфидизированных
88.1–88.3	Доломиты светлые коричневатые брекчиевидные; обломки остроугольные, сцементированы коричневатого-серой и темно-серой сульфидизированной массой
88.3–89.75	Переслаивание доломитов серых и темно-серых, тонкослоистых; в средней части интервала – брекчиевидные доломиты
89.75–89.8	Глина темно-серая алевритовая
89.8–90.6	Песок коричневатого-серый разнозернистый (средне-крупнозернистый), с неокатанными обломками коричневатого-серых доломитов размером 1–2.5 мм
90.6–91.7	Доломиты серые, темно-серые и коричневатые, расслоенные, в верхней и нижней частях интервала – интенсивно дезинтегрированные, с развитием сульфидов по трещинам
91.7–91.8	Алеврит темно-серый до черного
91.8–93.3	Доломиты серые, с прослоями серых карбонатных глин
93.3–93.9	Доломит серый горизонтально-слоистый, с сульфидной минерализацией, с прослоями (мощн. до 10 см) глины темно-серой
93.9–94.1	Глина серая карбонатная, в нижней части интервала встречаются обломки доломитов желтовато-коричневых; вблизи нижней границы – тонкий (мощн. 1 мм) прослой черной глины
94.1–94.3	Глина темно-серая карбонатная, в основании интервала – тонкий (мощн. 2 см) прослой глины темно-серой, почти черной
94.3–95.3	Переслаивание серых доломитов и мергелей с серой карбонатной глиной, мощность пачек 5–15 см

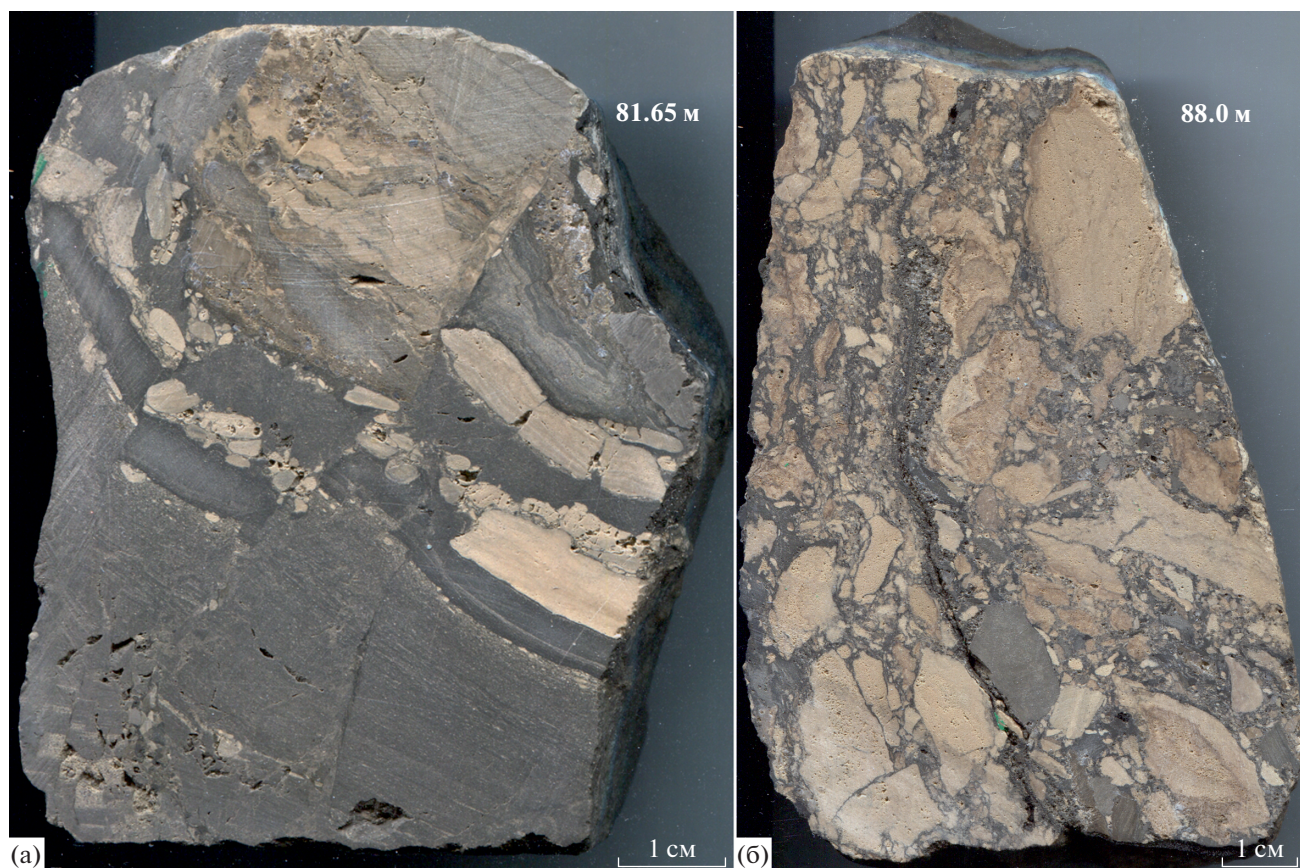


Рис. 2. Типичные доломиты, вскрытые скважиной Г-6: а – расслоенный “зебровидный” доломит с элементами брекчиевидной текстуры и тонким чередованием полос серого, темно-серого и коричневатого-серого цветов, с тонкой по-слойной сульфидной минерализацией, разбитый мелкими тектоническими нарушениями; б – брекчиевидный доломит, разбитый криволинейным тектоническим нарушением. Фотографии образцов керна.

(интервал 74.3–74.5 м) с неокатанными обломками темно-серых карбонатных пород (размерность до крупногравийной) и обломками угля (первые мм).

В кровле карбонатных отложений скважиной вскрыты прослои тонкообломочной интенсивно сульфидизированной породы (интервал 74.5–74.6 и 75.8–76 м). Содержания Re в этих интервалах составляют 0.61 и 0.36 г/т соответственно. В верхнем интервале отмечается тонкая слоистость, ориентированная под углом 45° , а в нижнем – субвертикальные и субгоризонтальные трещины с сульфидными примазками. Эти образования можно сопоставить с существенно сульфидным интервалом (мощностью до первых метров), вскрытым в кровле карбонатной толщи соседними скважинами, в котором содержания рения составляют от 1 до 10 г/т. Подобные существенно сульфидные породы не наблюдались в кровле карбонатной толщи, вскрытой другими скважинами. В доломитах также встречается сульфидная минерализация в виде маломощных

прослоев и тонкорассеянной вкрапленной минерализации (см. рис. 2а).

Разрез, вскрытый скважиной Г-6, отличается широким развитием брекчиевидных доломитов. Для этих разновидностей доломитов характерны следующие особенности:

- сложная форма “обломков” светлых доломитов (удлиненные и изогнутые, ромбовидные с заостренными краями), морфология которых не согласуется с их осадочным происхождением;
- частая субвертикальная ориентировка удлиненных обломков, параллельная или субпараллельная трещинам;
- наличие тонких перемычек между некоторыми “обломками”;
- совпадение рисунков границ отдельных смежных обломков и зональное распределение различных типов цемента между ними;
- присутствие “косослоистых” текстурных элементов (расслоенность, ориентированная под различными углами);

– в ряде случаев наблюдаются постепенные переходы от “обломков” к цементу.

Наряду с брекчиевидным строением (неупорядоченное положение границ обломков), встречаются серии малоамплитудных разрывов (со смещениями до первых сантиметров), обычно крутопадающих (см. рис. 2а, б). Очевидно, что обломочное строение обусловлено преобразованием исходной карбонатной породы при развитии брекчирования, происходившим под воздействием взрослого литостатического давления. Сходные брекчиевидные породы были вскрыты и в ряде других скважин. В участках тонкой расчлененности доломитов, их текстурные особенности близки к “зебровым” текстурам доломитов, вмещающих Pb–Zn месторождения в карбонатных толщах [Wallace, 1994] – типа долины Миссисипи (MV-тип). Сульфидная минерализация в брекчиевидных доломитах является достаточно типичной для месторождений MV-типа и родственных ему [Донец и др., 2017; Hutchinson, 1996], а для самих рудоносных доломитов широко принято гидротермально-метасоматическое происхождение [Davies, Smith, 2006].

Следует отметить, что в большинстве других скважин, вскрывших карбонатные породы (на 1–2 м ниже визейских песков), брекчиевидные текстуры не были встречены, но сульфидная минерализация отмечалась практически всегда. Содержания Re (C_{Re}) ~0.05–0.5 г/т в карбонатных породах в целом близки к рудным (см. рис. 1); C_{Re} достигают первых г/т в терригенных прослоях и контактирующих с ними прослоях тонкослоистых доломитов.

Рудовмещающие отложения *бобриковской свиты* в основном относятся к русловым и пойменно-болотным осадкам [Карась и др., 2017; Викентьев, Кайлачаков, 2020]. Они представлены преимущественно серыми и темно-серыми мелко-среднезернистыми кварцевыми песками, обогащенными органическим детритом и содержащими рассеянные до обильных скопления сульфидов. Пойменные, старичные и, отчасти, лагунные фации представлены глинами, реже алевритами и прослоями бурых углей. К линзам и прослоям углистого детрита, как правило, сульфидизированного, пространственно тяготеют области повышенных и максимальных концентраций Re, а также Mo и U.

Перекрывающие продуктивную толщу неоген-четвертичные отложения представлены чередованием песков, глин, алевритов и пород смешанного типа преимущественно бурой, коричневатой и желтоватой окраски. В основании толщ неоген-четвертичных отложений залегает базальный горизонт, мощностью до первых десятков сантиметров, сложенный песками (до грубозернистых) и насыщенный гравийными обломками

кварца (первые мм), кремней (до 1–2 см), изредка – обломками окремнелых известняков поздневизейско-серпуховского возраста [Карась и др., 2017].

ГЕОХИМИЯ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Пески характеризуются высоким содержанием SiO_2 (до 95 мас. %), в зонах пиритизации обычно в заметных концентрациях присутствуют Fe и S (табл. 2). Повышенные содержания характерны для U, Mo и Re (с учетом крайне высокой степени рассеяния последнего в литосфере) и для спутников рудных элементов – V, Co, Ni, Zn, As (табл. 3).

Максимальное вертикальное распространение рениевой минерализации, ореол которой оконтурен по бортовой концентрации ($C_{Re} = 0.5$ г/т), составляет 42 м. Ореол рениевой минерализации включают ореолы молибденовой и урановой минерализации, что свидетельствует о геохимическом сходстве поведения U, Mo и Re в породах и рудах месторождения (рис. 3; [Викентьев, Кайлачаков, 2020, рис. 6, 7]). Интервалы разреза с максимальными концентрациями урана, молибдена и рения на месторождении практически совпадают друг с другом, однако местами рений показывает заметное повышенные концентрации (>0.5 г/т) в тех интервалах, где U и Mo практически отсутствуют. На основании таких наблюдений, можно предположить, что рений в рудах месторождения присутствует в нескольких формах.

Зона распространения молибденового оруденения, оконтуренная по бортовой концентрации $C_{Mo} = 50$ г/т, практически совпадает с зоной урановой минерализации, а максимальные концентрации Mo и U установлены в одних и тех же интервалах разреза.

Ореол селеновой минерализации, оконтуренный по бортовому содержанию селена $C_{Se} = 18$ г/т, прослеживается в верхней части зоны комплексного оруденения, иногда он располагается между интервалами с повышенным содержанием урана и часто распространяется в светлые серые пески с низким содержанием сульфидов и $C_{орг}$.

По данным химических анализов, в керновых пробах, помимо промышленных концентраций основных рудных элементов Re, Mo и U, а также Se (их обычного спутника в месторождениях “песчаникового” типа), концентрации многих “рудных” элементов также повышены, среди них (в порядке снижения): Zr, Zn, Mn, Ni, As, Co, V, Pb, Y, Cu, а также Tl и Ag. Наиболее высокое обогащение металлами наблюдается в углистых слюйках, залегающих среди песков. Тенденция к возрастанию степени обогащения металлами наблюдается в следующих рядах: от светлоокрашенных песков к темным, почти черным и от крупно- и грубообломочных разностей песков к

Таблица 2. Содержание петрогенных элементов (мас. %) в рудах Брикетно-Желтухинского месторождения по данным рентгено-флуоресцентного анализа

№ обр.	Литологическая характеристика	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	п.п.л.	Σ
BZ-1	Песок средне-крупнозернистый темно-серый, глинистый, обводненный	0.18	0.22	1.6	90.63	0.15	0.11	0.13	0.02	2.26	0.03	0.87	3.65	99.85
BZ-2	Песок крупнозернистый темно-серый	0.13	0.16	1.24	92.37	0.08	0.06	0.11	0.01	1.95	0.02	0.77	2.98	99.88
BZ-3	Песок средне-крупнозернистый темно-серый	0.13	0.16	1.18	92.37	0.08	0.06	0.11	0.01	2.11	0.02	0.78	2.87	99.88
BZ-4	Пески средне-крупнозернистые темно-серые, сильнотлинистые, с многочисленными пропластками угля (мощн. первые см) и сульфидными стяжениями неправильной формы; реже удлиненные и уплощенные сульфидные стяжения (разм. первые мм)	0.08	0.13	2.66	79.73	0.15	0.18	0.19	0.01	2.97	0.03	4.06	9.31	99.50
BZ-5	Песок средне-крупнозернистый темно-серый, сильно обводненный	0.18	0.19	1.25	87.51	0.1	0.1	0.12	0.01	2.64	0.03	1.48	6.17	99.78
BZ-6	Песок крупнозернистый темно-серый	0.13	0.15	0.93	91.89	0.07	0.06	0.11	0.02	2.5	0.02	0.77	3.24	99.89
BZ-7	Песок средне-крупнозернистый серый до темно-серого	0.12	0.13	0.56	93.59	0.07	0.04	0.07	0.01	2.29	0.02	0.76	2.26	99.92
BZ-8	Равномерное переслаивание песков среднезернистых темно-серых и серых (мощн. прослоев от 0.5 до 1 см)	0.12	0.12	0.96	91.43	0.07	0.04	0.11	0.01	2.33	0.02	1.13	3.56	99.90
BZ-9	Песок среднезернистый коричневатого-серый до серого, с обломками угля (содержание до первых об. %) размерностью в первые мм и сульфидными стяжениями размерностью до нескольких мм	0.16	0.16	1.02	94.25	0.09	0.09	0.09	0.01	1.4	0.03	0.5	2.12	99.92
BZ-10	Песок среднезернистый коричневатого-серый с обломками угля крупнозернистой размерности; тонкое переслаивание угля и сульфидных прослоев	0.15	0.14	0.91	86.72	0.08	0.08	0.08	0.01	3.39	0.02	2.02	6.11	99.71
BZ-11	Песок среднезернистый коричневатого-серый	0.17	0.15	0.81	95.25	0.09	0.09	0.08	0.01	1.36	0.02	0.44	1.48	99.95
BZ-12	Уголь черный, с прослойками сульфидов (мощн. 1–2 мм)	0.05	0.11	4.4	23.43	0.23	0.49	0.31	0.02	6.59	0.16	13.2	46.3	95.35
BZ-13	Глина темно-серая	0.11	0.29	14.9	71.44	0.27	0.22	1.04	0.01	2.49	0.04	0.97	7.84	99.61
BZ-14	Алеврит темно-серый до черного с послойными сульфидными (мощн. слойков до 1 мм)	0.14	2.26	13.3	36.97	1.89	2.24	0.72	0.05	10.29	0.84	4.25	26.7	99.63
BZ-15	Переслаивание угля и песка разнозернистого (от мелко- до крупнозернистого) темно-серого, прослои до 1 см	0.09	0.82	7.84	50.1	0.98	2.61	0.36	0.03	5.45	0.9	8.6	21.7	99.50
BZ-16	Песок среднезернистый серый	0.11	0.31	4.52	70.27	0.06	0.33	0.27	0.03	7.29	0.03	4.4	12.3	99.90
BZ-17	Переслаивание песка мелко-среднезернистого, темно-серого, иногда почти черного, и глины темно-серой до черной окраски (мощн. прослоев 2–3 см)	0.16	1.24	10.4	48.27	1.09	2.81	0.5	0.04	9	2.02	5.05	19.2	99.76
BZ-18	Песок мелко-среднезернистый темно-серый	0.18	3.53	2.96	72.92	0.26	5.37	0.19	0.04	3.97	0.19	1.71	8.58	99.90
BZ-19	Алеврит темно-серый до черного, тонкослойный, с обломками известняков	0.12	5.99	8.54	49.17	4.73	8.59	0.38	0.08	4.42	0.61	2.07	15.2	99.92
BZ-20	Переслаивание доломитов серых и темно-серых сульфидизированных (мощн. слойков 1 мм)	0.09	16.89	0.68	2.91	0.34	31.9	0.02	0.1	0.86	0.05	0.44	43.2	97.49

Примечание. п.п.л. – потери при прокаливании; здесь и в табл. 3 аналитик А.И. Якушев (ИГЕМ РАН).

Таблица 3. Содержание редких и рассеянных элементов (г/т) в рудах Брикетно-Желтухинского месторождения по данным рентгено-флуоресцентного анализа

№ п/п	№ обр.	Cr	V	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	U	Th	Y	Nb	Pb	As	Mo	Ce	Sc	Ga	Se	Re
1	BZ-1	26	69	72	89	23	362	82	37	—	14	—	—	87	154	—	—	—	—	4.83*
2	BZ-2	20	84	43	49	24	337	70	24	—	12	—	—	69.5	76	—	—	—	—	4.71*
3	BZ-3	16	44	62	66	30	255	69	34	—	9	—	—	77	146	—	—	—	—	5.49*
4	BZ-4	42	106	742	759	36	579	74	150	—	41	—	45	272	1360	51	10	—	—	29.4* (150)
5	BZ-5	32	170	99	111	13	728	72	71	—	24	—	—	124	88	—	11	—	—	5.93*
6	BZ-6	20	94	38	34	11	367	67	23	—	14	—	—	49.5	34	—	11	—	—	3.32*
7	BZ-7	12	24	64	51	12	126	61	46	—	5	—	—	125.5	38	—	—	—	—	4.58*
8	BZ-8	14	60	66	68	—	197	70	32	—	9	—	—	111	49	—	—	—	—	6.68*
9	BZ-9	—	56	41	38	—	259	65	15	—	10	—	—	26	33	—	10	—	—	11.3
10	BZ-10	10	49	503	620	22	189	64	112	—	10	—	—	304	67	—	—	—	39	21.3
11	BZ-11	—	24	43	44	—	98	79	11	—	5	—	—	25	—	—	—	—	24	3.44
12	BZ-12	313	402	2699	3517	44	2704	140	2460	27	183	—	886	1574	30140	432	39	45	653	583* (570)
13	BZ-13	110	316	78	119	75	34	91	49	14	31	19	193	17.5	22	80	11	20	832	10.5
14	BZ-14	138	120	55	141	49	73	83	921	14	92	30	78	222	211	155	15	34	67	9.83
15	BZ-15	76	71	39	67	30	61	51	580	—	65	—	24	211	30	98	14	17	34	90.2
16	BZ-16	36	49	37	38	14	103	50	40	—	6	—	16	93.5	24	24	—	—	41	8.08
17	BZ-17	86	83	44	83	35	54	74	345	11	168	24	44	141.5	61	216	15	25	47	10.1
18	BZ-18	29	41	17	28	22	50	72	61	—	15	—	13	60.5	23	44	—	—	25	6.22
19	BZ-19	55	50	20	43	25	50	88	42	—	14	9	29	41	25	77	11	11	—	5.09
20	BZ-20	15	—	—	11	—	17	34	10	—	—	—	—	22	30	28	18	—	—	0.75

Примечание. * Re определен методом кинетического анализа (аналитик Г.Г. Лебедева, ИМГРЭ), в скобках — данные рентгено-флуоресцентного анализа, Re в остальных пробах определен методом ICP-MS (аналитик И.А. Пичугин, ИМГРЭ); прочерк — содержание ниже предела обнаружения (п.о.); содержание Sb, Cd, Sn, Bi, La в проанализированных пробах ниже п.о. (Sb, Cd, Sn, Bi < 10 г/т; La < 30 г/т), за исключением проб: BZ-14 (La — 58 г/т) и BZ-13 (Cd — 62 г/т).

тонкозернистым; одновременно в этих рядах заметно увеличиваются содержание в песках $S_{орг}$ (от 0.01–0.5 до 1–10 мас. %) и концентрация сульфидов (от первых процентов до 20–30 об. %).

При статистической обработке результатов химического анализа 2866 проб, содержащихся в базе геохимических данных месторождения, включавшей анализ коэффициентов парной корреляции элементов (рис. 4, табл. 4), была выявлена значимая положительная корреляция содержания рения с содержанием большинства химических элементов рудной ассоциации. Максимальные значения коэффициента корреляции (R) были установлены для Re и следующих элементов: Mo, Ag, Zn, U, Se, Co, и несколько меньшие значения показывают коэффициенты корреляции Re и таких элементов, как Tl, As, Y, Ni, V, S и Pb. Близкие особенности поведения установлены для урана. Концентрации U в рудах месторождения так же, как Re, обнаруживают положительную корреляционную связь с концентрациями Mo, Se и S (см. табл. 4).

Нами проведен сравнительный анализ проб руды с различным содержанием рения и пород, в

разной степени минерализованных. Все проанализированные пробы были подразделены на 4 группы, пограничные значения концентраций рения составили 0.1, 0.5 и 5 г/т. В каждой группе были рассчитаны средние геометрические значения для содержаний элементов (табл. 5) и определены коэффициенты парной корреляции, значения которых сравнивались со значениями коэффициентов парной корреляции, рассчитанными для всей выборки проб (табл. 6).

Сравнительный анализ позволил выявить три группы парагенетически связанных химических элементов. Основными признаками такой связи считались сродство элементов, выраженное стабильно высокими коэффициентами парной корреляции и сходные тенденции снижения/роста концентраций элементов при переходе от богатых руд ($Re > 5$ г/т) к бедным рудам и слабо минерализованным породам.

1) Элементы *сульфидно-гидротермального* парагенезиса, наиболее тесно связанные с рением: Fe, S, Mo, Zn, Ni, Co, Cu, As, Se, Cd, Sb, Tl, Pb, Bi, Ag; все они заметно концентрируются в богатых (>5 г/т Re) рудах.

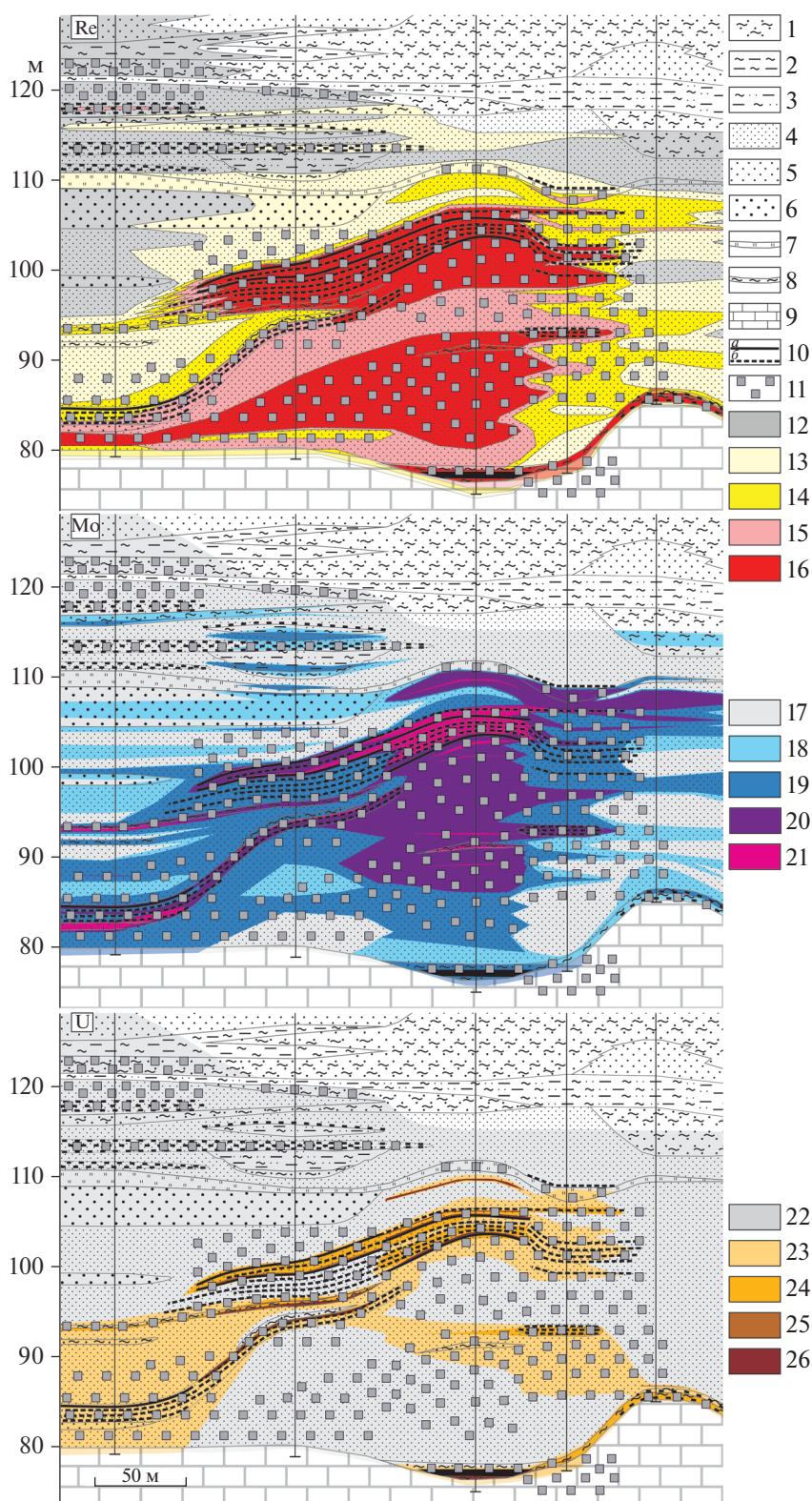


Рис. 3. Фрагмент профиля рудоносной толщи с богатым оруденением и распределение концентраций Re, Mo, U в породах, по [Карась и др., 2017] с уточнениями и дополнениями.

1 – глины плотные песчаные, с прослоями песков; 2 – переслаивание алевролитов и глин; 3 – переслаивание песков, алевролитов, глин и их смешанных разновидей; 4 – пески мелкозернистые; 5 – пески среднезернистые; 6 – пески крупнозернистые; 7 – прослой кремней; 8 – карбонатные глины, развитые по известнякам; 9 – известняки; 10 – угли: а – прослой, б – обломки; 11 – сульфиды; 12–16 – содержание Re, г/т (12 – <0.01; 13 – 0.01–0.1; 14 – 0.1–0.5; 15 – 0.5–1.0; 16 – >1.0); 17–21 – содержание Mo, г/т (17 – <3; 18 – <10; 19 – <30; 20 – <100; 21 – >100); 22–26 – содержание U, г/т (22 – <10; 23 – <30; 24 – <100; 25 – <200; 26 – >200).

	Re	U	Mo	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Sb	Tl	Pb	Bi	Th	Ag	Ti	Zr	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Y			
	1																																	
U	0.42	1																																
Mo	0.93	0.41	1																															
V	0.24	0.23	0.06	1																														
Cr	0.10	0.15	0.06	0.43	1																													
Mn	0.01	0.02	0.01	0	0.04	1																												
Fe	0.16	0.27	0.10	0.35	0.22	0.13	1																											
Co	0.42	0.31	0.32	0.45	0.22	0.07	0.39	1																										
Ni	0.28	0.33	0.20	0.39	0.22	-0.02	0.37	0.80	1																									
Cu	0.13	0.10	0.06	0.37	0.21	-0.01	0.23	0.24	0.18	1																								
Zn	0.47	0.31	0.45	0.27	0.18	0	0.24	0.36	0.33	0.18	1																							
As	0.34	0.38	0.19	0.45	0.23	0.05	0.60	0.59	0.72	0.15	0.25	1																						
Se	0.42	0.21	0.02	0.81	0.30	-0.01	0.16	0.32	0.30	0.40	0.20	0.25	1																					
Sr	0.10	0.21	0.08	0.14	0.13	0.46	0.28	0.32	0.11	0.09	0.11	0.24	0.07	1																				
Cd	0.16	0.29	0.17	0.20	0.11	0.01	0.16	0.14	0.15	0.05	0.58	0.22	0.11	0.05	1																			
Sb	0.05	0.05	0.03	0.12	0.08	0.08	0.11	0.06	0.06	0.14	0.04	0.07	0.09	0.11	0	1																		
Tl	0.35	0.37	0.19	0.47	0.23	0.13	0.62	0.63	0.79	0.16	0.31	0.87	0.25	0.30	0.21	0.11	1																	
Pb	0.23	0.18	0.05	0.81	0.30	0	0.17	0.33	0.30	0.40	0.19	0.25	0.93	0.08	0.10	0.18	0.25	1																
Bi	0.11	0.16	0.13	0.34	0.29	0.05	0.35	0.17	0.18	0.23	0.19	0.17	0.14	0.21	0.04	0.19	0.29	0.16	1															
Th	0.21	0.20	0.22	0.18	0.22	0.06	0.42	0.20	0.17	0.11	0.21	0.15	0.05	0.16	0.05	0.08	0.22	0.09	0.61	1														
Ag	0.79	0.29	0.08	0.83	0.32	-0.03	0.27	0.56	0.44	0.41	0.23	0.49	0.79	0.11	0.18	0.12	0.44	0.79	0.17	0.07	1													
Ti	0.04	0.14	0.08	0.21	0.33	-0.10	0.16	0.05	0.08	0.14	0.14	0.05	0.04	0.12	0.03	0.08	0.09	0.06	0.69	0.44	0.07	1												
Zr	0.05	0.09	0.05	0.15	0.15	-0.10	0.13	0.07	0.06	0.11	0.11	0.07	0.12	-0.02	0.06	0.01	0.06	0.12	0.26	0.47	0.20	0.40	1											
Mg	0.04	0.09	0.03	0.08	0	0.68	0.14	0.07	0.04	-0.02	0	0.12	0.04	0.58	0.04	0.06	0.17	0.06	0.04	0.02	0.06	-0.07	-0.10	1										
Al	0.10	0.20	0.11	0.28	0.32	-0.02	0.34	0.16	0.16	0.16	0.18	0.20	0.10	0.22	0.09	0.12	0.26	0.12	0.61	0.34	0.18	0.69	0.28	0.04	1									
Si	-0.07	-0.14	-0.07	-0.17	-0.15	-0.57	-0.24	-0.12	-0.09	-0.05	-0.08	-0.16	-0.06	-0.57	-0.05	-0.12	-0.22	-0.09	-0.31	-0.15	-0.11	-0.23	-0.07	-0.74	-0.62	1								
P	0.07	0.21	0.05	0.14	0.07	0.19	0.35	0.14	0.09	0.07	0.06	0.21	0.05	0.48	0.05	0.09	0.27	0.07	0.16	0.23	0.07	0.11	0.04	0.28	0.20	-0.30	1							
S	0.23	0.33	0.16	0.41	0.18	0.10	0.77	0.41	0.41	0.14	0.26	0.58	0.20	0.32	0.26	0.10	0.63	0.25	0.26	0.31	0.40	0.12	0.14	0.25	0.31	-0.29	0.39	1						
K	-0.01	0.11	0	0.11	0.24	0.20	0.17	0.03	0	0.06	0.02	0.05	-0.01	0.30	0	0.11	0.12	0.01	0.34	0.28	0	0.60	0.07	0.28	0.49	-0.37	0.28	0.08	1					
Ca	0	0.03	0	0.01	-0.03	0.78	0.04	0.02	-0.01	-0.06	-0.02	0.04	0	0.60	0	0.06	0.09	0.01	0	-0.02	-0.01	-0.11	-0.11	0.93	-0.01	-0.75	0.26	0.13	0.19	1				
Y	0.29	0.37	0.25	0.49	0.28	0.04	0.24	0.42	0.32	0.22	0.40	0.34	0.42	0.25	0.13	0.13	0.45	0.39	0.41	0.27	0.53	0.33	0.16	0.08	0.36	-0.24	0.44	0.36	0.15	0.05	1			

Рис. 4. Матрица парных корреляций для совокупной выборки геохимических проб по Брикетно-Желтухинскому месторождению (2866 проб).

Таблица 4. Корреляционные связи основных компонентов руд по данным химических анализов (2866 проб)

Компонент руд	Химические элементы, расположенные в порядке снижения коэффициента корреляции (<i>R</i>) с данным компонентом руд
Re	Mo, Ag, Zn, U, Se, Co, Tl, As, Y, Ni, V, S, Pb
U	Re, Mo, As, Y, Tl, S, Ni, Zn, Ag, Cd, Fe, V
Mo	Re, Zn, U, Co, Y
Se	Pb, V, Ag, Re, Y, Cu, Co, Ni, Cr, Tl
S	Fe, Tl, As, Co, Ni, V, Ag, P, Y, U, Sr, Th, Al, Zn, Cd, Bi, Pb, Mg, Re

Примечание. Жирный шрифт – $R > 0.4$.**Таблица 5.** Минимальные, максимальные и средние содержания химических элементов в богатых (I, >5 г/т Re), рядовых (II, 5–0.5 г/т Re) и бедных (III, 0.5–0.1 г/т Re) рудах и минерализованных породах (IV, <0.1 г/т Re)

Элемент	I (103)			II (730)			III (635)			IV (1408)		
	min	max	$x_{\text{геом}}$	min	max	$x_{\text{геом}}$	min	max	$x_{\text{геом}}$	min	max	$x_{\text{геом}}$
Re	5.09	583	13.12	0.5	4.86	1.21	0.1	0.5	0.23	0.001	0.1	0.014
U	0.855	4679	96.24	0.616	5186	8.02	0.96	326	4.61	0.025	606	1.789
Mo	0.628	32967	100.6	0.087	4279	15.25	0.025	1600	6.45	0.024	2832	1.621
V	8.4	3409	82.68	2.64	884	15.99	1.55	586	12.79	1.65	249	12.76
Cr	10	624	69.37	2.78	346.7	25.41	0.931	2347	19.12	0.43	205	22.95
Mn	34.7	1535	134.0	32.8	3042	130.6	15.5	2583	116.5	17.6	2048	102.5
Co	4.32	940	97.96	2.18	1348	20.9	2.26	574	12.55	0.908	179	5.93
Ni	9.71	2902	129.24	4	524	32.31	3	1591	22.73	3	768	14.48
Cu	4.02	377	27.12	2.31	131	16.18	0.5	260	17.23	0.5	572	16.72
Zn	6.18	3300	144.8	0.137	3031	42.82	0.05	1676	26.74	0.05	1135	17.71
As	3.64	1048	99.75	1.84	337	19.24	2.02	1314	12.86	0.05	512	5.45
Se	0.25	3473	14.59	0.05	853	0.53	0.25	303	0.65	0.25	103	0.37
Sr	0.899	366	40.55	0.703	728	28.9	0.997	240	24.34	0.034	307	15.49
Cd	0.012	91.1	1.2	0.005	71.3	0.24	0.005	11.4	0.1	0.001	13.7	0.04
Sb	0.005	15.8	0.57	0.005	32.5	0.18	0.005	73.5	0.15	0.005	57.4	0.19
Tl	0.097	54.3	5.77	0.048	18.3	0.99	0.05	62.2	0.54	0.005	16.9	0.16
Pb	2	4597	51.59	0.456	674	8.12	0.005	295	5.76	0.005	175	4.17
Bi	0.001	1.62	0.14	0.001	1.98	0.02	0.001	0.796	0.02	0.001	1.61	0.02
Th	0.005	27	2.55	0.005	45	1.62	0.005	18	0.97	0.002	21.8	0.85
Ag	0.56	59.5	5.14	0.029	4.59	0.35	0.01	3.83	0.24	0.012	1.83	0.26
Y	0.5	1446	35.5	0.5	570	3.74	0.5	237	2.94	0.5	129	2.69
Zr	75	1255	299.7	18	7971	162.72	15	1867	156.2	17	1778	178.1
Fe	0.849	23.73	3.65	0.4	31.88	1.94	0.21	24.48	1.58	0.24	26.55	1.35
Ti	0.03	0.43	0.11	0.01	0.64	0.05	0.01	0.48	0.05	0.01	0.58	0.18
Mg	0.5	2.71	0.68	0.5	5.76	0.57	0.5	5.61	0.6	0.5	5.32	1.55
Al	2.45	9.03	5.48	1.84	9.6	4.16	1.5	8.5	4.04	1.76	9.21	4.38
Si	19.12	37.2	26.62	9.06	38.54	29.69	7.13	39.86	28.78	7.53	39.35	28.92
P	0.005	0.8	0.02	0.005	1.72	0.01	0.005	1.45	0.01	0.005	0.47	0.01
S	0.27	8.97	1.37	0.1	8.13	0.58	0.06	16.31	0.37	0.01	4.03	0.17
K	0.005	2.67	0.03	0.005	2.51	0.01	0.005	1.74	0.01	0.005	2.22	0.09
Ca	0.16	5.15	0.65	0.07	19	0.3	0.05	21.94	0.29	0.04	20.3	0.2

Примечание. В скобках – количество проб в выборках.

Таблица 6. Корреляционные связи основных компонентов руд в группах проб, дифференцированных по C_{Re} , в сравнении с совокупной выборкой

Компонент руд	Химические элементы, связь с которыми сильнее проявлена в соответствующей группе, по сравнению с совокупной выборкой			
	богатые руды (>5 г/т Re)	рядовые руды (5–0.5 г/т Re)	бедные руды (0.5–0.1 г/т Re)	слабо минерализованные породы (<0.1 г/т Re)
Re	U, Mo, Zn, Ag, Co, Se	<	<	<
U	Re, Mo, As, Cd, Mg, S	<	Mo, Y, Bi, Ti	Mo, Y
Mo	Re, U, Zn, Co	Ti, As, Al	(слабый рост: U, Ti, Zn, Ag, Bi)	U, Ti

Примечание. “<” – ослабление корреляционной связи.

2) Группа элементов *оксидно-фосфатного* парагенезиса (редкометалльно-редкоземельная): Ti, U, V, Cr, Sr, Th, Y, Zr, P, из них U, V, Y – концентрируются, в основном, в богатых рениевых рудах.

3) Группа элементов *карбонатных* парагенезисов: Mg, Ca, Mn; из них только Ca и Mn заметно обогащают руды с максимальным содержанием рения (>5 г/т Re), тогда как содержание Mg в богатых рудах слабо повышено, по сравнению с рядовыми рудами (0.5–5 г/т Re) и бедными рудами (0.1–0.5 г/т Re). Однако по C_{Mg} все разности заметно уступают неоруденелым ($Re < 0.1$ г/т) доломитам, подстилающим песчаную толщу.

МИНЕРАЛОГИЯ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Детальное изучение минерального состава руд Брикетно-Желтухинского месторождения впервые проводилось методами электронной микроскопии при исследовании *урановой минерализации* [Расулова и др., 2007]. Было выяснено, что уран присутствует, в основном, в сорбированной форме, и значительно реже встречаются оксид урана (единичные глобулы 0.05–0.4 мкм), коффинит (размерностью в доли микрона) и нингиоит (до 1 мкм). Уранинит был установлен в пробах углистых пород, обогащенных Re. Были отмечены приуроченность урановых фаз в целом к углистому детриту и пириту (марказиту), а также псевдоморфозы и каймы ураново-пиритовой минерализации на органических остатках. Во всех образцах присутствовало U-содержащее электроноаморфное вещество с примесью Fe, S, Mo, Ni, Zn, V, Ti, Cu. В углистой массе пород были установлены минеральные фазы молибдена – молибденит и иордизит (выделения <1 мкм). Более подробные данные рудной минералогии в сообщении не приводились, а диагностика минералов не во всех случаях была обоснована. Позднее, в 2013–2015 гг., минералогия руд Брикетно-Желтухинского месторождения изучалась сотрудниками ИМГРЭ (с участием первого автора) по материалам оценочного бурения [Спиридонов и др., 2016; Кайлачаков, 2017]. Однако минеральные формы селена

и рения так и не были установлены, а существующих к настоящему времени данных, включая недавние публикации [Енгальцев, 2019], для определения минеральных форм Mo и U явно недостаточно.

В ходе настоящего исследования было выяснено, что оруденелые пески и алевритово-песчаные породы по составу преимущественно кварцевые олигомиктовые, высокозрелые. Среди обломочных зерен существенно преобладает *кварц* (>95 об. %), который представлен окатанными овальными зернами (0.5–2.5 мм), мутными, светло-серой окраски. В подчиненном количестве в породах присутствуют: полевые шпаты (альбит, микроклин), слюды (мусковит, гидрослюды) и литокласты (кремни, кварцевые песчаники); еще более редки темноцветные минералы (амфиболы и пироксены). В песках рудных интервалов встречаются агрегаты мелко- и крупнообломочных зерен кварца, сцементированных сульфидами; в отдельных горизонтах присутствуют многочисленные обломки угля размерностью до нескольких миллиметров. В целом породы бобриковского горизонта характеризуются неравномерной (местами очень высокой) насыщенностью углистым детритом, а также обилием дисульфидов железа, нередко образующих псевдоморфозы по углистым частицам (рис. 5). В углистых частичках постоянно присутствуют сульфиды в виде мелких, обычно микронных выделений; спорадически встречаются включения минералов U и Mo.

Среди *акцессорных минералов* тяжелой фракции песков и алевритов преобладают пирит (реже марказит), циркон (рис. 6а), титаномагнетит (см. рис. 6б), ильменит (см. рис. 6в). В подчиненном количестве присутствуют анатаз, лейкоксен, гематит, апатит, ставролит; в единичных (микронных) зернах – сфалерит, халькопирит (см. рис. 5б), пирротин, монацит, дистен, андалузит, касситерит (см. рис. 5е, ж) и турмалин. Суммарная доля акцессорных минералов в составе песчаных пород обычно крайне мала; исключением являются участки пиритизации, где доля сульфидов местами достигает 10–15 об. %.

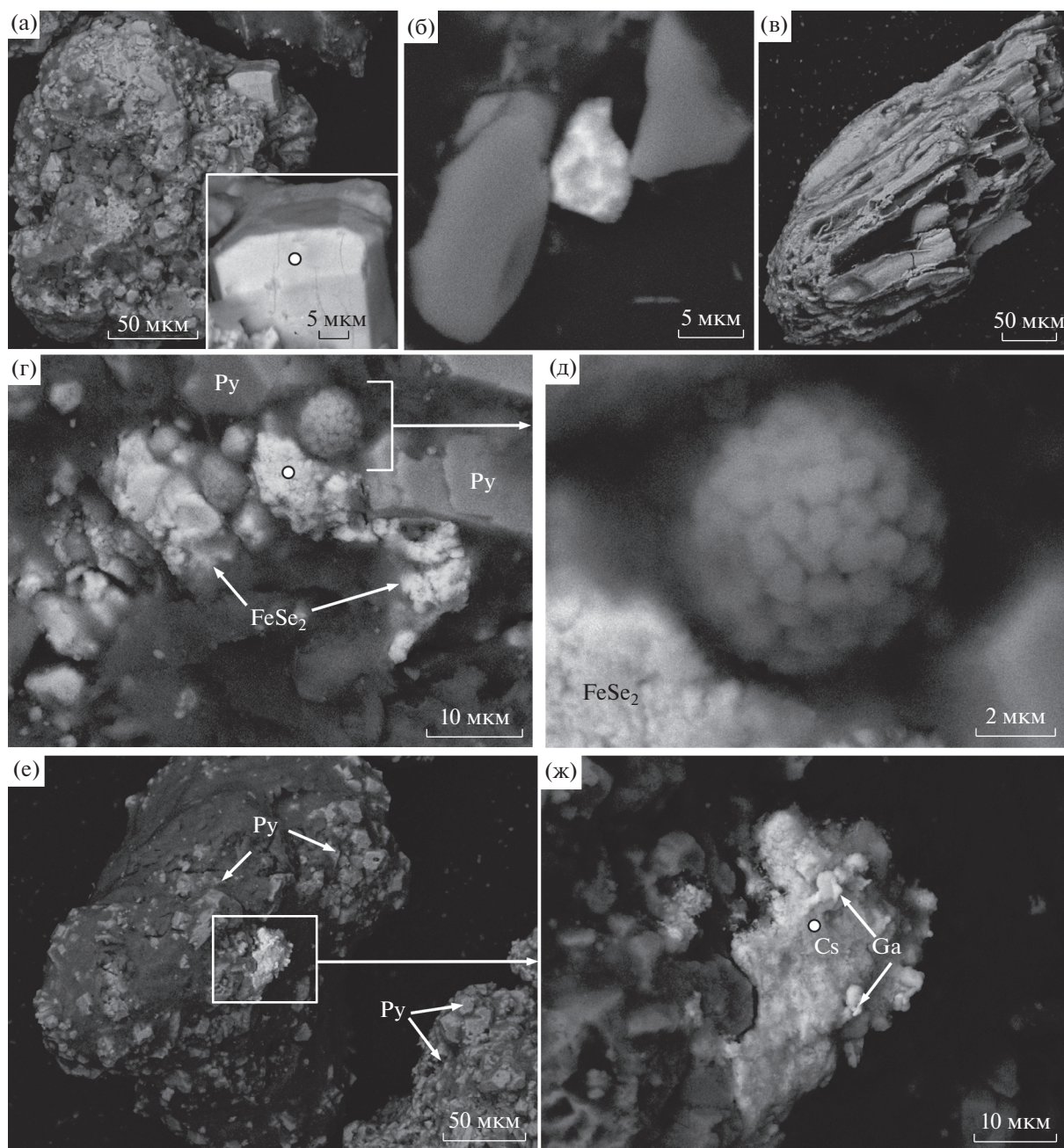


Рис. 5. Микрофотографии сульфидов: а – кристалл пирита, содержащего примесь селена (увеличен на врезке) на поверхности пиритовой конкреции, покрытой примазками алюмосиликатов; б – зерно халькопирита (светлое) между обломками алюмосиликатов; в – трубчато-волокнистая псевдоморфоза пирита по ископаемой древесине; г – джаркениит (яркое) в ассоциации с пиритом (серое); д – фрамбоид пирита, сложенный октаэдрическими кристалликами (0,8–1 мкм); е – конкреции пирита с примазками алюмосиликатов; ж – касситерит с точечными включениями галенита (яркие). Здесь и далее – фото в обратно-рассеянных электронах (BSE). Химические составы минералов, показанных на рисунке (и на рис. 6, 8–11) приведены в табл. 9 и 10.

Результаты количественного рентгенодифракционного анализа

Исследование методами количественного рентгенофазового анализа подтвердило, что в минеральном составе руд, как правило, преобладают кварц и/или глинистые минералы (рис. 7, табл. 7). Наряду с ними, в заметном количестве присут-

ствуют полевые шпаты (альбит и микроклин), сульфаты (гипс, близкий по составу водный Са-сульфат бассанит, а также К–Fe-сульфат ярозит) и сульфиды (пирит, марказит). Спорадически встречаются гиббсит, доломит, хлорит, анатаз. Следует отметить, что марказит в заметном количестве (0,5 мас. %) был встречен только в пробе с

повышенным содержанием элементов Re, U, Fe и S, высоко обогащенной углем. Карбонатная порода, которая по содержанию рения (0.75 г/т) соответствует бедным рудам (обр. BZ-20), почти на 98 мас. % состоит из доломита и содержит такое же количество пирита, как в богатых рудах (см. табл. 7).

Глинистые минералы представлены каолинитом и смешанослойными иллит-сметитами с преобладанием иллитовых слоев, хлорит присутствует в незначительных количествах (см. табл. 7). В относительно бедном по содержанию U и Mo образце (BZ-13) среди глинистых минералов существенно преобладает каолинит, тогда как в глинистой фракции богатых U и Mo руд (BZ-14 и BZ-15) доминируют смешанослойные иллит-сметиты, а каолинит и хлорит присутствуют в качестве незначительной примеси.

Результаты аналитической сканирующей электронной микроскопии

Главной задачей электронной микроскопии были поиски минеральных фаз Mo, U и Re. Во всех предыдущих исследованиях минеральная форма Re не была установлена; минералы молибдена (молибденит, иордизит) были диагностированы “предварительно” [Карась и др., 2017]; диагностика минеральных форм урана оставляла вопросы [Расулова и др., 2007]. В результате проведенных нами исследований формы нахождения этих элементов в рудах Брикетно-Желтухинского месторождения были существенно уточнены (табл. 8–10), в частности установлены формы нахождения селена (рис. 8).

Уран в рудах месторождения представлен оксидной формой – уранинит (настуран), который в виде редких микронных и субмикронных включений содержится в пиритовой массе (рис. 9а). Уран часто присутствует в углистых частицах; в ЭДС спектрах пики урана немного превышают фон, а пик углерода в таких спектрах существенно превышает все остальные – это видно на показанном спектре (рис. 10а). Сорбированный уран (до 1 мас. %) установлен в колломорфных корках, развитых по измененному пириту, в них же содержится до 0.5 мас. % рения (см. рис. 10в). Уран (до 3 мас. %) также присутствует в ксенотиме, обрастающем циркон, а также в составе оксидной Al–Fe-фосфатно-сульфатной массы (с переменным содержанием Si), которая часто покрывает зерна рядом лежащих частиц (предположительно Al–Si состава) (см. рис. 10б). Эти фазы, сорбирующие уран, вероятно, представляют собой отмеченное ранее электроноаморфное вещество [Расулова и др., 2007]. Уран был установлен также в составе редкоземельного фосфатного минерала типа рабдофана $(Ca, U, REE)(PO_4)$, где REE = Ce,

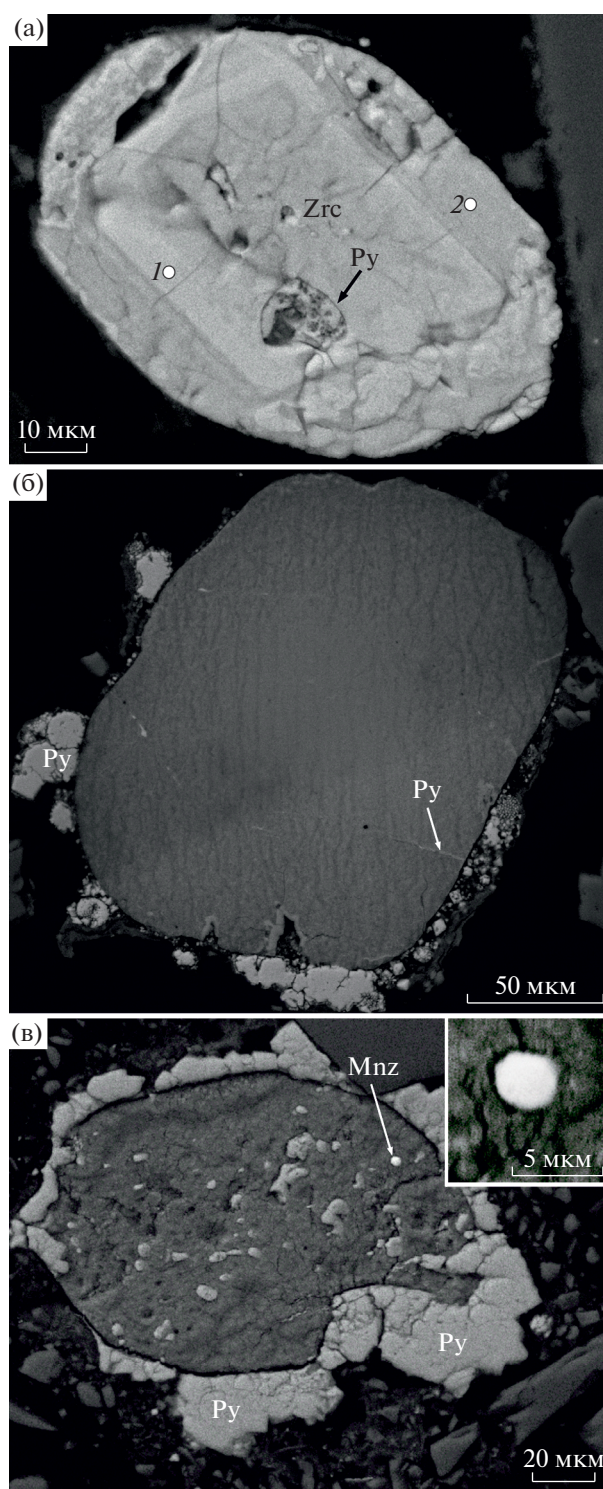


Рис. 6. Микрофотографии аксессуарных обломочных минералов: а – окатанное зерно зонального циркона (т. 1) с включениями пирита (Py) и обрастанием ксенотимом (т. 2); б – окатанное зерно титаномагнетита с неравномерным обрастанием пирита и нитевидным пиритовым прожилком; в – окатанное зерно ильменита с пиритовыми включениями и каймой неравномерного обрастания пиритом, на врезке – увеличенное микровключение монацита.

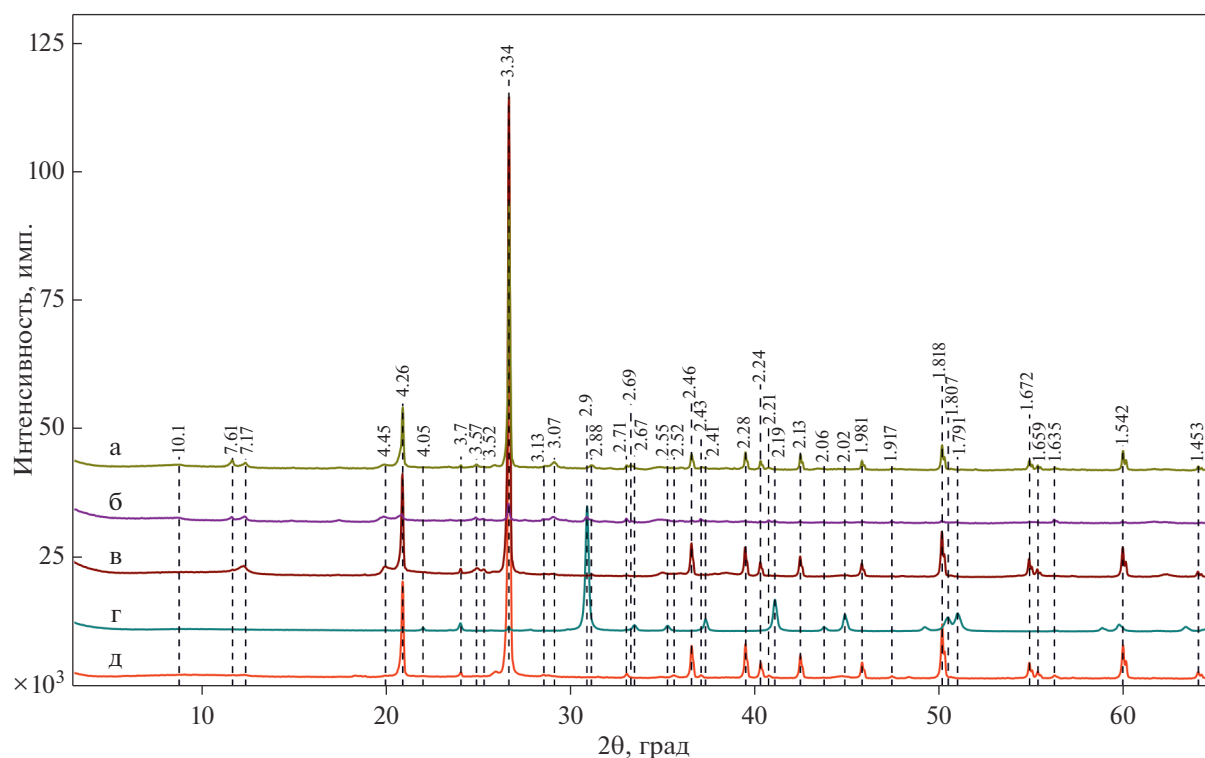


Рис. 7. Рентгенодифракционные картины неориентированных (порошковых) препаратов руд Брикетно-Желтухинского месторождения; буквами обозначены номера образцов: а) BZ-15, б) BZ-14, в) BZ-13, г) BZ-20, д) BZ-4.

Nd, Dy, в тесной ассоциации с фрамбоидальным пиритом (см. рис. 9б).

Молибден в рудах обычно представлен коллоидной Мо-сульфидной массой, с незначительно варьирующим содержанием железа, которая была нами диагностирована как иордизит – аморфный сульфид Мо с примесью Fe (рис. 11). Часто это микронные зерна с неровными краями и трещинами, напоминающими раковистый излом (см. рис. 11а, б); редко – крупные (10–15 мкм) зерна угловатой морфологии (см. рис. 11г). В составе подобной массы часто присутствуют (до 1.5 мас. %) элементы Re, Se, As, Zn, Co, Ni (см. рис. 11б, в). Молибден в кристаллической форме (молибденит) был установлен в образце руды с высоким содержанием рения (см. рис. 11в); в составе молибденита постоянно присутствует Fe (до 4 мас. %).

Рений был зафиксирован нами в составе минеральных фаз молибдена, как и предполагали предыдущие исследователи. В поисках собственных фаз Re и Mo наше особое внимание уделено образцу с максимальным содержанием Re (583 г/т), который представлен веществом углистого пропластка. Re (до 1.5 мас. %) установлен в составе микронных частиц Mo(Fe)-сульфидного состава (иордизитовая масса) и в частицах молибденита (?) – до 1 мас. % Re (см. рис. 11). Главной минеральной формой рения, предположительно, яв-

ляется изоморфное вхождение Re в кристаллическую решетку молибденита.

На основании исследования геохимических ореолов, мы полагаем, что рений на месторождении присутствует в нескольких формах, поскольку, помимо участков с максимальными концентрациями всех рудных элементов, повышенные концентрации Re (>0.5 г/т) обнаруживаются также в интервалах практически без U и Mo.

Помимо разнообразных форм *пирита* [Кайлачаков, 2017], в изученных образцах руд были встречены очень мелкие (микронные) кубические кристаллы селенистого пирита $Fe(S,Se)_2$, сцементированные более поздним пиритом, не содержащим примеси селена (см. рис. 8а). Морфология выделений Se-пирита позволяет судить об относительно более раннем его формировании, чем окружающего бесселенистого пирита.

В единичных выделениях были встречены *галенит*, *халькопирит*, *сфалерит* (с примесью Cd), *клаусталит* $PbSe$ (см. рис. 8б, табл. 9). Морфология обнаруженного в образцах селенида железа $FeSe_2$ (массивные, близкие к кубическим зерна) позволила диагностировать его как *джаркенит* (см. рис. 5г, д, 8б). В составе жаркенита установлены примеси Co (2 мас. %) и Ni (1.6 мас. %). Расчет состава привел к формуле $(Fe_{0.85}Co_{0.06}Ni_{0.05})_{0.96}Se_{2.04}$.

Таблица 7. Содержание минералов в образцах руд по результатам количественного рентгенофазового минералогического анализа (мас. %)

Минералы	Образцы руд				
	BZ-13	BZ-14	BZ-15	BZ-4	BZ-20
Кварц	54.9	3.7	42.9	80.3	1.2
Плагиоклаз (альбит)	—	2.0	1.8	2.3	—
Микроклин	2.9	5.3	3.1	—	—
Пирит	0.3	1.5	1	1.3	0.4
Марказит	—	—	0.5	—	—
Гиббсит	—	—	—	1.7	—
Ярозит	—	2.8	—	—	—
Гипс	0.9	3.6	6.8	0.9	—
Бассанит	—	1.5	—	—	—
Доломит	—	3.2	—	—	97.8
Каолинит	32.0	7.3	9.6	2.3	—
Иллит ± смешанослойный иллит-смектит	—	40.2	12.6	—	—
Хлорит	—	1.0	—	2.0	—
Анатаз	1.1	1.4	—	—	—
Диопсид	—	—	—	—	0.6
п.п.п.	7.8	26.7	21.7	11.2	н.о.

Примечание. Поскольку содержание органического вещества не определялось, то содержание минералов было пересчитано с учетом данных п.п.п. (см. табл. 2), н.о. — не определялось (доломит). Аналитик С.В. Закусин (ИГЕМ РАН).

Зерна *циркона* (0.5–2 мм) хорошо окатанные, овальные (см. рис. 6а), прозрачные, реже полупрозрачные с желтоватым оттенком. В краевых частях, по периферии, установлено обрастание циркона *ксенотимом* (см. рис. 6а) с примесью эрбия (до 4 мас. %), урана (до 3 мас. %) и скандия (до 3 мас. %). Спорадически встречается фосфат церия *монацит* (см. рис. 6в), в составе которого устанавливается до 6 мас. % тория.

Предыдущими исследователями в составе руд были установлены селен самородный, вольфенит, сульфид серебра (акантит?), халькозин Cu_2S , антимонит Sb_2S_3 [Карась и др., 2017; Енгальчев и др., 2019].

Эксперименты по десорбции

Для определения форм нахождения U, Re и Mo в рудах Брикетно-Желтухинского месторождения были проведено последовательное выщелачивание (десорбция) металлов из образца углистого алеврита с повышенными содержанием U, Re и Mo (проба BZ-15).

Проведенный эксперимент по десорбции металлов показал (рис. 12), что более половины *рения* (56%) в рудах связано с органическим веществом (углистой массой); 29% рения находится в ионообменной форме и 13% — в слабосвязанной.

Менее 2% рения в рудах находится в прочносвязанной и в остаточной формах.

Молибден в основном представлен органической и прочносвязанной формами (47 и 43% соответственно). На слабосвязанную форму приходится 8%, на остаточную — 2% молибдена. Ионообменная форма молибдена не была установлена.

Более 90% *урана* в пробе находится в слабосвязанной форме и легко вымывается дистиллированной водой. С органическим веществом связано только 5% урана. На ионообменную и прочносвязанную формы приходится по 1%, в остаточной форме — 2% урана.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Главной особенностью минерального состава руд является, прежде всего, широкое развитие *дисульфидов железа*. Наиболее часто они представлены пиритом разнообразной морфологии, и значительно реже встречается марказит. Сравнительное изучение распространения этих двух форм дисульфидов железа был проведено ранее в песчаниковых месторождениях урана роллового типа, включая палеодолинный подтип [Reynolds, Goldhaber, 1983]. Полученные результаты привели к выводу о широком развитии марказита в абиогенных обстановках, а пирита — в обстановках с участием биогенных факторов, где широко

Таблица 8. Результаты изучения проб руд методом АСЭМ

№ п/п	№ обр.	Литологическая характеристика	Минеральный состав
1	BZ-21	Песок среднезернистый алевритистый, темно-серый, плотный, с примазками сульфидов	Джаркениит, фрамбоиды пирита, пирит с примесью Se (до 8 мас. %), пиритовые микроконкреции с примазками алюмосиликатов, касситерит, галенит, псевдоморфоза пирита по ископаемой древесине (трубчат-волоконистый агрегат), анатаз
2	BZ-22	Частое переслаивание тонких (первые мм) слоев черного угля и песка тонкозернистого, почти черного	Ильменит с включением монацита, халькопирит, пирит с примесью Co (до 7 мас. %) и Ni (до 15 мас. %), титаномагнетит, циркон
3	BZ-12	Уголь черный с тонкими (1–2 мм) прослойками сульфидов	Рабдофан, джаркениит, клаусталит, сфалерит с примесью Cd (до 8 мас. %), Se-пирит, пирит, иордзит, молибденит, U-содержащий иордзит в углистой частице, сульфидная масса с Re, U, Mo
4	BZ-1	Песок средне-крупнозернистый темно-серый, глинистый, обводненный	Уранинит (в пирите), сфалерит, циркон, пирит, титаномагнетит с пиритовой отторочкой и пиритовым прожилком, анатаз, фрамбоидальный пирит
5	BZ-23	Глина темно-серая до черной	Рабдофан с примесью U (до 3 мас. %), циркон, пирит, фрамбоидальный пирит
6	BZ-15	Переслаивание угля черного и песка разнозернистого (мелко-крупнозернистого) темно-серого до почти черного (слойки около 1 см)	Колломорфная корка пирита с U (~1 мас. %) и Re (~0.5 мас. %); циркон (до 2 мас. % U); колломорфный иордзит, содержащий: Re (до 1 мас. %), U (до 1.5 мас. %), Se (до 1.5 мас. %)

Таблица 9. Результаты ЭДС анализа (мас. %) аксессуарных минералов, сульфидов и селенидов в песках рудных интервалов

№ анализа	Минерал	O	Si	Fe	S	Se	Ti	Co	Ni	Pb	Sn	Zr
1	Se-пирит			45.63	46.29	8.08						
2	Se-пирит		1.08	36	27.4	35.5						
3	Касситерит	17.65	0.63	1.35	0.98					6.84	70.04	
4	Циркон	35.14	15.71									49.15
5	Ильменит	37.02		13.25			49.73					
6	Джаркениит			21.96		74.81		1.74	1.49			
7	Джаркениит			28.21		71.79						
8	Клаусталит			3.01		26.2				70.79		

Примечание. Также определены: анализ 1 – примесь Al (2.51 мас. %).

развиты его фрамбоидальные формы и происходит замещение растительных фрагментов. Заметно более широкое развитие пирита (при подавлении марказита) в рудах Брикетно-Желтухинского месторождения, вероятно, связано с участием биоты (прямым или косвенным) в процессах образования пиритовых скоплений в песчаных породах. Значительная часть пирита, по-видимому, дорудная, однако близка по времени образования руд. Дорудный пирит представлен фрамбоидами, которые сформировались в результате процессов бактериальной сульфат-редукции в раннем диагенезе. Бактериальное восстановление

сульфатов, поступавших, вероятно, из эксфильтрационных вод, обеспечило возрастание концентраций сульфид-иона вблизи зон разломов, уходящих в известняковый “фундамент” и поставивших напорные термальные воды.

Воздействие глубинных флюидов на рудовещающие породы запечатлено в морфологии крупных куполообразных рудоносных структур, диаметром до 250 м и высотой до 50 м, вмещающих богатые U, Mo, Re и Se руды (см. рис. 3), образование природы таких структур приведено в статье [Викентьев, Кайлачаков, 2020].

Таблица 10. Результаты ЭДС анализа редких рудных минералов и частиц песков (мас. %)

№ анализа	Объект анализа	O	Si	Al	Ca	P	Fe	S	Se	Mo	Re	U	Ti	V	As	Zn	Ce	Nd	Y	Th
1	Ксенотим	41.3	5.7	2.74	19.6	1.41						3.06						18.89		
2	Монацит	33.3	0.86	0.89	14	4.19	2.73						2.8				21.2	10.5		6.21
3	Пирит с 0.5 мкм вростком уранинита	12.4		0.88	30.8	35.3						20.7								
4	Радофан	37.3	1.78	2.71	4.75	17.6	22.9					5.8					1.38	2.53		
5	Углистая частица с U	29.4	2.1	1.75	13.1	38				9.49		2.85	0.83	1.05		1.46				
6	U и Mo Al-Fe- фосфо-сульфатная масса (?)	49.4	2.37	7.87	8.19	14.1	9.26			5.09		1.87	0.23	0.24	0.53	0.62				
7	Корка измененного пирита с Re и U				42.7	53.9				2.6	0.26	0.44			0.16					
8	Mo-сульфидная масса	36.5	1.07	1.25	0.52	3.98	12.5	0.69	39.6	1.25	1.25	0.72	0.47		1.44					
9	Иордизит	6.91	2.07	1.32	8.91	14.4	1.53	55.9				1.4	0.72		3.07	1.46				
10	Иордизит		3.18	1.71	5.16	17.1			68.4	1.65			0.99		1.84					
11	Молибденит				3.9	23.4	0.83	68.1	1.28						1.73					

Примечание. Также определены: анализ 1 – Sc (3.24 мас. %), Er (4.03 мас. %); анализ 2 – Pr (3.3 мас. %); анализ 4 – Dy (3.32 мас. %); анализ 9 – Co (1.08 мас. %), Ni (0.92 мас. %), K (0.32 мас. %); анализ 11 – Co (0.53 мас. %), Ni (0.27 мас. %).

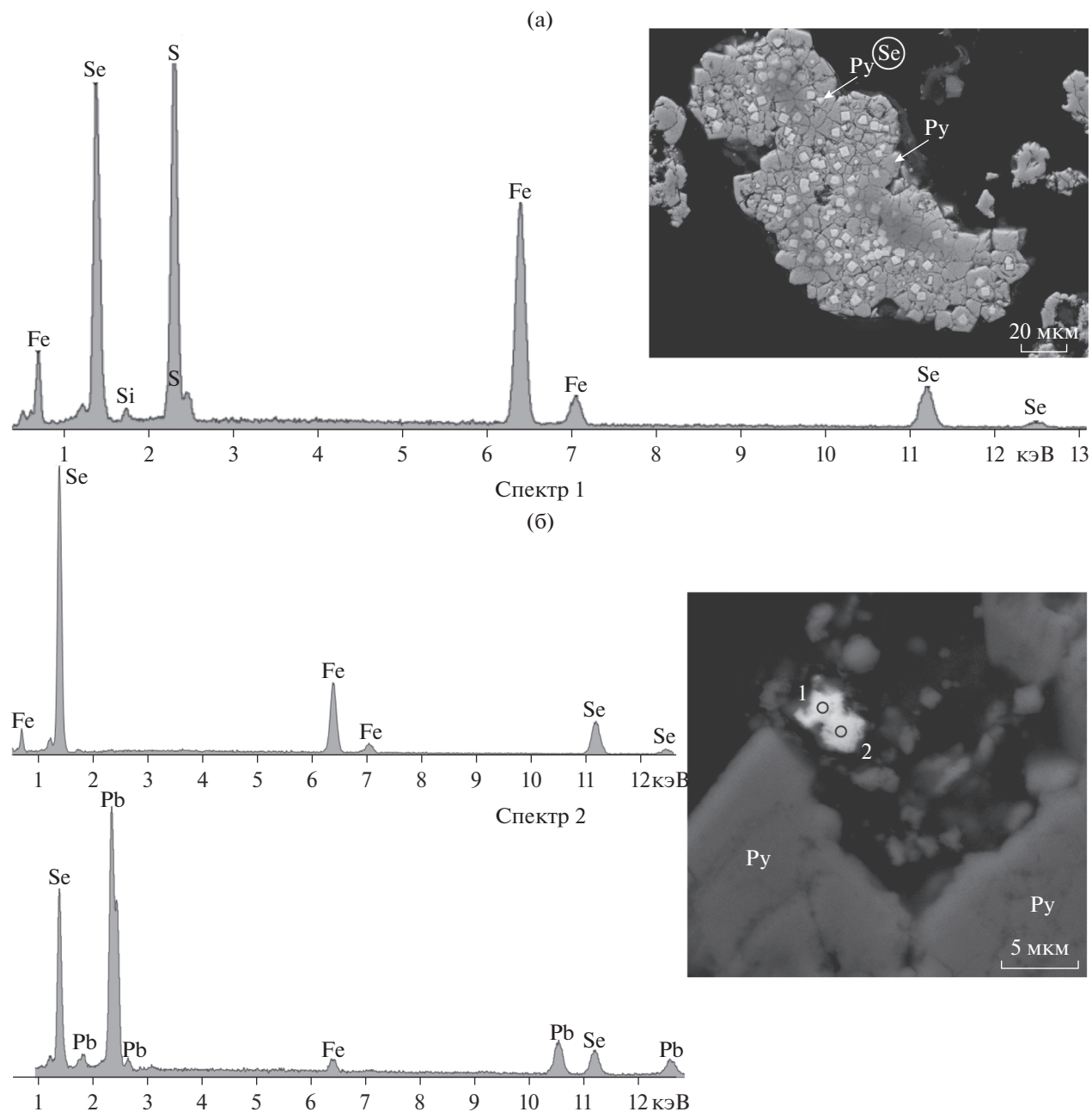


Рис 8. Микрофотографии и ЭДС-спектры селенистых фаз в рудах: а – кристаллы Se-пирита (светлое) в крупном пиритовом агрегате (серое); б – яркие зерна джаркениита FeSe_2 (спектр 1) и клаусталита PbSe (спектр 2) в краевой, измененной части кристалла пирита.

На глубинное, вероятно связанное с эндогенными (магматическими?) факторами происхождения участвовавших в рудообразовании термальных вод указывает обогащение руд селеном, по крайней мере, на ранних этапах образования пирита (см. рис. 8а). Источником серы также служило углистое вещество рудовмещающих толщ, поскольку во всех случаях ЭДС-анализа углистых частиц в них всегда присутствовала сера.

Более ранние исследователи U–Se–Mo месторождений, локализованных в песчаниках карбонатно-глинистых толщ [Каширцева, 1970; Гидрогенные ..., 1980] сообщали, что роль восстановительного фактора в бескислородной подзоне подобных месторождений сыграли сообщества автотрофных микроорганизмов, извлекающих и перерабатывающих углерод из минеральных форм – карбонатов осадочных толщ. Прежде

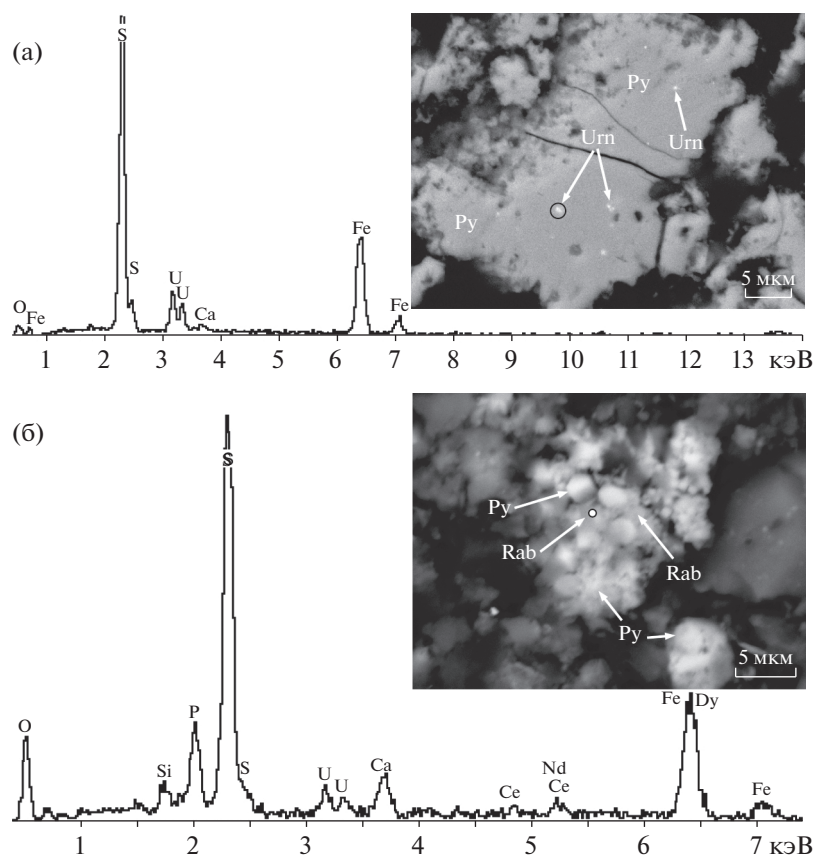


Рис. 9. Микрофотографии и ЭДС-спектры минералов урана в рудах: а – субмикронные включения уранинита (яркие точки, Urn) в пиритовой массе; б – U-содержащий РЗЭ-фосфат типа рабдофана (Rab), в ассоциации с фрамбоидальным пиритом, среди его микронных кубиков (ЭДС спектры в отмеченных точках анализа).

всего, сульфатредуцирующие бактерии, использующие сульфатную серу в процессах своей жизнедеятельности. Это объясняет обилие сульфидной минерализации, наблюдаемой нами в рудных образцах.

Присутствие марказита (около 0.5 мас. %), тяготеющего, как отмечено выше, к абиогенной среде, установлено в одном из самых богатых рением интервалов (90.2 г/т, проба ВZ-15) разреза месторождения. В той же пробе были определены максимальные содержания серы (8.6 мас. %), урана (2122 г/т), железа (10.5 мас. %), а также гипса (6.7 мас. %), что подчеркивает относительно высокие значения фугитивности кислорода f_{O_2} при минералообразовании (наличие кислородных соединений).

Высокие содержания *каолинита* также требуют специального обсуждения. Как правило, подобные высокие содержания каолинита в осадочных породах пространственно и генетически тесно связаны с корами выветривания кристаллических пород. Особенно часто это наблюдается в пределах осадочного чехла Восточно-Европейской платформы (ВЕРП). При образовании каоли-

нитовых кор выветривания состав материнского субстрата может варьировать от кислых пород (гранитов, плагиогранитов, гранодиоритов, гнейсов) до пород основного состава (базальтов, габброидов). Каолиниты кор выветривания могут сформировать залежи непосредственно над материнской породой или образовать переотложенные залежи, в результате размыва первичной коры выветривания и транспортировки каолинита на относительно дальние расстояния. Наличие значительного количества другого глинистого компонента – смешанослойных образований иллит-сметитового состава обычно характерно для переотложенных глин [Wilson, 2013].

Результаты количественного рентгенофазового анализа, выполненного для руд, богатых рением (см. табл. 7), свидетельствуют об увеличении (более, чем на порядок величины) содержания альбита при переходе от богатых руд (~10 г/т Re) к очень богатым рудам (90 и 150 г/т Re), одновременно довольно заметно возрастает содержание хлорита и каолинита. Таким образом, можно отметить, что повышенные содержания Re, Mo и Ni в породах связаны с присутствием в них ассоциации минералов (пирит – альбит – хлорит), харак-

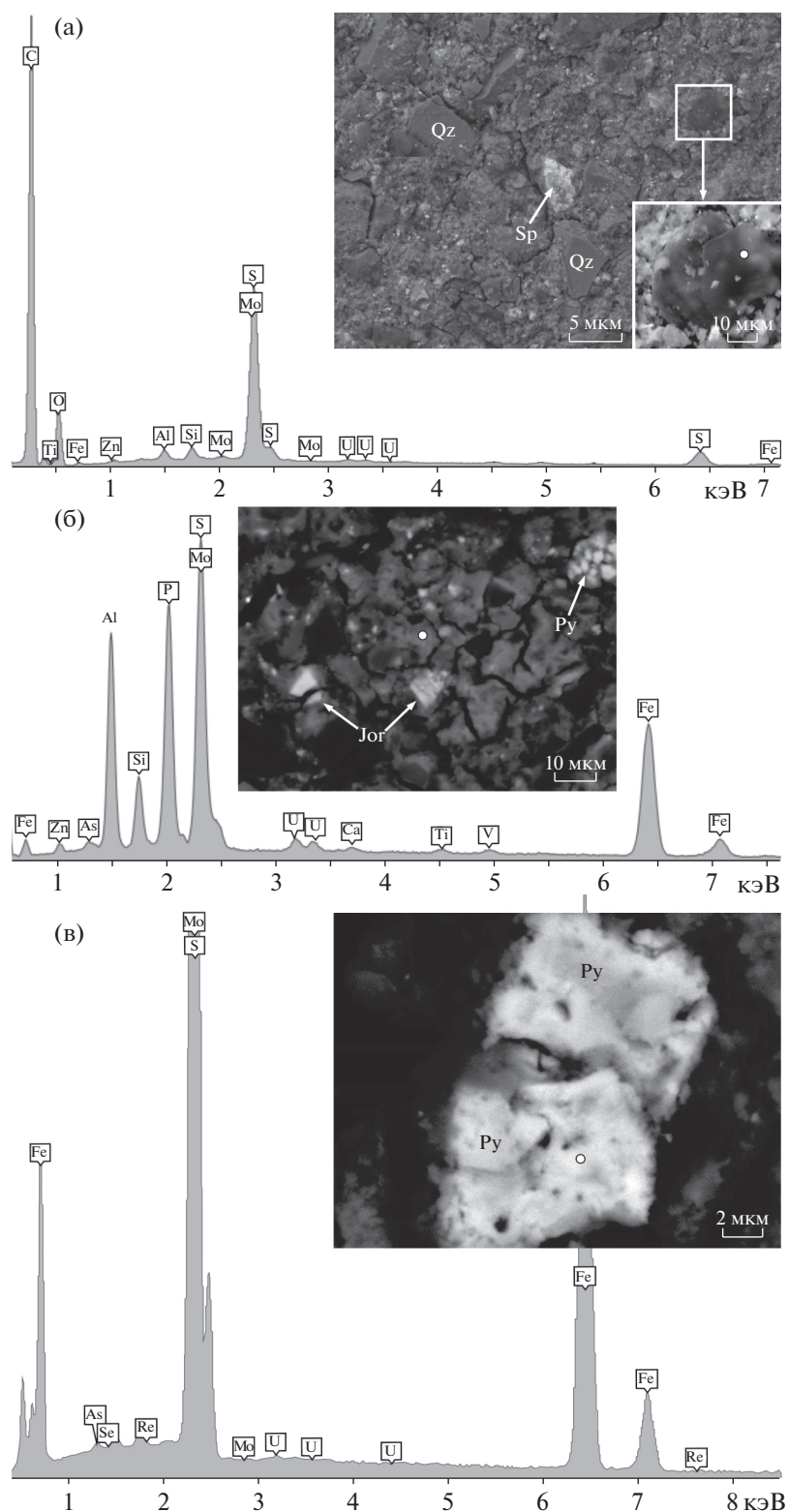


Рис. 10. Минералы руд с сорбированными Mo, U и Re (рассеянная форма) и соответствующие спектры состава в отмеченных точках анализа: а – углистая частица (на врезке); б – частицы иордизита (светло-серые, Jor) и алюмосиликатно-фосфатная масса (серая корка на зернах); в – коллоидная поверхность зерна измененного пирита с сорбированным ураном и рением.

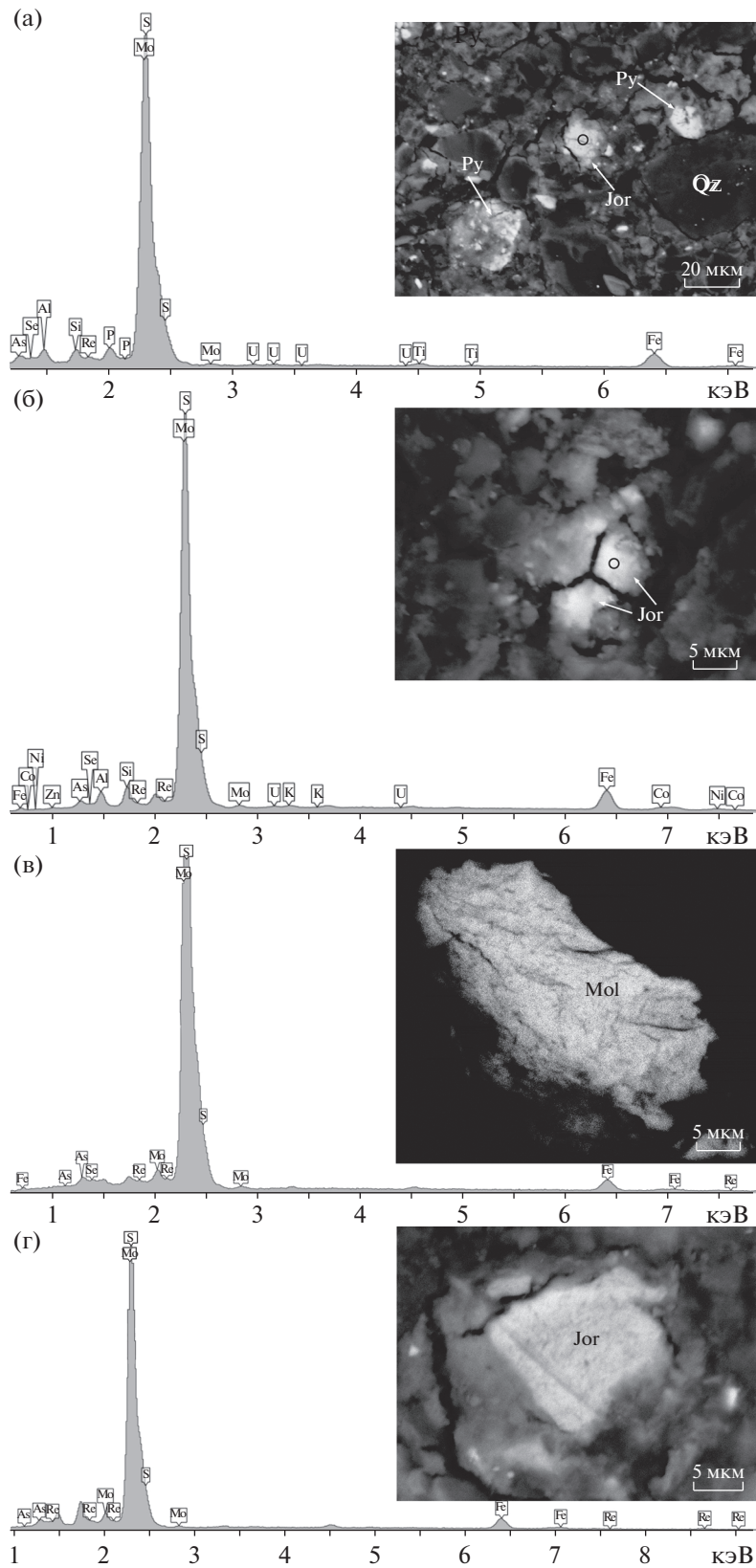


Рис. 11. Микрофотографии и ЭДС спектры состава молибденовых фаз в рудах: а – Re-содержащая Мо-сульфидная масса (светлое зерно в центре); б – коллоидное с трещинами зерно Мо(Fe)-сульфидного состава (Re-содержащий иордизит), с сорбированным ураном и селеном; в – Re-содержащий молибденит; г – крупная частица Мо–Fe-сульфида (иордизита) с примесью рения.

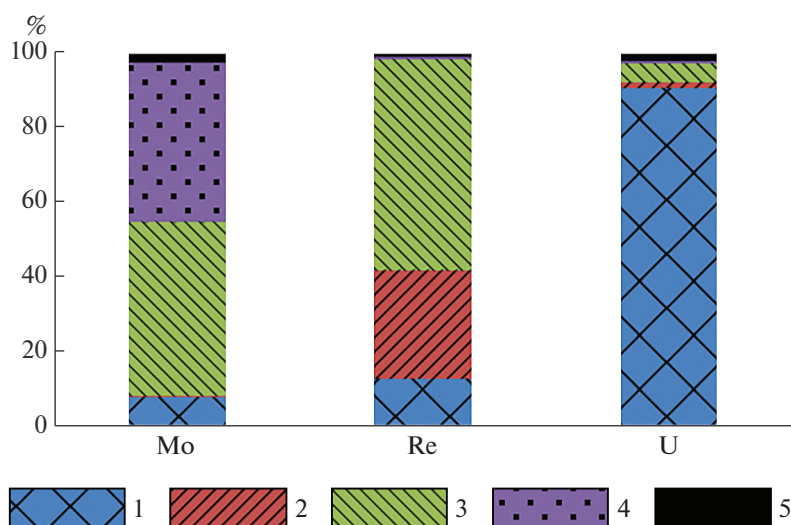


Рис. 12. Распределение различных форм Mo, Re, U в образце углистого алевролита Брикетно-Желтухинского месторождения, по результатам экспериментов с последовательным выщелачиванием этих металлов. 1–5 – формы нахождения металлов: 1 – слабосвязанная, 2 – ионообменная, 3 – в органическом веществе, 4 – прочносвязанная, 5 – остаточная.

терной для метасоматитов многих гидротермальных месторождений Au, U, полиметаллов. Особенности распределения повышенных содержаний урана также позволяют выделить ассоциацию сопутствующих этому элементу минералов (пирит – микроклин – смешанослойный иллит-сметтит – гипс) и отметить сходное с ураном поведение Mg. Все вместе может указывать на проявление процессов, близких к гидротермальной аргиллизации силикатных пород. Развитие как сульфидов, так и сульфатов в рудах, богатых Re, Mo и U, может быть индикатором гидрогенного рудообразования в условиях подвижного фронта окисления/восстановления. Вместе с тем, рыхлое, нелигифицированное состояние пород не позволяет выявить взаимоотношения минералов микроскопическими методами.

Происхождение высоких и аномально высоких концентраций широкого спектра микроэлементов в богатых ренийевых рудах Брикетно-Желтухинского месторождения может быть объяснено с привлечением различных факторов, однако во всех случаях такое их распределение обусловлено сходством поведения этих элементов и рения. Во-первых, эти элементы генетически родственны рению: они обогащают одни и те же растворы; осаждаются в результате действия одинаковых физических или химических факторов, приводящих к разрушению их комплексных соединений; входят в состав одних и тех же сульфидных минералов или их ассоциаций. Во-вторых, в случае сорбционного накопления на углистых или глинистых частицах, когда возможно не только одновременное, но и разновременное осаждение всех этих микроэлементов, часть этих

элементов может быть парагенетически связана с рением.

Более раннее изучение минерального состава руд Брикетно-Желтухинского месторождения [Расулова и др., 2007] выявило в рудах формы урана, близкие тем, которые были определены нами в результате настоящих исследований. В бедных этим элементом (0.0n мас. % U) углистых глинах и алевритах уран представлен сорбционной формой. При содержаниях урана $C_U > 0.03$ мас. % в образцах иногда обнаруживается оксид урана в виде единичные глобуль (0.05–0.4 мкм) или их скопления в углистом веществе или в слоистых алюмосиликатах [Расулова и др., 2007]. Отмечены единичные тонкодисперсные (0.n мкм) выделения коффинита; редко – нингиюита (кристаллы до 1 мкм). Наши исследования показали, что наряду с присутствием собственной минеральной формы урана (уранинит), преобладающая часть U представлена сорбированной формой в составе углистых, глинистых и сильно измененных сульфидных частиц. Коффинит и нингиюит в рудных образцах нами не были встречены.

В рудах U–Mo–Re месторождения *Бельское* были установлены две формы нахождения урана: легкорастворимая (коллоидная), которая ассоциирует с глинистым и органическим веществом и труднорастворимая – настуран (урановая чернь), образующая вторичный цемент в песках и алевритах [Кременецкий и др., 2011]. Уранинит был установлен в обогащенных Re углистых пробах. Отмечена тесная связь урановых выделений с пиритом (марказитом); обычны псевдоморфозы и каймы этой ассоциации на органических остат-

ках. Ореол рения ($C_{\text{борт}} > 0.5$ г/т) по вертикали достигает 48 м и охватывает практически всю продуктивную толщу, включая ореолы U и Mo. Средневзвешенное $C_{\text{Re}} = 1.05$ г/т, варьируя от 0.3 до 5.7 г/т, максимальные C_{Re} – до 30 г/т – в песках, насыщенных углистым детритом и дисульфидами железа.

Для образцов руд Брикетно-Желтухинского месторождения были проведены эксперименты последовательного выщелачивания. Извлечение катионов металлов осуществлялось различными растворами электролитов при разных параметрах проведения экспериментов, что позволяет полнее оценить формы нахождения этих металлов, прежде всего, сорбционные (см., например, [Vikentyev et al., 2007; Новиков и др., 2014]). Результаты опытов показали, что значительная часть рения и молибдена, по-видимому, находится в ионной форме и связана с органическим веществом по механизму комплексообразования. Примерно половина содержащегося молибдена находится в прочносвязанной форме, что подтверждается наличием чешуек молибденита в составе богатых Re и Mo руд (см. рис. 11). Что касается ионообменной формы рения, то необходимо понимать, что для углей характерна сорбция как по принципу комплексообразования, так и ионного обмена, за счет замещения щелочных и щелочноземельных металлов, а также обменного водорода и алюминия. С другой стороны, ионообменный механизм также характерен и для глинистых минералов [Belousov et al., 2019], содержание которых в пробе превышает 20 мас. %. Однако, отделить глинистую фазу от органического вещества в данной пробе не представляется возможным. Практически весь присутствующий в пробе уран (более 90%) находится в слабосвязанной, подвижной форме (скорее всего, уранильной) и может легко мигрировать в водной среде; с органикой связано 5% урана, а на ионообменную и прочносвязанную формы приходится по 1%; оставшиеся 2% урана (неизвлекаемая форма), вероятнее всего, находятся в составе крайне устойчивых минералов (циркон, ксенотим, монацит). Можно предположить, что в данном случае происходит высвобождение урана в легко подвижной уранильной форме из функциональных групп органического вещества, кроме того, большинство обменных позиций заняты более конкурентно-способными металлами с большей ионной силой.

Изучение распределения Re и сопутствующих элементов в различных фракциях руд показывает тенденцию накопления Re (г/т) в ряду: глинистый цемент (до 6.3) – сульфидный цемент (до 7.7) – ультратонкая фракция сульфидов (до 13.0) – ультратонкая фракция угля (до 30.0). Анализ распределения Re в рудах и породах Бель-

ского месторождения показал его значимую положительную корреляцию с Mo, U, Y, $\Sigma P3Э$, Se и Fe и отрицательную – с другими элементами (Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Sc). В отличие от этого на Брикетно-Желтухинском месторождении установлена значимая положительная корреляция Re с Zn, Co, Ni и Pb, таким образом, определяя его геохимическую специфику.

В рудах Бельского месторождения предварительно диагностированы следующие формы выделения Re: рениевые фазы Re_2O_7 , $Ca(ReO_4)_2$; примеси рения (0.1–0.5 мас. %) в других минеральных фазах – розазите $(Cu, Zn)_2[CO_3](OH)_2$ и настуране; продукты сорбции рения на глинистом веществе (пиррофиллит) и слюдах (мусковит) и, предполагается наличие наноразмерных включений минералов рения в сульфидно-углеродистой матрице [Кременецкий и др., 2011]. Учитывая близкую геологическую позицию данного месторождения и рассматриваемого нами, можно ожидать, что дальнейшие исследования выявят на последнем похожие минеральные формы рения, помимо изоморфной его примеси в молибдените–иордизите. Не исключено нахождение, помимо упомянутого, других оксидов (ReO_2), а также сульфида рения ReS_2 , как предполагалось для гидrogenных месторождений Притяньшанской урановой мегапровинции [Подземное ..., 1998]. На примере этой провинции рассмотрены условия локализации и возможности попутной добычи рения способом подземного выщелачивания на гидrogenных месторождениях урана [Шмариович и др., 1987; Максимова, Шмариович, 1993; Подземное ..., 1998].

Бликие формы (сульфидная и оксидная, зерна до 2–3 мкм) предполагаются для рения в рудах Добровольного месторождения палеодолинного типа в Зауралье [Халезов, 2009]. Для названного, а также Долматовского и других месторождений данной провинции установлен близкий к рассматриваемому нами объекту характер распределения Re. Рений тяготеет к богатым по урану (>0.06 мас. %) и Mo рудам, обычно $C_{\text{Re}} = 0.5–5$ г/т (max = 57 г/т). Месторождения эти приурочены к врезанным до 150 м палеодолинам юрского возраста, прорезающим триасовые вулканиты базальт-риолитовой ассоциации и литифицированные породы палеозойского складчатого фундамента (уралиды), с локально развитыми известняками [Халезов, 2003; Халезов и др., 2009]. Палеодолины выполнены слаболитифицированными осадками, перекрытыми мощным чехлом мезокайнозойских осадочных образований. Лентовидные рудные тела залегают на глубине 360–510 м и приурочены к сероцветным породам с растительным детритом [Халезов, 2009]. В рудах наиболее крупного и почти полностью отработанного за истекшие 20 лет Далматовского месторожде-

ния в повышенных концентрациях присутствуют: Re, Mo, Se, Zn, Ni, Co, V, Sb, As, Hg, Sc, Y, TR, Zr, Th, но они не извлекаются.

Обсуждение генетической модели

При образовании толщи песков бобриковского горизонта снос обломочного материала главным образом шел с Воронежского кристаллического массива в условиях жаркого гумидного климата [Викентьев, Кайлачаков, 2020]. К потенциальным источникам рудных компонентов среди геологических комплексов этой водосборной области питания визейских рек могут быть отнесены следующие:

- для **U** – гранитоиды, в том числе, редкометалльные; серые гнейсы; мигматиты; щелочно-карбонатитовые ассоциации; черные сланцы;
- для **Mo** – гранитоиды; грейзеновые жилы и высокотемпературные гидротермальные проявления ($Mo \pm Sn, W$); порфиоровые ($Mo \pm Cu, Re$) рудопоявления;
- для **Re** – черные сланцы [Юдович, Кетрис, 1994]; возможное поступление из щелочно-базальтовых эффузивных и пепловых горизонтов (средний-верхний девон), из порфиоровых (внутриплитных) интрузивов субщелочного-щелочного и среднего состава;
- для **Fe** – зеленокаменные комплексы (метабазиты), ультраосновные породы, железистые кварциты.

Процессы разрушения пород Воронежского кристаллического массива обеспечивали поступление значительных количеств как “гранитофильных” (U, Mo, Pb, Y, PЗЭ), так и “базитовых” (Fe, Ni, Cu, Zn, Re, Co) элементов, мигрирующих в виде взвешенных (обломочных и крупных коллоидных) частиц, а также в растворенном виде, в основном, вероятнее всего, в виде комплексных соединений.

Таким образом, в поймы, дельты и мелководный морской бассейн с интенсивно расчлененной поверхности кристаллического массива в условиях активной денудации и пенепленизации рельефа поступал терригенный обломочный материал с примесью хомогенного. В лагунных и шельфовых условиях к нему добавлялся карбонатный органогенно-детритовый и хомогенный материал. Среди упомянутых тяжелых металлов доминировало железо (элемент, наиболее подвижный в гипергенных условиях), которое в условиях диагенеза послужило источником образования тонко рассеянной вкрапленности Fe-сульфидов. Основным источником серы послужила биогенная составляющая осадков; в случае прибрежно-морской седиментации преобладало поступление серы, образованной при восстанов-

лении сульфат-иона морской воды (сульфат-редукция).

В старицах, заболоченных участках дельты, мелководных, богатых растительностью лиманах накопление терригенных пород периодически сопровождалось – особенно при наличии локальных застойных условий – биогенным седиментогенезом с развитием невыдержанных по латерали пропластков и линз торфа, углистых алевроитов и т.п. Углеродистые осадки в силу микроструктурных особенностей частиц растительного детрита (большая удельная поверхность) и наличия большого количества восстановленных форм углерода (в основном гумусовые вещества) выступали в качестве эффективного осадителя металлов, переносимых в истинных растворах и в виде комплексных соединений, в результате восстановительных реакций и сорбционных процессов [Юдович, Кетрис, 2011]. Кроме растительных остатков, тяжелые металлы при диагенезе сорбировались глинистыми частицами, а также оксигидроксидами железа, седиментационного и вторичного, в результате окисления сульфидов железа, происхождения. Таким образом, на *первом этапе* формирования месторождения накопилась мощная толща существенно кварцевых, умеренно и плохо сортированных песков; участки палеорусел соответствуют формам рудных тел (лентовидные в плане). Толща содержала послойно-рассеянные скопления металлов (Fe, Cu, Ni, Zn, Pb, U, Mo, Re), вероятнее всего, с относительно невысокой концентрацией как этих металлов, так и серы (рис. 13а).

Второй этап, гидрогенно-эпигенетический (см. рис. 13б), вероятно, проявился много позже – с пиками активизации 240 и 200 млн лет назад (см. обсуждение в работе [Викентьев, Кайлачаков, 2020]). То, что содержание U, Re и сопутствующих элементов (Mo, V, Y) отчетливо растет от группы песчаных пород к алевролитистым глинам и буроугольным прослоям, указывает на преобладающий вклад осадительного фактора – присутствие растительного детрита, игравшего роль восстановительного барьера. Последовательное увеличение в этом ряду доли органического материала позволяет предполагать возрастание и массы микробной биоты в составе осадочных отложений. Соответственно можно говорить о преобладании микробиоты именно в бурых углях с новообразованными сульфидными обрастаниями и цементом, точнее о ее весьма вероятной значимой роли при фиксации рудных элементов. Такая приуроченность к цементирующему материалу осадочных пород урановой черневой минерализации (с пиритом) весьма характерна для хорошо изученных руд палеорусловых урановых месторождений [Дойникова, 2007; Дойникова и др., 2018]. Почвенная микробиота переносилась фильтрующимися водами к растительным остат-

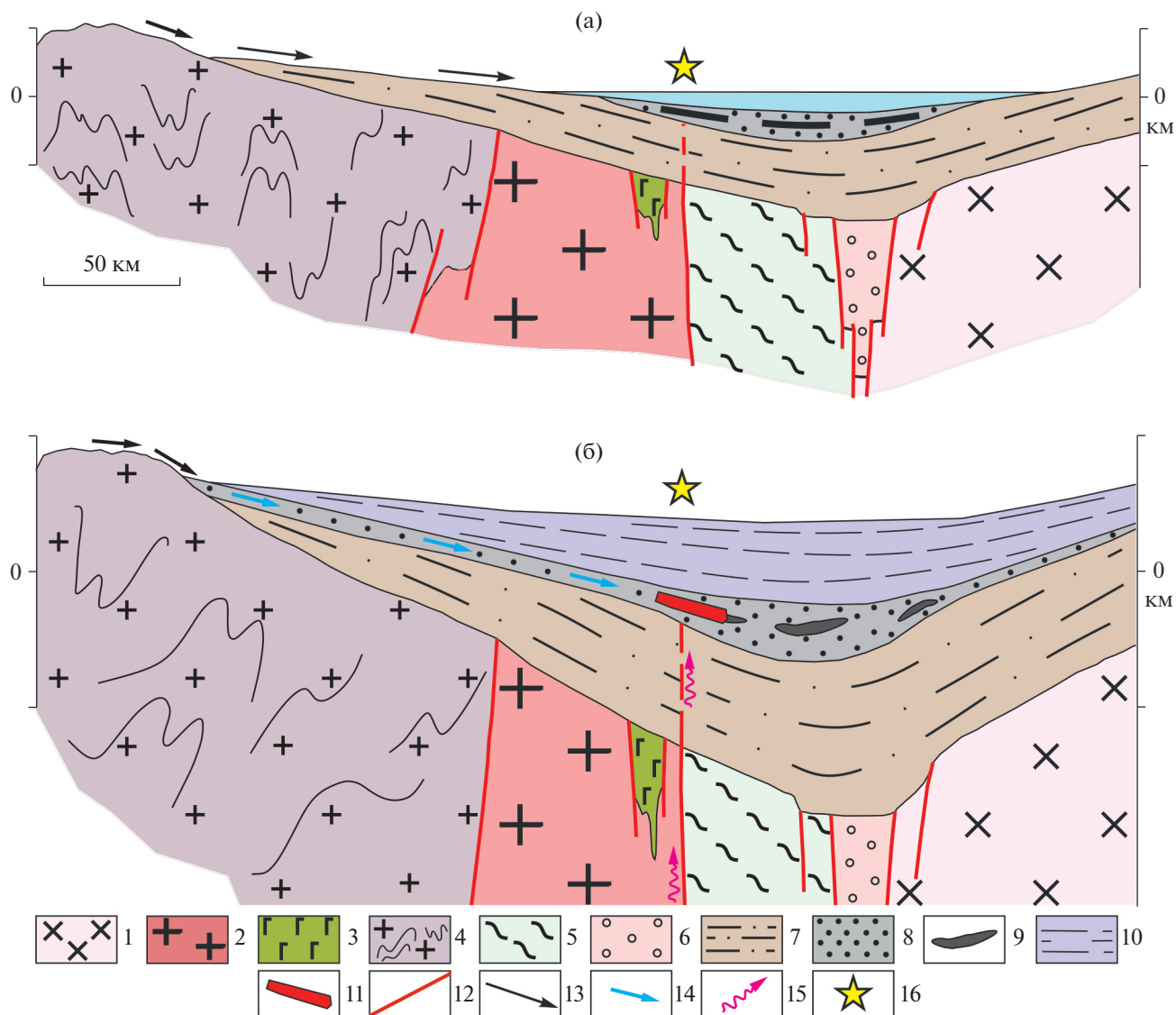


Рис. 13. Схематический разрез-палеорекострукция Брикетно-Желтухинского месторождения (вдоль профиля по линии аз. 15°, ССВ) для среднемиоценового (а, соотношение вертикального и горизонтального масштабов 1 : 25) и триасового (б, соотношение масштабов 1 : 50) временных интервалов.

1, 2 – структурно–вещественные комплексы блоков с архейской континентальной корой; 1 – гранитогнейсы Волго-Уралии, 2 – плагиогнейсы, амфиболиты и мигматиты Сарматии; 3 – архейские зеленокаменные пояса; 4 – палеопротерозойские осадочно–вулканогенные комплексы внутриплитных рифтогенных структур и пассивных континентальных окраин; 5 – метаморфизованные палеопротерозойские океанические и рифтогенные осадки; 6 – рифейско-вендские осадки Пачелмского авлакогена; 7 – верхнедевонские карбонатно–терригенные отложения; 8, 9 – нижне-среднемиоценовые отложения с пластами пород, обогащенных растительным детритом (9); 10 – триасовые отложения; 11 – U–Mo–Re руды в пластах бурых углей; 12 – разломы; 13 – поверхностные воды; 14 – подземные кислород-содержащие воды; 15 – глубинные флюиды и эксфильтрационные рассолы; 16 – примерная позиция месторождения. Используемая при составлении разрезов геолого-тектоническая основа и соответствующие ссылки приведены в работе [Викентьев, Кайлачаков, 2020, рис. 2, 3].

кам в песчаниковых толщах, обеспечивая непрерывное (сначала аэробное, а затем и анаэробное) окисление органического вещества. В окислительной среде, благодаря микробной активности, происходило поверхностное изменение зерен песков, рудные элементы сорбировались в образованных корках (продуктах преобразования). В результате жизнедеятельности аэробно-анаэ-

робного бактериального сообщества возникала восстановительная обстановка, создавались условия для восстановления и иммобилизации рудных элементов [Bonnetti et al., 2015; Дойникова, 2016].

При формировании песчаниковых месторождений урана типа плато Колорадо, классического роллового типа, были важны жаркий аридный

климат и наличие широких пологих водосборных пространств типа каменистых пустынь вблизи медленно растущих горных степей [Подземное ..., 1998; Грушевой, Печенкин, 2003]. Сообщалось [Wülser et al., 2011; Hall et al., 2017], что в отличие от них, для образования месторождений **палеодоллинного типа** важен климат, переходный от гумидного к аридному. Такие месторождения формируются в зоне перехода от гористой, холмистой области водосбора к пологой аккумуляционной равнине прибрежно-морского (лагунного или окраинно-морского) типа [Hall et al., 2017; Hou et al., 2014]. Давно замечено, что они являются полистадийными [Альтгаузен и др., 1975; Халдей и др., 1998].

Общепризнано значение экзогенных факторов в образовании месторождений “песчаникового” типа, как основополагающих [Лисицин, 1975; Гидрогенные ..., 1980; Кисляков, Щеточкин, 2000; Кондратьева и др., 2011]. Но во многих случаях предполагается важная роль эндогенных факторов, прежде всего – тектонического [Максимова, Шмариович, 1993; Грушевой, Печенкин, 2003; Калашник, 2014 и др.]. Так, размещение экзогенно-инфильтрационных месторождений урана Ингуло-Ингулецкого, Саксаганско-Сурского и Южно-Бугского рудных районов в чехле Украинского щита связано с разломной тектоникой. Здесь гидрогенные месторождения приурочены к субширотной полосе, ортогонально пересекающей речные палеодолины, которые открываются на север, в морской бассейн Днепровско-Донецкой впадины, или на юг, в морской бассейн Тетиса. Рудные зоны в чехле контролировались зонами глубинных долгоживущих разломов преимущественно широтного простирания и формировались в значительной степени за счет разгрузки восходящего потока ураноносных растворов [Калашник, 2014]. Рудоносны в основном участки развития угленосной формации среди песчаных фаций эоцена. Привнос и перераспределение урана относятся на конец плиоцена – начало четвертичного периода [Гурский и др., 2005], когда вместе с ураном шло накопление Se, Re, Y, Mo, Sr, Cr, Ni, Zn, Ti и др. Таким образом, здесь при сопоставлении с изучаемым нами объектом просматриваются многочисленные параллели.

В случае Брикетно-Желтухинского месторождения так же обсуждались региональные рудоконтролирующие факторы, к которым отнесены как субширотные, так и меридиональные зоны разломов [Карась и др., 2017; Викентьев, Кайлачаков, 2020]. Для описываемого месторождения предполагается значительный вклад эндогенных факторов в его образование. Эти факторы связаны с активизацией разломов фундамента ВЕП, начиная с этапа седиментогенеза, когда эпиплатформенный щелочно-базальтовый магматизм

сначала поставлял в осадки пепловый материал [Пучков, 2010]. Позднее, на эпигенетическом этапе, сказался вклад глубинных магматических (мантийной природы) флюидов, несущих U, Mo, Re, Se [Викентьев, Кайлачаков, 2020].

Мы полагаем, что периоды тектонической активизации сопредельных Уральской и Альпийской складчатых областей “оживили” структуры фундамента ВЕП и способствовали поступлению в породы чехла глубинных эксфильтрационных вод и рассолов (источники сульфатной серы/сероводорода), начиная с периода раннего диагенеза, продолжаясь при катагенезе. Особое значение они приобрели на эпигенетическом этапе минералообразования, когда в сферу экзогенно-эпигенетического рудоотложения вероятно поступали не только эксфильтрационные рассолы, но и глубинные мантийные (?) флюиды.

Оценки физико-химических условий минералообразования

По данным А.И. Перельмана [Гидрогенные ..., 1980; Перельман, Касимов, 1999], элементы Se, Mo, Re – главные спутники урана в гипергенезе. По особенностям миграции в гипергенных условиях эти элементы находятся в одной группе: они активны при биогенной и водной миграции, энергично мигрируют в кислородных подземных водах, осаждаются на восстановительном барьере.

Селен мигрирует в форме комплексов Se^{4+} – $HSeO_3^-$ и SeO_3^{2-} , которые сорбируются гидроксидами железа, глинистыми минералами и органическим веществом. Согласно А.И. Перельману [Перельман, Касимов, 1999], накоплению селена способствует щелочная среда. Следовательно, присутствие селена в рудной толще характеризует условия повышенной щелочности. В нашем случае возникновению таких условий способствовала мощная подстилающая карбонатная толща, а также, по-видимому, поступление через разломы глубинных вод с щелочным pH. Селен менее подвижен, чем геохимически близкая ему сера, и его соединения легче восстанавливаются. “Во многих системах, где сера подвижна в сульфатной форме, селен может быть только в форме малоподвижной: элементарный Se или селениды” [Перельман, Касимов, 1999]. Ограниченная подвижность препятствует рассеянию селена на значительное расстояние от углеродистых прослоев и линз (органические остатки обогащены серой и, отчасти, селеном). Это подтверждают и наши наблюдения кристаллов селенидов: клаусталита $PbSe$ (см. рис. 8б) и джаркенита $FeSe_2$ (см. рис. 5г, д), а также селенистого пирита $Fe(Se,Se)_2$ – в образце бурого угля (BZ-12). Как отмечалось, Se-пирит цементируется сульфидной массой беспримесного пирита (см. рис. 8а). Такие ассоциации пока-

зывают, что сера, по крайней мере, частично, осаждалась в виде сульфидов после кристаллизации селен-содержащих минералов. Ассоциация сульфидов и селенидов встречается нечасто (см., например, [Викентьев и др., 2019] и ссылки в ней) и, в нашем случае, может указывать на локальное развитие относительно окислительных условий [Xiong, 2003].

Учитывая положение областей устойчивости соединений серы, селена и кислорода на диаграммах Eh–рН: пирита, халькопирита, сфалерита, уранинита, ферросилита/джаркенита, клаусталита [Garrels, Christ, 1965; Saunders et al., 2016; Hough et al., 2019], а также коффинита, галенита [Wülser et al., 2011; Saunders et al., 2016], условия кристаллизации встреченных на месторождении ассоциаций сульфидов и минералов урана могут быть оценены как рН = 5.5–7, Eh = –0.3 ... –0.1 ($t = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2.5}$ бар). На умеренно высокий рН (> 5) указывает преобладающее развитие пирита среди дисульфидов железа [Hough et al., 2019]. На существенно восстановительные условия рудообразования (возможно возникавшие периодически) указывает обилие и разнообразие сульфидной минерализации (пирит, марказит, сфалерит, халькопирит, галенит) в рудных образцах. Тяготение наиболее богатой урановой, молибденовой и рениевой минерализации к растительному детриту и линзам бурых углей, а также преобладание колломорфных минеральных форм, наблюдаемых микроскопически, позволяют предполагать важную роль биогенного фактора в процессах рудообразования. На значительное участие бактериальной среды (биоты) указывает также обилие фрамбоидальных форм пирита, которые часто рассматриваются как результат бактериальной жизнедеятельности.

Молибден в виде комплекса $(\text{Mo}^{6+}\text{O}_4)^{2-}$ подвижен в окислительной нейтральной и щелочной среде, но его соединения малорастворимы в кислой среде. Соединения Mo^{4+} плохо растворимы. Повышенные содержания молибдена характерны для осадочных пород, обогащенных органическим веществом. В гумидных ландшафтах с кислыми и нейтральными водами молибден слабо подвижен, поскольку сорбируется гидроксидами Fe и Al, фиксируется фосфором, осажаясь на восстановительных барьерах (болота, гумус).

Рений близок молибдену по химическим свойствам [Иванов и др., 1969]; соединения Re^{4+} трудно растворимы, а соли рениевой кислоты – растворимы, некоторые легко. Отмечается характерная связь Re с органическим веществом и повышенное его содержание в углеродистых сланцах, бурых углях, битумах и нефтях. Благодаря воздушной миграции рения при вулканизме, бурые угли районов активного вулканизма наиболее обогащены рением.

ВЫВОДЫ

1. Руды Брикетно-Желтухинского U–Mo–Re месторождения в Подмосковном буроугольном бассейне представлены преобладающей обломочной минеральной фракцией и не сцементированным межзерновым матриком. Обломки в основном сложены кварцем различной степени окатанности и изменчивой размерности: от алевритовой до гравелитовой, преобладает среднекрупнообломочная песчаная размерность. Второстепенными, резко подчиненными (до нескольких об. % породы) являются полевые шпаты (альбит, микроклин), а также, в отдельных просях, обломки угля и реже – кремней. Акцессорные минералы обломочной фракции (доли об. % породы) представлены цирконом, ильменитом, титаномагнетитом. Пространство между зернами кварца и прочими более редкими обломками в основном заполнено глинистыми частицами (каолинит, смешанослойные иллит-сметтиты и др.), локально развит тонкодисперсный углистый материал. В таком же подчиненном количестве присутствует карбонатный (доломитовый) и сульфидный (пирит/марказит) цемент.

2. Аутигенные минералы в основном представлены пиритом разнообразной морфологии, при подчиненной роли спорадически развитого марказита; другие сульфиды (сфалерит, халькопирит, галенит и др.) и селениды (джаркенит, клаусталит), в основном образующие вкрапленность в пирите или тесную ассоциацию с ним, являются редкими. Минералы Mo (как правило, содержащие Re) представлены единичными мельчайшими зернами молибденита и иордизита. Микронные включения U-минерала (уранинит, настуран) встречены в пиритовых (колломорфных) образованиях. U присутствует в качестве примеси в составе ксенотима (до 3 мас. %) и рабдофана (до 6 мас. %). Минералы урана, отмеченные здесь ранее (коффинит, нингиоит) нами не встречены. Преобладающая часть рудных компонентов (U, Mo, Re) представлена сорбированными формами, как правило, в составе измененной поверхности различных частиц: уран – в составе углистых, глинистых и сильно измененных сульфидных частиц; молибден и рений – в измененной (аморфизированной) поверхности пирита, рений – в Fe-молибдените, иордизите.

3. В рудах, помимо основных промышленных Re, Mo и U, а также Se (их обычного спутника), отмечены повышенные концентрации многих “рудных” элементов, в порядке снижения средних геометрических значений содержания: Zr, Zn, Mn, Ni, As, Co, V, Pb, Y, Cu и, обычно сильно рассеянные, Tl и Ag. Установлена высокая положительная корреляция рения с Mo, Ag, Zn, U, Se, Co. Наиболее существенное обогащение металлами наблюдается в углистых пропластках, залега-

ющих среди песков. Рассмотрено распределение элементов в дифференцированных по содержанию рения (в совокупности 2866 шт.) четырех крупных выборках проб руд и в различной степени минерализованных терригенных пород. Сравнительный анализ позволил выявить три группы парагенных химических элементов. *Сульфидно-гидротермальная* группа элементов, концентрирующихся в богатых (>5 г/т Re) рудах: Fe, S, Mo, Zn, Ni, Co, Cu, As, Se, Cd, Sb, Tl, Pb, Bi, Ag. Группа элементов *оксидно-фосфатного* парагенезиса (редкометалльно-редкоземельная): Ti, U, V, Cr, Sr, Th, Y, Zr, P; из них U, V, Y в основном концентрируются в богатых ренийевых рудах. Группа элементов *карбонатных* парагенезисов представлена Mg, Ca, Mn; из них только содержание Ca и Mn заметно повышено в наиболее богатых рением участках рудной залежи.

4. В результате проведенных экспериментов по последовательному выщелачиванию металлов, установлено следующее. Основная часть рения связана как с органической, так и ионообменной формами, причем к ионообменной форме может относиться как органика, так и глинистая составляющая. Молибден примерно в равных долях распределен между органической и минеральной, прочно связанной формами; к минеральной форме относится молибденит, установленный электронной микроскопией. Уран в основном находится в подвижной форме и может легко мигрировать с водными растворами.

5. Уточнена комбинированная син-эпигенетическая модель U–Mo–Re месторождения палеодолинного типа. Обломочный аркозовый и подчиненный пепловый вулканомиктовый материал, вместе с растительным детритом выносимый временными и речными потоками в пойму, старицы и дельты, отлагался в виде литологически неоднородной терригенной толщи, неравномерно обогащенной углеродистым веществом; обилие растительного детрита свидетельствует о преобладающем в это время гумидном климате. Теплый влажный климат способствовал развитию глубоко проникающих кор выветривания на прилегающем крупном выступе кристаллических пород Воронежской антеклизы, который сложен гранит–зеленокаменными, железисто–кремнистыми и черносланцевыми комплексами. Процессы их выветривания высвобождали значительные количества как “гранитофильных” (U, Mo, Pb, Y, PЗЭ), так и “базитовых” (Fe, Ni, Cu, Zn, Re, Co) элементов. В поверхностные воды эти элементы поступали как в виде взвешенных (обломочных и крупных коллоидных) частиц, так и в растворенном виде, в основном, вероятно, в виде комплексных соединений. Вместе с обломочным материалом тяжелые металлы (Fe, Cu, Ni, Zn, Pb, U, Mo, Re) накапливались в осадках. На стадиях седиментации и диагенеза растворенные элемен-

ты (включая U, Mo и Re) сорбировались органикой и, в меньшей степени, глинистыми частицами, а также оксигидроксидами Fe. В условиях окисления сульфидов (включая бактериальное) уран часто сорбировался на измененной поверхности пирита, реже — вместе с рением. Таким образом, в визейском веке в терригенных осадках сформировались послонно-рассеянные сорбционные скопления рудных элементов, вероятнее всего, с относительно невысокой концентрацией металлов.

6. Основные промышленные U–Mo–Re руды сформировались в песчаной толще на втором, гидрогенном этапе, когда минералообразование происходило при латеральной фильтрации по высокопроницаемым горизонтам обогащенных кислородом подземных вод. Этот процесс, скорее всего, сопровождался частичным переотложением U, Mo, Re, Se, Cu, Ni, Zn из послонной дисперсной рудной минерализации первого этапа. Рудообразование происходило на восстановительном барьере (растительный детрит и, возможно, пирит), а также на сорбционном барьере (глинистые осадки). Активизация инфльтрационного рудоотложения происходила в эпоху господства аридного климата (вероятно, в триасе), когда угнетенно развитая в области питания растительность не препятствовала проникновению в подземный гидрологический бассейн вод, насыщенных кислородом. Почвенная микробиота переносилась фильтрующимися водами к растительным остаткам в песчаных толщах, обеспечивая непрерывное окисление органического вещества (сначала аэробное, а затем и анаэробное). В окислительной среде, благодаря микробной активности, происходило поверхностное изменение зерен песков, а рудные элементы сорбировались в образованных корках (продуктах преобразования). В результате жизнедеятельности аэробно-анаэробного бактериального сообщества возникала восстановительная обстановка, создавались условия для восстановления и иммобилизации рудных элементов. При этом U, Mo и Re фиксировались как в минеральной, так и, преимущественно, в сорбированной формах.

7. Условия, способствующие образованию гидрогенных U–Mo–Re месторождений в визейских палеодолинах Подмосквовного буроугольного бассейна, представляются следующими. **На первом этапе** (поздний палеозой): гумидный климат в ранне-средневизейское время и густая сеть поверхностных водотоков с большим дебетом сформировали глубоко врезанные долины. Активизация блоков фундамента, древних (архейских) и молодых (протерозойских), изменила базис эрозии, обеспечив большой объем обломочного материала. Ареальный щелочно–базитовый магматизм (юго-восток ВЕП, вторая половина девона) мог служить важным дополнительным источ-

ником материала, поступавшего как с продуктами вулканизма (пепловые горизонты), так и в связи с поздними фазами интрузивов (пояса даек), допуская предположение о вероятном поступлении флюидов из мантии. **На втором этапе** (мезозой): господство аридного климата продолжалось в течение триаса. Длительный период (триас—ранняя юра) поднятия ВЕП активизировал гидродинамику подземных вод. Периоды тектонической активизации сопредельных Уральской и Альпийской складчатых областей “оживили” структуры фундамента ВЕП и способствовали поступлению в породы осадочного чехла глубинных эксфильтрационных вод и рассолов (источники сульфатной серы), а также, возможно, мантийных флюидов.

8. При формировании песчаниковых месторождений урана **типа плато Колорадо**, классического роллового типа, важны жаркий аридный климат (пустыни) и широкие пологие водосборные пространства вблизи медленно растущих горных “цепей”. В отличие от таких месторождений урана, для образования месторождений **палеодолинного типа** важен климат переходный от гумидного к ариднему. Такие месторождения формируются в зоне перехода от гористой, холмистой области водосбора к пологой аккумуляционной равнине. Рудная минерализация Брикетно-Желтухинского месторождения резко отличается от характерной для известных палеодолинных месторождений урана базального типа — фосфатной черневой минерализации. Мы связываем это с различным составом подстилающих толщ, слагающих ложе врезанных русел. Песчаниковые месторождения урана, врезанные в гранитоидный фундамент, сложены преимущественно нингиотом (с незначительным проявлением коффинита и настурана). Базальная толща вреза исследованного нами месторождения — карбонатная (известняки и доломиты), что, вероятно, и определяет минералогическую специфику руд. Предполагается значительный вклад в их образование эндогенных факторов, связанных с активизацией разломов фундамента ВЕП, эпиplatformным щелочно—базальтовым магматизмом, поступлением в сферу рудоотложения не только эксфильтрационных рассолов, но и глубинных флюидов, несущих U, Mo, Re, Se.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.А. Кременецкому и сотрудникам ИМГРЭ С.А. Карасю и С.Ю. Орлову за всестороннюю помощь и признательность работникам аналитических лабораторий (О.А. Набелкину, В.А. Иванову, И.А. Пичугину, Г.Г. Лебедевой) — за выполнение химических анализов и предоставление материалов для базы геохимических данных. Отдельные минералого-геохимические исследования выполнены

сотрудниками ИГЕМ РАН (А.И. Якушевым, С.В. Закусным, М.С. Никольским), мы благодарим их за проведенные определения на базе Центра коллективного пользования “ИГЕМ—Аналитика”.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по базовой теме ИГЕМ РАН (№ 0136-20140010); а также поддержана проектом РФФИ № 19-35-90095 (Аспиранты) и проектом IGSP 675 Sandstone Type Uranium Deposits. Эксперименты по последовательному выщелачиванию Mo, Re, U были проведены при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-77-00015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Альтгаузен М.Н., Халезов А.Б., Малышев В.И., Ковалева С.А.* Многостадийное образование экзогенных концентраций урана в палеорусле // Геология рудных месторождений. 1975. Т. XVII. № 1. С. 105—108.
- Андрющенко Н.Д., Сафонов А.В., Бабиц Т.Л. и др.* Сорбционные характеристики материалов фильтрационного барьера в верхних водоносных горизонтах, загрязненных радионуклидами // Радиохимия. 2017. Т. 59(4). С. 361—370.
- Викентьев И.В., Кайлачаков П.Э.* Уникальное месторождение рения в угленосных песках карбона русской плиты. Сообщение 1. Геологическое строение // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 3. С. 209—226. <https://doi.org/10.31857/S0024497X20030064>
- Викентьев И.В., Белогуб Е.В., Молошаг В.П., Еремин Н.И.* Селен в колчеданных рудах // Докл. РАН. 2019. Т. 484. № 3. С. 67—70.
- Гидрогенные месторождения урана. Основы теории образования / Под ред. А.И. Перельмана. М.: Атомиздат, 1980. 270 с.
- Грушевой Г.В., Печенкин И.Г.* Металлогения ураноносных осадочных бассейнов Центральной Азии. Москва: ВИМС, 2003. 102 с.
- Гурский Д.С., Есипчук К.Е., Калинин В.И. и др.* Металлический и неметаллический полезные ископаемые Украины. Т. 1. Металлические полезные ископаемые. Киев, Львов: Центр Европы, 2005. 785 с.
- Дойникова О.А.* Месторождения урана с новым типом черневой минерализации: фосфатным // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 1. С. 60—78.
- Дойникова О.А.* Фосфатный состав урановых черней как показатель их биогенного генезиса // Изв. вузов. Геология и разведка. 2016. № 5. С. 17—29.
- Дойникова О.А., Тарасов Н.Н., Карташов П.М.* Урановая минерализация палеодолинных месторождений Витима, Россия // Разведка и охрана недр. 2018. № 12. С. 24—30.
- Донец А.И., Конкин В.Д.* Минералого-геохимические типы и региональные геологические особенности стратиформных свинцово-цинковых месторождений

- в карбонатных толщах // Отечественная геология. 2017. № 6. С. 31–39.
- Енгальцев С.Ю.* Новые данные о минеральном составе уникальных рениевых U–Mo–Re-руд Брикетно-Желтухинского месторождения Подмосковского бассейна // Докл. РАН. 2019. Т. 485. № 4. С. 464–467. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524854464-467>
- Иванов В.В., Поплавко Е.М., Горохова В.Н.* Геохимия рения. М.: Наука, 1969. 160 с.
- Кайлачаков П.Э.* Сульфидная минерализация руд уран-молибден-рениевого Брикетно-Желтухинского месторождения (Подмосковский бассейн) // Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования. 2017. № 3. С. 353–360. <https://doi.org/10.22363/2312-8143-2017-18-3-353-360>
- Калашиник А.А.* Новые подходы к прогнозированию промышленных экзогенно-инфильтрационных месторождений урана в осадочном чехле Украинского щита // Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2014. № 454. С. 53–59.
- Карась С.А., Кременецкий А.А., Орлов С.Ю., Культин Ю.В., Шлычкова Т.Б.* Новый геолого-промышленный тип гидрогенных месторождений рения // Разведка и охрана недр. 2017. № 8. С. 20–27.
- Карась С.А., Культин Ю.В., Кременецкий А.А., Орлов С.Ю. и др.* Новый геолого-промышленный тип гидрогенных рениевых месторождений: геологическое строение и технология подземного выщелачивания // Рений, вольфрам, молибден-2016. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение: труды международной конференции (Москва, 24–25 марта 2016 г. ОАО “Институт “Гинцветмет”). М.: Гинцветмет, 2016. С. 78–82.
- Каширцева М.Ф.* Методы изучения эпигенетических изменений в рыхлых осадочных породах. М.: Недра, 1970. 152 с.
- Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н.* Гидрогенное рудообразование. М.: Геоинформмарк, 2000. 608 с.
- Кондратьева И.А., Печенкин И.Г., Гаврюшов А.В.* Условия формирования инфильтрационных месторождений урана и гидрогеохимические методы их изучения. М.: ВИМС, 2011. 77 с.
- Кременецкий А.А., Лунева Н.В., Куликова И.М.* Бельское Re–Mo–U месторождение: минералого-геохимические особенности, условия формирования, технология извлечения рения // Разведка и охрана недр. 2011. № 6. С. 33–40.
- Культин Ю.В., Новгородцев А.А., Фоменко А.Е. и др.* Оценка возможности разработки комплексного уран-молибден-рениевого месторождения способом подземного выщелачивания // Горный журнал. 2007. № 6. С. 47–51.
- Лаверов Н.П., Величкин В.И., Шумилин М.В.* Урановые месторождения стран Содружества: основные промышленно-генетические типы и их размещение // Геология рудных месторождений. 1992. № 2. С. 3–18.
- Лаверов Н.П., Величкин В.И., Власов Б.П. и др.* Урановые и молибден-урановые месторождения в областях развития континентального внутрикорового магматизма: геология, геодинамические и физико-химические условия формирования. М.: ИФЗ РАН, ИГЕМ РАН, 2012. 320 с.
- Левченко Е.Н., Быховский Л.З., Спиридонов И.Г., Ключарев Д.С.* Особенности учета запасов редких металлов // Разведка и охрана недр. 2019. № 1. С. 45–51.
- Лисицин А.К.* Гидрогеохимия рудообразования (на примере экзогенных эпигенетических урановых руд). М.: Недра, 1975.
- Максимова М.Ф., Шмариович Б.М.* Пластово-инфильтрационное рудообразование. М.: Недра, 1993. 160 с.
- Машковцев Г.А., Мигута А.К., Тарханов А.В., Щеточкин В.Н.* Урановорудный потенциал России 2015–2035 // Минеральное сырье. Вып. № 33. М.: ВИМС, 2017. 119 с.
- Новиков Г.В., Яшина С.В., Мельников М.Е. и др.* Природа кобальтоносных железомарганцевых корок Магеллановых гор Тихого океана. Сообщение 2. Ионобменные свойства рудных минералов // Литология и полез. ископаемые. 2014. № 2. С. 137–164. <https://doi.org/10.7868/S0024497X14020074>
- Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Ред. Н.П. Лаверов. М.: Изд-во Академии Горных наук, 1998. 448 с.
- Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1999. 610 с.
- Пучков В.Н.* Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.
- Расулова С.Д., Тарханова Г.А., Авакумов В.В.* Седиментационно-диагенетические накопления урана в осадочных отложениях урановорудных объектов спорного генезиса // Материалы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов // Сборник КНТС. Вып. 151. М.: ВИМС, 2007. С. 68–82.
- Спиридонов И.Г., Килипко В.А., Левченко Е.Н., Ключарев Д.С.* Основные задачи геохимического картирования и поиски новых источников нетрадиционного редкометалльного сырья // Разведка и охрана недр. 2016. №9. С. 115–122.
- Халдей А.Е., Расулова С.Д., Коченов А.В.* Историко-геологические предпосылки образования ураноносных палеодолин // Отечественная геология. 1998. № 5. С. 28–31.
- Халезов А.Б., Долбилин С.И., Марков С.Н. и др.* Месторождения урана в речных палеодолинах Уральского региона. М.: ВИМС, 2009. 145 с.
- Халезов А.Б.* К вопросу о расширении минерально-сырьевой базы рения в российской федерации // Разведка и охрана недр. 2009. № 8. С. 13–17.
- Халезов А.Б.* Далматовское месторождение урана. М.: ВИМС, 2003. 129 с.
- Шмариович Е.М., Натальченко Б.И., Бровин К.Г.* Условия формирования комплексного пластово-инфильтрационного оруденения // Сов. геология. 1987. № 8. С. 24–31.

- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ: Наука, 1994. 304 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар, Геопринт, 2011. 742 с.
- Belousov P., Semenkova A., Egorova T. et al. Cesium sorption and desorption on glauconite, bentonite, zeolite, and diatomite // *Minerals*. 2019. V. 9, 625. P. 1-17 <https://doi.org/10.3390/min9100625>
- Bonnetti C., Cuney M., Michels R. et al. The multiple roles of sulfate-reducing bacteria and Fe-Ti Oxides in the genesis of the Bayinwula roll front-type uranium deposit, Erlan basin, NE China // *Econ. Geol.* 2015. V. 110. P. 1059–1081.
- Davies G.R., Smith L.B. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview // *AAPG Bull.* 2006. V. 90(11). P. 1641–1690.
- Garrels R.M., Christ C.L. *Solutions, Minerals and Equilibria*. N. Y.: Harper & Row, 1965. 450 p.
- Hall S.M., Mihalasky M.J., Tureck K., Hammarstrom J.M., Hannon M. Genetic and grade and tonnage models for sandstone-hosted roll-type uranium deposits, Texas Coastal Plain, USA // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 80. P. 716–753.
- Hou B., Michaelsen B.H., Li Z. et al. Paleovalley-related uranium: exploration criteria and case-studies from Australia and China // *Episodes*. 2014. V. 37(3). P. 150–171.
- Hough G., Swapp S., Frost C., Fayek M. Sulfur isotopes in biogenically and abiogenically derived uranium roll-front deposits // *Econ. Geol.* 2019. V. 114(2). P. 353–373.
- Hutchinson R.W. Regional metallogeny of carbonate hosted ores by comparison of field relations // *SEG Spec. Publ.* 1996. V. 4. P. 8–17.
- Moore D.M., Reynolds R.C., Jr. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* / 2nd ed. Oxford, UK, N. Y., USA: Oxford University Press, 1999. 378 p.
- Reynolds R.L., Goldhaber M.B. Iron disulfide minerals and the genesis of roll-type uranium deposits // *Econ. Geol.* 1983. V. 78. P. 105–120.
- Saunders J.A., Pivetz B.E., Voorhies N., Wilkin R.T. Potential aquifer vulnerability in regions downgradient from uranium *in situ* recovery (ISR) sites // *J. Environ. Manage.* 2016. V. 183. P. 67–83.
- Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Anal. Chem.* 1979. V. 51. P. 844–851.
- Vikentyev I.V., Novikov G.V., Bogdanova O.Yu. Sorption of heavy metal cations by low-temperature deposits of Pacific hydrothermal fields // “Digging Deeper”. Proc. of the 9th Biennial SGA meeting. Dublin, 2007 / Ed. C.J. Andrewetal. Dublin, Ireland, 2007. P. 797–800.
- Wallace M.W., Both R.A., Ruano M.S. et al. Zebra textures from carbonate-hosted sulfide deposit: sheet cavity networks produced by fracture and solution enlargement // *Econ. Geol.* 1994. V. 89. P. 1183–1191.
- Wilson M.J. *Rock-forming minerals. Sheet silicates: clay minerals*. Volume 3C. The Geological Society, London, 2013. 736 p.
- Wülser P.-A., Brugger J., Foden J., Pfeifer H.-R. The sandstone-hosted Beverley uranium deposit, Lake Frome Basin, South Australia: mineralogy, geochemistry, and a time-constrained model for its genesis // *Econ. Geol.* 2011. V. 106. P. 835–867.
- Xiong Y. Predicted equilibrium constants for solid and aqueous selenium species to 300°C: applications to selenium-rich mineral deposits // *Ore Geol. Rev.* 2003. V. 23. P. 259–276.

Unique Rhenium Deposit in the Carboniferous Coal-bearing Sands of the Russian Plate. Communication 2. Mineralogy of Ores

P. E. Kailachakov^{1,2}, O. A. Doynikova¹, P. E. Belousov¹, I. V. Vikentyev^{1,2,#}

¹*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Staromonetny per., 35, Moscow, 119017 Russia*

²*Engineering Academy, Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Miklukho-Maklaya str., 6, Moscow, 117198 Russia*

#e-mail: viken@igem.ru

The article is devoted to the study of the ores of the Briketno-Zheltuhinsky U–Mo–Re deposit in the Moscow lignite basin located in paleochannel coal-bearing sandy sediments of the Visian age. The chemical and mineral compositions of the ores were studied. Besides the main elements represented by Re, Mo, U, and Se, increased concentrations of other metals were noted (in order of decreasing): Zr, Zn, Mn, Ni, As, Co, V, Pb, Y, Cu, and usually strongly dispersed Tl and Ag. The positive correlation for Re was found with Mo, Ag, Zn, U, Se, Co. Ores are not cemented, and analytical scanning electron microscopy has become the main method for their study. In order to clarify the forms of occurrence of U, Mo, and Re, sequential extraction experiments were performed. The main part of Re is associated with both organic and ion-exchange forms. Molybdenum is approximately equally distributed between strongly bound (sulfide) and organic-related forms. Uranium is mainly in a weakly bound form and easily migrates with water. Authigenic minerals are mainly represented by pyrite and to a lesser extent to marcasite and rarer sulfides (sphalerite, chalcopyrite, galena, etc.) and selenides (dzharkenite, clausenthalite). Mo-minerals (containing up to 1.5 wt % Re) are represented by the tiny grains of molybdenite and jordizite. Uranium forms micron-size inclusions of uraninite (pitchblende) in

colloidal pyrite and is present as an impurity in rhabdophane and zircon. The predominant part of U, Mo, and Re is represented by sorbed forms in carbonaceous, clayey, and strongly altered sulfide particles. Arkose and subordinate ash material together with heavy metals (Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, U, Mo, Re), and also S with Se were transported and accumulated in terrigenous sediments. These elements were sorbed by plant detritus and, in part, by clay particles and iron oxyhydroxides/sulfides during the diagenesis. The main industrial U–Mo–Re ores were formed at the second, epigenetic stage, with lateral filtration of oxygen-enriched groundwater through highly permeable sand horizons. This process was accompanied by redeposition of U, Mo, Re, Se, Cu, Ni, Zn from dispersed mineralization of the first stage to the reduction (plant detritus) and sorption geochemical barrier (clay sediments). In this case, U, Mo, and Re were fixed both in the mineral and, mainly, in sorbed forms. Significant contribution to the ore formation is supposed to be connected with endogenous factors associated with the activation of faults in the EEP basement, epiplatform alkaline-basaltic magmatism, and the entry of deep fluids into the ore deposition zone.

Keywords: rhenium, uranium, molybdenum, mineral, sorption, hydrogenic, lignite, palaeovalley.