

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра геофизики

**«Разработка геоэлектрохимической методики оценки металлоносности и
диагностики необратимых преобразований горючих сланцев
Кашпирского месторождения»**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 261 группы
направления 05.04.01 геология
профиль «Геофизика при поисках нефтегазовых месторождений»
геологического ф-та
Филиппова Всеволода Михайловича

Научный руководитель
д.т.н., профессор

дата, подпись

В.Ю. Шигаев

Заведующий кафедрой
к.г.- м.н., доцент

дата, подпись

Е.Н. Волкова

Саратов 2026

Введение. Актуальность исследования. Горючие сланцы Кашпирского месторождения (Самарская область) традиционно являются источником углеводородного сырья, однако их ресурсный потенциал не ограничивается органическим веществом. Они представляют собой сложные полиэлементные системы, содержащие широкий спектр попутных ценных металлов – Co, Ni, Sr, Mo, V, Cr, Cu, Zn, Pb, Rb, Zr, Mn. Остаточные запасы горючих сланцев в пределах месторождения на момент остановки разработки достигают 55,7 млн т., что требует комплексной оценки металлоносности.

Традиционные геохимические подходы (кларковский анализ, линейные спектры, многомерная статистика) ориентированы на выявление главного рудообразующего элемента, не применимы к полиэлементным системам и не позволяют диагностировать необратимость преобразований минеральной матрицы при техногенных воздействиях, влияющих на технологические параметры и экологические риски. Таким образом, необходима методика, позволяющая одновременно оценивать металлоносность и диагностировать необратимые изменения без априорного выделения главного рудообразующего элемента.

Цель исследования – повысить достоверность оценки металлоносности и прогноза необратимых преобразований горючих сланцев Кашпирского месторождения за счёт интеграции данных сравнительного анализа линейных геохимических спектров и результатов геоэлектрохимического определения лабильности системы «горючий сланец – дистиллированная вода».

Задачи исследования:

1. Провести аналитический обзор современных методов оценки металлоносности сланцевых формаций, выявить их достоинства и недостатки применительно к полиэлементным системам.

2. Разработать критерий динамической электрохимической лабильности и адаптировать метод линейных геохимических спектров для полиэлементных систем без выделения главного рудообразующего элемента.

3. Определить оптимальный режим электрохимической обработки кашпирских сланцев, обеспечивающий максимальное извлечение ценных металлов (Mo, Ni, Co), и выявить закономерности поведения редкоземельных и редких элементов (Yb, Cs, Hf, W, U) в процессе электрохимического воздействия.

Объект исследования – горючие сланцы Кашпирского месторождения как природные полиэлементные дисперсные системы.

Предмет исследования – закономерности изменения физико-химических свойств (удельного электрического сопротивления – ρ , градиента температуры – ΔT , водородного показателя – pH, окислительно-восстановительного потенциала – Eh и элементного состава) горючих сланцев при воздействии постоянного электрического тока ($I = 0,2$ А и количестве затраченного электричества $Q = 0,0625\text{--}4,0$ А·ч).

Методы исследования и фактический материал. Исследование выполнено на репрезентативной коллекции образцов горючих сланцев, отобранных из шахты «Кашпирская» и естественного обнажения в ходе экспедиций «Флотилия плавучих университетов» в 2016 и 2021 гг. Для экспериментов выбран шахтный образец как наименее подверженный гипергенным изменениям (зольность 52%). Применены: геоэлектрохимическая обработка с измерением ρ , ΔT , pH, Eh; энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия (ЭД-РФА) на спектрометре «EDX-720»; инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) по методике НСАМ № 510-ЯФ; рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре «ДРОН-8Т»; сканирующая электронная микроскопия (РЭМ) на микроскопе «Aspex Explorer».

Научная новизна работы заключается в разработке геоэлектрохимической методики оценки металлоносности и диагностики необратимых преобразований горючих сланцев, основанной на введении и использовании комплексного критерия динамической электрохимической

лабильности, интегрирующего данные измерений кинетических (ΔT), структурно-резистивных (ρ) и электрохимических (pH, Eh) параметров.

В рамках разработанной методики:

1. Адаптирован метод линейных геохимических спектров посредством предложенного алгоритма совмещения по опорным содержаниям с последующим расчетом формального v -критерия, что позволило оценивать металлоносность полиэлементных систем без выделения главного рудообразующего элемента.

2. Установлен оптимальный режим электрохимической обработки ($Q = 0,1875 \text{ А} \cdot \text{ч}$, $I = 0,2 \text{ А}$), обеспечивающий практически полное извлечение молибдена (степень извлечения 99,98–99,999%) и селективное накопление никеля и кобальта на катоде.

3. Выявлены закономерности поведения редкоземельных и редких элементов (Yb, Cs, Hf, W, U) в постоянном электрическом поле, включая смену направленности миграции при пороговом значении $Q = 3\text{--}4 \text{ А} \cdot \text{ч}$.

Научная значимость работы заключается в развитии методологии геохимических и геоэлектрохимических исследований дисперсных систем за счёт: введения нового диагностического понятия «динамическая электрохимическая лабильность» для количественной оценки устойчивости и необратимости преобразований; развития метода линейных геохимических спектров для полиэлементных систем; определения количественных критериев динамической электрохимической лабильности горючих сланцев.

Практическая значимость. Разработанная методика опробована на кашпирских сланцах и позволяет: переходить от геохимических содержаний к валовым ресурсам (в тоннах); определять оптимальный режим электрообработки ($Q = 0,1875 \text{ А} \cdot \text{ч}$) для извлечения Mo, Ni, Co; диагностировать необратимые изменения матрицы по гистерезису ρ , pH, Eh и данным РФА; прогнозировать поведение Yb, Cs, Hf, W, U в электрическом поле.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы представлены на Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов «Геология XXI века» (Саратов, 2025, 2026); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Геологические науки – 2025» (Саратов, 2025). По теме работы опубликована 1 статья в журнале, входящем в перечень ВАК («Жизнь Земли», 2025), и три тезиса докладов.

Структура и объём работы. Работа состоит из введения, трёх разделов: Обзор достоинств и недостатков современных методов оценки металлоносности сланцевых формаций, результаты экспериментальных исследований объект и методы исследования, заключения, списка использованных источников из 85 наименований и приложений. Общий объём составляет 133, страницы, содержит 13 рисунков и 12 таблиц.

Благодарности

Автор искренне благодарен научному руководителю д.т.н., профессору В.Ю. Шигаеву за постановку задачи, ценные советы и внимание к работе; зав. кафедрой геофизики к.г.-м.н. Е.Н. Волковой за поддержку; к.г.-м.н. А.В. Иванову (МГУ) за организацию экспедиционных работ и помощь в отборе образцов; доцентам к.г.н. А.С. Шешнёву и к.г.-м.н. Д.А. Шелепову за консультации; зав. кафедрой физической химии СГУ д.х.н., профессору И.А. Казаринову за помощь в понимании электрохимических процессов; д.т.н., профессору С.Я. Пичхидзе (СГТУ) за проведение РЭМ.

Содержание работы. 1. Обзор достоинств и недостатков современных методов оценки металлоносности сланцевых формаций

Фундаментальные методы оценки металлоносности ориентированы на выявление главного рудообразующего элемента. Кларковский анализ (Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис) позволяет нормировать содержания относительно фона, линейные геохимические спектры (А.П. Соловов и А.В. Гаранян) наглядны и хорошо коррелируют с геологическими объектами, многомерная статистика (Э. Грански) объективна и выявляет скрытые закономерности.

Однако эти методы не применимы к полиэлементным системам без ярко выраженного рудообразующего компонента. Анализ прикладных исследований (В.И. Вялова, И.А. Неженского и др.) показал отсутствие интегрального количественного критерия для сравнения проб. Таким образом, необходима новая методика, дающая формализованный критерий без априорного выделения главного элемента.

2. Объект и методы исследования

Объектом исследования служат горючие сланцы Кашпирского месторождения. Образцы отобраны из шахты «Кашпирская». Остаточные запасы сланца в пределах месторождения на момент остановки разработки достигают 55,7 млн т. Эталонные содержания металлов получены усреднением данных по восьми шахтным образцам. Минеральная матрица шахтного образца (зольность 52%) представлена карбонатно-глинистым составом с пиритом. Этот образец принят в качестве эталона для сравнения как наименее подверженный гипергенным изменениям.

Методика геоэлектрохимического эксперимента. Образцы измельчаются до фракции 0,05–0,1 мм, насыщаются дистиллированной водой (рН = 6,5) в соотношении 1:1. Проба массой 65 г загружается в устройство с графитовыми электродами. Через образец пропускается постоянный ток ($I = 0,2$ А, $Q = 0,0625–4,0$ А·ч). До и после электрообработки из приэлектродных зон толщиной 0,5 см отбираются навески для определения содержания металлов методом ЭД-РФА.

Измерение физико-химических параметров. Удельное электрическое сопротивление (ρ) измеряется четырёхэлектродной схемой (позолоченные точечные электроды). Градиент температуры (ΔT) фиксируется между анодом и катодом. рН и E_h определяются потенциометрически (портативный рН-метр «Аквилон-410»). Погрешность: рН – $\pm 0,05$, E_h – ± 1 мВ, температуры – $\pm 2^\circ\text{C}$.

ЭД-РФА. Анализ выполнен на спектрометре «EDX-720» методом сплавления с боратными флюсами. Оценка случайной погрешности по

результатам двух параллельных измерений показала высокую точность ($\epsilon < 5\%$) для Fe, Sr, Pb, Zr, Sn, Ba, Al, Co, K, Ca и низкую ($>15\%$) для Mo, Cr, Hg, Cd, Cu, Ti.

ИНАА. Анализ выполнен по методике НСАМ № 510-ЯФ в ядерном реакторе (нейтронный флюэнс $\sim 3,6 \cdot 10^{17}$ н/см²). Измерение гамма-спектров – на многоканальном спектрометре с детектором из сверхчистого германия. Методика позволяет определять редкоземельные и редкие элементы с пределами обнаружения, недостижимыми для РФА.

3. Результаты экспериментальных исследований

Электрохимическая система «горючий сланец – дистиллированная вода» исследована при пропускании постоянного тока ($I = 0,2$ А). Зафиксирован резкий рост ρ с 18,9 до 115,2 Ом·м, гистерезис ρ после увлажнения (рис. 1а); градиент температуры $\Delta T = +16,9^\circ\text{C}$; смещение рН в анодной зоне до 2 и рост Eh до +280 мВ. Зависимость Eh от рН имеет угловой коэффициент -173 мВ/рН (рис. 1б), что указывает на многостадийные процессы с утратой редокс-буферности.

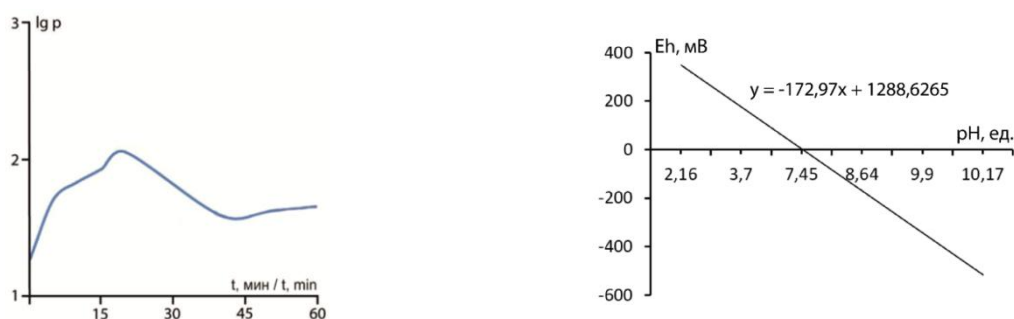


Рисунок. 1 – Временная зависимость ρ дисперсных материалов в условиях воздействия постоянного электрического тока (а); зависимость Eh от рН в электрохимической системе «горючий сланец – вода» после электрообработки (б). $I=0.2$ А.

На основании полученных данных предложен критерий динамической электрохимической лабильности: система считается лабильной при росте удельного электрического сопротивления более чем в 5 раз, градиенте температуры между анодом и катодом более $+10^\circ\text{C}$, смещении рН в анодной

зоне до значений менее 3 и росте Eh более +200 мВ; необратимость преобразований фиксируется при гистерезисе ρ после увлажнения. Данные РФА подтверждают пространственную асимметрию фазового состава: в анодной зоне полностью отсутствуют рефлексы кальцита, в катодной – кальцит сохраняется, но исчезает гипс.

Для количественной оценки металлоносности адаптирован метод линейных геохимических спектров. Классический метод требует априорного выбора «основного» элемента, что для кашпирских сланцев невозможно. Предложена модификация: совмещение спектров выполняется по двум опорным содержаниям – элементу с максимальным и элементу с минимальным содержанием в эталонном образце.

В качестве эталона принят исходный шахтный образец №1. По результатам ЭД-РФА эталонный образец содержит 12 металлов с содержанием выше кларковых значений для черных сланцев. Кратность превышения варьирует от 2,5 (V) до 475 (Co). Опорными выбраны: максимум – кобальт (Co, 0,808%), минимум – молибден (Mo, 0,039%). Матричные металлы (Fe, Ca, Al, Si, K) исключены из рассмотрения.

Для каждого исследуемого образца рассчитываются коэффициенты приведения k_{\max} и k_{\min} . Содержания всех металлов в образце умножаются на соответствующий коэффициент, после чего строится совмещённый спектр. Геохимический показатель ν рассчитывается по формуле:

$$\nu = \frac{P_1^i(C_1^i)}{P_1^i(C_2^j) \cdot C_0^{i-j}},$$

где $P_1^i(C_1^i)$ - произведение содержаний элементов индикаторов, находящихся в избытке в одном из сравниваемых объектов, $P_1^i(C_2^j)$ - произведение содержаний элементов индикаторов, находящихся в дефиците в одном из сравниваемых объектов, C_0^{i-j} – содержание основного (основных) элемента-индикатора, которая используется в расчете для придания, в случае необходимости, коэффициенту ν безразмерного характера.

Критерий различия: система считается отличной от эталона при одновременном выполнении $v_{\max} > 1$ и $v_{\min} > 1$.

Существенное изменение металлоносности ($v_{\max} > 1$ и $v_{\min} > 1$) зафиксировано в 8 из 26 исследованных образцов, из которых 7 относятся к катодной области. Единственным режимом, при котором критерий выполняется одновременно на аноде и катоде, является $Q = 0,1875$ А·ч. Спектр для этого режима представлен на рис. 2.

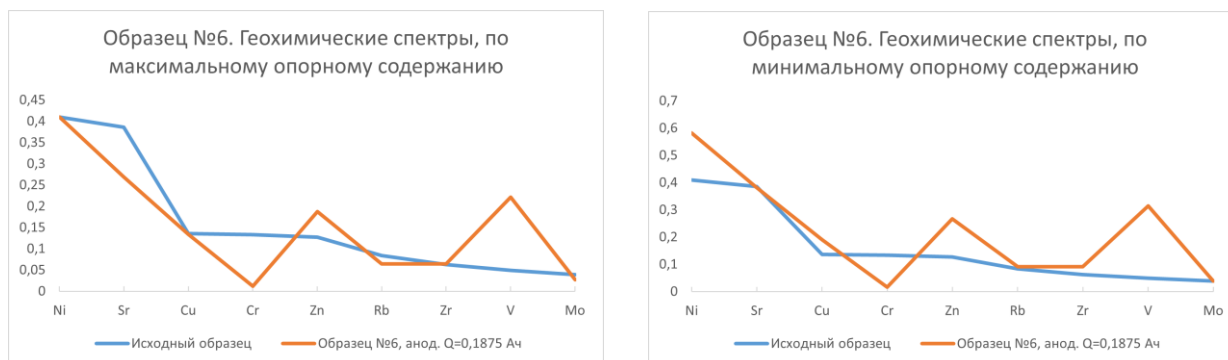


Рисунок 2 – Линейные геохимические спектры для оптимального режима $Q = 0,1875$ А·ч

При этом на катоде накапливаются Ni и Co ($v_{\max} = 592,7-939,97$), из твёрдой фазы практически полностью выводится Mo ($v_{\min} = 5254,96-4\ 273\ 130,7$). Степень извлечения оценивается по формуле: $E = 1 - 1/v_{\min} \times 100\%$. Для оптимального режима степень извлечения Mo составляет 99,98% на аноде и 99,99998% на катоде. Построен ряд электрохимической подвижности металлов: Ni, Co > Mo > V.

По данным ИНАА в эталонном образце установлено превышение кларковых значений для черных сланцев по 8 элементам: Ni, Sr, Cr, U, Cs, Hf, W, Yb. Наибольшая кратность превышения зафиксирована для Ni (3,4) и U (3,4). Опорными элементами выбраны никель (Ni, max, 283,79 г/т) и иттербий (Yb, min, 1,8 г/т). Существенное изменение металлоносности ($v_{\max} > 1$ и $v_{\min} > 1$) не зафиксировано ни в одном из исследованных образцов. Однако при $Q = 3,0$ А·ч зафиксированы высокие значения v_{\min} (126465,6 и 43245,2) при $v_{\max} < 1$, что указывает на избирательный вынос иттербия. При $Q = 4,0$ А·ч

зафиксированы значения $v_{\max} > 1$ при $v_{\min} < 1$, что свидетельствует о накоплении никеля при одновременном накоплении иттербия.

ЭД-РФА (охват 27 образцов) позволил выявить оптимальный технологический режим $Q = 0,1875$ А·ч, количественно оценить извлечение молибдена (до 99,99998%), построить ряд электрохимической подвижности $Ni, Co > Mo > V$. ИНАА раскрыл принципиально новые аспекты: смену направленности миграции Yb от выноса при 3 А·ч к накоплению при 4 А·ч, дифференциацию поведения Cs и Hf (накапливаются при 3 А·ч, выносятся при 4 А·ч), аномальное накопление W на аноде при 4 А·ч (с 2,1 до 8,2 г/т, рост в 3,9 раза). Комплексное применение обоих методов необходимо для получения целостной картины электрохимической трансформации сланцев.

На основе данных ЭД-РФА по шахтному образцу и остаточных запасов сланца (55,7 млн т) выполнена количественная оценка остаточных ресурсов 12 металлов-индикаторов. Суммарные ресурсы составляют 1,45 млн т, из которых кобальт – 464 тыс. т (32%), никель – 235 тыс. т (16%), стронций – 207 тыс. т (14%). С учётом технологической доступности, оцениваемой по комплексу критериев v_{\max} и v_{\min} , наиболее перспективны для электрохимического извлечения молибден (очень высокая доступность, $v_{\max} \rightarrow \infty$), кобальт и никель (высокая доступность, $v_{\max} > 1$). Хром и медь, несмотря на значительные остаточные ресурсы (91 и 76 тыс. т), характеризуются низкой доступностью ($v \approx 1$).

Заключение. В результате выполнения работы решена актуальная научная задача – разработана геоэлектрохимическая методика оценки металлоносности и диагностики необратимых преобразований горючих сланцев Кашпирского месторождения.

1. Разработан критерий динамической электрохимической лабильности. Электрохимическая система «горючий сланец – дистиллированная вода» характеризуется резким нелинейным ростом ρ (с 18,9 до 115,2 Ом·м в первые 15–20 минут), устойчивым градиентом температуры $\Delta T = +16,9^\circ\text{C}$ и гистерезисом ρ после увлажнения. рН в анодной

зоне смещается до ~ 2 , E_h превышает $+280$ мВ. Зависимость E_h от рН имеет угловой коэффициент -173 мВ/рН. Критерий: рост $\rho > 5$ раз, $\Delta T > +10^\circ\text{C}$, рН < 3 , $E_h > +200$ мВ; необратимость – при гистерезисе ρ . Данные РФА подтверждают пространственную асимметрию фазового состава.

2. Адаптирован метод линейных геохимических спектров для полиэлементных систем. Предложен алгоритм совмещения спектров по опорным содержаниям (элемент-максимум и элемент-минимум) с расчётом формального v -критерия, что позволило оценивать металлоносность без выделения главного рудообразующего элемента.

3. Определён оптимальный режим электрохимической обработки – $Q = 0,1875$ А·ч ($I = 0,2$ А). При этом на катоде накапливаются Ni и Co ($v_{\max} = 592,7-939,97$), из твёрдой фазы практически полностью выводится Mo ($v_{\min} = 5254,96-4\ 273\ 130,7$). Степень извлечения Mo: 99,98% на аноде, 99,99998% на катоде. Построен ряд электрохимической подвижности: Ni, Co $>$ Mo $>$ V.

4. Выявлены новые закономерности поведения редкоземельных и редких элементов. Установлена смена направленности миграции Yb при $Q = 3-4$ А·ч: от выноса при 3 А·ч ($v_{\min} = 1,38 \times 10 - 4,45 \times 10$) к накоплению при 4 А·ч ($v_{\min} = 0,020-0,030$). Обнаружена дифференциация поведения Cs и Hf (накапливаются при 3 А·ч, выносятся при 4 А·ч). Зафиксировано аномальное накопление W на аноде при 4 А·ч (с 2,1 до 8,2 г/т, рост в 3,9 раза).

5. Выполнена количественная оценка остаточных ресурсов металлов-индикаторов. Суммарные ресурсы 12 металлов составляют 1,45 млн т, в том числе Co – 464 тыс. т, Ni – 235 тыс. т, Sr – 207 тыс. т. С учётом технологической доступности наиболее перспективны для извлечения Mo (очень высокая доступность), Co и Ni (высокая доступность). Хром и медь, несмотря на значительные остаточные ресурсы (91 и 76 тыс. т), характеризуются низкой доступностью.