

**О ПЕРСПЕКТИВАХ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ФОРМАЦИЙ
АРМЕНИИ: МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ, ГАЗАФИКАЦИЯ И НОВЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ**

**Оганесян А.Е.¹, Панова Е.Г.², Окунев И.С.³, Аракелян Д.Г.¹,
Сирадегян В.В.¹, Чернова И.Г.².**

DOI: 10.54503/0515-961X-2022.75.2-48

¹Институт геологических наук НАН РА, 0019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24а;
e-mail: arshavir.h@gmail.com

²Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9,
Санкт-Петербург, Россия, 199034; e-mail: elena-geo@list.ru

³ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» Россия, 1
Ленинградская обл., г.Гатчина, мкр. Орлова роща, д.1, 188300;
e-mail: okunev_is@pnpi.nrcki.ru
Сдана в редакцию 02.02.2022

Дефицит нефти и газа на мировом рынке заставил многие страны искать новые источники энергии. Усилилось внимание к твердым видам топлива, в том числе и к горючим сланцам, запасы которых имеются на территории более 80 стран и значительно превышают известные запасы жидких углеводородов вместе взятых. Горючие сланцы содержат также повышенные концентрации благородных и редких элементов, и могут быть использованы для комплексной переработки, извлечения металлов и производства горючих газов. На территории Армении известны около 50 месторождений и проявлений углей, углестых и горючих сланцев. Они располагаются в виде двух полос, протягивающихся с северо-запада на юго-восток; одна из них проходит на севере, другая – на юге Армении. Впервые приводятся новые данные по металлоносности черносланцевых формаций Армении полученные современными высокоточными аналитическими методами исследований, обсуждаются перспективы комплексного использования черносланцевых формаций для получения металлов и получения горючих газов методом газификации.

Поисковые работы в Армении на уголь и горючие сланцы, а также битуминозные комплексы, проводились на протяжении десятков лет. Однако в целом изучение топливно-энергетических ресурсов республики носило неплановый, бессистемный характер и в настоящее время находится в неудовлетворительном состоянии. Тем более, что имеющиеся предпосылки для расширения сырьевой базы твердых горючих полезных ископаемых требуют продолжения исследований, поскольку угли и горючие сланцы могут составить значительную долю в энергетическом балансе Республики Армения.

В Армении изучено и разведано более 16 месторождений бурых углей и горючих сланцев, однако в связи с их низким качеством, они отбра-

кованы как неперспективные на топливное сырье. Но твердые горючие ископаемые имеют и другую — «торону» полезности — металлоносность. За последние десятилетия в мире наблюдается повышенный интерес к проблеме металлоносности черных сланцев. Повышенные содержания золота, серебра, редких металлов и платиноидов в черносланцевых комплексах могут представлять собой промышленный инетрес.

Многочисленные исследования по альпийской геодинамике Малого Кавказа и закономерностям пространственного размещения рудных и нерудных месторождений, в зависимости от геодинамического режима развития складчатых областей Армении (Месропян, Саркисян, 1956 и др.), позволили теоретически предсказать, а в последующем — практически доказать перспективную металлоносность терригенно-угленосных комплексов Армении (Алоян Г.П., Алоян П.Г., 2003; Алоян Г.П., Алоян П.Г., 2010; Алоян Г.П., Алоян П.Г. 2012). Эти комплексы имеют широкое распространение в Армении. Они представлены терригенно-угленосными и терригенно-карбонатно-угленосными отложениями с переслаиванием маломощных пачек бурых углей, горючих сланцев, битуминозных унифицированных аргиллитов, песчаников и известняков, глинистых сланцев, реже андезитов, туффов, туфоконгломератов и туфобрекчий. Общая мощность комплексов сильно варьирует и составляет в среднем от 60-120 до 200 м. Они прослеживаются по простиранию на сотни метров, а в отдельных случаях от 2-3 до 5 км (Асланян, Рудзянский, 1954; Нубарян, Атабекян и др. 1996; Геология Арм. ССР. Неметаллические полезные ископаемые. Том VII. Ереван 1966. 570с.).

Возраст терригенно-угленосных комплексов на территории Армении — от нижнего триаса до плиоцена (триас, юра, эоцен, олигоцен, миоцен, плиоцен), что свидетельствует о многоэтапности оруденения в течение всего фанерозоя. В большинстве случаев эти отложения имеют пологие падения и обнажаются на поверхности или залегают на небольшой глубине и благоприятны для открытой добычи.

Технологические исследования по обогащению (Алоян Г.П., Алоян П.Г., 2010) угленосных отложений Армении, а также извлечению из них благородных металлов и редких элементов (Мартиросян, Айрапетян и др., 2015; Айрапетян, Мартиросян, 2015), показали принципиальную возможность получения кондиционных концентратов с извлечением золота, серебра, платиноидов, редких и черных металлов.

С учетом перспективности указанной тематики в Армении предлагается приступить к выполнению комплексной программы, включающей как исследовательские, так и геолого-разведочные работы. В связи с перспективностью комплексного использования бурых углей и горючих сланцев для получения горючих газов и металлов, в рамках сотрудничества между ИГН НАН РА и СПбГУ, начаты работы по изучению проблемы рационального использования бурых углей и горючих сланцев с комплексным извлечением ценных металлов.

Краткие сведения о геологии месторождений угля и горючих сланцев Армении

Для изучения проблемы нами уже опробованы некоторые проявления и месторождения (рис.1). Из множества объектов нами выбраны те, которые физически наиболее доступные и информативные с геологической точки зрения.

Иджеванское месторождение выявлено в 1972г. В районе месторождения залегает мощная вулканогенная толща средней юры, сложенная кварцевыми порфирами и их брекчиевыми разновидностями, плагиоклаз-пироксеновыми порфиритами, слоистыми вулканогенно-осадочными породами.

Наземными выработками угленосная свита прослежена по простиранию на протяжении 2км, к западу она перекрывается аллювиальными отложениями. Прогнозные ресурсы месторождения оцениваются в 150-200 млн. тонн.

Джаджурское месторождение бурого угля расположено в Ширакском марзе Армении, в 12 км к северу от ж.-д. ст. Джаджур.

Мощность угленосной толщи 100-130м. Продуктивной является нижняя часть толщи, включающая шесть сближенных пластов лигнита, общая мощность которых не превышает 16м. Запасы углей подсчитаны (Тараян, 1942) в количестве 565,0 тыс.т по категориям А+В+С₁ и 241,0 тыс. т забалансовых сажистых углей.

Дилижанское месторождение углистых и горючих сланцев расположено в окрестностях г.Дилижан и прослеживается вдоль среднего течения р.Агстев на протяжении до 2км. Район месторождения сложен отложениями верхнего мела, эоцена, олигоцена и постплиоцена. Проявления углей, углистых и горючих сланцев приурочены к песчано-глинистым отложениям, относящимся по возрасту (по данным К. Н. Паффенгольца) к эоцену. Угленосные отложения имеют мощность 80-90м. Геологические запасы ориентировочно оцениваются в 150млн. т.

Джерманисское месторождение угля и углистых сланцев находится в Араратском марзе, вблизи г. Веди. Месторождение приурочено к южному и юго-западному крылу Джерманиской брахиантиклинали, в ядре которой обнажаются известняки нижнего - среднего триаса. Запасы углей и углистых сланцев, подсчитанные по категории С₁ в количестве 225 тыс. тонн, отнесены к забалансовым. Прогнозные ресурсы - 2млн. тонн.

Шамутское месторождение угля и углистых сланцев расположено в Лорийском марзе, в окрестностях с. Шамут. Угленосная свита среднего эоцена в виде узкой полосы прослеживается с западной окраины с. Шамут - на восток до с. Атан.

По данным П.Г.Алояна, содержание золота в пробах из наземных выработок составляет от следов до 0,3г/т, а серебра – от 0,7 до 6,3г/т. По первому и второму пластам произведен подсчет запасов углистых сланцев по категории С₁ – 1909,4 тыс.тонн.

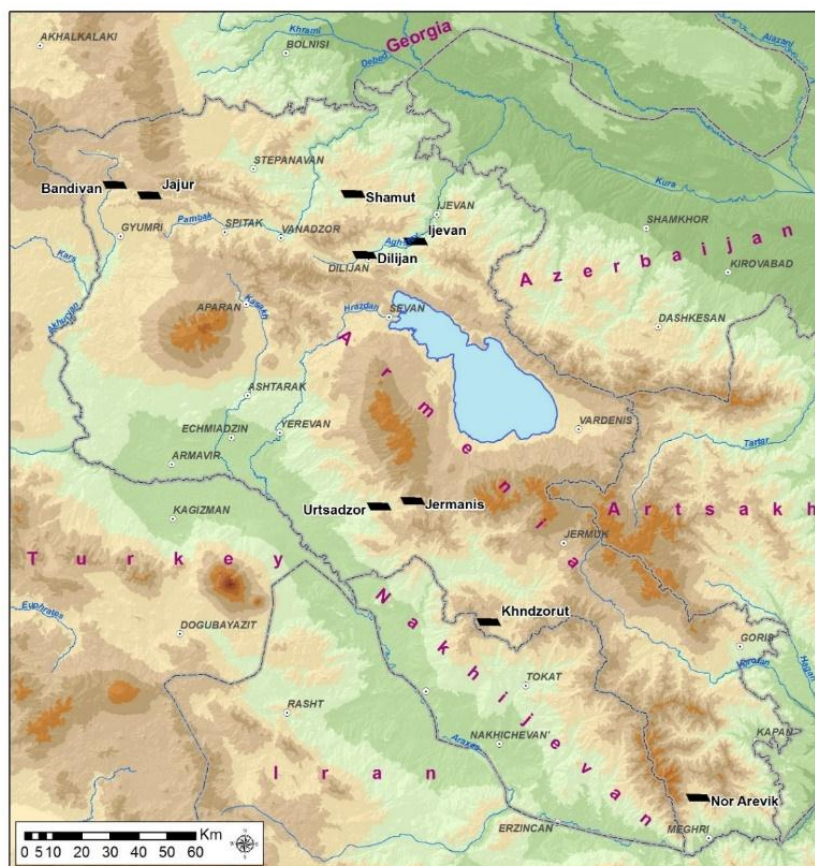


Рис.1. Схема расположения опробованных месторождений и проявлений

Бандиванское месторождение горючих сланцев расположено в районе с. Верхний Бандиван, в 27км от г.Гюмри (Ленинакан).

В основании свиты отмечается слой базального конгломерата с гальками из подстилающих туфогенных пород эоцена. Выше отмечается чередование горючих сланцев, аргиллитов и алевролитов с прослоями мергеля и песчаника

Горючие сланцы месторождения представляют собой алевролитовую, глинистую, иногда известковистую породу, которая по внешнему виду почти неотличима от вмещающих ее рассланцованных алевролитов.

Нор-Аревикское (Мегринское) месторождение. Здесь выявлена пачка песчаников с пластами углистых сланцев и прослоями угля, залегающая на гранодиоритах Мегринского плутона и прослеживающаяся по простиранию на протяжении около 2 км. Месторождение находится к востоку от с. Нор-Аревик Сюникского марза.

Нор-Аревикское месторождение бурого угля и углистых (горючих) сланцев мало изучено. Запасы горючих сланцев (по А.Н. Назаряну), подсчитанные по категориям В и С₁, для одного участка составляют 374,0 тыс.т; общие предположительные запасы оцениваются в 3млн. т. Про-

веденные на месторождении работы можно классифицировать как поисково-оценочные с подсчетом запасов.

Возраст свиты датируется как нижний плиоцен (меотис-понт). Выявлены 6 пластов углистых (горючих) сланцев, мощностью до 6,5м. На участке Хавот подсчитано около 600 тыс.т углистых сланцев. Ожидаемые прогнозные ресурсы для месторождения – 3млн.т.

Рудные минералы представлены пиритом, марказитом, магнетитом, гематитом и самородными Au, Ag и МПГ.

Хндзорутское проявление битуминозных известняков расположено в Вайоц Дзорском марзе, вблизи с. Хндзорут. Месторождение приурочено к брахиантиклинальной структуре, сложенной верхнепермскими отложениями. Месторождение сложено темно-серыми, тонко- и среднеслоистыми пермскими битумосодержащими известняками. Характер и содержание битума с глубиной не меняется.

Урцадзорское проявление битуминозных известняков расположено в Араратском марзе в пределах Урцадзорского антиклинария, осложненного второстепенной складчатостью. В этой структуре наиболее древними отложениями являются породы верхнего девона. Здесь битуминозные породы относятся к нижнему карбону и имеют широкое распространение и большие мощности (от 20 до 160м).

Таким образом, черносланцевые формации пользуются широким распространением на территории Армении и имеют возраст от нижнего триаса до плиоцена. На некоторых объектах проводились геолого-разведочные изыскания (Алоян Г.П., Алоян П.Г., 2010) на благородные металлы с технологическим опробованием (Нор Аревик и Джерманис). По содержанию металлов были получены более чем удовлетворительные результаты. Однако необходимо провести комплексный анализ возможностей использования этих образований на современном аналитическом уровне. Цель работы - определить возможности детального комплексного анализа черносланцевых формаций Армении с оценкой на современном уровне и перспектив их использования.

Материал и методы

Материалом для исследования послужили образцы проб из месторождений Армении, которые указаны на схеме (рис.1.). Пробы отобраны снизу вверх по разрезам толщ.

Для анализа распределения в черных сланцах рения и элементов-примесей использован *метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP MS)*.

При этом применяли методологию и алгоритм анализа, разработанный для бурых углей (Олейникова и др., 2015). Для разложения образцов и растворения солей применяли азотную, соляную и фтороводородную кислоты особой чистоты, дополнительно очищенные перегонкой, а также деионизированную воду. Анализ подготовленных растворов проводили на приборах *Agilent-7700* и *ELAN-6100 DRC*.

Атомно-абсорбционная спектрометрия позволяет провести количественный анализ на содержание благородных металлов (Au, Pt, Pd, Os, Ir, Ro, Ru), который осуществляли по методике полного кислотного вскрытия с доплавлением остатка. Навеску истертой пробы массой 10 г разлагали по методике, разработанной в лаборатории. Способ разложения проб основан на частичном неокислительном разрушении пробы смесью кислот, промывании, высушивании и озолении остатка, сплавлении его с пероксидом натрия и растворении сплава в соляной кислоте. Введение в смесь разрушающих реагентов щавелевой кислоты предотвращает переход благородных металлов в раствор и обеспечивает выделение металлов в твердую фазу в случае, если они присутствуют в пробе в виде растворимых солей. Плавиковая кислота разрушает силикатную матрицу пробы, вследствие чего кремний удаляется в виде фторида, а смесь серной и фосфорной кислот способствует вытеснению фторид-иона из получаемых солей других металлов. Особенное значение имеет разрушение углеродистого вещества, что позволяет отказаться от предварительной процедуры озоления углеродистых проб. Анализ подготовленных растворов проводили методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией на приборах *Analyst-800*.

Геохимическая характеристика пород

Результаты аналитических исследований приведены в табл.1.

Таблица 1

Средние содержания химических элементов в глинистых и черных сланцах, г/т

Химич. элемент	Черносланцевые породы Армении (n=30)	Глинистые сланцы (Скляр и др., 2001)	Черные сланцы (Ketris, Yudovich, 2009)
U	1-75	3,7	8,5
V	3-134	130	205
Mo	1-40	2,6	20
Cu	3-170	48	70
Co	5-435	19	19
Ni	3-104	74	70
Zn	2-133	93	130
Pb	1-120	20	21
Rb	5-150	150	74
Sr	25-504	330	190
Au	0,002-0,83	0,0033	0,007
Ag	0,06-10,5	0,072	1
Pt	0,002-0,0061	0,001	0,0009
Pd	0,002-0,027	0,001	-
Re	0,005-0,042	0,0001	0,3-0,8

Наиболее высокие значения по сравнению с кларками установлены для золота и серебра. Платина и палладий традиционно присутствуют в незначительных количествах, но могут рассматриваться как попутные элементы. Впервые зафиксированы повышенные содержания рения. Элементы-спутники – ванадий и уран не должны остаться без внимания. Среди халькофильных элементов по повышенным содержаниям выделяются (в порядке убывания кларков концентрации): Co, Cu, Ni, Mo, Zn, Pb.

В связи с тем, что на территории Армении присутствует широкий спектр месторождений разного генезиса и возраста, необходим индивидуальный подход к изучению каждого из них.

Известно, что формирование месторождений в углеродистых терригенно-вулканогенных толщах носит комплексный характер и обусловлено процессами седиментации, метаморфизма и наложенного метасоматизма. Установлено, что повышенные содержания благородных металлов в черных сланцах могут контролироваться зонами трещиноватости и быть обусловлены появлением гидротермально-метасоматических процессов с перераспределением и привнесом БМ глубинными растворами (Коробейников, 1999; Гурская, 2000; Hulbret et al., 1992; Yu, 2009; Han et al., 2015; Parviainen, Loukola-Ruskeeniemi, 2019).

Последние десятилетия пристальное внимание уделяется рению в углеродистых сланцах, в которых накапливаются его повышенные содержания. Рений крайне редко образует самостоятельные минеральные формы, поэтому он как изоморфная примесь присутствует в составе более 50 минералов-носителей и находится в рассеянном состоянии в составе органического и глинистого вещества. Кларк рения в черных сланцах составляет 0,3–0,8 г/т, что на шесть порядков превышает его кларк в осадочных породах. Обладающий органофильными свойствами, он является характерным элементом углеродистых сланцев (Юдович, Кетрис, 1994; Шпирт, Пуланова, 2009).

В последнее десятилетие, благодаря разработке современных аналитических методов, определения рения в углеродистой матрице, были получены новые представительные данные о рениеносности объектов, приуроченных к осадочному чехлу. Совершенствование аналитического оборудования и методик определения рения позволило проводить массовые анализы с низким порогом его обнаружения. Так, в пределах осадочного чехла Восточно-Европейской платформы (ВЕП) показана геохимическая специализация (табл.2) углеродистых и горючих сланцев (Смылов, 1996; Енгальчев, 2019).

Установлено, что рениевую специализацию имеют диктионемовые сланцы, горючие сланцы-кукерситы, углеродистые сланцы различных бассейнов. Связь металлов с черными сланцами может иметь генетическую природу или быть пространственно-парагенетической. В первом случае наличие связи определяется наличием органической составляющей, во втором - общностью осадочных бассейнов, одинаково благоприятных для формирования углеродистых пород и накопления металлов. В

Таблица 2

Формулы геохимической специализации углеродистых сланцев ВЕП и прилегающих районов на территории России (Смыслов, 1996)

Бассейн (площадь)	Формула геохимической специализации
Восточная (российская) часть Прибалтийского бассейна. Диктионемовые сланцы	350Mo 160Sc 143Re 111Bi 75As 52U 24Cd 13Cu 12V 11Tl 10Ag 10Au 7Pb 6Sb 5Hg 4B 4Co 3Zn 2F 2Sn 2Ni 2Nb
Восточная (российская) часть Прибалтийского бассейна. Кукерситы	1000Re 160Sc 14Ag 11Mo 5Hg 4Pb 4B 3Zn 2Sn
Яренгский бассейн	112Re 101Cd 66Mo 27As 12Zn 7V 5Ag 5Ni 4Cu 3P 2Ba 2Cr
Тимано-Печорский бассейн	165 Re 150Bi 50Mo 12U 7B 3Ag 3Pb 2Sn 2Tl 2V 2Zn 2Hg

Примечание. Цифра перед символом элемента обозначает кларк концентрации элемента.

настоящее время черносланцевые формации рассматриваются наряду с традиционными рудами магматического происхождения в качестве потенциального источника благороднометалльного стратиформного оруденения. Черные сланцы дают новый сырьевой источник золота, рения и металлов платиновой группы. В связи с этим важно понимание их распределения и формы нахождения в черносланцевых породах для создания основы прогнозирования, разработки поисков объектов подобного типа и создания схем обогащения.

Формы нахождения химических элементов

Согласно Н.И. Сафронову, химические элементы находятся в природе в минеральной и безминеральной формах (Сафронов, 1971). Последние включают простые и сложные ионы, коллоидные, сорбированные и взвешенные частицы. Кроме того, они разделены на подвижные и прочно-связанные по признаку извлекаемости из пород простым выщелачиванием без разрушения решетки минералов. При этом известен факт, что доля элемента в безминеральной форме в природе выше его доли в минеральной форме.

Литературные данные свидетельствуют, что форма проявления благородных металлов в черносланцевых комплексах сложна и разнообразна, при этом не всегда можно ее установить. Это связано с дисперсными (около 1мкм) выделениями БМ, которые трудно фиксируются современными аналитическими методами (Конев, 2006; Евдокимов и др., 2007). Если в Польше, Австралии, Карелии минералы платиноидов вполне различимы (20–30мкм), то в Южном Китае и США, а также в большинстве регионов России присутствие платиноидов определяется только химико-аналитическими методами. При этом наблюдается появление их в составе растворимого и нерастворимого органического вещества, примесей пла-

тиноидов в минералах никеля, меди, серебра, молибдена, цинка, свинца и ртути.

По данным Л.И. Гурской (Гурская, 2000), обнаруженные в черных сланцах минералы благородных металлов образуют сложный комплекс, который был разделен на несколько классов: 1) самородные металлы; 2) металлические твердые растворы и интерметаллические соединения (природные сплавы); 3) сульфиды; 4) арсениды и сульфо-арсениды; 5) селениды; 6) теллуриды; 7) висмутиды; 8) антимониды. В черносланцевых породах замечено много новых минералов, в том числе их соединений с биофильными элементами - селеном, фосфором, мышьяком.

Поскольку форма нахождения благородных металлов и спектр их элементов-спутников определяют их технологические свойства, вопрос установления минерального состава черносланцевых пород является первостепенным. Традиционно формы нахождения химических элементов разделяют на следующие типы: легко извлекаемые; руды, в которых благородные металлы находятся в составе сульфидов или арсенидов; руды, в которых БМ входят в состав органического вещества. Традиционные технологические процессы вскрытия упорных руд не учитывают особенностей поведения благородных металлов в сланцах, в результате чего невозможно их полное извлечение. Известны следующие формы благородных металлов в черных сланцах: минеральная и микроминеральная, дисперсная в ассоциации с глинистым, органическим веществом и водорастворимая. Очевидно, что каждый тип требует определенных условий вскрытия и самостоятельной переработки.

Минералогические исследования черных сланцев кембро-ордовика Прибалтийского палеобассейна позволили установить в составе алевро-песчаной примеси самородные металлы и интерметаллиды: $\text{Au}_{\text{сам}}$; Pd; Os-Ir; Au-Ag; Au-Cu; Au-(Cu)-Hg; Au-Hg; Ag-Cu; Pt-Fe. Наряду с ними в пробах присутствуют самородные Fe; Al; Cu; Fe-Ni; Ni-Fe; Cu-Zn, а также теллуриды и оксиды висмута (Панова и др, 2021). В составе конкrecионного комплекса (диагенетических сульфидов), были обнаружены следующие минеральные фазы благородных металлов: $\text{Au}_{\text{сам}}$, халькопирит с примесью золота. В ассоциации с пиритом БМ находятся с примесями Ni, Co, Zn, Cu, As, сфалеритом - с примесью Cd, Fe и пентландитом. Доля минеральных и микроминеральных форм нахождения благородных металлов в черных сланцах Прибалтийского палеобассейна крайне невелика и составляет 1–5 отн. %.

Благородные металлы и органическое вещество. Наиболее важными формами существования элементов в углеродистых породах могут быть формы сорбированные (на органическом веществе и глинистых минералах) и коллоидно-солевые. В последние годы к сложным типам черносланцевых руд стал применяться метод биоксидного выщелачивания, основанный на воздействии железо- и сероокисляющих бактерий. При этом важно присутствие подвижных, слабосвязанных, коллоидно-водорастворимых форм металлов в породе. Метод успешно используется в

промышленных масштабах во многих странах мира — в Польше, Канаде, ЮАР и Финляндии (Kucha, 1984; Schieber, 1994; Falk et al., 2006; Young et al., 2013).

В черносланцевых формациях содержится до 50 отн.% $C_{орг.}$ Установлена тесная корреляционная связь рения с органикой. Увеличение концентрации рения до 0,1–0,2 г/т сопровождается повышением количества $C_{орг.}$

Благородные металлы и глинистая составляющая сланца. Для выявления связи глинистой составляющей ЧС и благородных металлов был проведен анализ состава ЧС в целом и отдельно глинистой фракции методом ICP MS (табл. 3).

Таблица 3

Распределение химических элементов в пробе черного сланца (ЧС) и в его глинистой (Гл) составляющей, г/т

Проба	Pd		Pt		Au		Re		U		V		Mo	
	ЧС	Гл	ЧС	Гл	ЧС	Гл	ЧС	Гл	ЧС	Гл	ЧС	Гл	ЧС	Гл
9	0,06	0,45	0,012	0,11	0,067	0,093	0,15	1,23	14	119	279	1760	43	782
35	0,05	0,36	0,011	0,089	0,034	0,089	0,22	1,14	172	310	1483	2360	176	217
114	0,07	0,77	0,078	0,55	0,078	0,13	0,29	1,56	152	204	860	653	214	118

Как видно из таблицы, глинистая составляющая обогащена благородными металлами и другими элементами-спутниками. Обогащение глинистой части сланца характерно для рения, урана, молибдена и ванадия. Это объясняется более высокой сорбционной емкостью глинистых минералов. Глинистая фракция обогащена платиной и палладием примерно в 2 раза, в сравнении с пробой сланца содержание рения в глинистой части в 3–7 раз больше, чем в пробе.

Коллоидно-водорастворимые формы благородных металлов в черном сланце.

Химические элементы в черносланцевых породах могут находиться в рассеянном виде и быть представлены частицами сверхмалых размеров - менее 1000 нм. Содержание этой фракции варьирует в разных типах месторождений, плохо поддается учету, теряется при анализе и использовании традиционных технологических схем извлечения. В то же время имеются сведения, что редкие и рассеянные элементы естественным образом концентрируются в поровом пространстве породы в несколько раз выше, чем в пробе в целом и выше, чем предел обнаружения аналитическими методами (Суздаев, 2006; Крайнов и др., 2004).

Важные результаты, проливающие свет на проблему форм нахождения благородных металлов и рения в черносланцевых породах, были

получены при выделении из породы так называемых «субмикронных фракций» (Олейникова, Панова, 2011). Под субмикронной фракцией понимается часть пробы, в которой химические элементы находятся в ионной, молекулярной и коллоидной форме с размером частиц 1–1000 нм, которая извлекается водным раствором при специально подобранных условиях.

Эксперименты на пробе с содержанием рения 1,75 г/т и выходе субмикронной фракции из пробы - 1,94 вес. % позволили установить содержание рения в субмикронной фракции 22,6 г/т. Извлечение этого элемента в коллоидно-солевую фракцию составило 25,3 отн. %.

Анализ водных растворов позволяет в максимальной степени реализовать возможности метода ICP MS, поскольку отсутствует негативное влияние на результаты дополнительно вводимых химических реагентов, что приводит к снижению пределов обнаружения элементов. В растворе СМФ содержание петрогенных оксидов значительно ниже, чем в пробе сланца. Это позволяет получать реальные значения микроэлементов без ввода дополнительных поправок. Следствием работы в области реальных концентраций, а не вблизи пределов обнаружения, является высокая воспроизводимость анализа и снижение погрешности определения.

Для благородных металлов и рения коэффициент накопления оказался довольно высоким за исключением серебра (табл.4). Это может свидетельствовать о накоплении серебра в минеральной форме в отличие от БМ и Re.

Таблица 4

Благородные металлы в черных сланцах и их субмикронных, г/т
(Панова и др. 2021)

Элемент	Среднее по Прибалтийскому палеобассейну		Коэффициент накопления (СМФ/ЧС)
	СМФ (n=70)	ЧС (n=70)	
Pt	0,20	0,018	11,2
Pd	4,86	0,654	7,4
Au	0,29	0,034	8,4
Ag	0,91	1,309	0,7
Re	2,1	0,214	9,8

Таким образом, анализ материалов по минералого-геохимическим особенностям углеродистых пород позволяет высказать мнение о содержании золота, серебра, платиноидов и рения в четырех возможных формах, каждая из которых связана сопредельной частью породы: в виде примеси в составе сульфидной минерализации (пирит-марказит, халькопирит, галенит и другие сульфиды), присутствующей в сланцах в виде тонкой примеси, конкреций или сливных сульфидных прослоев; в гли-

нистом веществе, что определяется его высокой сорбционной емкостью; с органическим веществом пород; в составе легкоподвижных (ионных, молекулярной и коллоидной) форм.

О возможной газификации сланцевых и бурых углей Армении.

Большой объем различных сланцевых и бурых углей Армении, как исходное сырье для получения благородных металлов из нетрадиционных материальных ресурсов, определяет актуальность проблемы их рационального использования с комплексным извлечением ценных металлов. В работе С. Г. Айрапетяна и В.А. Мартirosяна (Айрапетян, Мартirosян 2015) предложена схема получения концентрата платиновых металлов путем предварительного обжига, соляно-кислотного выщелачивания и солевого хлорирования угля сланцевого гравиконцентрата, а золота и серебра – средствами тигельной плавки кремнеземистых остатков хлорирования. Нам представляется данная схема не оптимальной:

а) в результате простого сжигания низкосортного бурового угля, энергетический выход достаточно мал.

б) минеральные формы вхождения серебра, платины и золота в уголь на настоящий момент не определены, наиболее вероятно имеет место микро дисперсное распределение микро и нано примесей. При простом сжигании вероятно имеют место большие потери МПП с золой уноса.

Более выгодной представляется схема с газификацией углей и горючих сланцев с получением синтез газа (Шиллинг и др., 1986; Алешина, Сергеев, 2010) который впоследствии используется для энергетики, и дальнейшей переработки зольного остатка по различным технологиям обогащения (Нифантов, 2011).

В процессе высокотемпературной газификации низкосортного угля образуется значительное количество золы, являющейся концентратом редких элементов (кремний, алюминий, цинк, германий, ванадий, свинец и др.). При этом концентрация этих элементов в шлаке может в несколько раз превышать содержание их в исходном угле. С учетом возможности использования такого концентрата эффективность комплекса по переработке угля может значительно повыситься (Потапов, 2003).

Газификация угля – это производство горючего газа (синтез-газа) при термическом разложении угля. Впервые горючий газ из угля получил англичанин Мэрдок в 1792г. при производстве «светильного масла». К 50-м годам XIX века практически во всех крупных и средних городах Европы и Северной Америки действовали газовые заводы для производства отопительного, бытового и светильного газа. Процесс газификации угля был освоен в начале XX-го века в Германии, который впоследствии снабжал энергией весь военный комплекс страны вплоть до 1945 года. В результате получается высокоэнергетический синтез-газ с большим количеством водорода. Теплота сгорания 30-40 МДж/кг.

Таблица 5

Продукты из синтез-газа – Метанол, Водород, Окись углерода, Газ для оксо-синтеза (Технология высокотемпературной газификации по Винклеру).

Окислитель		Кислород и пар	Воздух
Исходное сырье		Низкозольный бурый уголь	Высокозольный бурый уголь
CO	% об.	29.4	20
H ₂	% об.	29.5	15
CO ₂	% об.	18.8	8.1
CH ₄	% об.	4.0	1.7
N ₂ +Ar	% об.	0.5	46.5
H ₂ O	% об.	17.5	8.5
H ₂ S	мкл/л	1,000	1,000
NH ₃	мкл/л	1,500	750

В кратком обзоре Байталова (Байталов, 2017) разобраны различные схемы газификации для различных типов угленосных пород – Производство синтез-газа, Паровой риформинг, Автотермический риформинг (АТР), Комбинированный автотермический риформинг (КАР).

Технологии газификации Uhde основаны на подаче сырья в сухом виде и тем самым позволяют работать на всех видах угля (каменный уголь, бурый уголь, антрацит, высокозольный уголь, уголь с высокой точкой плавления), а также на нефтяном коксе, древесном угле и биомассе (древесина, куриный помет, осадок сточных вод, остатки прессования маслин и т.п.). Дополнительно к основному продукту (синтез-газ) в процессе газификации получают и побочные продукты, имеющие экономическую ценность - шлак, летучая зола, а после последующей очистки газа – элементарная сера или серная кислота (табл.5). Из существующих перспективных новых способов комплексной переработки углей, вероятно стоит так же упомянуть плазменные технологии (Prasad, 2015). Газификация с применением плазменных технологий позволяет получать синтез-газ высокой степени качества из углей любой стадии метаморфизма – от сланцев до антрацитов.

Для отработки методики получения концентрата нами была выбрана схема парового реформинга (Прибатурин, 2010) реализованная в компании ООО «Топливная экологическая компания». Установка ООО «ТЭК» является модифицированной СВЧ излучателями установкой газификации отходов, основным технологическим отличием является использование перегретого СВЧ излучением пара как агента газификации и теплоносителя. Ранее промышленные установки газификации отходов, модифицированные по аналогичным технологиям, на территории Российской Федерации не использовались, зарубежный опыт использования в промыш-

ленности также неизвестен. Установка позволяет обрабатывать образцы в разных температурных режимах от 600 до 1000 С при нормальном атмосферном давлении. Время разложения бурых углей составило 15 -30 минут в зависимости от фракционности (помола). Зольность армянских бурых углей составила 50 -70%. Будет произведено также, микрозондовое исследование образцов с целью определения изменения минеральных фаз и наличия или отсутствия агломерации серебра и золота и других металлов.

Выводы и предложения

1. Черносланцевые формации пользуются широким распространением и значительными объемами на территории Армении, имеют возраст от нижнего триаса до плиоцена и представлены терригенно-карбонатно-угленосными отложениями, бурыми углями, горючими сланцами, битуминозными аргиллитами, песчаниками и известняками.

2. Некоторые черносланцевые формации Армении (Иджеванское месторождение угля, Джерманисское месторождение угля и углистых сланцев, Нор-Аревикское месторождение угля и углистых сланцев, Урцадзорское проявление битуминозных известняков, Хндзорутское проявление битуминозных известняков) обогащены золотом, серебром, рением и платиноидами. Среди элементов-спутников присутствуют Со, Cu, Ni, Mo, Zn, Pb.

3. Необходимо установить макро- и микро- минеральные формы БМ, рения и элементов-спутников для выбора оптимальных методов их извлечения, поскольку возможно обнаружение значительной доли коллоидно-солевых форм химических элементов, извлечение которых потребует комплексного подхода.

4. Необходимо проведение опробования схемы газификации углей и горючих сланцев с получением синтеза с большой долей водорода, с дальнейшей переработки зольного остатка по различным технологиям обогащения для извлечения редких и благородных металлов. В процессе газификации углей вероятно возможен процесс перехода части минеральных форм (в частности коллоидно-солевых и органических форм) в восстановительной водородной атмосфере в чистые металлические формы с последующей агломерацией нано и микро размерных включений.

Литература

- Айрапетян С.Г., Мартirosян В.А. 2015. Изучение возможности извлечения золота и серебра из сланцевых углей Армении. Вестник НПУА. Metallургия, материаловедение, природопользование“. No1.
- Айрапетян С. Г., Мартirosян В.А. 2015.Технология переработки сланцевых и бурых углей Армении содержащих благородные металлы. Вестник ГИУА. Серия „Химические и экологические технологии“. Вып.16, №1.
- Алешина А. С., Сергеев В. В. 2010. Газификация твердого топлива: учебное пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 202 с.
- Алоян П.Г., Алоян Г.П. 2003. Платиноиды в промышленных рудах Армении. - Ереван: ГЕОИД, 182с.

- Алоян П.Г., Алоян Г.П.** 2008. Ресурсный потенциал рудного сырья Армении: благородные и редкие металлы, редкие земли, радиоактивное сырье. Инженер. акад. Армении, Центр охраны недр. Ереван. ГЕОИД, 606с.
- Алоян Г.П., Алоян П.Г.** 2010. Металлоносность Нор-Аревикской свиты Южного Зангезура. Ученые записки ЕГУ. Геология и География. Т. 2, с.3-12.
- Алоян Г.П., Алоян П.Г.** 2012. Металлоносность теригенно-угленосных отложений Джаджурского месторождения и перспективы их использования в качестве сырья многоцелевого назначения. Вестник Инженерной Академии Армении. Т.9, №4, с.
- Аслаян А.Т., Рудзянский Л.А.** 1954. Геологическое строение северной части Ахурян-ского и южной части Гукасянского п-нов в связи с вопросом их угленосности и сланцевосности. 044 Отчет Ленинаканской партии ПРП Треста Кавказугольгеология и Джаджурского отряда ИГН НАН Арм. ССР по работам 1952-1953гг. 2 книги, часть 1, 223 с. и часть 2, 189.
- Байталов Ф., Майер Б.** 2017. Современные научные разработки по технологиям глубокой переработки угля в Германии. <https://dtek.com/content/files/baitalow.pdf>, "Тенденции и перспективы добычи и использования угля в Украине и мире"14 июня. Киев.
- Геология Арм. ССР.** 1966. Неметаллические полезные ископаемые. Том VII. Ереван. 570с.
- Гурская Л. И.** 2000. Платинометалльное оруденение черносланцевого типа и критерии его прогнозирования. СПб.: ВСЕГЕИ, 208 с.
- Евдокимов Л. А., Кудинов А. А., Васильев П. Г.** 2007. Металлоносные горючие сланцы — сточник расширения топливно-энергетического баланса и сырьевой базы радиоактивных и редкоземельных металлов // Горный вестник Узбекистана. № 1 (28), с.21–24.
- Енгальчев С. Ю.** 2019. Рениеносность осадочного чехла Восточно-Европейской платформы// Труды ВСЕГЕИ. Новая серия. Т. 359. СПб.: ВСЕГЕИ, 288 с.
- Конов Р. И.** 2006. Наноминералогия золота. СПб.: Delta, 220 с.
- Коробейников А. Ф.** 1999. Комплексные золото-платиноидно-редкометалльные месторождения: условия образования и размещения // Новые идеи в науках о Земле / МГРИ. М., с.103–110.
- Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швеи В. М.** 2004. Геохимия подземных вод. М., Наука, 677с.
- Мартиросян В.А., Айрапетян С.Г., Сасунян М.Э.** 2015. Микроскопические и рентгеноспектральные исследования бурых и горючих сланцев Армении содержащие благородные металлы. Вестник НПУА. Металлургия, материаловедение, природопользование. №2.
- Месропян А.И., Саркисян О.А.** 1956. Твердые горючие полезные ископаемые Армянской ССР. СПС при АН Арм. ССР. Ереван. 209с.
- Нифантов Б. Ф., Потапов В. П., Анфёров Б. А., Кузнецова Л. В.** 2011. Угли Кузбасса: химические элементы-примеси и технологии их извлечения при комплексном освоении месторождений – Кемерово: ИУ СО РАН, – 310 с.
- Нубарян Г.А., Атабекян М.Х. и др.** 1996. Обобщение материалов геолого-разведочных работ, проведенных на Джерманиском м-нии каменного угля с технико-экономическими соображениями о возможном его промышленном значении. 122 с.
- Олейникова Г. А., Кудряшов В. Л., Вялов В. И., Фадин Я. Ю.** 2015. Особенности анализа микроэлементов в бурых углях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Химия твердого топлива. № 2, с.51–58.
- Олейникова Г. А., Панова Е. Г.** 2011. Геоинформационный ресурс анализа нанодракций горных пород // Литосфера. № 1, с.83–93.
- Панова Е. Г., Енгальчев С. Ю., Фадин Я. Ю., Олейникова Г. А.** 2021. Благородные металлы и рений в черных сланцах Прибалтийского палеобассейна. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 152 с.
- Потапов Б.Б., Пинчук В.А., Порядин М.Б.** 2003. Извлечение микроэлементов при высокотемпературной газификации углей. Металлургическая теплотехника: сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины. – Днепропетровск: НМетАУ. Том 9, с.59–63.
- Прибатурин Н.А., Богомолов А.Р., Алексеев М.В., Шевырёв С.А.** 2010. Конверсия углеродсодержащих материалов в среде высокотемпературного водяного пара / // Вестник КузГТУ. №4, с.89-93.

- Саркисян О.А., Габриелян А.А., Тахтаджян А.Л.** 1958. О возрасте угленосной-сланценовой свиты окрестностей г. Дилижан. ДАН Арм. ССР, т. XXVI, N 3, Ереван.
- Сафронов Н. И.** 1971. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. Л.: Недра, 223 с.
- Смыслов А. А.** 1996. Карта угленосности, сланценовости и геохимической специализации углей и горючих сланцев России с объяснительной запиской. Масштаб 1:10 000 000 // Геологический атлас России. СПб., 202 с.
- Суздаев И. П.** 2006. Нанотехнология. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 589 с.
- Тараян С.А.** 1942. Нор Аревикское месторождение угля и горючих сланцев. Поисковые и разведочные работы в Мегринском районе Армянской ССР в 1941 году): Отчет Государственного архива Республики Армения № 2048. 37 с.
- Шиллинг Г.Д., Бонн Б., Краус У.** 1986. Газификация угля: пер. с нем. - М., Недра, - 175 с. - (Горное дело. Сырьё. Энергия).
- Шпирт М. Я., Пуанова С. А., Стрижакова Ю. А.** 2007. Микроэлементы горючих и черных сланцев // Химия твердого топлива. № 2, с.68–77.
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П.** 1988. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 272 с.
- Falk H., Lavergren U., Bergback B.** 2006. Metal mobility in alum shale from Oland, Sweden // Journal of Geochemical Exploration, v. 90, p.157–165.
- Han T., Zhu X. Li R., Jiang L., Zhao C., Wang Z.** 2015. Metal sources for the polymetallic Ni–Mo–PGE mineralization in the black shales of the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China // Ore Geology Reviews, v. 67, p.158–169.
- Hulbert L. J., Gregoire D. E., Pactung D.** 1992. Sedimentary nickel, zinc and platinum group element mineralization in Devonian black shales at Nick Property, Yukon, Canada: a new deposit type // Explor. Min. Geology v. 1, no. 1, p.39–62.
- Kucha H.** 1984. Palladium minerals in the Zechstein copper deposits in Poland // Chem. Erde. v. 43, p.27–43.
- Parviainen A., Loukola-Ruskeeniemi K.** 2019. Environmental impact of mineralised black shales// Earth-Science Reviews v. 192, p.65–90.
- Prasad G., Maiti R.N., Mandowara A.** 2015. Превращение высокосольного угля в жидкие топлива // Нефтегазовые технологии. - N 2, с.73-79. inetec.ru/ru/innovatsii/item/32-1.
- Schieber J.** 1994. Evidence for high-energy events and shallow water deposition in the Chattanooga Shale, Devonian, central Tennessee, USA // Sedimentary Geology, v. 93, p.193-208.
- Young S. A., Loukola-Ruskeeniemi K., Pratt L. M.** 2013. Reactions of hydrothermal solutions with organic matter in paleoproterozoic black shales at Talvivaara, Finland. Evidence from multiple sulfur isotopes // Earth and Planetary Science Letters. v. 367, p. 1–14.
- Yu B., Dong H., Widom E., Chen J., Lin C.** 2009. Geochemistry of basal Cambrian black shales and cherts from Northern Tarim Basin, Northwest China: Implications for depositional setting and tectonic history // Journal of Asian Earth Sciences. v. 34, p.418–436.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՄԵՎ ԹԵՐԹԱՔԱՐԱՅԻՆ ՖՈՐՄԱՑԻԱՅԻ ՇԵՌԱՆԿԱՐՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ. ՄԵՏԱՂԱԲԵՐՈՒԹՅՈՒՆ, ԳԱԶԱՖԻԿԱՑՈՒՄ ԵՎ ՆՈՐ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՆԵՐ

**Հովհաննիսյան Ա.Ե., Պանովա Ե.Գ., Օնուևս Ի.Ս., Առաքելյան Դ.Գ.,
Միրադեղյան Վ.Վ., Չերնովա Ի.Գ.**

Ամփոփում

Համաշխարհային շուկայում նավթի և գազի սակավությունը ստիպել է շատ երկրների էներգիայի նոր աղբյուրներ փնտրել: Մեծացել է ուշադրությունը պինդ վառելիքի, այդ թվում՝ այրվող թերթաքարերի վրա, որոնց պաշարները հայտնի են ավելի քան 80 երկրների տարածքներում և զգալիորեն գերազանցում են հեղուկ ածխաջրածինների,

միասին վերցրած, բոլոր հայտնի պաշարները: Հայաստանի տարածքում հայտնի են քարածխի և այրվող թերթաքարերի մոտ 50 հանքավայրեր և հանքերակումներ: Դրանք տեղաբաշխված են հյուսիս-արևմուտքից հարավ-արևելք ձգվող երկու գոտիներով. դրանցից մեկն անցնում է Հայաստանի հյուսիսով, մյուսը՝ հարավով:

ON THE PERSPECTIVES OF THE BLACK-SHALE FORMATIONS OF ARMENIA: ORE BEARING CAPACITY, GASIFICATION AND NEW TECHNOLOGIES

**Hovhannisyan A.E., Panova E.G., Okunev I.S., Arakelyan D.G.,
Siradeghyan V.V., Chernova I.G.**

Abstract

The shortage of oil and gas in the world market has forced many countries to look for new sources of energy. Attention has increased to solid fuels, including oil shale, the reserves of which are available on the territory of more than 80 countries and significantly exceed the known reserves of liquid hydrocarbons taken together. About 50 deposits and manifestations of coal and oil shale are known on the territory of Armenia. They have two belts, elongated in the direction from the northwest to the southeast; one of them is located in the north, the other - in the south of Armenia.