

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(СПбГУ)  
Институт наук о Земле  
Кафедра геохимии

**Литофильные элементы с переменной  
валентностью: Nb, Ta, W**

**Выполнила:**  
студ-ка 4 курса,  
каф. геохимии,  
Казанцева Мария Ивановна

Санкт Петербург  
2015

Введение	3
Глава 1. Общие сведения и свойства	5
Глава 2. Минералогия	7
Глава 3. Геохимия	9
3.1. Распространенность в космосе и основных оболочках Земли	9
3.1.1. Геохимия элементов в литосфере	10
3.2. Формы миграции, факторы концентрации и рассеяния.	13
Возможности изоморфных замещений	
3.3. Рудные формации и промышленные типы месторождений	16
Глава 4. Экология - роль и поведение в биосфере, влияние на человеческий организм	21
Глава 5. Экономика	21
6. Заключение	25
7. Список литературы	27

## Введение

По классификации В.А. Гольдшмита Ti; Nb, Ta, W; U; Mo, Re относятся к группе литофильных элементов с переменной валентностью (рис.1). *Литофильные элементы* – элементы горных пород, которые имеют специфическое сродство с кислородом и в условиях коры образуют минералы – кислородные соединения.

Такие элементы как Mo, (W), (Nb), Ta, так же, относят к группе сидерофильных элементов, а (Ti) к халькофильным элементам для метеоритов.

По химическим свойствам Ti, Nb, Mo, Ta, W, Re относят к группе переходных металлов (ее образуют катионы и соединения с незаполненным d-слоем). (Козлов, Предовский, 2005)

Периоды		Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																		Энергетический уровень	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX			
Ряды	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а		
1	1	<b>H</b> водород 1,008																	<b>He</b> гелий 4,003	2	
2	2	<b>Li</b> литий 6,941	<b>Be</b> бериллий 9,0122	<b>B</b> бор 10,811	<b>C</b> углерод 12,011	<b>N</b> азот 14,007	<b>O</b> кислород 15,999	<b>F</b> фтор 18,998	<b>Ne</b> неон 20,179										<b>Ar</b> аргон 39,948	18	
3	3	<b>Na</b> натрий 22,99	<b>Mg</b> магний 24,312	<b>Al</b> алюминий 26,982	<b>Si</b> кремний 28,086	<b>P</b> фосфор 30,974	<b>S</b> сера 32,064	<b>Cl</b> хлор 35,453	<b>Ar</b> аргон 39,948										<b>Kr</b> криптон 83,8	36	
4	4	<b>K</b> калий 39,102	<b>Ca</b> кальций 40,08	<b>Sc</b> скандий 44,956	<b>Ti</b> титан 47,88	<b>V</b> ванадий 50,942	<b>Cr</b> хром 51,996	<b>Mn</b> марганец 54,938	<b>Fe</b> железо 55,845	<b>Co</b> кобальт 58,933	<b>Ni</b> никель 58,7								<b>Kr</b> криптон 83,8	36	
5	5	<b>Cu</b> медь 63,546	<b>Zn</b> цинк 65,37	<b>Ga</b> галлий 69,72	<b>Ge</b> германий 72,59	<b>As</b> мышьяк 74,922	<b>Se</b> селен 78,96	<b>Br</b> бром 79,904	<b>Kr</b> криптон 83,8										<b>Xe</b> ксенон 131,3	54	
6	6	<b>Rb</b> рубидий 85,468	<b>Sr</b> стронций 87,62	<b>Y</b> иттрий 88,906	<b>Zr</b> цирконий 91,22	<b>Nb</b> ниобий 92,906	<b>Mo</b> молибден 95,94	<b>Tc</b> технеций 98	<b>Ru</b> рутений 101,07	<b>Rh</b> родий 102,906	<b>Pd</b> палладий 106,4								<b>Xe</b> ксенон 131,3	54	
7	7	<b>Ag</b> серебро 107,868	<b>Cd</b> кадмий 112,41	<b>In</b> индий 114,82	<b>Sn</b> олово 118,69	<b>Sb</b> сурьма 121,757	<b>Te</b> теллур 127,6	<b>I</b> йод 126,905	<b>Xe</b> ксенон 131,3										<b>Rn</b> радон (222)	86	
8	8	<b>Cs</b> цезий 132,905	<b>Ba</b> барий 137,34	ЛАНТАНОИДЫ		<b>Hf</b> гафний 178,49	<b>Ta</b> тантал 180,948	<b>W</b> вольфрам 183,85	<b>Re</b> рений 186,207	<b>Os</b> осмий 190,2	<b>Ir</b> иридий 192,22	<b>Pt</b> платина 195,09									
9	9	<b>Au</b> золото 196,967	<b>Hg</b> ртуть 200,59	<b>Tl</b> таллий 204,37	<b>Pb</b> свинец 207,19	<b>Bi</b> висмут 208,98	<b>Po</b> полоний (209)	<b>At</b> астат (210)	<b>Rn</b> радон (222)												
10	10	<b>Fr</b> франций (223)	<b>Ra</b> радий (226)	АКТИНОИДЫ		<b>Rf</b> резерфордий (261)	<b>Db</b> дубний (262)	<b>Sg</b> сигборгий (263)	<b>Bh</b> борий (264)	<b>Hn</b> ханей (265)	<b>Mt</b> мейтнерий (266)	<b>110</b>									
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RO <sub>4</sub>												
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH <sub>4</sub>	RH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> R	HR													
<b>Л А Н Т А Н О И Д Ы</b>																					
7	57	<b>La</b> лантан 138,905	<b>Ce</b> церий 140,12	<b>Pr</b> празеодим 140,908	<b>Nd</b> неодим 144,24	<b>Pm</b> прометий (145)	<b>Sm</b> самарий 150,4	<b>Eu</b> европий 151,96	<b>Gd</b> гадолий 157,25	<b>Tb</b> тербий 158,926	<b>Dy</b> диспрозий 162,5	<b>Ho</b> гольмий 164,93	<b>Er</b> эрбий 167,26	<b>Tm</b> тулий 168,934	<b>Yb</b> иттербий 173,04	<b>Lu</b> лютеций 174,97					
<b>А К Т И Н О И Д Ы</b>																					
7	89	<b>Ac</b> актиний (227)	<b>Th</b> торий 232,038	<b>Pa</b> протактиний (231)	<b>U</b> уран 238,029	<b>Np</b> нептуний (237)	<b>Pu</b> плутоний (244)	<b>Am</b> амерций (243)	<b>Cm</b> курий (247)	<b>Bk</b> берклий (247)	<b>Cf</b> калфорний (251)	<b>Es</b> эйнштейний (252)	<b>Fm</b> фермий (257)	<b>Md</b> менделевий (288)	<b>No</b> нобелий (289)	<b>Lr</b> лоуренсий (260)					

Рис1. Положение Ti, Nb, Ta, W, U, Mo и Re в Таблице Менделеева

По сходному поведению в геологических процессах элементы U, Ti, Nb, Ta относятся к группе высокозарядных элементов (рис.2). Высокозарядные элементы являются наименее подвижными при различных наложенных процессах, чем крупноионные литофильные элементы, а их распределение помогает судить о природе

различных магматических пород. Ti, также, относится к группе транзитных элементов и является более подвижным при различных геологических процессах по сравнению с высокозарядными элементами. (Скляров, 2001)



Рис.2. Диаграмма ионный радиус-ионный заряд для элементов-примесей: ионный потенциал (отношение заряда к радиусу), равный 2, разделяет поля крупноионных литофилов и высокозарядных элементов (Скляров, 2001).

В данной работе будут рассмотрены три литофильных элемента с переменной валентностью: Nb и Ta, W.

## Глава 1. Общие сведения и свойства

### Истории открытия элементов

*Ниобий*, как и многие другие элементы, открывали дважды. В 1801 г. Чарльз Хатчет выделил из черного минерала оксид неизвестного элемента. По месту находки назвали минерал колумбитом, а элемент колумбием. Через год швед А.Г. Экеберг выделил из этого же минерала еще один элемент и назвал его *танталом*. Сходство элементов было настолько сильным, что их долго считали одним элементом. И только в 1844 г. немец Г. Розе, анализируя колумбит из Баварии, обнаружил оксиды двух элементов - один признанного уже тантала, другой, почти его близнец, он назвал ниобием (в честь дочери Тантала). Металлический ниобий был получен только в 1866 г.

*Вольфрам* был открыт в конце XVIII в., хотя его минералы вольфрамит и тунгстен (шеелит) были известны веком раньше. В 1783 г братья Элюар сообщили об открытии нового элемента, желтый оксид которого они получили, разлагая вольфрамит азотной кислотой вместе с оксидами марганца и железа. Они предложили назвать элемент вольфрамом, хотя в Европе он еще долго именовался как тунгстен и обозначался Ти. Под этим названием его открыл в шеелите химик К. Шееле в 1781 г. (Макрыгина, 2011).

### Атомное строение и физические и химические свойства (табл. 1)

***Ниобий (Nb)***. Порядковый № 41. Элемент V группы, побочной подгруппы, располагающийся в 5 периоде, 6 ряду ПСХЭМ. Масса атома 92,906, количество электронов 41, протонов 41, нейтронов 52. Строение внешних электронных оболочек имеет следующий вид:  $5s^14d^4$ .

Ниобий - нечетный-нечетный редкий d-металл с одним стабильным изотопом  $^{93}\text{Nb}$  и рядом радионуклидов. По диагонали его соседи Ti и Sn, с которыми он геохимически связан. По плотности ионов близок к  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ . Это открывает широкие возможности изоморфизма. Строение электронной оболочки отличается тем, что на внешней оболочке всего один электрон. В результате устойчивая валентность равна +5. (Макрыгина В.А., 2011). Образует многочисленные сложные оксиды, карбонилы, силикаты, фтор- и органокомплексы. Ниобий литофильный и оксифильный элемент (Макрыгина, 2011).

Ниобий - белый ковкий металл, покрытый с поверхности тонкой светло-серой оксидной пленкой, растворимой в щелочах. Парамагнетик. Хорошо обрабатывается давлением; удовлетворительно сохраняет механические свойства при высоких температурах. Поглощая газы (водород, азот, кислород), становится хрупким. Ниобий из всех металлов имеет самую высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние. При комнатной и несколько повышенной температуре ниобий химически весьма устойчив (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

**Тантал (Ta).** Порядковый № 73. Элемент V группы, побочной подгруппы, располагающийся в 6 периоде, 8 ряду ПСХЭМ. Масса атома 180,948, количество электронов 73, протонов 73, нейтронов 108. Строение внешних электронных оболочек имеет следующий вид:  $6s^25d^3$ .

Тантал также дважды нечетный, еще более редкий d-металл с двумя природными изотопами: стабильным  $^{180}\text{Ta}$  (99,99 %) и радиоактивным  $^{181}\text{Ta}$  (0,01 %;  $T_{1/2} = 1 \cdot 10^{13}$  лет). Тантал находится в таблице под Nb и по свойствам является его близнецом. Устойчивая валентность +5 (Макрыгина В.А., 2011). Размер ионного радиуса  $\text{Ta}^{5+}$  - (0,68 Å) (Горжевская, 1974). Как и для Nb, для Ta характерны оксиды, фториды и карбиды, а также фтор- и органокомплексы. При повышенной температуре Ta устойчивее, чем Nb, но выше 360 °C интенсивно поглощает газы, а выше 600 °C - сгорает. (Макрыгина, 2011).

Тантал - светло-серый с синеватым оттенком ковкий металл, покрытый с поверхности тончайшей, но весьма прочной и устойчивой оксидной пленкой. Парамагнетик. Чистый тантал пластичен и легко обрабатывается давлением на холоде. Поглощение газов, а также присутствие даже ничтожной примеси углерода придает танталу хрупкость (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

Nb и Ta из-за достройки внутренней орбиты имеют одинаковые ионный (0,69 Å) и атомный (1,46 Å) радиусы, одинаковые параметры кубической центрированной решетки. В то же время тантал в два раза тяжелее ниобия: 8,3 и 16,6, более тугоплавкий:  $T_{\text{пл}} = 2415$  и  $2996$  °C, а  $T_{\text{кип}} = 3300$  и  $5300$  °C. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов у Nb в 15 раз меньше, чем у Ta. (Макрыгина, 2011)

**Вольфрам (W).** Порядковый №74. Элемент VI группы, побочной подгруппы, располагающийся в 6 периоде, 8 ряду ПСХЭМ. Масса атома 183, 85, количество

электронов 74, протонов 74, нейтронов 110. Строение внешних электронных оболочек имеет следующий вид:  $6s^25d^4$ .

Вольфрам является малораспространенным 5d-металлом. Он представлен пятью изотопами -  $^{180}\text{W}$  (90,13 %),  $^{182}\text{W}$  (26,41%),  $^{183}\text{W}$  (14,4%),  $^{184}\text{W}$  (30,64),  $^{186}\text{W}$  (28,41 %) и шестью короткоживущими радионуклидами. Вольфрам - самый тугоплавкий металл:  $T_{пл} = 3387\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 6690\text{ }^\circ\text{C}$ , он серый, блестящий. (Макрыгина, 2011)

Табл.1. Сравнительная таблица свойств ниобия, тантала и вольфрама по (Макрыгина, 2011)

Элемент	№п.п	Ат.масса	Строение внешних оболочек	Валентность	Радиус иона, Å	Потенциал ионизации, эВ	Плотность, г/см <sup>3</sup>
<b>Nb</b>	41	92,906	$5s^14d^4$	Устойчивая +5	$\text{Nb}^{5+}$ 0,69 (Горжевская, 1974)	6,88	8,55
<b>Ta</b>	73	180,948	$6s^25d^3$	Устойчивая +5	$\text{Ta}^{5+}$ 0,68 (Горжевская, 1974)	7,70	16,6
<b>W</b>	74	183, 85	$6s^25d^4$	Главная +6 (в оксидах и кислоте), в галогенидах и сульфидах +4 и редко +2.	$\text{W}^{6+}$ 0, 66	7,98	19,27

## Глава 2. Минералогия

W, Ta и Nb – литофильные элементы, поэтому основные их минералы – это оксиды.

Близость химических свойств Nb и Ta обуславливает их одинаковое поведение в геологических процессах и нахождение в одних и тех же минералах. Из 80 известных минералов более 50 составляют оксиды и гидроксиды и 19 силикаты. Из собственных минералов широко распространены тантало-ниобаты и титано-тантало-ниобаты с

примесями U, Th, Zr и PЗЭ. Наиболее распространены и имеют практическое значение следующие минералы: пироклор  $(Ca,Na)_2(Nb,Ta,Ti)_2O_6(O,OH,F)$  и крайний танталовый член – микролит (ограниченный изоморфизм), минералы изоморфного ряда колумбита  $(Fe, Mn)Nb_2O_6$  - танталита  $(Fe, Mn)Ta_2O_6$ , лопарит  $NaCe(Ti,Nb)_2O_6$ , значительно более редки гатчетолит, фергусонит, эшинит, из силикатов - эвдиалит, валерит, ферсманит и др.

Помимо собственных минералов, Nb и Ta в виде примесей всегда присутствуют в минералах Ti, Zr, Sn, W. Чаще всего это не изоморфное вхождение, а микровключения сложных оксидов Nb и Ta. Например присутствие в вольфрамите – микровключений скандиевого колумбита  $Sc(Nb,Ta)O_4$  (Макрыгина, 2011).

Петрогенным аналогом ниобия и тантала является титан. Ниобий и в меньшей степени тантал рассеиваются в кристаллических решетках титансодержащих породообразующих силикатов (биотита, амфиболов и титанита), отчасти также оксидов (титаномагнетита, ильменита, рутила) (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998). В гранитах Nb и Ta рассеиваются в основном в ильмените и биотите (143 г/т Nb и 15 г/т Ta), в ультраосновных-щелочных породах - в минералах титана (титаномагнетите, перовските, ильмените) (Макрыгина, 2011).

Главные руды *вольфрама* представлены вольфрамитом  $(Fe,Mn)WO_4$  (ферберит железистый и гюбнерит марганцевый) и шеелитом  $CaWO_4$ , ассоциирующим с ними ферритунгститом  $Ca_2Fe_4[WO_4]_7 \cdot 9H_2O$ . Вольфрам образует сульфид - тунгстенин  $WS_2$ . Для вольфрамитов характерны высокие количества примесей Nb (0,4-1,6 %), Ta (0,08-0,56 %), Sc (0,05-0,20 %), в шеелитах до 0,12 % PЗЭ. Соответственно, много W содержится в танталониобатах - колумбите, бетафите и др.

Среди породообразующих минералов самые высокие содержания W характерны для мусковитов из вольфрамоносных грейзенов - от 100 до 900 г/т (возможно, это включения вольфрамита). В обычных минералах отмечают низкие содержания W (г/т): в амфиболах 5, в биотитах 3,8, в полевых шпатах 2,3, в кварцах 1,7 (Макрыгина, 2011).



## Глава 3. Геохимия

### 3.1. Распространенность в космосе и основных оболочках Земли

#### Происхождение элементов

Тяжелые элементы, расположенные в Таблице Менделеева за группой железа и до висмута (сюда входят Nb, Ta и W) образуются в результате s-процесса – процесса медленного захвата нейтронов, при котором образующиеся неустойчивые ядра распадаются прежде, чем успевают присоединить следующий нейтрон. S-процесс идет в недрах звезд при их нормальной стадии эволюции (Рыжов, 2000).

#### Распределение в геосферах (г/т) (табл.2)

**Ниобий.** В мантии и метеоритах его мало, но в углистых хондритах встречен самородный Nb. В слоях земной коры он распределен равномерно: в океанической коре 18, в континентальной 20, в кристаллическом фундаменте 20, в осадочном слое 7,7.

**Тантал.** В пиролитовом слое его содержание 0,1, в океанической коре 0,43, в континентальной 2,3, в кристаллическом фундаменте 1,8, в осадочном слое 0,5. (Макрыгина, 2011)

Кларк ниобия для верхней части земной коры составляет, по оценкам различных геохимиков,  $(1,6-2) \cdot 10^{-3}\%$ , тантала -  $(1,5-2,5) \cdot 10^{-4}\%$  (по массе) (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

**Вольфрам.** Вольфрам по распространенности в земной коре занимает 28-е место, его кларк  $(1-1,3) \cdot 10^{-4} \%$  (по массе) (ФГУ ГКЗ, 2007). В примитивной мантии его содержание составляет 0,016, в нижней континентальной коре – 0,7, в верхней континентальной коре – 2 (Макрыгина, 2011).

*Табл.2. Атомная распространенность элементов по (Макрыгина, 2011)*

Элемент	Солнечная система (на $10^6$ ат. Si) (Goles, 1969)	Примитивная мантия, г/т	Океаническая кора, г/т	Континентальная кора, г/т		Кристаллический ф-т, г/т	Осадочный слой, г/т
				Нижняя	Верхняя		

<b>Nb</b>	0,90		18	20		20	7,7
<b>Ta</b>	0,019		0,43	2,3		1,8	0,5
<b>W</b>	0,16	0,016	0,9 (Тейлор, Мак-Леннан, 1988)	0,7	2		

### Распространенность в гидросфере, атмосфере, биосфере

В высокоминерализованных трещинных и в термальных углекислых водах концентрация *ниобия* варьирует в пределах  $1 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-2}$  мг/л, *тантала* – от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-2}$  мг/л (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998). В других оболочках, как тантал, так и ниобий, сильно рассеяны.

Содержания вольфрама в водах зоны гипергенеза ничтожно малы. В морской воде, а также на Солнце, вольфрам не был найден. (Макрыгина В.А., 2011)

**Общие выводы:** В геосферах ниобия в среднем в 11,5 раза больше, чем тантала, а также и вольфрама. Содержание W увеличивается от нижней континентальной коры к верхней. Распространенность Nb в Солнечной системе превосходит в 47 раз распространенность Ta, и в 5,6 раз – W.

### **3.1.1. Геохимия элементов в литосфере**

Одна из важнейших черт геохимии *Nb* и *Ta*, что ниобий имеет большее геохимическое родство с титаном, чем тантал. Это обстоятельство оказывает существенное влияние в природных процессах.

Концентрация тантала и ниобия в минералообразующих растворах зависит, прежде всего, от состава исходных материнских интрузий и от степени дифференциации материнских интрузивных комплексов. Содержание ниобия и тантала закономерно увеличивается по мере перехода от ультраосновных пород к основным, кислым и щелочным. Особенно интенсивно в щелочных породах концентрируется ниобий. При прочих равных условиях тантало-ниобаты встречаются главным образом в связи с кислыми и щелочными породами. Тантал в наибольшей степени накапливается в гранитах

(табл.3) (Горжевская, Сидоренко, Гинсбург, 1974). Величина Nb/Ta-отношения закономерно снижается от ультраосновных пород к кислым (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

Тантал обладает большей основностью чем ниобий, он накапливается относительно ниобия с повышением кремнекислотности пород в поздних производных гранитоидных магм, особенно в гранитных пегматитах. Ниобий рассеивается в основных породах в минералах титана, накапливается в гранитных пегматитах и наиболее интенсивно в щелочных гранитах, агпаитовых сиенитах и карбонатитах. На поздних гидротермальных этапах, сопровождающих гранитный магматизм, содержания Nb и Ta падают. Собственных минералов Nb и Ta здесь уже нет, эти элементы рассеиваются в касситерите и вольфрамите, правда, чаще всего в виде микровключений колумбит-танталита или тортвейтита.

В результате, в породах Nb и Ta распределены следующим образом (г/т > в ультраосновных 16 и 0,2 в основных 19 и 0,5 в средних 20 и 1,2, в кислых 21 и 2,5 в щелочных 35 и 2. Но эти оценки сильно варьируют у разных авторов - до 605 г/т Nb в щелочных гранитах (по В И Коваленко (1977)), до 409 г/т в агпаитовых сиенитах. В карбонатитах содержания ниобия тоже весьма разнообразны: от 92 г/т в калиевых карбонатитах, до 280-370 г/т в натриевых (Самойлов 1984) (Макрыгина, 2011).

В осадочных породах концентрации для глинистых сланцев 19 г/т Nb и 2,1 г/т Ta. В карбонатных породах - 0,6 и 0,16, в терригенных континентальных - 14 и 1,6 соответственно.

В породах содержания *вольфрама*, как и тантала, очень низкие, и распределен он довольно равномерно, возрастая от основных пород к кислым (Макрыгина, 2011) (табл. 4).

Табл. 3. Средние содержания ниобия и тантала в изверженных породах, г/т (исходные данные в вес.%) (Горжевская, Сидоренко, Гинсбург, 1974).

Породы	Ниобий		Тантал		Nb/Ta
	По В.М. Гольдшмиту, (1933 г.)	По К. Ранкама (1947 г.)	По А.П. Виноградову (1956 г.)	По К. Турекяну и К.Ведеполу (1961 г.)	
Среднее содержание в	20	-	2,5	-	8

земной коре					
Ультраосновные породы	15	16	-	1,0	15-16
Основные породы	200	19	0,5	1,1	17-40
Кислые породы (граниты)	20	21	3,5	3,6	6
Сиениты	-	35	-	-	-
Нефелиновые сиениты	160	310	-	-	-

*Табл.4. Распространенность Nb, Ta и W в магматических и осадочных породах в г/т по (Макрыгина, 2011)*

Породы		Nb	Ta	W
Ультраосновные		1	0,018	0,19
Основные		20	0,48	0,4
Средние		20	0,7	1,2
Кислые		20	3,5	2,2
Щелочные		141-605	11,0	1,3
Осадочные	Глинистые сланцы	19	2,1	1,8
	Карбонатные	0,6	0,16	
	Терригенные континентальные	14	1,6	

**Общие выводы:** В среднем, содержание ниобия в породах в 11,5 раза больше, чем тантала. Содержания вольфрама, как и тантала, очень низкие. Количество ниобия, тантала и вольфрама закономерно увеличивается по мере перехода от ультраосновных пород к основным, кислым и щелочным. Nb и Ta - накапливаются к концу магматического процесса - кислого или щелочного, W – кислого. Особенно интенсивно в щелочных породах концентрируется ниобий. Тантал в наибольшей степени накапливается в

гранитах. Величина Nb/Ta-отношения закономерно снижается от ультраосновных пород к кислым.

В связи с тем, что минералы этих элементов достаточно устойчивы в зоне гипернеза, они накапливаются в рыхлых отложениях и россыпях. Наиболее обогащенными ниобием и танталом из осадочных пород являются глинистые сланцы.

### **3.2. Формы миграции, факторы концентрации и рассеяния. Возможности изоморфных замещений**

#### Возможности изоморфных замещений

Многозарядность с преобладающей валентностью +5 приводит к широкому изоморфизму элементов *Nb* и *Ta* между собой и с соседями Ti, Sc, La-Lu, Y, U, Th, в результате образуются сложные минералы - цирконосиликаты, танталониобаты, фосфаты и комплексные месторождения (щелочные граниты, пегматиты, нефелиновые сиениты, карбонатиты) (Макрыгина В.А., 2011). *Примеры минералов Nb и Ta*: колумбит-танталит –  $(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6$ , ломоносовит –  $Na_2(Ti, Nb)_2Si_2O_9 \cdot Na_3PO_4$ , перовскит –  $(Y, Na, Cd, Ca, Sr, La, Pb, Ba)(Al, Nb, Ta, Ti, Zr, Cd, Hf, Th)O_3$  и др. (Горжевская, Сидоренко, Гинсбург, 1974).

Петрогенным аналогом ниобия и тантала является титан. Ниобий и в меньшей степени тантал рассеиваются в кристаллических решетках титансодержащих породообразующих силикатов (биотита, амфиболов и титанита), отчасти также оксидов (титаномагнетита, ильменита, рутила).

При высоких температурах проявляется ограниченный изоморфизм ниобия и тантала с  $Sn^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Fe^{3+}$  (в касситерите и вольфрамите), а у ниобия также с цирконием (в аллуайвите).

Между ниобием и танталом имеет место практически неограниченный изоморфизм. (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

*Вольфрам* близок по свойствам к Mo, а по диагонали имеет кристаллохимическое родство с Nb и Ti. Как металл он проявляет сходство с Fe (Макрыгина В.А., 2011).

*Пример:* в разновидности шеелита  $\text{CaWO}_4$  – молибдошеелите (зейригите) содержание молибдена достигает 6–16 % (ФГУ ГКЗ, 2007).

#### Формы миграции, факторы концентрации и рассеяния

Весьма важным фактором геохимического поведения ниобия и особенно тантала и возникновения их промышленных концентраций является способность к образованию прочных и устойчивых при высоких температурах комплексных соединений. Для тантала наиболее характерны фторидные и/или гидроксильные комплексы, для ниобия – углекислые и отчасти фосфатные.

Комплексные соединения тантала обладают весьма высокой летучестью (значительно большей, чем ниобия) и при кристаллизации гранитного расплава проявляют стремление к преимущественной концентрации во флюидной фазе. Вследствие этого происходит накопление тантала (как в абсолютном выражении, так и по отношению к ниобию) в наиболее поздних дифференциатах многофазных магматических комплексов – гранитных пегматитах и редкометалльных гранитах, а также обогащение им апикальных частей куполов редкометалльных гранитов, верхних частей крутопадающих пегматитовых жил и верхних жильных свит в сериях наклонно- и пологозалегающих пегматитовых тел.

В целом при формировании собственно танталовых и большинства танталониобиевых месторождений ведущим минерализатором чаще всего является фтор (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

Чем более гранитные или щелочные интрузивные комплексы дифференцированы, тем в более поздних их дифференциатах накапливается Nb и Ta. В этой связи поздние интрузивные фазы сложно дифференцированных гранитных комплексов обычно обогащены Nb и Ta. Для концентрации этих элементов необходимо соблюдение важного условия – отсутствие возможности их рассеяния среди породообразующих или аксессуарных минералов. Петрогенным аналогом Nb и Ta является в первую очередь Ti, в меньшей степени Zr. Ниобий и тантал легко изоморфно замещают  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в составе титановых минералов. Возможность концентрации Nb и Ta прежде всего определяется отношением в породах  $\text{Ti}/(\text{Nb}+\text{Ta})$ , тогда в основных и средних породах, где это отношение достигает 200-500, не могут создаваться условия для образования танталониобатов. Поскольку, в ходе развития магматического и высокотемпературного постмагматического процессов, содержание и активность Ti падают, а Nb возрастают, то

чаще всего титано-тантало-ниобаты сменяются на более поздних этапах развития процесса тантало-ниобатами, а последние в свою очередь ниобо-танталатами (Горжевская, Сидоренко, Гинсбург, 1974).

Образование большинства тантало-ниобатов связано с развитием постмагматических процессов. При этом ниобий и тантал могут: сохраняться в форме растворимых комплексных соединений в поровых растворах при кристаллизации самих магматических пород (поскольку комплексные соединения Nb и Ta значительно более устойчивы по сравнению с соответствующими соединениями Ti); высвободиться из темноцветных и аксессуарных минералов при развитии метасоматических процессов (например, при мусковитизации биотита); привноситься растворами со значительных глубин (Горжевская, Сидоренко, Гинсбург, 1974).

Процесс рудообразования тесным образом связан с распадом комплексных соединений Nb и Ta, происходящими при изменении pH растворов. Изменение кислотности-основности растворов при постмагматических процессах и определяет выделение различных тантало-ниобатов (Горжевская, Сидоренко, Гинсбург, 1974).

*Вольфрам* образует летучие соединения с фтором, хлором, бором и накапливается в продуктах остаточной кристаллизации гранитных магм. Процессы сорбционного осаждения образующимися гипергенными минералами исключают миграцию вольфрама. Его сорбируют гидроокислы железа, марганца, а также соли кальция. Кроме этого, вольфрам частично осаждается из вод в виде малорастворимых вольфраматов и вольфрамитов. Благоприятными для миграции вольфрама являются щелочные натриевые воды. Он накапливается в озерных водах с увеличением уровня общей минерализации (ФГУ ГКЗ, 2007).

### **3.3. Рудные формации и промышленные типы месторождений**

#### **Тантал и ниобий**

Тантало-ниобаты в эндогенных процессах образуются в тех редких случаях, когда концентрация ниобия и тантала достигает такой величины, что становится возможным образование собственных их минералов (Горжевская, Сидоренко, Гинсбург, 1974).

*Магматические месторождения включают колумбитовые (плато Джое в Нигерии) и пироклоровые граниты, лопаритовые нефелиновые сиениты, а так же перовскитовые пироксениты.*

*Ультраосновные-щелочные породы представлены оливинитами, пироксенитами. нефелиновыми пироксенитами с гнездами и вкрапленностью перовскита и титаномагнетита. Содержание  $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$  в перовските достигает 0,2 %. Попутно с титаном и железом добываются Nb, Ta и РЗЭ.*

*Пегматитовые месторождения распространены очень широко, по запасам руды меньше магматических и связаны с гранитной, реже щелочной, магмой. Среди них выделяют - слабозамещенные типы: 1) ниобий-тантал-редкоземельные пегматиты содержат эвксенит, фергусонит, самарскит, известны в Техасе. Айдахо и Бэр-Вэлли (США), а также Ивеланд (Норвегия), но малоперспективны; 2) ниобий-тантал-бериллиево-пегматиты сложены кварцем, бериллом и мусковитом с аксессуарными колумбитом, иттротанталитом, танталитом и касситеритом, часто в крупных кристаллах, отбираемых вручную. Месторождения известны в Бразилии, Аргентине и России. Запасы тоже незначительны, танталониобаты выбираются попутно с полевым шпатом;*

*- сильнозамещенные (альбитизированные) пегматиты распространены широко в России. Африке, Южной Америке, США, Канаде, Скандинавии, Китае, Монголии, Австралии. Они представлены жильными и линзообразными телами мощностью более 25 м и длиной до 1-2 км., как правило, имеют зональное строение. Это альбитовые, альбит-сподуменовые и альбит-сподумен-лепидолитовые пегматиты. Для них характерны скопления колумбит-танталита, торолита, микролита, берилла, сподумена, петалита, лепидолита или поллуцита. В них попутно с литием добываются ниобий и тантал, а также цезий, олово и бериллы. Одно из редких месторождений - Плоскогорское на Кольском полуострове, только Та-У- фтор-тантал-иттриевый тип. Для него характерна ассоциация фергусонита, циртолита, флюорита и реже торита.*

*Метасоматические месторождения представлены альбитизированными гранитами с грейзенами и карбонатитами. Рудные минералы - весь перечень тантало-ниобатов, цирконосиликатов, минералов РЗЭ. Руды довольно бедные, но легко обогатимые и с большими запасами. Карбонатиты представляют значительные по запасам месторождения ниобиевого сырья. Обычно они связаны с ультраосновными-щелочными комплексами, но встречаются и в виде самостоятельных тел в метаморфических породах. Наиболее широко*



они развиты в Африке, у нас месторождения Томтор в Якутии и Белая Зима в Восточном Саяне. Ниобиевые минералы представлены пирохлором, гатчетолитом, перовскитом и дизаналитом. Сопутствующие минералы - циркон, бадделеит, монацит, бастнезит, целестин, апатит, титаномагнетит.

*Осадочные месторождения* - это главным образом россыпи, связанные с гранитами, пегматитами или щелочными породами. Бывают автохтонные и неоднократно перемытые и переотложенные, как россыпи Нигерии. Из них добываются колумбит-танталит, пирохлор, самарскит, ильменорутит, сопровождаются они касситеритом, вольфрамитом, цирконом и золотом (Макрыгина В.А., 2011).

#### Промышленные типы месторождений Nb и Ta (табл.5)

За ведущие классификационные признаки при выделении промышленных типов месторождений ниобия и тантала приняты ниобий-танталовое отношение ( $Nb_2O_5 / Ta_2O_5$ ), вещественный (элементный и минеральный) состав руд и геолого-морфологические особенности рудных тел.

По ниобий-танталовому отношению месторождения подразделяются на три группы: собственно танталовые ( $Nb_2O_5 / Ta_2O_5 < 4$ ), комплексные танталониобиевые ( $=5-20$ ) и собственно ниобиевые ( $>20$ ).

Характерной особенностью большинства типов месторождений ниобия и тантала является комплексность руд, в составе которых в количествах, обеспечивающих рентабельное извлечение, присутствуют от 1-2 до 8-10 попутных компонентов: Zr, Hf, TR, Y, Sc, Be, Li, Rb, Cs, Sn, U, Th, Ti, Fe, Al, P, флюорит, криолит, полевой шпат и др.

Тип оруденения - мелко- и крупно-крапленный, и подчиненную роль играют прожилково-крапленный и гнездово-крапленный (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

Табл. 5. Промышленные типы м-й Nb и Ta по (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998)

Генетическая группа	Пром. тип	Пром. подтип	Форма рудных тел	Масштабы, примеры
Эндегенные				
1. Пегматитовая	Редкометалльно пегматитовый	Танталовый	Плитообразные тела (жилы)	Мелкие и средние м-я, Бакенное (Казахстан).
2. Квальмитовая (танталоносные граниты)	Танталовый редкометалльно-гранитовый (квальмитовый)		Куполовидные залежи в апикальных частях гранитных массивов	То же, Орловское (В.Забайкалье)
	Танталониобиевый щелочно-квальмитовый	Плутоногенный		Средние и крупные
			Метаморфогенный	Субсогласные и секущие пласты и линзы в толще метаморфических пород
3. Магматическая	Ниобий-танталовый и цирконий-ниобий-танталовый в расслоенных интрузивах агпаитовых нефелиновых сиенитов		Слои, линзы	То же, Ловозерское (Кольский п-ов)
4. Карбонатитовая	Ниобиевый и тантаниобиевый в карбонатитовых комплексах центральных плутонов	Танталниобиевый	Трубообразные, линзовидные, неправильные тела	Средние
5. Альбититовая	Ниобиевый альбититовый в экзоконтактах массивов нефелиновых сиенитов		Серии согласных линз, жиллообразных тел	То же, Вишневогорское (Ср.Урал), Силл-Лейк (Канада)
Экзогенные				
1. Остаточные коры выветривания			Пластообразные залежи	Адуйское (Урал)
2. Россыпи ближнего сноса (перемытые коры выветривания и			Линзовидно-пластообразные залежи	Асу-Булак (Казахстан), Ключ Ягодный (В.Саян)

коренные руды)				
----------------	--	--	--	--

Комплексные месторождения с попутными ниобием и танталом часто принадлежат к тем же рудно-формационным типам, что и самостоятельные месторождения. К комплексным месторождениям относится так же грейзеновая генетическая группа м-й (Фестивальное м-е (Хабаровский край), Акчатау (Казахстан)) (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

### Вольфрам

Вольфрам входит в состав 22 минералов. Промышленное значение имеют только минералы группы вольфрамита и шеелит. Подавляющее большинство месторождений вольфрама представлено комплексными рудами. В ряде месторождений вольфрам является второстепенным компонентом и добывается попутно с оловом, молибденом, свинцом, цинком, сурьмой, золотом и др. (ФГУ ГКЗ, 2007).

*Промышленные скопления W связаны с гранитами - это гидротермальные кварцевые жилы (вольфрамит) и скарны (шеелит).* Промышленное значение имеют также *вольфрамоносные россыпи и коры выветривания.* В элювиальных и аллювиальных россыпях минералы вольфрама (вольфрамит, реже шеелит) накапливаются в ассоциации с самородным золотом, касситеритом и другими минералами повышенной прочности до концентраций порядка 0,25–1,0 кг/м<sup>3</sup> и более. (ФГУ ГКЗ, 2007) (табл.5).

Крупнейшие зарубежные месторождения вольфрамита и шеелита находятся в Китае, Бирме, США, Боливии и Португалии. У нас имеются значительные запасы W на Урале, Кавказе и в Забайкалье (Макрыгина В.А., 2011).

Табл.5. Промышленные типы месторождений вольфрамовых руд по (ФГУ ГКЗ, 2007)

Промышленный тип		Породы, вмещающие оруденение	Промышленный (технологический) тип руд	Содержание WO <sub>3</sub> в рудах, %	Попутные компоненты	Структурно-морфологический тип рудных тел	Примеры месторождений
морфологический	по вещественному составу руд						
1	2	3	4	5	6	7	8

Шток верко вый	Шеелит- вольфрамитовый Молибденит- шеелит- вольфрамитовый Молибденит- вольфрамитовый Вольфрамитовый	Граниты и контакто- измененные вмещающие породы	Металлургический вольфрамовый (сортировочный, гравитационный) Металлургический молибден- вольфрамовый (сортировочный, гравитационно- флотационный)	0,15 –0,8	Олово, цинк, свинец, медь, золото, серебро, висмут	Изометричные и столбообразные формы, рудные зоны площадью в десятки и сотни тысяч квадратных метров в плане, глубиной до 1000 м и более	Верне- Кайрактинское , Богути- нское (Казах- стан); Спокой- нинское , Инкур- ское (Россия ); Цинове- ц (Чехия)
Пласто- и линзо- образ- ный	Молибденит- шеелитовый Шеелитовый	Скарны, терригенные, карбонатные, силикатно- карбонатные породы и амфиболиты	Металлургический молибден- вольфрамовый (сортировочный, флотационный) Металлургический вольфрамовый (сортировочный, флотационный)	0,2– 2,0	То же	Залежи полого- и крутопадающие мощностью до 100 м и более, протяженностью до 2 км и более, по падению до 1 км	Тырны- узское, Восток- 2, Лермон- товское , Кти- Теберда , Скрытое, Аглык- инское (Россия ); Митер- зиль (Австри- я); Сандон- г (КНДР)
Жиль- ный	Касситерит- вольфрамитовый Молибденит- вольфрамитовый Вольфрамит- шеелитовый	Граниты , альбитизирован- ные и грейзен- изированные граниты , контакто- измененные вмещающие породы	Металлургический олово- вольфрамовый (сортировочный, гравитационно- магнитный) Металлургический молибден- вольфрамовый (сортировочный, гравитационно- флотационный) Металлургический вольфрамовый с висмутом (сортировочный, флотационный)	0,5– 2,5	Олово, цинк, свинец, медь, золото, серебро, висмут, иногда сурьма и ртуть	Жилы и жильные зоны мощностью до нескольких метров, протяженностью до 2 км и более, по падению до 700 м	Холгос- онское, Шумил- овское, Букуни- нское Иульти- нское (Россия ); Акчата- уское, Караоб- инское (Казах- стан)

#### **Глава 4. Экология - роль и поведение в биосфере, влияние на человеческий организм**

Основная опасность при разведке, добыче и переработке танталониобиевых руд связана с повышенной радиоактивностью, обусловленной примесями урана и тория, с частым присутствием в них других токсичных веществ: бериллия, лития, цезия, стронция, мышьяка, висмута, фтора, органических соединений и других, а также со сложной технологией получения ниобия и тантала. Извлечение ниобия и тантала производят с помощью высокотоксичных соединений - плавиковой кислотой, хлорированием, плавкой со щелочью, содой и др. (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

Сами элементы -Ta и Nb не вызывают в живых тканях воспалительной реакции. На воздухе оба металла устойчивы, ниобий начинает окисляться выше 200 °С, а тантал - выше 400 °С. (Макрыгина В.А., 2011)

Тяжелые последствия воздействия вольфрама и его соединений на человека не выявлены. При длительном воздействии больших доз вольфрамовой пыли может возникнуть пневмокониоз, заболевание, вызываемое всеми тяжелыми порошками, попадающими в легкие. Наиболее частые симптомы этого синдрома – кашель, нарушения дыхания, атопическая астма, изменения в легких, проявление которых уменьшается после прекращения контакта с металлом (ФГУ ГКЗ, 2007).

#### **Глава 5. Экономика (источники сырья, переработка, применение, обзор потребительского рынка, страны-поставщики и др.)**

##### Ниобий и тантал

*По масштабам оруденения* месторождения Ta подразделяют по содержанию Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в тыс. т.: мелкие <4, средние 4-30, крупные 30-100, уникальные >100. Nb - по содержанию Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в тыс.т. : мелкие<100, средние 100-1000, крупные 1000-10000, уникальные >10000

*По качеству оруденения* месторождения тантала по содержанию Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в %, подразделяются на бедные <0,015, рядовые 0,015-0,025, богатые 0,025-0,060, уникальные >0,06. Nb - по содержанию Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в %: бедные <0,3, рядовые 0,3-1,0, богатые 1-2, уникальные >2 (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

В комплексных танталониобиевых месторождениях содержания ниобия и тантала суммируются путем перевода ниобия в условный тантал (реже - тантала в условный ниобий) с использованием соответствующих переводных коэффициентов. При этом фактическое содержание ведущего компонента в руде должно быть не ниже минимального промышленного, рассчитанного для данного месторождения (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

*Мировые промышленные запасы* (без России и стран СНГ) на начало 1995 г., по данным горного отдела Министерства внутренних дел США, составляли по ниобию - 3611 тыс.т и по танталу - 74 тыс.т (в виде пентоксидов). Большая часть мировых запасов ниобия сосредоточена в Бразилии (91%), остальные - в Канаде («4%), Австралии, Нигерии, Заире (ДР Конго) и др. Основные запасы тантала распределены между Австралией (28%), Бразилией (18%), Таиландом (12%), Китаем и Заиром (по 11%) (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

*Россия по количеству учтенных запасов* ниобия и тантала занимает одно из ведущих мест в мире, но ее запасы в качественном отношении значительно уступают зарубежным. В России много месторождений альбитизированных пегматитов, но их разработка пока прекращена. Основная доля ниобия и сопутствующих редких металлов добывается на Ловозерском месторождении. Ловозерский расслоенный массив щелочных пород находится на Кольском п-ове. Наиболее богаты рудой здесь щелочные пегматиты (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

*Мировое производство (без России)* ниобия в минеральных концентратах в 1994 г. составило 14,5 тыс.т, тантала - 349 т (по содержанию металлов). Основные производители ниобиевой продукции - Бразилия (компания СВММ), поставляющая на мировой рынок ферронио-бий и пентоксид ниобия, и Канада, производящая пирохлоровый концентрат; производители танталовой продукции (минеральных концентратов и танталосных оловянных шлаков) - Австралия, Китай, Бразилия, Канада, Таиланд и Малайзия (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

*Мировое потребление* в 1994 г. - 17 тыс.т ниобия и 1 тыс.т тантала (Кудрин, Кушпаренко, Петрова, 1998).

*Главная область применения* Nb и Ta - черная и цветная металлургия. Сталь, легированная ниобием, обладает высокой коррозионной стойкостью и одновременно не

снижает ее пластичности. Нужный эффект достигается при добавлении всего 200 г ниобия на 1 т стали. Ниобием легируют и цветные металлы. Если в Al добавить 0,05 % Nb, он прекращает реагировать с щелочами. Ниобиевые сплавы используются в авиации и ракетостроении. Уникальное свойство ниобия – отсутствие взаимодействия с ураном до температуры 1100 °С при небольшом эффективном сечении захвата тепловых нейтронов - позволяет применять его в атомной энергетике. Из него можно делать контейнеры для ядерных отходов (слабая наведенная радиоактивность). Для ответственной сварки в нержавеющей стали также добавляют Nb, это делает швы устойчивыми к высоким температурам и химическим воздействиям. Карбид Nb идет на тончайшие пленки, защищающие от коррозии. Поскольку Nb и Ta не вызывают раздражения живой ткани, их используют в медицине для протезов и в качестве нитей для сшивания сухожилий, мышц и нервов. Смесь оксидов тантала и железа применяют для ускорения свертываемости крови. Тантал хорошо поддается обработке, прокатке в тонкие листы, но он еще более тугоплавкий, чем ниобий. Долго не знали, где его применить, и только в 1922 г. из него стали делать выпрямители электротока, а также радиолампы. Больше всего его применяют в жаропрочных сплавах в ракетостроении. Сопла ракет делают из Ta-сплавов с покрытием из карбида тантала, выдерживающего температуры выше 4000 °С. Этот карбид имеет твердость, близкую к алмазу, из него делают металлорежущий и ограночный инструмент. Тантал употребляют в химическом машиностроении, так как он более устойчив к воздействию кислот, чем благородные металлы. Сочетание высокой теплопроводности с пластичностью способствует применению тантала для изготовления теплообменников (Макрыгина В.А., 2011).

### Вольфрам

*По запасам* месторождения вольфрама подразделяют следующим образом (тыс. т WO<sub>3</sub>): мелкие – до 30, средние – 30–100, крупные – 100–250, уникальные – свыше 250 (ФГУ ГКЗ, 2007).

*Мировые запасы* вольфрамовых руд оцениваются в 2,9·10<sup>6</sup> тонн в пересчете на металл. Наибольшими запасами обладает Китай (1,8·10<sup>6</sup> тонн), второе место делят Канада и Россия (2,6·10<sup>5</sup> и 2,5·10<sup>5</sup> тонн соответственно). На третьем месте находятся США (1,4·10<sup>5</sup> тонн), однако сейчас почти все американские месторождения законсервированы. Среди остальных стран весомыми запасами обладают Португалия (запасы 25 000 т), Северная Корея (35 000 т), Боливия (53 000 т) и Австрия (10 000 т) (ФГУ ГКЗ, 2007).

*Ежегодная мировая добыча* вольфрамовых руд составляет  $5,95 \cdot 10^4$  тонн в пересчете на металл, из которых  $49,5 \cdot 10^4$  тонн (83%) извлекается в Китае. В России добывается 3400 тонн, в Канаде – 3000 тонн (ФГУ ГКЗ, 2007).

На Кинг-Айленде в Австралии добывается 2000–2400 тонн вольфрамовой руды в год. В Австрии шеелит добывается в Альпах (провинции Зальцбург и Штайермарк). В северо-восточной Бразилии разрабатывается совместное месторождение вольфрама, золота и висмута (шахты Канунг и месторождение Кальзас в Юконе) с предполагаемым запасом золота 1 млн. унций и 30 000 т оксида вольфрама. Мировым лидером в разработке вольфрамового сырья является Китай (месторождения Жианьши (60% китайской добычи вольфрама), Хуньань (20%), Юннань (8%), Гуаньдонь (6%), Гуаньжи и Внутренняя Монголия (2% каждое) и другие). Объемы ежегодной добычи в Португалии (месторождение Панасхира) оцениваются в 720 т вольфрама в год. В России основные месторождения вольфрамовых руд расположены в двух регионах: на Дальнем Востоке (Лермонтовское месторождение, 1700 т концентрата в год) и на Северном Кавказе (Кабардино-Балкария, Тырныауз). Завод в Нальчике перерабатывает руду в оксид вольфрама и паравольфрамат аммония (ФГУ ГКЗ, 2007).

*Крупнейшим потребителем* вольфрама является Западная Европа – ее доля на мировом рынке составляет 30%. По 25% от общего потребления приходится на Северную Америку и Китай, а 12–13% на долю Японии. Спрос на вольфрам в странах СНГ оценивается в 3000 тонн металла в год. (ФГУ ГКЗ, 2007).

*Вольфрамовые руды* содержат, как правило, 1-2 % вольфрамита и проходят обогащение, затем концентрат спекают с избытком соды для получения растворимого соединения  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , из которого выделяют оксид вольфрама. Оксиды и хлориды вольфрама переводят в металл восстановлением водородом. Вольфрам отличается большой массой, твердостью и тугоплавкостью (Макрыгина В.А., 2011).

*Применение вольфрама.* Вольфрам образует сплавы почти со всеми металлами, но по причине слишком высокой температуры плавления осуществить процесс можно лишь методами порошковой металлургии. Вольфрам с Cr, Mo, Nb и Ta образует обычные сплавы в любых соотношениях; Fe, Ni, Co формируют с ним интерметаллические соединения или твердые растворы, а с углеродом - смешанные карбиды W и Fe. Добавки этих металлов резко улучшают свойства сталей. Вольфрамовые стали, твердые и жаропрочные, значительно увеличивают скорость металлообработки. Сплав карбида



вольфрама с кобальтом может заменять алмаз при бурении скважин. До сих пор главная область его применения - вольфрамовые нити в электролампах. Они тугоплавки, а пластичность металла позволяет из килограмма W вытянуть нить длиной 3,5 км, которой хватает для 23 тыс. электроламп (Макрыгина В.А., 2011)

## 6. Заключение

Тантал, ниобий и вольфрам являются высокозарядными литофильными элементами с переменной валентностью. Редкие (Ta, Nb) и малораспространенные (W) d-элементы, с незаполненным d подуровнем имеют близкие ионные радиусы, потенциалы ионизации. Эти тяжелые элементы были образованы в результате s-процесса звездного нуклеосинтеза.

В геосферах ниобия в среднем в 11,5 раза больше, чем тантала, а также и вольфрама. Содержание W увеличивается от нижней континентальной коры к верхней. Распространенность Nb в Солнечной системе превосходит в 47 раз распространенность Ta, и в 5,6 раз – W. Содержания вольфрама, как и тантала, очень низкие. Количество ниобия, тантала и вольфрама закономерно увеличивается по мере перехода от ультраосновных пород к основным, кислым и щелочным. Nb и Ta - накапливаются к концу магматического процесса - кислого или щелочного, W – кислого. Особенно интенсивно в щелочных породах концентрируется ниобий. Тантал в наибольшей степени накапливается в гранитах. Величина Nb/Ta-отношения закономерно снижается от ультраосновных пород к кислым.

Тантал, ниобий и вольфрам образуют легкие летучие комплексные соединения и накапливаются в продуктах остаточной кристаллизации, в наиболее поздних дифференциатах, главным образом, гранитных магм. При образовании месторождений ведущим минерализатором чаще всего является фтор.

В связи с тем, что минералы этих элементов достаточно устойчивы в зоне гиперенеза, они накапливаются в рыхлых отложениях и россыпях. Наиболее обогащенными ниобием и танталом из осадочных пород являются глинистые сланцы.

Основные минералы этих элементов представлены оксидами. Близость химических свойств Nb и Ta обуславливает их одинаковое поведение в геологических процессах и

нахождение в одних и тех же минералах. Главным петрогенным аналогом ниобия и тантала является титан.

Многозарядность с преобладающей валентностью +5 приводит к широкому изоморфизму элементов Nb и Ta между собой и с соседями Ti, Sc, La-Lu, Y, U, Th, при высоких температурах с  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , а также  $\text{W}^{6+}$ . Поэтому для вольфрамитов характерны высокие количества примесей Nb и Ta, соответственно, много W содержится в тантало-ниобатах.

Вольфрам, с преобладающей валентностью +6, близок по свойствам к Mo, а по диагонали имеет кристаллохимическое родство с Nb и Ti. Как металл он проявляет сходство с Fe.

Россия по количеству учтенных запасов ниобия и тантала занимает одно из ведущих мест в мире, но ее запасы в качественном отношении значительно уступают зарубежным. В России много месторождений альбитизированных пегматитов, но их разработка пока прекращена. Основная доля ниобия и сопутствующих редких металлов добывается на Ловозерском месторождении щелочных пород (Кольский п-ов).

Основные месторождения вольфрамовых руд в России расположены на Дальнем Востоке (Лермонтовское месторождение) и на Северном Кавказе (Кабардино-Балкария, Тырныауз).

Главная область применения Nb и Ta, W - черная и цветная металлургия: изготовление различных сплавов, применение в энергетике, производстве абразивных материалов. Nb и Ta применяются в атомной энергетике, машино- и ракетостроении а также в медицине. Вольфрам – незаменимый элемент при производстве нитей в электролампах.

## 7. Список литературы

1. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинсбург А.И. Титано-тантало-ниобаты (свойства, особенности состава и условия образования). М., «Недра», 1974, стр.344.
2. Козлов, Н.Е. Введение в геохимию: Учеб. пособие по дисциплинам «Общая геохимия» и «Прикладная геохимия» для направления 553200 «Геология и разведка полезных ископаемых» / Н.Е. Козлов, А.А. Предовский. – Мурманск: Изд-во МГТУ, 2005.
3. Кудрин В.С., Кушпаренко Ю. С., Петрова Н.В. и др. Минеральное сырье. Ниобий и тантал // Справочник. - М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. - 82 с.
4. Макрыгина, В.А. Геохимия отдельных элементов: Учебное пособие / В.А. Макрыгина ; отв. ред. В.С. Антипин ; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Институт геохимии им. А.П. Виноградова ; Иркутский гос. университет ; НОЦ “Байкал-геохимия”. - Новосибирск : Академическое изд-во Т е о ”, 2011.
5. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Вольфрамовые руды. Разработаны Федеральным государственным учреждением «Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых» (ФГУ ГКЗ) по заказу Министерства природных ресурсов Российской Федерации и за счет средств федерального бюджета. Москва, 2007.
6. Рыжов В.Н., Звездный нуклеосинтез – история происхождения химических элементов. Выпуск журнала «Физика», стр.81-87, 2000.
7. Складов В.Е. и др., Интерпретация геохимических данных: Учеб. пособие/ Е.В.Складов и др.; под ред. Е.В.Складова. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001.