

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)

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834–1907

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР

НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

Периоды	Ряды	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		
		a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	б		a
1	1	H водород 1,008																He гелий 4,003
2	2	Li литий 6,941	Be бериллий 9,0122	B бор 10,811	C углерод 12,011	N азот 14,007	O кислород 15,999	F фтор 18,998										Ne неон 20,179
3	3	Na натрий 22,99	Mg магний 24,312	Al алюминий 26,982	Si кремний 28,086	P фосфор 30,974	S сера 32,064	Cl хлор 35,453										Ar аргон 39,948
4	4	K калий 39,102	Ca кальций 40,08	Sc скандий 44,956	Ti титан 47,88	V ванадий 50,942	Cr хром 51,996	Mn марганец 54,938	Fe железо 55,845	Co кобальт 58,933	Ni никель 58,7							Kr криптон 83,8
	5	Cu медь 63,546	Zn цинк 65,37	Ga галлий 69,72	Ge германий 72,59	As мышьяк 74,922	Se селен 78,96	Br бром 79,904										Xe ксенон 131,3
5	6	Rb рубидий 85,468	Sr стронций 87,62	Y иттрий 88,906	Zr цирконий 91,22	Nb ниобий 92,906	Mo молибден 95,94	Tc технеций [99]	Ru рутений 101,07	Rh родий 102,906	Pd палладий 106,4							Cs цезий 132,905
	7	Ag серебро 107,868	Cd кадмий 112,41	In индий 114,82	Sn олово 118,69	Sb сурьма 121,757	Te теллур 127,6	I йод 126,905										Ba барий 137,33
6	8	Cs цезий 132,905	Va барий 137,33	57–71 лантаноиды		Hf гафний 178,49	Ta тантал 180,948	W вольфрам 183,85	Re рений 186,207	Os осмий 190,2	Ir иридий 192,22	Pt платина 195,09						Rn радон [222]
	9	Au золото 196,967	Hg ртуть 200,59	Tl таллий 204,37	Pb свинец 207,19	Bi висмут 208,98	Po полоний [209]	At астат [210]										Fr франций [223]
7	10	Ra радий [226]	Ac актиний [227]	89–103 актиноиды		Rf резерфордий [261]	Db дубний [262]	Sg сигборгий [263]	Bh борий [264]	Hn ханей [265]	Mt мейтнерий [266]	110						U уран 238,0289
		ВЫСШИЕ ОКСИДЫ																
		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄									
		Л Е Т У Ч И Е В О Д О Р О Д Н Ы Е С О Е Д И Н Е Н И Я																
					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR										
		Л А Н Т А Н О И Д Ы																
		57 La лантан 138,905	58 Ce церий 140,12	59 Pr празеодим 140,908	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий [145]	62 Sm самарий 150,4	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолий 157,25	65 Tb тербий 158,926	66 Dy диспрозий 162,5	67 Ho гольмий 164,93	68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,934	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,97		
		А К Т И Н О И Д Ы																
		89 Ac актиний [227]	90 Th торий 232,038	91 Pa протактиний [231]	92 U уран 238,0289	93 Np нептуний [237]	94 Pu плутоний [244]	95 Am амерций [243]	96 Cm курий [247]	97 Bk берклий [247]	98 Cf калфорний [251]	99 Es эйзенштейний [254]	100 Fm фермий [257]	101 Md менделеевий [258]	102 No нобелий [259]	103 Lr лоуренсий [260]		

Рис.1. 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}Nb и рядом радионуклидов. По диагонали его соседи Ti и Sn, с которыми он геохимически связан. По плотности ионов близок к Ta^{5+} , Sn^{4+} , W^{6+} , Mo^{6+} , U^{6+} , As^{5+} и 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}Ta (99,99 %) и радиоактивным ^{181}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 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}W (90,13 %), ^{182}W (26,41%), ^{183}W (14,4%), ^{184}W (30,64), ^{186}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 ³
Nb	41	92,906	$5s^14d^4$	Устойчивая +5	Nb^{5+} 0,69 (Горжевская, 1974)	6,88	8,55
Ta	73	180,948	$6s^25d^3$	Устойчивая +5	Ta^{5+} 0,68 (Горжевская, 1974)	7,70	16,6
W	74	183, 85	$6s^25d^4$	Главная +6 (в оксидах и кислоте), в галогенидах и сульфидах +4 и редко +2.	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 - тунгстенит 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		

Nb	0,90		18	20		20	7,7
Ta	0,019		0,43	2,3		1,8	0,5
W	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 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 Ca^{2+} и 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 пироксоровые 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 $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ 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-бериллиевые 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	То же
3. Магматическая	Ниобий-танталовый и цирконий-ниобий-танталовый в расслоенных интрузивах агпайтовых 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, жилообразных 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/м³ 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 ₃ 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 (Росси- я); 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	Тырныузское, Восток- 2, Лермонтовское , Кти- Теберда , Скрытое, Аглыкское (Росси- я); Митерзиль (Австри- я); Сандонг (КНДР)
Жиль- ный	Касситерит- вольфрамитовый Молибденит- вольфрамитовый Вольфрамит- шеелитовый	Граниты, альбитизированные и грейзенизированные 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	Холгосонское, Шумил- овское, Букуинское Иульти- нское (Росси- я); Акчата- уское, Караобинское (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 Ta₂O₅ в тыс. т.: мелкие <4, средние 4-30, крупные 30-100, уникальные >100. Nb - по содержанию Nb₂O₅, в тыс.т. : мелкие<100, средние 100-1000, крупные 1000-10000, уникальные >10000

По качеству оруденения месторождения тантала по содержанию Ta₂O₅, в %, подразделяются на бедные <0,015, рядовые 0,015-0,025, богатые 0,025-0,060, уникальные >0,06. Nb - по содержанию Nb₂O₅, 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 танталоносных 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 WO₃): мелкие – до 30, средние – 30–100, крупные – 100–250, уникальные – свыше 250 (ФГУ ГКЗ, 2007).

Мировые запасы вольфрамовых руд оцениваются в 2,9·10⁶ тонн в пересчете на металл. Наибольшими запасами обладает Китай (1,8·10⁶ тонн), второе место делят Канада и Россия (2,6·10⁵ и 2,5·10⁵ тонн соответственно). На третьем месте находятся США (1,4·10⁵ 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 Na_2WO_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 Sn^{4+} , Fe^{3+} , а также 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.