

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

К. А. Савко, И. П. Лебедев

**МЕСТОРОЖДЕНИЯ
РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

Учебное пособие для вузов

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2015

Утверждено научно-методическим советом геологического факультета
19 февраля 2015 г., протокол № 6

Рецензент — доктор г.-м. наук, профессор, заведующий кафедрой гидрогеологии и инженерной геологии В.Л. Бочаров

Учебное пособие подготовлено на кафедре полезных ископаемых и недропользования геологического факультета Воронежского государственного университета.

Рекомендуется студентам старших курсов геологического факультета, магистрам, аспирантам.

Для направления: 05.03.01 — Геология

Содержание

Введение.....	4
1. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛИТОФИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	6
1.1. Литий (Li).....	6
1.2. Рубидий (Rb) и цезий (Cs).....	11
1.3. Бериллий (Be)	12
1.4. Цирконий и гафний (Zr и Hf)	19
1.5. Ниобий и тантал (Nb и Ta)	20
1.6. Редкоземельные элементы (иттрий и лантаноиды Y и TR).....	28
1.7. Рений (Re)	36
2. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	38
2.1. Кадмий (Cd)	38
2.2. Галлий (Ga)	39
2.3. Индий (In)	40
2.4. Таллий (Tl)	41
2.5. Германий (Ge).....	43
2.6. Селен (Se).....	45
2.7. Теллур (Te).....	46
3. МЕСТОРОЖДЕНИЯ СИДЕРОФИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	48
3.1. Скандий (Sc)	48
Литература	53

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие предназначено для студентов геологической специальности, изучающих спецкурс «Месторождения редких и рассеянных металлов». Редкие и рассеянные элементы – это не только мало распространенные в земной коре, но, прежде всего, новые для промышленности металлы, использование которых насчитывает не более полувека. Различие между редкими и рассеянными элементами состоит в том, что *редкие элементы (Li, Be, Y, Zr, Nb, Cs, Ta, Th, U и др.) имеют свои собственные рудные минералы-концентраторы (например, циркон, колумбит, танталит), которые являются предметом добычи. Рассеянные элементы (Sc, Ga, Ge, Se, Rb, Cd, Te, Hf, Re, Tl и др.) не имеют собственных рудных минералов, а обычно входят в кристаллические решетки рудных минералов в виде элементов-примесей.*

По химическим свойствам редкие и рассеянные элементы подразделяются на три группы:

1) литофильные металлы – Li, Rb, Cs, Be, Y, лантаноиды, Zr, Nb, Ta, Hf, Re – эти элементы в природе встречаются в форме солей кислородных кислот и оксидов, эндогенные месторождения этих металлов в основном генетически связаны с кислыми и щелочными породами;

2) халькофильные – Cd, Ga, In, Tl, Ge, Se, Te – для них наиболее характерны соединения с серой и накопление в сульфидных месторождениях;

3) сидерофильные металлы – Sc, V^{}* – тяготеют к железу, в эндогенных месторождениях они большей частью накапливаются в ультрабазитах и базитах.

Необходимость изучения геологии месторождений данного вида минерального сырья объясняется чрезвычайной актуальностью знаний «элементов прогресса», «элементов новой техники», как их часто называют. С каждым годом расширяются области их применения. Вовлечение редких и рассеянных элементов в промышленное производство, особенно использование их в новых быстро развивающихся областях народного хозяйства (топливно-энергетическом комплексе, радиотехнике, электронике, аэрокосмонавтике, ракетостроении, атомной промышленности и др.) вызывает необходимость более полно и вместе с тем кратко дать основные сведения о главных промышленных типах месторождений. Тем более что в последние 10–15 лет появилось много нового материала по геологии редких и рассеянных металлов. Открыто много месторождений и в нашей стране, и за рубежом, в том числе представляющих новые, ранее неизвестные промышленные типы. Более открыто стали публиковаться материалы, относившиеся ранее к разряду секретных.

** В современной систематике ванадий отнесен к группе черных металлов.*

В пособии приводятся сведения об областях применения элементов, их геохимии и минералогии. Основное внимание уделено характеристике промышленных типов месторождений в соответствии с их значимостью, приводятся примеры наиболее типичных представителей важных в промышленном отношении конкретных месторождений.

Все месторождения редких элементов являются комплексными, поскольку в их рудах одновременно содержатся два-три и больше промышленно ценных компонентов. Поэтому во избежание повторов каждый тип месторождений описывается по тому металлу, для которого он является главным. Описаны только освоенные типы или наиболее важные из них. Особое внимание уделяется оценке возможности комплексного извлечения из руд основных и сопутствующих компонентов.

Характеристика промышленных типов месторождений каждого металла проведена по единому плану, в следующей последовательности: общие сведения, свойства металла; области применения, краткие сведения о геохимии и минералогии; промышленные типы месторождений приведены с указанием их положения в генетической классификации полезных ископаемых. В конце характеристики приведены современные сведения о запасах и ресурсах, производстве и ценах на сырье.

В работе использованы материалы отечественных и зарубежных публикаций, учебных пособий В.Е. Бойцова, Г.Н. Пилипенко, Н.А. Солодова «Месторождения благородных, радиоактивных и редких металлов» (1999); В.В. Авдониной, В.Е. Бойцова и др. «Месторождения металлических полезных ископаемых» (2005); И.К. Коваль «Геология радиоактивных и редкометалльных месторождений» (2006). Список использованных источников и рекомендуемая литература приводятся в конце настоящего пособия.

1. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛИТОФИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

1.1. ЛИТИЙ (Li)

Общие сведения, свойства

Литий – элемент первой группы таблицы Д. Менделеева, имеет порядковый номер 3; открыт в 1817 г. шведским химиком А. Арфедсоном в петалите.

Природный литий – смесь двух изотопов Li^6 и Li^7 . Плотность лития – $0,5 \text{ г/см}^3$, температура плавления 180°C , кипения – 1317°C .

Литий обладает пластичностью и вязкостью, твердость 0,6. Он легко сплавляется почти со всеми металлами, образуя твердые растворы или интерметаллические соединения.

Области применения

Традиционными областями использования лития являются военная техника, стекольная и керамическая отрасли промышленности, производство флюсов, припоев, смазок, щелочных аккумуляторов, приборов для кондиционирования воздуха. В последние годы литий нашел применение при получении алюминия, наметились большие перспективы его использования в легких конструкционных материалах. Li^6 – единственный источник получения радиоактивного изотопа водорода-третия – основного «горючего» компонента водородных бомб. Литий – теплоноситель ядерных реакторов благодаря большой разнице между температурой плавления и кипения.

Геохимия и минералогия

Кларк лития 27 г/т. Содержание его в магматических породах возрастает от ультраосновных к кислым породам. Всего установлено 54 минерала лития. Большинство минералов представлено силикатами и фосфатами. В половине всех минералов лития, в том числе в большинстве его силикатов, К и Na, реже Cs и Rb находятся в формульных количествах, могут присутствовать Ca, Ba и Sr; особенно характерен гетеровалентный изоморфизм. В природе наиболее широко проявлено изоморфное замещение литием магния и двухвалентного железа.

Главными промышленными минералами являются: сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (содержание лития 5,8–7,6 %), лепидолит (лития 3,2–4,4 %), петалит $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (лития 3,4–4,1 %), амблигонит-монтебразит LiAlPO_4F (лития 4,6–9,1 %).

В богатых рудах содержание Li_2O 1,3–1,5 %, редко достигает 2 %, в бедных – 0,6–1 %.

Промышленные типы месторождений

Промышленные концентрации лития образуются как в эндогенных, так и экзогенных процессах рудообразования. Ведущими промышленными типами месторождений являются гранитные пегматиты, а также природные высокоминерализованные воды (рапа соляных озер, рассолы, термальные воды). Меньшее значение имеют грейзеновые и гидротермальные месторождения.

ЭНДОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождения гранитных пегматитов

Альбит-сподуменовые пегматиты с колумбитом и бериллом. Наиболее характерные месторождения этого типа находятся в России (Колмозерское, Полмостундровское, Тастыгское), известны в США (Кингз-Маунтин) и Афганистане (Дарае-Пич). Месторождения приурочены к метаморфическим, реже интрузивным породам разного возраста от протерозоя до мезозоя.

Альбит-сподуменовые пегматиты группируются в протяженные зоны. Форма рудных тел – плитообразные жилы с раздувами. Протяженность пегматитовых жил 500–3000 м, мощность 10–40 м. Залегание жил, как правило, согласное с региональным простиранием пегматитового поля.

Главные минералы – кварц, альбит и сподумен, количество микроклина не превышает 15 %; из второстепенных минералов встречаются мусковит, турмалин, апатит, касситерит, гранат. Наряду со сподуменом нередко присутствуют берилл, колумбит и др.

Альбит-сподуменовые пегматиты характеризуются наименее отчетливой зональностью и самой низкой степенью дифференциации. В их внутреннем строении принимают участие всего три зоны: мелкозернистая кварц-альбитовая, кварц-альбит-сподуменовая и блокового микроклина (рис. 1).

Альбит-сподуменовые пегматиты представляют собой крупные месторождения лития (с попутным извлечением Та и Ве). Сподумен образует крупные кристаллы размером до 50 см, редко до 2 м.

Среднее содержание Li_2O – 1–1,5 %. Запасы Li_2O исчисляются сотнями тысяч тонн.

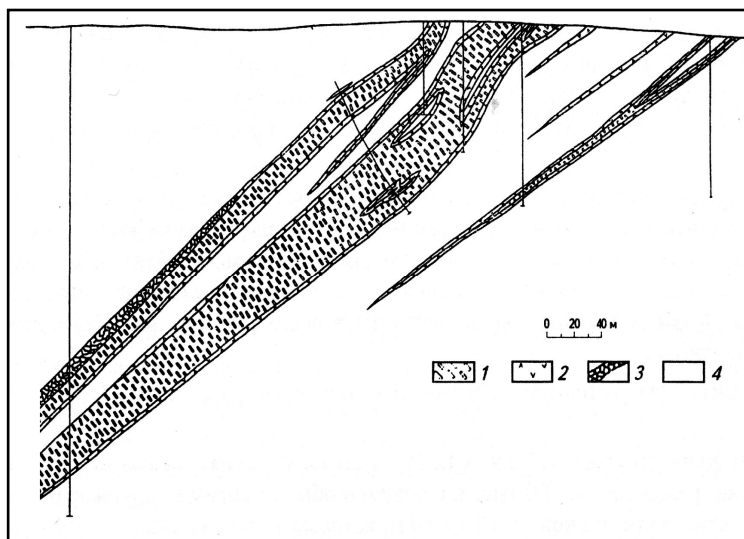


Рис.1. Геологический разрез по жилам альбит-сподуменового пегматита
(Н.А. Солодов, 1957):

1 – кварц-альбит-сподуменовая зона; 2 – среднезернистая кварц-альбитовая зона; 3 – интенсивно выщелоченный кавернозный пегматит; 4 – габбро-анортозит

Сподумен-микроклин-альбитовые пегматиты с лепидолитом, петалитом, поллуцитом, танталатами и бериллом представляют один из наиболее важных типов промышленных редкометальных месторождений. Они известны во многих пегматитовых полях мира от позднеархейской до герцинской эпох. К месторождениям этого типа относятся Бикита (Зимбабве), Карибиб (Намибия), Берник-Лейк (Канада), Васин-Мыльк (Россия) и др. Обычно сподумен-микроклин-альбитовые пегматиты залегают в метаморфических породах и ассоциируют с микроклиновыми, микроклин-альбитовыми и альбитовыми разностями. При этом они более удалены от магматического очага, чем микроклиновые и микроклин-альбитовые пегматиты. Месторождения представлены крупными линзо- и жиллообразными телами. Длина их измеряется многими сотнями метров (в отдельных случаях превышает 1 км), мощность 5–50 м (иногда до 150 м).

Сподумен-микроклин-альбитовые пегматиты отличаются от всех типов пегматитов наибольшей сложностью минерального состава. Наряду с главными минералами – альбитом, микроклином и кварцем – в жилах присутствуют мусковит, апатит, гранат, турмалин. Редкометальные минералы представлены сподуменом, петалитом, лепидолитом, амблигонитом, эвкрипитом, поллуцитом, бериллом, танталитом и др.

Внутреннее строение рассматриваемых пегматитов характеризуется самой высокой степенью дифференциации (рис. 2): в отдельных жилах выделяется 11 зон, в большинстве пегматитов 3–7 зон.

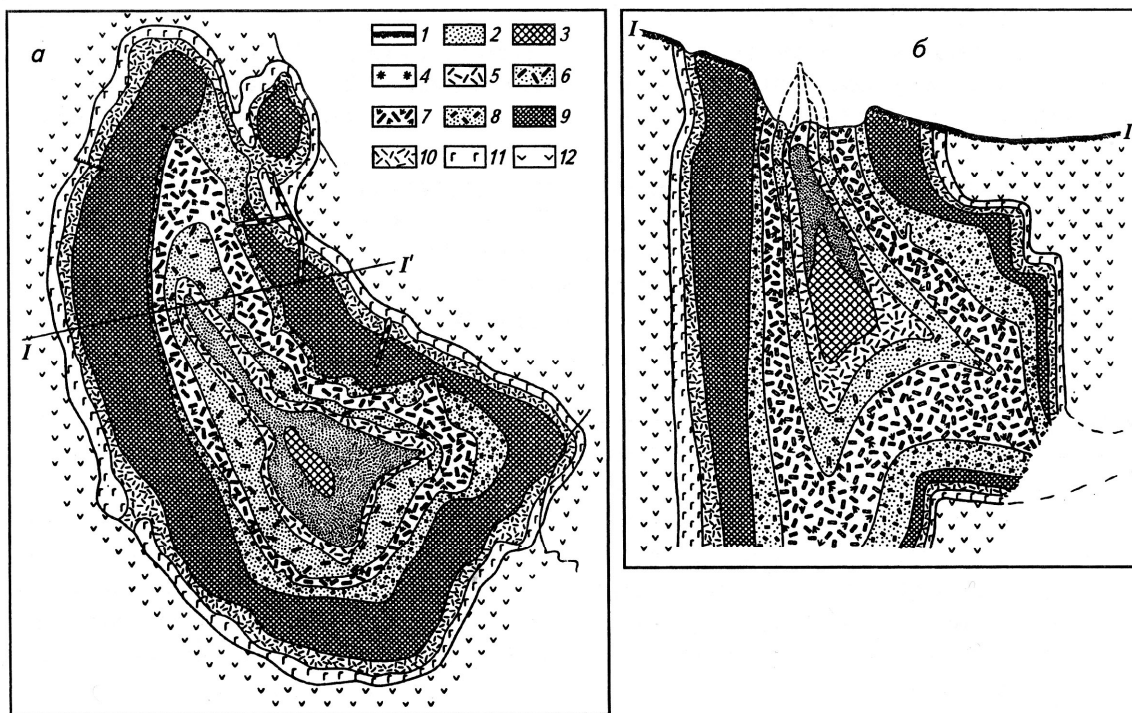


Рис. 2. Геологический план (а) и разрез (б) по жиле сподумен-микроклин-альбитового типа КНР, Коктогай (Н.А. Солодов, 1952):

1 – почвенный слой и наносы; зоны (2–11): 2 – блокового кварца; 3 – блокового микроклина II; 4 – чешуйчатого лепидолита с танталатами; 5 – мелкопластинчатого альбита с танталатами; 6 – кварц-сподуменовая с танталитом; 7 – клевеландит-сподуменовая с танталитом и бериллом; 8 – кварц-мусковитовая с бериллом и танталит-колумбитом, 9 – блокового микроклина I; 10 – мелкозернистого альбита с бериллом, 11 – графическая кварц-микроклиновая; 12 – габбро

Наиболее богатые литием жилы содержат 0,5–0,9 % Li_2O , запасы достигают многих десятков тысяч тонн, редко свыше 100 тыс. т. Сподумен образует крупные кристаллы длиной до 10 м, которые легко извлекаются вручную. В некоторых месторождениях промышленный интерес имеют лепидолит, петалит, эвкрипит и амблигонит-монтебразит. Запасы лепидолита некоторых месторождений Канады, Зимбабве и Намибии исчисляются сотнями тысяч и даже миллионами тонн. Из редких элементов данных пегматитов помимо лития практическое значение имеют Ta, Cs, Rb, Be, Nb, иногда Sn. Цезий имеет промышленное значение только в этом типе пегматитов (Гольцовое месторождение – Восточные Саяны). Его содержание нередко составляет 0,2–0,8 %. Источником промышленного получения цезия служит не только его минерал – поллуцит, но также и лепидолит. Рубидий, подобно цезию, также в данных пегматитах обладает наибольшей концентрацией. Его среднее содержание в жилах достигает 0,5 %. Обычно рубидий рассеивается в микроклине, слюдах, частично в поллуците, иногда образует рубидиевый мусковит, содержащий до 4 % Rb_2O . Содержание BeO обычно 0,04–0,05 %, запасы исчисляются десятками и сотнями тонн.

Природные высокоминерализованные воды

Различают следующие типы вод:

Термальные хлоридные калиево-натриевые воды распространены в районах современной вулканической активности: в Новой Зеландии, Японии, Эквадоре, США (штатах Вайоминг, Невада, Калифорния), Исландии, Италии, в России – на Камчатке и Курильских островах. Воды характеризуются самоизливом из естественных термальных источников, гейзеров, извержений фумарольного типа, либо из скважин. Температура воды или перегретого пара обычно более 100 °С, нередко 180–250 °С, в отдельных случаях достигает 500 °С. Минерализация вод варьирует от 1 до 75 г/л. В водах постоянно присутствуют Li, Rb, Cs, Be, иногда Sr и Re. Запасы геотермальных вод в некоторых месторождениях огромны. При разработке используются методы селективной экстракции из вод редких металлов.

Глубокозалегающие хлоридные, существенно натриевые, кальциевые или магниевые рассолы. В последние десятилетия они хорошо изучены в связи с буровыми работами на нефть и газ. Глубина залегания вод измеряется километрами. В большинстве случаев добыча подземных вод производится принудительным откачиванием. Температура вод изменяется от 20 до

100 °С и более, чаще всего 40–80 °С; pH варьирует от 4,5 до 7,5. Минерализация вод обычно составляет 150–250 г/л. В водах присутствуют Li, Rb, Cs, Sr. Запасы лития в подземных водах нефтеносных районов, прилегающих к Мексиканскому заливу, оцениваются в 11 млн т при концентрации лития до 700 мг/л.

В настоящее время глубокозалегающие пластовые воды практически нигде в мире как сырье на редкие металлы не используются. А между тем, только в США вместе с нефтью и газом ежегодно добывается свыше 1,5 млрд т подземных высокоминерализованных вод, в которых содержится 30 тыс. т лития, кроме того, большие количества Sr, Rb, Cs, отмечается высокое содержание Br, B, солей K, Na, Ca, Mg и др.

Погребенная хлоридная натриевая рапа с литием – месторождение Силвер-Пик (шт. Невада, США). Месторождение расположено в долине, выполненной рыхлыми отложениями мощностью 100–200 м. Рыхлые отложения служат коллектором рапы, представляющей собой уникальное химическое сырье. Минерализация рапы свыше 200 г/л. Рапа содержит Na, K, Ca, Mg, Li, Cl, SO₄. Суммарные запасы солей составляют несколько миллиардов тонн. Запасы Li₂O оцениваются в 7,4 млн т при среднем его содержании более 0,08 %.

Салары представляют собой закрытые депрессионные структуры. Они встречаются в пустынях с аридным климатом. Салары состоят из отложений солей, которые переслаиваются с песками и глинами. Соляные слои пористые, поры заполнены рапой. Месторождения литиеносных саларов известны на западном побережье Южной Америки, где выявлено более 75 объектов, из которых наиболее крупными являются Салар-де-Атакама (Чили), Салар-де-Уюни (Боливия). Общие запасы лития в месторождении Салар-де-Атакама оцениваются в 4,5 млн т, подтвержденные – в 1,67 млн т.

Сухое соленое озеро Серлз (шт. Калифорния, США) расположено в бессточной котловине. Соляная толща имеет площадь 80 км², мощность толщи 30–40 м. Соли характеризуются высокой пористостью. При заполнении рассолом-рапой общая минерализация превышает 450 г/л. В рапе содержатся Br, J, NH₄, F, W, Mo, Ge, Sb, Li. Суммарные запасы оксида лития 400 тыс. т.

Поверхностная хлоридная натриево-магниевая рапа – Мертвое море (Израиль). Месторождение приурочено к грабенообразному опусканию, которое вместе с рифтом Красного моря образует современную рифтовую зону. Минерализация рапы в приповерхностном слое 273 г/л, в нижнем – до 315 г/л. Содержание лития 180 мг/л.

Поверхностная сульфатно-хлоридная магниевая-натриевая рапа – Большое Соленое озеро (шт. Юта, США). Площадь озера около 2,5 тыс. км², глубина до 8–15 м. Общая минерализация 275–370 г/л. Запасы Li₂O в поверхностной рапе 1,3 млн т при содержании лития 42–66 мг/л.

Запасы и ресурсы, производство

Общие запасы Li_2O в 20 странах мира составляют 29,5 млн т, подтвержденные 8,5 млн т, при этом 55 % запасов лития зарубежных стран заключено в рапе соляных озер. Наиболее крупными запасами обладают Боливия (более 40 % общих запасов), Чили, Австралия.

За 2005 год мировое производство лития составило 18 тыс. тонн в год. Главные производители: Чили – 45 %, Австралия – 23,9 %, Аргентина – 10 %, Китай – 9,4 %, США – 6,1 %. Пять стран производят 94,4 % лития в год.

РУБИДИЙ (Rb) И ЦЕЗИЙ (Cs)

Общие сведения, свойства

Рубидий, цезий – металлы главной подгруппы первой группы Периодической системы Д. Менделеева.

Рубидий – серебристо-белый, очень мягкий и легкоплавкий металл, температура плавления 38,9 °С. Характерные свойства – высокая химическая активность и низкая для металла электропроводность. Он более активный, чем натрий и калий, с водой реагирует со взрывом, бурно реагирует с кислородом и большинством кислот, непосредственно соединяется со многими металлами.

Цезий – первый элемент, открытый спектральным анализом в 1860 г. при исследовании солей щелочных металлов, рубидий был открыт в 1861 г. при анализе того же осадка солей из лепидолита. Цезий – металл бледно-золотистого цвета, легкий, мягкий, температура плавления всего 28,5 °С, бурно реагирует с галогенами, серой, фосфором и водой, даже в виде льда, реагирует с углеродом не только в форме графита, но и алмаза.

Геохимия и минералогия

Содержание рубидия в земной коре 150 г/т, он не имеет собственных минералов, входя в минералы калия, цезия и лития. Рубидий – один из немногих химических элементов, ресурсы и возможности добычи которого больше, чем современные потребности. Цезий – редкий элемент в земной коре, его кларк 3,7 г/т, промышленное значение имеет лишь один из минералов цезия – поллуцит $(\text{Cs, Na})[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Подробно геохимия лития, рубидия и цезия в их собственных месторождениях приводится в работе Н.А. Солодова и др. (1980).

Промышленные минералы – лепидолит и поллуцит. Основной объем добычи лепидолита дают Зимбабве и Намибия. Поллуцит извлекается попутно при добыче литиевых, бериллиевых и танталовых минералов в Зимбабве, Намибии, Канаде и Мозамбике.

Области применения

Рубидий применяют только в виде соединений, входит в состав некоторых болеутоляющих и успокаивающих лекарственных средств. Соединения цезия используют широко в оптике, электротехнике, радиолокации, кинотехнике. Способность цезия отдавать электрон даже при незначительных воздействиях извне (например, при действии инфракрасного излучения) сделала цезий незаменимым для изготовления фотоэлементов.

Освоенные и возможные области применения рубидия и цезия: радиотехника и электроника, ракетно-космическая техника, электроэнергетика, атомная и военная техника, стекло и керамика, химическая промышленность.

Промышленные типы месторождений

Две трети эндогенных запасов рубидия связаны с грейзеновыми месторождениями.

Наивысшее накопление в экзогенных месторождениях, в которых сосредоточено свыше половины всех его мировых запасов, наблюдается в хемогенно-осадочных образованиях (карналлиты) и поверхностной рапе.

Запасы и ресурсы, производство, цены на сырье

На долю пегматитовых месторождений приходится 96 % эндогенных запасов цезия. В экзогенном цикле запасы цезия приурочены к природным минерализованным водам, но в отличие от рубидия и лития они сосредоточены в термальных водах вулканических областей.

БЕРИЛЛИЙ (Be)

Общие сведения, свойства

Бериллий был открыт в 1798 г. французским химиком А. Вокеленом. Бериллий – элемент II группы системы Д. Менделеева, его порядковый номер 4. Известен один природный изотоп бериллия, а также четыре радиоактивных изотопа.

Бериллий обладает уникальными физическими и механическими свойствами: малый удельный вес ($1,848 \text{ г/см}^3$), высокая прочность и упругость, способность выдерживать большие температуры, высокая теплопроводность, хорошая коррозионная стойкость и специфические ядерно-физические характеристики – малое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов и большое поперечное сечение их рассеяния, устойчивость в условиях облучения и высоких температур.

Геохимия и минералогия

Кларк бериллия – 1,5 г/т, однако, если учесть, что бериллий имеет небольшую атомную массу, то его распространенность от числа атомов выше, чем у цезия и танталла – 0,0006 % в земной коре. Среднее содержание бе-

риллея закономерно возрастает от ультраосновных пород к кислым. Повышенные содержания бериллия отмечаются также в щелочных породах. Важную роль в геохимическом поведении бериллия играет его амфотерность, вследствие чего он одинаково образует собственные минералы как в кислотной среде, так и в щелочной. В отличие от щелочных редких металлов бериллий не имеет петрогенных элементов-лидеров. Из распространенных элементов по размеру ионного радиуса он наиболее близок к кремнию, но в природных минералах замещение бериллием кремния наблюдается очень редко, так как это энергетически не выгодно, поскольку бериллий проигрывает кремнию в потенциале ионизации и валентности. Большое влияние на поведение бериллия оказывает фтор. Фтор образует с бериллием устойчивые комплексы и является главным переносчиком бериллия в гидротермальных месторождениях. Не случаен постоянный парагенезис в них бериллия с флюоритом.

Всего известно 59 минералов бериллия: преобладают силикаты, в меньшей степени фосфаты. Все минералы – либо оксиды, либо соли кислотных кислот.

Промышленные минералы: берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, фенакит Be_2SiO_4 , хризоберилл Al_2BeO_4 , берtrandит $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$, гельвин-даналит $\text{Mn}_4[\text{BeSiO}_4]\text{S} - \text{Fe}_4[\text{BeSiO}_4]\text{S}$.

Области применения

Бериллий эффективно используется в машино- и приборостроении, атомных реакторах и АЭС, авиаракетной и космической технике, судостроении, военной технике (атомное оружие и др.), электротехнике, радиоэлектронике, металлургии, термоядерных электростанциях. Бериллий и его сплавы отличаются уникальным сочетанием различных свойств. Конструкционные материалы на основе бериллия обладают одновременно и легкостью, и прочностью, и стойкостью к высоким температурам. Будучи в полтора раза легче алюминия, эти сплавы в то же время прочнее многих специальных сталей. Эти качества и сам бериллий не утрачивает при температуре 700–800 °С, поэтому сплавы используются в авиационной и космической технике. Недостатками бериллия являются его хрупкость и токсичность. Все соединения бериллия ядовиты. Бериллий стоек к радиации, выполняет роль отражателя нейтронов.

Обзор ресурсов

Общие запасы BeO в мире превышают 1,4 млн т. Наиболее крупные запасы сосредоточены в Бразилии (25 %), России (>24 %), Индии (11 %), Китае (7 %). Подтвержденные запасы оцениваются в 190 тыс. т. До 50-х годов основным источником бериллия были пегматитовые и в меньшей мере грейзеновые месторождения. В 50-е годы появились первые находки гидро-

термальных месторождений. В последние годы ведущее положение в добыче бериллия заняли США, Китай и Россия (рис.13), эти же страны являются главными производителями бериллия. Крупные месторождения известны в США (Спер-Маунтин), Бразилии (Боа-Виста), Мексике (Агуачилла), Канаде (Силл-Лейк).

Крупными считаются месторождения с запасами BeO 40–100 тыс. т, рядовыми – 10–40 тыс. т. Богатые руды содержат 0,5 % и более BeO, бедные – 0,04–0,1 %.

Типы руд

1. Крупнокристаллический берилл гранитных пегматитов.
2. Мелковкрапленные берилловые, фенакитовые и берtrandитовые руды.

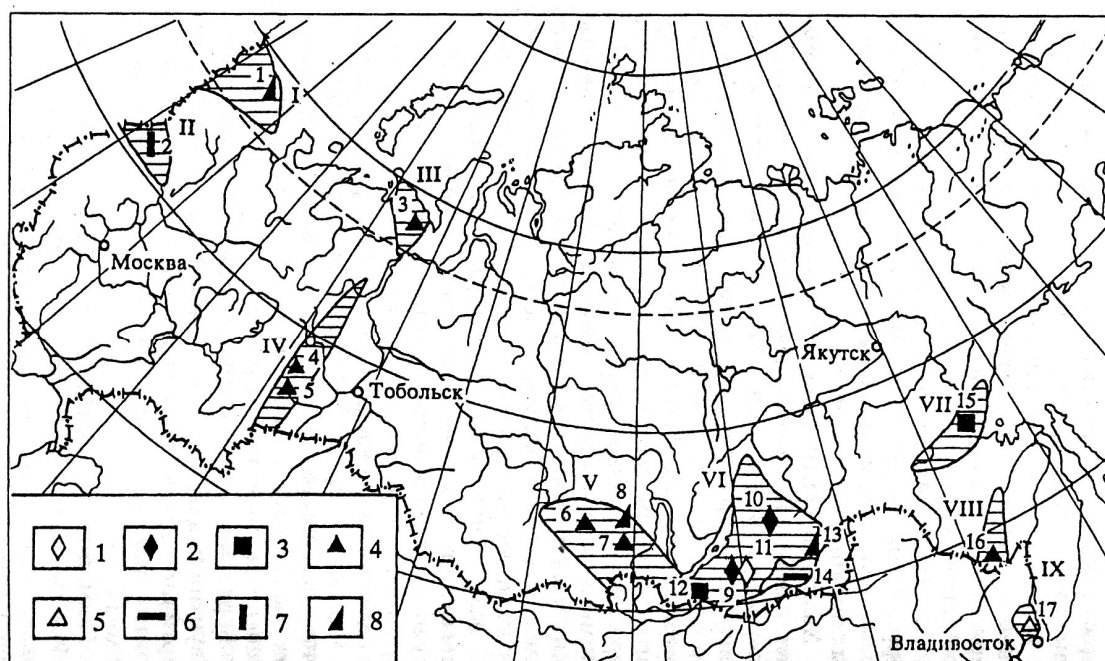


Рис. 13. Схема размещения основных бериллиеносных провинций и месторождений бериллия в России (по И. Куприяновой и др., 1996).

Условные знаки: промышленные типы месторождений: 1 – мусковит-турмалин-флюоритовые метасоматиты; 2 – мусковитовые пегматиты; 3 – флюоритовые метасоматиты; 4 – олигоклазфлогопитовые жилы «изумрудные копи»; 5 – мусковит-флюоритовые метасоматиты; 6 – мусковит-кварцевые метасоматиты; 7 – мусковитовые метасоматиты; 8 – редкометальные пегматиты.

Бериллиеносные провинции: I – Карело-Кольская; II – Свеко-Фенская; III – Полярно-Уральская; IV – Восточно-Уральская; V – Алтае-Саянская; VI – Забайкальская; VII – Алданская; VIII – Буреинская; IX – Ханкайская.

Месторождения и рудопроявления: 1 – Полмостундровское; 2 – Хопунвара; Укса, 3 – Орлиное; 4 – Малышевское; 5 – Боевское; 6 – Казырское; 7 – Снежное; 8 – Вишняковское; 9 – Ермаковское; 10 – Ауникское; 11 – Оротское; 12 – Урминское; 13 – Завитинское; 14 – Шерловогорское; 15 – Бугундя; 16 – Преображеновское; 17 – Вознесенское, Пограничное

Промышленные типы месторождения

ЭНДОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Пегматитовые (гранитные пегматиты), формация редкометальных пегматитов. Единственным промышленно ценным минералом в пегматитах является берилл. Бериллий характерен для всех типов редкометальных месторождений. Наиболее крупные месторождения представлены литийсодержащими типами пегматитов, то есть сподумен-микроклин-альбитовыми и альбит-сподуменовыми. Благодаря крупным размерам (до $2 \times 0,6$ м) и правильной форме кристаллов берилл извлекается ручной выборкой. Кристаллы находятся на границе зоны блокового микроклина и кварцевого ядра (рис. 14). Пегматитовые тела длиной 100–150 м и мощностью 5–30 м имеют линзо- и жиллообразную форму. Возраст пегматитов рифейский или фанерозойский. В альбитовых пегматитах среднее содержание BeO достигает 0,1–0,2 %. В них наряду с бериллом промышленный интерес приобретает танталит-колумбит (содержание Ta_2O_5 0,012–0,022 %).

Наиболее важные месторождения рудоразборного берилла находятся в Бразилии, Заире, Зимбабве.

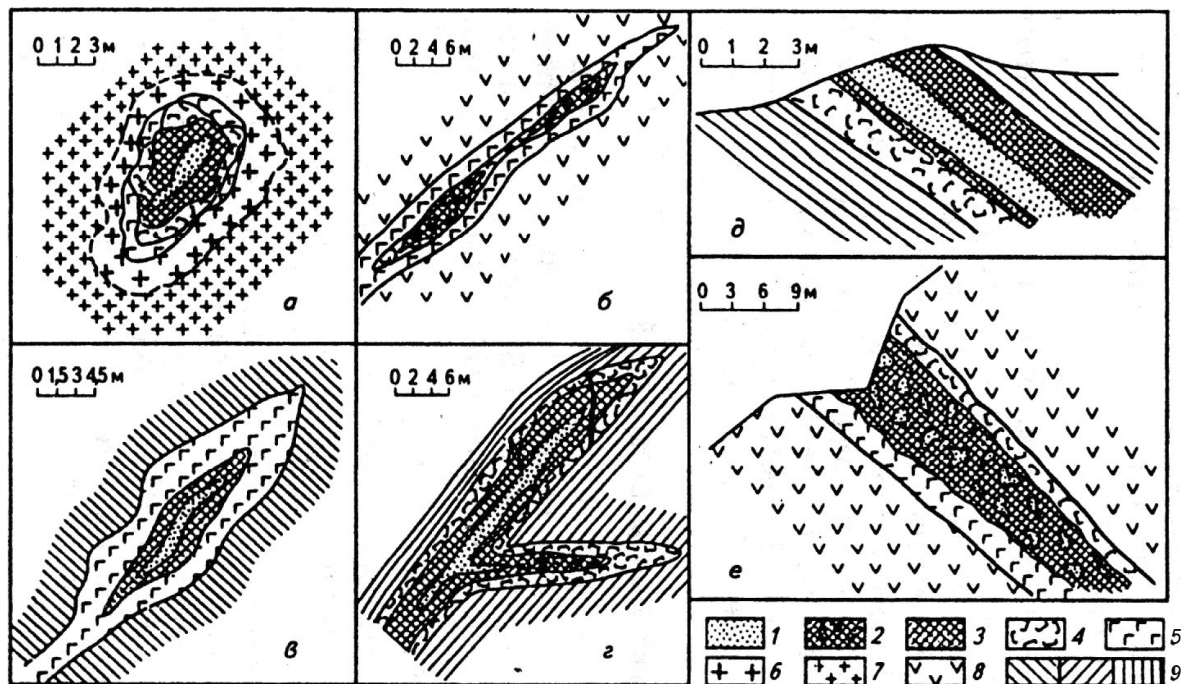


Рис. 14. Геологические планы (а–г) и разрезы (д, е) крутопадающих тел микроклиновых пегматитов:

1 – зона блокового кварца; 2 – блоковая кварц-микроклиновая зона; 3 – зона блокового микроклина I; 4 – пегматоидная кварц-микроклиновая; 5 – графическая кварц-микроклиновая; 6 – неравнозернистая кварц-альбит-микроклиновая; 7 – гранит; 8 – габбро; 9 – метаморфические сланцы

Редкометальные грейзены. В настоящее время разрабатываются два типа месторождений: олигоклаз-флогопитовые жилы и кварц-вольфрамит-берилловые жилы.

Олигоклаз-флогопитовые жилы известны в Египте, Южной Африке, Австралии, Индии и России (изумрудные копи). Генезис этих месторождений вызывает разные суждения. Некоторые исследователи относят их к гранитным (десилицированным) пегматитам. Все известные месторождения приурочены к экзоконтакту крупных гранитных интрузий и находятся в метаморфических толщах сложного состава с останцами серпентинизированных ультраосновных пород. Изумрудоносные жилы локализованы только в ультраосновных породах, преобразованных в серпентиновые, тальковые, актинолит-тальковые и другие сланцы.

Олигоклаз-флогопитовые жилы имеют мощность от 0,5 до 6 метров, образуют сложно ветвящиеся тела общей мощностью до десятков метров, прослеживающиеся по простиранию и падению на сотни метров. Для жил характерно зональное строение. В центральной части находится плагиоклазит, по обе стороны от плагиоклазита симметрично располагаются флогопитовая, актинолитовая и тальковая зоны. Изумруд, как правило, встречается во флогопитовой зоне, в единичных случаях присутствует в тальковой и актинолитовой зоне. Кристаллы изумруда имеют размеры от $1 \times 1 \times 3$ см до $1,5 \times 1,55 \times 8$ см. На месторождении Сомерсет (ЮАР) был найден изумруд размером 14×35 см, считающийся самым крупным в мире (24 000 карат). Берилл образует кристаллы размером от $0,55 \times 0,55 \times 1,5$ до $55 \times 65 \times 15$ см. Скопления берилла иногда достигают значительных размеров. Бериллий, содержащий маргарит в некоторых месторождениях, распространен довольно широко. Фенакит, хризоберилл, александрит и берtrandит редки.

Изумрудные копи разрабатываются на берилл и изумруд. Запасы BeO превышают 10 тыс. т при содержании до 0,15 %.

Кварц-вольфрамит-берилловые жилы и кварц-молибденит-вольфрамитовые жилы с бериллом часто располагаются в пределах одного месторождения и имеют взаимные переходы, это хорошо изучено на примере месторождений Казахстана.

Выделяются как типичные грейзены (площадная грейзенизация), образованные по апикальной части гранитного купола, так и кварцевые жилы с маломощными околожилными слюдяными оторочками. Кварц-берилловые рудные жилы располагаются в сланцах над интрузивным куполом. Максимальная протяженность жил – на глубину 300 метров. Рудные жилы имеют длину до нескольких сотен метров. Наряду с жилами хорошо развиты штокверковые зоны. В кварц-берилловых жилах выделяются следующие минеральные ассоциации: кварц-вольфрамит-молибденит-берилловая, кварц-берилловая, флюорит-мусковит-кварц-берилловая, топаз-кварц-берилловая.

Основной жильный минерал – кварц; второстепенные – мусковит, топаз; рудные – берилл, молибденит, вольфрамит, берtrandит.

В целом бериллоносные грейзены по содержанию BeO в пять-десять раз богаче пегматитов, но берилл мелкий и может извлекаться только флотацией. Запасы месторождений исчисляются тысячами тонн BeO.

Гидротермальные (плутоногенные) месторождения **слюдисто-флюоритовые метасоматиты** представлены двумя типами: мусковит-турмалин-флюоритовыми с хризобериллом и мусковит-литий-флюоритовыми с фенакитом, известны в США (Аляска, Нью-Мексико), Китае, Норвегии, России. В России, в месторождении Вознесенском (Дальний Восток), оба типа совмещены.

Флюоритизированные бериллиеносные зоны приурочены к известнякам экзоконтакта штокообразного гранитного массива. Рудные тела образуют метасоматические трубообразные, линзообразные и сложной формы с апофизами. Глубина распространения руд 300–350 м. Верхние горизонты рудных тел сложены слюдисто-флюорит-фенакитовыми рудами, нижние – кальцит-слюдисто-фенакитовыми.

Слюдисто-флюоритовые руды имеют сложный состав. Главные минералы – флюорит (50–75 %) и слюды (20–40 %), представленные мусковитом, циннвальдитом, литионитом, в отдельных случаях широко развит топаз. Местами в рудах содержатся (до долей процента) турмалин, фенакит и хризоберилл. Фенакит присутствует в виде кристаллов и радиально-лучистых сростков. Хризоберилл отмечается наиболее часто в мусковит-турмалин-флюоритовых рудах, где образует агрегаты мелких зерен.

Помимо бериллия эти месторождения являются носителями редких щелочных элементов. Содержание Li_2O – 1 %, Rb_2O – 0,5 %, CsO – 0,02 %.

Кварц-мусковитовые метасоматиты с берtrandитом и эвклазом. Характерные месторождения данного типа расположены в США (шт. Колорадо). Месторождения генетически связаны с аплитовидными гранитами, которые сменяются к периферии крупнозернистыми порфировидными гранитами. Бериллиевые руды приурочены к аплитовидным гранитам. Рудные тела имеют жиллообразную и неправильную форму. По составу различают кварц-мусковитовые метасоматиты: 1) с бериллом и 2) с берtrandитом, бериллом и эвклазом. Почти во всех рудах присутствуют флюорит и топаз. Берtrandит-содержащая разновидность отличается большим содержанием флюорита и резким преобладанием берtrandита среди бериллиевых минералов.

Запасы бериллиевых руд рудников Бумер и Редскин (США) оцениваются в 3 млн т. Запасы BeO в целом по месторождениям составляют 30–50 тыс. т при содержании BeO от десятых долей до 4 % (в среднем около 1 %).

Флюоритовые метасоматиты с фенакитом и берtrandитом – месторождение Ермаковское (Россия, Бурятия). Месторождение генетически связано с аляскистыми гранитами и размещается в экзоконтакте апикаль-

ной части. Форма рудных тел неправильная и линзообразная, мощность местами достигает первых десятков, а протяженность – первых сотен метров. Бериллиевое оруденение представлено берtrandитом в верхних горизонтах и фенакитом – в нижних. Содержание BeO в рудах местами достигает нескольких процентов, в среднем – 1,2 %. Помимо крупного Ермаковского месторождения, на территории России разведаны многочисленные месторождения этого типа в 9 основных провинциях (рис. 15).

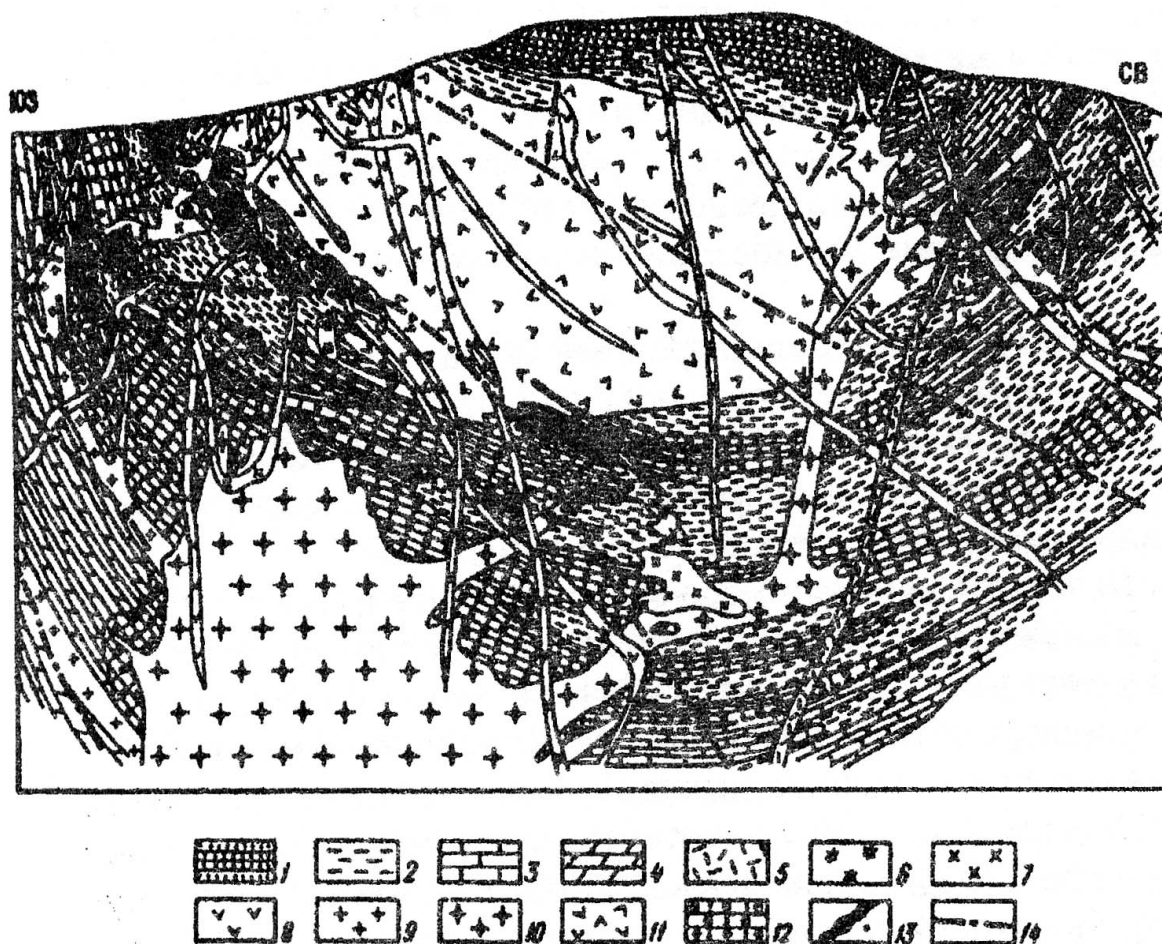


Рис. 15. Схематический геологический разрез вкрест простирания тектонических структур месторождения Ермаковское (по В.И. Гальченко, 1972):

1 – песчаники; 2 – сланцы; 3 – известняки; 4 – доломиты; 5 – фельзит-порфиры; 6 – лейкократовые сиенит-порфиры; 7 – роговообманковые сиенит-порфиры; 8 – диоритовые порфиры; 9 – биотитовые граниты, плагиограниты; 10 – субщелочные граниты и граносиениты; 11 – скаполитизированные габбро-диориты; 12 – скарны; 13 – рудные тела; 14 – тектонические нарушения

Гидротермальные (вулканогенные) месторождения, халцедон-монтмориллонит-флюоритовые метасоматиты с берtrandитом – месторождение Спер-Маунтин (США). Бериллиеносные руды локализуются в туфах

риолитовых порфириров. Минерализованные зоны представляют собой серию крупных межпластовых залежей, которые вытянуты по простиранию на сотни и тысячи метров и состоят из отдельных пластообразных тел, залегающих согласно с вмещающими туфами. Наиболее крупные тела с промышленным содержанием бериллия прослеживаются по падению на 1–2 км при мощности до 15 м и выше. Запасы исчисляются многими миллионами тонн руды, содержащей не менее 0,5 % BeO. Руды содержат значительное количество лития и повышенные концентрации цезия.

Месторождение Спер-Маунтин подверглось экзогенной переработке в четвертичное время. В результате в слоистых залежах монтмориллонитовых глин содержание BeO возрастает до 3 %.

ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ (Zr и Hf)

Общие сведения, свойства

Цирконий открыл в 1789 г. немецкий химик М. Клапрот. Гафний был открыт в 1923 г. Д. Костером. Это элементы четвертой группы Периодической системы Д. Менделеева. Чистый цирконий был впервые получен лишь через 90 лет Берцелиусом. Это блестящий, похожий на сталь, металл, пластичный и тугоплавкий (Т плавл. = 1825 °С). Цирконий химически стойкий металл, на воздухе он покрывается защитной пленкой ZrO_2 , предохраняющей его от коррозии. Он не растворяется в щелочах, соляной и азотной кислотах.

Гафний по химическим свойствам очень похож на цирконий, это серебристо-белый металл, пластичный и тугоплавкий. Активность гафния ниже циркония.

Геохимия и минералогия

Кларк циркония 170 г/т в земной коре, гафния – 3,3 г/т. Промышленные минералы циркония – циркон ($ZrSiO_4$) и бадделеит (ZrO_2), в будущем возможно эвдиалит. Гафний отнесен к числу рассеянных элементов, в природе всегда сопутствует цирконию. Разделение циркония и гафния и поныне трудная химическая проблема. Единственный собственно гафниевый минерал – гафнон.

Области применения

Цирконий широко используется в промышленности, причем основная его часть потребляется в виде концентратов или в виде диоксида циркония, лишь 10 % концентрата перерабатывается в металл. Циркон или технический диоксид циркония применяются в литейном деле, в изготовлении огнеупоров, стекла и керамики. Металлический цирконий и его сплавы – в ядерных реакторах, ракетной и космической технике, химическом машиностроении.

Гафний – поглотитель нейтронов – применяется в качестве защиты от радиации, в контрольной аппаратуре на АЭС, карбид гафния – в качестве покрытия космических кораблей.

Промышленные типы месторождений

В настоящее время цирконий практически добывается из экзогенных месторождений, в коренных месторождениях он не имеет самостоятельного значения и представляет интерес лишь как попутный компонент. Наибольшие запасы среди эндогенных месторождений приходятся на щелочные граниты, нефелин-калишпатовые массивы, описанные в подразделе «Ниобий и тантал».

На экзогенные месторождения приходится больше половины мировых запасов этого металла. Причем основная масса запасов (96 %) представлена месторождениями цирконовых прибрежно-морских и внутриконтинентальных россыпей.

Запасы и ресурсы, производство, цены на сырье

Опыт показывает, что рентабельными могут быть месторождения литоральных россыпей с запасами продуктивных песков 20–30 миллионов кубических метров при содержании 50–60 кг/м³ минералов титана и циркона.

Цена на цирконий марки ПЦЭ-Эр – 5500 руб. за кг на начало 2015 г., на цирконий «металлический пруток» – 250 долл. за кг (7790 руб.).

НИОБИЙ И ТАНТАЛ (Nb и Ta)

Общие сведения, свойства

Ниобий был открыт в 1801 г. английским химиком Ч. Гетчетом, а тантал – в 1802 г. шведским химиком А. Экебергом. Оба элемента близки по физическим и химическим свойствам и тесно связаны в природных процессах, вследствие чего геологию этих элементов удобно рассматривать вместе.

Ниобий и тантал – элементы пятой группы таблицы Д.И. Менделеева; их порядковый номер соответственно 41 и 73; плотность – 8,5 и 16,6 г/см³; температура плавления 2415° и 2996 + 50 °С. Ниобий – светло-серый металл, обладающий высокой химической стойкостью. На чистый ниобий не действуют никакие кислоты, кроме плавиковой. Сталь, легированная ниобием, отличается сочетанием жаростойкости и химической стойкости. Если в алюминий добавить всего 0,05 % ниобия, то он перестает реагировать со щелочами. Ниобий увеличивает жаростойкость и повышает прочность титана, молибдена, циркония. Соединения ниобия с германием, оловом, алюминием и др. (интерметаллические соединения) приобретают свойство сверхпроводимости при температурах близких к абсолютному нулю. Чистые металлы – тантал и ниобий легко поддаются механической обработке: из тантала можно делать не только листы, но и тончайшую фольгу. Поглощая газы, оба металла становятся

ся хрупкими. При повышенной температуре металлический тантал устойчивее, чем ниобий. Тантал отличается уникальным для металлов свойством приживаться в организме, не раздражая тканей. Танталовыми скрепками соединяют кровеносные сосуды, сухожилия, костную ткань.

Геохимия и минералогия

Среднее содержание ниобия в земной коре 17,2 г/т, тантала – 1,5 г/т. Наибольшие их содержания отмечаются в щелочных породах. Ниобий и тантал – типичные оксифильные элементы. В природе известны только кислородные соединения этих элементов.

Минералогия ниобия и тантала исключительно богата. Из общего числа (более 400) гипогенных минералов оксифильных редких элементов более трети составляют минералы тантала и ниобия.

Известно 47 минералов тантала и 108 минералов ниобия. Между танталом и ниобием наблюдается непрерывный изоморфизм. Тантал и ниобий наиболее часто замещаются близкими по размеру ионных радиусов титаном и оловом. Во многих оксидах титан преобладает над ниобием. Для минералов тантала характернее присутствие олова. Редкие земли в количестве до 35 % (иногда 50 %) являются самой распространенной составной частью сложных оксидов тантала и ниобия. В большей части сложных оксидов тантала и ниобия присутствует уран, иногда вместе с торием.

Из 108 минералов ниобия практическое значение имеют пирохлор $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, в меньшей мере – колумбит FeNb_2O_6 и лопарит $\text{NaCe}(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{O}_6$.

Из 47 минералов тантала практическое значение имеют танталит FeTa_2O_6 , микролит $\text{NaCaTa}_2\text{O}_6\text{F}$ и воджинит $\text{MnSnTa}_2\text{O}_8$.

Из минералов, в которых ниобий и тантал находятся в виде примесей, практическое значение имеют ильменит, рутил, перовскит, сфен, касситерит и вольфрамит.

Руды эндогенных месторождений с содержанием ниобия 0,1–0,3 % считаются бедными, 0,3–0,6 % – рядовыми, свыше 0,6 % – богатыми; экзогенных месторождений: до 0,1 % – бедными, 0,1–0,3 % – рядовыми, свыше 0,3 % – богатыми.

Руды эндогенных месторождений тантала являются бедными при содержаниях до 0,012 %, рядовыми при содержаниях 0,012–0,018 %, свыше 0,018 % – богатыми; экзогенных – до 0,004 % – бедными, 0,004–0,008 % – рядовыми, более 0,008 % – богатыми.

Эндогенные месторождения ниобия с запасами (в тыс. т) 100–500 считаются средними, 500–5000 – крупными, свыше 5000 – уникальными; экзогенные месторождения с запасами 10–50 – средними, 50–500 – крупными, более 500 – уникальными.

Типы руд

Главными типами ниобий-танталовых руд являются пироклоровые (частично микролитовые) и колумбит-танталитовые руды. В последние годы возрастает значение шлаков-отходов оловоплавильных заводов, из которых извлекаются тантал и ниобий.

Области применения

Ниобий используется в качестве легирующей добавки к сталям для придания им особой прочности, которые применяются в самолетостроении, химической промышленности, аппаратостроении, в котлах высокого давления и др. Тантал и менее ниобий используются в электро- и радиотехнике для производства анодов, катодов, сеток и других деталей вакуумных ламп в качестве поглотителей газов, выпрямителей тока, конденсаторов. Больше всего тантал используется в металлургии – в составе высокопрочных, жаростойких и коррозионно-стойких сталей. В химической промышленности тантал и ниобий используются для производства кислотоупорной аппаратуры, лабораторного оборудования, а соединения тантала – в качестве катализаторов. Оба элемента применяются в производстве стекол ответственного назначения. Ниобий и тантал применяются в ядерной технике в качестве конструкционного материала вследствие высокой температуры плавления, низкого поперечного сечения захвата нейтронов и других особенностей.

Промышленные типы месторождения

ЭНДОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Магматические месторождения представлены редкометальными гранитами и массивами нефелин-калишпатовых («агпаитовых») пород.

Редкометальные граниты с танталит-колумбитом и микролитом. Примером являются Этыкинское и Орловское месторождения в России. Редкометальные граниты образуют мелкие, реже средние по масштабу месторождения тантала (с запасами до 10–15 тыс. т) при содержании в среднем 0,013–0,15 % Ta_2O_5 , из которых попутно могут добываться Li, Rb и Sn.

Месторождения приурочены к куполам гранитных массивов или их пологим эндоконтактам. Граниты сложены кварцем, альбитом и калиевым полевым шпатом (микроклин). Редкометальные минералы представлены лепидолитом, микролитом, танталитом-колумбитом, касситеритом, амблигонитом. Промышленное оруденение прослеживается на глубину десятков метров, редко до 150 м. На месторождениях наблюдается вертикальная зональность: лепидолит с глубиной сменяется криофиллитом, мусковитом и биотитом, микролит – танталитом и колумбитом. Резко уменьшается содержание Ta_2O_5 : 0,03–0,04 % – в прикупольной части; 0,01 % – в нескольких десятках метров от зальбанда; 0,005 % и менее – на глубине 100–200 м. Одновременно уменьшается величина соотношения Ta_2O_5/Nb_2O_5 от 1,5 до 0,2 %.

Месторождения в нефелин-калишпатовых («агпаитовых») массивах.

В настоящее время известно таких массивов около 10. Все они расположены на древних платформах: в России (Хибинский, Ловозерский – Кольский п-ов), в Бразилии, Гренландии, Гвинее, ЮАР. Возраст массивов колеблется от верхнего протерозоя до мезозоя. Все массивы имеют в плане округлую форму, в разрезе – грибо- или воронкообразную. Борта всегда падают к центру массива. Массивы крупные – от 120 до 1300 км² (Хибины).

Во всех массивах отмечаются общие черты: массивы всегда зональны и зональность имеет концентрический характер; зоны образуются в последовательности от лейкократовых пород к меланократовым; процесс кристаллизации всегда направлен в сторону увеличения коэффициента агпаитности.

Минеральный состав массивов чрезвычайно сложен и разнообразен. В составе породообразующих минералов, помимо калинатовых полевых шпатов и нефелина, присутствуют канкринит, содалит, анальцит, лейцит, эгирин, эвдиалит, мурманит, астрофиллит, сфен, апатит и др. Главными редкометальными минералами являются лопарит и эвдиалит. Концентраторами редких металлов являются следующие разновидности пород: апатит-нефелиновые, эвдиалитовые луявриты, ловозерские луявриты и др.

Наиболее изученным является Ловозерский массив (рис. 17):

Ловозерский массив представляет округлое тело диаметром около 2,5 км, сужающееся вниз. Возраст – герцинский. Массив сложен стратифицированными породами в периферийной части массива (85 % объема массива) и эвдиалитовыми луявритами в центральной части. Лопарит содержится во всех породах, но высокие значения его наблюдаются в породах стратифицированного комплекса. Стратифицированный комплекс представляет собой ритмично чередующуюся серию пород (сверху вниз): луяврит–фойяит–уртит. Горизонты, обогащенные лопаритом, образуют субгоризонтальные пластовые тела большой протяженности. Всего в разрезе выделяется до 65 лопаритоносных горизонтов. Руды вкрапленные. Лопарит является высококомплексным соединением, из которого извлекаются Nb, Ta, Th, Ti и Sr. Он легко обогащается при переработке руд.

Ловозерский массив – одно из самых крупных в мире месторождений Nb, Ta и TR (цериевой группы). Среднее содержание Nb₂O₅ в целом по массиву 0,1 %, Ta₂O₅ – 0,008 %, а в урритах и луявритах – до 0,3 % Nb₂O₅ и 0,024 % Ta₂O₅. Главные минералы-носители ниобия, тантала и редких земель – лопарит, эвдиалит, мурманит, сфен.

Породы Ловозерского массива обогащены редкими землями, в целом содержание суммы их оксидов достигает 0,24 %, а в отдельных породах – 1,5 %. Главные минералы-носители редких земель – лопарит, эвдиалит, сфен, а также апатит и ринколит. Для редких земель характерно резкое преобладание цериевых лантаноидов.

Самый распространенный редкий металл в нефелин-калишпатовых породах – цирконий. Его среднее содержание достигает 0,35 %, а в эвдиалитовых луявритах – 2 %. Цирконий концентрируется в эвдиалите и ловозерите, иногда встречается бадделеит.

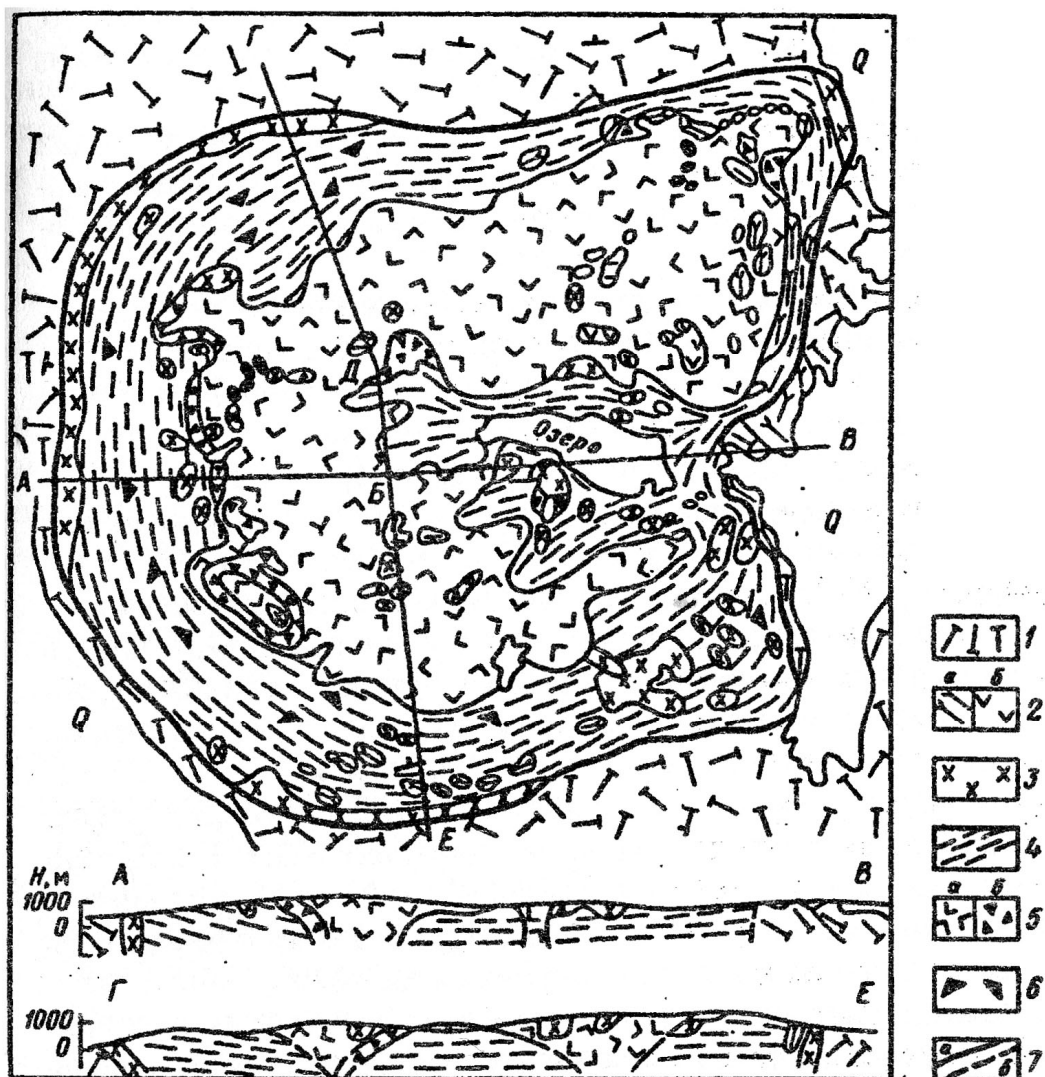


Рис. 17. Схематическая геологическая карта и разрезы Ловозерского массива (по А.С. Сахарову):

1 – гнейсы и гранитогнейсы кольской серии архея; 2 – осадочные и вулканические породы ловозерской свиты среднего палеозоя: а – песчаники, алевролиты, глинистые сланцы, туфогенные сланцы, основные эффузивы и их туфы, б – метаморфизованные породы (фенитизированные); 3 – комплекс пойкилитовых и порфировидных нефелинсодалитовых сиенитов; 4 – дифференцированный комплекс фойяитов-луавритов-уртитов; 5 – комплекс луавритов: а – эвдиалитовых, б – мурманитовых; 6 – ориентировка трахитоидности и первичной полосчатости в интрузивных комплексах; 7 – границы геологические: а – установленные, б – предполагаемые

В породах массива известно полтора десятка минералов стронция, но единственно практически ценным минералом является апатит.

Таким образом, нефелин-калишпатовые массивы характеризуются колоссальными ресурсами целого ряда редких элементов: Та, Nb, Zr, TR, Sr.

Пегматитовые месторождения (формация редкометальных гранитных пегматитов) – Берник-Лейк (Канада), Дарае-Пич (Афганистан), Эта

(США) и др. В настоящее время насчитывается около тысячи месторождений подобного типа. Основные запасы приходятся на долю пегматитов, расположенных в пределах древних платформ и докембрийских срединных массивов. На докембрийские месторождения приходится около 80 % всех пегматитовых запасов тантала и ниобия.

Промышленное значение имеют гранитные пегматиты следующих типов: микроклиновые с бериллом и колумбитом; микроклин-альбитовые с бериллом и танталит-колумбитом; сподумен-микроклин-альбитовые с лепидолитом и петалитом, поллуцитом, танталитом, бериллом; альбитовые с танталитом, бериллом и касситеритом; альбит-сподуменовые с бериллом и колумбитом.

Протяженность пегматитов обычно не превышает десятков или первых сотен метров, а альбит-сподуменовых достигает 3 км. Среднее содержание Ta_2O_5 составляет 0,006–0,01 %. Запасы не превышают 3–5 тыс. т Ta_2O_5 .

Редкометальные пегматиты до последнего времени почти целиком обеспечивают редкометальную промышленность танталом, при этом основная добыча осуществляется из пегматитовых кор выветривания и связанных с ними россыпей.

В случае присутствия в пегматитах танталита отмечается обогащение танталом мусковита, касситерита, шерла, что можно использовать в качестве поискового признака на тантал.

Наиболее крупным из известных в настоящее время концентраций тантала в пегматитах является месторождение Берник-Лейк (Канада, штат Манитоба). Танталоносное пегматитовое тело представлено здесь силлом, который имеет зональное строение. От периферии к центру выделяются берилловые, сподуменовые, лепидолитовые и танталитовые зоны. Запасы танталитовой руды составляют 1,87 млн т с содержанием Ta_2O_5 0,23 %; сподуменовой – 4,54 млн т с содержанием Li_2O – 2,24 %; поллуцитовой руды 330 тыс. т с содержанием Cs_2O – 20,4 %.

Крупным поставщиком танталовых руд является Бразилия, где танталит связан с пегматитовыми полями штатов Параиба и Рио-Гранте-де-Норте. Тантал извлекается из зональных пегматитовых жил, из которых добываются также берилл и сподумен.

Карбонатиты щелочно-ультраосновных массивов. В настоящее время на земном шаре выявлено около 350 щелочно-ультраосновных массивов, из которых изучена только половина. Все рудоносные щелочно-ультраосновные массивы приурочены к древним платформам, главным образом к их периферическим областям. Возраст щелочно-ультраосновного магматизма варьирует от позднего докембрия до современного. По подсчетам А.А. Фролова, примерно 7 % всех массивов имеют позднедокембрийский возраст, 26 % – палеозойский, 31 % – мезозойский и 36 % – кайнозойский. Площадь массивов составляет первые десятки квадратных километров, в

среднем 4 км². Большинство массивов представляет собой в плане изометричные, часто округлые тела. До изученной глубины 10 км они имеют колоннообразную форму и вертикальное залегание.

Основным ниобиевым минералом карбонатитовых месторождений является пироклор, в единичных случаях главным минералом ниобия является колумбит, он возникает при замещении пироклора на поздних стадиях карбонатитового процесса, второстепенным минералом ниобия является перовскит. Пироклор в рудах распределен неравномерно и представлен вкрапленностью мелких зерен. Участки, обогащенные пироклором, образуют полосы, линзовидные и неправильные тела, обычно они приурочиваются к трещинным зонам и участкам перекристаллизации ранних кальцитовых пород.

Щелочно-ультраосновные массивы содержат в промышленных количествах флогопит и апатит, черные, цветные, радиоактивные и редкие металлы. Карбонатиты данной формации – самые крупные и наиболее богатые месторождения ниобия, иногда одновременно небольшие месторождения тантала, циркония и гафния. Содержание Nb₂O₅ в месторождениях составляет 0,3–0,8 % (месторождение Сев в Норвегии, Ока в Канаде, Сукулу в Уганде), в отдельных месторождениях содержание составляет несколько процентов (4 % в месторождении Араша в Бразилии, 2 % в месторождении Мрима-Хилл в Кении), а запасы – многие миллионы тонн.

Наиболее крупные месторождения России, относящиеся к этому типу, Ковдор (Кольский полуостров), Белая Зима (Прибайкалье), Томтор (север Якутии). В месторождении Белая Зима содержание ниобия 0,7 %, а в рудах Томтора – от нескольких до 4 % процентов.

Альбитит-грейзеновые месторождения представляют кислые и щелочные изверженные породы, подвергшиеся постмагматическому щелочному метасоматозу. Месторождения характеризуются комплексной минерализацией: Be, Nb, Ta, TR. Месторождения известны на Урале, в Восточных Саянах. Из зарубежных наибольшей известностью пользуются месторождения Северной Нигерии, США, Казахстана. Ниобий является характерным минералом альбитит-грейзеновых месторождений и накапливается в них до концентраций в 100–500 раз превышающих кларки. Главные минералы ниобия этих месторождений – колумбит и пироклор. Тантал – менее характерный элемент, присутствующий в колумбите, пироклоре и микролите. Оба элемента накапливаются также в касситерите.

ЭКЗОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Экзогенные месторождения ниобия и тантала представлены россыпями: элювиальными, делювиальными, аллювиальными и прибрежно-морскими. Разрабатываются они в ряде стран.

Наибольшее практическое значение имеют элювиальные россыпи (коры выветривания) Нигерии. Большое значение придается корам выветривания на карбонатитовых месторождениях, где содержание ниобия в 1,5–2 и

более раз выше, чем в коренных рудах. Следует иметь в виду, что колумбит и танталит на далекие расстояния не переносятся. Источником россыпей являются главным образом редкометальные пегматиты, колумбитоносные граниты, а также альбитит-грейзеновые месторождения. Частым спутником колумбита в россыпях является касситерит (россыпи Нигерии, Уганды, Индонезии) или монацит, циркон, золото (россыпи штата Айдахо, США).

Обзор ресурсов

Прогнозные ресурсы Nb_2O_5 оцениваются в 110–120 млн т, из них 96 % сосредоточены в карбонатитовых месторождениях, 2 % – в щелочных породах, 2 % – в пегматитовых и россыпных месторождениях. Общие запасы составляют 11 млн т, подтвержденные – 8,7 млн т: из них 4,3 (49 %) сосредоточены в Бразилии; 4,1 млн т (46,8 %) – в России, далее следуют Канада, Австралия, Уганда.

Основные российские месторождения – Томторское, Большетагнинское, Белозиминское, Тагарское, Ловозерское, Катугинское (рис. 16).

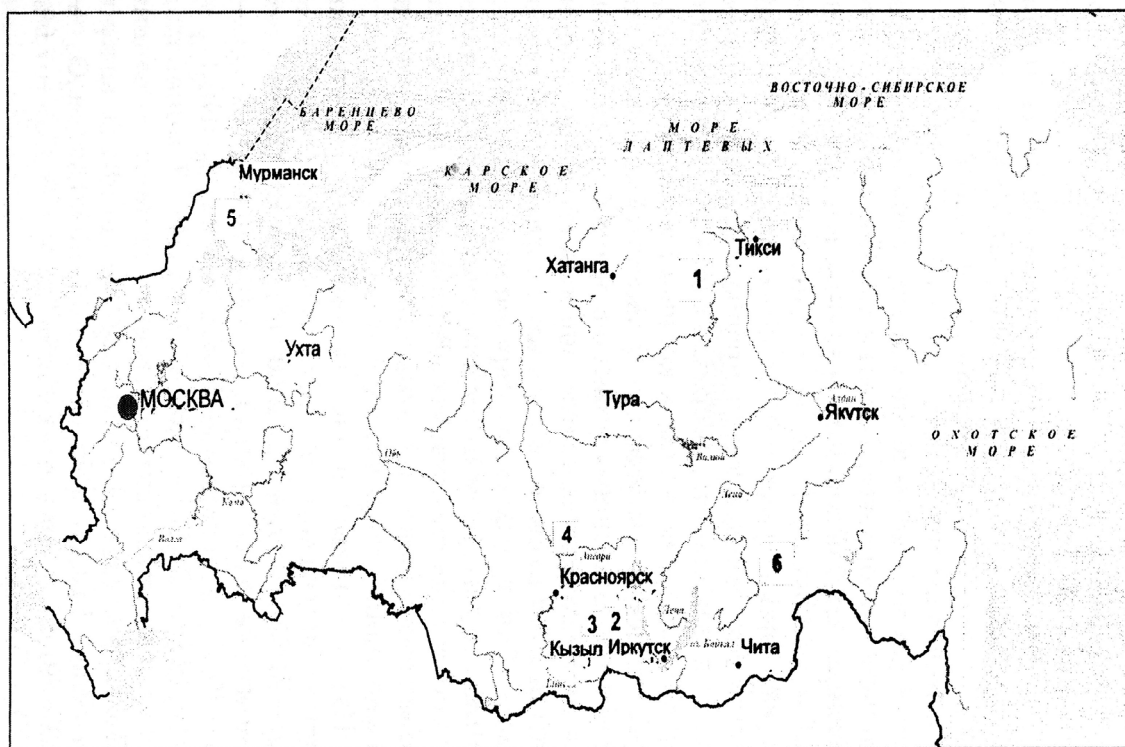


Рис. 16. Схема размещения основных месторождений ниобия
(по А. Елютину и др., 1999 г.):

1 – Томторское, 2 – Большетагнинское, 3 – Белозиминское, 4 – Татарское, 5 – Ловозерское, 6 – Катугинское

Мировое потребление ниобия составляет 26,5 тыс. т. Основными производителями являются Бразилия, Канада. Главные потребители – США, Япония, Западная Европа.

Общие запасы Ta_2O_5 составляют 230 тыс. т, подтвержденные – 105 тыс. т. Наибольшими запасами обладают Австралия, Бразилия, Китай, Канада, Египет, Франция. Общий объем производства тантала в мире – 1800 т, из них: 800 т получают из руд, 270 т – из оловянных шлаков, остальное – вторичное производство. Основными поставщиками тантала (из руд) являются Австралия, Бразилия, Китай.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (ИТТРИЙ И ЛАНТАНОИДЫ – Y и TR)

Общие сведения

К группе лантаноидов (редких земель) относятся 15 химически сходных элементов от лантана (57) до лютеция (71). Эти элементы имеют одинаковую валентность, близкие размеры ионных радиусов и поэтому близкие химические свойства, чем обусловлено их совместное нахождение в природе. Здесь одновременно рассматривается и иттрий, не являющийся редкоземельным элементом, но имеющий сходные свойства и часто совместно находящийся в редкоземельных месторождениях (табл. 1).

Таблица 1

Кларки и некоторые свойства редкоземельных элементов

Элементы	Кларк, г/т	Атомная масса	№ в табл. Менделеева	Атомный радиус, нм	Ионный радиус (3^+), нм	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С
1	2	3	4	5	6	7	8
Y	11	88,91	39	0,180	0,106	4,47	1509
La	16	138,91	57	0,1870	0,122	6,19	920
Ce	33	140,12	58	0,1810	0,118	6,77	795
Pr	3,9	140,91	59	0,1824	0,116	6,77	935
Nd	16	144,24	60	0,1818	0,115	7,01	1024
Sm	3,5	150,36	62	0,1804	0,113	7,54	1072
Eu	1,1	151,96	63	0,2042	0,113	5,24	826
Gd	3,3	157,25	64	0,1794	0,111	7,87	1312
Tb	0,6	158,92	65	0,1773	0,109	8,56	1356
Dy	3,7	162,93	66	0,1769	0,109	8,56	1407
Ho	0,78	164,93	67	0,1759	0,105	8,80	1461

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Er	2,2	167,26	68	0,1748	0,104	9,08	1497
Tm	0,32	168,93	69	0,1742	0,104	9,32	1545
Yb	2,2	173,04	70	0,1933	0,100	6,96	824
Lu	0,3	174,97	71	0,1737	0,099	9,85	1652

Начало открытия редких земель относится к 1974 г., когда финский химик Гадолин открыл новый элемент в минерале из Иттербии (Швеция). К 1907 году уже было открыто 14 лантаноидов и иттрий. Последний, прометий, был открыт в 1947 г. американскими исследователями при делении урана.

Свойства и области применения

Радиусы ионов и атомов редкоземельных элементов (РЗЭ) закономерно уменьшаются от лантана к лютецию, поэтому группа редкоземельных элементов подразделяется на две подгруппы – иттриевую и цериевую. Все лантаноиды трехвалентны. Они обладают высокой химической активностью и взаимодействуют со всеми элементами при сравнительно низких температурах, растворяются в кислотах, щелочи на них не действуют.

Известно более 100 важных областей применения РЗЭ. Традиционные и наиболее емкие сферы использования: катализ в крекинге нефти, металлургическая, стекольная и керамическая отрасли промышленности. В металлургии редкие земли применяются для легирования сталей. Кроме придания ценных свойств, они очищают сталь от серы и газов, благоприятно влияют на обрабатываемость и текучесть сталей. Широкое распространение получили сплавы РЗЭ с алюминием и магнием – легкие, прочные, жаропрочные в реактивной и авиационной технике.

В стеклоделии и керамике редкие земли применяются для окрашивания и обесцвечивания стекла, для изготовления эмалей и глазурей, в качестве полирующих материалов при обработке стекла.

Соединения редкоземельных элементов используются в качестве катализаторов, активаторов, люминофоров, добавки к лакам и краскам, а также добавок к углям накаливания, применяемых в военных прожекторах, маяках, киносъемочных и кинопроекторных аппаратах.

В ядерных реакторах используются цериевые стекла, не темнеющие под действием радиации, стержни регулирования с европием и самарием. Радиоактивный изотоп тулия, обладающий мягким гамма-излучением, ис-

пользуется в портативных рентгенопросвечивающих приборах в дефектоскопии металлических изделий.

Созданы лазеры из неодимового стекла, в лазерах используются также празеодим, гольмий, тулий, эрбий, иттербий, самарий, европий, гадолиний. Оксиды европия и иттрия применяются при изготовлении ламп для цветного телевидения.

Обзор ресурсов

Мировые запасы оксидов ТР составляют 100 млн т, в том числе в КНР – 41 %, в России – 18 %, США – 12 %, Австралии – 5,2 %, Индии – 1,1 %. Эта оценка запасов не учитывает разведанные запасы крупного бастнезитового месторождения в Турции (Кызылксорен), месторождения в щелочных гранитах и древних конгломератах Канады (Тор-Лейк и Эллиот-Лейк), запасы кор выветривания на карбонатитах Бразилии и карбонатитового месторождения Томтор в Якутии (Россия).

Основная часть запасов зарубежных редкоземельных месторождений заключена в бастнезите (90 %) и монаците россыпей (9 %). Два крупнейших разрабатываемых месторождения – Баюнь-Обо (КНР) и Маунтин-Пасс (США) включают главную массу запасов ТР и являются основным источником их добычи. Наиболее крупные россыпные месторождения с монацитом известны в Индии и Австралии.

Ежегодная добыча редких земель в пересчете на триоксиды составляет 80 тыс. т. Основные производители: Китай, США, Австралия, до недавнего времени Россия.

Россия обладает значительными запасами РЗЭ, однако руды большинства месторождений относятся к низкокачественным. Основное значение имеют месторождения в стратифицированных лопаритоносных массивах (Ловозерский), апатит-нефелиновых (Хибинский массив), месторождения в щелочно-гранитоидных комплексах (Улуг-Танзекское, Катугинское и др.) – рис. 19.

Геохимия и минералогия

Суммарный кларк редкоземельных элементов – 0,01 %. Содержания редких земель увеличиваются от ультраосновных к кислым породам. Повышенные содержания отмечаются также в щелочных породах. Максимальные содержания наблюдаются в карбонатитах.

В экзогенных условиях многие минералы редкоземельных элементов устойчивы и могут накапливаться в коре выветривания и в россыпях (монацит, ксенотим, ортит, бастнезит и др.), а многие неустойчивы и изменяются, переходя в водные карбонаты и фосфаты, частично растворяются и выносятся. В морских условиях редкие земли накапливаются в фосфоритах и костных остатках.

Все минералы редких земель содержат в своем составе все редкоземельные элементы, но характеризуются преобладанием одного или двух редкоземельных элементов.

Наиболее важными промышленными минералами редких земель являются бастнезит – CeCO_3F , паризит – $\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$, монацит – CePO_4 , ксенотим – YPO_4 , лопарит – $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$, редкоземельный эвдиалит.

Из несобственных минералов самыми высокими концентрациями редких земель обладают перовскит, флюорит, апатит, эпидот, циркон.

Типы руд

Редкие земли извлекаются из двух типов руд: монацитовых и бастнезитовых.

В небольших количествах добывается ксенотим.

Промышленные типы месторождений

ЭНДОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Магматические месторождения. Редкометальные щелочные граниты известны в Нигерии, Египте, России (Катугинское, Улуг-Танзекское), Саудовской Аравии.

Массивы редкометальных щелочных гранитов всегда обладают изометричной в плане формой – это часто овальные или округлые тела площадью до 1 км^2 , иногда больше. На глубину они уходят нередко вертикально. Вмещающими породами являются мраморизованные известняки, гнейсы, гранито-гнейсы, амфиболиты и другие породы. Возраст от среднего протерозоя до мезозоя включительно. Минеральный состав редкометальных гранитов – кварц, альбит и микроклин. Из редкометальных минералов практический интерес представляют пирохлор, колумбит, циркон, малакон, торит, ферриторит, гагаринит, флюоцерит и др. Среди типоморфных минералов наиболее характерны щелочные амфиболы (рибекит), пироксены (эгирин), литиевые слюды. Концентрация всех минералов варьирует в очень широких пределах.

Щелочные редкометальные граниты содержат высококомплексные руды редких элементов. В них наряду с иттрием и иттриевыми лантаноидами промышленный интерес представляют Ta, Nb, Zr, Hf, иногда Li, Rb, Cs, U, Th. По запасам редких металлов это очень крупные, а по танталу уникальные месторождения. На их долю приходится главная часть мировых запасов иттрия и иттриевых лантаноидов, третья часть запасов циркония, существенные ресурсы ниобия, цериевых лантаноидов, лития, рубидия и радиоактивных элементов. В будущем месторождения этой формации могут составить основу мировой редкометальной базы.

Месторождения, связанные с щелочными сиенитами. Примером является лопаритоносный стратифицированный Ловозерский массив уртитов-фойяитов-луявритов, а также апатит-нефелиновые породы Хибинского массива. Эти месторождения описаны в разделе «Ниобий и тантал».

Скарновые месторождения. Месторождения образуются на контакте щелочных гранитов и вмещающих известняков. Примером могут служить скарновое месторождение Швеции – Бастнез. Актинолитовые и тремолит-

актинолитовые скарны с андрадитом и сфеном развиваются по мраморам и доломитизированным известнякам архея. В скарнах присутствуют ортит, бастнезит. Запасы РЗЭ достигают миллионов тонн, содержания металлов в среднем 1,5 %.

Карбонатиты. К этому типу относятся знаменитые месторождения Маунтин-Пасс в США, Баюнь-Обо в КНР, Томтор, Карасуг в России (рис.18).

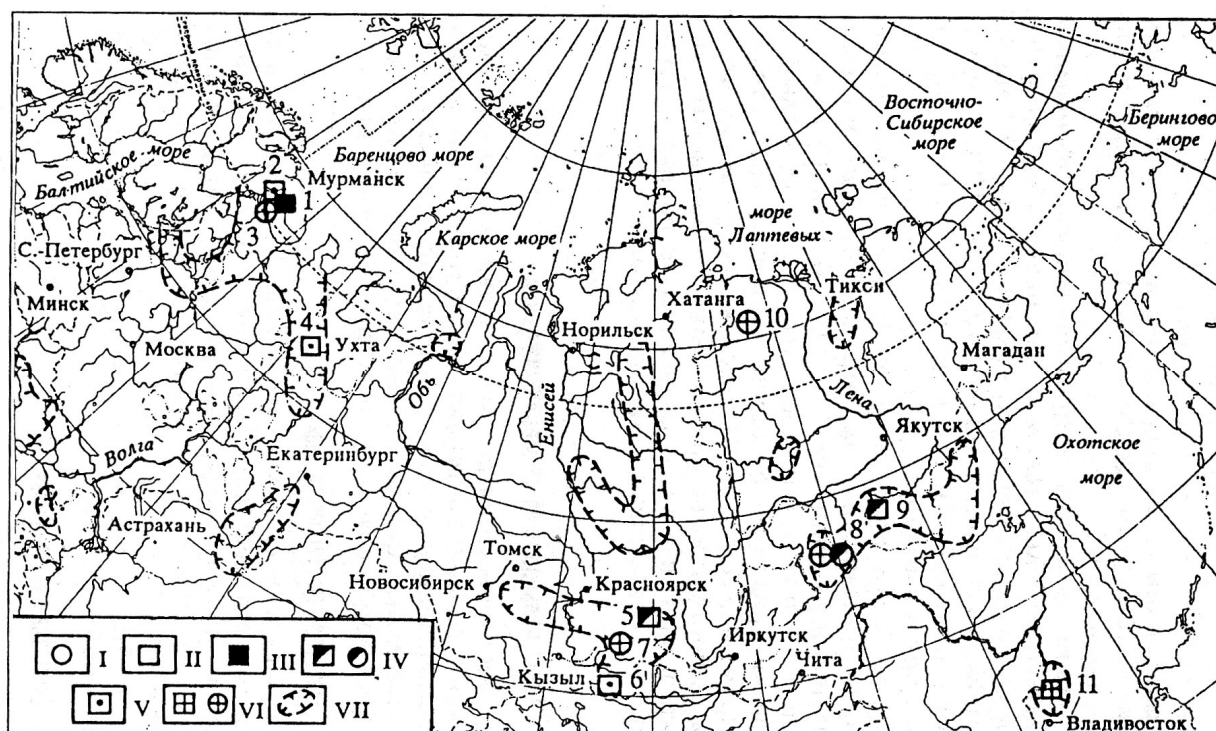


Рис. 18. Основные месторождения редкоземельных металлов и перспективные площади России (по В. Кудрину, Л. Чистову, 1996):
 I – месторождения, в рудах которых РЗМ относятся к основным компонентам; II – месторождения с попутными РЗМ; III – эксплуатируемые; IV – резервные; V – с неактивными запасами (на обозримую перспективу); VI – промышленно перспективные месторождения; VII – территории, потенциально перспективные на выявление промышленных месторождений; месторождения: 1 – Ловозерское, 2 – Хибинская группа месторождений, 3 – Аллуайв, 4 – Ярегское, 5 – Белозиминское, 6 – Улуг-Танзекское, 7 – Арысканское, 8 – Катугинское, 9 – Селигдарское, 10 – Томторское, 11 – угольные месторождения Приморья

Месторождения генетически связаны с комплексами щелочных и субщелочных пород, среди которых более всего распространены щелочные сиениты. В их эндо- или экзоконтакте и залегают рудные тела. Месторождения отличаются от классических карбонатитов щелочно-ультраосновных массивов. Некоторые исследователи считают эти месторождения продуктом гидротермального процесса. Вероятнее все же мы имеем дело с карбонатитами, но не щелочно-ультраосновных массивов, а щелочных сиенитов.

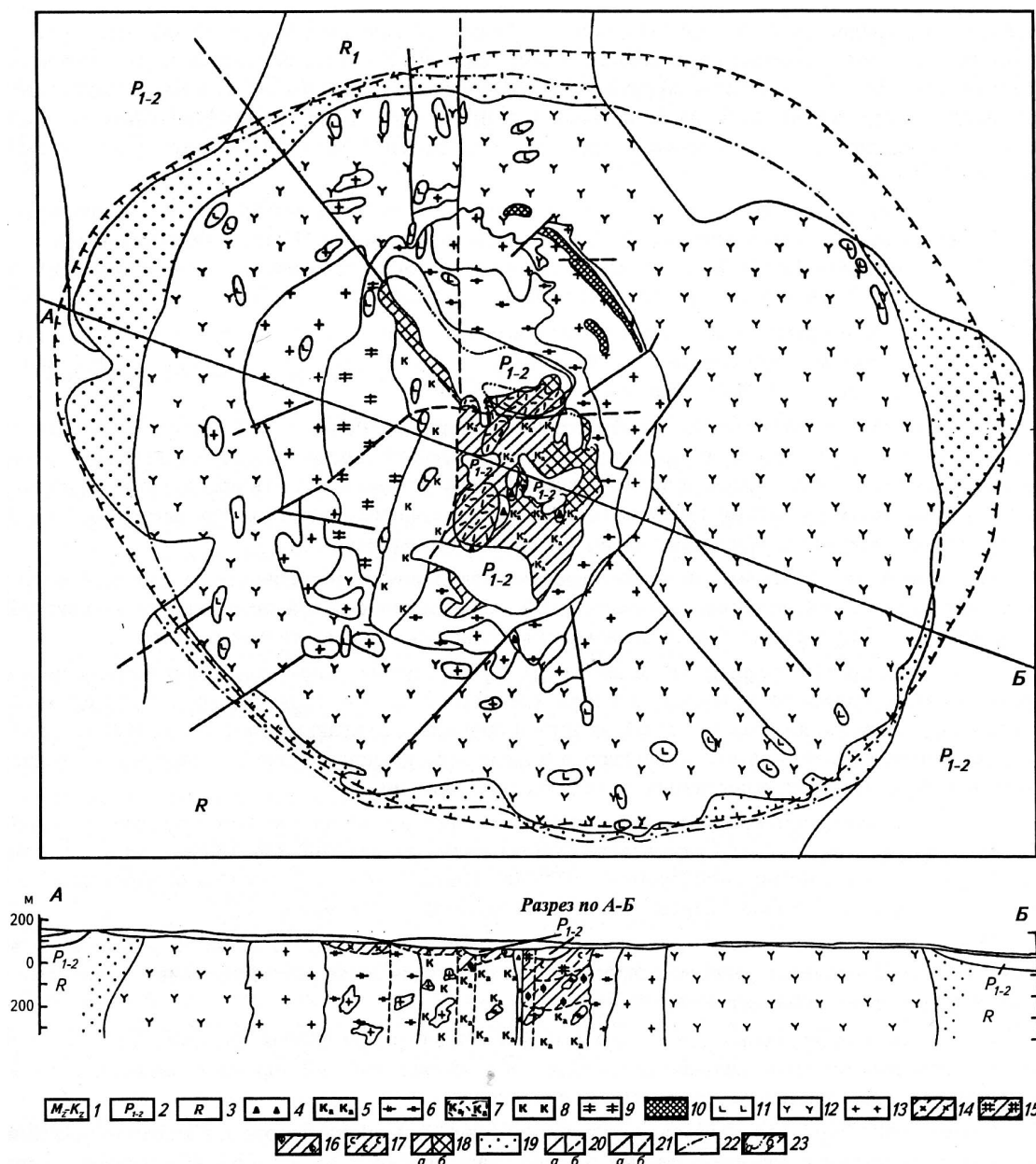


Рис. 19. Геологическое строение массива Томтор (без чехла мезо-кайнозойских отложений), по А.В. Лапину и А.В. Толстову, 1995.

Условные обозначения:

1. Осадочный комплекс: 1 – кайнозойская и мезозойская группы; 2 – пермская система; 3 – рифей.

2. Интрузивный и метасоматический комплексы: (4–10 – карбонатитовая серия; 4–7 – поздняя): 4 – эксплозивные карбонатитовые брекчии; 5 – поликарбонатные карбонаты (доломит-анкеритовые, доломит-сидеритовые, кальцит-анкеритовые и др.); 6 – калишпат-апатит-слюдистые породы; 7 – слюдисто-карбонатные (шамозит-анкеритовые и шамозит-кальцитовые породы); 8–10 – ранняя: 8 – доломит-кальцитовые и кальцитовые карбонатиты; 9 – калишпат-амфибол-карбонатные (с доломитом, кальцитом и анкеритом) породы; 10 – кальцит-флогопит-магнетитовые породы; 11 – альнеит-тингвайтовая серия: пикриты, альнеиты, пикритовые порфириды, лампрофиры; 12 – щелочные и нефелиновые сиениты; 13 – пироксениты, якупирангиты, мельтейгиты, ийолиты, уртиты.

3. Гипергенный комплекс: 14 – каолинит-гидрослюдистые коры выветривания; 15 – лимонитовые; 16 – лимонит-франколитовые; 17 – сидеритизация пород коры выветривания; 18 – площадь развития кор выветривания: *а* – остаточных (железисто-фосфатных), *б* – осветленных (пирохлор-алюмофосфатных); 19 – зоны скарнирования и мраморизации; 20 – геологические границы: установленные (*а*), предполагаемые (*б*); 21 – разрывные нарушения: достоверные (*а*), предполагаемые (*б*); 22 – границы массива по данным магниторазведки; 23 – границы массива: перекрытые осадочным чехлом (*а*), по данным гравиразведки (*б*)

Рудные тела имеют штокообразную, линзовидную или неправильную форму и протяженность от сотен метров до первых километров, залегание их часто крутое. Возраст материнских сиенитов от протерозоя до неогена.

Основные полезные минералы карбонатитов: флюорит, барит, минералы железа (магнетит, титаномагнетит), фторкарбонаты редких земель (бастнезит, паризит), фосфаты (апатит, редкоземельный апатит), баритоцелестин. Из нерудных обычны анкерит, доломит.

Карбонатитовые месторождения – это, прежде всего, месторождения редких земель цериевой подгруппы. Среднее содержание оксидов редких земель составляет многие проценты. Их запасы по отдельным месторождениям исчисляются многими миллионами и десятками миллионов тонн. Таких концентраций как по содержанию, так и по массе редких земель нет ни в одной другой редкометальной формации (рис.19).

Наряду с редкими землями в месторождениях данной формации промышленные концентрации образуют стронций, железо, а также барит и флюорит.

ЭКЗОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождения коры выветривания. Редкие земли накапливаются в корах выветривания карбонатитовых месторождений и щелочных пород как в виде первичных минералов (пирохлор, бастнезит, монацит, паризит), так и в виде новообразований. Некоторое значение для их концентрации имеет способность сорбироваться гидрооксидами железа, марганца, глинистыми минералами.

Промышленные концентрации РЗЭ иттриевой и цериевой группы образуются в корах выветривания на карбонатитах месторождения Араша в Бразилии, Томтор в России и др.

Хемогенно- и органогенно-осадочные месторождения.

Фосфориты с редкими землями. Фосфориты всегда в той или иной степени обогащены редкими землями, стронцием и радиоактивными элементами, изоморфно замещающими кальций. Обычно в фосфоритах отмечается прямая зависимость содержания редких металлов от содержания фосфора. Максимальные концентрации редких земель (0,2–0,3 %) наблюдаются во флотационных концентратах месторождений ракушечных фос-

форитов. Содержание не велико, но редкие земли, стронций и другие элементы будут получаться попутно при производстве фосфорных удобрений.

Отложения костного детрита с редкими землями, стронцием и скандием. Месторождения приурочены к монотонным толщам морских глин девонско-неогенового возраста мощностью иногда в сотни метров, протягивающиеся широкой полосой на многие сотни километров. В большинстве случаев костные остатки рыб залегают совместно с желваковыми и органо-генными фосфоритами. Подобные скопления рыбных костей известны в США, Марокко, Сирии, Иордании. В неогеновых отложениях широко распространены скопления остатков рыб (позвонков, ребер, плавников, чешуи и др.), называемых костным детритом. Кости составляют 5–25 % рудной массы. В костях содержатся до 30 % P_2O_5 , до 0,3 % – SrO ; 0,9 % – TR_2O_3 ; до 0,02 % – Sc_2O_3 , а также значительное количество урана. Пористые кости богаче редкими элементами, что указывает на большую роль сорбции в их накоплении. Редкие земли, скандий и стронций входят изоморфно вместо кальция в костный фосфат. Между содержаниями TR и P_2O_5 существует прямая зависимость.

Россыпи, аллювиальные россыпи. Это россыпи, удаленные от коренного источника. Преобладают монацит и циркон в ассоциации с магнетитом, ильменитом. Содержание монацита и циркона не превышают первых сотен граммов на тонну породы, но иногда встречаются более богатые россыпи. Запасы редкометальных минералов в россыпях изменяются в широких пределах. Преобладают мелкие месторождения.

Современные и древние прибрежно-морские россыпи. В России, на Украине, в Казахстане наиболее изучены древние россыпи, за рубежом – современные россыпи океанических пляжей (побережье Индии, Шри-Ланки, Австралии, Новой Зеландии, Бразилии). Россыпи прослеживаются на десятки и сотни километров. Большинство крупных современных пляжевых россыпей за рубежом связано с размывом кор выветривания или донных отложений прибрежной зоны, характерные для австралийских и бразильских россыпей. Древние прибрежно-морские россыпи отличаются большей площадью и значительной мощностью продуктивных отложений. Отдельные россыпи прослежены на 20 километров при мощности до 10 метров и более. Тяжелая фракция их состоит из ильменита, рутила, циркона, магнетита, титаномагнетита. Наиболее распространены существенно ильменитовые (или рутиловые) и комплексные титан-циркониевые россыпи с различным соотношением минералов титана (ильменит, рутил, лейкоксен) и циркония. Ильменит-циркон-монацитовые, циркон-монацитовые и существенно монацитовые россыпи встречаются реже. Наиболее известны интенсивно разрабатываемые ильменит-цирконовые россыпи восточного побережья Австралии. Существенно повышенные содержания монацита (до 80 кг/т) известны в россыпях на побережье Индии, Шри-Ланки, Бразилии. Древние россыпи Украины,

России и Казахстана имеют ильменит-рутил-цирконовый состав. Содержание полезных компонентов в россыпях Русской платформы колеблется (в кг/м³): циркона – 5–15, ильменита – 30–60, лейкоксена – 3–10, рутила – 5–15. Монацит встречается лишь в качестве акцессорного минерала.

Концентрации ильменита, циркона, монацита и других минералов в прибрежно-морских россыпях приурочены к тонким или мелкозернистым пескам. В монацитах из россыпей содержится от 4 до 11 % ThO₂. Содержание HfO₂ в цирконе из россыпей обычно 1–2,5 %.

РЕНИЙ (Re)

Общие сведения, свойства

Д.И. Менделеев в 1871 г. предсказал открытие рения, а в 1925 г. немецкие ученые обнаружили его спектральным методом. В Периодической системе элементов он расположен в VII группе. Чистый рений – серебристый металл, температура плавления 3180 °С, по тугоплавкости он уступает только вольфраму. Наряду с сульфофильными, рений обладает сидерофильными, оксифильными и органофильными свойствами. Оксиды рения обладают высокой летучестью, что приводит к занижению результатов анализа его соединений.

Геохимия и минералогия

Содержание рения в земной коре систематически не изучено. Кларк рения по А.П. Виноградову 0,7 мг/т. Он относится к числу типичных рассеянных элементов, хотя в природе уже установлено шесть собственных минералов рения, имеющего самый низкий кларк. Минералами-носителями рения являются сульфиды, среди которых преобладает молибденит; содержание рения в нем до 0,3 %. В конце XX в. был найден сульфид рения – ренит, обнаружен на острове Кунашир в составе эксгальационных отложений на стенках вулканического кратера.

Области применения

Использование рения сосредоточено в основном в нефтеперерабатывающей промышленности. Платино-рениевые катализаторы способствуют упрощению процесса крекинга нефти, повышению выхода высокооктанового бензина. Большое значение он приобрел в изготовлении термопар, электроконтактов, нитей накаливания и других деталей в атомной, авиаракетной и космической технике.

Промышленные типы месторождений

Производство рения полностью основано на его попутном извлечении из молибденовых концентратов меднопорфировых руд, а также из руд медистых

песчаников и сланцев. В России недавно разведано собственное месторождение рения на острове Кунашир. В настоящее время не эксплуатируется.

Запасы и ресурсы, производство, цены на сырье

Ресурсы рения в меднопорфировых рудах зарубежных стран оцениваются 10–12 тыс. т, в том числе в США 4,5 тыс. т. Потребление в США в 1997 г. составило 18 т. Цена на рений высокая, особенно в годы «рениевого бума». В 1969 г. цена на порошковый рений была в пределах 1270–1500 дол. за килограмм, а в годы «рениевого бума» поднималась до 3960 дол./кг.

2. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

КАДМИЙ (Cd)

Общие сведения, свойства

Кадмий открыт в 1817 г. немецким химиком Ф. Штроемeyerом. Это элемент II группы Периодической системы Д. Менделеева, атомный номер – 48, атомная масса – 112,41. По химическим и физическим свойствам кадмий больше всего похож на цинк. На связь с цинком указывает и название элемента. Греческим словом «кадмеа» издавна обозначали цинковые руды и оксид цинка, в котором и был открыт кадмий. Это серебристо-белый металл, мягкий, его легко ковать и прокатывать. На воздухе кадмий тускнеет, покрываясь оксидной пленкой CdO , которая предохраняет его от дальнейшей коррозии. Он медленно растворяется в кислотах, но к действию щелочей, в отличие от цинка, устойчив.

Геохимия и минералогия

Кадмий принадлежит к числу рассеянных элементов с низким кларком распространения в земной коре – 0,13 г/т (130 мг/т). Собственные минералы кадмия в природе обнаруживаются довольно редко (выявлено 11 минералов – сульфидов кадмия) и не имеют самостоятельного промышленного значения, за исключением одного рудопоявления в Боливии цинково-кадмиево-серебряного состава. Чаше других встречается гринокит CdS . Среди минералов-носителей особенно высокие содержания кадмия характерны для сульфидов: сфалерит (до 82 кг/т), халькопирит (до 1,2 кг/т), тетраэдрит (от 0,5 до 17,9 кг/т), борнит (до 1,0 кг/т).

Области применения

Кадмий имеет широкое применение: сплавы с медью, обладающие высокой электропроводностью; металлокерамические контакты; подшипники; свинцовые, алюминиевые и магниевые сплавы; кадмиевые бронзы; припои; полупроводники; аккумуляторные батареи и др. Кадмий широко используют в атомных реакторах как материал для регулирующих стержней, так как изотоп ^{113}Cd прекрасно поглощает тепловые нейтроны. Много кадмия идет на антикоррозионное покрытие жестяных и стальных изделий, здесь он работает так же, как и его аналог – цинк. Некоторые соединения кадмия ярко окрашены. Например, из сульфида кадмия получают желтые краски различных оттенков. В лакокрасочной промышленности используют продукт реакции сульфата кадмия с сульфидом бария – кадмон.

Промышленные типы месторождений

Большая часть активных запасов кадмия находится в различных свинцово-цинковых, медно-цинковых колчеданных, гораздо меньшая – в мед-

ных, олово-сульфидных, золото-сульфидных и некоторых других месторождениях, в которых практически весь кадмий заключен в основных рудообразующих сульфидных минералах. Наиболее важный его минерал-носитель – это сфалерит.

Малозначимы в практическом отношении собственно кадмиевые рудопроявления беренгуэльского типа (Боливия), представленные сульфосолями серебряно-свинцово-кадмиевых руд, содержащих до 11 % кадмия. Важными в промышленном отношении являются уникальные медно-свинцово-цинково-германиевые руды цумебского типа (Намибия), содержащие 1,2 кг кадмия на 1 т руды. Месторождение Цумеб приурочено к верхнепротерозойским осадочным породам. Рудное тело Цумеба трубообразное. Руды сплошные, брекчиевые, прожилковые, реже вкрапленные. Оруденение прослеживается на глубину около 1000 м.

Запасы и ресурсы, производство, цены на сырье

Кадмий относится к числу стратегических металлов. В США лимит на правительственное хранение составлял 11,2 тыс. т с 1997 года. Достоверные мировые запасы кадмия оцениваются примерно в 1 млн т, ресурсы – 1,2 млн т. Производство кадмия в 1993 г. достигло 20 тысяч тонн. Цена концентрата кадмия (99,5 %) в 1996 г. составляла 1,5 дол./кг.

ГАЛЛИЙ (Ga)

Общие сведения, свойства

В 1871 г. открытие галлия было предсказано Д. Менделеевым («экаалюминий»), а в 1875 г. французский химик Лекок де Буабодран обнаружил его в сфалерите спектральным методом. Открытие галлия стало первым триумфом периодического закона Менделеева. Свойства галлия поразительно точно совпали со свойствами «экаалюминия». Галлий находится в III группе Периодической системы элементов, атомный номер – 32, атомная масса – 69,72. Это серебристо-белый металл, переходит в жидкое состояние при температуре 29,7 °С, но температура его кипения высока – 2230 °С. В воде и на воздухе галлий устойчив, окисляется при температуре 260 °С, непосредственно реагирует с галогенами, серой, фосфором, растворяется в кислотах и щелочах.

Геохимия и минералогия

Кларк галлия в земной коре 18 г/т. В магматических породах максимальное содержание галлия характерно для кислых и щелочных пород (30–40 г/т), минимальное в ультрабазитах (2 г/т). Несмотря на относительно высокий кларк, галлий – рассеянный элемент. Минералы – концентраторы галлия: нефелин (20–40 г/т) и содалит (70–500 г/т). Содержание галлия в бокситах колеблется от 10 до 140, чаще 50–70 г/т. Обнаружено только четыре собственных минерала – три сульфида и оксид.

Области применения

Галлий как жидкость существует в очень большом диапазоне температур, поэтому его применяют в термометрах для измерения высоких температур.

Соединения галлия используются при производстве лазеров, светоизлучающих диодов, для панелей калькуляторов, радиоприборов, телевидения, часов, инструментов, запоминающих устройств ЭВМ и др. Галлий входит в состав важных полупроводниковых, а также легкоплавких сплавов, которые применяют в сигнальной технике, в ювелирном деле.

Промышленные типы месторождений

В мировой практике источниками промышленного получения галлия являются руды алюминия и цинка. Наивысшие содержания галлия наблюдаются в редкометально-полиметаллических месторождениях с минералами германия и галлия. Однако подобные руды известны только в двух месторождениях: Цумеб и Кипуши (Африка), где галлий присутствует в виде собственных минералов – галлита, корнваллита, майгрюна, зенгеита. На месторождениях Цумеб и Кипуши галлий в существенных количествах входит в кристаллические решетки германита (0,74–1,5 %), реньерита (0,52 %), бриартита (до 2,2 %) и др.

Запасы и ресурсы, производство, цены на сырье

Свыше 90 % мирового производства галлия получается на глиноземных заводах.

В России промышленные запасы по состоянию на 1982 год распределялись так (в %): в алюминиевых рудах – 82 (в том числе в нефелинах – 59, бокситах – 18, алинитах – 5), в цинковых рудах – 17,5, в других – 0,5 %.

Ресурсы галлия в бокситах Европы, ЮАР, Северной Америки и Австралии, подсчитанные для единичных месторождений, составили десятки тысяч тонн.

Годовое производство галлия в зарубежных странах превысило 50 т.

Цена на галлий на начало 1996 года составляла 220–280 долларов за килограмм.

ИНДИЙ (In)

Общие сведения, свойства

Индий был открыт в 1863 г. немецкими учеными Ф. Райх и Т. Рихтером по характерному цвету «индиго» спектральной линии. Он находится в III группе Периодической системы элементов. Атомный номер – 49, атомная масса – 114,82.

Металлический индий имеет красивый блестящий серебристо-белый цвет, он мягок, намного мягче свинца, малопрочен и легкоплавок – температура плавления 156,2 °С. Индий стоек к действию воздуха и воды, при нагревании соединяется с кислородом, образуя оксид (In_2O_3) желтого цвета. При обычной температуре реагирует с хлором и бромом.

Геохимия и минералогия

Кларк индия в земной коре 0,14 г/т. Это рассеянный элемент. Известно лишь пять сульфидов индия, которые не имеют самостоятельной промышленной ценности, скопления его минералов не известны.

Области применения

Наиболее широко индий используется в электронике и электротехнике, при производстве подшипниковых сплавов, припоев. Новые перспективы перед индием открываются в связи с его использованием в солнечных батареях, в волоконной оптике, микроаккумуляторах и в качестве добавки к смазочным материалам особого назначения. Индий и его сплавы с серебром используют для покрытия зеркал в особо точных приборах и рефлекторах, так как коэффициент отражения таких зеркал не меняется со временем. При добавке индия к сплавам меди растет их стойкость к действию морской воды. Соединения индия с сурьмой, мышьяком, фосфором применяют в полупроводниковой технике.

Промышленные типы месторождений

Собственных месторождений у индия нет. Он добывается попутно из руд Zn, Pb, Cu и Sn. В мировом производстве до 80 % индия приходится на свинцово-цинковые месторождения, в которых заключены и основные его запасы (70–75 %). Наиболее обогащены индием цинковые концентраты (2–800 г/т), меньше медные (0,5–100 г/т), оловянные (910–124 г/т) и свинцовые (1–10 г/т).

Запасы и ресурсы, производство, цены на сырье

Мировые учтенные запасы индия определены в 2100 т. Годовое производство индия в мире – всего несколько десятков тонн. Цена на технический индий (99,9 %) в 1996 г. составляла 550 дол./кг.

ТАЛЛИЙ (Tl)

Общие сведения, свойства

Таллий был открыт в 1861 г. англичанином У. Круксом. Изучая новым тогда спектральным методом отходы сернокислотных заводов, Крукс обнаружил ярко-зеленую линию спектра нового элемента, название которого

произвел от греческого слова «таллос», что означает «зеленая ветка». Он расположен в III группе Периодической системы Д. Менделеева между ртутью и свинцом. Атомный номер – 81, атомная масса – 204, 37. По физическим свойствам таллий – серебристо-белый металл, больше всего похож на свинец, а по химическим свойствам сходен с металлами I группы периодической таблицы. Вступая в химические реакции, халькофильный элемент таллий проявляет чаще одновалентность, нежели трехвалентность. Одновалентный таллий проявляет и оксифильные свойства, что определяет его сходство с калием и другими щелочными металлами. Гидроксид таллия $TlOH$, подобно соединениям калия и натрия, хорошо растворяется в воде и проявляет свойства сильного основания. Таллий растворим в кислотах и не растворим в щелочах. В природе таллий обычно одновалентный, реже трехвалентный. Таллий и его соединения ядовиты, что вообще характерно для тяжелых металлов.

Геохимия и минералогия

Таллий – элемент рассеянный, хотя и не очень редкий. Кларк таллия в земной коре (0,45 г/т) больше, чем золота, серебра или ртути. Хотя у таллия выявлено 30 минералов, все они крайне редки и собственных месторождений не образуют. Основные минералы-носители таллия: сфалерит, марказит, галенит, в которых средние содержания таллия по месторождениям составляют десятки и первые сотни г/т.

Области применения

Главная область применения таллия – производство ядохимикатов – инсектицидов для уничтожения грызунов и насекомых. Традиционным считается также использование таллия в электронике и оптике. Высокая токсичность таллия – серьезное препятствие расширению его применения.

Промышленные типы месторождений

Таллий добывается в основном при переработке сульфидных свинцовых и цинковых руд, а также из пиритных продуктов и мышьяковых руд. Наибольшей продуктивностью на таллий характеризуются колчеданно-полиметаллические руды, стратиформные свинцово-цинковые, вулканогенно-гидротермальные золото-серебряные руды. Повышенное содержание таллия обнаружено в железо-марганцевых конкрециях Мирового океана.

Запасы и ресурсы, производство, цены на сырье

Разведанные запасы таллия в цинковых и свинцовых рудах зарубежных стран составляют 812 тысяч тонн. Потребление таллия в США около одной тонны. Цена на металлический таллий стабильная – 16,5 долларов за килограмм.

ГЕРМАНИЙ (Ge)

Общие сведения, свойства

Германий был предсказан Д. Менделеевым в 1871 г., а в 1886 г. был открыт немецким ученым К. Винклером.

Атомный номер германия – 32. Наиболее устойчивы соединения четырех- и двухвалентного германия. Чистый германий – твердое вещество серо-белого цвета с металлическим блеском. При комнатной температуре он устойчив к действию воздуха, воды, соляной и серной кислот. Лишь при нагревании взаимодействует с азотной и концентрированной серной кислотами. Будучи аналогом кремния и углерода, германий в некоторых соединениях образует цепи, содержащие несколько последовательно соединенных атомов элемента. Примером таких соединений являются гидриды германия – известны все насыщенные гидриды вплоть до Ge_8H_{18} . Известны и германийорганические соединения.

Геохимия и минералогия

Кларк германия 1,42 г/т. В разных магматических породах его содержание остается примерно на одном уровне. Германий обладает оксифильными, сидерофильными, халькофильными и органофильными свойствами. В разных геологических процессах преобладают те или иные свойства германия.

В природе известно 20 минералов германия, из которых 8 сульфидных и 12 кислородных соединений (в зоне окисления). Собственные месторождения образуют германит $\text{Cu}(\text{Fe}_{0,5}(\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}))$ (Ge 2,7 – 10,6 %) и реньерит $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Ge})\text{S}_4$ (Ge 5,9 – 8,7 %).

Области применения

В течение долгого времени германий не имел практического применения. «Звездный час» германия наступил в середине XX в., когда были установлены его уникальные полупроводниковые свойства. Впервые германий начал применяться в 40-х гг. в электронике, и эта область применения являлась главной до недавнего времени. В настоящее время он широко используется также в вычислительной технике и волоконной оптике.

Типы руд и требования к их качеству

Германий извлекается из двух основных типов руд:

1. *Сульфидные руды* – он представлен или собственными минералами, или чаще образует примеси в других сульфидах и извлекается попутно.
2. *Угли и углистые породы* – германий извлекается попутно из золы энергетических углей и продуктов коксующихся углей.

Практический интерес для попутного извлечения представляют следующие концентрации германия (в г/т): энергетические угли – $n \cdot 10$, кок-

сующие – n , углистые породы – $n \cdot 100$, оксидные железные руды – 10. Самостоятельное извлечение германия из сульфидных руд при существующих технологиях целесообразно при содержании германия не менее 150 г/т.

Промышленные типы месторождений

Среди месторождений германия выделяются две группы: собственные германий-сульфидные и германий-сульфосольные месторождения, где германий составляет главную промышленную ценность руд, и германий содержащие комплексные руды цветных металлов, коксующиеся и энергетические руды, в которых германий является попутным компонентом.

Собственно германиевые месторождения. К этому типу относятся месторождения Цумб (Намибия) и Кипуши (Заир). Несколько десятков лет они являются основными поставщиками германия на мировом рынке. Месторождения приурочены к верхнепротерозойским осадочным породам. Руды содержат Ge, Zn, Cu, Pb, Cd, Ga и другие металлы. Формы рудных тел – трубообразные крутопадающие залежи. Руды сплошные, брекчиевые, прожилковые. Хорошо развита зона окисления и вторичного сульфидного обогащения. Германий представлен германитом и реньеритом. Содержание германиевых минералов до нескольких десятков процентов. Запасы германия исчисляются тысячами тонн.

Среди месторождений олово-серебряной формации (Боливия) находится месторождение Колькечака, которое характеризуется повышенным содержанием германия. Месторождение относится к вулканогенно-гидротермальному типу, близповерхностное, жильное. Оно отличается очень сложным составом руд, в частности широким распространением сульфосолей серебра, касситерита, аргиродита и канфилдита, развитием колломорфных текстур.

Германийсодержащие месторождения представлены несколькими формациями: медно-колчеданными, колчеданно-полиметаллическими, сульфидно-касситеритовыми, прожилково-вкрапленными медно-порфировыми. Наиболее широко распространены германий содержащие стратиформные свинцово-цинковые месторождения. Высокие концентрации отмечаются обычно в сфалерите (в среднем 190 г/т). Подобные крупнейшие месторождения известны в США (месторождения бассейна р. Миссури), России (Сардана), а на юго-западе Европы, где находится крупнейшая провинция германийсодержащих стратиформных руд, установлены содержания германия 400–1950 г/т.

Германий отмечается в железистых кварцитах докембрия России и Украины (среднее содержание 6 г/т). В магнетитовых кварцитах Кременчугского района содержания германия изменяются от 9 до 50, в среднем 29 г/т. Главный минерал-носитель германия – магнетит.

Германийсодержащие угольные месторождения. Повышенные содержания германия наблюдаются в периферических частях угленосных бассейнов, близких к областям сноса. Форма участка пласта, обогащенного германием, неправильная или округлая. Установлено, что повышенные содержания германия приурочены к таким угольным пластам, которые подстилаются и перекрываются хорошо водопроницаемыми породами (песчаниками или алевролитами). Повышенные концентрации германия наблюдаются в почве и кровле пласта, содержания в этих частях пласта возрастают в 50–70 раз. Мощность обогащенных зон составляет 10–15 см. Германий в углях находится главным образом в сорбированном состоянии. Примерами германийсодержащих углей являются угли Канады, Японии, России (угли Сахалина).

Обзор ресурсов

С 1946 г. мировое потребление германия увеличилось почти в 1000 раз и в 1995 г. составило 80 т. Основные производители – Заир, США, Намибия, Канада, Бельгия, Франция и Япония.

СЕЛЕН (Se)

Общие сведения, свойства

Селен был открыт в 1817 г. шведским химиком Й. Берцелиусом. Он принадлежит к VI группе Периодической системы элементов. Атомный номер – 34, атомная масса – 78,96. Обнаружив, что новый элемент похож на теллур («теллурус» по латыни означает «Земля»), Берцелиус назвал его селеном (по латыни «Луна»). По многим физико-химическим свойствам селен сходен с серой и теллуром. Селен – серое кристаллическое вещество. Сгорая, он превращается в оксид SeO_2 , который при взаимодействии с водой образует селенистую кислоту H_2SeO_4 – аналог серной кислоты. Серый селен обладает полупроводниковыми свойствами, причем под действием света электропроводность селена сильно возрастает. В больших дозах селен и его соединения ядовиты.

Области применения

Использование селена и его соединений стало традиционным в электротехнике (выпрямители тока), электронике (пьезооптические, акустооптические и другие полупроводниковые устройства), ксерокопировании, стеклоделии, вулканизации резины, лакокрасочной промышленности, черной металлургии, аккумуляторных батареях и твердых слоистых смазках. Селенид натрия применяется в микродозах при лечении животных. Селен используют в фотоэлементах и фотоэкспонетрах.

Геохимия и минералогия

У селена установлено 80 собственных минералов. Однако ни один из его минералов не образует собственные месторождения. Кларк селена 80 мг/т, наиболее низкие содержания в кислых магматических породах (40 мг/т), повышенные – в базальтах (130 мг/т).

Промышленные типы месторождений

Производство и основные активные запасы селена приходятся главным образом на промышленные типы медных, свинцово-цинковых и никелевых месторождений. Наиболее освоенным типом селенового сырья, дающим основное количество селеновой продукции, являются медные месторождения. Важнейшим мировым источником селена являются меднопорфировые месторождения, на которые приходится более 70 % извлекаемых с медью активных запасов селена зарубежных стран. Содержания селена в рудах медно-цинково-колчеданных и серноколчеданных месторождений – самые высокие среди сульфидных месторождений.

Селен часто встречается в экзогенных урановых месторождениях. Высокие содержания селена отмечены также в фосфоритах формации Фосфория (США).

Запасы и ресурсы, производство, цены на сырье

Запасы селена на начало 1994 г. составляли 130 тыс. т в развитых странах зарубежья. Производство селена в развитых зарубежных странах составило 2000 т в 1992 г. Цена на технический селен (99,5 %) достигала 10 дол./кг.

ТЕЛЛУР (Te)

Общие сведения, свойства

Теллур обнаружен в золотых рудах Трансильвании венгерскими химиками в 1782 г. Теллур – элемент VI группы Периодической системы Д. Менделеева. Это самый тяжелый (атомная масса – 127,6) и малораспространенный элемент.

Серебристо-белый теллур внешне похож на сурьму. По химическим свойствам он близок к сере и селену. Как и большинство тяжелых металлов, теллур токсичен, еще более ядовиты его соединения, особенно гидрид теллура.

Геохимия и минералогия

Кларк теллура (1,0 мг/т) установлен расчетным путем по отношению теллура к сере. Детально распространенность теллура в земной коре не изучена. В природных условиях найдено более ста минералов теллура, главным образом класса теллуридов и сульфотеллуридов, однако, промышлен-

ными являются минералы-носители, из которых наиболее важное значение имеют халькопирит, галенит, пирит, пентландит, пирротин, молибденит, сфалерит, антимонит, киноварь. Теллур в минералах – носителях находится в виде изоморфной и микроминеральной примеси.

Области применения

Используется как легирующая добавка к чугунам, стали и меди, способствующая улучшению их обрабатываемости; как один из эффективных полупроводников, в частности для лазеров; используется в инфракрасных приборах, специальных стеклах, фототехнике, термоэлектрических материалах, в солнечных элементах.

Промышленные типы месторождений

Теллур извлекают только попутно при переработке сульфидных медных, отчасти свинцовых руд, а также золото-серебро-теллуридных руд.

По запасам и добыче теллура на первом месте стоят медные месторождения, из которых производится больше половины получаемого в мире теллура. Минералы теллура в медно-никелевых рудах: гессит, алтаит, сильванит, калаверит и др. Значительное количество теллура содержат золото-теллуридные месторождения. В близповерхностных месторождениях преимущественно распространены теллуриды золота и серебра, а в месторождениях умеренных глубин – теллуриды висмута.

Запасы и ресурсы, производство, цены на сырье

Активные запасы теллура находятся в медных, свинцово-цинковых, никелевых и в некоторых месторождениях благородных металлов, например, золото-теллуридными являются крупнейшие месторождения: Калгурли (Австралия), Крипл-Крик, Голдфилд (США) и др. Мировые запасы теллура оцениваются по состоянию на 2012 год в 24 000 т, в том числе: Перу – 3600 т, США – 3500 т, Канада – 800 т. Цены за последние годы испытывают тенденцию к снижению: на начало 2015 г. мировые цены в пределах 92,5–112,5 дол./кг. В России цена металлического теллура марки Те-0 Те-1 составила 19 500 руб./кг.

3. МЕСТОРОЖДЕНИЯ СИДЕРОФИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

СКАНДИЙ (Sc)

Общие сведения, свойства

Скандий предсказан Д.И. Менделеевым под названием «экабор», позже открыт шведским химиком Л. Нильсоном (в 1879 г.), который назвал новый элемент скандием в честь Скандинавии. Это химический элемент первой подгруппы третьей группы Периодической системы Д. Менделеева. Чистый металлический скандий удалось получить лишь в 1937 г.; это легкий металл с характерным желтым отливом, который появляется при контакте металла с воздухом. Скандий обладает уникальным сочетанием свойств: низкой плотностью ($3,0_{\text{г/см}^3}$), почти равной алюминию, и высокой температурой плавления, в два с половиной раза превышающей температуру плавления алюминия. По химическим свойствам скандий близок к иттрию и лантаноидам, железу и магнию.

Геохимия и минералогия

Кларк скандия в земной коре примерно 22 г/т, наиболее высокое среднее содержание в основных породах – 37 г/т, низкое – в щелочных – 4,8 г/т и в осадочных – 8,2 г/т, в метаморфических породах среднее содержание 20,1 г/т. Скандий – рассеянный элемент, почти всегда содержится в минералах, содержащих редкоземельные элементы.

Основная форма нахождения скандия в природе – рассеяние его в породообразующих минералах железа и магния. Собственные минералы скандия очень редки. В гранитных пегматитах встречен силикат скандия – тортейтит ($\text{Sc}(\text{Si}_2\text{O}_7)$), призматические кристаллы которого моноклинной сингонии окрашены в бурый, черный или серовато-зеленый цвет.

Области применения

Скандий – элемент будущего, пока он используется ограниченно для изготовления полупроводников, катализаторов. Добавки карбида скандия в карбид титана повышают его твердость до сопоставимой с алмазом. Сплавы с добавлением скандия обладают высокой прочностью. Скандий используется при изготовлении высокотемпературной керамики, ЭВМ, лазерных приставок. Оксид скандия используют в изготовлении ферритов, люминофоров, в производстве стекла и керамики. Большие перспективы использования скандия в качестве конструкционного материала летательных аппаратов.

Промышленные типы месторождений

Скандий добывается попутно при переработке урановых и титановых руд, в меньшей степени вольфрамит, танталит-колумбита и ряда других

минералов. Эти источники попутной добычи снабжают промышленность скандием уже на протяжении нескольких десятков лет. В последние годы изучено несколько типов собственных месторождений скандия, но серьезное внимание приобретают лишь скандиеносные метасоматиты и их коры выветривания. К числу собственных месторождений относятся и гранитные пегматиты с тортвейтитом.

Пегматитовые месторождения известны в Карелии, Горном Алтае, в Казахстане, Норвегии, на Мадагаскаре. Главные пороодообразующие минералы пегматитовых жил – кварц, олигоклаз, микроклин, биотит, иногда присутствует низкотемпературный альбит (клевеландит). В составе акцессорных минералов присутствуют тортвейтит, циркон, гадолинит, самарскит, монацит, ксенотим, уранинит, торит и др. Тортвейтит содержит до 50 % Sc_2O_3 , образует призматические, часто конусовидные кристаллы размером 10×2 см, иногда до 35×4 см. В 80-х годах прошлого века в Норвегии разведано пегматитовое месторождение с запасами скандия более 3 т.

Метасоматические месторождения (альбититовый генетический тип). В горном Алтае выявлено месторождение Кумир, приуроченное к юго-западной части штокообразного тела кварцевых порфиров размером в плане $3 \times 1,5$ км. Оруденение локализовано в останце кровли вмещающих пород в непосредственном контакте с кварцевыми порфирами, интенсивно альбитизированными с флюоритом, турмалином и биотитом. В приконтактной зоне проявлены также процессы скарнирования и ороговикования.

Ведущая рудная формация – скандиево-редкоземельная. В ее составе присутствуют уранинит, тортвейтит, гадолинит, флюорит и др. Содержание скандия изменчиво от нескольких до 2400 г/т. Рудными являются интервалы с содержанием скандия более 50 г/т. Подземными горными выработками и скважинами рудная зона прослежена на 600 м в длину при ширине 150 м и по падению на 250 м. Содержание тортвейтита в биотитовом слюдите с флюоритом, пиритом и карбонатом достигает 1 % в виде призматических кристаллов до 1 мм длиной, радиально-лучистых сростаний и неправильной формы зерен. Среднее содержание скандия – не менее 200 г/т, запасы – сотни тонн, а по всему рудному району ресурсы составляют тысячи тонн.

Метасоматические руды генетического класса линейных альбититов выявлены в конце XX в. в пределах Желтоводского месторождения урана (Украина). В боковых породах отработанной урановой залежи было выявлено интенсивное развитие комплексных руд скандия, ванадия, лантаноидов иттриевой группы, циркония и гафния. Руды имеют нижнепротерозойский возраст, залегают среди железистых кварцитов криворожской серии, в составе которых развиты карбонаты, магнезиорибекит, эгирин-акмит, актинолит-тремолитовые амфиболы, кварц, альбит, апатит. Выделяются два типа руд: 1) ванадий-скандиевые и 2) скандий-цирконий-редкоземельные. Мощность рудных тел первого типа 7–10 м, длина по простиранию от 25 до

415 м; мощность руд второго типа от долей метра до 5–6 м (иногда до 10 м), длина по простиранию – от 30 до 350 м. По падению рудные залежи обоих типов имеют протяженность от 40 до 380 м. Содержание металлов в рудных существенно карбонатных метасоматитах достигает (г/т): Sc – 720 , V – 5400 , Zr – 12 000 , Hf – 300 г/т.

Запасы и ресурсы, производство, цены на сырье

Мировые запасы скандия превышают 1млн т. Объемы производства очень невелики, в последнее время составляют несколько тонн. Потребление составляет также единицы тонн. Цена на мировом рынке достигала 250 дол./г, в последние годы упала до нескольких долларов за грамм.

Заключение

Редкие и рассеянные элементы в XXI в. будут играть все возрастающую роль в техническом прогрессе в целях обеспечения высокого жизненного уровня населения. Знание их свойств, условий формирования концентраций в промышленных масштабах будут способствовать научному прогнозу, эффективным поискам и разведке для опережающего обеспечения различных отраслей промышленности минеральным сырьем. В заключение приведем примеры важнейших генетических типов месторождений редких и рассеянных элементов (табл. 2), имеющих важное промышленное значение в современной экономике.

Таблица 2

Важнейшие промышленные генетические типы месторождений редких и рассеянных элементов

№	Элемент, кларк в земной коре (г/т, мг/т)	Кондиции руд (г/т)	Промышленный генетический тип	Примеры (месторождение, местонахождение)
1	2	3	4	5
1	Литий 25 г/т	3300	Пегматитовый	Васин Мыльк , Кольский п-ов
		115 мг/кг	Осадочный	Оз. Серлз, США
2	Рубидий 82 г/т, Цезий 5 г/т	Rb – 0,1– 0,25 % Cs – 0,1– 0,6 %	Пегматитовый (околопегматитовых метасоматитов)	Гольцовское, Вост. Саяны
3	Бериллий 2–6 г/т	70	Плутоногенно-гидротермальный	Ермаковское, Бурятия
4	Иттрий 11 г/т, Лантаноиды 100 г/т		Карбонатитовый	Томтор, Сибирская платформа

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5
5	Цирконий 185 г/т	2000	Литоральные россыпи	Ставропольское, Скифская плита
6	Гафний 3,8 г/т		Литоральные россыпи	Ставропольское, Скифская плита. Рассеянный элемент, извлекается из циркона
7	Тантал, 2,2 г/т Ниобий 21 г/т	1400	Карбонатитовое	Ловозерское, Кольский п-ов, Томтор, Сибирская платформа
8	Скандий 17 г/т		Альбититовый	Рассеянный элемент. Кумир, Горный алтай
			Линейных альбититов	Скандий извлекается из урановых руд. Желтые воды, УКЩ
9	Рений 0,7 мг/т	3000	Грейзенового, плутоногенно-гидротермального генетических классов	Рассеянный элемент. Производство рения основано на попутном извлечении из молибденовых, меднопорфировых руд
10	Кадмий 0,15 г/т	До 8 % в сфалерите	Колчеданный, плутоногенно- и вулканогенно-гидротермальных генетических классов	Рассеянный элемент. Большая часть запасов кадмия находится в свинцово-цинковых, медно-цинковых колчеданных, меньшая – в медных, олово-сульфидных, золото-сульфидных и др. месторождениях
11	Галлий 18 г/т	50–70	Экзогенный, остаточный, осадочный	Рассеянный элемент. Свыше 90 % мирового производства галлия получается из экзогенных месторождений бокситов на глиноземных заводах. Содержание галлия в бокситах колеблется от 10 до 140, чаще 50–70 г/т
12	Индий $n \times 10$ мг/т	500	Колчеданный, гидротермальный	Рассеянный элемент. Собственных месторождений у индия нет. Он добывается попутно из руд Zn, Pb, Cu и Sn. В мировом производстве до 80 % индия приходится на свинцово-цинковые месторождения

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5
13	Таллий 1,2 г/т	150	Колчеданный, гидротермальный	Рассеянный элемент Таллий добывается в основном при переработке сульфидных свинцовых и цинковых руд, а также из пиритных продуктов и мышьяковых руд
14	Германий 1,42 г/т	$n \times 100$	Стратиформные свинцово-цинковые месторождения. Осадочные месторождения углей	Рассеянный элемент. <i>Собственно германиевые месторождения:</i> Цумеб (Намибия) и Кипуши (Заир). Наиболее широко распространены германий-содержащие стратиформные свинцово-цинковые месторождения. Германий в углях находится главным образом в сорбированном состоянии. Примеры: угли Канады, Японии, России (угли Сахалина)
15	Селен 0,08 г/т		Плутоногенно-гидротермальный, колчеданный	Рассеянный элемент. Важнейшим мировым источником селена являются медно-порфировые месторождения, на которые приходится более 70 % извлекаемых с медью активных запасов селена зарубежных стран. Содержания селена в рудах медно-цинково-колчеданных и серноколчеданных месторождений самые высокие среди сульфидных месторождений
16	Теллур 10 мг/т		Колчеданный, вулканогенно-гидротермальный	Рассеянный элемент. Теллур извлекают только попутно при переработке сульфидных медных, отчасти свинцовых руд, а также золото-серебро-теллурических руд. По запасам и добыче теллура на первом месте стоят медные месторождения

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Авдонин В.В. Месторождения металлических полезных ископаемых / В.В. Авдонин, Б.Е. Бойцов, В.М. Григорьев [и др.]. – М. : Геоинформмарк, 1999. – 272 с.
2. Авдонин В.В. Месторождения металлических полезных ископаемых / В.В. Авдонин, Б.Е. Бойцов, В.М. Григорьев [и др.]. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Академический Проект : Трикста, 2005. – 597 с.

Дополнительная

1. Бойцов В.Е. Месторождения благородных, радиоактивных и редких металлов / В.Е. Бойцов, Г.Н. Пилипенко, Н.А. Солодов ; под ред. Л.В. Оганесяна. – М. : НИИ-Природа, 1999. – 220 с.
2. Смирнов В.И. Курс рудных месторождений / В.И. Смирнов, А.И. Гинзбург, В.М. Григорьев [и др.]. – 2-е изд. – М. : Недра, 1986. – 360 с.
3. Солодов Н.А. Геохимия лития, рубидия и цезия / Н.А. Солодов, Л.С. Балашов, А.А. Кременецкий. – М. : Недра, 1980. – 233 с.
4. Ставров О.Д. Геохимия лития, рубидия, цезия в магматическом процессе / О.Д. Ставров. – М. : Недра, 1978. – 214 с.
5. Коваль И.К. Геология радиоактивных и редкометальных месторождений : учеб. пособие / И.К. Коваль. – Воронеж, 2006.
6. Энциклопедический словарь юного химика. М. : Педагогика, 1982. – 367 с.

Учебное издание

**Савко Константин Аркадьевич,
Лебедев Иван Петрович**

**МЕСТОРОЖДЕНИЯ
РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

Учебное пособие

Редактор *М.С. Исаева*
Компьютерная верстка *Е.Н. Комарчук*

Подписано в печать 24.06.2015. Формат 60×84/16
Уч.-изд. л. 3,4. Усл. печ. л. 3,0. Тираж 50 экз. Заказ 349

Издательский дом ВГУ
394000 г. Воронеж, пл. Ленина, 10

Отпечатано в типографии Издательского дома ВГУ
394000 г. Воронеж, ул. Пушкинская, 3