



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

СТРАТЕГИЧЕСКОЕ, ДЕФИЦИТНОЕ И КРИТИЧЕСКОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ

ЕРЕМИН
НИКОЛАЙ ИОСИФОВИЧ

ГЕОЛФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТКУ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
СЕМАНОВУ АНАСТАСИЮ СЕРГЕЕВНУ



Содержание

Лекция 1. Стратегическое, дефицитное и критическое минеральное сырьё.

Вводная лекция	6
Основные определения	8
Стратегическое и дефицитное минеральное сырьё. Их соотношения и зарубежные аналоги	9
Стратегические месторождения РФ	9
Стратегическое и дефицитное МС Российской Федерации на мировых сырьевых рынках	12
Что такое «критическое минеральное сырьё – КМС»?	12
Методология выделения КМС. «Матрикс критичности»	16
Заключение	23
Литература	24
Лекция 2. Редкоземельные элементы	26
РЗЭ – Редкоземельные и близкие к ним элементы (семейство лантаноидов)	26
Главнейшие промышленные минералы РЗЭ	27
Важнейшие области применения РЗЭ (примеры)	28
Магматические месторождения	29
Карбонатитовые месторождения	31
Иттрий	34
Скандий	35
Заключение	36
Лекция 3. Редкие металлы: цирконий, ниобий, тантал	37
Цирконий	37
Ниобий	41
Тантал	41
Главные минералы Nb и Ta руд	42
Заключение	46
Литература	47
Лекция 4. Кобальт	48
Минералы кобальта	48
Применение кобальта	49
Главнейшие геолого-промышленные и генетические типы месторождений кобальта	49

Переработка Со-содержащего сырья	54
Заключение	55
Литература	55
Лекция 5. Редкие лёгкие металлы: литий, бериллий.....	56
Литий.....	56
МСБ лития	59
Переработка руд и производство лития.....	59
Применение лития	59
Бериллий	60
Переработка руд и производство бериллия.....	62
Применение бериллия	62
Заключение	63
Литература	64
Лекция 6. Рассеянные элементы: германий, рений.....	65
Германий.....	65
Применение германия	65
Нахождение германия в природе	66
МСБ и получение Ge	67
Рений	68
Применение рения и его сплавов	68
Заключение	70
Литература	71
Лекция 7. ОЧК – особо чистый кварц	72
Кремний	72
Солнечная энергетика.....	73
Кварцевое стекло	75
Особо чистые кварцевые концентраты (ОЧК).....	76
Геолого-промышленные типы месторождений кварца как плавочного сырья в России (по классификации Е.П.Мельникова)	77
Кыштымский ГОК	78
Заключение	81
Литература	81

Лекция 8. Th, торий – потенциальный ядерный ресурс	82
Атомное ядро.....	82
Актиноиды.....	82
Ядерные реакции.....	83
Торий.....	85
Заключение	90
Лекция 9. Благородные металлы	91
Золото (Au)	91
Мировая МСБ золота.....	92
Серебро (Ag).....	94
МСБ серебра в РФ.....	95
Металлы платиновой группы (МПП, PGE) Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru	97
Мировая МСБ МПП	98
Заключение	101

Лекция 1

Стратегическое, дефицитное и критическое минеральное сырьё. Вводная лекция

В настоящее время человеческая цивилизация существует, используя минеральные ресурсы. На (Рис.1.1) можно увидеть современное состояние человека в его обыденной жизни, те материальные блага, которыми он пользуется, и то множество минерального сырья, которое необходимо для того, чтобы эти материальные блага были реализованы для человека. Например, для ветровой турбины необходимо железо, медь, алюминий, цинк и редкоземельные металлы.

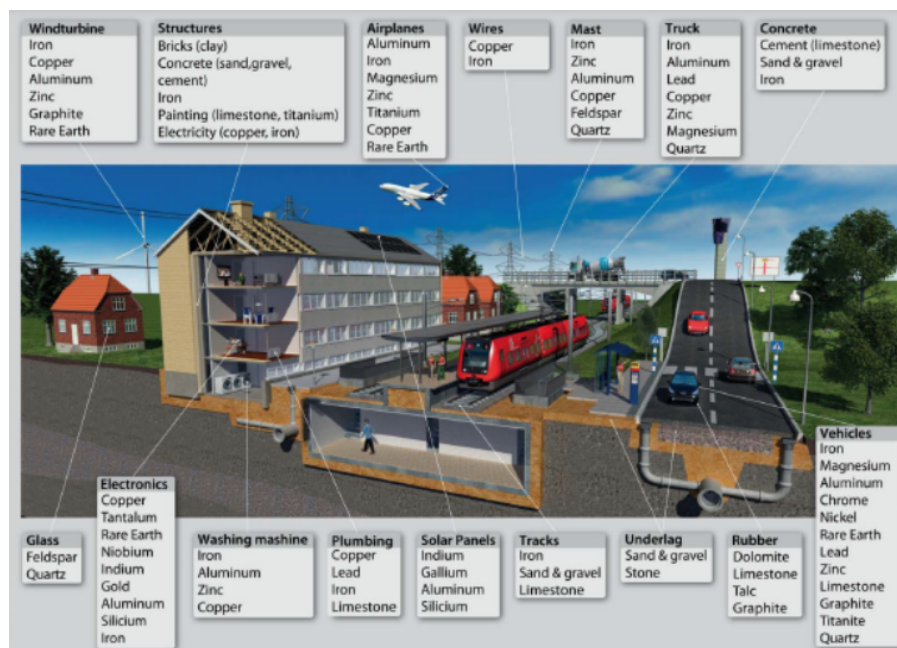


Рис. 1.1. Развитие общества и минеральное сырьё

Рис. 1.2 показывает прогресс человечества, всевозрастающее использование минеральных ресурсов. На рубеже дат мы видим господствующий источник энергии, которым пользовался человек. 1700 год – ветровая энергия, далее 1800 год – паровая машина, 1900 – двигатель внутреннего сгорания. Настоящее время – создание возобновляемых источников энергии. Наряду с изменением средств энергетики, на рисунке 1.2. показано, какое количество минерального сырья в виде химических элементов требовалось в эти времена. В 1700 году требовалось всего 9 элементов для обеспечения функционирования источника энергии, а в 2000 году – большая часть элементов периодической системы имени Менделеева.

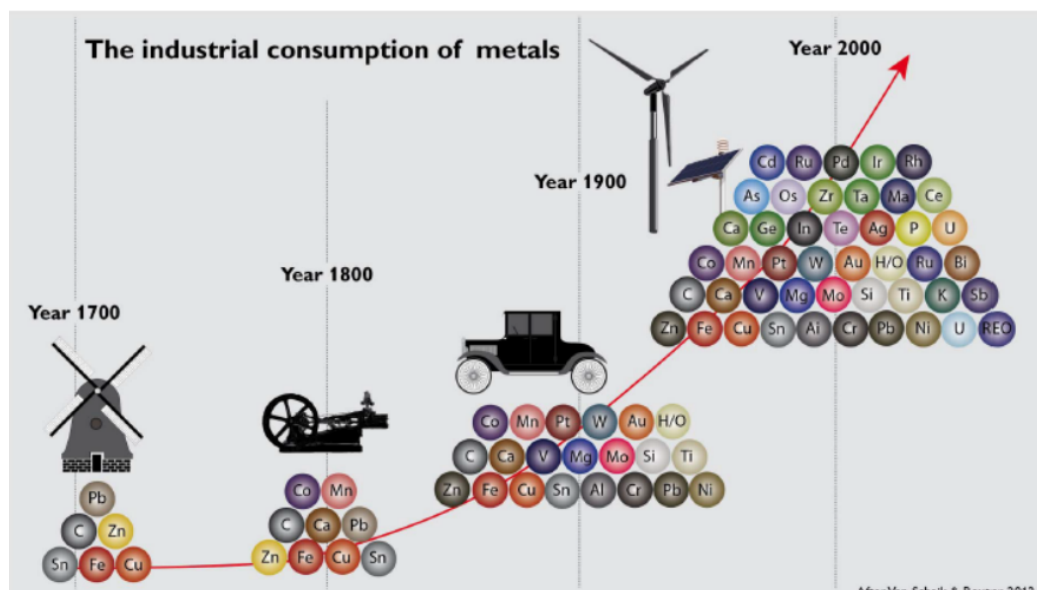


Рис. 1.2. Промышленное потребление металлов

В настоящее время решается вопрос чистой энергии, для создания и развития которой требуются различные виды сырья. В качестве примера, на рис. 1.3. показано все множество редкоземельных элементов. Также видны области потребления различных элементов.

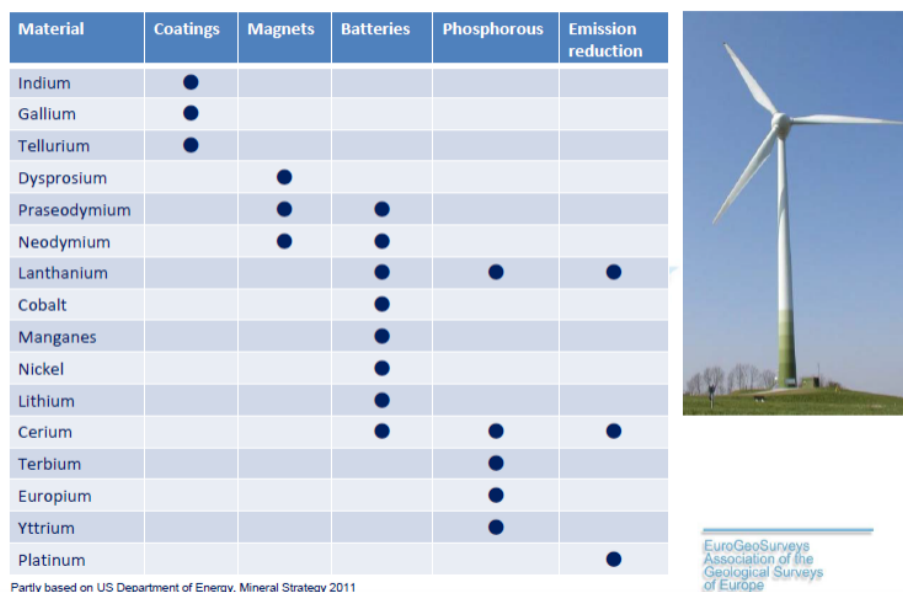


Рис. 1.3. Потребление чистыми энергетическими технологиями полезных ископаемых

Если посмотреть на историю развития человечества, внедрение в человеческую жизнь тех или иных новых средств, необходимых для жизни, происходило постепенно. В течение 46 лет электричество стало массовым. Как происходит освоение минеральных

ресурсов? На рис. 1.4. показаны основные этапы деятельности геологов и горняков, которые проходят от момента обнаружения полезного ископаемого до начала его эксплуатации. Для этого требуется много лет.

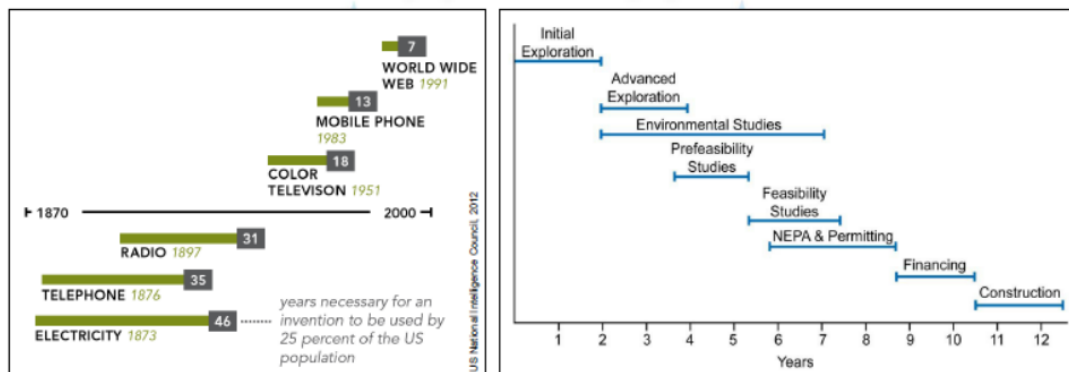


Рис. 1.4. Внедрение новых технологий и этапы освоения месторождения полезных ископаемых

Основные определения

Минеральное сырье (МС) – полезные ископаемые (руда), а также рудничные (товарная руда, концентрат, полупродукт, промраствор) и конечные сырьевые продукты их металлургического или химического передела (металлы, химические элементы и соединения, минералы).

Минерально-сырьевая база (МСБ) – множество выявленных и разведанных месторождений, рудопроявлений и перспективных площадей с их запасами и ресурсами минерального сырья различного качества, а также определенной транспортной и социальной инфраструктурой.

Минерально-сырьевой комплекс (МСК) – совокупность отраслей промышленности и других сфер хозяйственной деятельности (торговля, логистика, финансы и пр.), обеспечивающих потребности человечества в минеральном сырье.

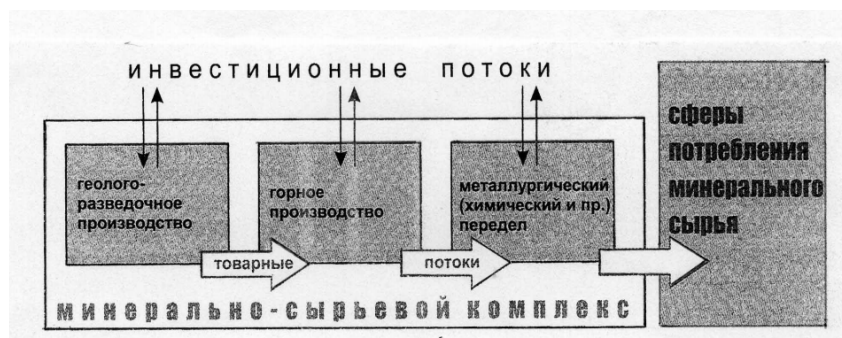


Рис. 1.5. Структура мирового минерально-сырьевого комплекса (по А.П.Ставскому, 2011)

Структура МСК включает три блока: геологоразведочное производство, горное производство и металлургический (химический и пр.) передел, с последовательными товарными и раздельными инвестиционными потоками.

Стратегическое и дефицитное минеральное сырьё. Их соотношения и зарубежные аналоги

Стратегическим является МС, которое отражает геополитические интересы страны, имеет особое значение для обеспечения ее экономического развития, обороны и безопасности. Перечень такого сырья и материалов устанавливается правительством и может меняться в зависимости от:

- военно-политических и экономических приоритетов государства,
- структуры материального производства и прогнозируемой обстановки,
- конъюнктуры мирового рынка,
- состояния внешнеэкономических связей и других обстоятельств.

Аналогично (но несколько уже) определяется эквивалентный зарубежный термин «**Strategic mineral** – A mineral that is associated almost exclusively with national security and military needs or requirements during national emergencies...». (Минерал, связанный исключительно с национальной безопасностью и запросами ВПК, или потребностями страны в чрезвычайных ситуациях ...)

Перечень основных видов стратегического МС, утвержденный распоряжением Правительства РФ от 16.01.1996 г. No 50-р, включает 29 наименований: нефть, природный газ, U, Mn, Cr, Ti, бокситы (Al), Cu, Ni, Pb, Mo, W, Sn, Zr, Ta, Nb, Co, Sc, Be, Sb, Li, Ge, Re, REEY, Au, Ag, PGE, алмазы (C), особо чистое кварцевое сырьё (SiO₂)

Стратегические месторождения РФ

- К участкам недр Федерального значения относятся месторождения, содержащие ресурсы и запасы урана, алмазов, особо чистого кварцевого сырья, никеля, кобальта, бериллия, тантала, лития, ниобия, редких земель иттриевой группы, металлов платиновой группы. К стратегическим также отнесены участки месторождений коренного золота – с запасами от 50 т и меди – от 500 тыс.т.

- Эти участки будут предоставляться в пользование через аукционы (конкурсы), объявляемые правительством РФ. В них смогут принять участие и иностранные компании, но разрешить доступ к участку должно правительство.

- В список вошли крупные месторождения алмазов, расположенные в Архангельской области, например «Трубка им. В.Гриба» на Верхотинской площади. К месторождениям федерального значения отнесены участки платины и платиноидов Мурманской области, такие как Мончетундровая площадь, Мончегорский рудный район Вуручайвенч. Перечень участков недр стратегического значения также содержит

месторождения урана в Калмыкии, Карелии, Ленинградской области, Республики Коми, Мурманской области, Ульяновской области, Карачаево-Черкесии.

Таблица 1.1. Список стратегических видов полезных ископаемых, сведения о которых – государственная тайна

Полезное ископаемое	Сведения, составляющие государственную тайну
Нефть	сведения о балансовых запасах в недрах
Растворенный в нефти газ	сведения о балансовых запасах в недрах
Никель	сведения о балансовых запасах в недрах
Кобальт	сведения о балансовых запасах в недрах
Тантал	сведения о балансовых запасах в недрах, добыче, об объемах производства в натуральном выражении
Ниобий	сведения о балансовых запасах в недрах, добыче, об объемах производства в натуральном выражении
Бериллий	сведения о балансовых запасах в недрах, добыче, об объемах производства в натуральном выражении
Литий	сведения о балансовых запасах в недрах, добыче, об объемах производства в натуральном выражении
Редкие земли иттриевой группы	сведения о балансовых запасах в недрах, добыче, об объемах производства в натуральном выражении
Особо чистое кварцевое сырье	сведения о балансовых запасах в недрах, добыче

Понятие **дефицитное МС** в отечественной литературе имеет весьма широкое (порой неоднозначное) толкование, включающее в различных случаях:

- востребованность для различных производств;
- необходимость/возможность использования заменителей;
- ограничения или риски в снабжении для отдельного предприятия, отрасли в целом или ее подразделения, производственного комплекса страны в краткосрочной или отдаленной перспективе;
- необходимость импорта этого сырья и др.

Для того или иного вида МС дефицит может быть связан как с объективной природной ограниченностью его ресурсов (фактор «естественного дефицита»), так и с слабостью (невысоким качеством, несовершенством) его национальной МСБ (фактор «управляемого дефицита»).

Первый создает предпосылки для противостояния между странами (блоками стран) в борьбе за контроль над источниками МС (месторождениями, рудными районами, бассейнами и др.).

Второй – предопределяет необходимость создания или совершенствования (качественного/количественного) существующей МСБ в стране.

В зарубежной литературе понятию дефицитное МС по своему содержанию наиболее близко соответствует так называемое «критическое МС».

«**Critical mineral** - Minerals that are both essential in use and are subject to considerable supply risk». (**Минералы**, которые существенны как в использовании, так и являющиеся субъектом значительного риска своих поставок). «A mineral can be regarded as critical only if it performs as essential function for which few or no satisfactory substitutes exist». (Минерал может рассматриваться как критический, если он выполняет существенную функцию и которому практически нет эквивалентных заменителей)

Соотношение между понятиями стратегическое (strategic) и дефицитное (critical) МС: обычно они являются взаимодополняющими, но не всякое стратегическое минеральное сырье является дефицитным и наоборот. Для каждой страны перечень индивидуальных видов МС в этих категориях различен.

Например, для РФ в настоящее время:

- U, Mn, Cr - и стратегическое, и дефицитное МС;
- Ni и Cu - стратегическое, но не дефицитное МС;
- барит $BaSO_4$ и флюорит CaF_2 – остро дефицитное, но не стратегическое МС. Для экономики Казахстана все эти 7 видов МС (U, Mn, Cr, Ni, Cu, $BaSO_4$ и CaF_2) не являются дефицитными; более того, по ресурсам/запасам некоторых из них страна входит в число мировых лидеров.

Перечень основных видов стратегического МС, утвержденный распоряжением Правительства РФ от 16.01.1996 г. № 50-р, включает 29 наименований: нефть, природный газ, U, Mn, Cr, Ti, бокситы (Al), Cu, Ni, Pb, Mo, W, Sn, Zr, Ta, Nb, Co, Sc, Be, Sb, Li, Ge, Re, REEY, Au, Ag, PGE, алмазы (C), особо чистое кварцевое сырье (SiO_2).

Из этого перечня:

- добыча нефти, газа, Cu, Au, PGE, Ni, Mo и алмазов (равно как и не входящих в этот перечень углей, Fe-руд, Na- и K-солей, Zn, V, В-руд, магнезита, хризотил-асбеста) полностью обеспечивают их текущее внутреннее потребление и достигнутый уровень экспорта.
- дефицитными являются U, Mn- и Cr-руды, Pb, Sn, особо чистое кварцевое сырье (SiO_2) и не входящие в указанный перечень барит, каолин, бентонит, кристаллический

графит, флюорит, фосфориты; их добыча лишь частично обеспечивает внутреннее потребление, во многом зависящее от импорта; она ведется в недостаточных объемах при наличии значительных запасов, обладающих относительно низким качеством.

- наиболее дефицитными в указанном перечне являются Ti, Ta, Nb, Zr, бокситы (Al): их отечественное потребление обеспечивается главным образом за счет импорта (преимущественно в изделиях) при весьма ограниченной добыче (несмотря на крупные запасы относительно низкокачественных руд).

Стратегическое и дефицитное МС Российской Федерации на мировых сырьевых рынках

Экспорт:

- Достаточно освоенные МСБ и развитые производственные (добывающие и перерабатывающие) мощности нефти, газа, угля, Fe-руд, Cu, Ni, Au, PGE, алмазов (C), апатитов (P), K-солей, хризотил-асбеста определяют крупномасштабный экспорт этих высоколиквидных, большей частью стратегических видов МС.

- При недостаточно освоенных (или практически неосвоенных) МСБ, но развитых производственных мощностях переработки сырья экспортируются стратегические Al и Ti, а также Pb, редкие и рассеянные элементы (стратегические), Zn, и другие дефицитные виды сырья с недостаточно освоенной сырьевой базой и относительно неразвитыми производственными мощностями.

Импорт:

- Важнейшим импортируемым МС являются Mn, Cr, бокситы (стратегические), высококачественный каолин и бентонит (дефицитные): потребность в них отечественной экономики в обозримом будущем не может быть обеспечена за счет собственной МСБ (преобладающий фактор «естественного дефицита»).

- Недостаточная освоенность отечественной сырьевой базы U, Pb, Ti, Zr, редких и рассеянных элементов, ряда других видов МС диктует необходимость их импорта для покрытия существующего дефицита в ближайшие годы (преобладающий фактор «управляемого дефицита»).

Что такое «критическое минеральное сырьё – КМС»?

Выделяемое в США, ЕС и др. промышленно развитых странах КМС по своему содержанию наиболее близко нашему понятию дефицитное МС: «Critical mineral – Minerals that are both essential in use and are subject to considerable supply risk» («...минералы, которые существенны как в использовании, так и являющиеся субъектом значительного риска своих поставок»).

Другое определение КМС как «Minerals essential to the national defense, the procurement of which in war, while difficult, is less serious than those of strategic minerals ...

and for which some degree of conservation and distribution control is necessary» («Минералы, существенные для национальной безопасности, обеспечение которыми во время войны менее проблематично чем стратегическими минералами, ... но их наличие и распределение в известной мере необходимо контролировать») сближает его со стратегическим МС. В США уголь, нефть, горючий газ и другие виды органического ТЭС к КМС не относятся; перечень КМС с течением времени изменяется.

Почему в экономиках США и ЕС?

Глобализация мировой экономики (в т.ч. МСБ) и научнотехнический прогресс в последние десятилетия интенсифицировали использование МС-материалов – необходимой основы для производства как высокотехнологичной продукции двойного назначения (компьютеры, автомобили, самолеты и др.), так и товаров стремительно растущего повседневного спроса, таких как мобильные телефоны, литиевые ионные батарейки, волоконнооптический кабель, синтетическое горючее и др.

Появление новейших технологий (emerging technologies) и связанное с ними использование новых МС-материалов большей частью происходит в США и странах ЕС – лидерах научно-технического прогресса, в то же время остро нуждающихся в целом ряде МС-продуктов, т.е. критических для экономик этих стран.

МС-обеспечение/зависимость экономик США и ЕС

В 2010 году США находились в 100% зависимости от зарубежных поставок по 18 видам МС и более чем в 50% зависимости еще по 43 видам МС; импорт осуществлялся из Бразилии, Канады, Китая, Франции, Германии, Японии, Мексики, России и Венесуэлы.

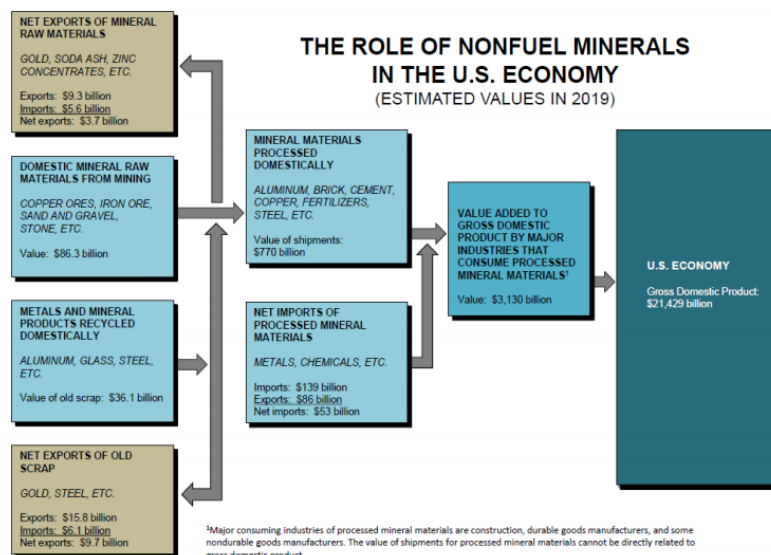


Рис. 1.6. Роль негорючего минерального сырья в экономике США (оценочные показатели за 2019 год)

Экономика США такова, что она по запасам, добыче, переработке полезных ископаемых является одной из передовых стран.

Минеральное сырьё остается фундаментальным в экономике США на нескольких уровнях, включая его добычу, переработку и производство конечной продукции.

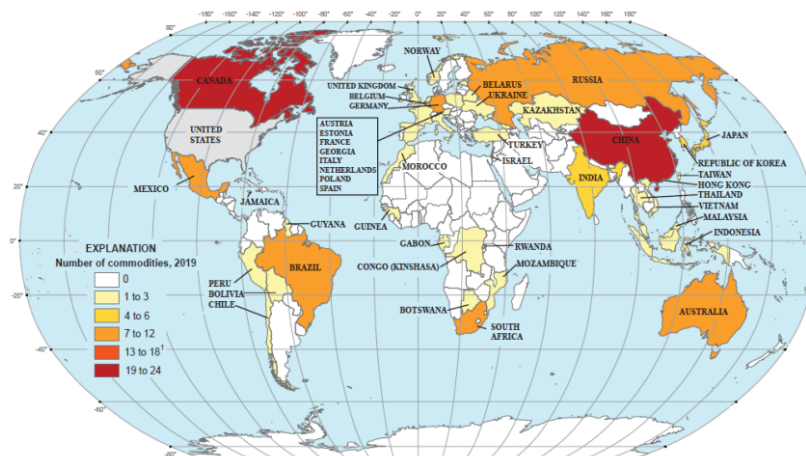


Рис. 1.7. Главнейшие источники импорта тех видов негорючего минерального сырья (МС) в США, доля импорта каждого из которых была более 50% от использованного промышленностью страны в 2019 году

Китай и Канада – лидеры по числу видов минерального сырья, поставленных в США в 2019 году. (учтены виды минерального сырья, импорт которых составил более 50% от использованного промышленностью страны в течение года).

Commodity	Percent	Major Import Sources (2006-09) ¹
ARSENIC (trioxide)	100	Morocco, China, Belgium
ASBESTOS	100	Canada
BAUXITE and ALUMINA	100	Jamaica, Brazil, Guinea, Australia
CESIUM	100	Canada
FLUORSPAR	100	Mexico, China, South Africa, Mongolia
GRAPHITE (natural)	100	China, Mexico, Canada, Brazil
INDIUM	100	China, Canada, Japan, Belgium
MANGANESE	100	South Africa, Gabon, China, Australia
MICA, sheet (natural)	100	China, Brazil, Belgium, India
NIOBIUM (columbium)	100	Brazil, Canada, Germany, Estonia
QUARTZ CRYSTAL (industrial)	100	China, Japan, Russia
RARE EARTHS	100	China, France, Japan, Austria
RUBIDIUM	100	Canada
STRONTIUM	100	Mexico, Germany
TANTALUM	100	Australia, China, Kazakhstan, Germany
THALLIUM	100	Russia, Germany, Netherlands
THORIUM	100	United Kingdom, France, India, Canada
YTTRIUM	100	China, Japan, France
GALLIUM	99	Germany, Canada, China, Ukraine
GEMSTONES	99	Israel, India, Belgium, South Africa
BISMUTH	94	Belgium, China, United Kingdom, Mexico
PLATINUM	94	South Africa, Germany, United Kingdom, Canada
ANTIMONY	93	China, Mexico, Belgium
GERMANIUM	90	Belgium, China, Russia, Germany
IODINE	88	Chile, Japan
RHENIUM	86	Chile, Netherlands
DIAMOND (dust, grit and powder)	85	China, Ireland, Russia, Republic of Korea
STONE (dimension)	85	Brazil, China, Italy, Turkey
POTASH	83	Canada, Belarus, Russia
COBALT	81	Norway, Russia, China, Canada
TITANIUM MINERAL CONCENTRATES	81	South Africa, Australia, Canada, Mozambique

Рис. 1.8. Основы чистого импорта США в 2019 году

Из 46 видов негорючего минерального сырья (МС), использованного промышленностью США в 2019 году и более половины каждого из которых было

импортировано, для 17 видов (включая 14 видов – критического МС) импорт составил 100% годового потребления, а для оставшихся 29 видов (включая 17 видов – критического МС) импорт составил более 50% годового потребления промышленностью страны.

Окончательный **список критического минерального сырья**, опубликованный в Федеральном Регистре 18 мая 2018 года (83 FR 23295) и включающий 35 видов минерального сырья (USGS, Mineral Commodity Summaries – 2020)

- The final list of critical minerals was published in the Federal Register on May 18, 2018 (83 FR 23295), which included 35 minerals or mineral material groups. These were: aluminum (bauxite), antimony, arsenic, barite, beryllium, bismuth, cesium, chromium, cobalt, fluorspar, gallium, germanium, graphite (natural), hafnium, helium, indium, lithium, magnesium, manganese, niobium, platinumgroup metals, potash, the rare-earth-elements group, rhenium, rubidium, scandium, strontium, tantalum, tellurium, tin, titanium, tungsten, uranium, vanadium, and zirconium.

- Al (боксит), Sb, As, BaSO₄ (барит), Be, Bi, Cs, Cr, Co, CaF₂ (флюорит), Ga, Ge, C (графит природный), Hf, He, In, Li, Mg, Mn, Nb, PGM, KOH (поташ), REE, Re, Rb, Sc, Sr, Ta, Te, Sn, Ti, W, U, V, Zr.

Департамент энергетики США указывает на 9 «критических» редкоземельных элементов – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb и Dy, а также In, Ga, Te, Co и Li; при этом «наиболее критическими» (high-priority critical materials) в краткосрочной перспективе рассматриваются Dy, Nd, Tb, Eu, Y и In.

К числу «критических» элементов в энергетике (energy critical elements) Общество материаловедения США добавляет Ge, Se, Ag, Gd, He, PGE и In.

Прогнозируется, что потребление многих видов МС-материалов в обозримой перспективе будет резко возрастет, отражая не только бурный рост развивающихся экономик (Китай, Индия и др.), но и появление новейших технологий (emerging technologies).

В мае 2011 г на рассмотрение Сената США внесен Акт политики критического недропользования (Critical Minerals Policy Act), имеющий целью обеспечить страну КМС, уменьшить зависимость от иностранных поставщиков, поддержать конкурентоспособность американских добывающих компаний, защищать американскую экономику и содействовать созданию рабочих мест.

В Акте содержится требование к американской Геологической Службе (USGS) создать «строгую методологию определения, какие полезные ископаемые являются критическими, а затем использовала эту методологию для определения перечня критических видов минерального сырья».

В 2010 году европейская комиссия в своем исследовании 41 вида необходимых сырьевых материалов (металлов и минералов) выделила из них как «критические» 14: Sb, Be, Co, CaF₂, Ga, Ge, C (графит), In, Mg, Nb, PGE, REE, Ta и W. Прекращение их импорта, для европейских предприятий означало бы остановку промышленного производства в ЕС. Комиссия определила основные страны-экспортеры этих выделенных 14 видов КМС-товаров для экономик стран ЕС.

Более 30 млн рабочих мест в Евросоюзе и многие ключевые секторы экономики (автомобилестроение, аэрокосмическая отрасль, атомная и возобновляемая энергетика и др.) зависят от устойчивого снабжения преимущественно импортируемыми КМС материалами.

- В 2010 году ЕК в своем исследовании 41 вида необходимых для экономики сырьевых материалов, используя близкий указанному выше «матрикс критичности», выделила из этих материалов как «критические» 14: Sb, Be, Co, CaF₂ (флюорит), Ga, Ge, C (графит), In, Mg, Nb, PGE, REE, Ta и W. Прекращение их импорта, для европейских предприятий означало бы остановку промышленного производства в ЕС.

- В рамках программы ООН по окружающей среде (United Nations Environment Programme - UNEP) проводятся исследования фундаментальных технологий будущего, таких как возобновляемая энергетика и энергосбережение, которые потребуют использования In, Ge, Ta, Ru, Pt, Pd, Te, Co, Li, Ga и REE. Они именуются как «зеленые малые металлы», являясь базисом инновационных «чистых» технологий и подлежат рециклингу.

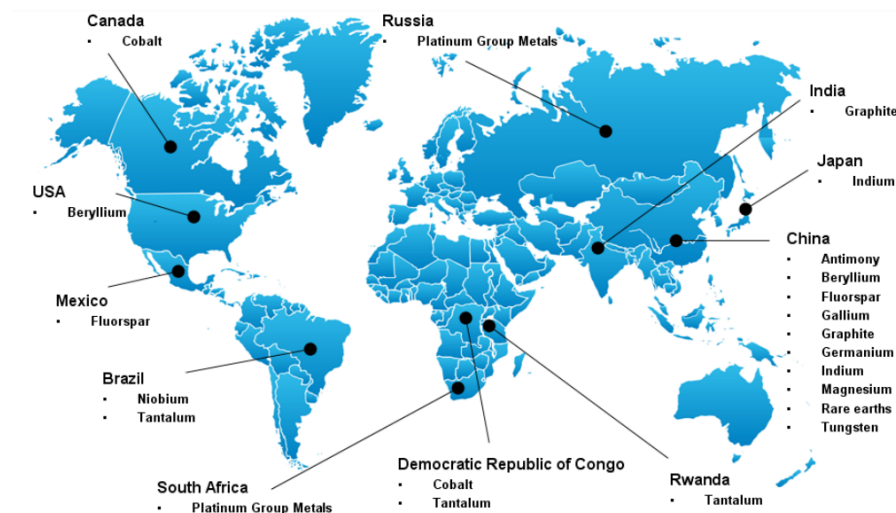


Рис. 1.9. Концентрация производства критического минерального сырья

Методология выделения КМС. «Матрикс критичности»

Методология выделения так называемого «критического» КМС (critical minerals) из общей массы полезных ископаемых и продуктов их первичной переработки, разработанная в США (National Research Council, 2008), основана на оценке а)

значимости (востребованности) его использования в производстве (importance in use) и б) степени (вероятности) потенциального риска в ограничении его поставок (доступности) потребителю (likelihood of a supply restriction).

Критериями «критичности» явились:

- возможность (или невозможность) замещения другим видом сырья; и функциональная незаменимость;
- потенциальные риски поставок. Подчеркивается, что последнее обусловлено главным образом тем, что значительная доля распространенного сырья приходится на единичные страны-экспортеры (например, REE – КНР, PGE – РФ и ЮАР, Co – ДР Конго).

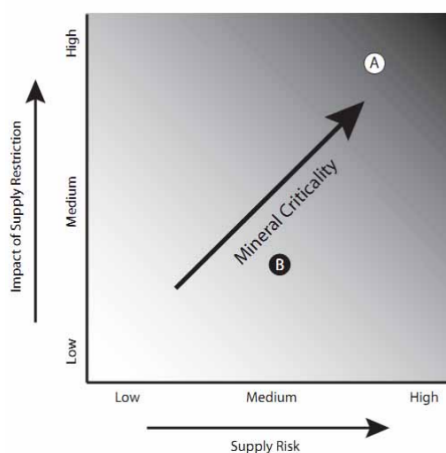


Рис. 1.10. Матрикс критичности

Матрикс критичности» позволяет оценить степень «критичности» данного минерала/минерального сырья. Оценка этой «критичности» дается как:

- по важности (необходимости, значимости, востребованности) его использования (importance in use) – ось Y (y-axis of the matrix), так и
- по возможности (доступности, вероятности, ограничению, риску) его получения/обеспечения (potential supply restriction) – ось X (x-axis of the matrix). На графике степень (уровень) «критичности» возрастает от левого нижнего угла к правому верхнему: минерал А является более «критическим», чем минерал В.

Таблица 1.2. Минерал X пример

Application Group (End Uses) for Mineral X	Proportion of Total U.S. Market for Mineral X in Application	Impact of Supply Restriction (values of 1 to 4)	Weighted Score (product of columns 2 and 3)
Aerospace propulsion	0.27	4	1.08
Pigments	0.65	4	2.60
Biomedical devices	0.08	2	0.16
Overall importance in use	1.00 ^a	NA	3.84 ^b

Положение минерала X на диаграмме

Ось Y: $(0,27 \times 4) + (0,65 \times 4) + (0,08 \times 2) = 3,84$ (см. табл.1.2)

Ось X: от «1» («низкая степень риска») до «4» («высокая степень риска») оценивается каждый из пяти ограничивающих факторов риска доступности (надежности получения): геологический, технологический, политический, экологический и социальный, экономический; из них выбирается самый «высокий»; в данном случае это – технологический фактор (чрезвычайная трудность добычи и переработки руды, оценка «4»).

Вывод: минерал X является «критическим»

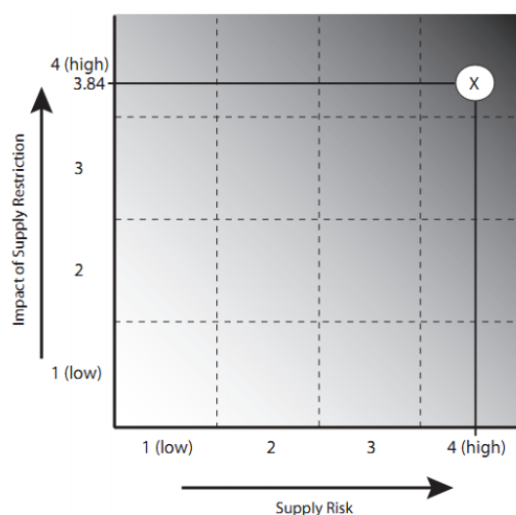


Рис. 1.11. Положение минерала X на диаграмме

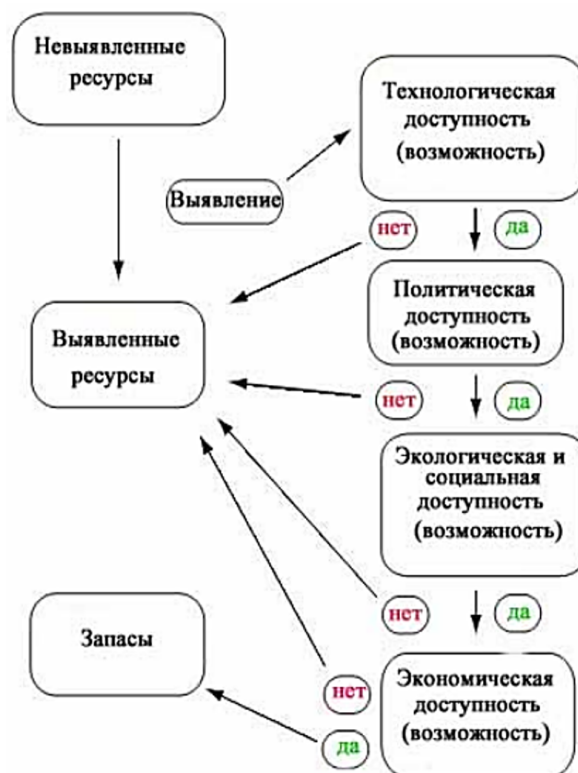


Рис. 1.12. Доступность минеральных ресурсов как последовательная их оценка пятью ограничивающими факторами

Ресурсы (resources) становятся запасами (reserves), если доказано, что их добыча и переработка экономически эффективны (economically profitable).

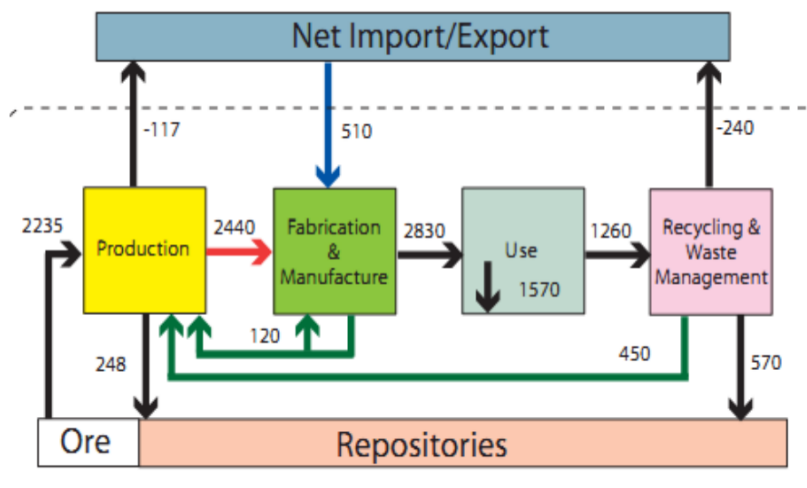


Рис. 1.13. Производство меди в США в 1994 году

Таблица 1.3. Медь в США

Application Group	Proportion of Total U.S. Market	Impact of Supply Restriction	Weighted Score
Building and construction	0.55	3	1.65
Energy provisioning	0.15	4	0.60
Transportation	0.15	2	0.30
Machinery and equipment	0.10	2	0.20
Telecommunications	0.05	1	0.05
Overall importance in use			2.80

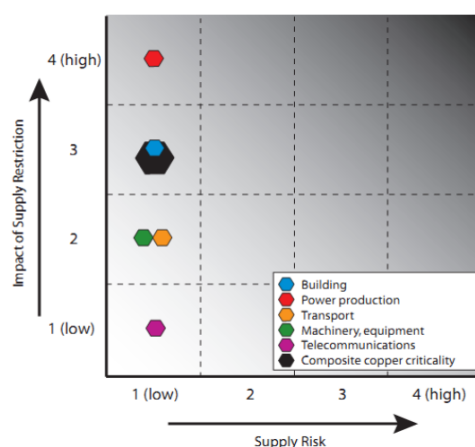


Рис. 1.14. Медь в США

Ось Y: см. табл. 1.3. Ось X: каждый из пяти ранее указанных факторов риска доступности (надежности получения) оценивается как «1» («низкий»).

Вывод: хотя медь и является важнейшим сырьем во многих промышленных технологиях, но учитывая ее доступность (в настоящее время!) она не рассматривается как «критическое» сырье.

Таблица 1.4. Редкие Земли в США

End Use	Percentage
Automotive catalytic converters	32
Metallurgical additives and alloys	21
Glass polishing and ceramics	14
Phosphors (television, monitors, radar, lighting)	10
Petroleum refining catalysts	8
Permanent magnets	2
Other	13

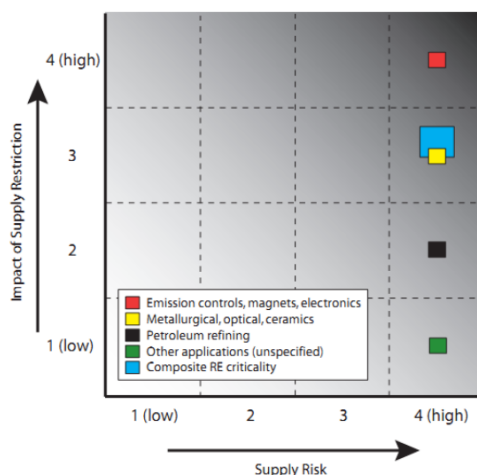


Рис. 1.15. Редкие земли в США

Ось Y: см. табл. 1.4. Ось X: каждый из пяти ранее указанных факторов риска доступности (надежности получения) оценивается как «4» («высокий»). Практически 100% зависимость от импорта преимущественно из КНР

Вывод: редкие земли (REs) – «критическое».

Таблица 1.5. Благородные металлы (Pt, Pd, Rh) в США (импорт)

Region	2006 Supply (%)		
	Platinum	Palladium	Rhodium
South Africa	78	34	89
Russian Federation	13	51	7
North America	5	11	2
Others	4	4	2

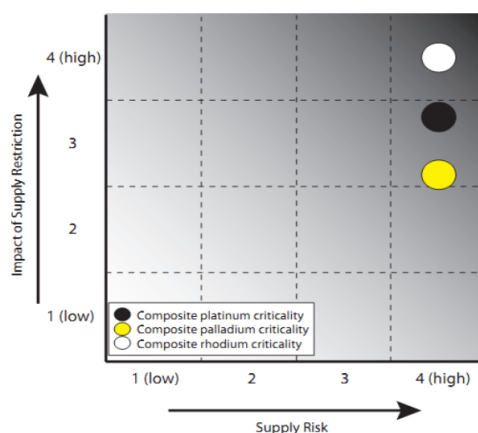


Рис. 1.16. Благородные металлы (Pt, Pd, Rh) в США

Ось Y: Pt – 3,25; Pd – 2,65; Rh – 4,00. Ось X: политический фактор – «4» (высокая степень зависимости от импорта, см. табл.1.5) Вывод: благородные металлы (Pt, Pd, Rh) являются «критическими».

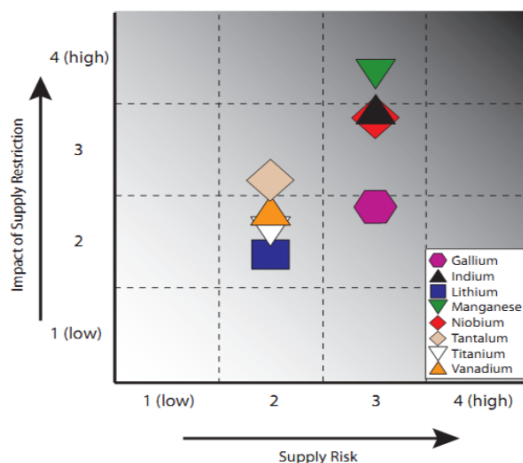


Рис. 1.17. Другие виды минерального (Ga, In, Li, Mn, Nb, Ta, Ti, V) сырья в США

Ось Y: Ga – 2,48; In – 3,46; Li – 1,87; Mn – 3,90; Nb – 3,32; Ta – 2,65; Ti – 2,1; V – 2,32. Ось X: Ga – «3»; In – «3»; Li – «2»; Mn – «3»; Nb – «3»; Ta – «2»; Ti – «2»; V – «2».

Вывод: в критическую зону диаграммы попали In, Mn, Nb

«Критичность» рассмотренных 11 видов минерального сырья в США

- в критическую зону диаграммы попали металлы группы платины (Pt, Pd, Rh), редкие земли (REE), индий (In), марганец (Mn) и ниобий (Nb);
- в непосредственной близости от этой зоны находятся тантал (Ta) и галлий (Ga); ванадий (V), титан (Ti), литий (Li) и медь (Cu) не являются «критическими». Положение меди отражает ее высокую востребованность и незаменимость во многих отраслях промышленности США и тот факт, что страна является одним из мировых лидеров в ее производстве и масштабе рециклинга.

С 2011 г. Британская геологическая служба составляет т.н. «список риска» (**Risk List**), в котором ранжированы по степени риска поставок («индекс риска») экономически значимые химические элементы, необходимые промышленности и в повседневной жизни. Положение каждого элемента в этом списке определяется рядом факторов, которые могут влиять на устойчивость/надежность их поставок. Они включают распространенность элементов в ЗК, локализацию по странам их запасов и текущей продукции (добыча и переработка), а также политическую стабильность в этих странах; с 2012 года добавились еще два: степень заменимости (substitutability) и уровень рециклинга (recycling) этих элементов.

В списке-2012 - 41 химический элемент, получение которых сосредоточено в единичных странах; для каждого из них указаны: наименование и символ, индекс риска в цифровом виде, ведущая страна-производитель, главный обладатель (страна) запасов.

В списке «высвечиваются» экономически важные металлы с высоким риском прекращения поставок: REE, МПГ, Nb и W; он также показывает исключительную значимость Китая как главного мирового производителя многих металлов и минералов.

Под научной редакцией эксперта Британской геологической службы (BGS) Г. Ганна (Gunn G) группой ведущих специалистов ЕС и США издана книга-руководство по критическим металлам (Critical Metals Handbook, 2014): Sb, Be, Co, Ga, Ge, In, Li, Mg, PGMs, REEs, Re, Ta, Nb, W. Главы книги, посвященные отдельным металлам и их группам, составлены по единому плану с последовательным рассмотрением их геологии, месторождений, переработки руд и концентратов, областей применения, проблем экологии, мирового рынка.

Зарубежный опыт выделения критического МС из общего множества полезных ископаемых требует внимательного изучения применительно к условиям нашей страны. Исходя из весьма значительного ресурсного потенциала России по многим видам критического для экономик промышленно-развитых стран МС, необходимо резкое увеличение их добычи и производства в РФ как за счет освоения новых месторождений, так и внедрением современных технологий глубокой комплексной переработки руд, отвалов и отходов горнорудного, металлургического и химического производств. Это позволит стране стать крупным экспортером в высшей степени ликвидного МС и обеспечить им собственные потребности.

Заключение

- Глобализация мировой экономики и научно-технический прогресс интенсифицируют использование МС-материалов – необходимой основы производства высокотехнологичной продукции.
- Передовые страны-производители этой продукции (США, ЕС и др.) остро нуждаются в различных МС-материалах, являющихся «критическими» для их экономик.
- Геологическая Служба США продолжает разработку методологии определения критических видов минерального сырья (critical minerals) для экономики страны, основанной на применении так называемого «матрикса критичности», отражающего важность (незаменимость, значимость, востребованность) сырья и его доступность (возможность получения) потребителю.
- Зарубежный опыт определения «критичности» различных видов МС предполагает наличие ряда статистических показателей в масштабе страны, отрасли. Этот опыт требует внимательного изучения применительно к условиям России;

Литература

- Еремин Н.И., Дергачев А.Л. Экономика минерального сырья. М.: КДУ, 2007, 2008. Коллектив авторов. Отв. редактор А.П.Ставский. Минеральное сырьё: от недр до рынка (в трех томах). М.: Научный мир, 2011.
- Кривцов А.И. Минерально-сырьевая база начала XXI в. – Мир и Россия. М.: ЦНИГРИ, 2008.
- Министерство природных ресурсов РФ, и экологии Российской Федерации. Государственный доклад. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2012 году. Москва, 2013.
- Министерство природных ресурсов РФ, Федеральное агентство по недропользованию Долгосрочная государственная программа изучения недр и воспроизводства минерально-сырьевой базы России на основе баланса потребления и воспроизводства минерального сырья. Москва, 2008.
- Война и стратегическое сырьё. Ферсман А.Е. Свердловск: ОГИЗ, Политиздат, 1941. 62с.
- Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года. Утверждена распоряжением Правительства РФ от 22.12.2018 г № 2914-р Председатель правительства Д. Медведев.
- О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах. Государственный доклад. Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Москва 2018.
- Стратегия национальной безопасности Российской Федерации. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 31.12.2015 года № 683.
- Стратегия экономической безопасности Российской Федерации на период до 2030 года. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 13.05.2017 года. № 208.
- О стимулировании добычи редких металлов. Законопроект Подписан Президентом Российской Федерации В.Путиным в августе 2019 года, его основные положения вступят в силу 01.01.2020 года. Рассмотрен в первом чтении государственной думой.

Литература (зарубежная):

- National Research Council. Minerals, Critical Minerals, and the U.S. Economy: Washington, D.C., National Academies Press. 2008. 264 p.
- UNEP . Critical Metals for Future Sustainable Technologies & their Recycling Potential. July 2009.
- EU (European Commission). Critical Raw Materials for the EU. June 2010.

-
- APS & MRS. Energy Critical Elements - Securing Materials for Emerging Technologies. Feb. 2011 US DOE. Critical Materials Strategy. Dec. 2011
 - BGS (British Geological Survey). Risk List. 2011.
 - USGS (US Geological Survey). Critical Minerals Resources for the 21 Century. 2012.
 - Gunn G (ed). Critical Metals Handbook. Wiley-Blackwell. 2014. 454 p.

Лекция 2

Редкоземельные элементы

Общие сведения

Редкоземельные элементы/металлы (Rare Earth Elements/Metals) объединяют La (порядковый № 57) и следующие за ним 14 элементов от Ce № 58 до Lu № 71-лантаноидов, а также Y и Sc, расположенные в той же III группе периодической системы Менделеева. Сходное строение наружных электронных оболочек их атомов обуславливают близость их химических свойств и их совместное нахождение в природных минералах. Лантаноиды из-за своеобразного строения их атомов и особой близости химических свойств выделены в периодической системе в отдельный ряд и разделены на две подгруппы: цериевую, куда относятся La, Ce, Pr, Nd и Sm, Eu, и иттриевую, в которую входят Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu.

REE (Rare Earth Elements)

РЗЭ – Редкоземельные и близкие к ним элементы (семейство лантаноидов)

57-La, лантан	58-Ce, церий
59-Pr, празеодим	60-Nd, неодим
61-Pm, прометий	62-Sm, самарий
63-Eu, европий	64-Gd, гадолиний
65-Tb, тербий	66-Dy, диспрозий
67-Ho, гольмий	68-Er, эрбий
69-Tm, тулий	70-Yb, иттербий
71-Lu, лютеций	

А также:

39-Y, иттрий

21-Sc, скандий

Цериевые РЗЭ (легкие): La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu

Иттриевые РЗЭ (тяжелые): Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

По суммарной распространенности в земной коре РЗМ в десятки раз превосходят такие металлы, как Mo и W, однако капитальные затраты на их добычу относительно высоки - порядка 40 тыс. долл. за тонну).

РЗМ используются в виде смесей и по отдельности в металлургии (легирующие добавки в сталях и сплавах), для изготовления магнитных материалов, в радиоэлектронике, атомной технике, машиностроении, химической (специальные стекла) промышленности и пр. Растет спрос на отдельные из них, а также на Y (в частности, в качестве люминофора для цветного телевидения).

В докладе Пентагона по стратегическим и критическим материалам за 2013 год Sc и еще 5 РЗЭ: Dy, Y, Tb, Tm, Er включены в число дефицитных материалов. Одним из основных поставщиков Sc и др. критических РЗЭ для военной промышленности США и их союзников по НАТО является компания US Rare Earths, Inc (USRE) со штаб-квартирой в г. Плано (штат Техас).

Получение РЗМ

Получение РЗМ - большей частью электролизом расплавленных солей или металлотермическими методами. Близость химических свойств лантаноидов позволяет на первых стадиях переработки сырья выделить их в форме смеси окислов. Разделение лантанидов требует сложных и прецизионных технологических процессов (многократные кристаллизации солей, ионообменные процессы, экстракция органическими растворителями и т.п.)

Геохимия РЗЭ

Содержание РЗЭ в земной коре 2-10-2 (по массе); по суммарной распространенности они превосходят РЬ в 10 раз, Мо - в 50, W - в 165 раз.

Для РЗЭ характерно их совместное нахождение в природных объектах, обусловленное близостью их химических свойств. Содержания РЗЭ и соотношения между ними в горных породах являются важной геохимической характеристикой последних, позволяющей устанавливать генетические связи между их отдельными представителями (спайдер-диаграммы).

Главнейшие промышленные минералы РЗЭ

- Апатит, apatite- $(Ca, Ln)_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$ - до 19% оксидов РЗЭ
- Алланит (ортит), aallanite - $(Ca, Ln)_2(Al, Fe)_3(SiO_4)_3(OH)$ - 30% оксидов РЗЭ
- Бастнезит, bastnasite – $LnCO_3F$ - 76% оксидов РЗЭ
- Браннерит, brannerite- $(U, Ca, Ln)(Ti, Fe)_2O_6$ - 6% оксидов РЗЭ
- Гидроксил-бастнезит, hydroxylbastnasite – $LnCO_3(OH, F)$ - 75% оксидов РЗЭ
- Ксенотим, xenotime – YPO_4 - 61% оксидов РЗЭ
- Лопарит, loparite - $(Ln, Na, Ca)_2(Ti, Nb)_2O_6$ - 36% оксидов РЗЭ
- Монацит, topazite - $(Ln, Th)PO_4$ - 71% оксидов РЗЭ

Монацит

Монацит крупной фракции из проанализированных (партий концентрата, отобранного в хранилище ОАО «Уралмонацит» (по Г.А.Пельмскому и др., 2012). Средняя объемная доля монацита в концентрате – 18-97%. Концентрат в среднем содержит до 7,8% ThO_2 , а также преимущественно Ce состав лантаноидов (%): La (13), Ce (23), Pr (3), Nd (11), Sm (1), Eu (0,1), Gd (0,6), Tb (0,4), Dy (0,2), Ho (0,05), Er (0,2), Tm (0,05), Yb (0,03), Lu (0,05), Y (0,8). Содержание Th уменьшается к периферии кристаллов.

Источником получения REE и тория в России могут быть монацитовые концентраты (82 тыс. т. складских запасов близ Красноуфимска, Свердловская обл.), доставлявшиеся в течение 50 лет из России, Монголии, Китая, Вьетнама.

Важнейшие области применения РЗЭ (примеры)

Нефтехимия (катализаторы для оптимизации выделения светлых нефтепродуктов при крекинге нефти).

Металлургия (мишметалл: 45-50% Ce, 20-25% La, 15-17% Nd, 8-10% др. REE как добавка в сталь, абсорбирующая в ней вредные O, S, P, что делает ее хладостойкой, жаропрочной, гибкой, более устойчивой и вязкой³ для легирования Ti, Al и др. металлов).

Электроника (мощные Sm-Co и Nd-Fe-B магниты)

Полупроводники (легирование кремния).

Стекольное, керамическое и оптическое производство (полирит- оксид церия - производство жидкокристаллических дисплеев, светочувствительных стекол, полировки зеркал, оптических линз с селективным светопропусканием и высоким преломлением)

Производство монокристаллов для твердотельных лазеров ОКГ, специальных покрытий для защиты от радиации, использование в люминофорах, компонентах аудиосистем.

Ядерная энергетика (добавки в регулирующие стержни и в топливо для ядерных реакторов).

Медицина (нейтронозахватная терапия для лечения в онкологии; как маркеры)

Автомобилестроение, оборонная, аэрокосмическая и др. инновационные отрасли промышленности (Пример: для одного гибридного автомобиля требуется около 10 кг РЗМ- в основном в моторе и в аккумуляторной батарее).

Потребление и мировое рудничное производство РЗМ

Потребление РЗМ бурно растет. В 1980 году в мире добывалось 25 тыс. тонн (в пересчете на оксиды). К 2010 году эта цифра выросла в пять раз — 125 тыс. тонн; в 2018 году она составила 170 тыс. тонн. При современных темпах развития технологий через несколько лет потребуется не менее 200-225 тыс. тонн РЗМ.

В Китае рудничное производство РЗМ в первой половине 2018 года составило 73,5 тыс. тонн (в пересчете на оксиды), во второй половине — 46,5 тыс. тонн (суммарно 120 тыс. тонн); по сравнению с 2017 годом оно увеличилось на 14%.

Рудничное производство других стран в 2018 году: Австралия - 20 тыс. тонн; USA - 15; Мьянма - 5; Россия - 2,6; Индия - 1,8; Бразилия, Бурунди, Таиланд - по 1; Вьетнам - 0,4; Малайзия - 0,2. (данные USGS).

Мировые запасы (reserves) РЗМ (млн. тонн оксидов; данные USGS, 2020)

Китай - 44000 млн тонн; Бразилия и Вьетнам-по 22000; Индия - 6900; США - 1400; другие страны - 4400; Всего в мире запасов (округлено) - 120000. Россия - 12000; Австралия - 3400; Малайзия - 30;

Мировые ресурсы (resources) РЗМ (данные USGS, 2020)

Редкие земли (РЗМ) относительно распространены в земной коре. Но по сравнению с рудами других металлов их промышленные концентрации сравнительно редки. Основная доля их ресурсов приходится в первую очередь на четыре геологических типа их месторождений: карбонатитовый, в щелочных изверженных породах, ионно-адсорбционных глин и монацит-ксенотим-содержащих россыпей. Карбонатитовые и россыпные месторождения являются ведущими источниками получения легких редкоземельных элементов. Ионно-адсорбционные глины — ведущий источник получения тяжелых редкоземельных элементов.

Главнейшие генетические и геолого- промышленные типы месторождений РЗМ (REE):

- Магматический
- Полевошпатовые метасоматиты
- Карбонатитовый
- Ионно-адсорбционные глины
- Прибрежно-морские россыпи
- Осадочные фосфориты и органогенно - фосфатные образования

Магматические месторождения

Магматические месторождения связаны с агпаитовыми нефелиновыми сиенитами (стратифицированный Ловозерский массив уртитов-фойяитов- луявритов с лопаритом; апатит- нефелиновые руды Хибинского плутона)

Хибинский и Ловозерский щелочные массивы на Кольском полуострове

Хибинский массив (Рис. 2.1) с многочисленными месторождениями апатит-нефелиновых руд приурочен к тектоническому контакту Имандра- Варзугской зоны карелид и архейских гранито-гнейсов.

Ловозерский массив расположен в пределах грабенообразной структуры, ограниченной глубинными разломами. Грабен заложен в кристаллических породах архея и выполнен среднепалеозойскими вулканогенно-осадочными породами. Главный рудный объект Ловозерское лопаритовое месторождение

В рудах месторождений Хибинской группы, разрабатываемых на фосфор, содержится более 40% российских запасов РЗМ, которые, однако, из руд не извлекаются, попадая в отходы их переработки (фосфогипс). Добыча апатит-нефелиновых руд, содержащих РЗМ, в 2012 году велась на шести месторождениях Хибинской группы, принадлежащих ОАО «Апатит». Было добыто 80,7 тыс. т $2\text{TR}_2\text{O}_3$. РЗМ, однако, из руд не извлекались.

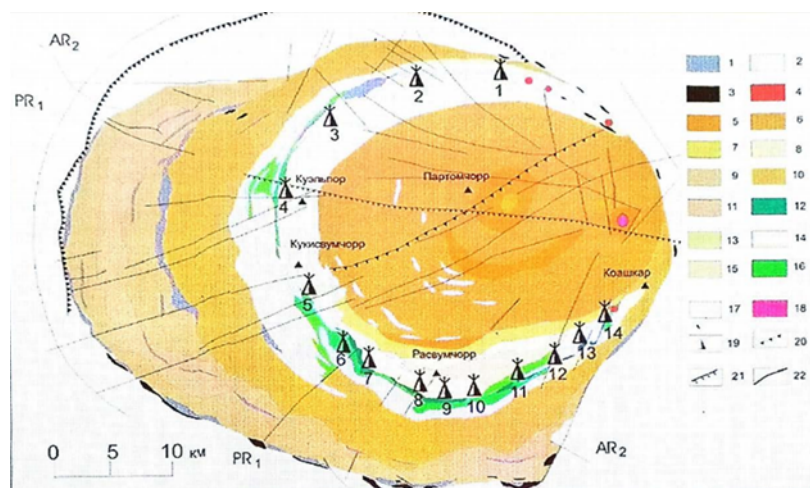


Рис. 2.1. Хибинский щелочной массив с месторождениями и рудопроявлениями апатит-нефелиновых руд 1- Валепакх-Намуайв, 2- Лявочорр, 3- Партомчорр, 4- Куэльпор, 5- Снежный цирк, 6- Кукисвумчорр, 7- Юкспор, 8- Апатитовый цирк, 9- Расвумчорр, 10- Эвеслогчорр, 11- Коашва, 12- Вуоннемйок, 13- Ньоркпахк, 14- Олений ручей

В 2012 году введено в эксплуатацию месторождение Олений Ручей - одно из месторождений апатит-нефелиновых руд Хибинской группы. ЗАО «Северо-Западная Фосфорная Компания» приступила к добыче руды производству апатитового концентрата; извлечение РЗМ планируется начать после выхода предприятия на проектную мощность. Кроме того, эта компания ведет освоение месторождения Партомчорр, также входящего в Хибинскую группу.

Ловозерский массив сложен щелочными породами 3-х комплексов: дифференцированного лопаритового (нефелиновые и содалитовые сиениты), эвдиалитовых луавритов (эвдиалитсодержащие разновидности нефелиновых сиенитов) и жильных пород (дайки щелочных лампрофиров). Основные промышленные руды - лопаритовые $(\text{Ln}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ дифференцированного комплекса и лопаритовые россыпи.

Комплексное Ловозерское месторождение - единственное в России, из руд которого РЗМ извлекают в концентраты. Редкоземельные металлы, наряду с танталом и ниобием, являются главными компонентами его руд, а попутными - стронций и титан. Разведанные запасы РЗМ месторождения, представленные в основном металлами

цериевой группы, составляют более четверти российских. В среднем содержание суммы оксидов редких земель в рудах - 1,12%.

Лопаритовые руды подвергаются первичной переработке на Карнасуртской обогатительной фабрике Ловозерского ГОКа. Здесь производится черновой лопаритовый концентрат, который перерабатывается затем в товарный концентрат-продукт с содержанием лопарита не менее 95%.

Химико-металлургическая переработка товарного концентрата Ловозерского ГОКа производится на Соликамском магниевом заводе (СМЗ), где из этого сырья получают карбонаты и оксиды смешанных РЗМ, а также титановую губку, технические пентоксиды тантала и ниобия и чистые тантал и ниобий.

Промышленных мощностей по разделению РЗМ в России нет, поэтому основная часть карбонатов РЗМ экспортируется (до 2011 года - Эстонию, сейчас - на Ульяновский металлургический завод в Казахстане). Большая часть РЗМ-продукции, используемой промышленностью России, закупается за рубежом (в основном в Китае)

Улуг-Танзекское месторождение (Юго-Восточная Тува). Рз-Мз рудоносный шток субщелочных биотитовых гранитов размером 1,8 x (0,1-0,8) кв. км. среди Рз метаморфических пород до глубины почти 700 м содержит промышленную вкрапленность тантало-ниобатов (колумбита, пирохлора), циркона, минералов TR, U и Th. (Сод.о, 1% Th в руде)

Карбонатитовые месторождения

Карбонатитовые месторождения связаны со щелочными породами магматически-метасоматических УЩК комплексов; промышленные концентрации REE образуются в корах выветривания этих комплексов (Араша Бразилия; Маунтин-Пасс, США; Баян-Обо, КНР; Томтор, Селигдарское, Белая Зима, Россия)

Маунтин-Пасс (Калифорния): (Рис. 2.2) пояс (10x2,5 км) щелочных пород и карбонатитов. В его составе - карбонатитовое тело Сульфайд Куин (Sulphide Queen) шириной до 200 м и длиной около 730 м (в плане), сложенное преобладающими кальцитом, доломитом, анкеритом и сидеритом. Считают, что это рудное тело - крупнейшее в мире скопление REE-минералов. Бастнезит и паризит в ассоциации с баритом, кварцем и др. минералами образуют многочисленные жилы и прожилки. Содержание REE в рудном теле составляет 5-15%. Бастнезит - $(Ce, Ln)(CO_3)F$. Паризит - $Ca(Ce, La)_2(CO_3)_3F_2$.

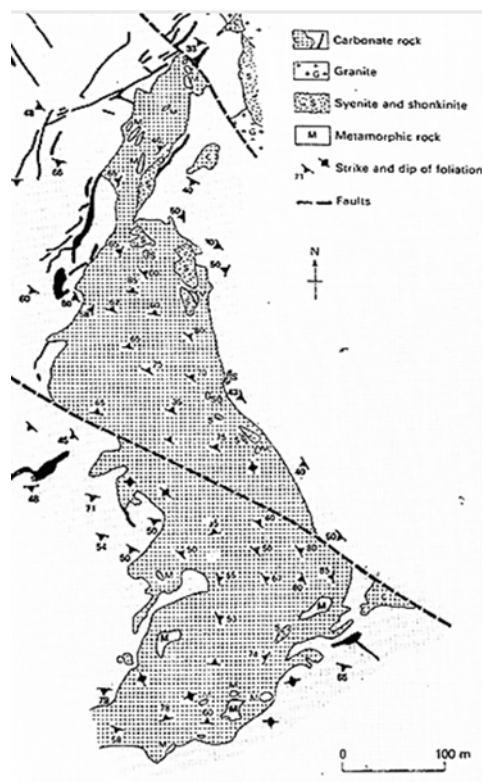


Рис. 2.2. Рудное тело «Сульфайд Куин» в составе пояса карбонатитов «Маунтин Пасс»

На уникальном Томторском месторождении (Рис. 2.3) в Якутии разведан только участок Буранный. Основными компонентами его руд являются ниобий, РЗМ и скандий, при этом они характеризуются уникально высоким содержанием редких земель - 7,98% $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$.

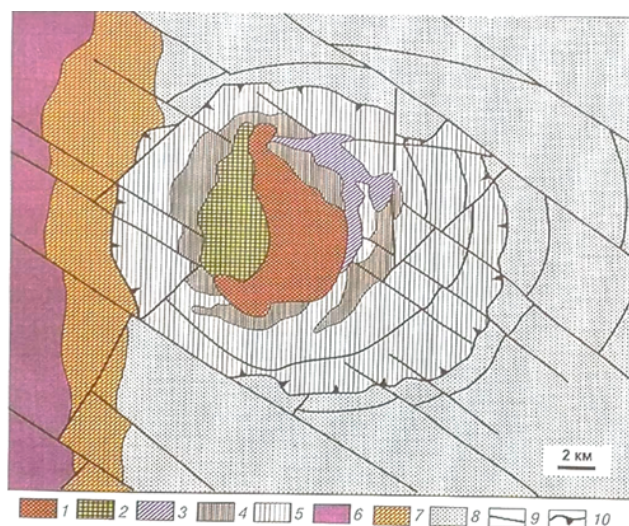


Рис 2.3. Схематическая геологическая карта массива со снятым покровом Pz3-пород осадочного чехла (по Г.А. Пельмскому и др. 2012). 1 - рудоносные карбонатиты;

2 - безрудные карбонаты; 3 - карбонатитоиды; 4 - ийолит-мельтейгиты; 5 - нефелиновые и щелочные сиениты; 6 - кембрийские породы; 7 - томторская свита, венд; 8 - рифейсиваские отложения; 9 - разрывные нарушения; 10 - границы массива Томтор

Установлены и промышленные запасы скандия (Sc): в 154 млн т Sc-REE-Nb руды содержание скандия составляет 0,048%. Начало разработки месторождения запланировано на 2015 год.

Крупные запасы РЗМ цериевой группы содержатся в латеритных корах выветривания карбонатитов комплексного Белозиминского месторождения (Рис. 2.4) (Иркутская область). Его пироклор-монацитовые руды, кроме РЗМ, содержат ниобий, а также фосфор, тантал и некоторые другие полезные компоненты. Среднее содержание $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ в рудах - всего 0,9%.

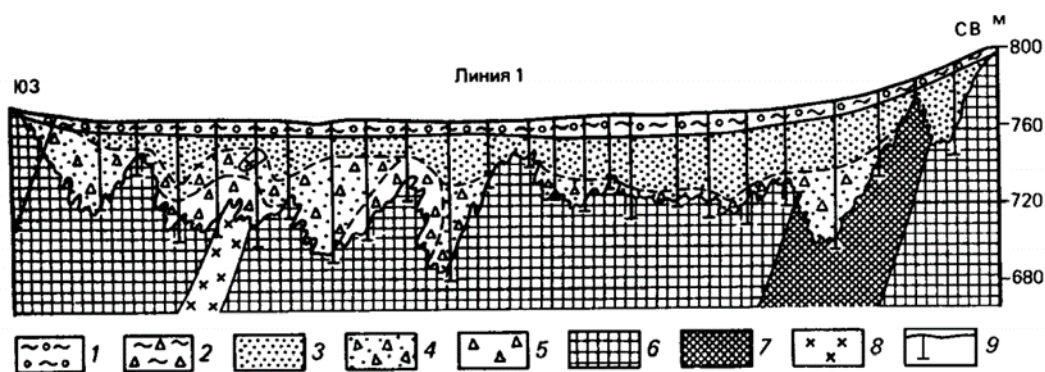


Рис. 2.4. Геологический разрез апатитовой коры выветривания Белозиминского массива (по В.Г.Кузнецову). Условные обозначения: 1 - аллювий; 2 - делювий; 3 - карбонатная охра; 4 - обохренная "сыпучка"; 5 - необохренная "сыпучка"; 6 - карбонаты кальцитовые; 7 - карбонаты анкеритовые; 8 - ийолиты; 9 - буровые скважины

Прибрежно-морские россыпи (современные) монацита, ксенотима, а также циркон-ильменитовые россыпи с монацитом (Австралия, Бразилия, Индия, Индонезия).

Осадочные фосфориты, органогенно - фосфатные образования, комплексные месторождения (U, P, REE). Галечниковые фосфориты Флориды (США), ископаемый костный детрит (п-ов Мангышлак).

Ионно-адсорбционные глины как продукты выветривания гранитов или пирокластики в условиях субтропического климата (коры выветривания 15-35 м мощностью). Провинции на юге Китая.

Иттрий

Иттрий (Yttrium). Y-химический элемент III группы периодической системы Менделеева; п.н. 39, ат. вес 88,905. Природный И. состоит из одного стабильного изотопа Y^{89} . Конфигурация внешних электронов атома $4d^5s^2$. В 1794 г. Ю. Гадолин обнаружил в минерале на Иттербю (Швеция) неизвестную «землю», которую в 1797 г А. Экеберг назвал иттриевой землей. Впоследствии из этого минерала были выделены окислы редкоземельных элементов - Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu. Среднее содержание И. в земной коре $2,8 \cdot 10^{-3}$ вес. %.

Иттрий является металлом, обладающим рядом уникальных свойств, и эти свойства в значительной степени определяют очень широкое применение его в промышленности сегодня и, вероятно, ещё более широкое применение в будущем. Предел прочности на разрыв для нелегированного чистого иттрия около 300 МПа (30 кг/мм²). Очень важным качеством как металлического иттрия, так и ряда его сплавов является то, что будучи активным химически, иттрий при нагревании на воздухе покрывается пленкой оксида и нитрида, предохраняющих его от дальнейшего окисления до 1000 °С.

Главными конечными областями использования оксидных компонентов иттрия являются керамика (в абразивах, подшипниках, высокотемпературных рефракторах и др.), металлургия (рафинирующие добавки, деоксидайзеры и др.) и светотехника (в нелинейной оптике, фотохимии, фотолюминесценции и др.), а также в электронике и лазерах.

Иттрий входит в состав многих редкоземельных минералов и в природе всегда встречается совместно с РЗЭ иттриевой группы (особенно Dy, Gd, Er, Yb), а также в некоторых минералах совместно с элементами цериевой группы.

Главнейшими минералами, содержащими иттрий и РЗЭ иттриевой группы, являются: ксенотим $Y(PO_4)$, фергюсонит $(Y, Er, Ce, U)(Nb, Ta, Ti)O_4$, эвксенит $(Y, U)(Nb, T)_2O_6$, гадолинит $Y_2FeBe_2Si_2O_{10}$, браннерит $(U, Ca, Fe, Y)_3Ti_5O_{16}$, иттропаризит $Ca(Y, Ce)_2(CO_3)_3F_2$, иттрофлюорит $(Ca, Y, Ce)F_{2-3}$, таленит $Y_2(Si_2O_7)$, иттриалит $(Y, Th)_2(Si_2O_7)$.

Мировое производство оксида иттрия почти целиком приходится на южные провинции Китая, оцениваясь в 2018 году от 5000 до 7000 тон. Мировые запасы (reserves) оксида иттрия по оценке USGS составляют более 500000 тонн, приходясь на Австралию, Бразилию, Канаду, Китай и Индию. Крупные мировые ресурсы (resources) иттрия в виде монацита и ксенотима связаны с россыпями, карбонатитами, урановыми и ионно-адсорбционными рудами.

Основными промышленными типами месторождений иттрия являются:

- россыпи, содержащие ксенотим, эвксенит и фергюсонит,

- гранитные пегматиты с ксенотимом и титано-тантало-ниобатами иттрия,
- гидротермальные месторождения, связанные с субщелочными гранитоидами, содержащие ксенотим и иттрий в ассоциации с ферриторитом.
- попутно при переработке некоторых руд U (золото-браннеритовые конгломераты, урансодержащие фосфориты, угли), Th (ксенотим - ферриторитовые месторождения), Nb и Ta (фергюсонитовые, эвксенитовые, самарскитовые руды).

Главнейшими месторождениями иттрия являются эвксенитовые россыпи штата Айдахо (США) и золото-браннеритовые конгломераты района Блайд - Ривер - Алгона (Канада). (КХЭ, т. IV, М., 1965).

Скандий

Скандий (Scandium). Sc - химический элемент II группы периодической системы Менделеева; п.н. 21, ат. вес 44,956. В природе известен только один стабильный изотоп Sc45. Скандий - первый переходный элемент с одним 3d-электроном; конфигурация внешних электронов атома 3d4s2. Он был предсказан Менделеевым в 1870 (предсказал свойства, условно назвав экабором); был открыт Нильсоном в 1879 году в процессе разделения РЗЭ эрбиевой группы, полученных из минерала гадолинита, впервые найденного в Скандинавии (отсюда и название элемента).

Скандий занимает особое место в группе из 17 РЗМ: он используется при производстве высокопрочных сплавов и сверхтвёрдых материалов в аэрокосмической технике, электролитов для топливных элементов, спортивной экипировки (мотоциклы, бейсбольные биты). Один из способов извлечения скандия - рафинирование диоксида титана (TiO₂).

Содержание скандия в земной коре $6 \cdot 10^{-4}$ вес. %. Он - типичный литофильный элемент, характеризующийся геохимической близостью с РЗЭ Y- группы, Mg и Fe⁺². Будучи рассеянным элементом, скандий содержится в виде незначительной примеси (от 0,03 до 0,0001% Sc₂O₃) во многих, обычно темноцветных минералах интрузивных пород. Повышенные содержания скандия (>0,01-0,03%) отмечаются в минералах постмагматических образований, главным образом пегматитов и грейзенов (танталониобаты РЗЭ, вольфрамиты, касситериты, бериллы, цирконы). Из собственных минералов скандия известны тортвейтут Sc₂Si₂O₇ и стереттит Sc(PO₄)*2H₂O, которые встречаются очень редко и не образуют промышленных месторождений.

Возможными природными источниками для промышленного получения скандия могут быть касситериты, вольфрамиты (0,2 вес. Sc₂O₃), минералы РЗЭ (эвксенит, хлопинит, ксенотим и др., до 0,01-0,2% Sc₂O₃), бериллы (0,2%), мусковиты и ферримусковиты (0,6%), цирконы (0,08%), золы каменных углей (0,009%), бокситы (0,01%), пироксениты и габбро (0,02%).

Основными сырьевыми источниками скандия. служат отходы W, Sn, U и чугуна производства. При гидро- и пирометаллургической переработке вольфрамитов скандия. концентрируется в отвалах и шлаках. Попутное извлечение скандия. из U-сырья производится экстракционным методом (растворы содержат 0,001- 0,04 г/л Sc₂O₃). (КХЭ, т. IV, М., 1965).

По данным USGS (2020) мировые поставки и потребление скандия оцениваются в интервале от 10 до 15 тонн в год; его получают исключительно как побочный продукт (byproduct) переработки различных (железных, урановых, редкоземельных, титановых, циркониевых и др.) руд или извлечением из складированных отходов и хвостов обогащения в Китае, Казахстане, России, на Украине.

Заключение

Бурно растущее потребление РЗМ в мире обусловлено, главным образом, их использованием в новейших технологиях (high-tech.).

МСБ РФ характеризуется крупными запасами (2-е место в мире после КНР), 2/3 которых - в Мурманской обл. (эксплуатируемые Хибинские и Ловозерское месторождения с рудами, содержащими в основном Ce-TR).

Качественное укрепление МСБ РФ (освоение Томторского, Зашихинского и др. месторождений Восточной Сибири), создание высокотехнологичных производств по получению и разделению РЗМ, выход на мировой рынок REE-сырья - неотложные задачи, требующие безотлагательного решения.

Литература

1. Мелентьев Г.Б. Редкоземельные приоритеты России. Редкие земли (The Rare Earth Magazine).
2. О состоянии и использовании минерально- сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах. Государственный доклад. Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Москва 2018.
3. Стратегия развития минерально - сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года. Утверждена распоряжением Правительства РФ от 22.12.2018 г №2914-р Председатель правительства Д. Медведев.
4. Mineral Commodity Summaries-2020. USGS.

Лекция 3

Редкие металлы: цирконий, ниобий, тантал

Из множества редких металлов ниже рассматриваются их тугоплавкие представители - цирконий (Zr), ниобий (Nb) и тантал (Ta), относящиеся к числу стратегических видов сырья в РФ.

Таблица 3.1. Тугоплавкие редкие металлы

Химический элемент	Zr	Nb	Ta
Ср. сод. В З.К. (кларк), %%	0,017	0,002	0,0002
Атомный номер	40	41	73
Атомная масса	91,22	92,9064	180,947
Конфигурация внеш. элект.об.	4d ² 5s ²	4d ⁴ 5s ¹	5d ³ 6s ²
Температура плавления, °С	2700 (ZrO ₂)	2500	2996

Цирконий

Цирконий (Zirconium) Цирконий - химический элемент IV группы периодической системы Менделеева, атомный номер - 40, атомная масса - 91,22, редкий литофильный элемент. Открыт в 1789 году М. Клапротом. В природе встречаются пять его стабильных изотопов: 90Zr (51,45%), 91Zr (11,22%), 92Zr (17,15%), 94Zr (17,38%), 96Zr (2,89%). Конфигурация внешних электронов атома - 4d²5s².

Цирконий - тугоплавкий металл (по одним данным при плотности 6,4 $t_{пл.} = 2350^{\circ}\text{C}$; по другим - при плотности 6,1 $t_{пл.} = 1860^{\circ}\text{C}$; двуокись циркония $t_{пл.}$ - около 2700°C). Другим наиболее ценным свойством металлического циркония является его значительная стойкость против коррозии в химически агрессивных средах.

Кларк циркония в земной коре - $1,7 \cdot 10^{-2}\%$, близкий в различных горных породах. Основные промышленные минералы: циркон (разновидность-малакон) ZrSiO₄ и бадделеит ZrO₂.

Цирконовый концентрат получают попутно в основном из современных (Австралия, ЮАР, Индия, США и др.) или погребенных (Россия) прибрежно - морских Ti-Zr россыпей; он содержит не менее 60% ZrO₂ с радиоактивностью до 0,1% Th-эквивалента. Циркон извлекается гравитационным обогащением (извлечение около 75%).

Бадделеитовые концентраты содержат не менее 97% ZrO_2 и получают попутно из карбонатитовых апатит-магнетитовых руд при их разработке на ниобий, тантал, железо и фосфор. Содержание ZrO_2 в коренных рудах 1-1,5%.

Геолого-промышленные типы месторождений

1. Прибрежно-морские россыпи (современные или погребенные)
2. Карбонатитовые массивы УЩК

Яркий пример 2 типа месторождений- Ковдорский массив.

Ковдорский массив УЩК (ЮЗ Кольского п-ова)

- палеозойского возраста среди биотитовых гнейсов и гранито-гнейсов архейского беломорского комплекса.
- Площадь массива - 40,5 кв. км, а с ореолом фенитизации архейских пород - около 60 кв. км.
- В одноименном апатит- магнетитовом месторождении доминируют бадделеит - апатит-магнетитовые руды.



Рис. 3.1. Геологическая схема Ковдорского массива (по В.И. Терновому, Б.В. Афанасьеву, Б.И. Сулимову и др.)

Важнейшие области применения

Металлический цирконий, очищенный от гафния, - конструкционный материал в ядерной энергетике; это обусловлено малым поперечным сечением захвата тепловых нейтронов и высокой коррозионной стойкостью сплавов циркония с некоторыми легирующими добавками в водных, щелочных и некоторых кислых средах.

Металлический цирконий, очищенный от гафния, используется в электровакуумной технике как геттер (поглотитель газов, кроме инертных, в вакуумном объеме, связывая их за счет хемосорбции), в металлургии как легирующий элемент, в химическом машиностроении.

Бадделеит (ZrO_2) и циркон ($ZrSiO_4$) широко применяют для изготовления огнеупоров, керамики, эмалей и особых сортов стекла.

Единственным в мире продуцентом бадделеитового концентрата является Россия (Ковдорское месторождение); экспорт в Европу, Японию, КНР и США. Цирконовый концентрат Россия импортирует из Украины.

Из цирконового и бадделеитового концентратов в РФ выпускают разнообразную продукцию: на Чепецком механическом заводе (Удмуртия) - губчатый цирконий и изделия из циркониевых сплавов для атомной энергетики; на Щербинском заводе (Московская обл.) - электроплавненные огнеупоры для стекольной промышленности; на Челябинском абразивном заводе - циркониевый корунд для обдирочного инструмента; на Ключевском ферросплавном заводе (Свердловская обл.) - цирконийсодержащие ферросплавы для легирования стали.

Россия по величине подготовленных к отработке запасов диоксида циркония (ZrO_2) занимает третье место в мире после Австралии и ЮАР, но структура ее МСБ отличается от мировой: две трети российских запасов заключены в коренных магматогенных месторождениях, тогда как за рубежом 95% запасов диоксида циркония разведано в россыпных месторождениях. Российские комплексные титан- циркониевые россыпные месторождения прибрежно-морского типа (почти треть запасов) по содержанию диоксида циркония сопоставимы с зарубежными, но отличаются более сложными горно-геологическими и гидрогеологическими условиями разработки и худшим технологическим качеством рудных песков.

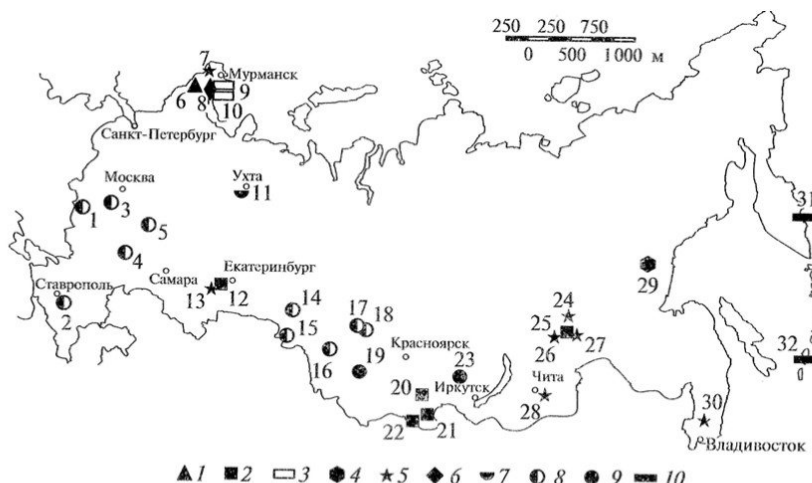


Рис. 3.2. Размещение основных месторождений циркония в РФ. Цифры – условные обозначения. Месторождения Zr: 1- бадделеит-апатит-магнетитовые, 2-

циркон-пирохлор-колумбитовые, 3-эвдиалитовые, 4-гельциркон-бадделлитовые.
Месторождения Ti: 5-ильменит-титаномагнетитовые, 6-лопаритовые, 7-
лейкоксоновые. Месторождения россыпные Ti и Zr: 8-ильменит-рутил-цирконовые, 9-
ильменитовые, 10-титаномагнетитовые

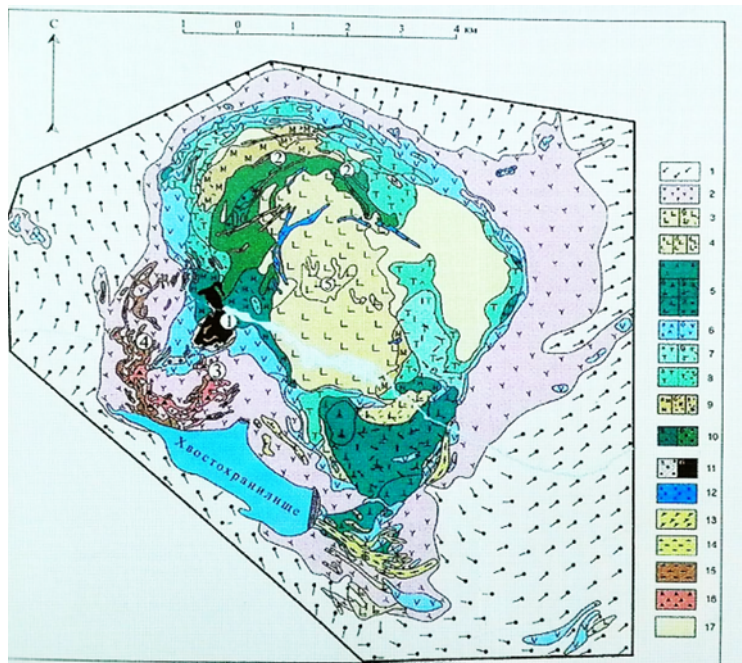


Рис. 3.3. Геологическая карта Ковдорского массива. Месторождения (цифры в кружках): 1 - апатит-магнетитовое; 2 - вермикулит- флогопитовое; 3 - апатит-штаффелитовое; 4 - бадделлит-апатит-магнетитовое; 5 – рудных оливинитов.
Условные обозначения: 1 -гнейсы, амфиболиты и мигматиты; 2 - фениты; 3,4 - оливиниты; 5 - пироксениты 6 - нефелин-пироксеновые и др. породы; 7,8 - турьяиты, пироксен-мелилитовые и др.породы; 9-16 - монтицелитовые, форстеритовые и многие др. породы и руды

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

Мировые запасы (reserves) диоксида циркония (ZrO_2) на начало 2019 года составили 73 млн. тонн, из которых 42 млн. т (57,5%) приходится на Австралию, 14 млн. т (19,2%) - на ЮАР, 3,6 млн. т (4,9%) - на Кению и 1,8 млн. т (2,5%) - на Мозамбик; суммарно в этих странах находится более 84% запасов

Мировая рудничная продукция циркониевых руд и концентратов в 2018 составила 1,5 млн. т, из которых 500 тыс. т приходится на Австралию, 350 тыс. т - на ЮАР, 150 тыс. т - на Китай и по 100 тыс. т - на США и Индонезию.

Ниобий

Ниобий (Niobium). Nb -химический элемент V группы периодической системы Менделеева, атомный номер 41, атомная масса 92,9064. Имеет один природный изотоп ^{93}Nb . Редкий литофильный элемент. Кларк в земной коре - $2 \cdot 10^{-3}\%$. Конфигурация внешних электронов атома - $4d^4 5s^1$.

Открыт в 1801 г. Гетчетом под названием «колумбий»; в 1844 г. Розе обнаружил «новый элемент» и назвал его «ниобий» в честь древнегреческой богини Ниобеи- дочери Тантала, чем подчеркнул сходство между Nb и Ta; позднее было установлено, что «колумбий» и ниобий-один и тот же элемент.

Ниобий- химически очень стойкий, тугоплавкий металл (тпл. 2500°C). Компонент химически стойких и жаропрочных сталей (детали ракет, реактивных двигателей, химическая и нефтеперегонная аппаратура). Ниобием и его сплавами покрывают тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы) ядерных реакторов.

Станнид (Nb_3Sn) и германид (Nb_3Ge), сплавы ниобия с оловом, титаном и цирконием используют в радиоэлектронике для изготовления сверхпроводящих соленоидов. В электронике ниобий используют для изготовления «горячей» арматуры (катоды мощных генераторных ламп, электролитические конденсаторы, в качестве геттера).

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

Компании США производят Nb-содержащие материалы исключительно из импортного сырья: концентратов, оксидов и феррониобия. Для производства сталей (около 75% потребления) используется феррониобий, а в аэрокосмической отрасли (25%)-металлический ниобий и его сплавы.

За счет рециклинга покрывается около 20% потребностей промышленности США в ниобии.

Мировое рудничное производство ниобия в 2018 году составило около 68 тыс. т металла, из которых в Бразилии- 60 тыс. т, в Канаде-7 тыс. т.

Мировые запасы (reserves) Nb превышают 9,1 млн. т, из которых 7,3 млн. т приходится на Бразилию, а 1,6 млн. т - на Канаду.

Подавляющая часть мировых ресурсов (resources) ниобия связана с пирохлором в карбонатитах.

Тантал

Тантал (Tantalum). Тантал - химический элемент V группы периодической системы Менделеева, атомный номер 73, атомная масса 180,947. Имеет 2 природных

изотопа: стабильный ^{181}Ta (99,9877%) и радиоактивный ^{180}Ta (0,0123%; $T_{1/2}$ -1012лет). Редкий литофильный элемент. Конфигурация внешних электронов атома - $5d^36s^2$.

Открыт в 1802 г. Экебергом; назван по имени героя древнегреческой мифологии Тантала, осужденного на вечную жажду, что отражает трудности, встретившиеся при растворении оксида тантала. По физическим и химическим свойствам очень близок к ниобию (тпл. 29960С). Кларк в земной коре - $2 \cdot 10^{-4}\%$.

Во многих областях применения дефицитный тантал успешно заменяется ниобием и их сплавами.

Используется в металлургии (компонент твердых, жаропрочных и коррозионностойких сплавов), в ядерной энергетике, в химическом машиностроении, в электронике, в медицине (наложение швов, скрепление костей и сосудов), в ювелирном деле (вместо платины).

В химической промышленности Ta_2O_5 -катализатор.

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

- Компании США производят Ta-содержащую продукцию (сплавы, металлы и др.) исключительно из импортного сырья: руд, концентратов и Ta-содержащих материалов. Конечными потребителями тантала является производство автомобильной электроники, мобильных телефонов, персональных компьютеров и др.
- За счет рециклинга (скрап при производстве Ta-содержащих электронных компонентов и др.) покрывается около 10% потребностей промышленности США в тантале.
- Мировое рудничное производство тантала в 2018 году составило около 1800 т металла, из которых в Конго (Киншаса) - 710 т, Руанде - 500 т, Нигерии - 150 т, Китае - 120 т, Бразилии - 100 т, Австралии - 90 т, Эфиопии - 70 т.
- Мировые запасы (reserves) Ta превышают 110000 т, из которых 76 тыс. т приходится на Австралию, а 34 тыс. т - на Бразилию.
- Подавляющая часть мировых ресурсов (resources) тантала находится в Австралии, Бразилии и Канаде.

Главные минералы Nb и Ta руд

- пирохлор $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$,
- микролит $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$,
- лопарит $(\text{REE}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$,
- танталит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$,
- воджинит $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Sn}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$,
- стрюверит $(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Fe})_3\text{O}_6$,

- фергюсонит (Y, REE) (Nb, Ta, Ti)O₄,
- колумбит (Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆,
- эвксенит (Y,Ca, Ce, U,Th)(Nb, Ta, Ti)₂O₆,
- гатчеттолит (уранпирохлор) (U,Ca,Ce)₂(Nb,Ta)₂O₆(OH, F).

Главные добывающие страны: Бразилия, Канада, Нигерия, Австралия.

Руды и месторождения

Руды: ниобиевые (Nb₂O₅/Ta₂O₅ >20),

ниобий-танталовые (Nb₂O₅/Ta₂O₅ от 5 до 20),

танталовые (Nb₂O₅/Ta₂O₅ <5).

Руды (по сод. Nb₂O₅, или Ta₂O₅ (в скобках), %)

	эндогенные	экзогенные
богатые	Более 0,6	Более 0,3(более 0,008)
рядовые	0,3-0,6 (0,012-0,018)	0,1-0,3(0,004-0,008)
бедные	0,1-0,3(до 0,012)	До 0,1 (до 0,004)

Месторождения (по величине запасов, тыс. т.)

	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
Уникальные	Более 10000	Более 100
Крупные	1000-10000	30-100
Рядовые (средние)	100-1000	4-30
Мелкие	До 100	До 4

Геолого-промышленные типы месторождений

- Ta: редкометалльные пегматиты (Гринбушес, Берник-Лейк, Бикита, Завитинское, Вишняковское) п тантатоносные редкометалльные граниты (Орловское, Этыкинское, Вознесенское).
- Ta-Nb: колумбитоносные граниты (Джос в Нигерии, Питинга в Бразилии) предкометалльные щелочные граниты (Улуг-Танзекское в Туве) п лопаритоносные агпаутовые нефелиновые сиениты (Ловозерское).
- Nb: карбонатитовые (Томтор в Якутии) д коры выветривания по карбонатитам (Араша, Якупиранга, Тапира в Бразилии, Томтор в Якутии).



Рис. 3.4. МСБ тантала в РФ: схема размещения основных месторождений. Месторождения: 1-танталовые, 2-ниобий-танталовые, 3-разрабатываемые, 4-предприятия по переработке руд

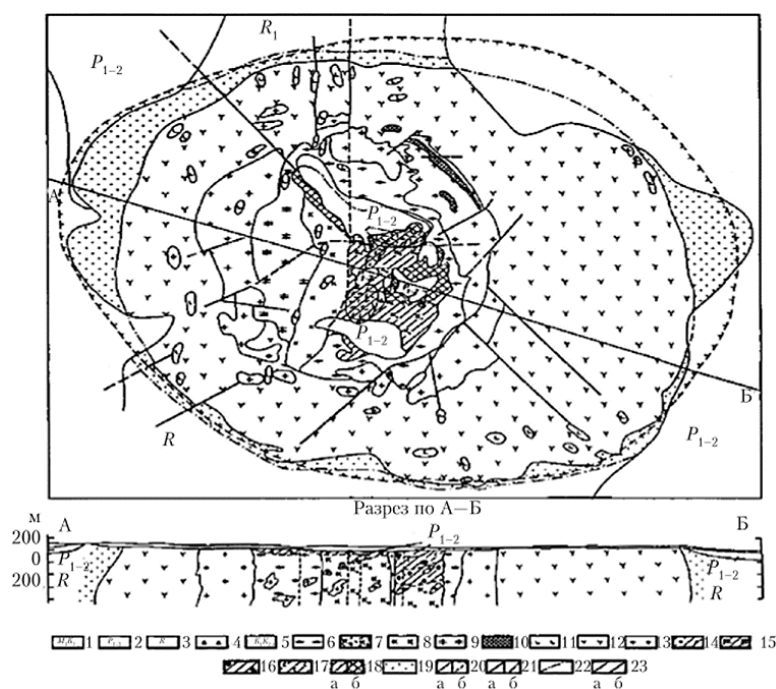


Рис. 3.5. Геологическая схема и разрез массива УЦК Томтор в СЗ Якутии

Площадь массива – 300 кв. км. Концентрически – зональное строение в центре – шток (5х6 км) анкеритовых карбонатов, по которому развита мощная (сотни м) кора выветривания.

В восточной половине штока – участок «Буранный» с переотложенной корой выветривания, самой продуктивной на Nb, Sc, Tg и др.

Запасы, добыча и переработка руд

Nb Основная часть (70%) мировых запасов Nb_2O_5 приходится на месторождения пироксеновых карбонатитов (Араша, Тапира, Каталан в Бразилии, Сент-Оноре, Ока в Канаде и др.). Все месторождения отрабатываются открытым способом.

Подавляющая часть мировой добычи приходится на **пироксеновые** руды собственно Nb-руды этих же м-ний, из которых по гравитационными флотационным схемам получают пироксеновые концентраты (50-55% Nb_2O_5). Эти концентраты идут на выработку феррониобия (60-70% Nb_2O_5) или в смеси с флюсом (плавиковый шпат) непосредственно на легирование сталей.

Лопаритовые руды перерабатываются в концентраты (7-8% Nb_2O_5 и 0,50-0,55% Ta_2O_5), из которых методами сульфатизации и хлорирования получают пентоксид ниобия (Nb_2O_5) и фтортанталат калия (K_2TaF_6). По сходной технологии перерабатываются **гатчеттолитовые** концентраты.

Пентоксид ниобия (Nb_2O_5) получают также попутно при производстве тантала из колумбит- танталитовых концентратов и шлаков оловянной плавки в Таиланде, Малайзии, Заире и др.

Ta Основная часть мировых запасов Ta_2O_5 находится в Австралии, Бразилии, Канаде, Таиланде, Заире, Нигерии, Малайзии. Свыше 55% запасов заключено в пегматитах и в корах выветривания из них, около 32% в Sn Ю-В Азии и Бразилии, 13% в корах выветривания колумбитсодержащих гранитов Нигерии и др.

Месторождения отрабатываются открытым и подземным (пегматитовые и комплексные в нефелиновых сиенитах) способами. россыпях

Пегматитовые руды обогащаются гравитацией с получением обычно колумбит-танталитового концентрата (до 40% Ta_2O_5). Руды кор выветривания по пегматитам обогащаются промывкой.

Все другие Ta-содержащие руды обогащаются по гравитационно- флотационным схемам. Гидрометаллургическая переработка концентратов (40-5% Ta_2O_5) - по фторидной, сульфатной или хлоридной технологиям.

За рубежом свыше 50% первичного тантала получают из шлаков оловянной плавки россыпного касситерита пегматитового и грейзенового происхождения (Таиланд).

Таблица 3.2. Распределение руд редких металлов по содержанию в них полезных компонентов (По Л.З. Быховскому, В.С. Кудрину, 2001)

Металл	Руда				Главные промышленные минеральные типы руд
	Весьма богатая	богатая	Рядовая (средняя)	бедная	
Nb ₂ O ₅ , %	>1,5	1,5-0,8	0,8-0,15	0,15-0,03	Пироклоровый, колумбитовый, лопаритовый
Ta ₂ O ₅ , %	>0,06	0,025-0,06	0,015-0,025	<0,015	Танталитовый, микролитовый, лопаритовый, колумбитовый, пироклоровый
ZrO ₂ , %		>3	3-1,5	1,5-0,5	Экзогенный: циркон-рутил-ильменитовый, цирконовый, бадделлитовый
TR ₂ O ₃ , % цериевые	>10	10-5	5-3	<3	Лопаритовый, бастнезитовый, монацитовый, апатитовый, синхизитовый
иттриевые	>1	1-0,5	0,5-0,1	<0,01	Иттросинхизитовый, монацитовый, ксенотимовый, эвдиалитовый, гагаринит-иттрофлюоритовый

Заключение

- Тугоплавкие редкие металлы - цирконий (Zr), ниобий (Nb) и тантал (Ta) относятся к числу стратегических видов сырья в РФ.
- Сведения о балансовых запасах в недрах, добыче, об объемах производства в натуральном выражении по ниобию и танталу в РФ составляют государственную тайну.
- Цирконий (Zr), ниобий (Nb) и тантал (Ta) для экономики РФ являются остро дефицитными видами сырья; их отечественное потребление обеспечивается главным образом за счет импорта (преимущественно в изделиях) при весьма ограниченной добыче (несмотря на крупные запасы относительно низкокачественных руд).

- Качественное укрепление МСБ РФ (освоение Томторского, Центрального, Лукояновского, и др. месторождений) - неотложная задача, требующая безотлагательного решения.
- Для экономик ЕС в числе 14 видов «критического» сырья находятся ниобий и тантал; потребности США в этих металлах на 100% удовлетворяются за счет импорта.

Литература

1. О состоянии использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах. Государственный доклад. Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Москва 2018.
2. Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года. Утверждена распоряжением Правительства РФ от 22.12.2018 г № 2914-р. Председатель правительства Д. Медведев.
3. Стратегия национальной безопасности Российской Федерации. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 31.12.2015 года № 683.
4. Стратегия экономической безопасности Российской Федерации на период до 2030 года. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 13.05.2017 года. № 208.
5. О стимулировании добычи редких металлов. Законопроект Подписан Президентом Российской Федерации В. Путиным в августе 2019 года, его основные положения вступят в силу 01.01.2020 года. Рассмотрен в первом чтении государственной думой.
6. Mineral Commodity Summaries-2020. USGS

Лекция 4

Кобальт

Со - Кобальт (cobalt) - химический элемент VIII группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 27, атомный вес- 58,9332. Является членом триады элементов 26Fe-27Co-28Ni. Получен в 1735 году шведским химиком Г. Брандтом. Название ему дано по имени горного гнома Кобольдус.

Состоит из двух стабильных изотопов: ^{59}Co (99,83%) И ^{57}Co (0,17%). Важнейший из искусственных радиоактивных изотопов ^{60}Co с периодом полураспада 5,24 года. Температура плавления 1494°C. Ферромагнитен, точка Кюри 1121°C. Конфигурация внешней электронной оболочки атома $3d^7 4s^2$.

Образует непрерывные ряды твердых растворов с Fe, Ir, Mn, Ni, Pa, Pt, Rh; ограниченные твердые растворы - с Au, Cr, Os, Re; интерметаллические соединения - со многими металлами.

В соединениях, подобно железу, кобальт двух-и трехвалентный.

Кларк кобальта в земной коре - 0,0018%, а в ультраосновных породах - 0,02%. В осадочной оболочке земной коры: в глинах и глинистых сланцах - 0,002%, в песчаниках - 0,00003%, в известняках - 0,00001.

Геохимически Со наиболее сходен с Fe и Ni, он - типичный элемент ультраосновных, отчасти основных горных пород, связанных с глубинными источниками, в которых ассоциируются Fe, Ni, Cu, Ag, U, а также некоторых осадочно-метаморфических образований (в ассоциации с Fe, Mn, Ni и др.).

Крупномасштабные концентрации кобальта на дне Мирового океана в кобальтоносных корках (КМК) и железомарганцевых конкрециях (ЖМК) - как новый (потенциально важнейший) тип месторождений металла; среднее содержание Со: в ЖМК - 0,27%, в КМК - 0,9%. (КМК - комплексная руда на Со, Мп, Ni, Pt).

В микроколичествах кобальт обнаруживается в морской воде, в минеральных источниках, в почве, в растительных и живых организмах.

Минералы кобальта

Известно около 50 его собственных минералов, в том числе:

- кобальтистый пентландит $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_9\text{S}_8$ (до 3% Со),
- кобальтпентландит Co_9S_8 (до 67% Со),
- карролит CuCo_2S_4 (до 38% Со),
- линнеит Co_3S_4 (43-54% Со), -
- кобальтин CoAsS (до 35% Со),
- глаукодот $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$ (до 18% Со),
- саффлорит $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$ (16-20% Со),
- скуттерудит CoAs_3 (до 20%),
- шмальтин $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{3-2}$ (2-12% Со),

- эритрин $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (11-29% Co),
- асболан $\text{Co}_2\text{O}_3\text{-CoO-pMnO}_2\text{-gFe}_2\text{O}_3\text{-nH}_2\text{O}$ (до 19% Co).

Кобальт как примесь содержится в пирите, пирротине, пентландите, халькопирите, арсенопирите.

Применение кобальта

- В производстве жаропрочных, магнитных, сверхтвёрдых, коррозионно-стойких и др. сплавов и покрытий.
- Как основа при изготовлении катализаторов для органического синтеза, обессеривания нефти, Окисления аммиака, сушки лаков и масляных красок.
- В производстве аккумуляторов.
- Радиоактивный изотоп металла- ^{60}Co -как источник γ -излучений в технике и медицине («кобальтовая пушка»).
- Соединения Co при получении стойких эмалей и красок, керамики и стекла, в производстве химикалий. в
- В сельском хозяйстве кобальт как микроудобрение, а также для подкормки животных. в
- Co входит в состав витамина B12.

Кобальтовые руды по содержанию металла (%) подразделяются на:

- богатые (более 0,5),
- рядовые (0,5-0,1),
- бедные (до 0,1, отрабатываются только как комплексные)

Месторождения кобальта по величине разведанных запасов (тыс. т металла) подразделяются на:

- уникальные (более 50),
- крупные (50-25),
- рядовые (25-10),
- мелкие (до 10).

Главнейшие геолого-промышленные и генетические типы месторождений кобальта

Таблица 4.1. Главнейшие геолого-промышленные и генетические типы месторождений кобальта

Месторождения (типы)	Мировые запасы общие, %	Мировая добыча, %	Содержание Co в рудах, %	Месторождения (примеры)
Магматический сульфидный Cu-Ni	7,2	31,6	0,06-0,11	Норильск-1,-1, Талнах, Печенег, Мончегорск, Риф Маренского (ЮАР),

				Камбалда (Австралия) и др.
Латеритный силикатный Co- Ni	48,5	34,8	0,05-0,1	Н. Каледония, Индонезия, Папуа-Новая Гвинея, Филиппины, Австралия, Куба, Ю.Урал
Стратиформный Cu-Co	43,1	31,3	0,3	Д.Р. Конго, Замбия, Уганда (Нчанга, Чамбаши, Нканаи др.)
Плутогенный гидротермальный, арсенидный Ni- Co	0,1	2,3	1,2-2,5	Марокко (Бу-Азер), Канада (район Кобальт), Россия (Хову-Аксы), Германия и Чехия (Рудные горы)

Примеры месторождений.

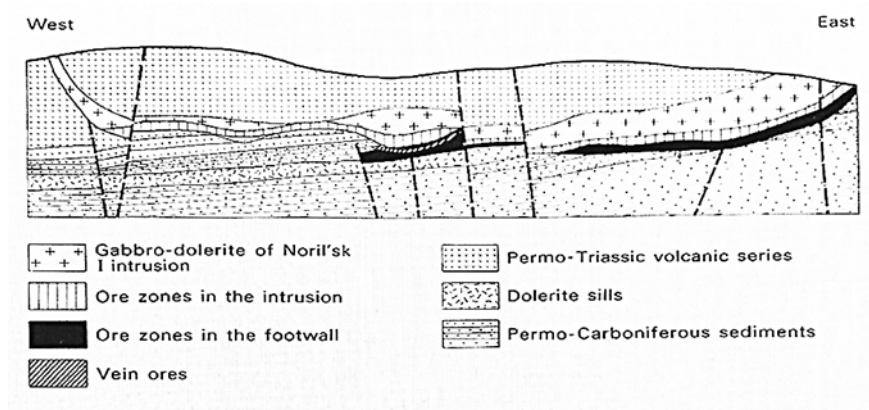


Рис. 4.1. Медно-Никелевое месторождение Норильск –I (вертикальный разрез запад-восток)

Силл габбро-долеритов и долеритовые силлы в окружении пород пермо-триасовой вулканической серии. Зона вкрапленных руд в составе габбро-долеритового силла, зона сплошных и брекчиевых руд в его подошве. Главные рудные минералы пентландит (носитель Ni), халькопирит (носитель Cu), пирротин и (магнетит).

Южная Африка. Бушвелдский магматический комплекс. Он представляет собой блюдце, заполненное кислыми магматическими породами. Само блюдце представляет собой обнажающиеся по краям основные и ультраосновные породы, в них и находятся концентрации Cu, Co, Ni, Cr, Fe.

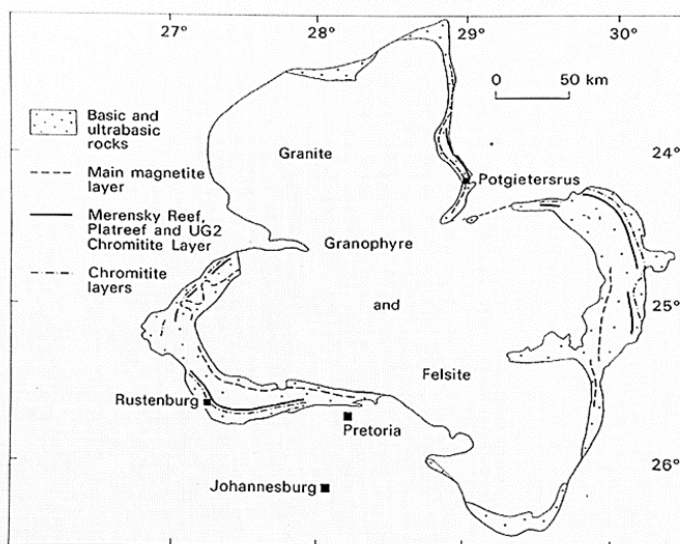


Рис. 4.2. Бушвелдский магматический комплекс в ЮАР (схематический план)
(After van Gruenwaldt, 1977)

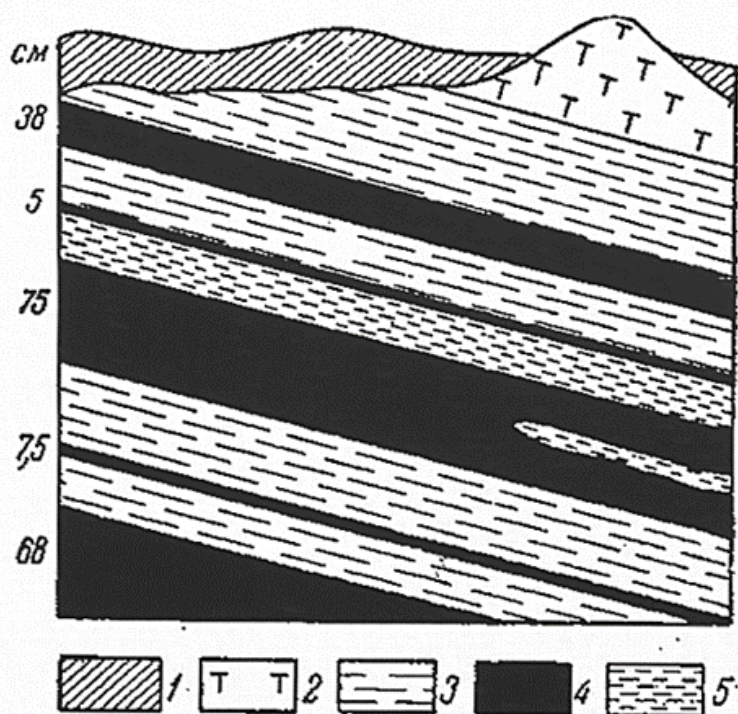


Рис. 4.3. . Пластовые залежи хромитов в Бушвелдском расслоенном магматическом комплексе (ЮАР) 1-наносы, 2-анортозиты, 3-диаллаговые габбро, 4-хромиты, 5-бронзито-диаллаговые породы

В латеритных Co-Ni месторождениях коры выветривания ультраосновных пород кобальт в основном связан с гидроокислами марганца (асболаны и псиломелан-вады), содержащими переменные количества этого металла: до 14% в первых и до 2% во - вторых. Содержание металла в рудах не менее 0,1%.

Пример разреза коры выветривания ультраосновных пород (Рис. 4.4).

Внизу – ультраосновные породы в основании коры выветривания, это слабоизмененные породы. Здесь будут проявляться прожилки карбонатов магния и кальция. Выше – более измененные породы, в которых преобладают гидросиликаты никеля. Еще выше – нонтронитовая зона, в ней сильноизмененные породы, в которой преобладают гидроксиды марганца и минералы кобальта. Еще выше – железная шляпа – зона охр.

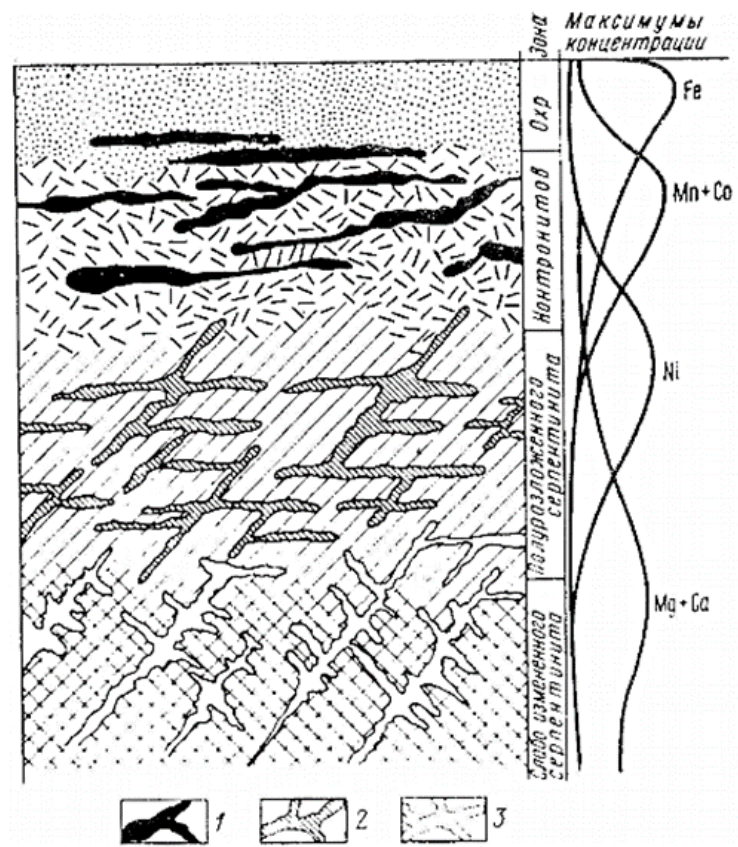


Рис. 4.4. Схема зонального строения остаточного месторождения силикатных никелевых руд в коре выветривания серпентинитов площадного типа. (по В.И.Смирнову, 1989) 1 – гидроксиды Mn с сорбированным Co; 2 – гидросиликаты Ni; 3 – карбонаты Mg и Ca

Пример конкретного месторождения коры выветривания (Рис. 4.5).

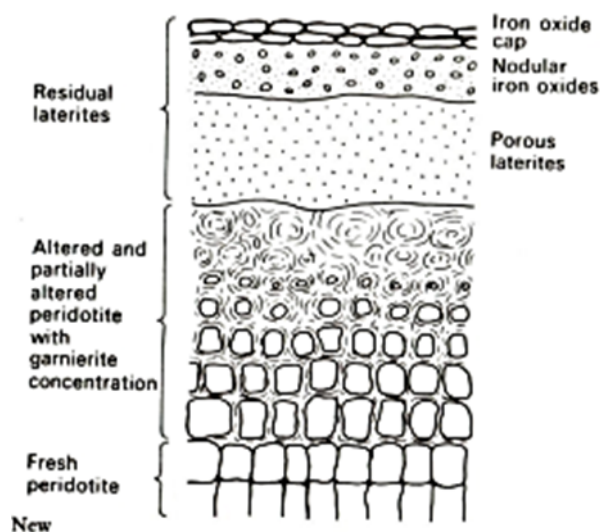
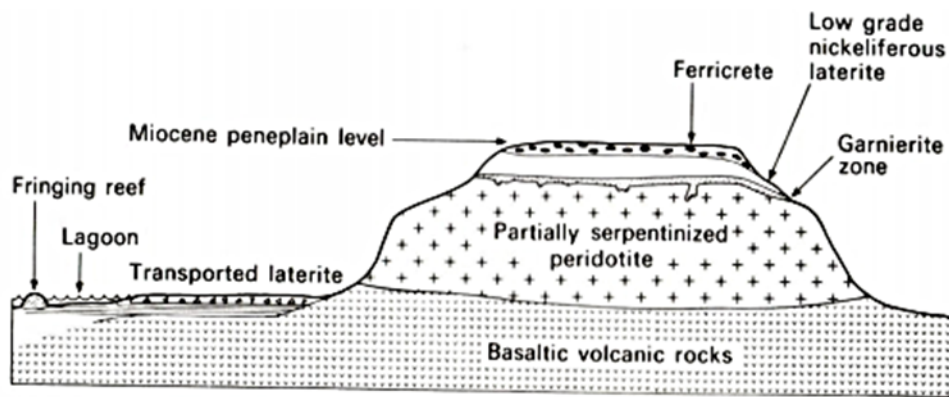


Рис. 4.5. Новая Каледония. Вверху: Схематический профиль формирования латеритной коры выветривания и связанной с ней силикатной Ni минерализации. Внизу: схематический разрез силикатных Co-Ni месторождений Новой Каледонии

В стратиформных Cu-Co месторождениях основным кобальтсодержащим минералом является пирит, в небольшом количестве - линнеит и карролит, а также кобальтовые и никелевые сульфиды серий каттерит-ваэсит и линнеит - карролит-зигенит. Руды характеризуются высоким содержанием Co - 0,3%

В плутогенных гидротермальных, арсенидных Ni- Co жильных месторождениях тесная связь кобальта с мышьяком; три стадии рудообразования: кварц-карбонатно-настурановая (часто с гематитом), арсенидная никель-кобальтовая и сульфидная (пятиметалльная формация: Ag-Co-Ni-Bi-U); вторая стадия представлена сульфоарсенидами (серия кобальтина, аллоклазита-глаукодота-арсенопирита) и арсенидами серий шмальтина-скуттерудита, сафлорита-леллингита, раммельсбергита, никелина, иногда брейтгауптита. Жильные минералы: карбонаты, хлорит, кварц; среди ультраосновных пород - тальк, хризотил-асбест, серпофит.

Также будем иметь в виду следующие типы месторождений.

Скарновые, преимущественно магнетитовые месторождения (значительно реже медные и золоторудные) содержат примеси кобальта главным образом в форме кобальтсодержащего пирита (до 1-3% Co), иногда в виде сульфоарсенидов и арсенидов кобальта.

Колчеданные месторождения содержат кобальт преимущественно в составе пирита (от долей до 2,5-3%): редко присутствуют небольшие количества кобальтовых и никелевых минералов - линнеита, зигенита, миллерита, пентландита и др. Примеры: Ишкинское, Ивановское, Дергамышское месторождения (Южный Урал). Пышминско-Ключевское (Средний Урал), Керетти и Вуонос (Оутокумпу, Финляндия).

Переработка Со-содержащего сырья

Обогащение Со-Си руд: коллективная флотация минералов Си и Со, селективная последовательная флотация минералов Си и Со. Минералы Со активируют медным купоросом, серной кислотой.

Получение Со из руд, содержащих As: руду плавят с флюсом для получения сырого слитка, штейна или сплава Со-As-Fe. Дополнительным обжигом удаляют As и Fe. Оставшиеся металлы, в том числе значительное количество Си, переводят в хлориды с помощью NaCl. сульфиды Си, Pb, Bi ... От Ni Со отделяют его осаждением из раствора; черный осадок Со(ОН)₃ прокаливают до получения Со₃О₄ ... последний восстанавливают водородом или углеродом. Металлический Со, содержащий до 2-3% примесей, очищают электролизом. Действием H₂S осаждают.

Из Российской геологической энциклопедии, изд. ВСЕГЕИ, 2011 (т.2, с.86):

- Общие запасы Со в 30 странах мира (без России) превышают 9,7 млн т, подтвержденные - более 5 млн т. Наиболее крупными запасами обладают Конго (39,2% подтвержденных), Австралия (11,3%), Куба (10,8%), Новая Каледония, Индонезия, Замбия, Канада.
- Производство Со в последние годы держится на уровне 30-36 тыс. т. в год; к 2010 г.
- Прогнозируется увеличение потребления Со до 40,6 тыс. т.

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

Мировые запасы (reserves) кобальта на начало 2019 года составляют 6,9 млн. ТОНН. Три четверти этих запасов приходятся на Конго (Киншаса) - (49,3%), Австралию (14,5%), Кубу (7,2%) и Филиппины (4,0%).

Континентальные ресурсы (resources) кобальта оцениваются около 25 млн. то; более 120 млн. тонн кобальта заключены в Fe-Mn конкрециях и корках на дне Атлантического, Индийского и Тихого океанов.

Мировое рудничное производство кобальта в 2018 году составило 140 тыс. тонн, увеличившись за 1 год на 20 тыс. тонн; при этом в Конго (Киншаса) было добыто 90 тыс. тонн (более 75% от мирового), увеличившись за 1 год на 17 тыс. тонн.

Заключение

- Со наряду с другими цветными металлами в РФ относится к числу стратегических видов сырья ввиду его особой значимости в металлургии и в других отраслях экономики страны.
- Сведения о балансовых запасах в недрах, добыче, об объемах производства в натуральном выражении по кобальту в РФ составляют государственную тайну.
- МСБ Со в РФ неразрывно связана с месторождениями Cu-Ni и силикатных Ni-руд, в которых он является попутным промышленным компонентом; подчиненное значение в этой МСБ имеют Si-колчеданные и гидротермальные арсенидные Ni-Co руды.
- Качественное укрепление МСБ РФ по Со потерь металла при обогащении руд и металлургическом переделе путем обновления оборудования и внедрением новейших технологий. снижение значительных.
- Для экономик США и ЕС Со является критическим сырьем, потребности в котором на 80и 100% соответственно удовлетворяются за счет импорта.

Литература

1. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов о состоянии Российской Федерации в 2016 и 2017 годах. Государственный доклад. Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Москва 2018.
2. Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года. Утверждена распоряжением Правительства РФ от 22.12.2018 г № 2914-р Председатель правительства Д. Медведев.
3. Стратегия национальной безопасности Российской Федерации. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 31.12.2015 года № 683
4. Стратегия экономической безопасности Российской Федерации на период до 2030 года. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 13.05 2017 года. № 208.
5. О стимулировании добычи редких металлов. Законопроект Подписан Президентом Российской Федерации В. Путиным в августе 2019 года, его основные положения вступят в силу 01.01.2020 года. Рассмотрен в первом чтении государственной думой.
6. Mineral Commodity Summaries-2020. USGS. 4.

Лекция 5

Редкие лёгкие металлы: литий, бериллий

Литий

Литий (Li) - химический элемент первой группы периодической системы Менделеева, ат. н. 3, ат. м. 6,941, редкий щелочной металл. Открыт в 1817 г. Шведским ученым А. Арфведсоном в минерале петалите. Металлический литий впервые получен в 1818 г. английским ученым Г. Дэви. В природе встречаются два стабильных изотопа ${}^6\text{Li}$ (7,42%) и ${}^7\text{Li}$ (92,58%). Электронная конфигурация $1s^2 2s^1$.

Литий - самый легкий металл, типичный литофильный элемент. Важнейшее техническое свойство: резкое различие в поглощении тепловых нейтронов его изотопами: ${}^6\text{Li}$ (910), ${}^7\text{Li}$ (0,033).

Кларк лития в земной коре $3,2 \cdot 10^{-3}\%$, он повышается в кислых породах ($4 \cdot 10^{-3}\%$) и глинах ($6,6 \cdot 10^{-3}\%$). Накапливается в наиболее поздних продуктах дифференциации магмы - пегматитах.

Промышленные минералы:

- сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (сод. Li_2O 5,9-7,6%),
- петалит $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (3,5-4,1%),
- амблигонит $(\text{Li}, \text{Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{OH})$ (6-9%), -
- монтебразит $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH}, \text{F})$,
- эвкрипит LiAlSiO_4 , а также литиевые слюды -
- циннвальдит $\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$ (3-3,5%),
- лепидолит $\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$ (3,5-5,5%),
- полилитионит $\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$ (5,5-8,8%).

Близость ионных радиусов Li, Mg, Fe позволяет литию изоморфно входить в решетки Fe-Mg силикатов.

Промышленные месторождения лития представлены гранитными пегматитами (24,5% мировых запасов, 55% мировой добычи), редкометалльными Ta-Nb циннвальдитовыми/лепидолитовыми грейзенами (0,5%) и гидроминеральными источниками (75% запасов, около 45% добычи). Почти все они являются комплексными: помимо Li они содержат Ta, Nb, Rb, Cs, Sn, Be (в пегматитах); K, Na, Br, B, Mg и др. (в рапе).

По масштабам оруденения месторождения лития подразделяют на (тыс. т Li_2O):

- очень крупные - более 600;
- крупные - 300-600;
- средние - 100-300;
- мелкие - 40-100.

Содержание Li_2O в разрабатываемых пегматитовых месторождениях составляет 1,3-3,0%; минимальное промышленное - 1%.

Месторождения литийсодержащих рассолов характеризуются крупными запасами - в целом более 200 тыс. т. Li_2O ; при содержаниях Li_2O - от 0,01 до 0,5%.

Литиеносные гранитные пегматиты подразделяют на два основных подтипа:

- **Сподумен-микроклин-альбитовые пегматиты** - преимущественно месторождения тантала и цезия, содержащие также литий и бериллий: Гринбушес (Австралия), Берник-Лейк (Канада), Бикита (Зимбабве), Блэк-Хиллс (США) и др.
- **Альбит-сподуменовые пегматиты.** Содержание Li_2O в рудах 1,1-1,5%; попутные компоненты - тантал, бериллий, олово; запасы - 400-800 тыс. т. Месторождения: Кингс-Маунтин (США), Берник-Лейк (Канада), Манонго-Китотоло (Заир), Бикита (Зимбабве) и др.

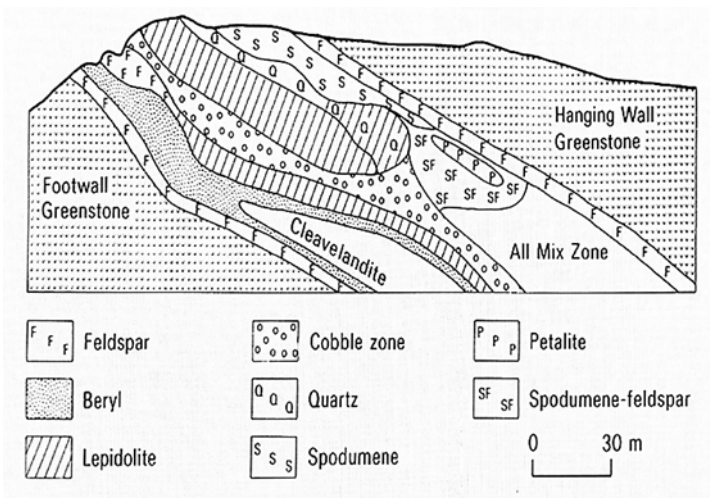


Рис. 5.1. Пегматитовое месторождение Бикита, Зимбабве. Зональная структура в поперечном разрезе (Afuer Symons, 1961)

Бикита (Зимбабве) (Рис. 5.1) - разрез СЗ-ЮВ. Одно из крупнейших Li-Cs-Be месторождений мира. Главное пегматитовое тело вытянуто на 2 км при мощности 45-60 м в составе архейского зеленокаменного пояса Форт Виктория. Отчетливое зональное строение пегматитового тела. Важнейшие минералы: петалит, лепидолит, сподумен, поллуцит, берилл, эвкрипит, амблигонит, а также рассеянная вкрапленность касситерита, танталита и микролита. Длина кристаллов сподумена достигает 3 м. Запасы Li_2O -около 70 тыс. т, сод.-1,4% cobble- «булыжник»

Галургические (гидроминеральные) источники:

- межкристалльная рапа высохших соляных и содовых озер (оз. Сёрлз, США, Li 96-115 мг/кг. запасы Li_2O 0,4 млн. т.),
- рассолы усыхающих бассейнов (Мертвое море, Израиль, Li_2O 0,004%),
- подземные рассолы (Сильвер-Пик, США, Li_2O 0,08%, 7,4 млн. т.),
- подземные нефтяные воды (Li_2O до 0,08% и др.),
- термальные воды областей современного активного вулканизма.

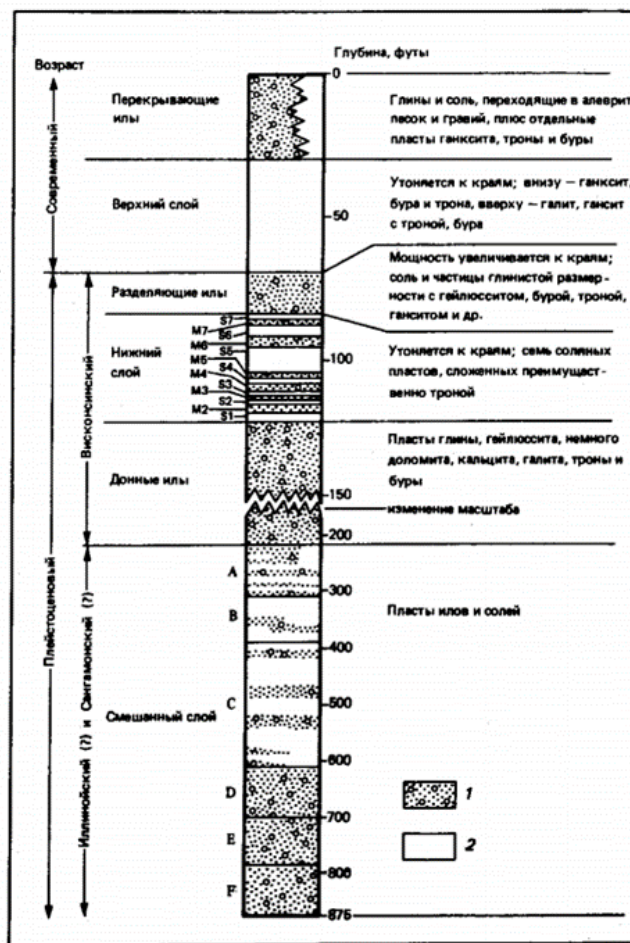


Рис. 5.2. Стратиграфический разрез современных и плейстоценовых отложений оз. Сёрлз (Калифорния) 1- илы; 2 - соли

Площадь озера более 115 кв. км. Его поверхность сложена современными глинами и илами за исключением центральной части, где на площади около 15 кв. км обнажается каменная соль. Впадина озера выполнена 900-метровой толщей аллювия и континентальных эвапоритовых осадков, залегающих на кварцевых монцонитах. Верхняя 270-метровая часть этой толщи детально изучена и имеет промышленное значение.

Основное промышленное значение имеют верхний и нижний соляные (галитовые) пласты с ганкситом, тронной, бурой, гейлюсситом и др. Помимо этих минералов, 45-50% объема пластов. занимает межкристалльная рапа с растворенными в ней солями Na, K, B, Li, хлоридом K и др. При скважинной добыче рассолов (рапы) и комплексной переработке получают соду, сульфаты Na и K, хлористый K, жидкий Br, щелочные бромиды очищенную буру, борную к-ту, пироборат Na, карбонат и фосфат лития Li_2NaPO_4 .

МСБ лития

Мировые запасы лития (3400 тыс. т): Боливия (56%), Чили (31%), США и Канада (по 4%). в литиеносной рапе - 75% мировых запасов, в гранитных пегматитах и грейзенах - 25%. Россия по запасам лития занимает третье место в мире, причем более 70% запасов связано с редкометалльными пегматитами, а остальная часть приходится на редкометалльные граниты и около 2% - на слюдисто-флюоритовые пегматиты.

Мировое производство лития в концентратах и рапе (в пересчете на металл) Горным бюро США оценивалось (2000 г) в 13 тыс. т (сведения без США, производство в которых составляет около 2 тыс. т); более одной трети (5,5 тыс. т) приходится на Чили, где его получают из рапы оз. Салар-де-Атакама.

Переработка руд и производство лития

Li-руды обогащаются флотацией или в тяжелых суспензиях с получением сподуменового (сод. Li_2O 4,5-6%), петалитового (2,5-3,5%), лепидолитового (3-4%), амблигонитового (7-8%) и др. концентратов, переработка которых обычно ведется по сернокислотной технологии, основанной на сульфатизации серной кислотой обожженного при температуре 1000°C концентрата.

Технология извлечения солей Li из минерализованных вод основана на частичном естественном выпаривании Li и последующей его экстракции ионнообменными смолами.

Металлический Li получают электролизом расплавленной смеси хлоридов Li и K при 400-460 °C с последующей очисткой от примесей вакуумной дистилляцией, ректификацией или зонной плавкой.

Применение лития

Важнейшая область использования лития - **ядерная энергетика** (изготовление регулирующих стержней в системе защиты реакторов). Жидкий ${}^7\text{Li}$ применяется в качестве теплоносителя в ядерных реакторах. ${}^6\text{Li}$ - единственный промышленный источник радиоактивного изотопа водорода - трития ${}^3\text{H}$.

В металлургии литий используют для получения на основе Mg и Al литийсодержащих сплавов; его добавление улучшает пластичность, повышает прочность, устойчивость к коррозии.

В мобильных технологиях (производство планшетных компьютеров iPad, гибридных автомобилей и др.) литий - один из ключевых элементов, используемый, прежде всего, в аккумуляторах (Li и Li-ion).

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

Операторы по производству (добыче) Li: а) из рассолов (континентальных, геотермальных, нефтяных и др.) функционируют в Аргентине, Боливии, Чили, Китае и США; б) по рудничной добыче из пегматитов (сподумен)-в Австралии, Австрии, Канаде, Китае, Чехии, Финляндии, Мали, Намибии, Португалии, Сербии и Испании; в) по

рудничной добыче из гекторитовых (Mg-Li-сметит) глин - в Мексике и США. Содержание Li в гекторите - 0,53%.

Рециклинг металлического Li и Li-ионных батарей осуществляется одной американской компанией с 1992 года в Канаде (Британская Колумбия). В 2015 году компания начала заниматься рециклингом Li-ионных автомобильных аккумуляторов в США (Ланкастер).

Мировое рудничное производство Li в 2018 году выросло за 1 год на 16000 т и составило около 85000 т, из которых в Австралии-51000 т (60% от мирового), Чили-16000 (18,9), Китае - 8000 (9,5), Аргентине - 6200 (7,4), Зимбабве - 1600 (1,9), в Португалии, Бразилии, Намибии и др. совместно - 1900 (2,3).

Мировые запасы (reserves) Li на начало 2019 года составили 14 млн.т, из которых 8 млн. т (57,1% от мировых) приходятся на Чили; 2,7 (19,3) - на Австралию; 2,0 (14,3) - Бразилию; 1,0 (7,1) - Китай.

Мировые ресурсы (resources) Li на начало 2019 года оцениваются величиной около 62 млн.т, подавляющая часть которой приходится на Аргентину. Боливию, Австралию, США, Китай, Канаду, Мексику, Чехию и др. страны.

Бериллий

Бериллий - химический элемент второй группы периодической системы Менделеева, атомный номер 4, атомная масса 9,0122, редкий (кларк 6-10⁻⁴%) литофильный амфотерный элемент (легкий металл), характерный для кислых и щелочных пород. Имеет один стабильный изотоп ⁹Be. Открыт в 1798 г. французским химиком Л. Вокленом. Электронная конфигурация атома 1s²2s².

Минералы бериллия

Известно 55 минералов бериллия - силикаты, алюмосиликаты, фосфаты, окислы и бораты. В рудах бериллий находится главным образом в форме собственных минералов, а также в виде изоморфной примеси (до 1-2%) в пороодообразующих минералах (везувиан и др.).

Минералы Be-руд:

- берилл Be₃Al₂Si₆O₁₈ (10-12% BeO),
- фенакит Be₂SiO₄ (40-44%),
- берtrandит Be₄Si₂O₇(OH)₂ (40-42%),
- гельберtrandит Be₄Si₂O₇(OH)₂nH₂O (32-35%),
- хризоберилл BeAl₂O₄ (18-20%),
- барилит BaBe₂(Si₂O₇) (16%)
- гентгельвин (Zn,Mn)(BeSiO₄)₃S
- гельвин (Mn,Fe)(BeSiO₄)₃S (12-13%)
- эвклаз BeAlSiO₄(OH) (16-17%),
- лейкофан (Na,Ca)₂BeSi₂(O,OH, F)₇ (10-12%).

Попутно из Be-руд извлекают W, Mo, Sn, Ta, Li, Cs, Rb и др.

Благородный берилл и хризоберилл - цветные камни. Неповторимая разнообразная окраска - отличительная черта благородного берилла, в первую очередь травяно-зеленого изумруда и голубого, иногда с зеленоватым оттенком аквамарина. Встречаются также розовые (воробьевит), золотисто-желтые (гелиодор), землянично-красные (биксбит), сапфирово-синие (аквамарин-максис) цвета и др. Известны ювелирные прозрачные кристаллы хризоберилла зеленовато-желтого или оливкового цвета, популярна его опалесцирующая разновидность с эффектом «кошачьего глаза» - цимофан, но наиболее ценным является александрит изумрудно-зеленый камень при дневном освещении и фиолетово-красный при электрическом.

Таблица 5.1. Распределение запасов бериллия по промышленным типам месторождений, % от запасов в мире и в России соответственно (по И.И. Куприяновой и др. 2005)

Промышленный тип	В мире	В России	Сод-ние BeO, %	Примеры месторождений
1. Бернtrandит-аргиллизитовые метасоматиты	21	-	0,6-1,5	Спёр-Маунтин (США)
2. Берtrandит-фенакит-флюоритовые метасоматиты	-	11,5	0,2-1,2	Ермаковское, Ауник (Россия)
3. Бериллиеносные полевошпатовые метасоматиты	6	-	0,3-1,4	Тор-Лейк (Канада), Пержанское (Украина)
4. Берилл-слюдаые метасоматиты	25	26	0,12-0,75	Малышевское, Боёвское (Россия)
5. Апокарбонатные редкометалльно-флюоритовые метасоматиты	-	12	0,1-0,3	Вознесенское, Пограничное (Россия)
6. Комплексные (Be, W, Mo) кварцево-жильные	-	2,5	0,03-0,3	Каракольское, Казандинское (Россия)
7. Редкометалльные пегматиты	48	48		Завитинское, Колмозерское (Россия)

Например, Ермаковское месторождение в Бурятии. Берtrandит-фенакит-флюоритовые метасоматиты, связанные с гипабиссальными куполами альбитизированных граносиенитов, кварцевых сиенитов и щелочных гранитов в зонах Мz-активизации складчатых областей. Рудные тела - послойные метасоматические зоны по известнякам длиной до сотен м, мощностью - до десятков м. В рудах: берtrandит, флюорит, фенакит, реже мелинофан, лейкофан, эвдимит, бавенит, миларит, гелвин, сульфиды Zn и Pb. Среднее содержание BeO - 1,19%, CaF₂ - 24,6%

Бериллиевые руды по содержанию BeO (%) подразделяются на:

- богатые (более 0,6),
- рядовые (0,6-0,3),
- бедные (0,3-0,1),
- убогие (0,1-0,04)

Для собственно бериллиевых месторождений минимальное промышленное содержание в рудах BeO составляет 0,25-0,35%, а для комплексных-0,05-0,10%. Вредной примесью (при использовании бериллия в атомной промышленности) являются редкие земли, характеризующиеся высокой способностью поглощать нейтроны.

Месторождения бериллия по величине разведанных запасов (тыс. т. BeO) подразделяются на:

- уникальные (более 50),
- очень крупные (50-20),
- крупные (20-10),
- рядовые (10-5),
- мелкие (до 5).

Общие мировые запасы бериллия (без России) превышают 1 млн. т BeO (2003). Наиболее крупные запасы в США, Бразилии, Китае, Канаде, Австралии. Запасы бериллия в России весьма значительны и сопоставимы с мировыми.

Переработка руд и производство бериллия

По термофлотационной схеме из руды (ок.~ 1% BeO), после ее обесшламливания флотацией получают концентраты с 18-22% BeO.

Металлический Be получают термическим восстановлением магнием, а Be высокой чистоты - переплавкой в вакууме и вакуумной дистилляцией.

Лидирующую роль в мировом промышленном производстве бериллиевых концентратов (около 70%) играет вулканогенно-гидротермальное берtrandитовое месторождение Спёр-Маунтин (США). Другими крупными мировыми продуцентами бериллия являются Казахстан, Китай, Бразилия и Россия.

Применение бериллия

В металлургии бериллий и его соединения - легирующие добавки к сплавам на основе Si, Ni, Zn, Al, Pb др. цветных металлов (свыше 70% общего потребления металла).

В ядерной технике бериллий-источник, отражатель и замедлитель нейтронов, материал для оболочек твэлов (тепловыделяющий элемент с ядерным топливом в активной зоне ядерного реактора; в нем протекает ядерная реакция деления, в результате которой выделяется тепло, передаваемое теплоносителю; состоит из сердечника и герметизирующей оболочки).

В авиа-, ракетостроении и космической технике бериллий и его сплавы - конструкционные материалы.

А также в электротехнике, радиоэлектронике, полупроводниковых приборах, в изготовлении окон рентгеновских трубок, нанесении твердого диффузионного слоя на поверхность стали (бериллизация), как присадки к ракетному топливу, для изготовления тиглей и специальной керамики.

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

Потребление Be промышленностью США оценивается в 220 т, распределяясь по отраслям: электроника - 37%, промышленные компоненты - 22%, оборона - 9%, телекоммуникационная инфраструктура - 8%, энергетика - 7%, медицина - 1%, прочие - 16%. Подавляющая часть металлического Be и бериллиевых композитов использовались в военных и научных целях.

За счет рециклинга (утилизация скрапа, образующегося при производстве Be-содержащей продукции) покрывается около 20-25% потребляемого промышленностью США

Мировое рудничное производство Be в 2018 году составило около 230 т металла, увеличившись за год на 20 т; по странам оно составило: США - 170 т, Китай - 50 т, Мадагаскар - 6 т, Нигерия - 4 т, Бразилия - 3 т, Руанда - 1 т.

Мировые запасы (reserves) Be неизвестны. В районе Спур Маунтин (штат Юта) эксплуатируемое одноименное эпитемальное месторождение содержит крупные ресурсы берtrandита; доказанные (proven) и вероятные (probable) запасы которого в пересчете на Be составляют около 21 тыс. т.

Установленные мировые ресурсы (identified resources) Be превышают 100 тыс. т; около 60% этих ресурсов находится в США (кроме Юты в Неваде, Южной Дакоте, Техасе, Аляске)

Заключение

- Литий (Li) и бериллий (Be) обладают уникальными свойствами, обусловившими их исключительную значимость в ядерной энергетике и целом ряде других отраслей экономики России, что предопределяет отнесение их к числу стратегических видов сырья.
- Сведения о балансовых запасах в недрах, добыче, об объемах производства в натуральном выражении по литию и бериллию в РФ составляют государственную тайну. Ресурсы этих видов минерального сырья в стране значительны.

- Основу МСБ лития и бериллия в РФ составляют обычно комплексные эндогенные месторождения гранитоидного ряда; господствующие в мире литиеносные месторождения минеральных вод в стране отсутствуют.
- Качественное укрепление МСБ РФ по литию и бериллию - промышленное освоение ряда новых месторождений (Ермаковское и др.), снижение потерь металлов при обогащении руд и металлургическом переделе путем обновления оборудования и внедрением новейших технологий.

Литература

1. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах. Государственный доклад. Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Москва 2018.
2. Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года. Утверждена распоряжением Правительства РФ от 22.12.2018 г № 2914-р Председатель правительства Д. Медведев.
3. Стратегия национальной безопасности Российской Федерации. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 31.12.2015 года № 683.
4. Стратегия экономической безопасности Российской Федерации на период до 2030 года. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 13.05.2017 года. № 208.
5. О стимулировании добычи редких металлов. Законопроект Подписан Президентом Российской Федерации В. Путиным в августе 2019 года, его основные положения вступят в силу 01.01.2020 года. Рассмотрен в первом чтении государственной думой.
6. Mineral Commodity Summaries-2020. USGS.

Лекция 6

Рассеянные элементы: германий, рений

Германий

Германий Ge - химический элемент IV группы периодической системы Менделеева атомный номер 32, атомная масса 72,60. Предсказан в 1871 г Д.И. Менделеевым, открыт в 1886 г немецким химиком К. Винклером. Имеет четыре стабильных изотопа ^{70}Ge (20,55%), ^{72}Ge (27,37%), ^{73}Ge (7,67%), ^{74}Ge (36,74%) и один радиоактивный ^{76}Ge (7,67%) с периодом полураспада 2×10^6 лет. Температура плавления $958,5^\circ\text{C}$. Искусственно получены многочисленные радиоактивные изотопы. Конфигурация внешней электронной оболочки атома $4s^2 4p^2$.

Обнаруживает типичные амфотерные свойства. Валентность 2 и 4: GeO и GeO_2 . Германий - один из немногих элементов и веществ, плотность которого в жидком состоянии ($5,57 \text{ г/см}^3$) выше, чем в твердом ($5,33 \text{ г/см}^3$).

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

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

О полупроводниках

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

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

Применение германия

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

Германий - материал для линз, призм, оптических окон датчиков и других элементов ИК-оптики (прозрачность в ИК области спектра металлического германия сверхвысокой чистоты имеет стратегическое значение: системы пассивного

тепловидения, военные системы ИК-наведения, приборы ночного видения, противопожарные системы и др.).

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

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

Медицинские препараты с органическим германием.

Нахождение германия в природе

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

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

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

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

Известно около двадцати собственных минералов германия, среди которых сульфосоли:

канфильдит $\text{Ag}_8(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_6$,
аргиродит Ag_8GeS_6 ,
германит $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$,
реньерит $(\text{Cu}, \text{Zn})_{11}(\text{Ge}, \text{As})_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$ и др.;

оксиды:

штоттит $(\text{Fe}, \text{Ge})(\text{OH})_6$;

сульфаты:

итоит $\text{Pb}_3\text{Ge}(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$,
флейшерит $\text{Pb}_3\text{Ge}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и др.; последние в зоне окисления.

Германий добывают из бурых и коксующихся углей, из концентратов черных (магнетит, гематит) и цветных (сфалерит) металлов.

Месторождения Ge по запасам (т):

- Мелкие - до 100;
- средние - от 100 до 500;
- крупные - более 500.

Ge-угольные месторождения разрабатываются в Англии, Канаде, США, Украине, России и др. В СССР в 80-х гг получали около 4,5 т/год Ge исключительно на

коксохимических заводах Украины. Среднее содержание Ge в золах углей - 500 г/т, а максимальное - до 11 кг/т, еще выше концентрация Ge в продуктах коксования углей. Месторождения представляют собой локальные участки уникально высоких концентраций Ge в углях и углистых породах (аргиллитах и др.).

Из группы месторождений с попутным германием важны стратиформные Pb- Zn месторождения в карбонатных толщах; в них высокие концентрации германия в сфалерите (ок. 190 г/т).

Среди железорудных месторождений наиболее обогащены германием вулканогенно-осадочные образования: магнетит-гематитовые (27 г/т Ge) атасуйского типа и т.н. железистые кварциты (6 г/т Ge). Главный минерал - носитель германия **магнетит**.

Ге-сульфидные м-ния Цумеб (Ge-Cu- Pb-Zn-V) в Намибии и Кипуши (Ge- Cu-Co-U) в Заире с минералами реньеритом и германитом. Это единственные в мире крупные по запасам собственные месторождения германия.

Например, германий - сульфидное месторождение Цумеб в Намибии Трубообразная сульфидная залежь прослежена до глубины более 1км субсогласно с вмещающими тонкослоистыми доломитами докембрия. В центральной части тела - кварц- полевошпатовые породы с бедной вкрапленностью сульфидов. В богатых рудах (%): Cu - до 10; Pb - 28; Zn - 11,5; Ca - 0,4-0,8; Ag - 250 г/т, а также Ge, Ga, V. Разведанные запасы оценивались в 8150 тыс. т (руда) с сод. (9%): Cu - 2-6; Pb - 3,3-15,7; Zn - 59- 24,4; Cd - 0,12; Ge - 0,013: Запасы германия составили тысячи т. В массивных сульфидных рудах помимо галенита, сфалерита, энаргита и др. минералов присутствуют реньерит $(\text{Cu,Zn})_{11}(\text{Ge, As})_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$ и германит $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$.

МСБ и получение Ge

Большая часть мировых запасов Ge заключена в рудах Ge-угольных, железорудных (магнетит) и полиметаллических (сфалерит) месторождений.

Запасы Ge США оцениваются в 450 т (в основном это цинковые руды месторождений штата Теннесси); в таких рудах и запасы Ge Канады, Китая, Австралии, Казахстана (колчеданно-полиметаллические месторождения Рудного Алтая).

В России Ge извлекают главным образом из золы энергетических углей месторождений Приморья и Сахалина; в Узбекистане - из золы Ангренского месторождения; на Украине - из подсмольных вод при переработке углей Донбасса на металлургический кокс.

Ge извлекается кислотным выщелачиванием, возгонкой в восстановительной среде, сплавлением с едким натром и др. Концентраты Ge обрабатываются соляной кислотой при нагревании, конденсат очищается и подвергается гидролитическому разложению с образованием диоксида; последний восстанавливается водородом до металлического Ge, который очищается методами фракционной и направленной кристаллизации, зонной плавки.

Главные страны-производители германия - Китай (72% мирового производства), США и Казахстан (по 14%), Перу (8%).

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

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

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

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

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

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

Рений

Рений - химический элемент VII группы периодической системы Менделеева, атомный номер 75, атомная масса 186,207. Предсказан в 1871 г Д.И. Менделеевым, открыт в 1925 г немецкими учеными И. и В. Ноддаками совместно с О.Бергом. Имеет два изотопа: стабильный ^{185}Re (37, 398%) и радиоактивный ^{187}Re (62,602%), период полураспада - 4.5610^{10} лет. Известно 19 искусственных изотопов с массовыми числами от 170 до 192.

Конфигурация внешних электронных оболочек атома $5d^56s^2$. Валентные состояния от +7 до -1 (определяют многочисленность и разнообразие его соединений).

Важнейшие свойства, определяющие применение рения: очень высокие температуры плавления (3190°C) и кипения (5900°C), устойчивость к химическим реагентам, каталитическая активность (в этом рений близок к платиноидам), высокое, электросопротивление. По жаропрочности- 2-й после W, по плотности ($21,03 \text{ г/см}^3$) - 4-й после Os, Ir, Pt.

Применение рения и его сплавов

Рений и его жаропрочные сплавы с W, Mo, Ta используются в авиа - и космической технике (добавки Re повышают прочность и пластичность этих сплавов; монокристаллические Ni-Re содержащие сплавы используются для изготовления лопаток газотурбинных двигателей). Эта область промышленности потребляет 2/3 мирового производства металла.

В производстве электронных приборов, в изготовлении нитей накаливания (в масс-спектрометрах и ионных манометрах) и термопар (W-Re термопара позволяет измерять температуры до 2200°C).

Ренийевые покрытия защищают металлы от коррозии и износа В самоочищающиеся ренийевые контакты.

Рений и его соединения с платиной применяются как катализаторы при дегидрогенизации и крекинге нефти.

Радиоактивный изотоп ^{187}Re находит широкое применение в изотопной геохронологии: в результате в-распада он превращается в стабильный изотоп ^{187}Os ; по соотношению ^{187}Os и ^{187}Re рассчитывают возраст минералов. Мировое производство металлического Re составляло 44,4 т.

По геохимическим свойствам рений близок к молибдену и вольфраму (как примесь входит в минералы этих металлов). Re - редкий рассеянный элемент. Кларк в земной коре 7-10-8 %. Собственный минерал джезказганит $\text{Cu}(\text{Re}, \text{Mo})\text{S}_4$ весьма редок. х

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

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

На Джезказганском месторождении медистых песчаников (Центральный Казахстан) рений концентрируется в борнитовых, борнит- халькозиновых и галёнитовых рудах. Минерал джезказганит $\text{Cu}(\text{Re}, \text{Mo})\text{S}_4$ установлен в рудах этого месторождения.

Новый геолого-генетический тип месторождений Re

открыт геологами ИГЕМ РАН на вулкане Кудрявый (о-в Итуруп): Re, а также многие другие металлы сконцентрированы как в твердой Фазе (минерал ренийит ReS_2) пород кратера, так и в высокотемпературной парогазовой фазе (0,1 - 1 г/т при $t \approx 3400-9000^\circ\text{C}$).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Заключение

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

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

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

Литература

1. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах. Государственный доклад. Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Москва 2018.
2. Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года. Утверждена распоряжением Правительства РФ от 22.12.2018 г № 2914-р Председатель правительства Д. Медведев.
3. Стратегия национальной безопасности Российской Федерации. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 31.12.2015 года № 683.
4. Стратегия экономической безопасности Российской Федерации на период до 2030 года. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 13.05.2017 года. № 208.
5. О стимулировании добычи редких металлов. Законопроект Подписан Президентом Российской Федерации В. Путиным в августе 2019 года, его основные положения вступят в силу 01.01.2020 года. Рассмотрен в первом чтении государственной думой.
6. Mineral Commodity Summaries-2020. USGS.

Лекция 7

ОЧК – особо чистый кварц

Кремний

Кремний, Si (silicium) - химический элемент IV группы периодической системы Менделеева, атомный номер 14, атомная масса 28,086. В природе встречаются три стабильных изотопа ^{28}Si (92,27%), ^{29}Si (4,68), ^{30}Si (3,05). Кремний - полупроводник, электрические свойства которого сильно зависят от примесей.

По распространению в природе кремний находится на втором месте после кислорода, его кларк 29,5% массы земной коры. Известно свыше 400 минералов, содержащих кремний. Около 12% литосферы составляет кварц SiO_2 и его скрытокристаллические разновидности (халцедон, опал и т.д.), а 75% составляют различные силикаты и алюмосиликаты (полевые шпаты, слюды, амфиболы и т.д.).

О полупроводниках

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

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

Производство кремния - это вопрос стратегический, поскольку затрагивает экономическую независимость и безопасность страны.

Кремний - это 70% всех потребляемых микроэлектроникой материалов. Кремний используют для изготовления интегральных схем, диодов, транзисторов, солнечных батарей, фотопроекторов и др., а также линз в приборах ИК техники.

Кремний применяется как легирующая добавка в производстве сталей и сплавов цветных металлов.

Промышленные типы кремния:

1. **Технический кремний** получают, восстанавливая расплав SiO_2 коксом при температуре ~1800°C в руднотермических печах шахтного типа. Чистота полученного кремния - до 99,9%. Примеси - углерод, металлы. Кремний технической чистоты (SiO_2 96-99%) используется в черной металлургии для получения сплавов на нежелезной основе (силумин), легирования (кремнистые стали и сплавы) и раскисления сталей и сплавов (удаление кислорода).

2. **Полупроводниковый кремний** получают восстановлением водородом SiCl_4 или SiHCl_3 , разложением SiH_4 . Кремний солнечной градации (SoG) - содержание Si на

фоне примесей от 99,99999% до 99,999999% (чистота от 7N до 8N); Кремний электронной градации (EG) - сод. Si на фоне примесей от 99,9999999% до 99,999999999% (чистота от 9N до 11N).

3. Поликристаллический кремний - высокочистый продукт сложного химического производства. Он является сырьём для производства как монокристаллической, так и мультикристаллической модификаций кремния - основных полупроводниковых материалов, применяемых в солнечной энергетике, микроэлектронике и силовой электронике. На основе этих модификаций производится более 90% всех полупроводниковых устройств и солнечных элементов в мире.

4. Микрокристаллический кремний - слиток, состоящий из отдельных зерен монокристаллов, размер которых составляет от 0,1 мкм до 10 мкм.

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

Подавляющая доля феррокремния (ferrosilicon) используется в литейном деле и производстве стали; сорта феррокремния (Si, %): 55-80; 80-90, более 90. Страны - лидеры по производству феррокремния - Китай, РФ и Норвегия.

Главными потребителями металлического кремния (Si) являются получение Al-сплавов и химическая промышленность; в производстве полупроводников и в солнечной энергетике из металлического кремния высокой чистоты изготавливают чипы для компьютеров и фотоэлектрических ячеек; сорта металлического кремния (Si, %): 99,00-99,99; более 99,99. Страны-лидеры по производству металлического кремния - Китай, Норвегия и Бразилия.

Без учета США доля феррокремния в общей мировой Si - продукции около 55%. В 2019 году производство этой продукции составило: 7 тыс. т; по странам: Китай - 4,5 тыс. т (64,3%), РФ 0,6 (8,6), Норвегия - 0,37 (5,3), США - 0,32 (4,6), Бразилия - 0,21 (3,0), Малайзия - 0,15 (2,1), Франция - 0,14 (2,0) и др. Доля названных стран оставляет около 90%.

Источником кремния (silicon) является кремнезем (silica) в различных его природных формах, например, в кварцитах. Запасы (reserves) и ресурсы (resources) такого сырья в странах-производителях достаточны, но неизвестны (не публикуются).

Солнечная энергетика

«Человечество вынуждено интенсифицировать изыскания источников энергии, альтернативных традиционным. Известно, что количество солнечной энергии, которое поступает на поверхность Земли за неделю, превышает энергию всех мировых запасов нефти, газа, угля и урана. Главным ресурсом, способным внести значительный вклад в мировое энергопотребление, обладает солнечная энергетика» (Академик Ж. Алферов).

Солнечная энергия. Излучение (радиация) идущая от Солнца, имеющая корпускулярную (поток фотонов) и электромагнитную природу, является основным источником энергии для процессов, происходящих на Земле. Установлено, что в

диапазоне спектральной чувствительности кремниевых солнечных элементов 0,3 - 1,1 мкм суммарная мощность электромагнитной составляющей солнечного излучения на поверхности Земли составляет около 1000 Вт/м².

. Солнечная батарея. Генерирующая постоянный ток электрическая установка, состоящая из ориентированных по солнцу солнечных модулей, имеющая общую несущую конструкцию. Электрическая мощность солнечной батареи может достигать несколько киловатт.

Солнечный модуль. Герметичная сборка электрически соединённых между собой солнечных элементов, имеющая нормируемые геометрические установочные размеры, электрические параметры, показатели надежности при воздействии внешней среды и гарантируемый производителем срок эксплуатации. Электрическая мощность солнечного модуля - от 10 до 300 Вт, срок эксплуатации - от 20 до 30 лет.

Солнечный элемент или фотоэлектрический преобразователь (ФЭП). Полупроводниковый прибор, который преобразует световую энергию солнца в электрическую энергию. Конструкция и характеристики солнечных элементов определяются структурой и свойствами полупроводниковых материалов. Более 90% солнечных элементов производится на основе кристаллического моно- и мультикремния. Кремниевые промышленные солнечные элементы имеют эффективность (КПД) преобразования 14-16% для мультикристаллического кремния и 16-18% для монокристаллического кремния.

Кремний солнечной градации (SG) по содержанию электрически активных примесей занимает промежуточное значение между **кремнием металлургической градации (MG)** и **кремнием электронной градации (EG)**. Для фотоэлектрических преобразователей (ФЭП), кремниевых пластин, солнечных элементов, солнечных панелей, также как и для производства электроники необходим поликристаллический кремний, марка 5N (99,999%), 6N (99,9999%), 8N, 9N, 11N чистоты.

Из газеты «Ъ» от 25.08.2011 № 157 (4698)

Частно-государственным проектом «Кавказская Кремниевая долина» предусмотрено создание на Северном Кавказе высокотехнологичного производственного кластера кремниевой продукции для солнечной энергетики. В реализации проекта будут участвовать Ставропольский край (производство поликристаллического кремния), Кабардино-Балкария (монокристаллический кремний), Карачаево-Черкесия (мультикристаллический кремний), Северная Осетия-Алания (производство фотоэлектрических преобразователей) и Дагестан (солнечные модули).

Как пояснил координатор Ассоциации солнечной энергетики России, за 2011 год мировой рынок солнечной энергетики увеличится на 30% и составит 62 ГВт. Для сравнения, общая мощность всех АЭС России-24,2 ГВт. В России сейчас только создается сырьевая и производственная база рынка альтернативной энергетики, например, за счет проектов «Усолье-Сибирский силикон» и строящегося завода по производству солнечных батарей в Новочебоксарске (совместное предприятие ГК «Ренова» и «Роснано»).

В Германии, на которую приходится 17 ГВт мирового рынка потребления солнечной энергии, уже через два года планируют достичь уровня сетевого паритета (стоимость альтернативной энергии равна стоимости традиционной).

Кварцевое стекло

Кристаллический кварц и кварцевое стекло - различные формы кремнезема (silica) - диоксида кремния (SiO_2). В кварцевом стекле диоксид кремния находится в аморфной форме и поэтому оно не растрескивается при резком перепаде температур, как кристаллический кварц, имеет чрезвычайно низкий коэффициент температурного расширения и теплопроводности.

В отличие от обычного стекла, состоящего из смеси различных компонент, кварцевое стекло состоит только из диоксида кремния, а количество примесей других химических элементов в нем чрезвычайно мало.

Кварцевое стекло характеризуется:

- чрезвычайно широким спектром пропускания (через стекла из кварцевого стекла можно даже загорать),
- малым поглощением света (обычное оконное стекло поглощает столько же света, сколько и кварцевое стекло толщиной в 100 м),
- высокой оптической гомогенностью,
- стойкостью к ионизирующим излучениям и лазерному излучению высокой интенсивности,
- низким коэффициентом температурного расширения (примерно в 20 раз меньшим по сравнению с обычным стеклом),
- высокой рабочей температурой (более 1200°C , что в 4 раза больше, чем для обычного стекла) и т.д.

Все это обуславливает широкое применение кварцевого стекла в полупроводниковой промышленности и оптике.

Кварцевое стекло является однокомпонентным силикатным стеклом, состоит практически из одного кремнезема и получается путем плавления природных его разновидностей - горного хрусталя, жильного кварца и кварцевых песков, а также синтетической двуокиси кремния.

Различают два основных вида кварцевого стекла - прозрачное и непрозрачное. В зависимости от свойств и назначения прозрачное стекло бывает: техническое оптическое (общего назначения); прозрачное в инфракрасной или в короткой ультрафиолетовой (увиолевое стекло) области; не темнеющее от радиоактивных излучений и **особо чистое**.

Кварцевое стекло применяется:

- при изготовлении кислотоупорной термостойкой аппаратуры, трубопроводов, змеевиков, холодильников и подогревателей;
- производстве химико-лабораторной посуды, приборов и аппаратуры (тиглей, чаш, колб, реторт, перегонных аппаратов, холодильников);

- изготовлении нитей тканей и пористого кварцевого огнеупора для теплоизоляции;
- производстве приборов и аппаратуры, связанных с УФ излучением.

Особо чистые кварцевые концентраты (ОЧК)

Особо чистые кварцевые концентраты (ОЧК) как плавочное сырьё для получения специальных прозрачных кварцевых стекол, поли-и монокристаллического кремния, широко используются в различных отраслях промышленности высоких технологий - радиоэлектронной (в том числе в микроэлектронике), полупроводниковой, электро-и светотехнической (высокоинтенсивные источники света), оптической (и волоконно-оптической) и др.

Фактическим монополистом на мировом рынке ОЧК является фирма «Юнимин» (США), производящая концентраты йота-кварца.

. Потребление ОЧК в различных отраслях:

- электронная (50%),
- светотехническая (30%),
- волоконно-оптическая (10%),
- оптическая (5%),
- прочие (5%).

Кварцевые нанопорошки с размером частиц менее 100 нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) имеют широкое применение в области микроэлектроники, строительстве и эксплуатации нефтяных и газовых скважин. \Метод гидромеханического упрочнения ствола в процессе бурения скважин с использованием в буровых растворах модифицированного дисперсного кремнезема (МДК) является перспективным направлением в совершенствовании технологии буровых работ\

Кварцевый микропорошок, представляющий собой очищенный продукт измельчения природного кварца, с размером частиц менее 100 микрон ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$), применяется в качестве наполнителя при производстве интегральных схем.

Основная проблема МСБ кварца России - обеспечение отечественной промышленности высококачественным сырьем для наплава специальных прозрачных кварцевых стекол, используемых в первую очередь в микроэлектронике. Ведущее место в мире по добыче и переработке кварца занимают США. Компанией «ЮНИМИН» разработана технология глубокой очистки кварца с получением концентратов высокой химической чистоты сорта йота-кварц. Этот мировой стандарт для плавки прозрачного кварцевого стекла характеризуется высокой химической чистотой и стабильностью качества. Сырьем для получения кварцевых концентратов служили отходы керамического (каолинового) производства, а затем коренные породы плагиопегматиты с содержанием кварца 18-20%. (См. Н.И.Ерёмин «Неметаллические Полезные ископаемые», с. 137-138: месторождение Спрус Пайн).

В России к плавочным сортам ОЧК предъявляются жесткие требования, регламентируемые ТУ-5726-002- 11496665-97 и лимитируют содержание элементов -

примесей в кварцевых концентратах до 24-30 ppm, минеральных примесей меньше 0,00 п %, коэффициент светопропускания 89% и газонасыщенность не более 50-70 ppm.

Примеси в кварце подразделяются на минеральные, структурные и флюидные. Минеральные примеси должны удаляться при глубоком обогащении. Количество структурных примесей в кварце-важный критерий качества, так как их содержание определяет предел обогатимости кварца и при превышении их количества по сравнению с требованиями, предусмотренными ТУ, такой кварц не может быть отнесен к особо чистому. В ОЧК лимитируется также содержание остаточной флюидной фазы, косвенным показателем количества которой служит коэффициент светопропускания.

Вопросы для дальнейшего рассмотрения

Каковы же доля и проявление ОЧК в общей массе кристалло-кварцевого сырья - горного хрусталя, пьезооптического, гранулированного, прозрачного (рекристаллизованного) и молочно-белого (непрозрачного) жильного кварца?

Какова перспективность кварцевого сырья месторождений различных геолого-промышленных и генетических типов (включая так называемые «суперкварциты») на получение концентратов ОЧК мирового уровня (ЮТА-кварц)?

Геолого-промышленные типы месторождений кварца как плавочного сырья в России (по классификации Е.П.Мельникова)

1. Слюдонсно-пегматитовый метаморфизованный тип. Кварцевые ядра пегматитов - преимущественно мелкозернистый гранулированный кварц (уфалейский тип) с незначительным количеством минеральных примесей (до 1,4%), высоким светопропусканием (80-87%), химической чистотой и легкой обогатимостью. Ограниченное распространение (месторождения Уфимское, Беркутинское на Южном Урале) и незначительные запасы.

2. Силектитовый метаморфизованный тип. Существенно кварцевые метаморфогенные пегматиты, кварц которых позднее неоднократно перекристаллизован в условиях амфиболитовой/гранулитовой фаций. Это - тонкозернистые и мелкозернистые гранулированные образования (уфалейский тип) с высоким светопропусканием (до 82%), структурной и гранулометрической однородностью, но повышенным содержанием минеральных примесей (до 8%, в сред. 2-3%). Хорошая обогатимость. Месторождения Южного Урала с значительными запасами плавочного сырья (жила 175 Кыштымского месторождения). Пригодны для наплава прозрачных стекол. При глубоком обогащении по новейшим технологиям возможно получение ОЧК, соответствующих лучшим зарубежным аналогам.

3. Карцево-жильный метаморфизованный тип. Связан с гнейсо-мigmatитовыми и эклогит-сланцевыми комплексами подвижных поясов (Средний и Южный Урал). Кварцевые жилы - среди сланцевого обрамления комплекса, в гнейсовом ядре, в зонах развития эклогитов - сложены различными типами кварца: гранулированным, молочно-белым, полупрозрачным, стекловидным. Жилы неоднородны: отмечается гранулированный кварц как уфалейского, так и кыштымского

типов, участки молочно-белого кварца. Для ОЧК наиболее интересны жилы гранулированного мелкозернистого и среднезернистого кварца, развитые преимущественно в ядрах гнейсо-мigmatитовых комплексов. Кварц с высоким светопропусканием (до 94%, в среднем 72-75%), с широким разбросом содержаний элементов-примесей (преимущественно Al, Na, K). При совершенствовании технологий обогащения-реальный источник получения ОЧК.

4. Кварцево-жильный первично кристаллизованный тип. Месторождения - среди вулканогенных и вулканогенно-осадочных толщ Южного и Приполярного Урала в зонах глубинных разломов, сопровождаемых глаукофан-зеленосланцевым метаморфизмом. Практически мономинеральные жилы крупно-и гигантзернистого кварца, стекловатого, полупрозрачного, содержащего минеральные примеси в десятых долях %. Светопропускание невысокое и колеблется в различных участках от 30 до 90%. Доля и размеры (до нескольких дм³) участков прозрачного кварца невелики, что не позволяет селективно извлекать их. На месторождениях Приполярного Урала, где сосредоточены основные запасы этого кварца, выход ОЧК колеблется от 0,7 до 7,4%. Сырье даже с низким светопропусканием благодаря химической чистоте - шихта для синтеза ИКК.

5. Метасоматически перекристаллизованные кварциты (так называемые «суперкварциты») как новый, потенциально перспективный тип ОЧК. Выявлен в Восточном Саяне (месторождение Бурал-Сардыкское). Суперкварциты характеризуются высокой минеральной и химической чистотой, что позволяет получать ОЧК. Однако их технологические свойства изучены слабо.

Основными геолого-промышленными и технологическими типами для Получения ОЧК являются жильный гранулированный и прозрачный фрагментарно-стекловидный кварц метаморфогенного генезиса.

При образовании ОЧК определяющим фактором является высокое давление, реализация которого определяется по наличию минеральных парагенезисов с глаукофаном, дистеном, эклогитоподобных пород, на основании чего был сделан вывод о приуроченности ОЧК к высокобарическим зонам, то-есть локализация высокочистого кварца возможна в зонах с высоким давлением - в эклогит-гнейсовых и эклогит-глаукофан-сланцевых комплексах.

Кыштымский ГОК

1. Добыча. Оработка подземным способом на руднике ОАО «КГОК» по технологии «Проект отработки подземным способом жилы 175» (ИГД УрО РАН, 2000 г.). Добытый кварц предварительно сортируется на руднике, после которой кусковый кварц доставляется на фабрику сухого обогащения.

2. Сухое обогащение. Измельчение-классификация- сухая магнитная сепарация, доставка на участок глубокой очистки в виде кварцевой крупки.

3. Глубокое обогащение. Очистка кварцевой крупки до необходимого качества с использованием так называемых «мокрых» процессов обогащения (в зависимости от

сорта кварцевого концентрата крупка проходит различные стадии обработки): флотацию-кислотное травление - прокалку-магнитную сепарацию-промывку деионизированной водой.

4. Контроль качества продуктов на каждой стадии обогащения и конечной продукции осуществляется в промышленной лаборатории предприятия.

5. Базовые сорта высокочистых кварцевых концентратов, выпускаемых ОАО «Кыштымский ГОК»:

Основная фракция 0,1-0,3 мм; доля-97% (96%); остальное- 3%(4%).

Сорт SSQ-2k - не прошедший высокотемпературного прокаливания ppm;

Сорт SSQ-2kc - прошедший высокотемпературное прокаливание при $t = 1100^{\circ}\text{C}$ (цифры в скобках) ppm: Al-19,9 (6,0); Fe-2,9 (0,5); Ti -2,9 (2,9); Na-9,0 (0,5); K-4,9 (0,4); Li-0,25 (0,3); Ca-4,9 (0,8); Mg-n/a (0,1); Cu-6,12 (<0,01); Mn-n/a (<0,01); Cr-0,05 (1); B-0,12 (<0,1); Zr -n/a (<0,05); P - n/a (<0,1).

Для сравнения UNIMIN (ЮНИМИН, США), ppm:

JOTA std Al-16,2; Fe-0,30; Ti - 1,3; Na-0,9; K-0,60; Li-0,90; Ca-0,5; Mg-до 0,05; Cu-до 0,05; Mn-до 0,05; Cr-до 0,05%; B-0,08; Zr-1,3; P-0,10.

Из издания «NanoWeek», 19-25.01 2010, № 95

Российский проект модернизации производства высокочистых кварцевых концентратов и освоения выпуска кварцевых микро-и нанопорошков (ОАО «Полярный кварц» при участии ОАО «Корпорация Урал Промышленный - Урал Полярный» и ГК «Роснанотех») успешно реализуется: действует цех дробления и фотометрического обогащения в Усть-Пуйве, строится обогатительная фабрика в Нягани, на месторождении Додо осуществляются вскрышные работы и промышленная добыча кварцевого сырья, поставляемого для дальнейшей переработки в Усть-Пуйву и в Кыштымский ГОК.

Главные производственные мощности проекта размещаются на территории муниципального образования Березовский район и муниципального образования г. Нягань Ханты-Мансийского автономного округа-Югры.

Таблица. 6.1. Мировая МСБ кварца для плавки (По Н.М. Серых и др., 2009)

	Россия	США	КНР	Индия	Другие страны	всего
Тыс. т	16500	12400	8800	1000	700	39400
%%	41,88	31,47	22,33	2,54	1,78	100,00

	Жильный кварц	пегматиты	Каолиновые коры выветривания	Горный хрусталь	всего
Тыс.т	28900	7600	2900	100	39500
%%	73,17	19,24	7,34	0,25	100,00

Таблица 6.2. Ресурсный потенциал (ресурсы+запасы) кварца для плавки России, тыс. т (%%) (По Н.М. Серых и др., 2009)

	Южно- Уральская субпровинци я	Приполярно- Уральская субпровинци я	Карело- Кольская провинци я	Прибайкальска я провинция	Россия, всего
Ресурсный потенциал	7379(44,85)	6765(41,12)	998(6,06)	1311(7,97)	16453(100)
Прогнозные ресурсы	4562(38,49)	5228(44,11)	987(7,91)	1125(9,49)	11851(100)
Балансовые запасы	2817(61,21)	1537(33,40)	61(1,34)	186(4,05)	4602(100)
В т.ч. активные запасы ОЧК	422(76,59)	62(11,25)	-	67(12,16)	551(100)

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

Промышленные искусственные кристаллы кварца (cultured quartz) это кристаллы электронной градации, которые не добываются, а производятся из кварцевого сырья неэлектронной градации (lascas), необходимого также для плавки. Большая часть таких (пьезоэлектрических) искусственных кристаллов используется в электронике (частотные фильтры, контроль частот, таймеры в электронных цепях коммуникационного оборудования, компьютеры, телевизоры и др.), оставшаяся-в оптике.

Потребности электроники в этом кварце (cultured quartz) остаются стабильными, однако в двух важнейших сферах (сотовые телефоны и другие мобильные устройства, контроль стабилизации автомобилей) он вытесняется металлическим кремнием (silicon). Рост потребительского рынка электроники (персональные и настольные компьютеры, электронные игры) вероятно продолжит поддержку глобального производства искусственных кристаллов кварца (cultured quartz).

Информация по рудничной добыче и запасам (reserves) кристаллокварцевого сырья (lascas) недоступна, но вероятно они значительны. Ограниченные ресурсы (resources) природных кристаллов кварца, пригодных для прямого использования в электронике и оптике, известны и доступны в мире. Однако мировая зависимость от этих ресурсов будет снижаться из-за возрастания доступа промышленных искусственных кристаллов кварца (cultured quartz) как альтернативного сырья.

Заключение

- Кремний - полупроводник, электрические свойства которого сильно зависят от примесей. Производство кремния - это вопрос стратегический, поскольку затрагивает экономическую независимость и безопасность страны.
- Главным ресурсом, способным внести значительный вклад в мировое энергопотребление, обладает солнечная энергетика.
- Особо чистые специальные прозрачные кварцевые стекла, поли-и монокристаллический кремний, широко используются и незаменимы в различных отраслях промышленности высоких технологий.
- Основная проблема МСБ кварца России-обеспечение отечественной промышленности высококачественным (ОЧК) сырьем для наплава специальных прозрачных кварцевых стекол, используемых в первую очередь в микроэлектронике.
- Сведения о балансовых запасах в недрах и добыче ОЧК в РФ составляют государственную тайну.

Литература

1. Обзор рынка особо чистого кварца в СНГ. ИнфоМайн М., сентябрь, 2009. www.infomine.ru
2. Обзор рынка кварца особочистого в России и мире. ИнфоМайн. 6 издание. М., ноябрь, 2016. www.infomine.ru.
3. К проблеме использования кварцевого песка для получения особо чистого кварца. В.Г.Гадиятов, Д.А.Княх, С.А.Жидкова. Вестник ВГУ, 2010, № 2.с.324-327.
4. Кварцевые концентраты из кварцитов Восточного Саяна. Ф.П. Жабоедов, А.И. Непомнящих, О.Н. Соломеин. Известия РАН, серия физическая, 2017, том 81, №9. с. 1232-1237.
5. Sibelco - ЮТА. High Purity Quarts|Fused quartz products.<https://www.sibelco.com/iota-high-purity-quartz/>
6. Market of high purity quartz innovative applications. Konstantinos I. Vatalis, George Charalambides, Nikolas Ploutarch Benetis. Elsevier. Procedia Economics and Finance 24 (2015), 734-742/

Лекция 8

Th, торий – потенциальный ядерный ресурс

Атомное ядро

Ядро атома (более 99,9% всей массы атома) состоит из элементарных частиц протонов и нейтронов (общее название - «нуклоны»). Число протонов равно порядковому номеру элемента Z , а сумма протонов и нейтронов атомному весу, или массовому числу A . Радиус ядра:

$$R=1,5 \times 10^{-13} \times A_{1/3}$$

Плотность ядер приблизительно одинакова и равна $1,3 \cdot 10^{14}$ г/см³. Атомы с равной суммой чисел протонов Z , но с разным числом нейтронов являются изотопами одного и того же элемента и не отличаются по своим химическим свойствам.

Актиноиды

Радиоактивные элементы (семейство актиноидов - «5f-элементов»)

Значительная группа радиоактивных элементов, встречающихся на Земле, входит в семейство актиноидов. Это актиний (89Ac), торий (90Th), протактиний (91Pa), уран (92U), нептуний (93Np) и плутоний (94Pu). Их химические свойства имеют много общего. Семейство актиноидов «5f-элементов»-более тяжелый аналог семейства лантаноидов-«4f-элементов».

Изучение структуры электронных оболочек актиноидов показало, что при переходе от более легких элементов к более тяжелым у них не появляются новые электронные уровни, а происходит достройка более глубоко расположенной 5f-подоболочки. Подобно этому в семействе лантаноидов происходит застройка 4f-подоболочки.

В связи с тем, что происходит заполнение внутренней оболочки, последняя оказывает определенное экранирующее воздействие на притяжение внешних электронов ядром, и радиусы ионов актиноидов очень слабо отличаются при переходе от одного элемента к другому. Наблюдается так называемое «актиноидное сжатие», аналогичное «лантаноидному сжатию».

Близость семейств актиноидов и лантаноидов проявляется в очень большом сходстве их спектров поглощения и наличии изоморфизма между отдельными членами различных семейств, который широко распространен в природных соединениях. Ионные радиусы лантаноидов и актиноидов также весьма близки.

Помимо сходства с семейством лантаноидов актиний (Ac), торий (Th), протактиний (Pa) и уран (U) имеют общие черты с элементами переходных групп:

- актиний (Ac) - с элементами группы IIIa (со скандием, итрием и лантаном),
- торий (Th) - с элементами группы IVa (с титаном, цирконием и гафнием),
- протактиний (Pa) - с элементами группы Va (с ванадием, ниобием и танталом),
- уран (U) - с элементами группы VIa (с хромом, молибденом и вольфрамом).

Сходство актиноидов с элементами своих Подгрупп уменьшается от актиния к урану и для трансурановых элементов не наблюдается совсем (после открытия нептуния обнаружили, что он по химическим свойствам напоминает уран и совершенно не похож на рений, непосредственно под которым он расположен в периодической системе).

Ядерные реакции

Ядерные реакции процессы превращения атомных ядер в результате их взаимодействия с элементарными частицами, электромагнитным излучением или другими ядрами. Их классифицируют по типу бомбардирующих частиц на реакции под действием нейтронов, заряженных частиц или гамма-квантов (фотоядерные реакции).

В зависимости от энергии воздействующих на ядро частиц различают ядерные реакции при малых, средних и высоких энергиях.

При бомбардировке тяжелых ядер нейтронами может происходить деление ядер. Образуются два ядра-осколка неравной величины и несколько нейтронов. Как правило, продукты деления - радиоактивные изотопы элементов средней части таблицы Менделеева. Из встречаемых в природе изотопов под действием нейтронов малых энергий (медленных) делятся ^{235}U и ^{239}Pu , нейтроны высоких энергий (быстрые) вызывают деление всех изотопов тория, протактиния и урана.

Во всех ядерных реакциях соблюдается закон сохранения суммарного электрического заряда. В обычных ядерных реакциях сохраняется также и общее число нуклонов.

Ядерное горючее

Ядерное горючее - делящиеся нуклиды, используемые в ядерных реакторах для осуществления ядерной цепной реакции деления; эти нуклиды при взаимодействии с нейтронами делятся с испусканием не менее двух нейтронов и обладают ядерно-физическими свойствами, обеспечивающими создание критической массы в реальных геометрических размерах активной зоны реактора.

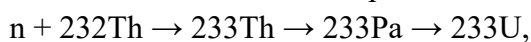
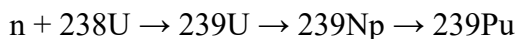
Этим требованиям удовлетворяют четно-нечетные ядра актиноидов (с четным числом протонов и нечетным числом нейтронов), в том числе природный изотоп ^{235}U , искусственные изотопы ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu , ^{243}Pu , которые делятся во всем спектре энергий нейтронов, начиная с тепловых, и способны создать цепные реакции деления.

Четно-четные ядра актиноидов (природные изотопы ^{238}U , ^{232}Pu , искусственные изотопы ^{232}U , ^{234}U , ^{236}U , ^{240}Pu , ^{242}Pu и др.) могут делиться только на нейтронах с энергией около 1 МэВ и более. Используя эти изотопы, невозможно создать цепную реакцию вследствие низких вероятностей деления и среднего выхода нейтронов. Однако в процессе нейтронного захвата эти ядра способны превращаться в делящиеся изотопы. Таким образом, открывается реальная возможность воспроизводства ядерного горючего и возвращения его в топливный цикл (замкнутый топливный цикл).

Наибольшее значение для воспроизводства ядерного горючего имеют природные изотопы ^{238}U и ^{232}Th , которые при поглощении нейтронов образуют не существующие в природе изотопы ^{239}Pu и ^{233}U («оборотное ядерное горючее»).

Природный уран в основном состоит из ^{238}U и лишь на 0,714% по массе из изотопа ^{235}U . Природный торий состоит практически полностью из ^{232}Th . Как исходный материал для воспроизводства ядерного горючего изотопы ^{238}U и ^{232}Th получили название «топливного сырья».

Отсутствующие в природе изотопы ^{239}Pu и ^{233}U («оборотное ядерное горючее»), делящиеся тепловыми нейтронами, в необходимом количестве можно наработать в реакторах на быстрых нейтронах (более 1 МэВ) по схемам:



что открывает возможности воспроизводства ядерного горючего в цепной реакции деления. Именно в этом состоит ценность тория как потенциального сырья для ядерной энергетики.

Эффективность воспроизводства ядерного горючего определяется коэффициентом воспроизводства K_v , равным отношению количества воспроизведенного ядерного горючего к количеству «выгоревшего» за то же время и существенно зависящим от нейтронного энергетического спектра реактора.

В реакторах на тепловых (медленных) нейтронах K_v не превышает 0,5 - 0,8. Повысить количество использованного природного урана за счет воспроизводства в тепловых реакторах возможно не более чем на 2% по массе. В реакторах на быстрых нейтронах K_v больше 1, что обеспечивает расширенное воспроизводство ядерного горючего и практически полное использование всего добываемого урана, а в будущем и тория.

Цепочка воспроизводства делящегося ^{233}U при поглощении торием медленных нейтронов

Поглощая нейтрон, ^{232}Th преобразуется в ^{233}Th , который при распаде переходит в ^{233}Pa , а затем в ^{233}U . Облученное топливо можно выгрузить из реактора, ^{233}U отделить от тория и загрузить в другой реактор как часть замкнутого топливного цикла.

Этот изотоп урана (^{233}U), участвуя в цепной реакции деления, выделяет теплоту и избыточные нейтроны, которые преобразовывают еще большее количество ^{232}Th в делящийся ^{233}U . Такая технология привлекательна тем, что, во-первых, позволяет избежать наработки плутония, во-вторых, эффективность использования топлива может быть близка к эффективности реакторов на быстрых нейтронах, а в-третьих, в качестве топлива используется торий, в природе более распространенный, чем уран.

Возможность технической реализации уран-ториевого топливного цикла изучается около 30 лет. Широкомасштабные разработки по нему осуществляет Индия, располагающая большими запасами тория, в 6 раз превышающими запасы урана. К 2050 году до 30% ядерной электроэнергии в Индии предполагается получать на реакторах с ториевым топливом.

Уран-ториевому топливному циклу присущ ряд технических проблем, связанных с высокой радиоактивностью изотопа ^{233}U и пока не решенных должным образом.

Торий

Торий (^{232}Th) как сырьевой материал для получения делящихся ядер ^{233}U пока не нашел применения.

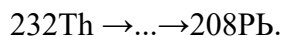
Одна из главных причин этого состоит в том, что ^{232}Th наряду с ^{233}U дает изотоп ^{232}U , который при распаде образует γ - активные ядра (^{212}Bi , ^{212}Pb , ^{208}Tl) и высоко радиоактивный ^{228}Th .

Загрязнение ^{233}U изотопом ^{232}U делает невозможным изготовление твэлов в открытых условиях.

Как химический элемент торий был открыт в 1828г. И. Я. Берцелиусом в сиенитах Норвегии и назван по имени бога грома в скандинавской мифологии - Тора. По химическим свойствам торий близок элементам IV группы периодической системы (Ti, Zr, Hf); он - первый (после актиния) член семейства актиноидов, по величине заряда и ионного радиуса близок урану ($^{238}\text{U}^{4+}$, $r_i=0,89 \text{ \AA}$), что обуславливает их совместное нахождение в минералах и породах.

Торий - типичный литофильный элемент, встречающийся в природе только в кислородных соединениях с преобладающим ионным типом связи. В природных условиях он четырехвалентный. По своим кристаллохимическим свойствам близок к редкоземельным элементам цериевой группы и изоморфно входит в решетки всех их минералов. Кларк в земной коре - $8 \times 10^{-3}\%$ (сравни: кларк урана- $2,5 \times 10^{-4}\%$).

Торий - перспективное ядерное топливо (уран-ториевый топливный цикл) ближайшего будущего. Он состоит практически из одного долгоживущего изотопа ^{232}Th , являющегося родоначальником одного из радиоактивных рядов и имеет период полураспада $1,39 \times 10^{10}$ лет. Конечный продукт естественного радиоактивного распада тория - изотоп свинца:



Важнейшие собственные минералы тория:

торит - $(\text{Th}, \text{U})\text{SiO}_4$ (до 70% Th, тетрагональный)

торианит - ThO_2 (45-93% Th, кубический, образует изоморфный ряд с уранинитом - UO_2).

В качестве примеси торий присутствует более чем в 100 минералах; наиболее характерные его минералы-концентраторы (до 13% Th):

монацит - $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$ (3,5 - 10% Th),

ортит (алланит) - $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$,

пирохлор - $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$,

эвксенит - $(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$,

эшинит - $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{O}, \text{OH})_6$,

самарскит - $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Fe})_3(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_5\text{O}_{16}$,

чевкинит - $(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Th})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$ и др.

Основными источниками Th в настоящее время являются **монацитовые россыпи**. Крупнейшие прибрежно-морские россыпи имеются в Индии (среднее содержание монацита в песках 0,75%), Бразилии (2-5%), Австралии и Малайзии;

минералы: торианит ThO_2 (88%), бреггерит $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$ (6-15), торит ThSiO_4 (81,4), ураноторит $(\text{Th}, \text{U})\text{SiO}_4$ (50-70), ферриторит $(\text{Th}, \text{Fe})\text{SiO}_4$ (45-65). эшинит $(\text{Ce}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$ (до 20), приорит $(\text{Y}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$ (до 8), торийсодержащий монацит $(\text{Ce}, \text{Th})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$ (3,5-10 до 40).

По данным USGS Mineral Commodity Summaries-2020 господствующая доля **мировых ресурсов (World Resources) Th** связана с месторождениями россыпей, карбонатитов и жильного типа, где Th находится в виде монацита, торита и торианита. Эти ресурсы оцениваются до 6,4 млн. т Th, приходясь на Индию (850 тыс. т), Бразилию (630 тыс. т), Австралию и США (по 600 тыс. т) и др. страны.

Th извлекается попутно из комплексных руд совместно с Nb, Ta, Zr, U, REE; его содержание в этих рудах от 0, 0X до 0, X %.

Самое известное месторождение ураноторианита находится на о-ве Мадагаскар. Другие важнейшие месторождения: карбонатитовое Маунтин-Пасс (США), пегматитовое Банкрофт (Канада), альбититовое Джос (Нигерия), гидротермальное Стинкампскрааль (ЮАР).

Несколько компаний и в ряде стран (Бельгия, Бразилия, Канада, Китай, Чехия, Франция, Германия, Индия, Израиль, Япония, Нидерланды, Норвегия, Россия, Великобритания и США) проводят исследования по коммерциализации Th как топлива для нового поколения ядерных реакторов (USGS Mineral Commodity Summaries-2020).



Рис. 8.1. Черные пески пляжевая россыпь монацита на берегу Индийского океана. Индия, штат Керала (по Г.А.Пелымскому и др., 2012)

Самое известное месторождение ураноторианита находится на о-ве Мадагаскар. Другие важнейшие месторождения: карбонатитовое **Маунтин-Пасс (США)**, пегматитовое Банкрофт (Канада), альбититовое Джос (Нигерия), гидротермальное Стинкампскрааль (ЮАР).

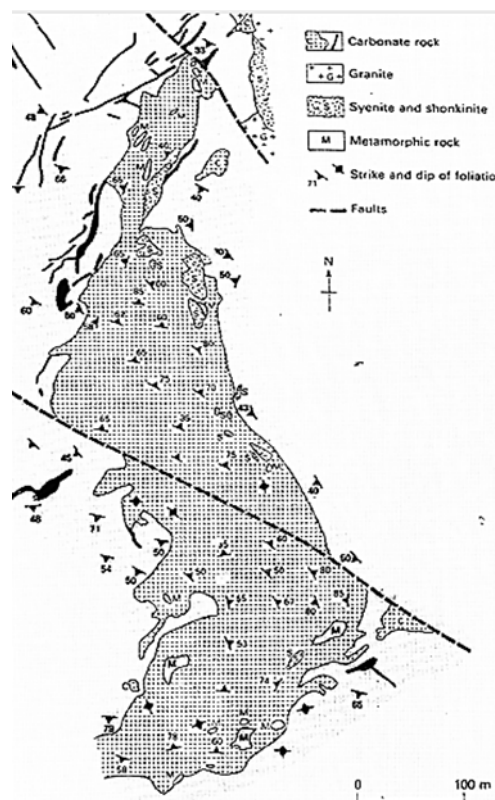


Рис. 8.2. Рудное тело «Сульфайд Куин» в составе пояса карбонатитов
«Маунтин Пасс»

Маунтин-Пасс (США, Калифорния) пояс (10х2,5 км) щелочных пород и карбонатитов; в его составе карбонатитовое тело Сульфайд Куин (Sulphide Queen) шириной до 200 м и длиной около 730 м (в плане), сложенное преобладающими кальцитом, доломитом, анкеритом и сидеритом. Считают, что это рудное тело крупнейшее в мире скопление REE - минералов. Бастнезит и паризит в ассоциации с баритом, кварцем и др. минералами образуют многочисленные жилы и прожилки. Содержание REE в рудном теле составляет 5-15%.

Источником получения тория в России могут быть **монацитовые концентраты** (82 тыс. т. складских запасов близ Красноуфимска, Свердловская обл.). доставлявшиеся в течение 50 лет из России, Монголии, Китая и Вьетнама и содержащие в среднем до 7,8% ThO₂, а также преим. Ce-состав лантаноидов (%%): La (13), Ce (23), Pr (3), Nd (11), Sm (1), Eu (0,1), Gd (0,6), Tb (0,4), Dy (0,2), Ho (0,05), Er (0,2), Tu (0,05), Yb (0,03), Lu (0,05), Y (0,8).

Монацит (Ce, La)PO₄

Монацит крупной фракции из проанализированных (партий концентрата, отобранного в хранилище «Уралмонацит» (по Пелымскому и др., 2012). Средняя объемная доля монацита в концентрате - 78-97%. Концентрат в среднем до 7,8% ThO₂, а содержит по также преимущественно Ce-состав лантаноидов (%%): La (13), Ce (23), Pr (3), Nd (11), Sm (1), Eu (0,1), Gd (0,6), Tb (0,4), Dy (0,2), Ho (0,05), Er (0,2), Tu (0,05), Y (0,03), Lu (0,05), Y (0,8).

Содержание Th уменьшается к периферии кристаллов.

Таблица 8.1. Мировые запасы тория, доступные для добычи, тыс. т. (Г.А. Пелымский и др, 2012)

Страна	По данным USGS (2010)	По данным МАГАТЭ (2007)
США	440	400
Австралия	300	489
Бразилия	16	302
Канада	100	44
Индия	290	319
Малайзия	45	-
ЮАР	35	18
Венесуэла	-	300
Норвегия	-	132
Египет	-	100
Россия	-	75
Гренландия	-	54
Другие страны	90	33
Всего	1300	2610

Таблица 8.2. Прогнозные ресурсы тория на территории России (Г.А. Пелымский и др. 2012)

Группы месторождений по сортам руд по торию	Среднее содержание тория в рудах, %	Ресурсы в пересчете на металл, тыс. т				Число месторождений	Краткая характеристика ресурсов
		В месторождениях			Итого		
		Эксплуатированных на Ta, Nb, U	Потенциально промышленных на Ta, Nb, TR, U и др.	слабо изученных			
1. Эндогенные месторождения и рудопроявления: собственно ториевые, преимущественно гидротермальные							
Рядовых и богатых руд	0,1-0,2 до 1-2 и более	-	28	52	80	16	Мелкие и средние месторождения, слабо изученные

2. Комплексные месторождения с торием эндогенные: магматические, метасоматические, гидротермальные							
Рядовых руд	0,1-0,2	-	90		90	1	Кийское ториево-редкометалльное
Бедных руд	0,05-0,1	-	405	115	520	14	В том числе месторождение Улуг-Танзекское
Убогих руд	0,01-0,05	102	180	638	920	35	В том числе ранее эксплуатировавшие Ловозерское месторождение
3. Комплексные месторождения с торием экзогенные: погребенные третичные и более древние монацитсодержащие россыпи разных типов							
Убогих и рядовых руд	0,05-0,1	-	20	80	100	38	Разведывались на титан и цирконий
Всего	-	102	723	885	1710	104	-

Пример месторождения

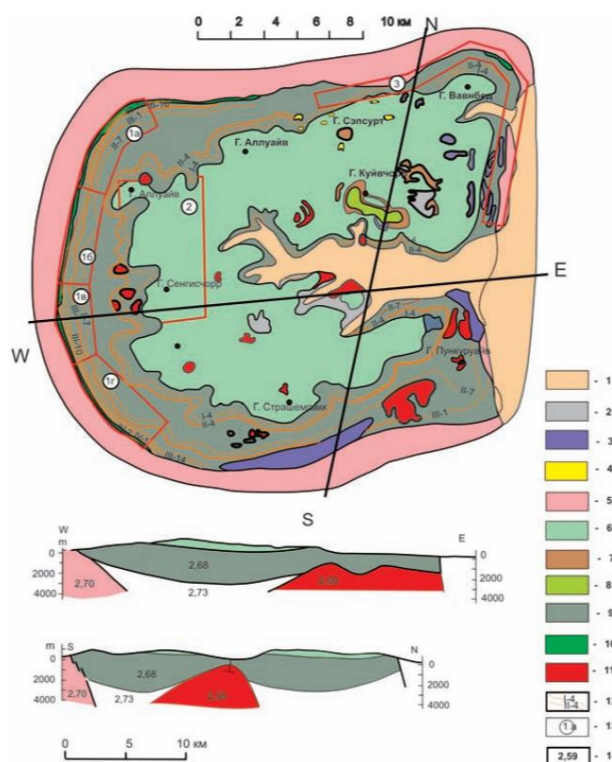


Рис. 8.3. Схематическая геологическая карта Ловозерского массива

Ловозерский массив (Кольский полуостров) (Рис. 8.3). Ловозерский массив сложен щелочными породами 3-х комплексов: дифференцированного лопаритоносного (нефелиновые и содалитовые сиениты) эвдиалитовых луявритов (эвдиалитсодержащие разновидности нефелиновых сиенитов) и жильных пород (дайки щелочных лампрофиров). **Основные промышленные руды - лопаритовые $(\text{Ln,Na,Ca})_2(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$ дифференцированного комплекса и лопаритовые россыпи. Содержание Th в руде-0,02%**

Заключение

- Сегодня человечество удовлетворяет более 60% своих энергетических потребностей за счет невозобновляемых нефти и газа, потребление которых в XXI веке резко возрастает.
- За более чем полувековой период своего существования ядерная энергетика (ЯЭ) достигла 7% потребляемой человечеством первичной энергии и превзошла гидроэнергию и все другие возобновляемые источники, утвердившись в качестве нового, неуклонно возрастающего источника и безальтернативной замены в мировом энергетическом балансе исчерпаемых углеводородов.
- Доминирующий в ЯЭ уран-плутониевый топливный цикл сопровождается накоплением плутония в ОЯТ (отработанное ядерное топливо) и проблемой захоронения все возрастающих объемов РАО (радиоактивные отходы), представляющих радиоэкологическую опасность в течение тысячелетий.
- Спасение от всего этого - отказ от плутония в ЯЭ. С этих позиций несомненный интерес представляет уран-ториевый топливный цикл. Неотложные задачи: создание МСБ тория, совершенствование технологий по его получению из руд и минералов (монацит!), преодоление технических и технологических трудностей, существующих в реализации уран-ториевого топливного цикла.

Лекция 9

Благородные металлы

К благородным металлам относятся золото, серебро, платина и тесно связанные с нею, объединяемые по своим свойствам в «металлы платиновой группы», платиноиды - осмий, иридий, палладий, рутений и родий.

Благородные металлы обладают химической стойкостью, тугоплавкостью (кроме золота и серебра), красивым внешним видом в изделиях (отсюда название).

Благородные металлы входят в две группы периодической системы Д.И. Менделеева. Две триады платиновых металлов: лёгкие (рутений, родий, палладий) и тяжелые (осмий, иридий, платина) - входят в восьмую группу системы вместе с железом, кобальтом и никелем. Золото, вместе с серебром и медью, принадлежит ко второй подгруппе первой группы.

Золото (Au)

Наряду с серебром, платиной, а также палладием, родием, осмием и рутением принадлежит к группе благородных металлов; области использования: обеспечение и валюта при международных платежах и расчетах, ювелирное дело и чеканка монет, электронная и др. промышленность, использующие его сплавы с медью (лигатуры), серебром, платиной и др. металлами, медицина (стоматология и др.).

Минералогия золота

Главный промышленный минерал - самородное золото: тонкодисперсное (до 10 мкм), мелкое (до 0,1 мм), среднее (до 1 мм), крупное (до 5 мм) и самородки (более 5 мм или более 10 г по массе); его качество определяется содержанием Au в 1000 ед. по массе как высокопробное (более 900), средней пробы (900-700) и низкопробное (менее 700); известны также **интерметаллические соединения**: элэтрум- Au, Ag, кюстелит - Ag, Au, аурикуприд- AuCu_3 , аууростибит - AuSb_2 , родит - $\text{Au}(\text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd})$; **теллуриды**: калаверит - AuTe_2 , сильванит - $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_4$, креннерит - $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$, петцит Ag_3AuTe_2 и др.; **антимониды** – аурустибит - AuSb_2 ; **селениды** - фишессерит Ag_3AuSe_2 и др.

Содержания «рудного» и «россыпного» золота:

в коренных **золоторудных** месторождениях в зависимости от масштаба и типа оруденения – 1-5 г/т и более; в **золотосодержащих** (Au-попутный компонент), оно может быть ниже: в россыпях минимальное содержание около 0,1 г/м³.

Группировка месторождений по разведанным запасам:

1. весьма крупные (запасы Au - 100 т и более; для россыпей - 50 т и более);
2. крупные (запасы Au - 50 - 100 т; для россыпей - 25 - 50 т);
3. средние (запасы Au - 10 - 50 т; для россыпей - 1-25 т);
4. мелкие (запасы Au - до 10 т; для россыпей - до 1 т).

Извлечение золота:

Наряду с дроблением, дезинтеграцией, грохочением, измельчением, промывкой, применяются **амальгамирование** (избирательное смачивание ртутью частиц золота с образованием амальгам), **цианирование** (избирательное растворение золота в цианидах щелочных металлов) и др. методы; внедряются технологии бактериального и кучного выщелачивания золота из руд и концентратов.

Генетические типы месторождений золота:

1. **скарновый** - Ольховское, Никел Плейт, Холдон и др.
2. **плутоногенный гидротермальный**: Au-Q - Мурунтау; Au-Q-сульфидные-Дарасун, Березовское, Колар; а также - Au-содержащие Cu-порфировые месторождения;
3. **вулканогенный гидротермальный**: Au - Q-халцедон-сульфидные - Сильвертон, Балей; Au - Ag - Q-адуляровые- Карамкен; Au - сульфидные (Au - полиметаллический и Au - колчеданный) - Ново-Широкинское, Майское и многие др. м-ния Урала, Рудного Алтая и др. регионов;
4. **флюидно-метаморфогенный**: Au - малосульфидный черносланцевый - Сухой Лог, Юрское; Au - сульфидный зеленокаменный;
5. **осадочно-метаморфогенный**: Au - конгломерат - Витватерсранд, Жакобина, Тарква;
6. **выветривания** - в зонах окисления сульфидных Au - содержащих месторождений;
7. **россыпи** - в первую очередь-аллювиальные долинные и террасовые -р. Бодайбо; прибрежно-морские-Ном. Зуя-Холбинское;

Мировая МСБ золота

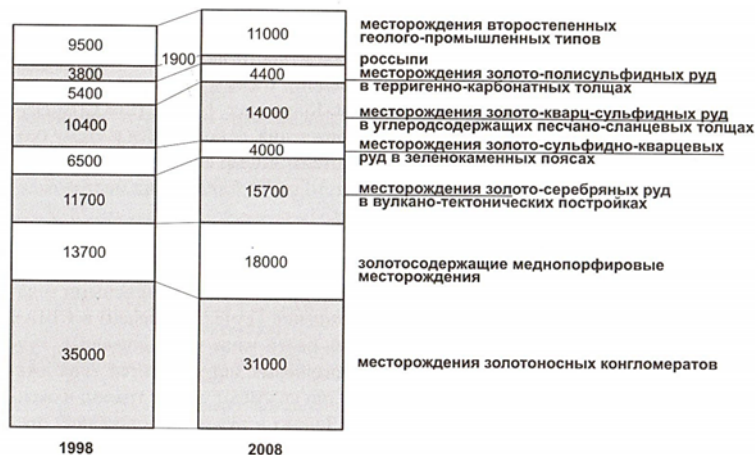


Рис. 9.1. . Изменение структуры мировых запасов золота с 1998 до 2008 года, тонн

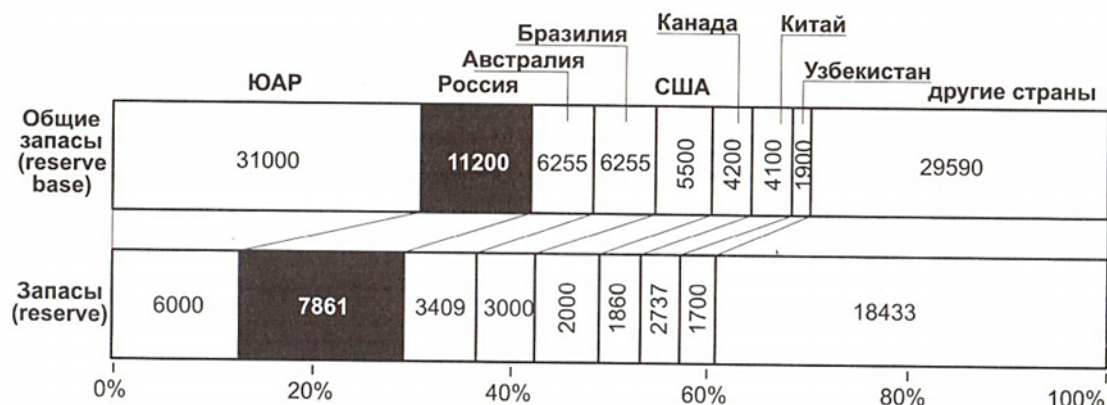


Рис. 9.2. Географическое распределение общих запасов и запасов золота в 2008 году, тонн

Таблица 9.1. Состояние МСБ золота Российской Федерации на 1.01.2010 г., тонн

Прогнозные ресурсы	P1	P2	P3
количество	4841, 7	7415	10128,8
Изменение по отношению к ресурсам на 1.01. 2009 г.	1409, 6	538, 5	1219,3
Запасы	Разведанные (A+B+C1)		Предварительно оцененные (C2)
Количество	7958, 2		3974
Изменение по отношению к запасам на 1.01.2009 г.	97, 5		634,9
Доля распределенного фонда, %	70		71

Таблица 9.2. Использование МСБ золота Российской Федерации в 2009 году

Число действующих эксплуатационных лицензий	1399
Число действующих лицензий в условиях предпринимательского риска	726
Добыча из недр, т	235,1
Производство на аффинажных заводах, т	192,8
Экспорт, т (оценка)	27
Потребление ювелирной промышленностью, т. (данные Российской государственной пробирной палаты)	68,2
Потребление в технических целях (оценка)	12,3
Средняя за 2010 год цена золота на Лондонском рынке драгоценных металлов, дол. /г	39,9

Ставка налога на добычу	6 %
-------------------------	-----

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

Главнейшие потребители Au в США: исключая золотые слитки, в стране 50% металла - в ювелирной промышленности, 37% - электрике и электронике, 8% - в изготовлении монет, 5% - прочее.

Рециклинг Au. В 2019 г около 130 т металла (почти 87% его годового потребления США) получено в стране переработкой скрапа; доля рециклинга возросла на 11% по сравнению с 2018г.

Рудничное производство Au в мире в 2019 году составило (как и годом ранее) 3,3 тыс. т, почти половина которого приходится на Китай - 420 т (12,7%), Австралию-330 (10), РФ – 310 (9,4), США - 200 (6,1), Канаду-180 (5,4) и Индонезию- 160 (4,8).

Мировые запасы (reserves) Au составляют 50 тыс.т, из которых в Австралии - 10 тыс.т (20,0%), РФ - 5,3 (10,6), ЮАР- 3,2 (6,4), США - 3,0 (6,0), Индонезии-2,6 (5,2), Бразилия- 2,4 (4,8); доля этих стран- более половины от мировых.

Мировые ресурсы (resources) Au оцениваются в 33 тыс.т, из которых- 15 тыс.т установленных (identified) и 18 тыс.т неустановленных (undiscovered).

Серебро (Ag)

Содержание серебра в рудах

Содержание серебра в рудах месторождений цветных металлов варьирует в пределах 10-100 г/т, в золотосеребряных месторождениях - 200-1000 г/т, в собственно серебряных - 900-1000 г/т и более. Нижний предел содержания серебра в промышленных рудах составляет от 45-50 до 200 г/т.

Извлечение серебра

Руда, содержащая Ag, дробится, измельчается и подвергается обогащению с получением шлама. Обычно проводят предварительное гравитационное отделение крупных частиц Ag, чтобы не допустить их переизмельчение.

При извлечении Ag из серебряных и золотых руд применяют метод цианирования (растворение Ag в щелочном растворе NaCN). Из медных руд Ag выплавляют вместе с черновой Cu и затем выделяют его из анодного шлама, образующегося при электролитической очистке Cu.

При переработке свинцово-цинковых руд Ag концентрируется в черновом Pb, из которого его извлекают добавлением металлического Zn, образующего с Ag нерастворимое в Pb тугоплавкое соединение. Далее для отделения Ag от Zn последний отгоняют при 1250°C. Извлеченное из медных или свинцово-цинковых руд Ag сплавляют и подвергают электролитической очистке.

Геолого-промышленные типы месторождений серебра

Среди собственно серебряных месторождений выделяют:

плутоногенные гидротермальные (Ag-As и Ag-Pb рудных формаций) и вулканогенные гидротермальные (Ag-Au и Ag-Sn рудных формаций).

Среди серебросодержащих месторождений выделяют:

- колчеданно-полиметаллический в вулканогенно-осадочных и карбонатно-терригенных формациях фанерозоя (Брансуик в Канаде, Ред-Дог в США, Хелмер в Австралии и др.);
- колчеданно-полиметаллический в метаморфических и вулканогенно-терригенно-карбонатных толщах докембрия (Маунт-Айза, Брокен-Хилл в Австралии, Кидд-Крик, Салливан в Канаде);
- медно-порфировый (Чукикамата, Эль-Тениенте в Чили, Бингем в США, Торомоча в Перу, Серро-Колорадо в Панаме);
- золотоносные конгломераты (Витватерсранд в ЮАР);
- скарновый (Серро-де-Паско в Перу, Трепча в Сербии);
- медистых песчаников и сланцев (Люблин, Глогув в Польше, Зангерхаузен, Ширенберг в Германии)



Рис. 9.3. Доля месторождений разных геолого-промышленных типов в добыче серебра, %

МСБ серебра в РФ

Таблица 9.3. Состояние МСБ серебра РФ на 1.01.2010 г., тыс. т.

Прогнозные ресурсы	P_1	P_2	P_3
количество	27,7	79,3	47,7
Изменение по отношению к ресурсам на 1.01.2009 г.	2,1	0,48	0
Запасы	Разведанные ($A+B+C_1$)	Предварительно оцененные (C_2)	
Количество	68,1	51,2	
Изменение по отношению к запасам на 1.01.2009 г.	-0,1	1,3	
Доля распределенного фонда, %	94,4	65,8	

Таблица 9.4. Использование МСБ серебра РФ в 2009 году

Число действующих эксплуатационных лицензий	170
Число действующих лицензий на условиях предпринимательского риска	51
Добыча из недр, т	1952,9
Производство аффинированного металла, т	1590
Экспорт серебра, т	1300
Среднегодовая цена на бирже «Сомех» в 2010 году, дол. За тройскую унцию	20,18
Ставка налога на добычу	6,5%

Таблица 9.5. Подтвержденные запасы серебра в сереброносных рудах месторождений России

Месторождение	Руды	Запасы А+В+С ₁ , тонн	Среднее содержание серебра, г/т	Доля в запасах России, %
Дукатское (Магаданская область)	Золото-серебряные	9511	640,3	13,7
Удоканское (Красноярский край)	Медистые песчаники и сланцы	7345	10,0	10,6
Октябрьское (Красноярский край)	Медно-никелевые	4586	5,1	6,6
Горевское (Красноярский край)	Свинцово-цинковые колчеданные	4522	55,9	6,5
Озерное (Республика Бурятия)	Свинцово-цинковые колчеданные	4384	35,0	6,3
Гайское (Оренбургская область)	Медно-колчеданные	3833	10,5	5,5
Холоднинское (Республика Бурятия)	Свинцово-цинковые колчеданные	2776	9,8	4,0
Талияхское (Красноярский край)	Медно-никелевые	2607	3,7	3,8
Подольское (Республика Башкортостан)	Медно-колчеданные	2226	27,6	2,8
Узельгинское (Челябинская область)	Медно-колчеданные	1955	30,6	3,2
Хаканджинское (Хабаровский край)	Серебряно-золотые	1624	344,2	2,8

Лунное (Магаданская область)	Серебряно-золотые	759	403,6	1,1
Всего		46132		66,6

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

Главнейшие потребители Ag в США (2019): электроэнергетика и электроника - 30%, драгоценности и поделки - 26%, монеты и медали - 12%, фотография - 3%, прочее (противомикробный бандаж, одежда, фармацевтика, электрические батарейки, очистка воды, автокатализаторы, зеркала, и др.) - 29%.

Рециклинг Ag. В 2019 году около 1100 т Ag было получено в США из старого и нового скрапа, что составило около 17% годового потребления металла в стране (6,5 тыс.т - Consumption in 2019).

Рудничное производство Ag в мире в 2019 году составило 27 тыс. т, которое приходится на Мексику - 6,3 тыс.т (23,3%), Перу - 3,8(14,1), Китай - 3,6 (13,3), РФ - 2,1 (7,8), Польшу - 1,7 (6,3), Австралию - 1,4 (5,2), Чили - 1,3 (4,8), Аргентина и Боливия - по 1,2 (по 4,4) и США 1,0 (3,7) и др.

Мировые запасы (reserves) Ag составляют 560 тыс.т, свыше 90% которых находятся в Перу - 120 тыс.т (21,4%), Польше - 100 (17,8), Австралии - 90 (16,1), РФ - 45 (8,0), Китае - 41(7,3), Мексике - 37 (6,6), Чили - 26 (4,6), США - 25 (4,5) и Боливии - 22 (3,9).

Мировые ресурсы (resources) Ag связаны преимущественно с Pb-Zn-, Cu-, и Au-рудами, в которых металл является примесью (byproduct); собственно Ag-руды (месторождения) менее значимы.

Металлы платиновой группы (МПП, PGE) Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru

Благодаря сочетанию уникальных физико-химических свойств (тугоплавкости, химической стойкости, каталитической активности, электропроводности, пластичности, свариваемости и др.), МПП используются как катализаторы (50%), в электротехнической, нефтехимической, автомобильной, медицинской отраслях промышленности (25%), при производстве химической аппаратуры и антикоррозионных покрытий (15%), в ювелирном деле (10%).

Минералогия МПП

Известно свыше 90 минералов платиноидов. Среди них:

- самородные МПП и их природные сплавы (твердые растворы) - самородная платина (поликсен) Pt, изоферроплатина Pt₃Fe, осмирид IrOs и иридосмин (невьянскит) OsIr, рутениридосмин RuOsIr;
- интерметаллические соединения МПП с Sn, Pb, Bi, As, Sb и Te - рустенбургит Pt₃Sn, паоловит Pt₃Sn, плюмбопалладинит Pd₃Pb₂, соболевскит PdBi, мончеит PbTe₂;

- сульфиды, арсениды и сульфоарсениды МПГ-куперит (Pt, Pd, Ni)S, брэггит (Pt,Pd,Ni)S, высоцкит (Pd,Ni)S, лаурит RuS₂, сперрилит PtAs₂, холингвортит RhAsS, паларстанид Pd₈(Sn,As)₃, купроиридоит CuIr₂S₄.

Руды МПГ

Промышленными считаются коренные руды с содержанием платиноидов от 3-5 г/т и более. Руды с содержаниями платиноидов 10-15 г/т являются богатыми. Содержание платиноидов в аллювиальных россыпях изменяется от единиц миллиграммов до сотен граммов на 1 м³.

Месторождения МПГ по величине разведанных запасов

- Крупные месторождения-разведанные запасы платиноидов более 100 т;
- Средние месторождения-разведанные запасы платиноидов от 10 до 100 т;
- Мелкие месторождения-разведанные запасы платиноидов от 1 до 10 т.

Типы промышленных месторождений МПГ

- Раннемагматический (Риф Меренского в Бушвелдском комплексе, Pt-Cr-Cu-Ni формация).
- Позднемагматический (Нижнетагильское месторождение, месторождения Кемпирсайского массива, Cr-Pt формация).
- Ликвационный (месторождения Норильского района, Си-Ni-Pt формация).
- Россыпи элювиальные, делювиальные, аллювиальные, тесно связанные с коренными источниками платиноидов (сравнительно бедные, но значительные по площади и запасам массивы габбро-пироксенит-дунитового состава, щелочные интрузивы сиенитов; Инаглинское месторождение).

Мировая МСБ МПГ



Рис. 9.4. Распределение подтвержденных запасов МПГ по странам мира на 2009 год, %

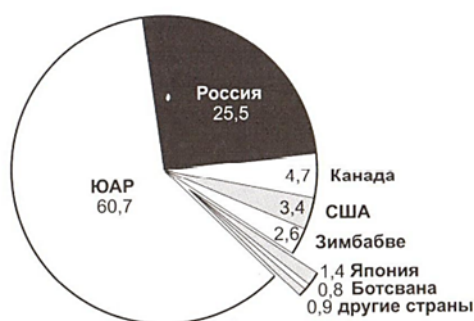


Рис. 9.5. Мировое производство МПГ из руд и концентратов в 2008 году, %

Таблица 9.6. Состояние МСБ металлов платиновой группы Российской Федерации на 1.01.2010, тонн

Прогнозные ресурсы	P ₁	P ₂	P ₃
количество	808,1	2412,8	529,5
Запасы	Разведанные (A+B+C ₁)		Предварительно оцененные (C ₂)
Количество	9779,5		5022
Изменение по отношению к запасам на 1.01.2009 г.	826,5		498
Доля распределенного фонда, %	94,6		76,9

Таблица 9.7. Использование МСБ металлов платиновой группы РФ в 2009 году

Число действующих эксплуатационных лицензий	32
Число действующих лицензий на условиях предпринимательского риска	18
Добыча из недр, т	153,7
Экспорт, т (оценка)	140
Средняя за 11 месяцев 2010 г. цена на Лондонском рынке платины и палладия, дол. /г	Платина-51,51 Палладий-16,26
Ставка налога на добычу	6,5%

Таблица 9.8. Основные месторождения

Недропользователь, месторождение	Геолого- промышленны й тип	Запасы, т		Доля в балансовы х запасах РФ, %	Содержани е МПГ в рудах	Добыч а в 2009 г., т
		A+B+C ₁	C ₂			
ОАО «ГМК Норильский никель»						
Октябрьское (Красноярский край)	Сульфидный- медно- никелевый	4175	1707	39,7	4,7 г/т	99,3
Талнахская (Красноярский край)		3313,9	1240	30,8	4,7 г/т	28,1
Норильск-1 (Красноярский край)		1126	1140, 1	15,3	6,7 г/т	19,3
Масловское (Красноярский край)		881,4	510	9,4	6,6 г/т	0
ЗАО «Федорово Рисорсес»						
Федорова Тундра (Мурманская область)	Малосульфидн ый платиноидный	238	109,9	2,4	1,4 г/т	0
ОАО «Артель старателей Амур»						
Кондер (Хабаровский край)	Россыпной	14,1	0	0,1	1 г/куб. м	4,8

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

Главнейшие потребители PGE в США: производство (для очистки воздуха) автомобильных каталитических преобразователей и каталитической очистки нефти, а также зубоорубочных и др. медицинских и различных электронных приборов, лабораторного оборудования в производстве стекла, ювелирном деле, инвестициях.

Рециклинг PGE. Около 116 т Pd и Pt в 2018г было получено в мире из старого и нового скрапа, включая около 49 т в США за счет переработки автомобильных каталитических преобразователей. Рудничное производство Pt в мире в 2019 году составило 180 т, которое приходится на ЮАР - 130,0т (72,2%), РФ - 22,0 (12,2), Зимбабве- 15,0 (8,3), Канаду - 7,4 (4,1), США - 3,6 (2,0) и др.

Рудничное производство Pd в мире в 2019 году составило 210 т, которое приходится на РФ - 86,0т (40,9%), ЮАР - 80,0 (38,1), Канаду - 20,0 (9,5), Зимбабве и США - по 12,0 (по 5,7) и др.

Мировые запасы (reserves) PGE составляют 69 тыс.т, из которых в ЮАР - 63 тыс.т (91,0%), РФ - 3,9 (5,6), Зимбабве - 1,2 (1,6), США- 0,9 (1,3), Канаде - 0,31 (0,5).

Мировые ресурсы (resources) PGE оцениваются в 100 тыс. т, из которых подавляющая доля приходится на ЮАР (крупнейшие запасы - в Бушвелдском комплексе).

Заключение

- Все благородные металлы (Au, Ag, PGE) в нашей стране постановлением правительства РФ отнесены к стратегическому минеральному сырью.
- РФ располагает весьма значительной МСБ благородных металлов, занимая по сумме общих и разведанных запасов лидирующее положение в мире: по Au и PGE вторые места (после ЮАР), а по Ag-третье (после Мексики и Чили).
- Золото остается одним из ведущих финансовых инструментов в мире; периоды экономических кризисов неизбежно сопровождаются ростом цен на золото, что предопределяет интенсификацию геолого-разведочных работ на него и освоение его новых месторождений во многих странах мира.
- В странах-лидерах научно-технического прогресса (США, ЕС) металлы платиновой группы (МППГ, PGE) являются критическим минеральным сырьем.
- Незаменимость серебра в ряде технических областей предопределяют устойчивый рост его потребления промышленностью. В настоящее время серебро-лидер среди материалов, используемых в нанотехнологиях.

Литература

1. Минеральное сырьё: от недр до рынка. В 3-х томах. Том 1: Благородные металлы и алмазы. Золото, серебро, платиноиды, алмазы / Коллектив авторов; отв. ред. А.П.Ставский.- М., Научный мир, 2011. 400 с.
2. Министерство природных ресурсов РФ, и экологии Российской Федерации. Государственный доклад. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Commodity в Российской Федерации в 2019 году. Москва, 2020.
3. Critical Metals Handbook. Edited by Gus Gunn. BGS 2014. 12. Platinum-group metals/ Pp. 285-311.
4. USGS. Mineral Commodity Summaries-2020



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ