«Стратегическое, дефицитное и критическое минеральное сырье» (рассеянные элементы: германий, рений)

Ерёмин Николай Иосифович
Геологический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

ГЕРМАНИЙ (GERMANIUM)- Ge

- **Ge** – химический элемент IV группы периодической системы Менделеева атомный номер **32**, атомная масса **72,60**. Предсказан в 1871 г Д.И.Менделеевым, открыт в 1886 г немецким химиком К. Винклером. Имеет четыре стабильных изотопа **70Ge** (20,55%), **72Ge** (27,37%), **73Ge** (7,67%),**74Ge** (36,74%) и один радиоактивный **76Ge** (7,67%) с периодом полураспада $2 \cdot 10^6$ лет. Температура плавления **958,5°C**. Искусственно получены многочисленные радиоактивные изотопы. Конфигурация внешней электронной оболочки атома $4s^2 4p^2$. Обнаруживает типичные амфотерные свойства. Валентность 2 и 4: **GeO** и GeO_2. Германий – один из немногих элементов и веществ, плотность которого в жидком состоянии (5,57 г/см^3) выше, чем в твердом (5,33 г/см^3).

- Важнейшими являются **полупроводниковые свойства Ge**, самого распространенного природного полупроводникового материала, предопределившие его широкое применение в радиоэлектронике и электротехнике.

- **Ge**-органические соединения с углеродом (содержат связь «Ge-C») участвуют в жизнедеятельности организмов (перенос кислорода в крови, повышают иммунные свойства,противоопухолевая активность и др.)

Элементарные (простые) полупроводники

– 12 химических элементов средней части Периодической системы Д.И.Менделеева

Периоды	Группы (подгруппы) элементов				
(Ряды)	Ш(а)	IV (а)	V (а)	VI (а)	VII (а)
2 (2)	**B** 5 бор	**C** 6 углерод			
3 (3)		**Si** 14 кремний	**P** 15 фосфор	**S** 16 сера	
4 (5)		**Ge** 32 германий	**As** 33 мышьяк	**Se** 34 Селен	
5 (7)		**Sn** 50 Олово	**Sb** 51 сурьма	**Te** 52 теллур	**I** 53 йод

О полупроводниках

- Полупроводники – вещества, электропроводность которых при комнатной температуре имеет промежуточное значение между электропроводностью металлов (10^{6}-10^{4} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$) и диэлектриков (10^{-8} -10^{-12} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$) и возрастает при повышении температуры. Носителями заряда в полупроводниках являются электроны проводимости и дырки (носители положительного заряда)

- Способность изменять свои свойства в чрезвычайно широких пределах под влиянием различных воздействий (температуры, освещения, электрического и магнитного поля и др.) обусловила широкое применение полупроводников. На основе различных полупроводниковых материалов разработано огромное количество разнообразных полупроводниковых приборов.

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕРМАНИЯ

Германий - полупроводниковый материал для электронных приборов (диоды, транзисторы и др).

Германий - материал для линз, призм, оптических окон датчиков и других элементов ИК-оптики (прозрачность в ИК области спектра металлического германия сверхвысокой чистоты имеет стратегическое значение: системы пассивного тепловидения, военные системы ИК-наведения, приборы ночного видения, противопожарные системы и др.).

Германий - компонент сплавов; его сплавы на медной, магниевой и алюминиевой основе обладают повышенной стойкостью в кислых агрессивных средах; некоторые его сплавы с другими химическими элементами – сверхпроводники.

GeTe - компонент термоэлектрических сплавов; **$GeCl_4$** – изготовление оптоволокна; **GeO_2** (высокий показатель преломления и низкая дисперсия) – изготовление широкоугольных объективов камер, микроскопия и др.

Медицинские препараты с **органическим германием**.

НАХОЖДЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В ПРИРОДЕ

- **Кларк** германия в земной коре **(1-2)·10-4** %.В геохимических процессах он тесно связан с соседями по периодической системе – Si, Zn, C, Cu, Sn, Ga, Ti, Zr, As, а также с Fe.

- В природных условиях **рассеян** (собственные минералы очень редки и промышленного значения обычно не имеют).

- **В качестве примеси** встречается в минералах кремния, в меньшей степени в минералах железа и цинка. В повышенных количествах (0,001-0,1%) встречается в сфалерите, магнетите, каменных и бурых углях.

- Германий **накапливается** в гидротермальных и осадочных процессах, где реализуется его возможность отделения от кремния.

- Известно около двадцати **собственных минералов** германия, среди которых **сульфосоли**: канфильдит – $Ag_8(Sn,Ge)S_6$, аргиродит – Ag_8GeS_6, германит – $Cu_{26}Fe_4Ge_4S_{32}$, реньерит – $(Cu,Zn)_{11}(Ge,As)_2Fe_4S_{16}$ и др.; **оксиды**: штоттит–$(Fe,Ge)(OH)_6$); **сульфаты**: итоит – $Pb_3Ge(SO_4)_2O_2(OH)_2$, флейшерит – $Pb_3Ge(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$ и др.; последние - в зоне окисления.

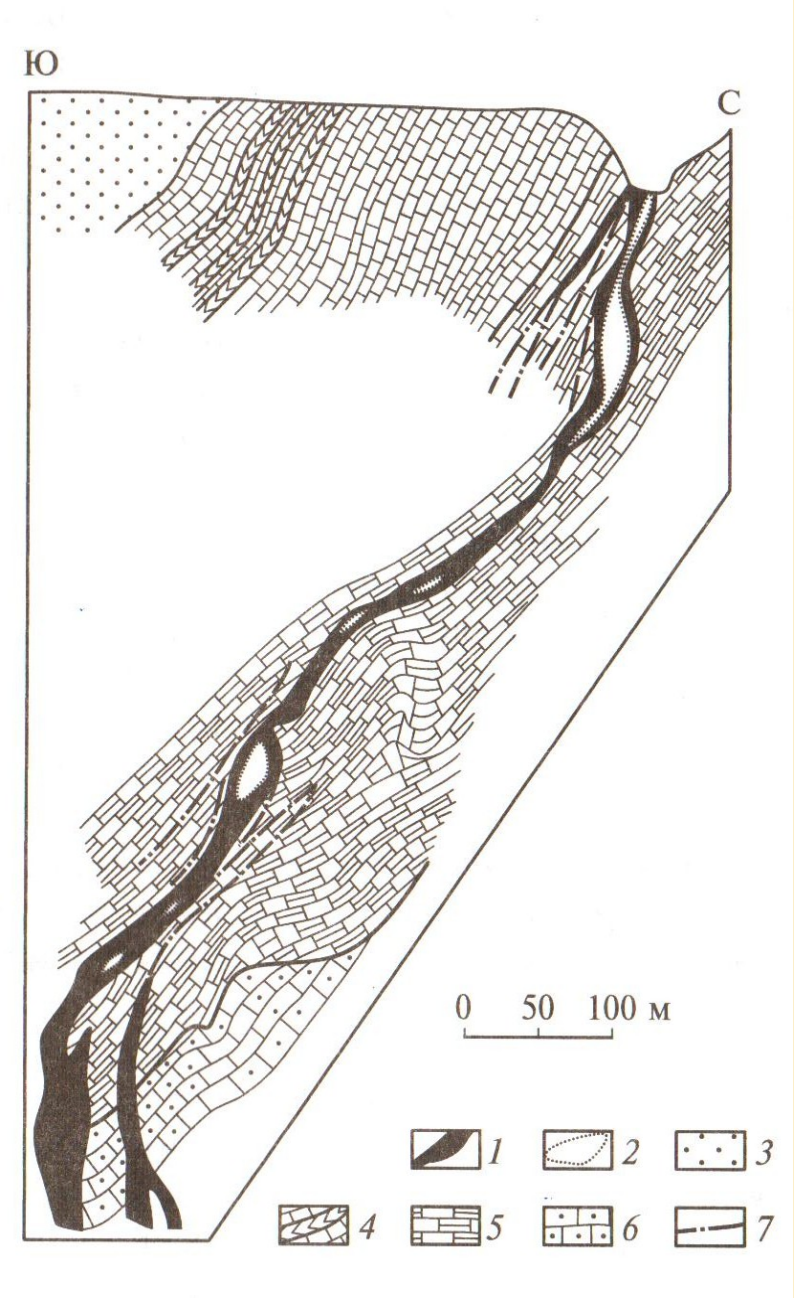
- Германий добывают из бурых и коксующихся углей, из концентратов черных (магнетит, гематит) и цветных (сфалерит) металлов. Месторождения Ge по запасам (т): мелкие – до 100; средние – от 100 до 500; крупные – более 500.
- Ge-угольные м-ния разрабатываются в Англии, Канаде, США, Украине, России и др. В СССР в 80-х гг получали ок. 4,5 т/год Ge исключительно на коксохимических заводах Украины. Среднее содержание Ge в золах углей - 500 г/т, а максимальное – до 11 кг/т, еще выше концентрация Ge в продуктах коксования углей. Месторождения представляют собой локальные участки уникально высоких концентраций Ge в углях и углистых породах (аргиллитах и др.).

- Из группы м-ний с попутным германием важны стратиформные Pb-Zn м-ния в карбонатных толщах; в них высокие концентрации германия в сфалерите (ок. 190 г/т).
- Среди железорудных месторождений наиболее обогащены германием вулканогенно-осадочные образования: магнетит-гематитовые (27 г/т Ge) атасуйского типа и т.н. железистые кварциты (6 г/т Ge). Главный минерал-носитель германия – магнетит.

- Ge-сульфидные м-ния Цумеб (Ge-Cu-Pb-Zn-V) в Намибии и Кипуши (Ge-Cu-Co-U) в Заире с минералами

реньеритом $(Cu,Zn)_{11}(Ge,As)_2Fe_4S_{16}$ и

германитом $Cu_{26}Fe_4Ge_4S_{32}$. Это единственые в мире крупные по запасам собственные месторождения германия.



Геологический разрез германий- сульфидного м-ния Цумеб в Намибии

Трубообразная сульфидная залежь прослежена до глубины более 1км субсогласно с вмещающими тонкослоистыми доломитами докембрия.

В центральной части тела – кварц-полевошпатовые породы с бедной вкрапленностью сульфидов.

В богатых рудах (%): Cu - до 10; Pb – 28; Zn - 11,5; Cd - 0,4-0,8; Ag -250 г/т, а также Ge, Ga, V.

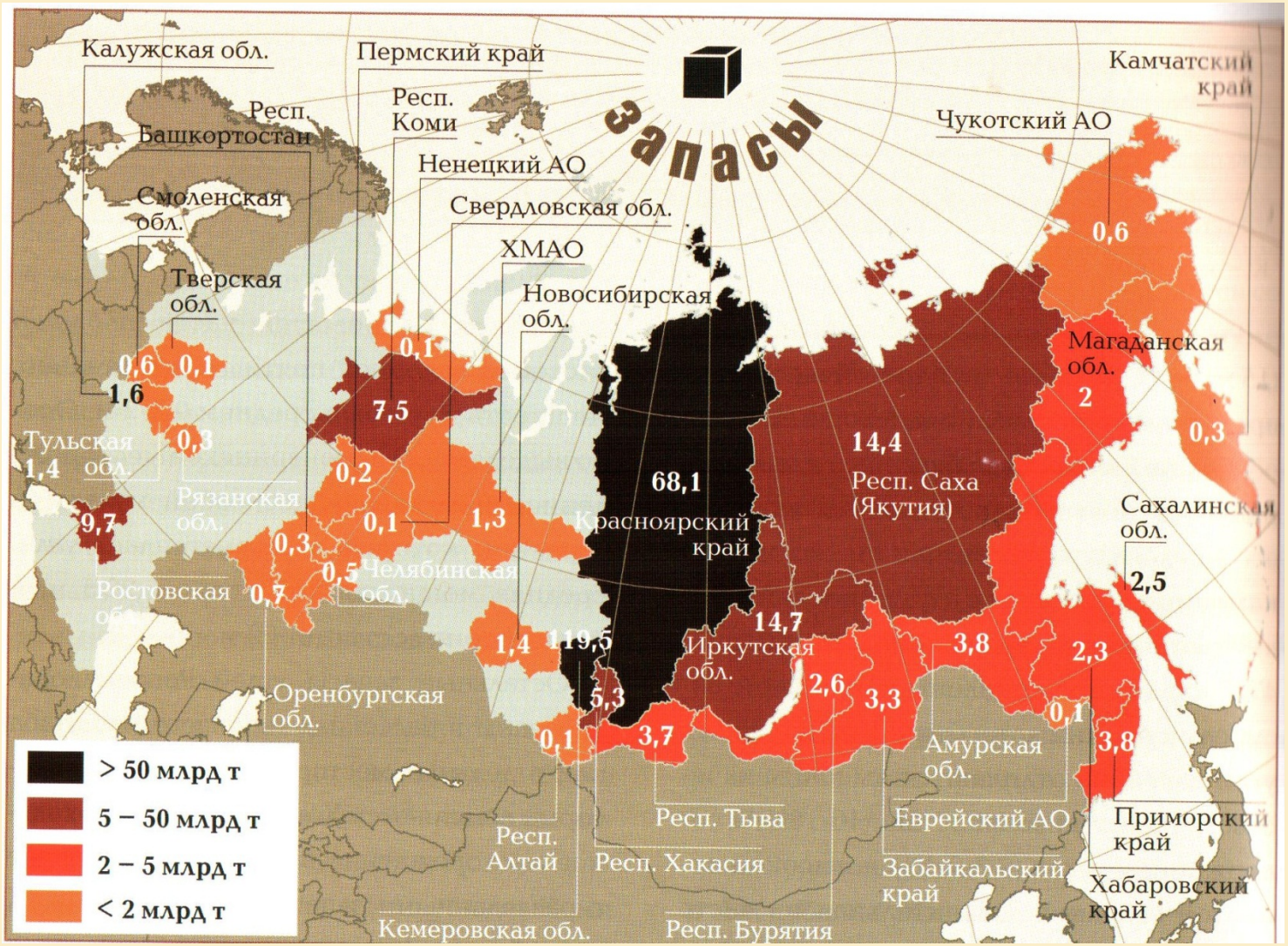
Разведанные запасы оценивались в 8150 тыс. т (руда) с сод.(%): Cu – 2-6; Pb – 3,3-15,7; Zn – 5,9-24,4; Cd – 0,12; Ge – 0,013. Запасы германия составили тысячи т.

В массивных сульфидных рудах помимо галенита, сфалерита, энаргита и др. минералов присутствуют реньерит **$(Cu,Zn)_{11}(Ge,As)_2Fe_4S_{16}$** и германит **$Cu_{26}Fe_4Ge_4S_{32}$**

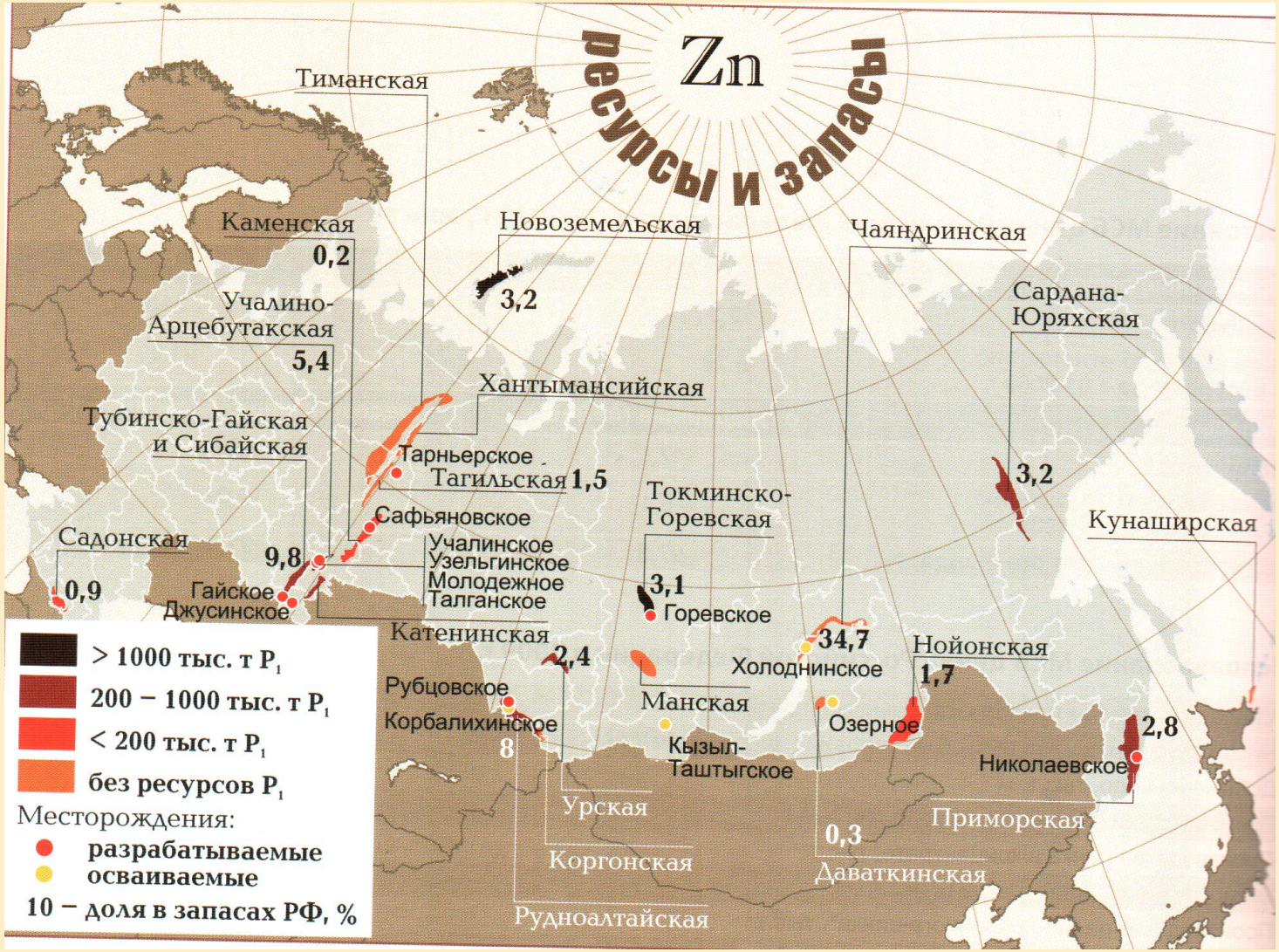
МСБ И ПОЛУЧЕНИЕ Ge

- Большая часть мировых запасов Ge заключена в рудах Ge-угольных, железорудных (магнетит) и полиметаллических (сфалерит) месторождений.
- Запасы Ge США оцениваются в 450 т (в основном это цинковые руды месторождений штата Теннеси); в таких рудах и запасы Ge Канады, Китая, Австралии, Казахстана (колчеданно-полиметаллические месторождения Рудного Алтая).
- В России Ge извлекают главным образом из золы энергетических углей месторождений Приморья и Сахалина; в Узбекистане – из золы Ангренского месторождения; на Украине – из подсмольных вод при переработке углей Донбасса на металлургический кокс.
- Ge извлекается кислотным выщелачиванием, возгонкой в восстановительной среде, сплавлением с едким натром и др. Концентраты Ge обрабатываются соляной кислотой при нагревании, конденсат очищается и подвергается гидролитическому разложению с образованием диоксида; последний восстанавливается водородом до металлического Ge, который очищается методами фракционной и направленной кристаллизации, зонной плавки.
- Главные страны-производители германия – Китай (72% мирового производства), США и Казахстан (по 14%), Перу (8%).

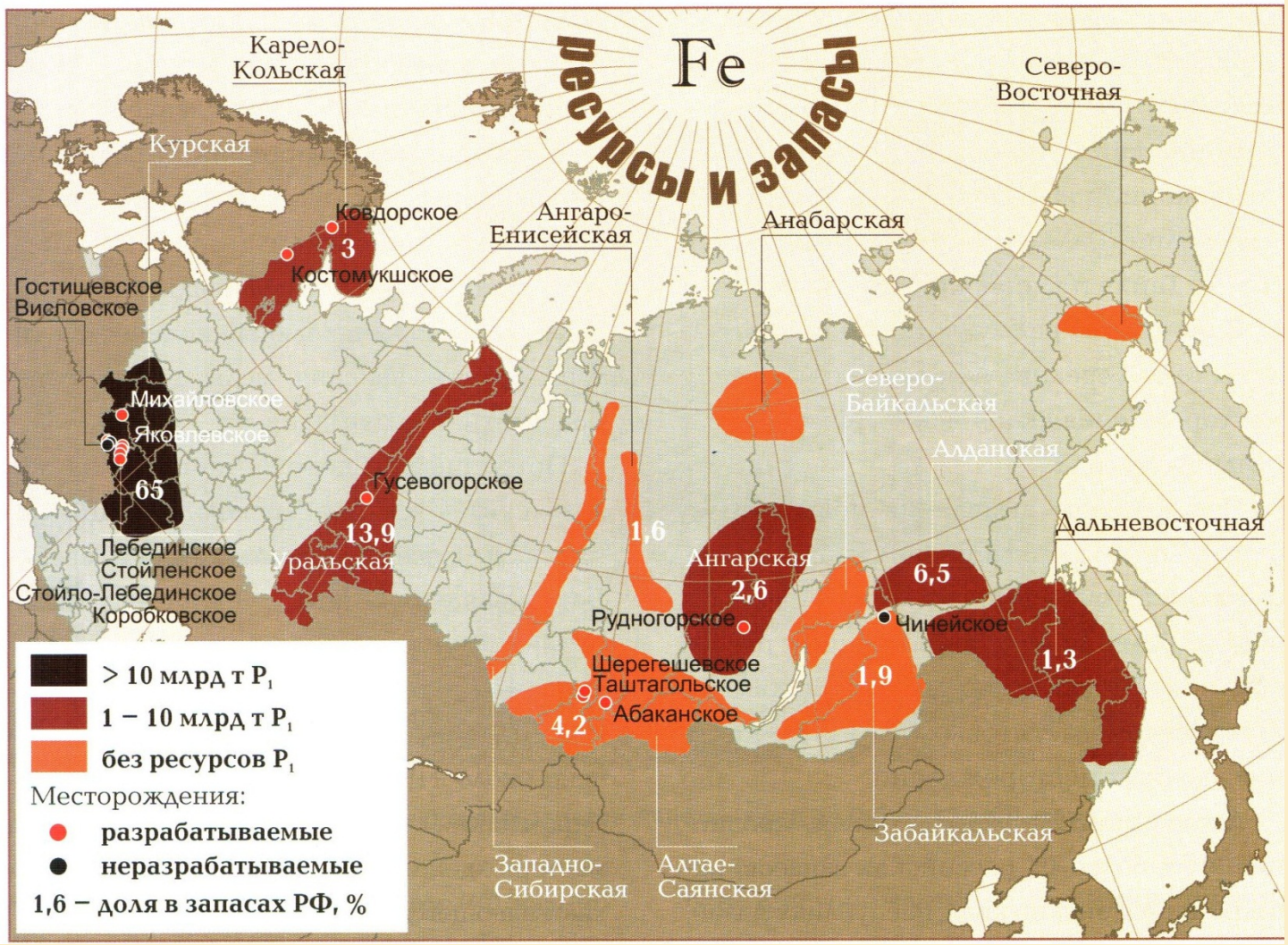
Уголь как важнейший источник получения германия



ПОПУТНЫЙ ГЕРМАНИЙ В СФАЛЕРИТЕ РУД СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ



ПОПУТНЫЙ ГЕРМАНИЙ В МАГНЕТИТЕ ЖЕЛЕЗНОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ



По данным Геологической Службы США (USGS, Mineral Commodity Summaries-2020)

- Главнейшие мировые конечные потребители Ge: электроника и солнечные ячейки (в спутниках), волоконная и инфракрасная оптики, полимеризационный катализ, а также металлургия, хемотерапия, светотехника и др. Промышленностью США ежегодно используется (оценка) около 30 т Ge.

- Рециклинг: около 30% мирового потребления Ge покрывается переработкой скрапа различных производств, в частности при производстве большинства оптических приборов.

- Мировое производство рафинированного Ge в 2019 году составило (как и годом ранее) 130 т, 2/3 которого приходится на Китай.

- Мировые запасы (reserves) Ge, которые возможно получить из его главного источника - Zn-содержащих руд, неизвестны.

- Ресурсы (resources) Ge в разведанных запасах Zn всех месторождений США оцениваются в 2500 т. Значительное количество Geсодержится в золе и дымовой пыли при сгорании некоторых энергетических углей.

РЕНИЙ(RHENIUM)- RE

- **Рений** - химический элемент VII группы периодической системы Менделеева, атомный номер **75,** атомная масса **186,207.** Предсказан в 1871 г Д.И.Менделеевым, открыт в 1925 г немецкими учеными И. и В. Ноддаками совместно с О.Бергом. Имеет два изотопа: стабильный **185Re** (37,398%) и радиоактивный **187Re** (62,602%), T½= 4,56·1010 лет. Известно 19 искусственных изотопов с массовыми числами от 170 до 192. Конфигурация внешних электронных оболочек атома **5d56s2**. Валентные состояния от +7 до -1 (определяют многочисленность и разнообразие его соединений).
- Важнейшие свойства, определяющие применение рения: очень высокие температуры плавления (**3190oC**) и кипения (**5900oC**), устойчивость к химическим реагентам, каталитическая активность (в этом рений близок к платиноидам), высокое электросопротивление. По жаропрочности - 2-й после W, по плотности (21,03 г/см3) – 4-й после Os, Ir, Pt.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

- Рений и его жаропрочные сплавы с W, Mo, Ta используются в авиа- и космической технике (добавки Re повышают прочность и пластичность этих сплавов; монокристаллические Ni-Re содержащие сплавы используются для изготовления лопаток газотурбинных двигателей). Эта область промышленности потребляет 2/3 мирового производства металла
- В производстве электронных приборов, в изготовлении нитей накаливания (в масс-спектрометрах и ионных манометрах) и термопар (W-Re термопара позволяет измерять температуры до 2200оС).
- Рениевые покрытия защищают металлы от коррозии и износа; самоочищающиеся рениевые контакты.
- Рений и его соединения с платиной применяются как катализаторы при дегидрогенизации и крекинге нефти.
- Радиоактивный изотоп 187Re находит широкое применение в изотопной геохронологии: в результате ß-распада он превращается в стабильный изотоп 187Os; по соотношению 187Os и 187Re рассчитывают возраст минералов. Мировое производство металлического Re составляло 44,4 т.

- По геохимическим свойствам рений близок к молибдену и вольфраму (как примесь входит в минералы этих металлов). Re – редкий рассеянный элемент. Кларк в земной коре **$7 \cdot 10^{-8}$ %.** Собственный минерал ***джезказганит*** **$Cu(Re,Mo)S_4$** весьма редок.

- Рений концентрируется в ***молибдените*** (Re от 0,1 до 10-5%), ***борните***, в ***черных сланцах***. Основной источник получения рения – ***молибденовые концентраты*** (содержание Re 0,01-0,04%).

- Другие сырьевые источники (Cu-Ni руды с попутным Re, продукты подземного выщелачивания U, горючие сланцы и др.) малоэффективны.

- На Джезказганском месторождении медистых песчаников (Центральный Казахстан) рений концентрируется в борнитовых, борнит-халькозиновых и галенитовых рудах. Минерал джезказганит - **$Cu(Re,Mo)S_4$** установлен в рудах этого месторождения.

Новый геолого-генетический тип м-ний Re

- открыт геологами ИГЕМ РАН на вулкане Кудрявый (о-в Итуруп): Re, а также многие другие металлы сконцентрированы как в твердой фазе (минерал рениит **ReS_2**) пород кратера, так и в высокотемпературной парогазовой фазе (0,1-1 г/т при t = 400-900оС).

- Это фумарольное поле с постоянно действующим источником высокотемпературных флюидов – пример современного формирующегося месторождения.

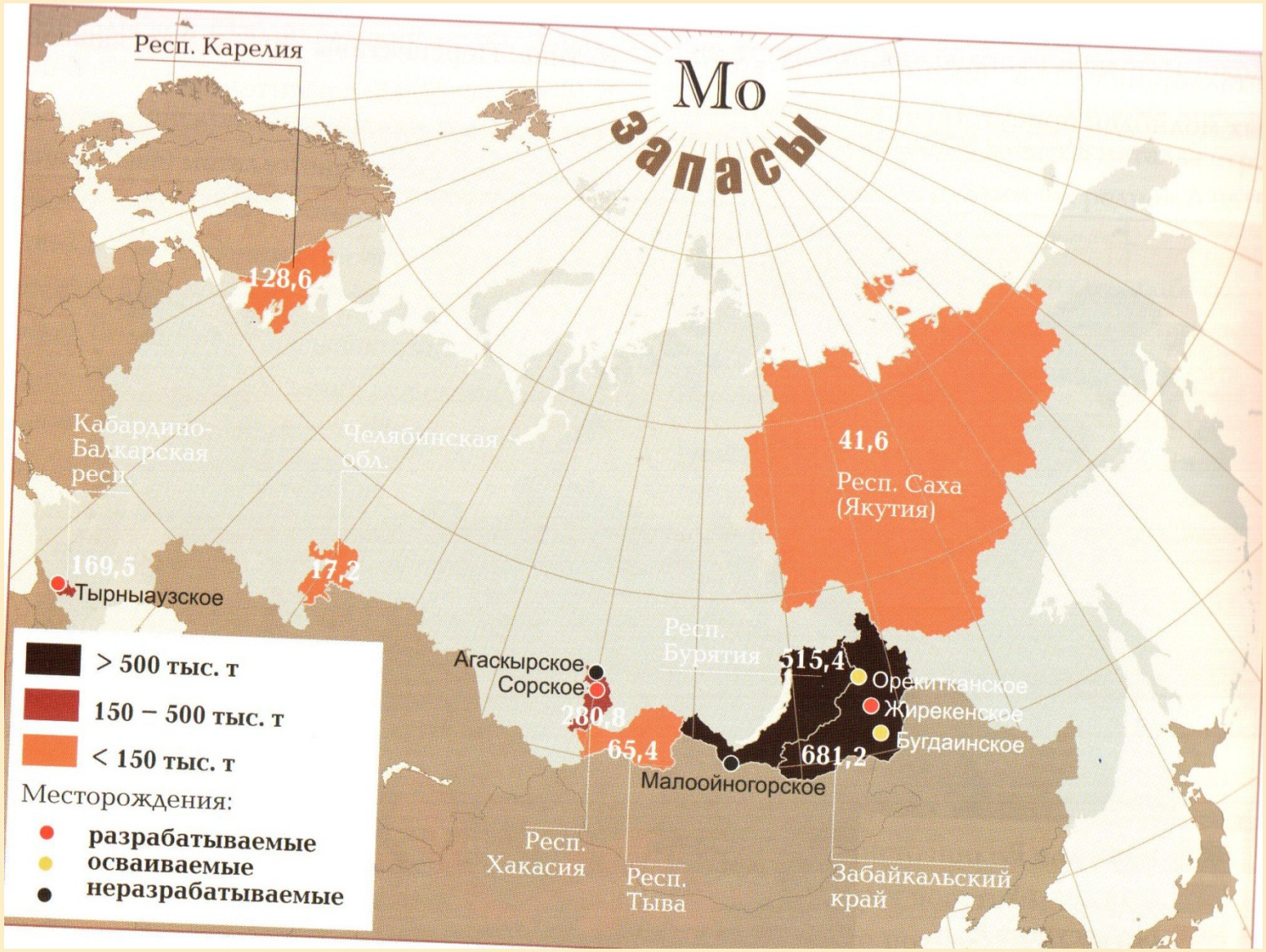
- Запасы Re в твердой фазе - 10-15 т; выносится Re в составе вулканических газов до 20 т/год. В ИМГРЭ разработана технология получения Re и др. металлов из парогазовой фазы этого вулкана.

- Переработка сульфидного Re- содержащего Cu-Mo – сырья основана на пирометаллургических процессах (плавка, конвертирование, окислительный обжиг). В условиях высоких температур рений возгоняется в виде высшего оксида Re_2O_7, который затем задерживается в системе пылегазоулавливания. При плавке Cu-концентратов до 60% Re уносится газами. Основная масса Re поступает из промывной серной кислоты.

- Общие мировые запасы рения оцениваются в 13000 т, из которых в Mo-сырье – 3500 т, в Cu-сырье – 9500 т. Страны-лидеры – США, Казахстан.

- Мировая добыча рения в 2006 г составила около 40 т. Страны-лидеры по производству рения – Чили, Казахстан.

Минерально-сырьевая база рения РФ тесно связана с МСБ молибдена



По данным Геологической Службы США
(USGS, Mineral Commodity Summaries-2020)

- Re-компоненты получают преимущественно как побочные продукты (byproducts) из Mo-концентратов. Re-содержащими конечными продуктами являются перренат аммония (APR), металлическая пудра и перрениевая кислота.

- Мировое рудничное производство Re в 2019 году выросло за 1 год на 0,4 т и составило 49 т, из которых в Чили – 27 т (55,1% от мирового), Польше – 9,3 (19,0), США – 8,4 (17,1), Китае – 2,5 (5,1), а также в Казахстане, Узбекистане, Армении и др. странах.

- Рециклинг: скрап производства Ni-суперсплавов и лопастей турбин гидрометаллургически перерабатывается в металлический Re. Также перерабатываются (рецикируются) Re-содержащие катализаторы. В 2019 г рециклингом в мире было получено от 20 до 25 т Re.

- Мировые запасы (reserves) Re связаны с молибденом Cu-порфировых м-ний и на начало 2019 года они составили 2400 т, из которых 1300 т (54,2% от мировых) приходятся на Чили, а 400 т (19,3) – на США; запасы только этих двух стран превышают 70% от мировых.

- Мировые ресурсы (resources) Re на начало 2019 года оцениваются величиной около 11000 т, из которых 5000 т – в США, а оставшиеся 6000 т – в других странах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Рассеянные металлы германий (Ge) и рений(Re) обладают уникальными свойствами, обусловившими их исключительную значимость в металлургии, электронике, оптике, нефтепереработке, энергетическом машиностроении и целом ряде других отраслей экономики России, что предопределяет отнесение их к числу **стратегических** видов сырья.

- Представления о запасах в недрах, добыче и производству этих рассеянных металлов в РФ могут быть получены по соответствующим показателям углей, железных и цинковых руд для германия, молибденовых и медно-молибденовых – для рения. МСБ каждого из этих видов минерального сырья в стране значительны.

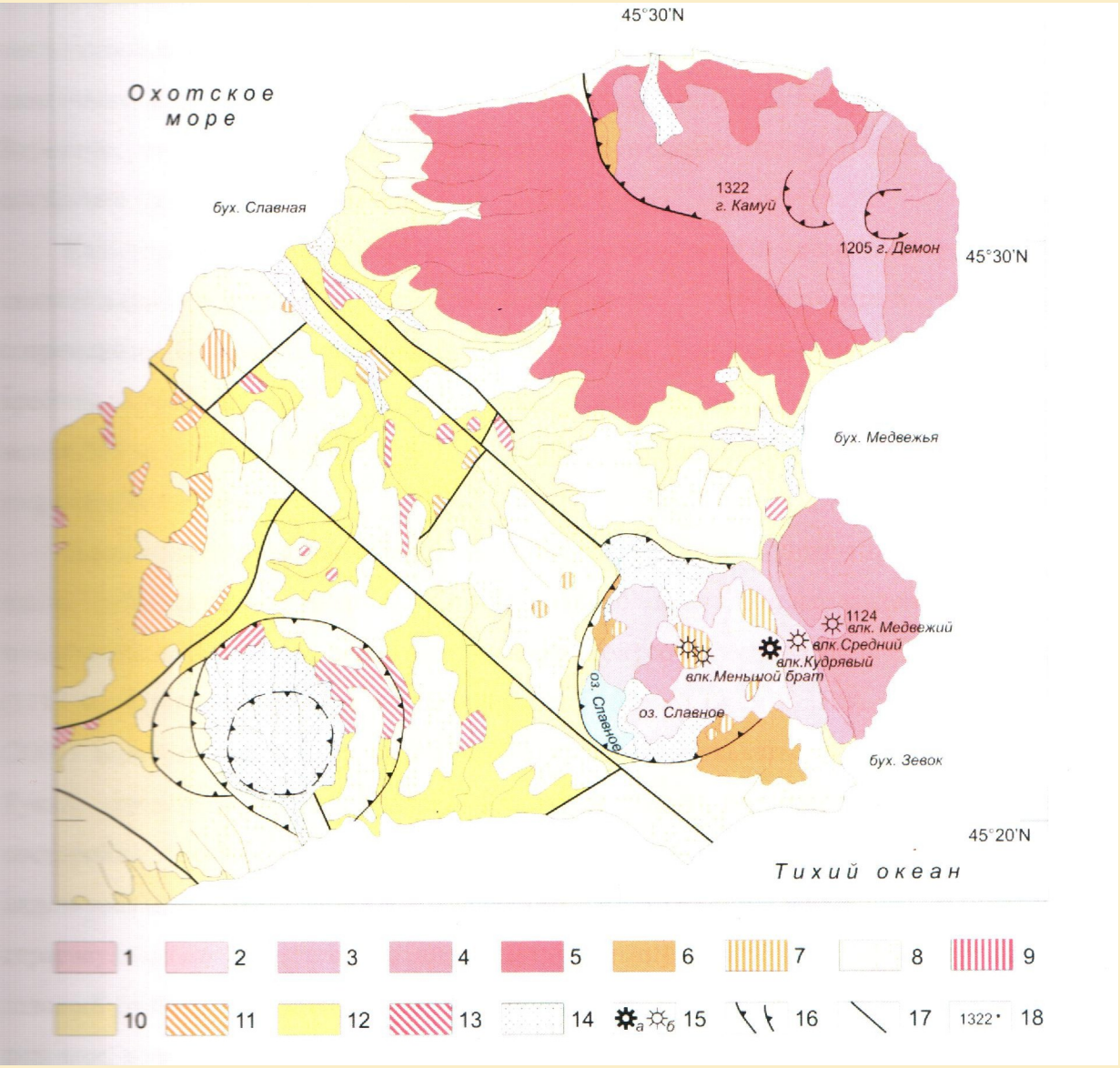
- Качественное укрепление МСБ РФ по германию и рению- промышленное освоение новых Мо-содержащих и полиметаллических месторождений, месторождения действующего вулкана Кудрявый на о-ве Итуруп, совершенствование существующих и внедрение новейших технологий извлечения попутных германия и рения из концентратов основных металлов руд и углей, снижающих потери как основных, так и попутных компонентов этих руд.

Дополнение к рениевой тематике:

материалы из кандидатской диссертации Чаплыгина Ильи Владимировича «Рудная минерализация высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские о-ва)», успешно защищенной в ИГЕМ РАН в 2009 г.

Вулканический хребет Медвежий. Слева направо вулканы: Кудрявый, Средний, Медвежий. Вид из бухты Зевок

Фото: Чаплыгин О.В. 1999 г.



Геологическая карта северной части о. Итуруп (по Ковтуновичу и др., 2001).

1-5 Богатырский андезитовый комплекс (Q)

6-7 Роковский дацитовый комплекс (Q)

8-9 Фрегатский андезитовый комплекс (N_2 -Q_1)

10-11 Камуйский дацитовый комплекс (N_2)

12-13 Рыбаковский андезитовый комплекс (N_{1-2})

14 Четвертичные осадочные отложения

15 кратеры вулканов

16 границы кальдер

17 разломы

18 отметки высот

Высокотемпературная фумарольная система вулкана Кудрявый включает несколько фумарольных полей: **Главное** (максимальная температура до 870оС) и **Купол** (до 750оС) с преимущественным развитием молибденит-сульфосольной **Pb-Bi-In** минерализации, **Молибденовое** (до 650оС) с интенсивно проявленной молибденовой минерализацией при отсутствии сульфосолей, и **Рениевое** (до 600оС) с развитой рениит-сульфосольной **Pb-Bi-Cd-In** минерализацией.

Редкие металлы (Re, In, Cd) входят в состав сульфидов (**MoS_2**, **ZnS-CdS**), **Pb-Bi** сульфосолей и образуют собственные минералы. Открыты и детально охарактеризованы ва новых минерала: кадмоиндит **$CdIn_2S_4$** и кудрявит **$(Cd,Pb)Bi_2S_4$**. Основными носителями рения являются рениит **ReS_2** и молибденит **MoS_2**.

Стабильность хим. состава газов и их металлоносности подтверждает стационарность системы (период мониторинга 18 лет) с общим выносом металлов (кг/год): **Zn** 3500-10000, **Cu** 1200, **Mo** 500-1000, **Cd** 150, **In** 100, **Sn** 500-1000, **Re** 30-60, **Ge** 25-70, **Bi** 190-450, **Te** 800-1000, **Au** 4, **PGE** 41.

Вид вершины вулкана Кудрявый с соседнего вулкана Средний.

С правой стороны виден северо-восточный кратер, в котором расположены наиболее высокотемпературные фумарольные поля Главное, Купол и занимающее южную кромку кратера –Молибденовое поле. Рениевое поле находится в средней части вершины на крутой внутренней стенке разрушенного кратера. Низкотемпературные площадки видны на дальнем краю вершины.

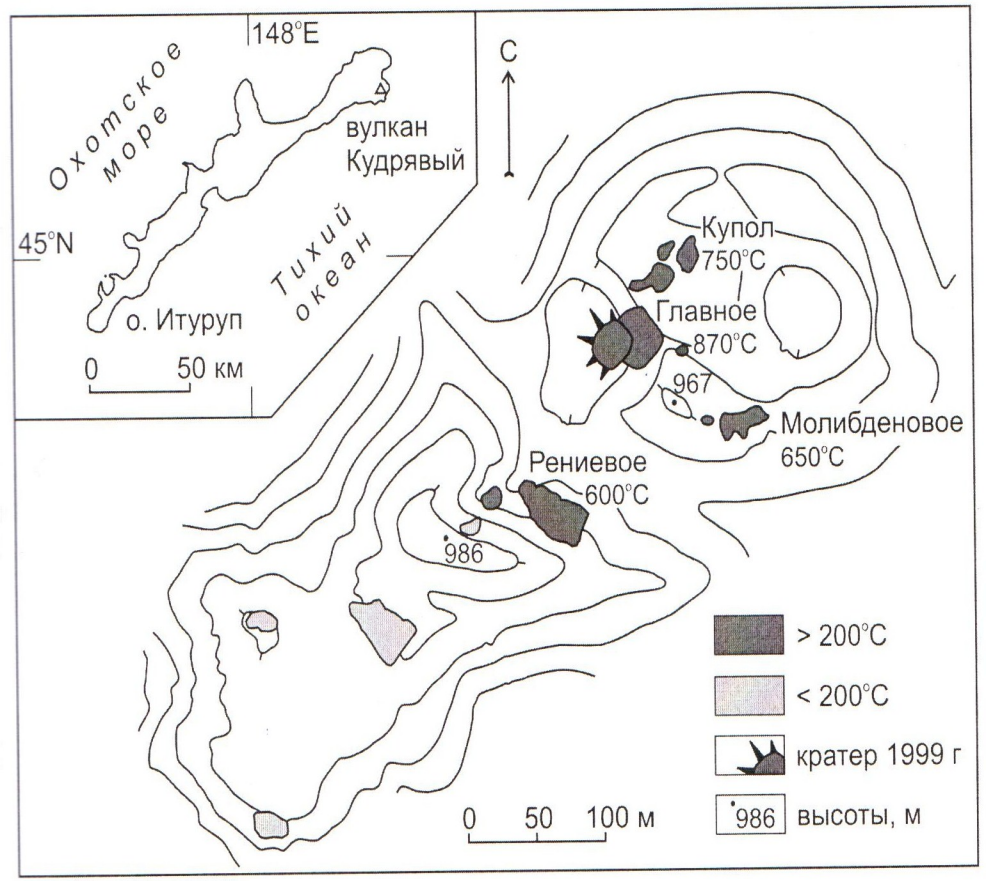
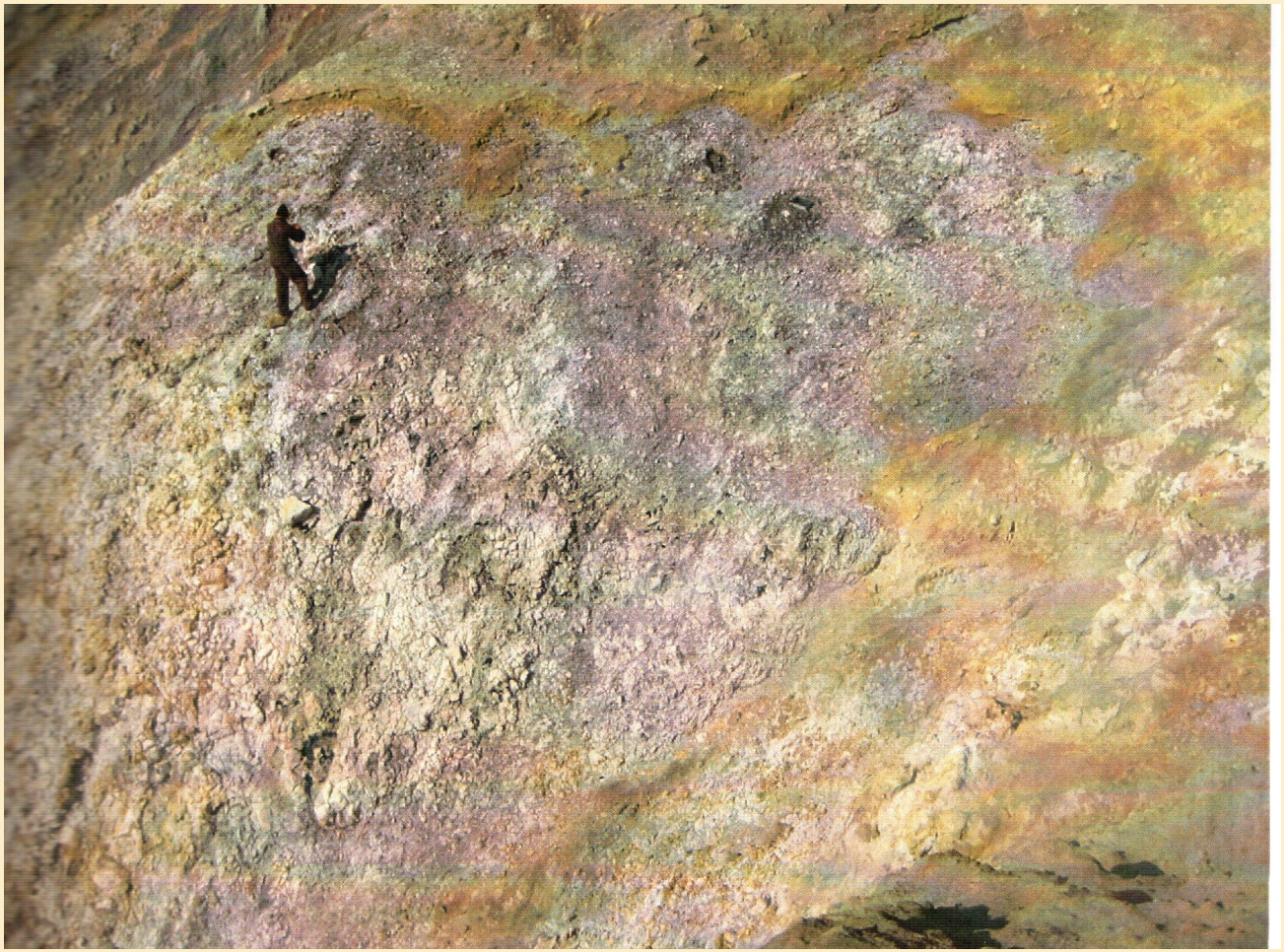


Схема расположения фумарольных полей на вулкане Кудрявый

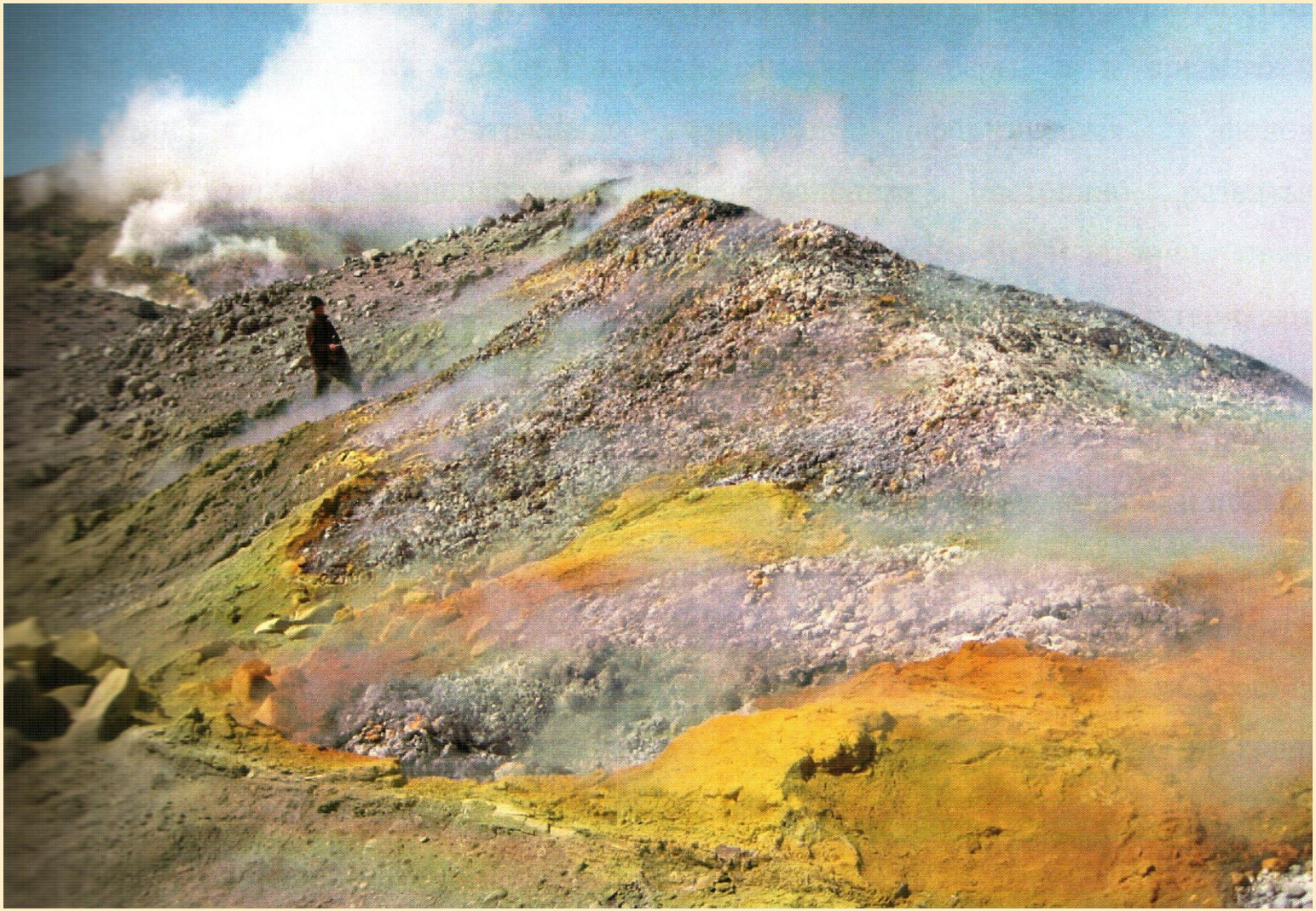


Главное фумарольное поле

Фото:О.В.Чаплыгин . 2008 г.

Одна из площадок фумарольного поля Купол.
На заднем плане хребет г.Камуй.

Фото 2006 г.



Молибденовое фумарольное поле.
На заднем плане – Рениевое.
Фото: О.В.Чаплыгин. 2008 г.

Рениевое фумарольное поле
и расположенное правее низкотемпературное – Ангидритовое

Главное поле т. 42

ильземаннит

молибдит

K-Na хлориды

молибденит

эгирин

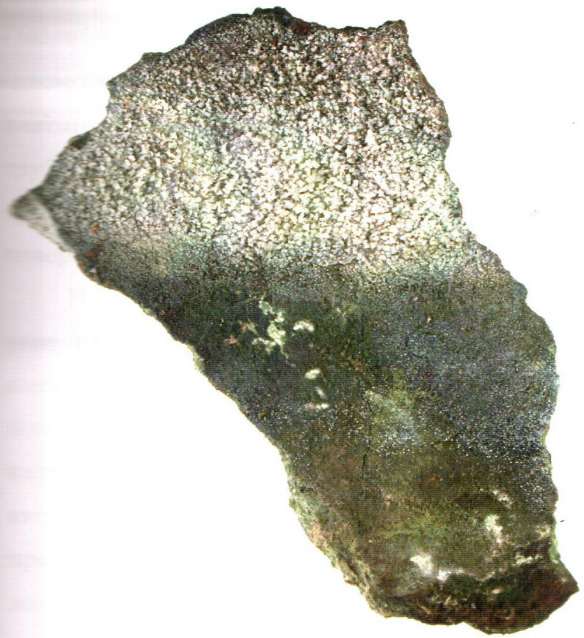
магнетит

Главное поле

Обр. 4302

Вверху – верхняя зона, внизу – нижняя зона

Главное поле т. 42



K-Na хлориды

молибденит

эгирин

магнетит

см

эгирин

магнетит

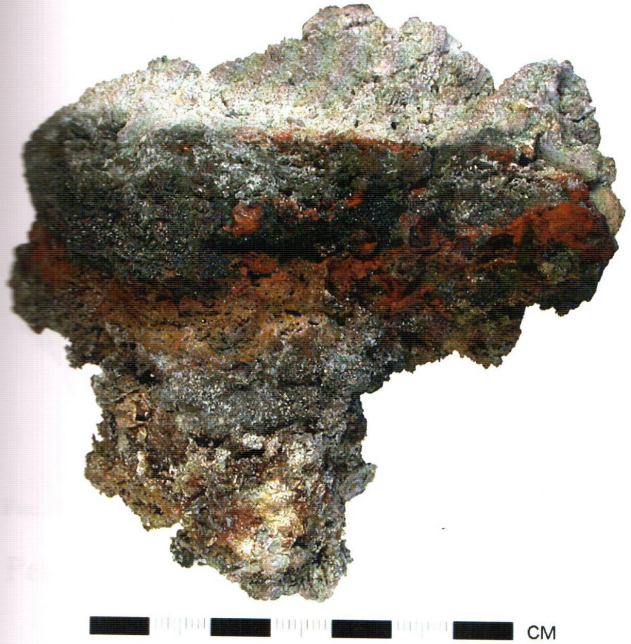
см

Главное поле

Обр. 4202

Нижняя зона

Поле Купол т. 67



козалит
лиллианит
Pb–Bi–In сульфосоли
абрамовит
кадмоиндит
Cd–In вюртцит

K-Na хлориды

Рис. 20. обр. 6703. Верхняя зона.

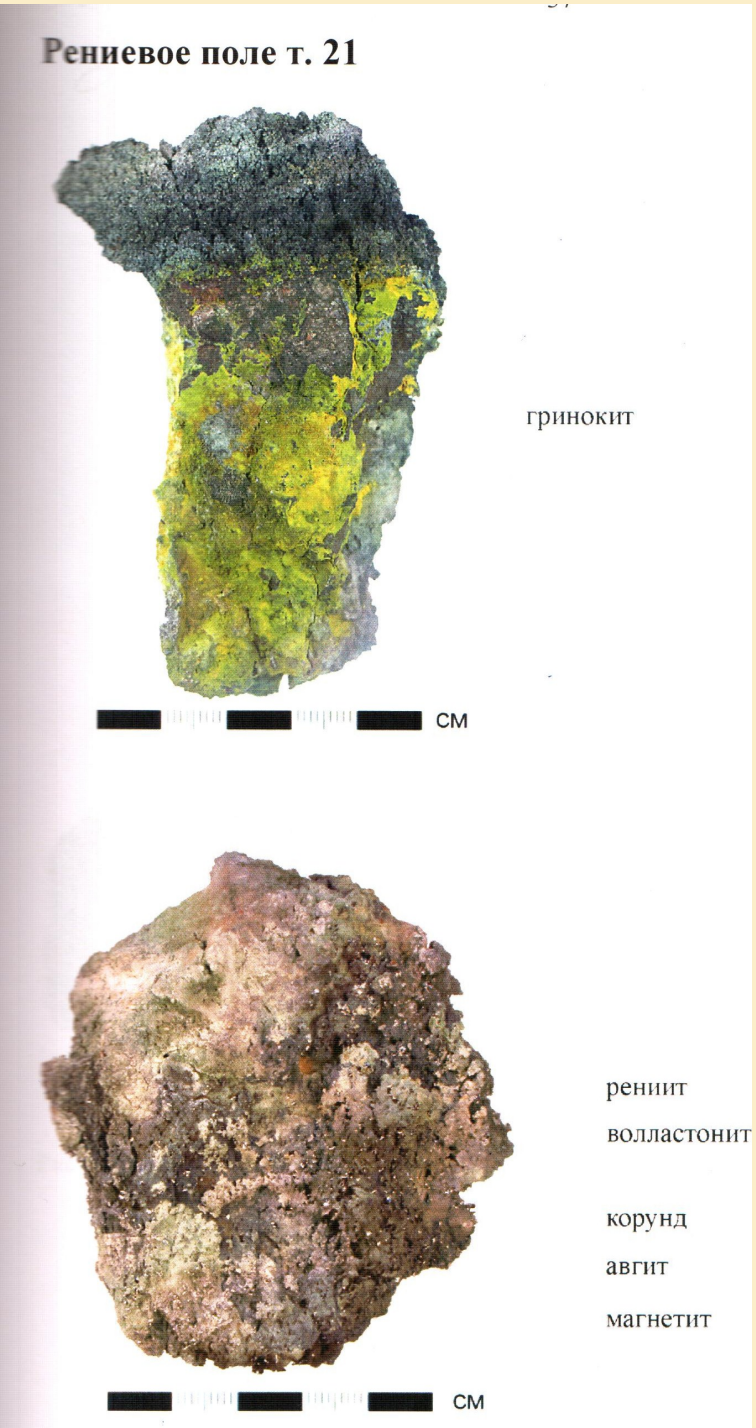
Молибденовое поле т. 01

K-Na хлориды

Cd-сфалерит
молибденит

Поле Купол
Обр. 6707
Верхняя зона

Молибденовое поле
Обр. 0101
Нижняя зона

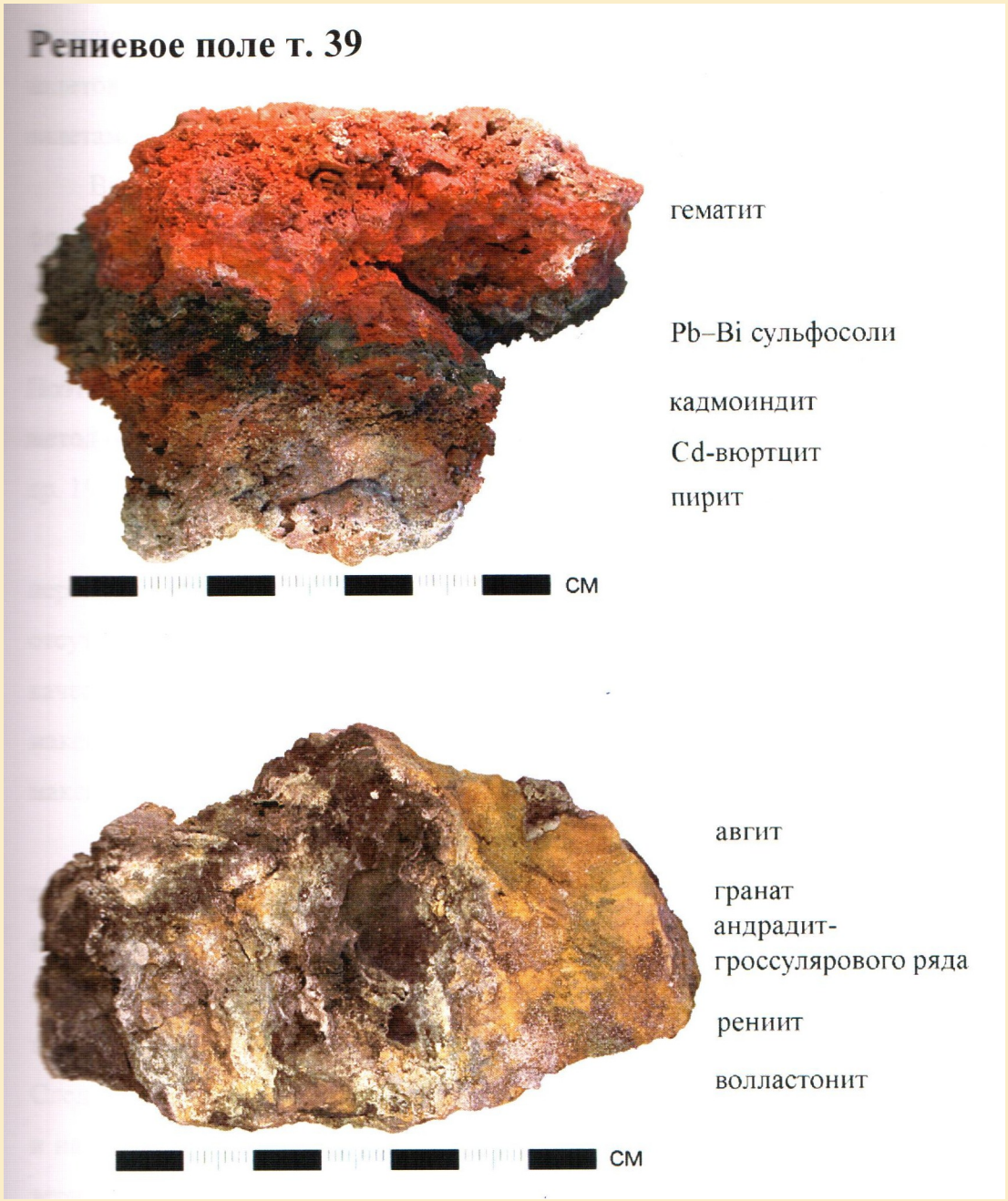


Рениевое поле

Обр. 2102

Вверху – верхняя зона,

внизу – нижняя зона



Рениевое поле

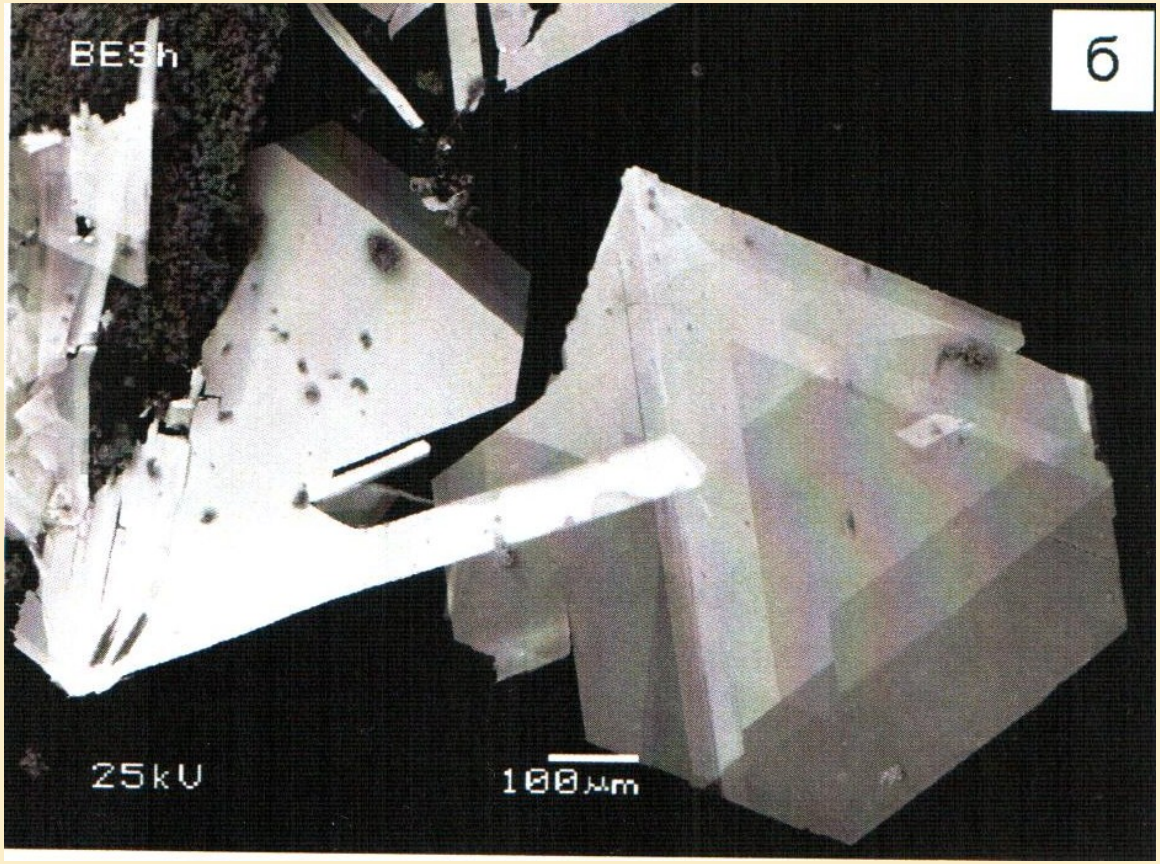
Обр. 2802

Вверху – верхняя зона,

внизу – нижняя зона

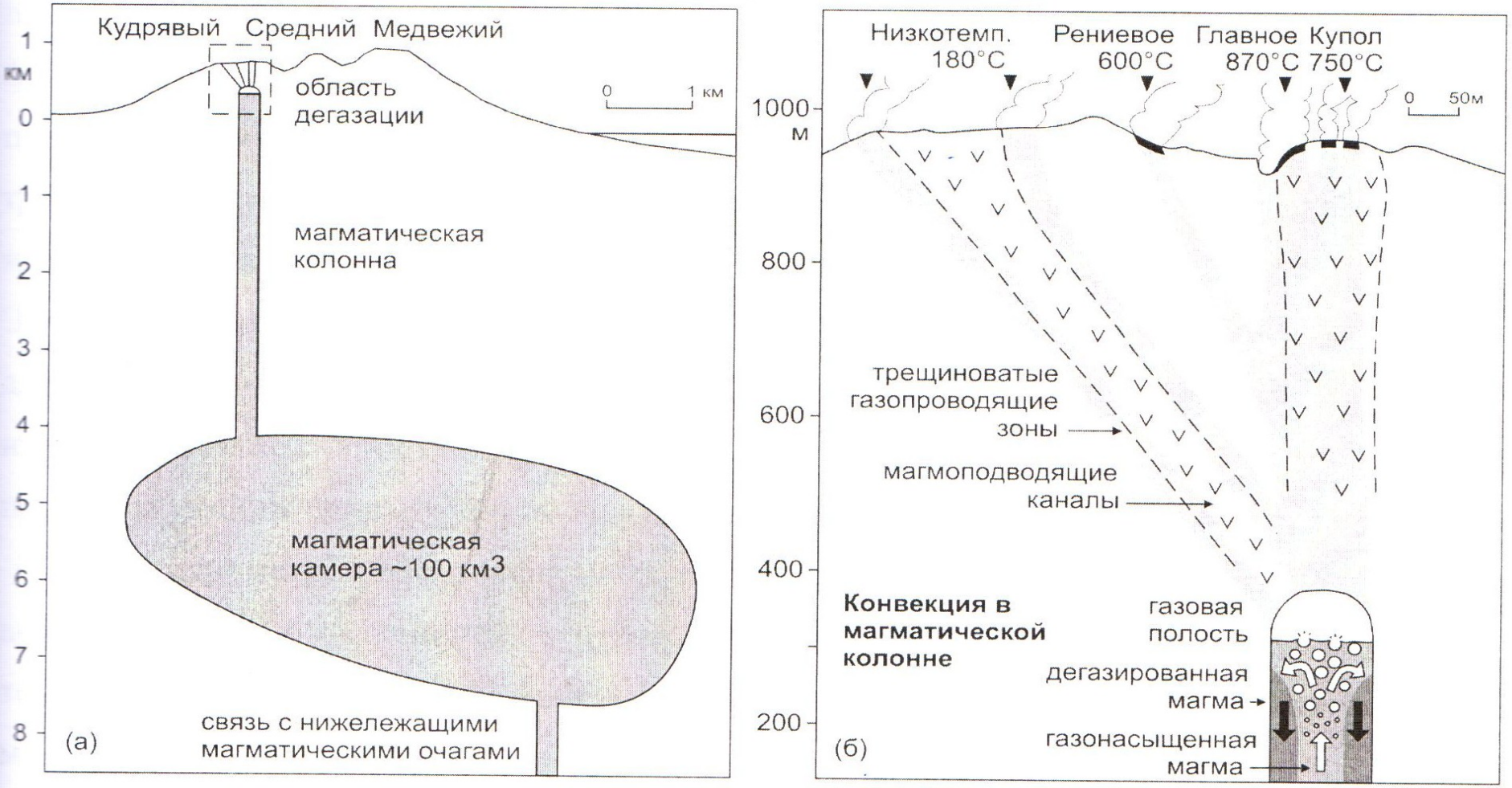
Фрагмент фумарольной коры,

покрытый кристаллами рениита (обр.2194). Размер кристаллов до 3 мм. Темные налеты - пироксен



Типичные кристаллы рениита (ReS_2)

SEM, отраженные электроны



Схематическое строение рудно-магматической системы вулкана Кудрявый.

а) положение магматической камеры и магматической колонны под вулканом;

б) схематический разрез конуса вулкана. Показано положение апикальной части магматической колонны и газопроводящих зон.

Литература

1.. ***О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах.*** Государственный доклад. Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Москва 2018.

2. ***Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года.*** Утверждена распоряжением Правительства РФ от 22.12.2018 г No 2914-р Председатель правительства Д.Медведев.

3. Стратегия национальной безопасности Российской Федерации. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 31.12.2015 года No 683.

4. Стратегия экономической безопасности Российской Федерации на период до 2030 года. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 13.05.2017 года. No 208.

5. О стимулировании добычи редких металлов. Законопроект Подписан Президентом Российской Федерации В.Путиным в августе 2019 года, его основные положения вступят в силу 01.01.2020 года. Рассмотрен в первом чтении государственной думой.

6. ***Mineral Commodity Summaries-2020.*** USGS.

Critical Metals Handbook

Edited by
Gus Gunn
British Geological Survey
Keyworth
Nottingham
UK

8. Germanium

Frank Melcher [1] and Peter Buchholz[2]

[1] Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR), Stillweg, Hannover, Germany,
Present address: Chair of Geology and Ore Deposit Geology, University og Leoben, 8700 Leoben, Austria
[2] Mineral Resources Agency (DERA) at the Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR), Dienstbereich Berlin, Wilhelmstraße, Berlin-Spandau, Germany

Некоторые свойства германия

Table 8.1 Selected properties of germanium.

Property	Value	Units
Symbol	Ge	
Atomic number	32	
Atomic weight	72.63	
Density at 25°C	5323	kg/m^3
Melting point	938	°C
Boiling point	2820	°C
Crystal structure	cubic, diamond	
Hardness (Mohs scale)	6.0	
Specific heat capacity at 25°C	0.32	J/(g °C)

Свойства наиболее распространенных минералов германия

Table 8.2 Properties of the most common germanium minerals.

Name	Formula	Typical Ge content (%)	Appearance	Crystal structure	Type locality
Argyrodite	Ag_8GeS_6	5-7	steel grey with red tint, tarnishes black	orthorhombic, pseudocubic	Freiberg, Germany
Canfieldite	$Ag_8(Sn,Ge)(S,Te)_6$	1-2	steel grey with reddish tint, tarnishes black	orthorhombic, pseudocubic	Colquechaca, Bolivia
Briartite	$Cu_2(Fe,Zn)GeS_4$	13-18	grey to grey-blue in reflected light	tetragonal	Kipushi, DR Congo
Reniérite	$(Cu,Zn)_{11}Fe_2(Ge,As)_2S_{16}$	4-8	orange-bronze, tarnishes reddish	tetragonal	Kipushi, DR Congo
Germanite	$Cu_{13}Fe_2Ge_2S_{16}$	5-9	reddish grey, tarnishes dark brown	cubic	Tsumeb, Namibia

Фотографии германиевых руд и минералов

(a) Брекчия растворения; в цементе сфалерит и галенит различных стадий. Рудник Бляйберг, Австрия. Содержание германия в рудах 200-300 г/т Типичное свинцово-цинковое месторождение в карбонатных толщах, «Альпийский тип».

(b) Германиевая руда из месторождения Кипуши, ДР Конго; минералы: реньерит, теннантит, халькопирит с мирмекитовыми вростками галлита.

(c) Полосчатый германий-содержащий сфалерит; рудник Трес-Мариас, Мексика.

(d) Виллемит ($ZnSiO_4$), содеращий до 1,5% германия; Трес-Мариас, Мексика.

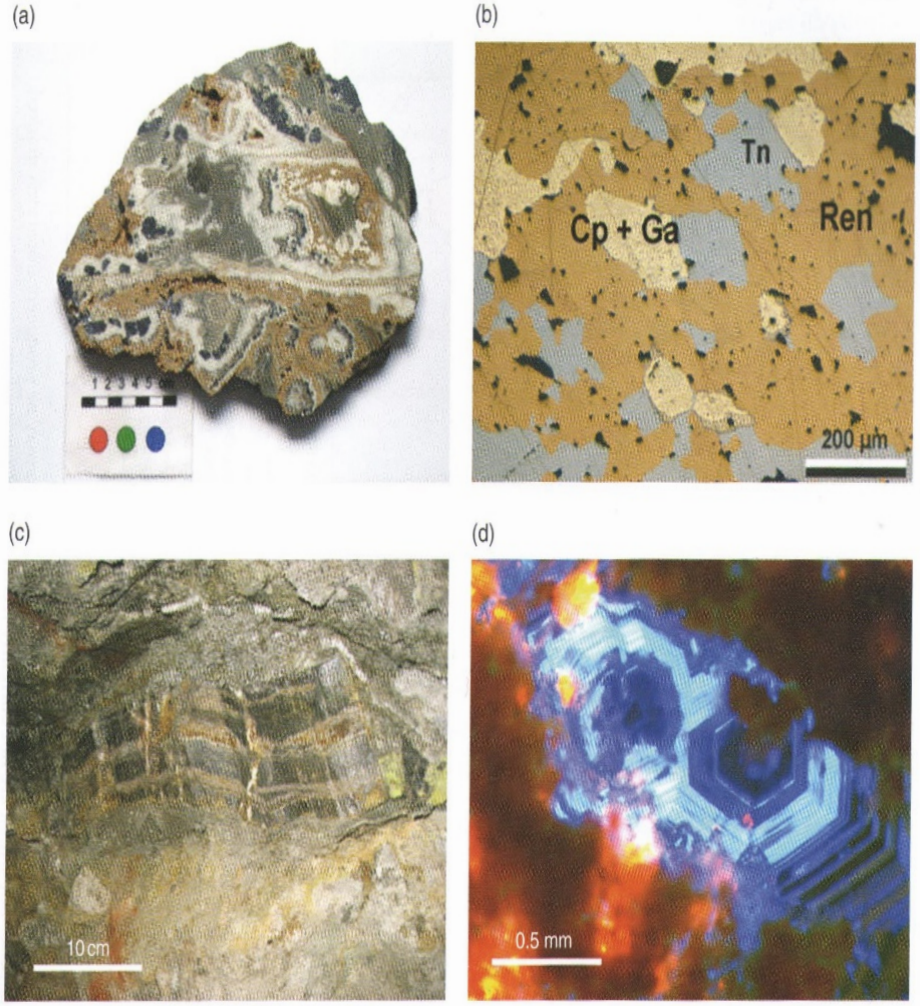


Figure 8.1 Photographs of germanium ores and minerals. (a) Solution collapse breccia cemented by different stages of sphalerite (different shades of brown) and galena (black) from the Bleiberg mine, Austria; grey colour is carbonate host rock, white colour is hydrothermal calcite. This represents a typical carbonate-hosted zinc-lead deposit of the 'Alpine type' grading 200–300 ppm Ge. (Courtesy of W. Prochaska, Leoben.) (b) Germanium ore from the Kipushi deposit, consisting of reniérite (Ren), tennantite (Tn), chalcopyrite (Cp) and gallite $CuGaS_2$ (Ga), forming myrmekitic intergrowth textures in chalcopyrite. Reflected light, oil immersion. (c) Banded Ge-rich sphalerite (grey to black with dark brown interlayers) at the Tres Marias mine, Mexico. Scale bar = 10 cm; photo taken in 2006. (d) Willemite ($ZnSiO_4$) carrying up to 1.5 wt% Ge from Tres Marias, Mexico, showing a bright blue luminescence colour in areas of low trace element concentrations, and weak colours in areas of high trace elements (Ge, Pb). Cathodoluminescence image. Scale bar = 0.5 mm.

Глобальное распределение рудников, месторождений и крупных рудопроявлений, из которых может быть получен германий.

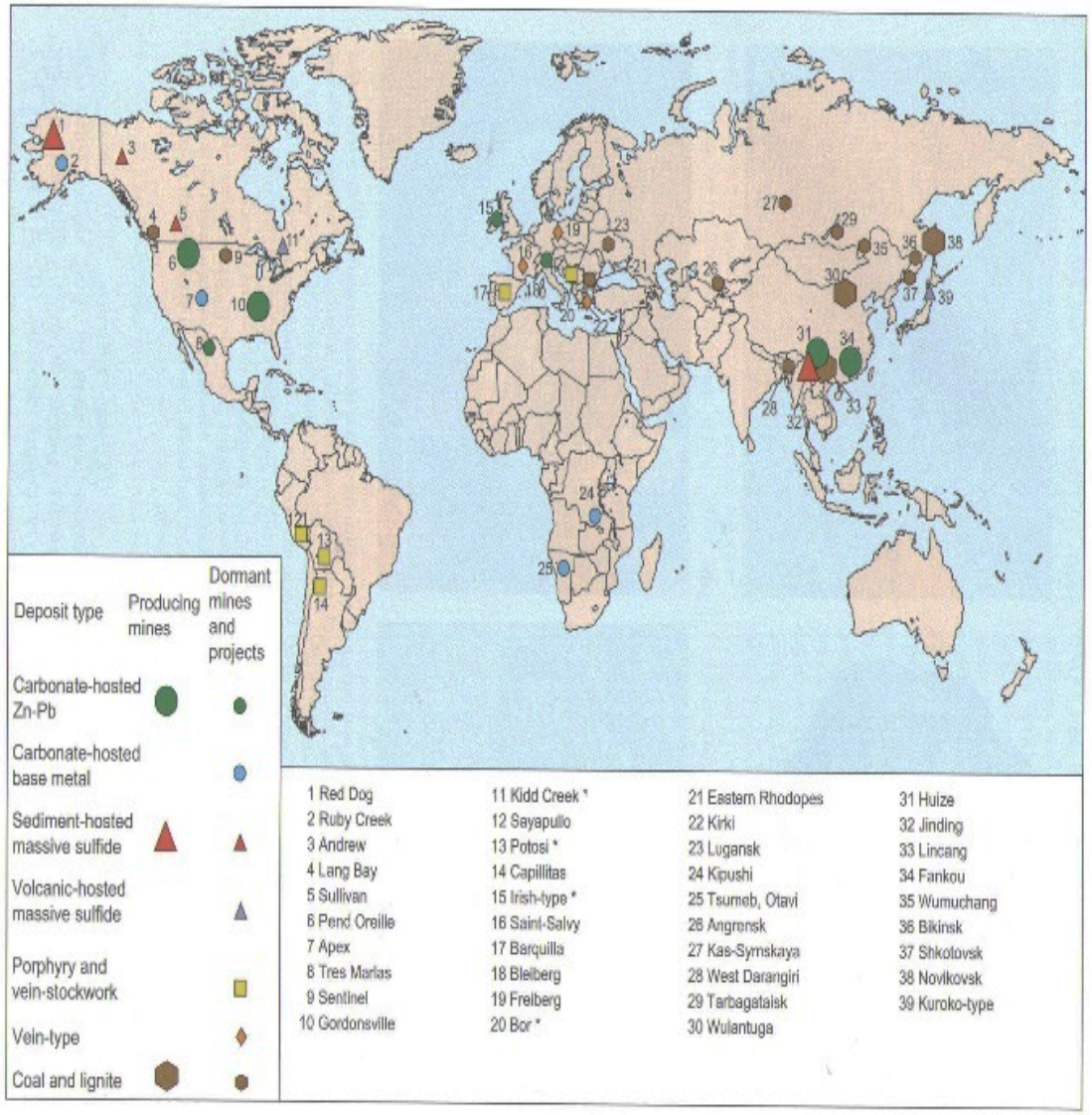


Figure 8.2 The global distribution of mines, deposits and major occurrences from which germanium may be produced. Locations marked * are producing mines where the deposit contains germanium, but which are not currently recovering the germanium.

Высокие содержания германия и его потенциал в различных типах месторождений

Table 8.3 High-grade germanium concentrations and germanium potential in various deposit types. (Based on Höll et al., 2007.)

Class	Deposit type	Germanium-bearing species	Past production	Potential*	Typical ore grade (ppm Ge)
	Sulfide ores				
1	Volcanic-hosted Cu-Zn(−Pb) (−Ba) (Kuroko-type)	Sphalerite (bornite, Ge-sulfides)	low	medium	<<100 (−300)
2a	Porphyry and vein-stockwork Cu-Mo-Au	Cu-As sulfides, bornite, sphalerite	low	low	10-100
2b	Porphyry and vein-stockwork Sn-Ag	Argyrodite, sphalerite	low	medium	10-100
3	Vein-type (Ag-Pb-Zn)	Argyrodite, sphalerite	high (until 1993)	low	100-1000
4	Sediment-hosted Zn-Pb-Cu (−Ba)	Sphalerite, wurtzite	high	high	10-100
5a-c	Carbonate-hosted Zn-Pb (MVT, IRT, APT)	Sphalerite, wurtzite	high	high	100-1000
5d	Kipushi-type (KPT) polymetallic	Ge-sulfides (sphalerite)	high (until 2000)	medium	10-1000
6	Sediment-hosted stratiform Cu deposits	Sphalerite, pyrite, rare Ge sulfides	low	medium	1-20
	Oxide ores				
5e	Oxidation zones of KPT ores	Fe oxides/hydroxides, sulfates, arsenates	medium	low	100-1000
5f	Non-sulfide Zn-Pb	Fe hydroxides, willemite, hemimorphite	low	low	10-100
2c	Oxidation zones of Sn sulfides	Secondary Sn hydroxide, Sn oxide	low	low	10-100
7	Iron oxide ores	Fe oxides/hydroxides	none	low	10-50
	Coal and lignite deposits				
8a	Coal and lignite	Organic matter	medium	high	100-1000
8b	Coal and lignite ash		high	high	10-1000

*estimated future potential difficult to assess for many deposit types due to a lack of data on germanium grade in concentrates, recovery and reserves/resources.

Ag, silver; Au, gold; Ba, barium; Cu, copper; Fe, iron; Mo, molybdenum; Pb, lead; Sn, tin; Zn, zinc. APT, Alpine-type; IRT, Irish-type; KPT, Kipushi-type; MVT, Mississippi Valley-type.

Основные показатели главных классов Ge-содержащих месторождений

Table 8.4 Key features of the main germanium-bearing deposit classes. (Modified from Höll et al., 2007.)

Class	Deposit type	Brief description	Features	Examples
1	Volcanic-hosted massive sulfide Cu-Zn(-Pb)(-Ba) (VMS)	Lenticular seafloor massive sulfide orebodies, often with footwall stringer zones	In extensional oceanic settings; associated with volcanic (basic to acid) rocks. Ge concentrations up to 100 ppm in recent ores, up to 370 ppm in Kuroko-type deposits	Kuroko-type ores (Japan); Neves Corvo Cu-Sn-Zn (−Ag-Se-In-Ge) (Portugal); Gorevskoe Pb-Zn (Russia); Ozernoe Zn-Pb (Russia)
2a	Porphyry and vein-stockwork Cu-Mo-Au	Medium to large, low-grade stockwork of quartz veinlets and disseminations in felsic intrusive rocks	In compressional tectonic settings; Ge-bearing sulfides occur in peripheral zones of porphyry systems, including late-stage epithermal veins	Capillitas (Argentina); Bor (Serbia); Chelopech (Bulgaria); Ladolam (Papua New Guinea)
2b	Porphyry and vein-stockwork Sn-Ag	Stockworks and arrays of ore veins in subvolcanic, felsic intrusions	Mineralization includes argyrodite and Ge-bearing Sn minerals	Potosi/Bolivian 'Ag-Sn belt'; Barquilla (Spain)
3	Vein-type Ag-Pb-Zn(-Cu)	Ore veins hosted by sedimentary and magmatic rocks	Heterogeneous group of vein deposits found in different tectonic settings	Freiberg (Germany); Noailha Saint Salvy (France); Kirki (Greece)
4	Sediment-hosted massive sulfides Zn-Pb-Cu(-Ba) (SMS)	Concordant lenses of stratiform massive to semi-massive sulfides and sulfates (baryte), often with footwall stringer zones and stockworks	Hosted by clastic marine sediments, including black shales, along continental margins or in intracratonic rift settings	Red Dog (Alaska, U.S.A.); Jinding/ Lanping (China)
5	Carbonate-hosted base metal deposits	Semi-massive to disseminated sulfide ores (Pb-Zn(-Cu)) in carbonate rocks	Stable carbonate platforms; low-temperature (commonly <300 °C)	Worldwide from the early Proterozoic to Cenozoic
5a	Mississippi Valley-type (MVT) Zn-Pb-Fe(-Cu)(-Ba)(-F)	Hosted in carbonate successions since the Palaeoproterozoic; very common type	Signifcant age difference between host rock and mineralisation; sulfur derived from thermal sulfide reduction	Elmwood-Gordonsville distric (Tennessee, U.S.A.); Pend Oreille (Washington, U.S.A.); Tres Marias (Mexico); Fankou, Huize (China)
5b	Irish-type (IRT)Zn-Pb(-Ag)(-Ba)	Hosted in Lower Carboniferous carbonate rocks	Bacteriogenic sulfur source	Navan, Tynagh, Lisheen (all Ireland)
5c	Alpine-type (APT) Zn-Pb	Hosted in Triassic limestones	Bacteriogenic and non-bacteriogenic sulfur sources	Bleiberg (Austria); Mežica (Slovenia); Cave de Predil (Italy)
5d	Kipushi-type (KPT) polymetallic Cu-Zn-Pb-Ag-As	Hosted in Neoproterozoic limestones (central and SW Africa)	High-temperature fluids (250-450 °C); sulfur derived from thermal sulfate reduction. Highest Ge grades known	Tsumeb (Namibia); Kipushi (DR Congo); Kabwe (Zambia); Ruby Creek (Alaska, U.S.A.)

(Continued

Основные показатели главных классов Ge-содержащих месторождений (продолжение)

Table 8.4 Continued

Class	Deposit type	Brief description	Features	Examples
5e	Oxidation zones of KPT deposits	Extensive oxidation of primary sulfide ores	Ge in Fe-hydroxides, and forming secondary Ge minerals	Tsumeb (Namibia); Apex (Utah, U.S.A.)
6	Sediment-hosted stratiform Cu deposits	Stratiform disseminated sulfide mineralisation associated with carbonaceous sediments	Low-temperature diagenetic to epigenetic deposits formed from oxidized fluids of low salinity	Kupferschiefer (Poland, Germany); Central African Copperbelt (DRC, Zambia)
7	Iron oxide ores	Precambrian banded iron formations; Phanerozoic volcanogenic-sedimentary deposits	Ge in iron oxides from sedimentary deposits; low Ge in Fe skarn deposits	Hamersley Range (Australia), Krivoi Rog (Ukraine), Atasu type (Kazakhstan)
8	Coal and lignite	Extensive beds of coal and lignite close to bedrock contacts	Up to 3000 ppm Ge in fly ash from coal combustion	Lincang, Wulantuga (China); Tarbagataisk, Shotovsk (Russia); Lugansk (Ukraine); Angrensk (Uzbekistan)

Ag, silver; As, arsenic; Au, gold; Ba, barium; Cu, copper; F, fluorine; Fe, iron; In, indium; Mo, molybdenum; Pb, lead; Se, selenium; Sn, tin; Zn, zinc.

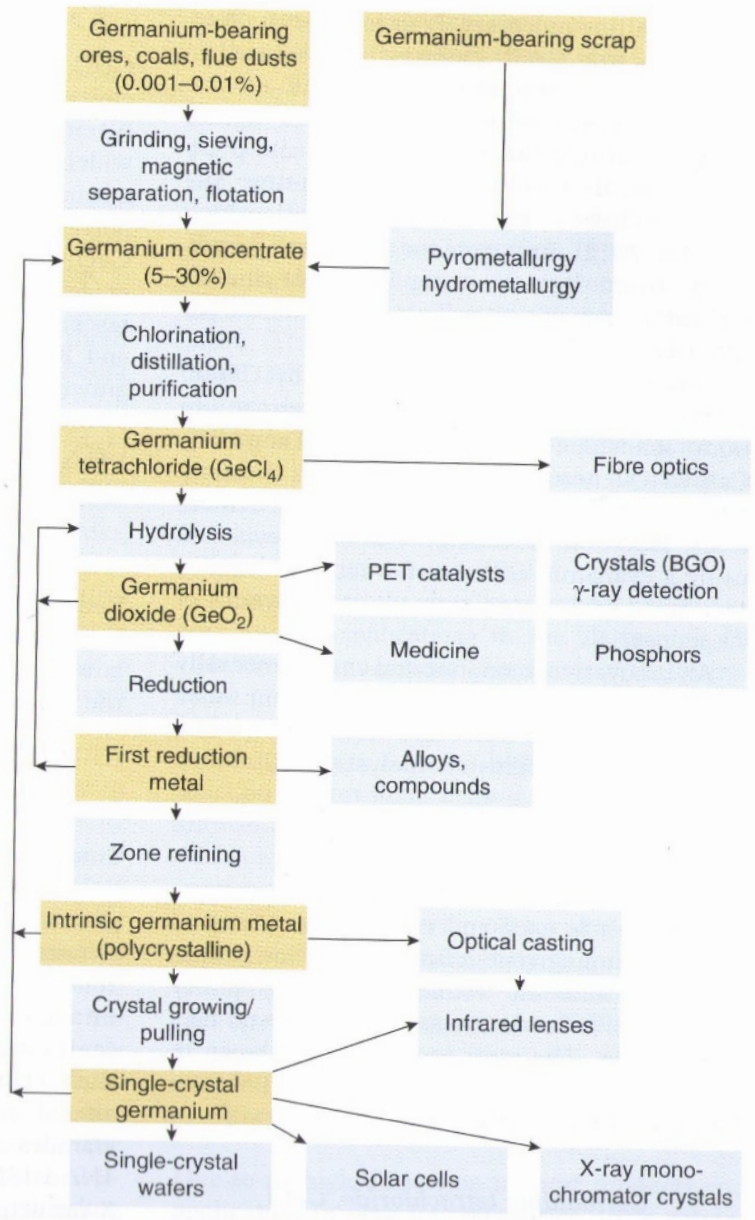


Figure 8.3 Simplified germanium processing flow diagram. (BGO, bismuth germanium oxides ($Bi_4Ge_3O_{12}$); PET, polyethylene teraphthalate.) (Based on Butterman and Jorgenson, 2005 and Naumov, 2007.)

Упрощенная диаграмма производства германия

Обобщенные рынки крупных конечных потребителей германия

Table 8.5 Summary of the major end-use markets of germanium. (Data from Guberman, 2011.)

Market sector	End use (2010)*	Usage	Germanium product
Fibre optics	30%	Communication networks	GeO_2 dopant within the cores of optical glass fibres; Ge is deposited with silica on the inside of a pure quartz tube that is drawn into fine fibres
Infra-red optics	25%	Night vision systems; optical instruments such as camera lenses, IR spectroscopy; military, active car safety systems, satellite systems, fire alarms	Polycrystalline and single crystals; n-type Ge doped with P or Sb; Ge lenses and windows; GeO_2 is used as a component of glasses in wide-angle camera lenses and microscope objectives
Polymerisation catalysts	25%	Plastics (polyethylene terepthalate, PET) for water bottles	GeO_2 is used to make PET heat resistant (Asia)
Electronics and solar electrical applications	15%	Wireless devices, optical communication systems, hard disk drives, GPS	SiGe-based chips compete with GaAs and Si chips (since 1997)
Semiconductors		Transistors, rectifiers, lasers	Germanium doped with Sb, As, P (n-type semiconductor), Ge doped with Al, B, Ga, In (p-type semiconductor); amorphous semiconductors
Diodes		Light-emitting diodes (LEDs)	Ge substrate for high brightness LEDs
Transistors		Supercomputer	Si-Ge heterojunction bipolar transistors; silicon-on-insulator technology
Solar cells		Space-based photovoltaic solar cells	Polished Ge wafers for multilayer solar cells (improved efficiency compared to silicon)
Radiation detectors	5%	Detection of gamma radiation, e.g. air traffic control	Single crystals of ultra-pure Ge
Superconductors			Melting Ge and other metals to produce superconducting alloys, e.g. Nb_3Ge; vacuum sintering and annealing; thermal dissociation; electrolysis; chemical vapour deposition methods
Medicine		Chemotherapy, dietary supplement, antioxidant, super nutrient, diagnosis of diseases	Ge-organic compounds (Ge-132) found in medicinal plants; Bis-beta carboxyethyl Ge sesquioxide (Ge-Oxy 132); colloidal Ge

*estimated share of global annual sales volumes of germanium.

Al, aluminium; As, arsenic; B, boron; Ga, gallium; GeO_2, germanium dioxide; In, indium; Nb, niobium; P, phosphorus; Sb, antimony; Si, silicon.

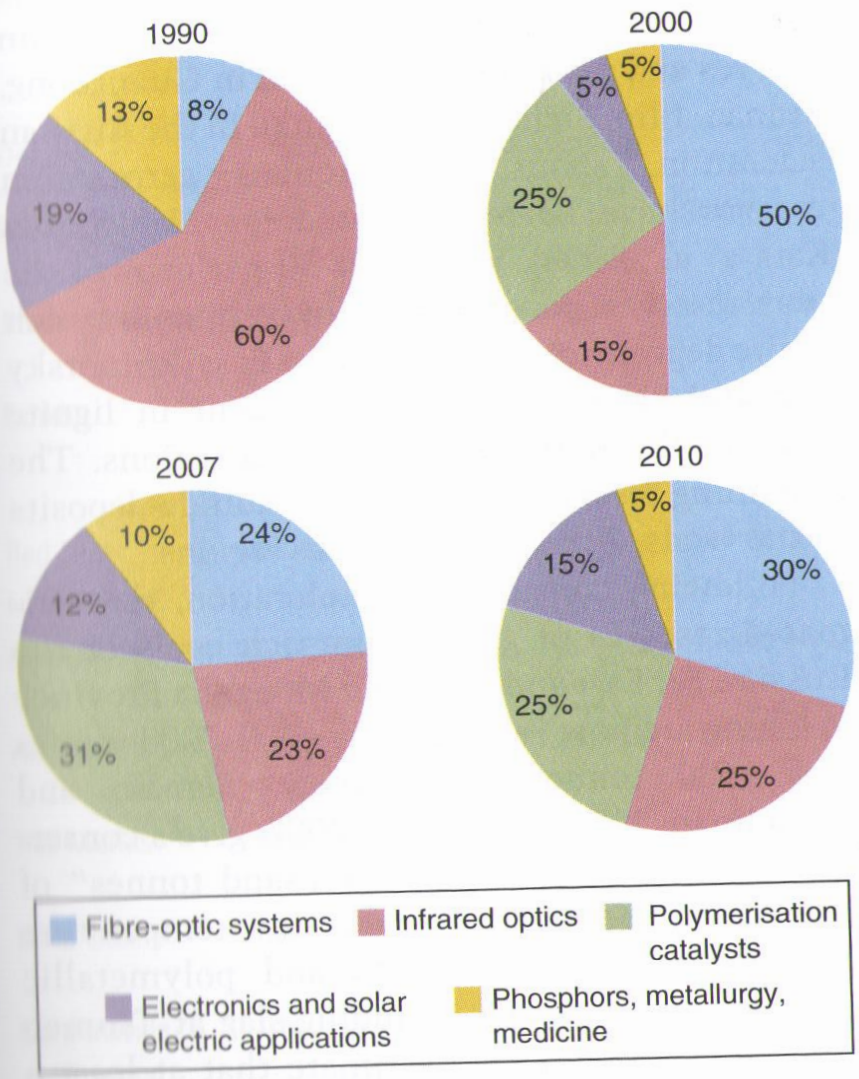


Figure 8.4 Comparison of global end-uses of germanium in 1990, 2000, 2007 and 2010. (Data from Guberman, 2011.)

Сравнение долей глобальных конечных потребителей германия в 1990, 2000, 2007 и 2010 гг.

Действующие и потенциальные производители попутного германия из сульфидных руд и отдельные реализуемые проекты

Table 8.6 Active and potential producers of by-product germanium from sulfide ores and selected projects under development. Annual germanium production capacity is the installed capacity, except where the value is in parentheses when it is potential capacity.

Deposit	Country	Mining Company[1]	Type	Ge resources (tonnes)	Ge grade (ppm)	Annual Ge production (maximum capacity) in tonnes per year	Status of operation
Huize	China	Yunnan Huize Lead and Zinc Mine[2]	Sulfide ore	500-600	40	10 (30)	production
Jinding (Lanping)	China	Sichuan Hongda Co., state[3]	Sulfide ore	3000	10-100	10	production
Fankou	China	Zhongjin Lingnan Nonfemet, Guangdong state[4]	Sulfide ore	600	100	15	production
Red Dog	AK, USA	Teck Resources[5]	Sulfide ore (SMS)	1200	15	40 (200)	production
Lubumbashi	DR Congo	GTL[6]	Slag	2250	100-250	2 (20)	production
Kipushi	DR Congo	Unclear[7]	Sulfide ore (KPT)	1500	68		care and maint. (1993)
Andrew and Darcy Zn deposits	Yukon, Canada	Overland Resources Ltd.[8]	Sulfide ore (SMS)	88	18		exploration
Tres Marias	Mexico	War Eagle Mining Company[9]	Sulfide and oxide ore (MVT)	150	150	(10)	exploration
Pend Oreille	WA, USA	Teck Resources[10]	Sulfide ore (MVT)	300	10-100	(50)	care and maint. (2009)
Gordonsville/ Elmwood	TN, USA	Nyrstar, Tennessee Valley Resources[11]	Sulfide ore (MVT)	800	20	(35)	care and maint.
Kolwezi	DR Congo	ENRC[12]	Slag		500 ?		development, suspended 09/2009
Tsumeb	Namibia	Emerging Metals Ltd.[13]	Slag	530	260	(10)	exploration
Current production						ca. 80	
Potential future production						ca. 380	

[1]Refineries and smelters not included

[2]Ge resource from Zhang (2003); Ge grade is taken as an average of seven analyses published by Han et al. (2007)

[3]Ore reserves + resources of 163.2 Mt grading 6.9% Zn (Metals Economics Group, 2011); Ge reserve calculated for a (conservative) estimate of 30 ppm in Zn ore concentrate

[4]Probably a major Ge source; sphalerite contains 30-170 ppm Ge (Höll et al., 2007). Ore reserves are 42 Mt at 9.97% Zn, production in 2008 was 117,200 tonnes Zn in concentrate (Metals Economics Group, 2011)

[5]Based on proven and probable reserves of 85 Mt grading 18.2% Zn and 4.6% Pb, and an estimated Ge content of 15 ppm.

[6]Groupement de Terril de Lubumbashi; 2009 production was 4590 tonnes Co, 3000 tonnes Cu, 20,000 tonnes Zn oxide

[7]Ge reserves calculated from 23.4 Mt remaining ore resources down to 1500 m level (Kampunzu et al., 2009).

[8]Mineral resource (May 2009) 8.95 Mt at 7.5% Zn equivalent; 132 ppm Ge in Zn concentrate (58% Zn). Indicated resources 4.1 Mt at 18.5 g/t Ge at 3% Zn cut-off (April 2008). http://www.overlandresources.com/pdfs/InvestorPresentationRoundUp2011Vancouver-28Jan11.pdf

[9]Ge reserve estimated for 1 Mt ore grading 150 ppm Ge in the Tres Marias mine; total reserves on the property may be significantly bigger. Previous production (1949-1992) was 62 tonnes Ge (Saini-Eidukat et al., 2009).

[10]Reserve estimate based on proven and probable reserves of 4.7 Mt grading 7% Zn and 1.2% Pb, and 100 ppm Ge in the Zn concentrate

[11]Reserve estimates for the mines are given as 39 Mt at 3.4% Zn and 20 ppm Ge. Returned residues from Zn production at the Clarksville, Tennessee, smelter were expected to contain up to 45 tonnes per year Ga and 35 tonnes per year Ge (Guberman, 2008).

[12]Eurasian Natural Resources Corporation (ENRC) purchased this deposit from First Quantum in 2012

[13]Purchased from Ongopolo in 2008

Действующие и потенциальные производители попутного германия из обогащенных металлом лигнитов и углей; некоторые реализуемые проекты

Table 8.7 Active and potential producers of by-product germanium from germanium-rich lignite and coal, and selected projects under development.

Deposit	Country	Company	Type	Ge resources (tonnes)	Ge grade in coal (ppm)	Ash content %	Status of operation
Lincang	China		Lignite	1060	850	5–20	production [1]
Wulantuga	China	Tongli Ge Refine Co., Ltd.	Lignite	1700 [2]	240 [2]	21	production [1]
Wumuchang	China		Lignite	4000 (?)	30–50		exploration
Novikovsk (Central and Southern)	Russia	SUEK [3]	Lignite	1665	700		closed; produced 850 tonnes Ge from 1960 to 1980s
Luchgorsky/Bikinsk	Russia	CJSC [4]	Lignite	2600	300	42	exploration
Tigninskiy/ Tarbagataisk	Russia	SUEK [3]	Lignite	340	53		closed
Pavlovsk (Spetzugli + Luzanovsk)	Russia	SUEK [3]	Lignite	1015	450	18–27	production
Smolianinovsky/ Shkotovsk	Russia	SUEK [3]	Lignite	880	1043	21	exploration
Rakovsk	Russia		Lignite	380	230		
Kas-Symskaya	Russia	Krasnoyarskaya mining co.	Lignite	11,000 [5]	205 [5]	17	exploration
Angren	Uzbekistan	JSC Uzbekugol	Hard coal	180	30	2–6	currently no Ge extraction
Church deposit, Sentinel project	ND, USA	Entrée Gold [6]	Lignite	165	40–70		exploration

[1]Resources and average Ge contents from Seredin & Finkelman (2008), unless otherwise stated

[2]Ge production from coal in China is about 30 tonnes per year, with 16 to 25 tonnes from the Lincang deposit (Mikolajzak, 2011) Seredin et al. (2013)

[3]SUEK, Siberian Coal and Energy Company

[4]CJSC, Luchegorsky Fuel Energy Company

[5]Evdokimov et al. (2004)

[6]Exploration project for uranium-molybdenum in lignite-bearing sedimentary strata

Действующие и потенциальные производители попутного германия из обогащенных металлом лигнитов и углей; некоторые реализуемые проекты

Table 8.7 Active and potential producers of by-product germanium from germanium-rich lignite and coal, and selected projects under development.

Deposit	Country	Company	Type	Ge resources (tonnes)	Ge grade in coal (ppm)	Ash content %	Status of operation
Lincang	China		Lignite	1060	850	5-20	production [1]
Wulantuga	China	Tongli Ge Refine Co., Ltd.	Lignite	1700 [2]	240 [2]	21	production [1]
Wumuchang	China		Lignite	4000 (?)	30-50		exploration
Novikovsk (Central and Southern)	Russia	SUEK [3]	Lignite	1665	700		closed; produced 850 tonnes Ge from 1960 to 1980s
Luchgorsky/Bikinsk	Russia	CJSC [4]	Lignite	2600	300	42	exploration
Tigninskiy/ Tarbagataisk	Russia	SUEK [3]	Lignite	340	53		closed
Pavlovsk (Spetzugli + Luzanovsk)	Russia	SUEK [3]	Lignite	1015	450	18-27	production
Smolianinovsky/ Shkotovsk	Russia	SUEK [3]	Lignite	880	1043	21	exploration
Rakovsk	Russia		Lignite	380	230		
Kas-Symskaya	Russia	Krasnoyarskaya mining co.	Lignite	11,000 [5]	205 [5]	17	exploration
Angren	Uzbekistan	JSC Uzbekugol	Hard coal	180	30	2-6	currently no Ge extraction
Church deposit, Sentinel project	ND, USA	Entrée Gold [6]	Lignite	165	40-70		exploration

[1]Resources and average Ge contents from Seredin & Finkelman (2008), unless otherwise stated

[2]Ge production from coal in China is about 30 tonnes per year, with 16 to 25 tonnes from the Lincang deposit (Mikolajzak, 2011) Seredin et al. (2013)

[3]SUEK, Siberian Coal and Energy Company

[4]CJSC, Luchegorsky Fuel Energy Company

[5]Evdokimov et al. (2004)

[6]Exploration project for uranium-molybdenum in lignite-bearing sedimentary strata

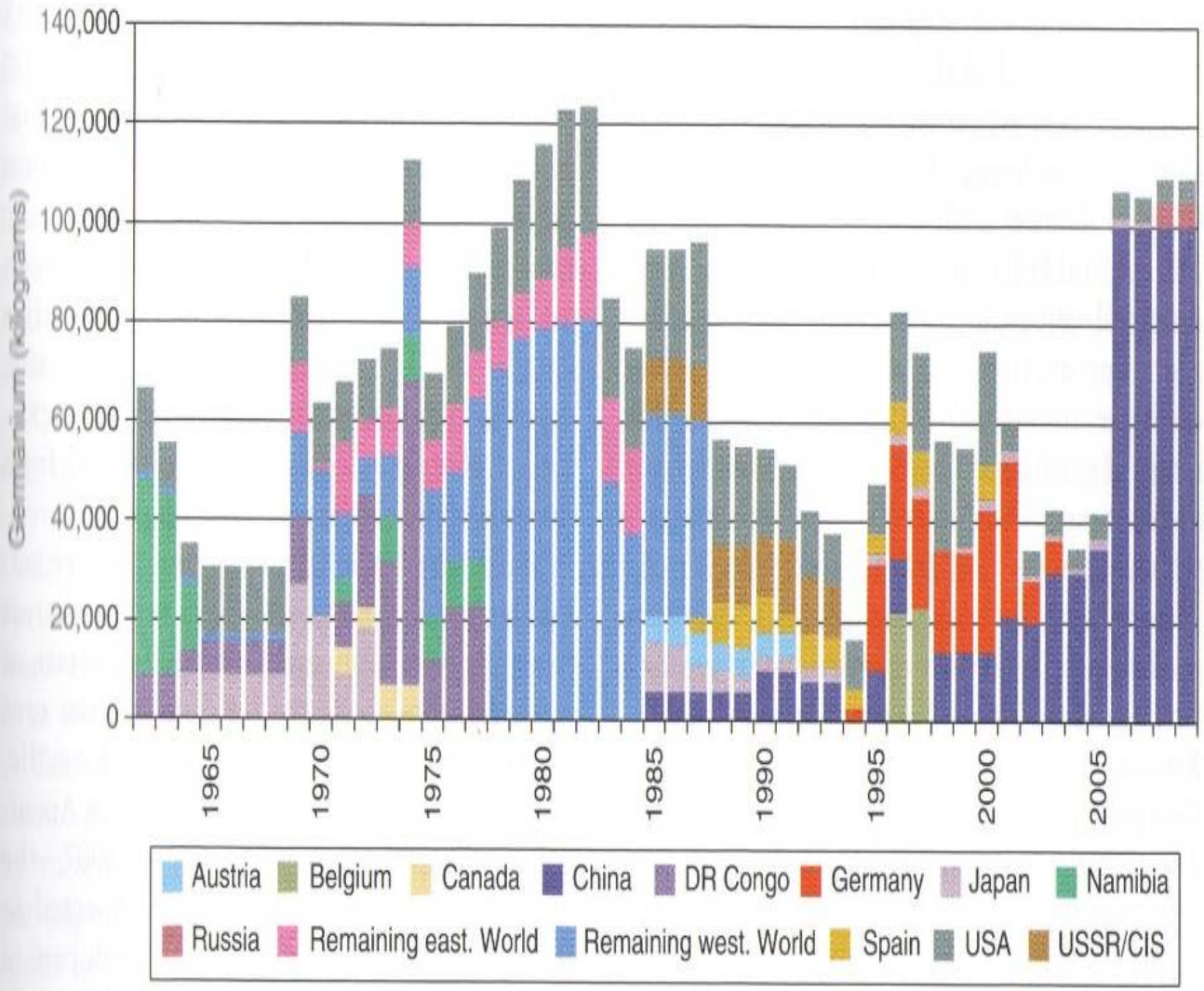


Figure 8.5 World germanium production, by country, 1962–2009. (Data from BGR database.)

Мировое производство германия по странам, 1962 - 2009

Среднемесячные цены на диоксид германия, 1992 - 2011

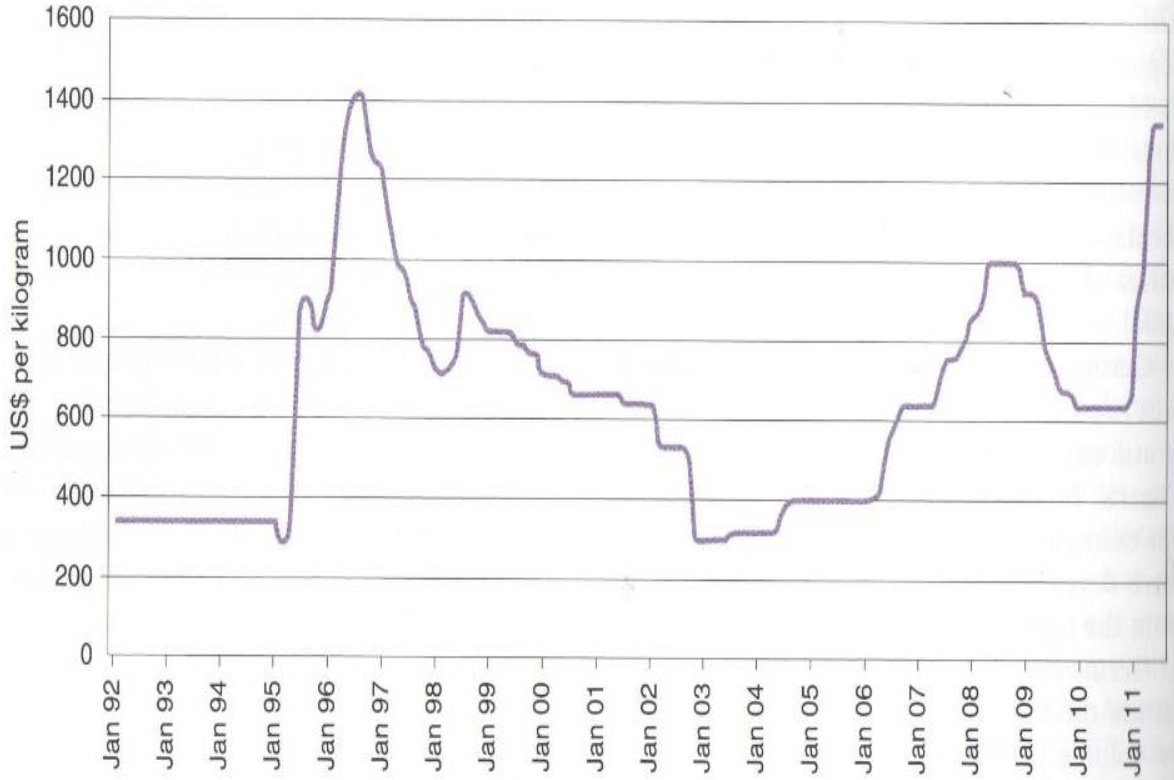


Figure 8.6 Germanium dioxide price (minimum 99.99%, monthly averages), 1992–2011. (Data from BGR database, 2012.)

Critical Metals Handbook

Edited by
Gus Gunn
British Geological Survey
Keyworth
Nottingham
UK

14. Rhenium

Tom A. Millensifer[1], Dave Sinclair[2]
Ian Jonasson[2] and Anthony Lipmann[3]

[1] Executive Vice President and Technical Director of Powmet, Inc. Rockford, Illinois, USA

[2] Formerly research scientist at Geological Survey of Canada, Ottawa, Ontario, Canada

[3] Managing Director, Lipmann Walton Co Ltd, Walton on Thames, Surrey, UK

Table 14.1 Selected properties of rhenium. (Modified after Treichel, 2000.)

Property	Value	Units
Symbol	Re	
Atomic number	75	
Atomic weight	186.21	
Density at 25°C	21023	kg/m^3
Melting point	3180	°C
Boiling point	5926	°C
Hardness (Mohs scale)	7.0	
Specific heat capacity at 25°C	0.14	J/(g °C)
Electrical resistivity at 25°C	18.40	nΩ m
Thermal conductivity	48	W/(m °C)
Young's modulus	463	GPa

Некоторые свойства рения

Table 14.2 Rhenium-bearing minerals. Most rhenium is produced from molybdenite.

Name	Formula	Rhenium content
Rheniite	ReS_2	74%
Tarkianite	$(Cu,Fe)(Re,Mo)_4S_8$	49 to 56%
Dzhezkazganite	$ReMoCu_2PbS_6$	22%
Molybdenite	MoS_2	<10 ppm to 11.5%
Castaingite	$CuMo_2S_5$	up to 1%
Uraninite	UO_2	up to 2700 ppm
Gadolinite	$Y_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$	up to 1 ppm

Рениум-содержащие минералы. Подавляющую массу рения получают из молибденита

Кристаллы рениита (ReS_2) размером около 1 мм; из фумаролы вулкана Кудрявый (Курильские о-ва, Зап. Пацифика)

Figure 14.1 Crystals of rheniite, ReS_2, about 1 mm in size, from a fumarole on Kudriavy volcano, Kurile Islands, western Pacific. [Photo courtesy of R. Lavinsky, iRocks.com.]

Содержание рения в молибдените из различных типов месторождений мира

Table 14.3 Rhenium content of molybdenite in various deposit types worldwide.

Country	Deposit	Re (ppm) Average	Re (ppm) Range	References
Porphyry copper deposits				
Canada	Lornex-Valley	330	294-350	Sinclair et al. (in prep.)
Canada	Gibraltar	443	238-750	Sinclair et al. (2009)
Canada	Island Copper	1784	1704-1863	Sinclair et al. (2009)
Chile	Chuquicamata	220	194-250	Giles and Schilling (1972); Mathur et al. (2001)
Chile	Collahuasi	410	368-448	Mathur et al. (2001)
Chile	El Salvador	630		Giles and Schilling (1972)
Chile	El Teniente	390	182-1154	Mathur et al. (2001)
Chile	Escondida	1355		Mathur et al. (2001)
Kazakhstan	Kounrad	664	24-1930	Ivanov et al. (1969)
Mongolia	Erdenet	535		Gerel and Munkhtsengel (2005)
Peru	Cerro Verde	3280	3061-3497	Mathur et al. (2001)
United States	Bagdad	460	330-642	Barra et al. (2003)
Porphyry copper-gold deposits				
Armenia	Kadzharan	340	80-1610	Ivanov et al. (1972)
Armenia	Agarak	820	57-6310	Magakian et al. (1984)
Canada	Snowfield	3579		Pretium (2011)
Iran	Sar Cheshmeh	1000	900-1160	Shariat and Hassani (1998)
Mongolia	Oyu Tolgoi	1500		H. Stein (pers. comm., 2007)
United States	Bingham	360	120-2000	Giles and Schilling (1972)
United States	Pebble	1130	900-2260	Rebagliati et al. (2009)
Uzbekistan	Kal'makyr-Dalnee	1200	150-2100	Ivanov et al. (1969); Golovanov et al. (2005)
Porphyry copper-molybdenum deposits				
Canada	Schaft Creek	590		Bender et al. (2007)
Peru	Toquepala	790	387-1496	Giles and Schilling (1972); Mathur et al. (2001)
United States	Sierrita-Esperanza	600	90-1800	Giles and Schilling (1972)
Porphyry molybdenum deposits				
Canada	Endako	35	15-67	Sinclair et al. (2009)
United States	Climax	35	11-80	Giles and Schilling (1972)
United States	Henderson	14	7-18	Giles and Schilling (1972)
United States	Thompson Creek	120		Sinclair et al. (in prep.)
Porphyry tungsten-molybdenum deposits				
Canada	Northern Dancer (Logtung)	22		Sinclair et al. (2009)
Canada	Sisson	9	6-12	Sinclair et al. (in prep.)
Kazakhstan	Verkhnee Qairaqty	57	47-66	Ivanov et al. (1972)
Vein molybdenum deposits				
Australia	Merlin	1062	300-2098	Horton (2010)
Canada	Playter	402	185-1047	Kilpatrick and Grieco (2010)
Japan	Daito	132	116-188	Ishihara (1988)
Norway	Knaben	14	1-28	Fleischer (1959); Giles and Schilling (1972)

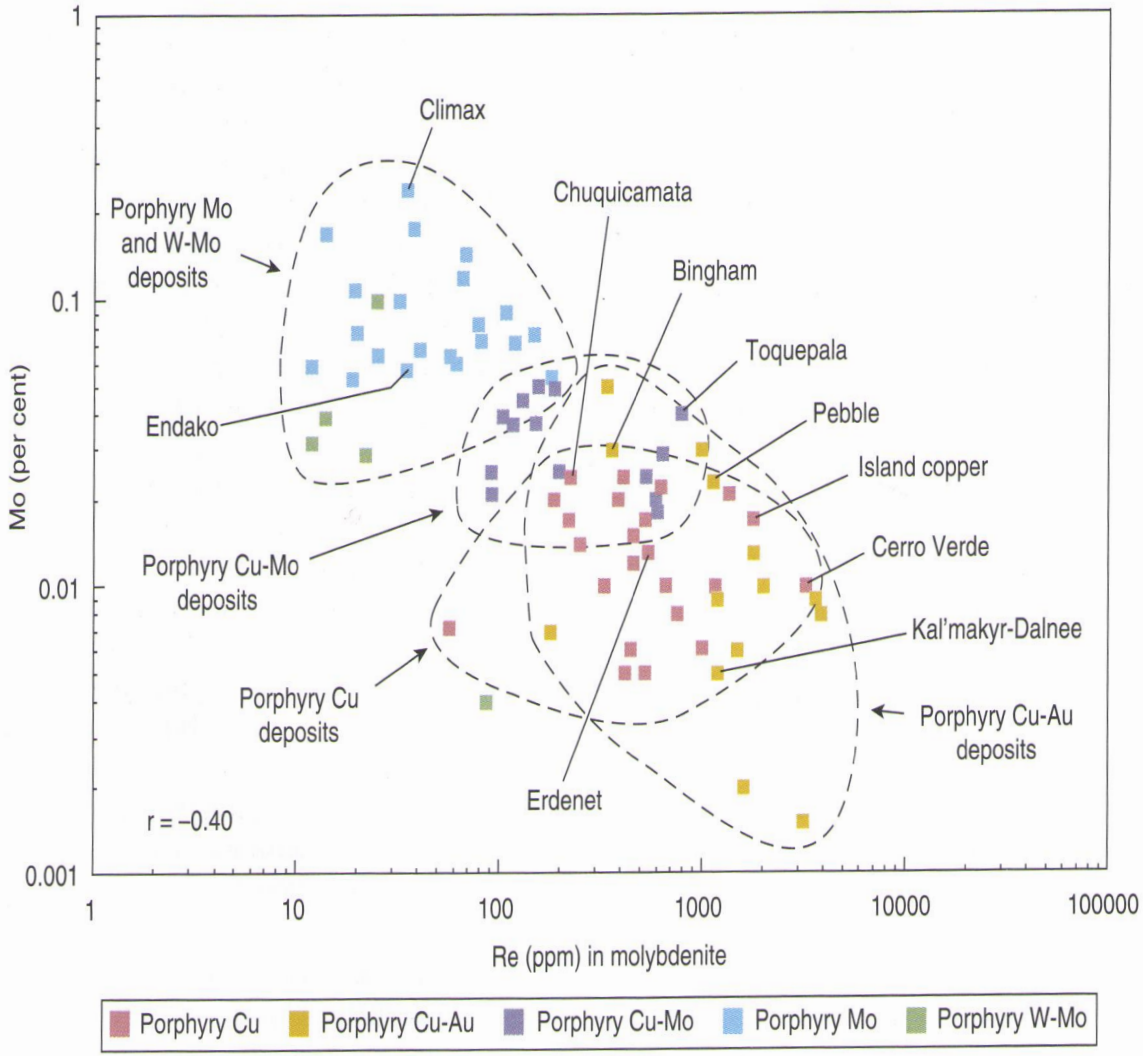


Figure 14.2 Rhenium content of molybdenite versus molybdenum grade in porphyry deposits. (Revised after Sinclair et al., 2009.) (Cu, copper; Mo, molybdenum; Au, gold; W, tungsten)

Содержание рения в молибдените к содержанию молибдена в рудах порфировых месторождений

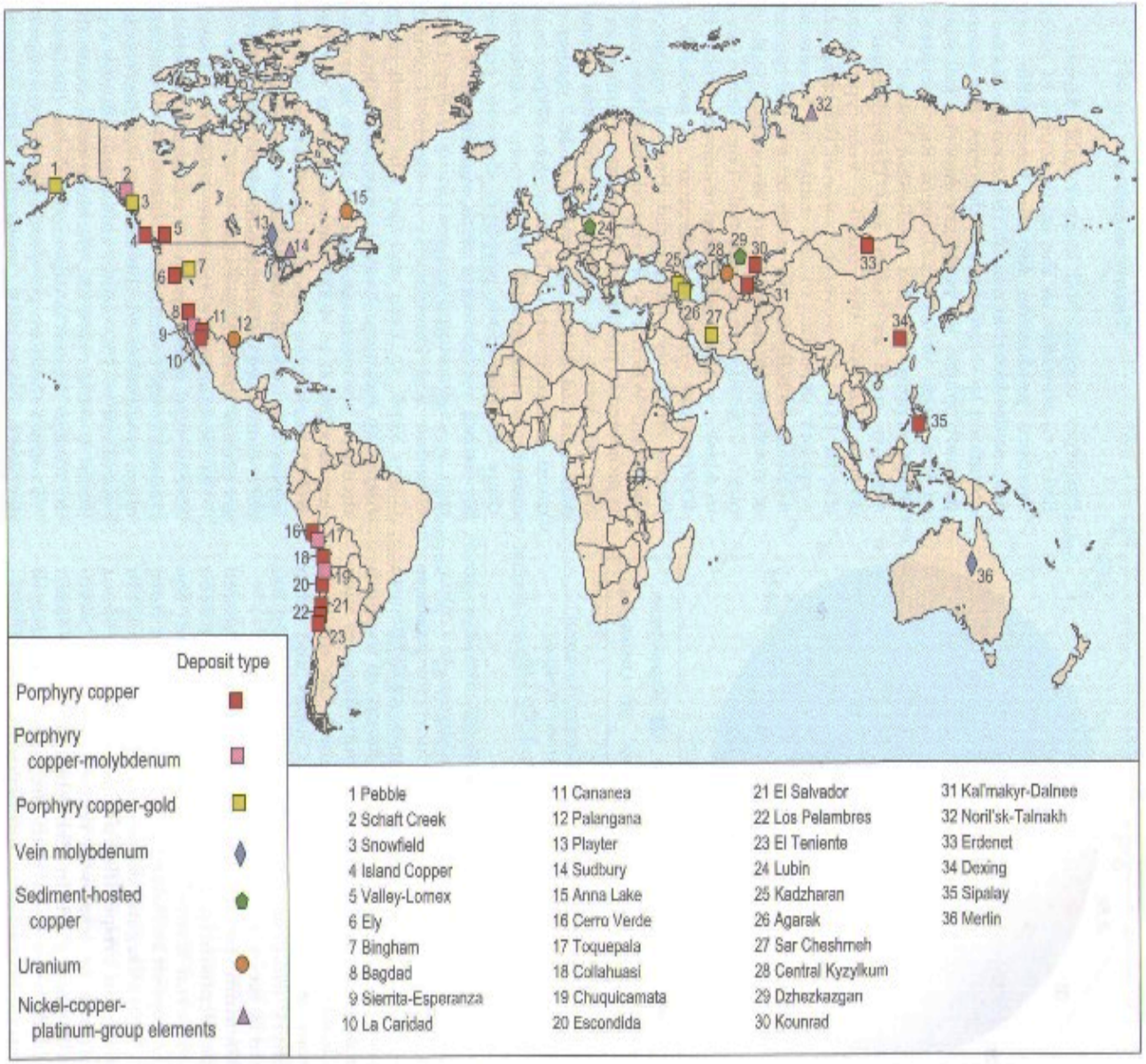


Figure 14.3 The global distribution of significant rhenium-bearing deposits.

Глобальное распределение значительных рений-содержащих месторождений

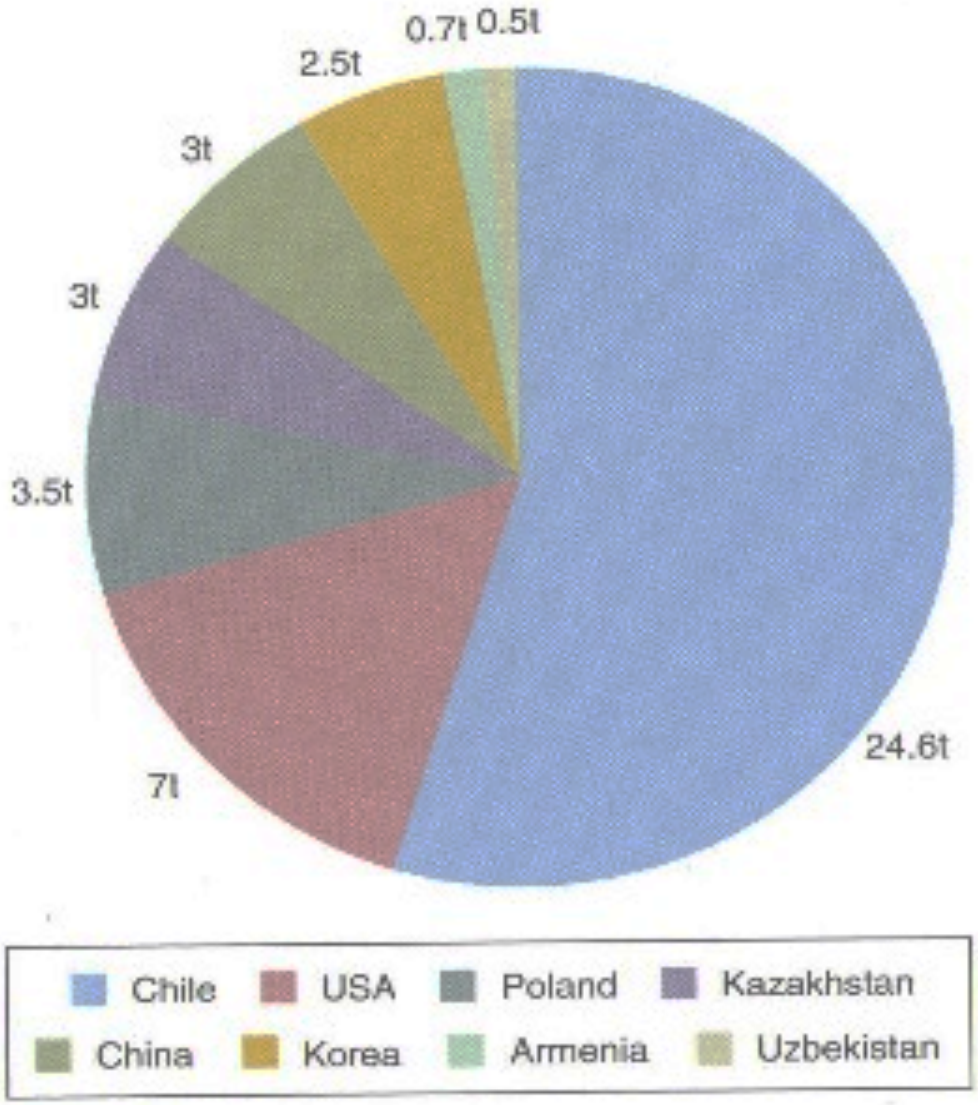


Figure 14.4 The main sources of primary rhenium production in 2012 (tonnes). (Data from MMTA, 2012a, courtesy of Lipmann Walton & Co Ltd.)

Главные источники первичного получения рения в 2012 г (тонны)

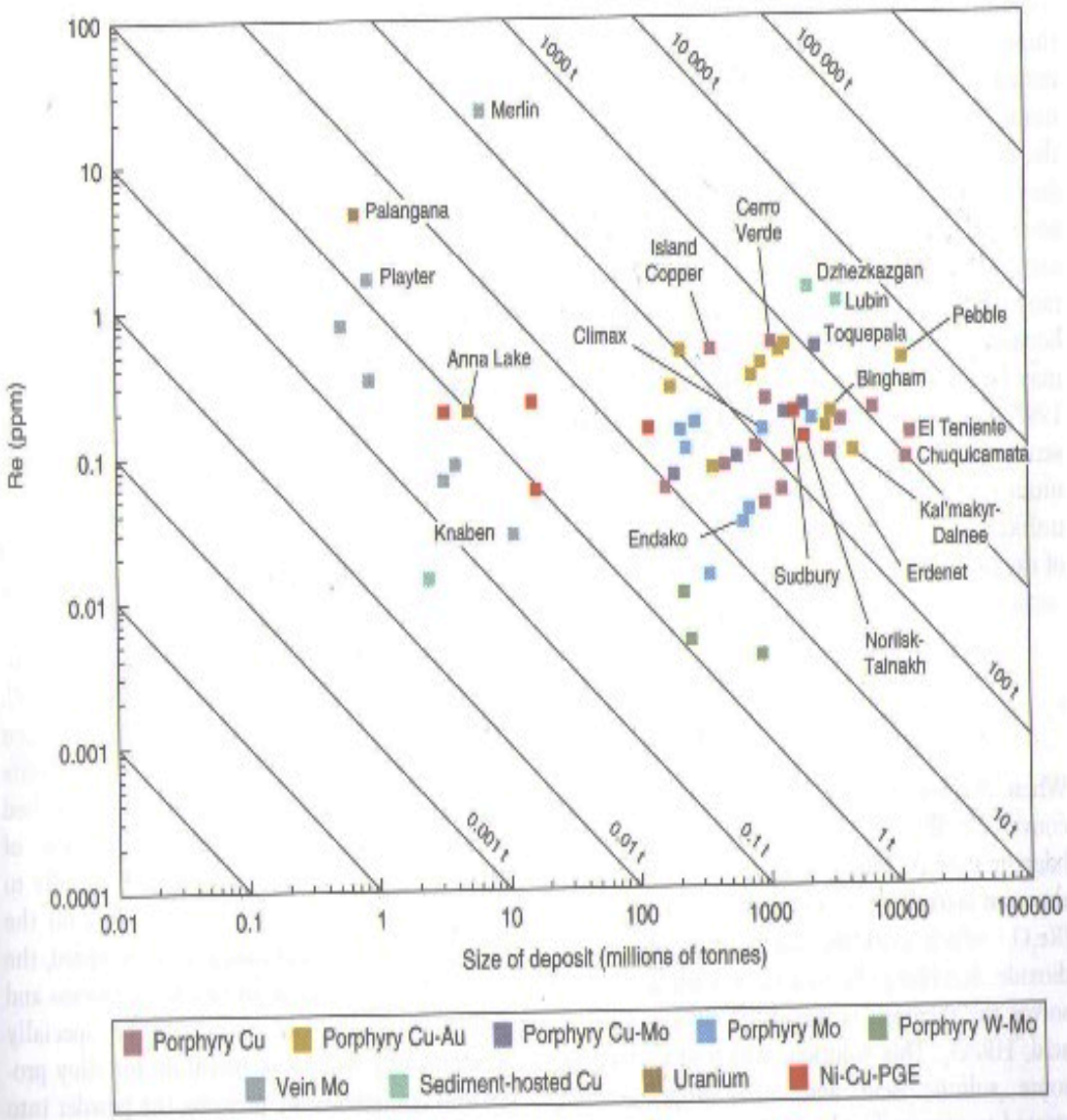


Figure 14.5 Rhenium grade versus tonnage of significant rhenium-bearing deposits; diagonal lines represent tonnes (t) of contained rhenium. [Revised after Sinclair et al., 2009.] [Cu, copper; Mo, molybdenum; Au, gold; W, tungsten; Ni, nickel; PGE, platinum-group elements]

Содержание рения (ppm) к размеру (млн. т) месторождения. Диагональные линии соответствуют количеству (тонны) содержащегося рения

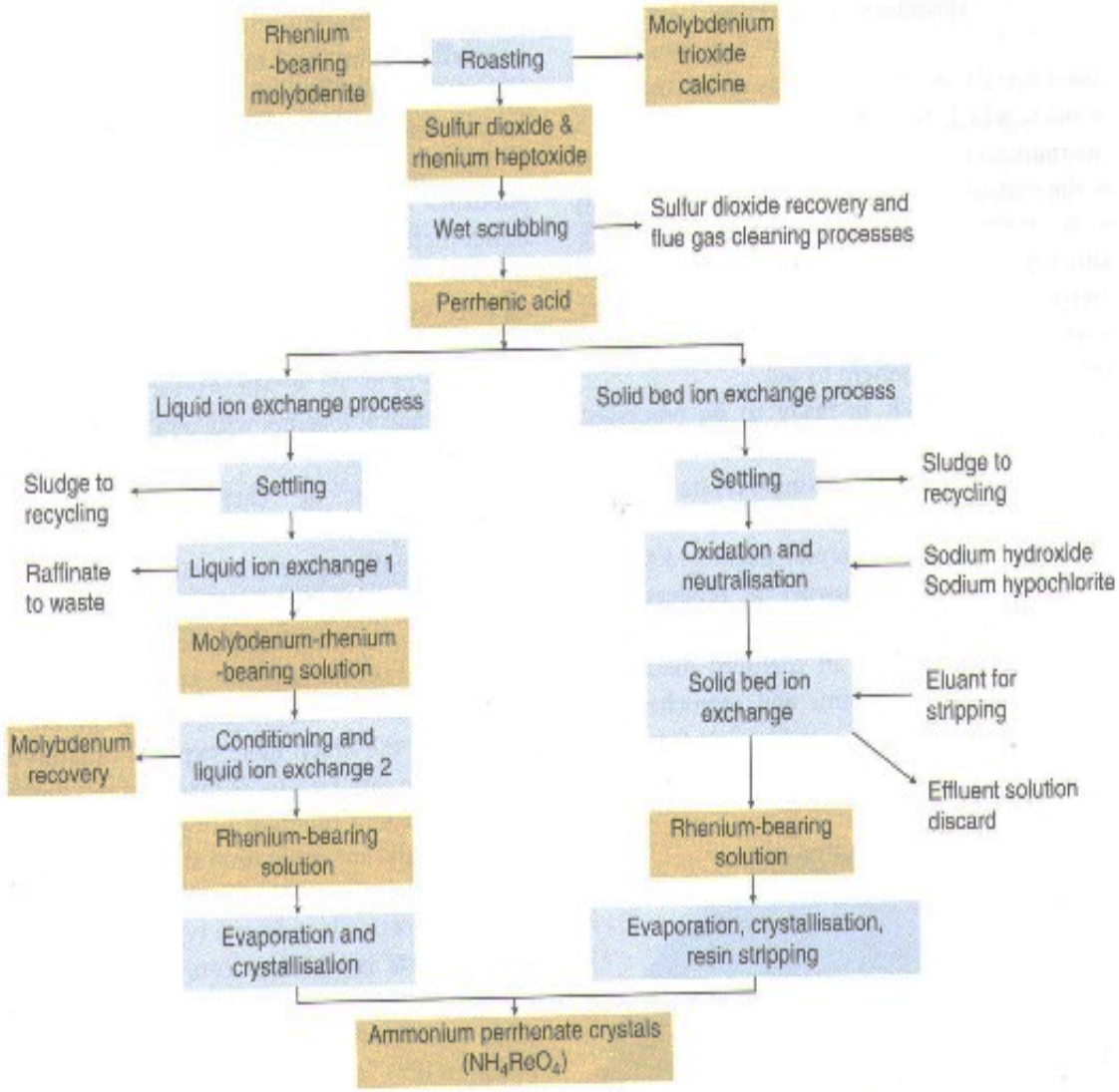


Figure 14.6 Typical rhenium recovery process by liquid ion exchange and solid-bed ion exchange.

Типичная схема процесса извлечения рения

Суммарное производство рения и его продуктов

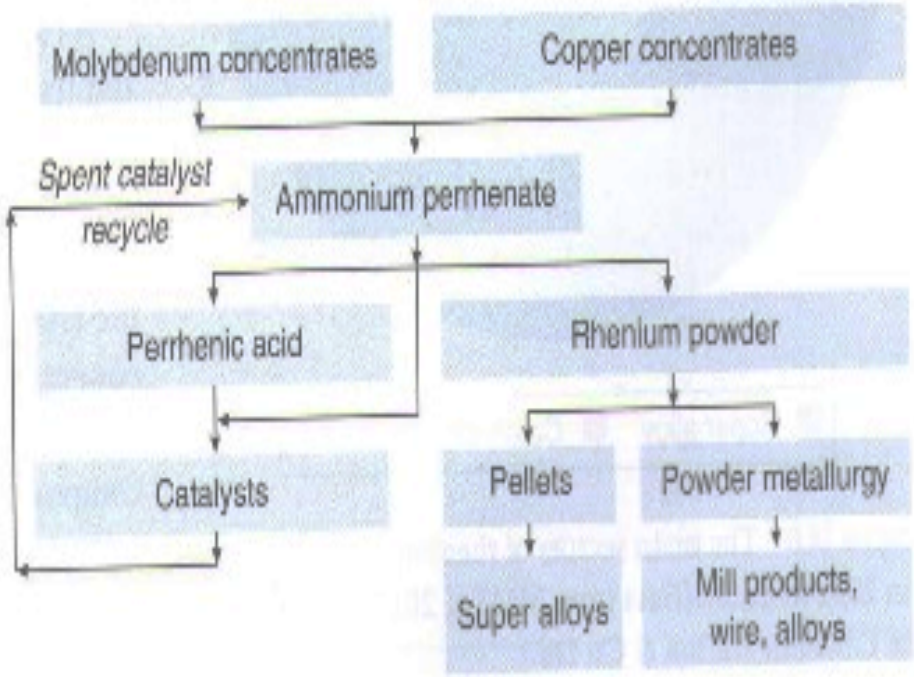


Figure 14.7 Summary of the production of rhenium and products.

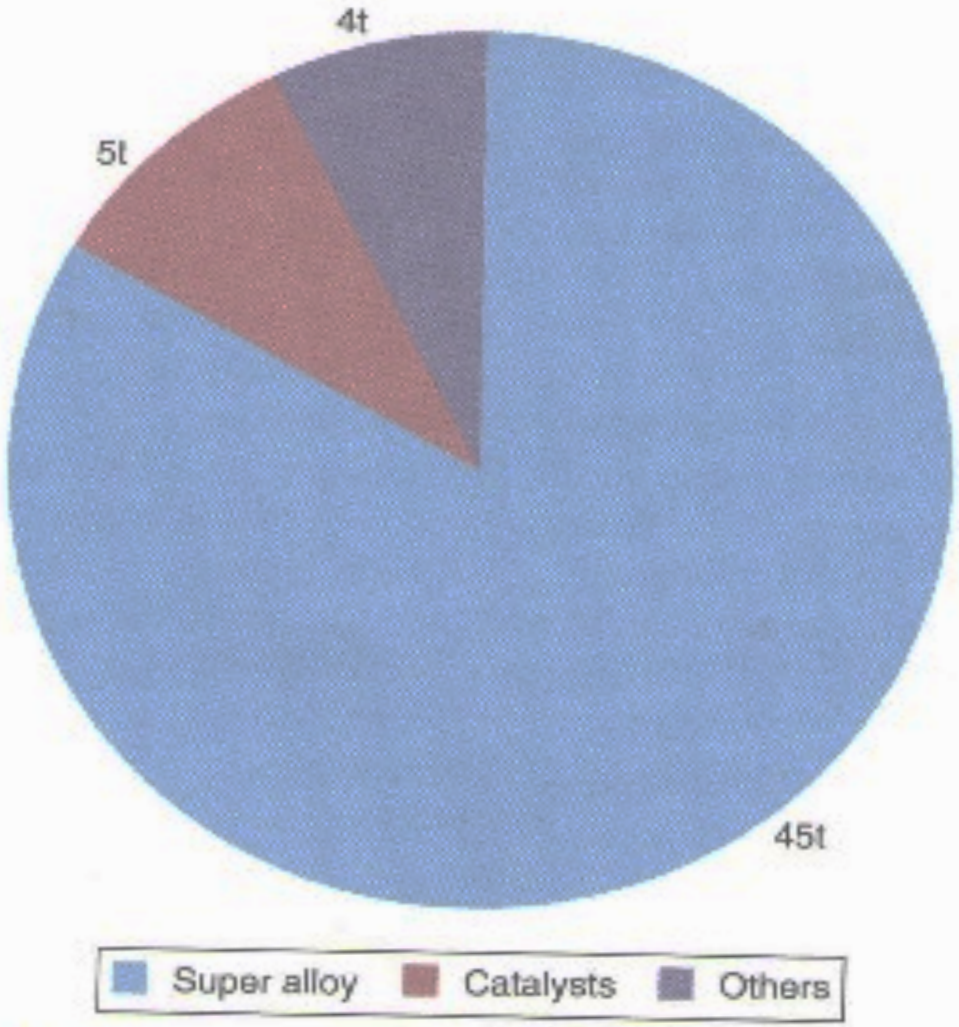


Figure 14.8 The main sectors of rhenium consumption in 2012 (tonnes). (Data from MMTA, 2012a, courtesy of Lipmann Walton & Co Ltd.)

Главные секторы потребления рения в 2012 г.

(a) Спецификация допустимых содержаний элементов (ppm) в перренате аммония.

(b) Спецификация допустимых содержаний элементов (ppm) в пеллетах металлического рения «суперсплавной» градации.

Table 14.4 (a) Specification for catalyst grade ammonium perrhenate. [Data courtesy of MMTA, 2012b.]

Element	Maximum permitted content (ppm, unless otherwise stated)
Re	68.5–69.8% minimum
Sb	30
As	30
Ca	50
Cl_2	100
Cr	50
Co	50
Cu	50
Ir	75
Fe	50
Pb	30
Mg	50
Mn	50
Mo	100
Ni	50
Pd	50
P	200
K	200
Rh	50
Si	50
Ag	50
Na	50
Sn	50
Zn	50
As, Ca, Fe, K, Mg, Na, Pb, Sn	200 total
As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sb, Si, Sn	200 total
H_2O	0.10%

Table 14.4 (b) Specification for rhenium metal pellets, superalloy grade. [Data courtesy of MMTA, 2012b.]

Element	Maximum permitted content (ppm, unless otherwise stated)
Re	99.9% minimum
Se	5
Te	5
Tl	5
H	50
Mg	100
Ca	5
Na	10
Ag	5
As	10
Bi	1
Cd	50
Ga	50
In	50
Pb	5
Sb	50
Th	20
Sn	10
Zn	50
Cl	50
K	10
C	30
Si	20
S	20
O	300
N	50
Fe	100
Mo	500
W	500
Mn	20
P	200
Al	30
B	20
Co	100
Cr	100
Cu	70
Hf	200
Nb	200
Ni	100
Ta	200
Ti	200
V	200
Zr	200

Состав суперсплава MSX-4

Table 14.5 Composition of Cannon Muskegon's CMSX-4 superalloy. (Data from C-M Group, 2012.)

Element	Content (wt per cent)
Cr	6.5
Co	9.0
Mo	0.6
W	6.0
Ta	6.5
Re	3.0
Al	5.6
Ti	1.0
Hf	0.1
Ni	61.7

Содержание рения в суперсплаве и цена последнего

Table 14.6 The influence of the price of rhenium on the cost of superalloys as a percentage of the total cost of input raw materials. (The source of the prices used in these calculations is Metal Prices.com on 28 September 2011. The rhenium contents of the superalloys are from various published sources.)

			Rhenium price (US$/kg)					
			$1215		$2205		$5952	
Alloy	Rhenium content (%)	Alloy cost (US$/kg)	Alloy cost (US$/kg)	% alloy cost due to Re content	Alloy cost (US$/kg)	% alloy cost due to Re content	Alloy cost (US$/kg)	% alloy cost due to Re content
CMSX-3	0	5.15						
CMSX-4	3		66.95	55	95.99	69	208.42	86
CMSX-10	6		103.24	72	162.63	81	387.51	92
Rene N5	3		66.95	54	96.65	68	209.09	85

Ценовой тренд рения, 1971 – 2010 гг.

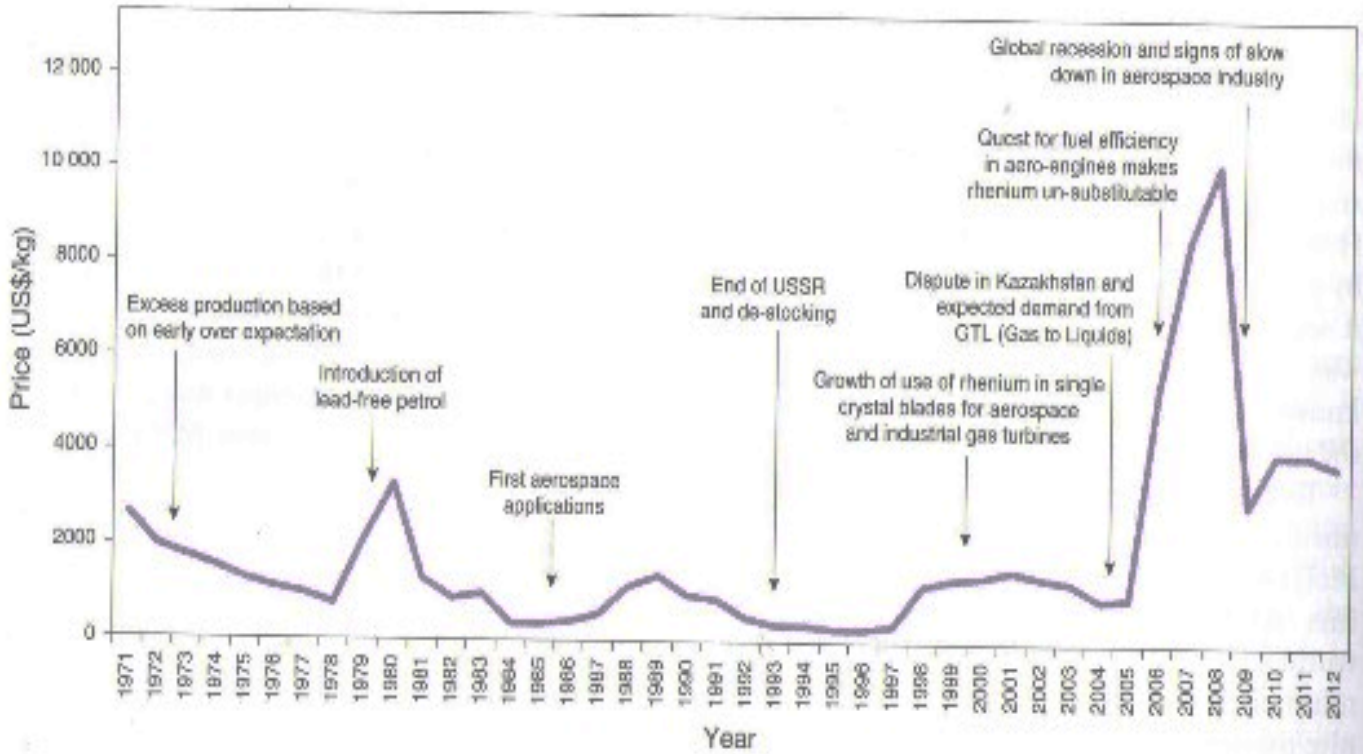


Figure 14.9 Rhenium price trend, 1971–2010. [Data from USGS up to 1993 and from Lipmann Walton & Co Ltd after 1993.]

Спасибо за внимание !