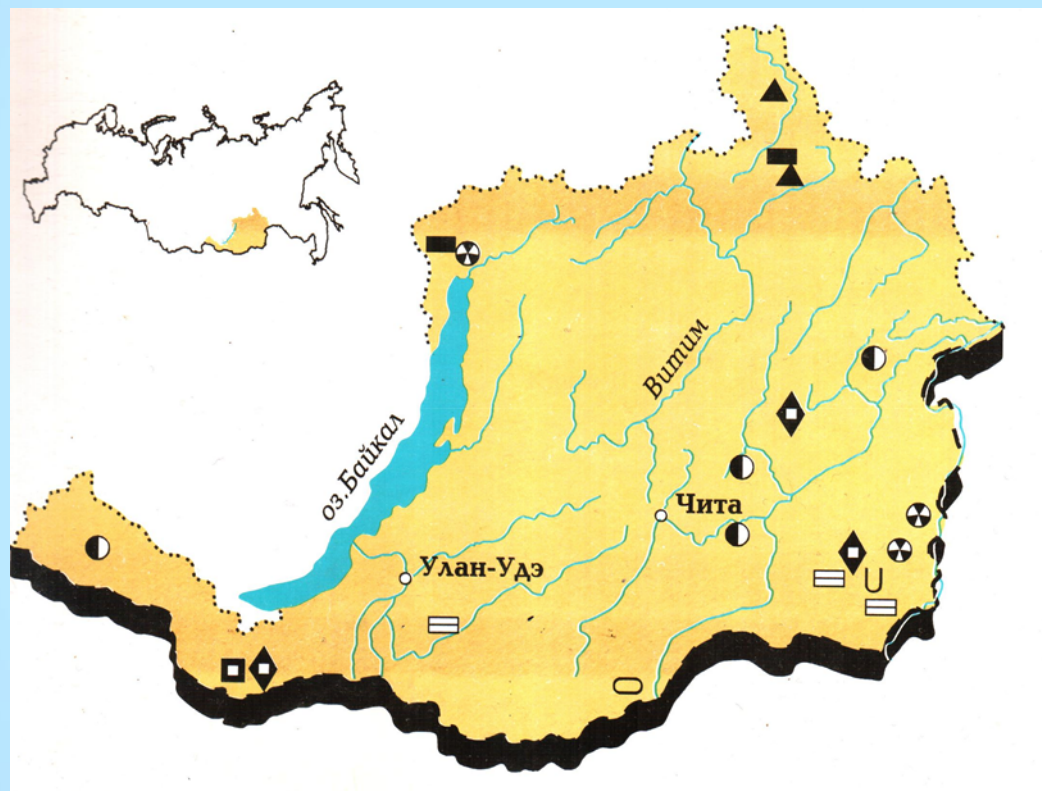


**“Стратегическое, дефицитное и
критическое минеральное сырьё”
(редкие металлы: цирконий, ниобий, тантал)**



Ерёмин Николай Иосифович

Геологический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

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

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																Энергетический уровень	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	б			а		
1	1	H водород 1,008																He гелий 4,003	2
2	2	Li литий 6,941	Be бериллий 9,0122	B бор 10,811	C углерод 12,011	N азот 14,007	O кислород 15,998	F фтор 18,998										Ne неон 20,179	10
3	3	Na натрий 22,99	Mg магний 24,312	Al алюминий 26,982	Si кремний 28,086	P фосфор 30,974	S сера 32,064	Cl хлор 35,453										Ar аргон 39,948	18
4	4	K калий 39,102	Ca кальций 40,08		Sc скандий 44,956		Ti титан 47,956		V ванадий 50,941		Cr хром 51,996		Mn марганец 54,938	Fe железо 55,849	Co кобальт 58,933	Ni никель 58,7			
	5	Cu медь 63,546	Zn цинк 65,37	Ga галлий 69,72	Ge германий 72,59	As мышьяк 74,922	Se селен 78,96	Br бром 79,904										Kr криптон 83,8	36
5	6	Rb рубидий 85,468	Sr стронций 87,62		Y иттрий 88,906		Zr цирконий 91,22		Nb ниобий 92,906		Mo молибден 95,94		Tc технеций [99]	Ru рутений 101,07	Rh родий 102,906	Pd палладий 106,4			
	7	Ag серебро 107,868	Cd кадмий 112,41	In индий 114,82	Sn олово 118,69	Sb сурьма 121,75	Te теллур 127,6	I йод 126,905										Xe ксенон 131,3	54
6	8	Cs цезий 132,905	Ba барий 137,34	57–71 лантаноиды		Hf гафний 178,49	Ta тантал 180,948	W вольфрам 183,85	Re рений 186,207				Os осмий 190,2	Ir иридий 192,22	платина 195,09				
	9	Au золото 196,967	Hg ртуть 200,59	Tl таллий 204,37	Pb свинец 207,19	Bi висмут 208,98	Po полоний [210]	At астат [210]										Rn радон [222]	86
7	10	Fr франций [223]	Ra радий [226]	89–103 актиноиды		Rf резерфордий [261]	Db дубний [262]	Sg сигборгий [263]	Bh борий [262]	Hn ханний [265]	Mt мейтнерий [268]								
Высшие оксиды		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄										
Летучие водородные соединения					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR											



Д.И. Менделеев
1834-1907



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

ЛАНТАНОИДЫ

57 La лантан 138,906	58 Ce церий 140,12	59 Pr празеоим 140,908	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий [145]	62 Sm самарий 150,4	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 158,925	66 Dy диспрозий 162,5	67 Ho гольмий 164,93	68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,934	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,97
----------------------------	--------------------------	------------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	------------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------	--------------------------	---------------------------	-----------------------------	----------------------------

АКТИНОИДЫ

89 Ac актиний [227]	90 Th торий 232,038	91 Pa протактиний [231]	92 U уран 238,29	93 Np нептуний [237]	94 Pu плутоний [244]	95 Am амерций [243]	96 Cm кюрий [247]	97 Bk берклий [247]	98 Cf калifornий [251]	99 Es эйзенштейний [254]	100 Fm фермий [257]	101 Md менделевий [258]	102 No нобелий [259]	103 Lr лоуренсий [260]
---------------------------	---------------------------	-------------------------------	------------------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------	-------------------------	---------------------------	------------------------------	--------------------------------	---------------------------	-------------------------------	----------------------------	------------------------------

poiskN1.RU

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, оС	~ 2700 (ZrO ₂)	2500	2996

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: **^{90}Zr** (51,45%), **^{91}Zr** (11,22%), **^{92}Zr** (17,15%), **^{94}Zr** (17,38%), **^{96}Zr** (2,89%). Конфигурация внешних электронов атома – **$4d^25s^2$** .

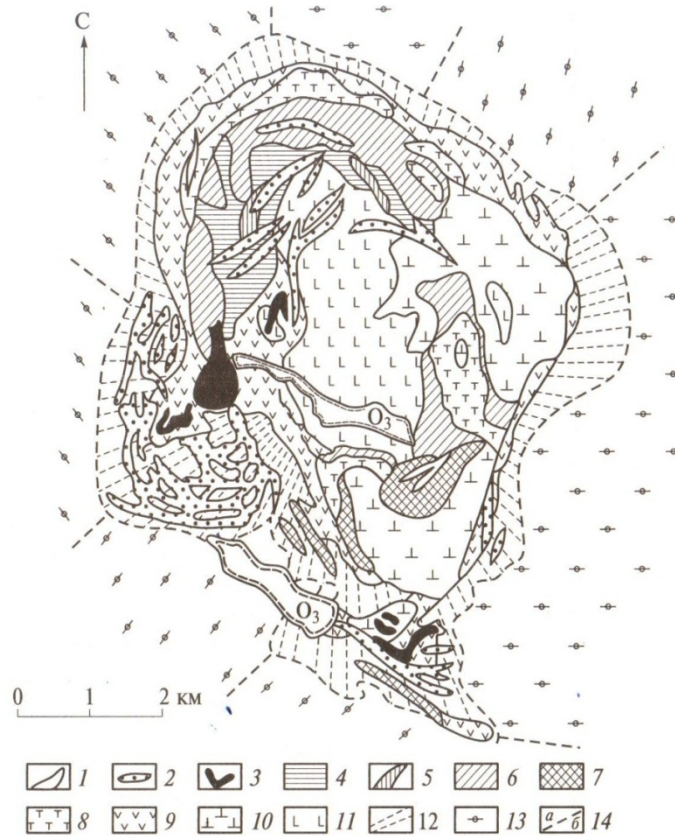
- Цирконий – тугоплавкий металл (по одним данным при плотности 6,4 тпл.=2350°С; по другим - при плотности 6,1 тпл.=1860°С; двуокись циркония тпл – около 2700°С).
- Другим наиболее ценным свойством металлического циркония является его значительная стойкость против коррозии в химически агрессивных средах.

- Кларк циркония в земной коре – $1,7 \cdot 10^{-2}\%$, близкий в различных горных породах. Основные промышленные минералы: **циркон** (разновидн.-малакон) ZrSiO_4 и **бадделеит** ZrO_2 .
- **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% ZrO_2 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

- прибрежно-морские современные и погребенные мезо-кайнозойские комплексные россыпи с цирконом, ильменитом, монацитом (95% мировых запасов);
- ультраосновные-щелочные с карбонатитами комплексы (УЩК) с бадделеитом и минералами железа, меди, фосфора, тантала, ниобия, редких земель (напр. Ковдор, Мурманская обл.)

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-apatит-магнетитовые руды.

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 м-ние); 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.) – электроплавленные огнеупоры для стекольной промышленности; на Челябинском абразивном заводе – циркониевый корунд для обдирочного инструмента; на Ключевском ферросплавном заводе (Свердловская обл.) – цирконийсодержащие ферросплавы для легирования стали

МСБ циркония РФ

Состояние МСБ циркония Российской Федерации на 1.01.2010 г., млн т ZrO_2

Прогнозные ресурсы	P_1	P_2	P_3
количество	13,3	22,5	34,3
Запасы	разведанные ($A+B+C_1$)	предварительно оцененные (C_2)	
количество	5,3	4,2	
изменение по отношению к запасам на 1.01.2009 г.	-0,024	0	
доля распределенного фонда, %	59,79	68,13	

Использование МСБ циркониевых руд Российской Федерации в 2009 г.

Число действующих эксплуатационных лицензий	6
Число действующих лицензий на условиях предпринимательского риска	3
Добыча из недр, тыс.т ZrO_2	25,5
Производство бадделеитового концентрата, т	8249,1
Экспорт бадделеитовых концентратов, т	5000
Импорт цирконовых концентратов, тыс.т	7,6
Среднегодовые контрактные цены бадделеитовых концентратов в 2010 г., CIF порты Европы, дол./т	огнеупорные и абразивные – 2800 керамические – 3150
Ставка налога на добычу	8%

- 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.

МСБ РФ: месторождения с Zr-содержащими рудами

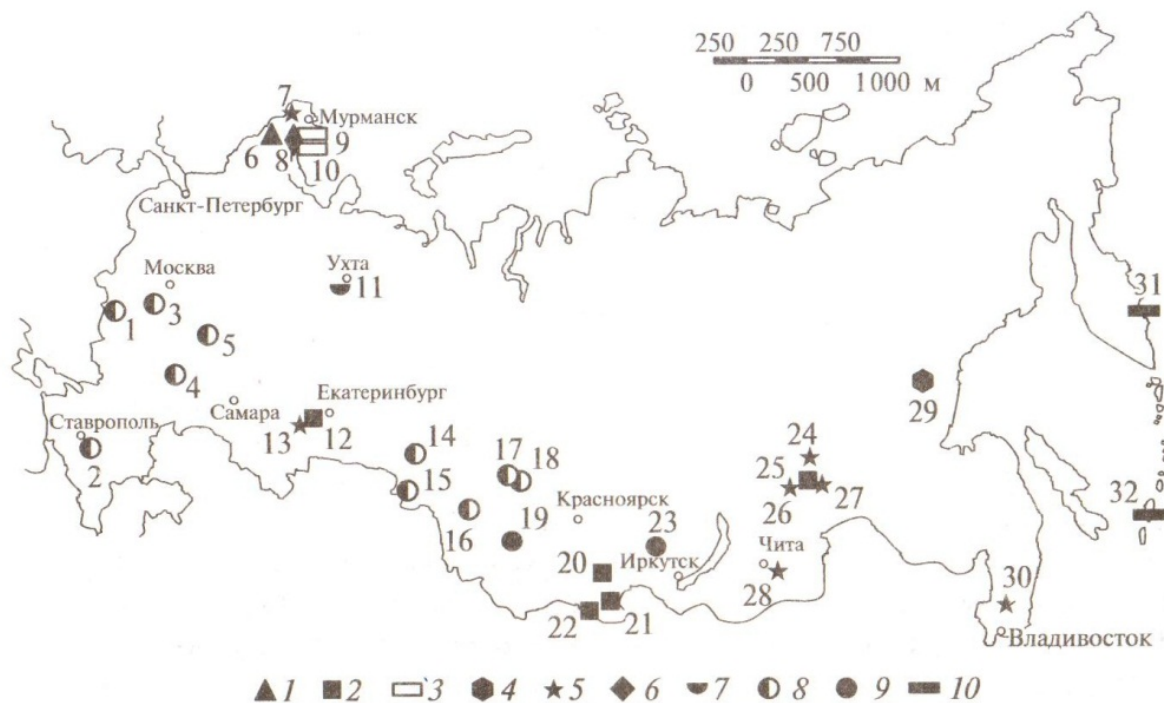
Недропользователь, месторождение	Геолого- промышленный тип	Запасы, тыс.т ZrO ₂		Доля в балансовых запасах РФ, %	Среднее содержа- ние ZrO ₂ в рудах	Добыча в 2009 г., тыс.т ZrO ₂
		A+B+C ₁	C ₂			
ОАО «Ковдорский ГОК»						
Ковдорское (Мурманская обл.)	Коренное бадделеит- апатит-магнетитовое	463,7	104,5	5,9	0,17%	25,4
ЗАО «Туганский ГОК "Ильменит"»						
Туганское (Томская обл.)	Россыпное циркон- рутил-ильменитовое	981,4	0	10,3	7,72 кг/ куб.м	0,1
ООО «ГПК "Титан"», ООО «ГРК "Титан"»						
Центральное (Тамбовская обл.)	Россыпное циркон- рутил-ильменитовое	830,2	0	8,7	3,12 кг/ куб.м	0
ООО «Фирма "Геостар"»						
Лукояновское (Нижегородская обл.)	Россыпное циркон- рутил-ильменитовое	374	0	3,9	12,11 кг/ куб.м	0
ОАО «Горные технологии»						
Катугинское (Забайкальский край)	Коренное циркон- пирохлоркриолитовое	361,2	2724,3	32,3	1,58%	0
Нераспределенный фонд						
Улуг-Танзекское (Республика Тыва)	Коренное циркон- пирохлор-колумбитовое	1935,4	964,8	30,4	0,4%	-

МСБ РФ: распределение запасов

ZrO₂



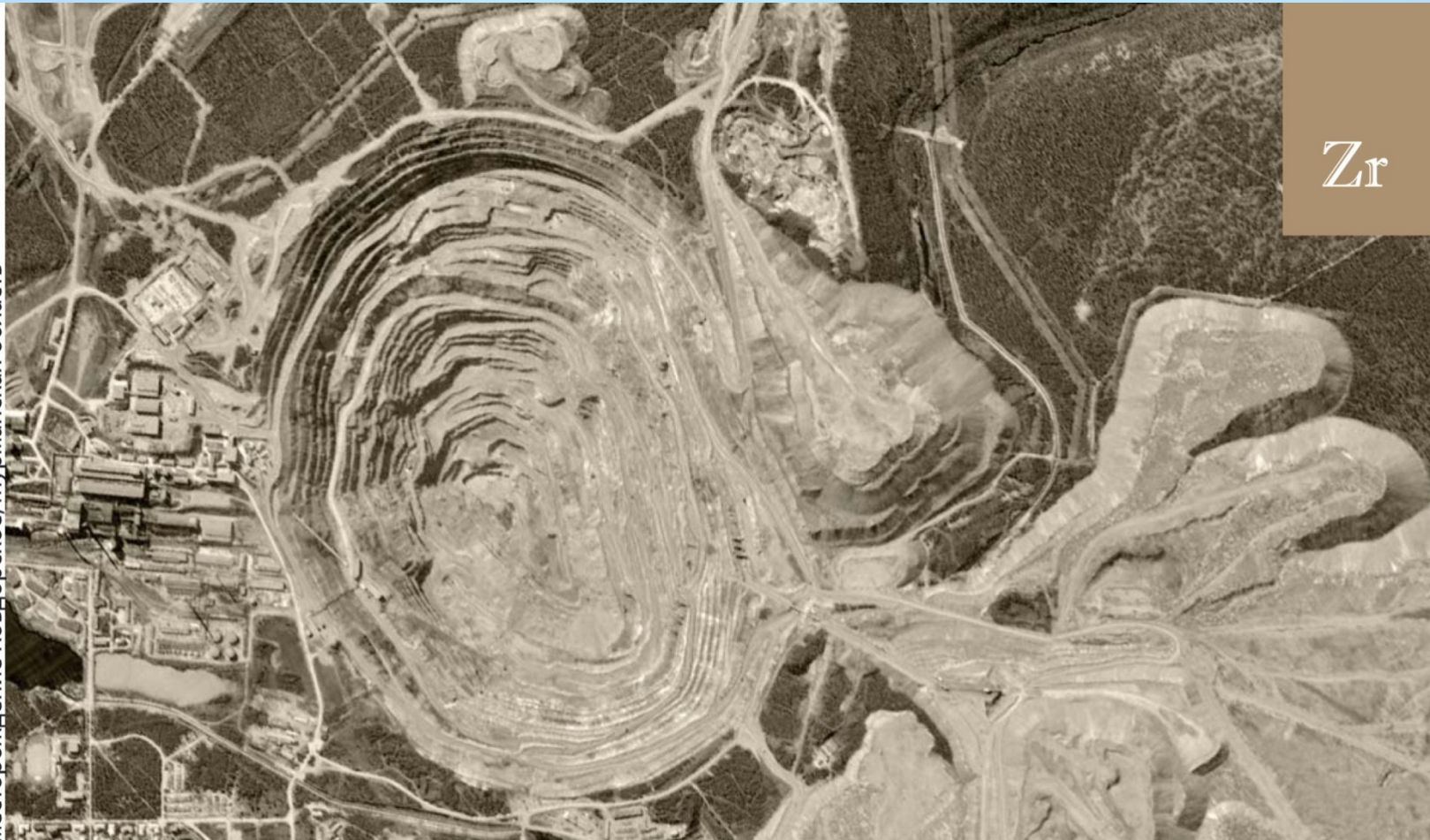
Основные месторождения циркония и распределение балансовых запасов диоксида циркония по субъектам РФ, млн т



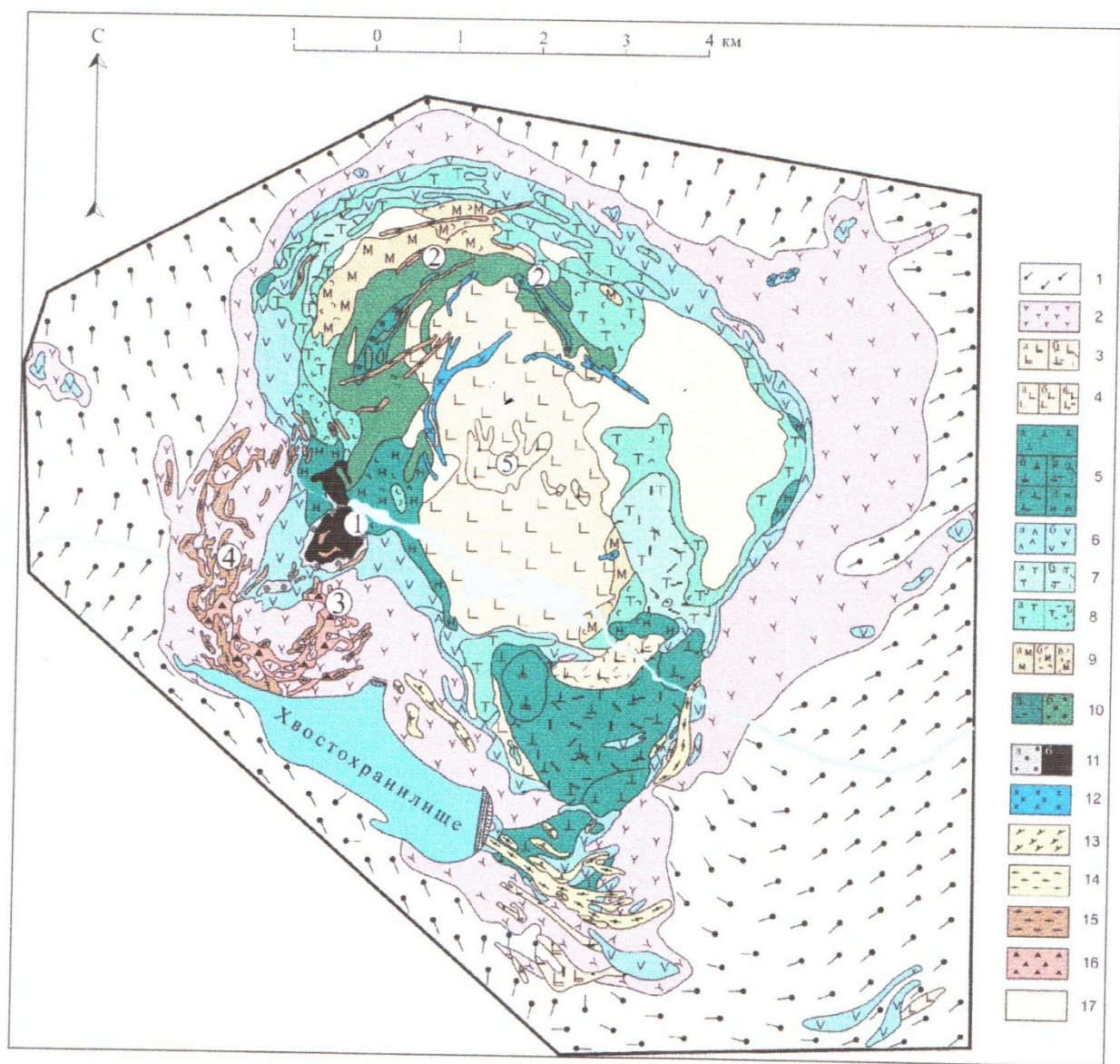
Размещение основных месторождений циркония в РФ

Цифры - условные обозначения. **М-ния Zr**: 1 – бадделеит-апатит-магнетитовые; 2 – циркон-пирокс-колумбитовые; 3 – эвдиалитовые; 4 – гелльциркон-бадделеитовые. **М-ния Ti**: 5 – ильменит-титаномангнетитовые; 6 – лопаритовые; 7 – лейкоксеновые. **М-ния россыпные Ti и Zr**: 8 – ильменит-рутил-цирконовые; 9 – ильменитовые; 10 – титаномангнетитовые

Ковдорское бадделеит-апатит-магнетитовое месторождение (карьер)



• Цирконий



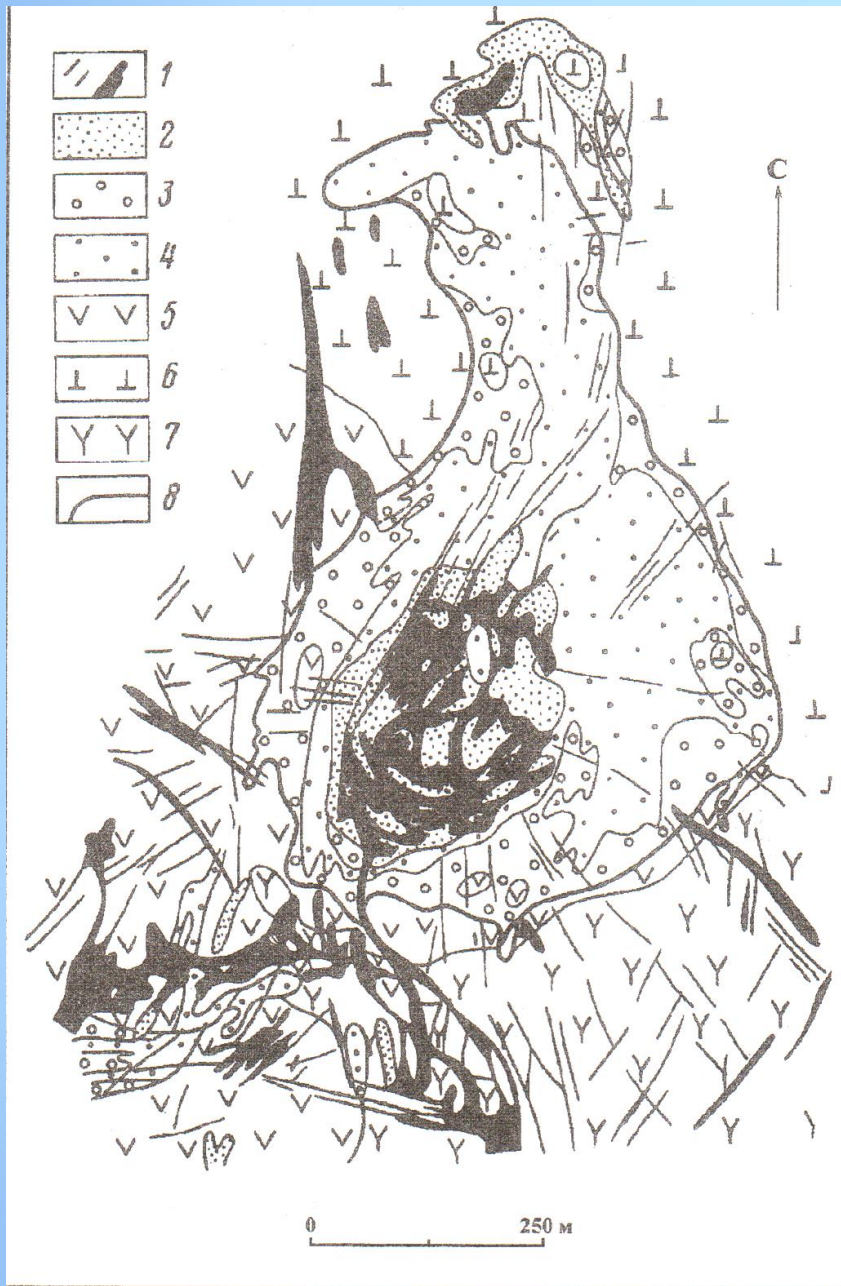
Месторождени я Ковдорского массива УЩК

(цифры в кружках):

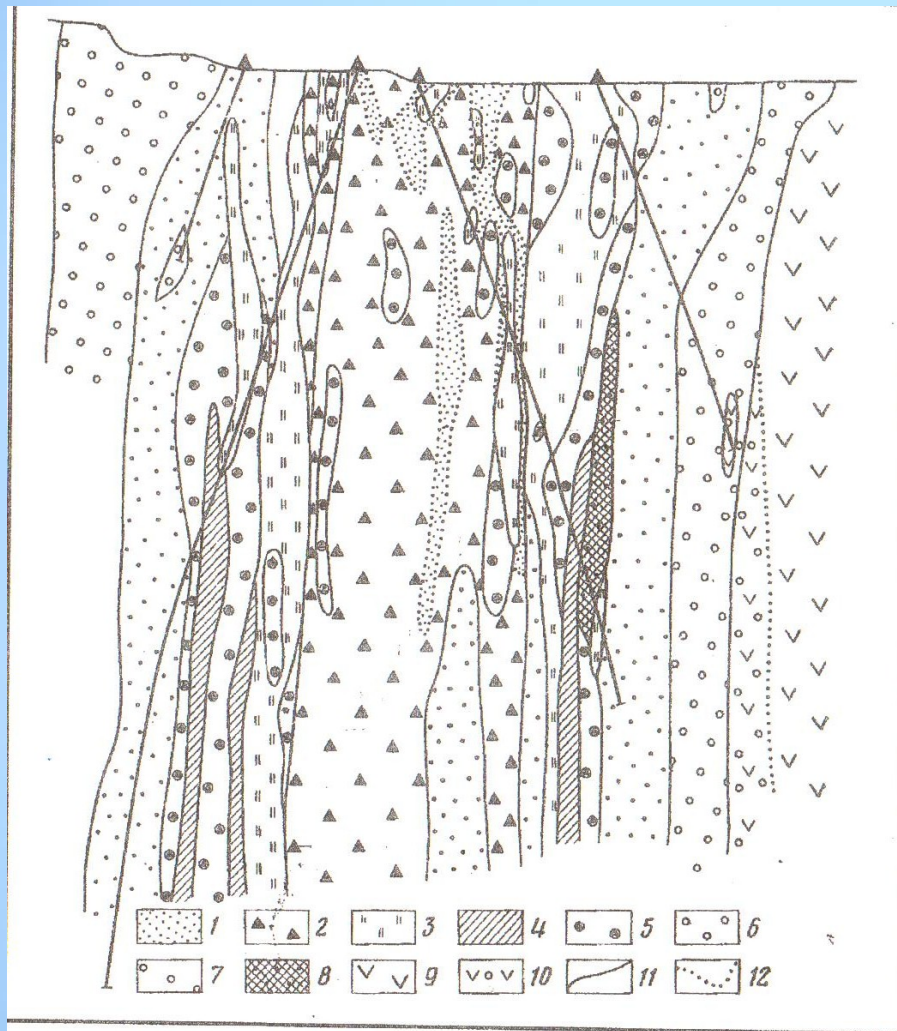
- 1- (бадделеит)-
апатит-
магнетитовое;
- 2 – вермикулит-
флогопитовое;
- 3 – апатит-
штаффелитовое;
- 4 – (TR)-апатит-
карбонатное;
- 5 – рудных
ОЛИВИНИТОВ

Ковдорское (бадделеит)-апатит- магнетитовое месторождение

На месторождении
выделяются следующие
типы руд: бадделеит-
апатит-магнетитовые,
маложелезистые
апатитовые,
редкометалльные. Первые
– доминируют во всех
частях рудной структуры
месторождения



Главная рудная залежь Ковдорского (бадделеит)-апатит- магнетитового месторождения (разрез)



Содержание апатита,
магнетита и
бадделеита в разных
типах руд колеблется в
пределах 15-20%, 25-
45%, 0,1-0,3%
соответственно

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.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																Энергетические уровни		
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII				
		a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	б			a	
1	1	H водород 1,008																	He гелий 4,003	2
2	2	Li литий 6,941	Be бериллий 9,0122	B бор 10,811	C углерод 12,011	N азот 14,007	O кислород 15,999	F фтор 18,998											Ne неон 20,179	10
3	3	Na натрий 22,99	Mg магний 24,312	Al алюминий 26,992	Si кремний 28,086	P фосфор 30,974	S сера 32,064	Cl хлор 35,453											Ar аргон 39,948	18
4	4	K калий 39,102	Ca кальций 40,08	Sc скандий 44,956	Ti титан 47,956	V ванадий 50,941	Cr хром 51,996	Mn марганец 54,938	26 Fe железо 55,849	27 Co кобальт 58,933	28 Ni никель 58,7									
	5	29 Cu медь 63,546	30 Zn цинк 65,37	Ga галлий 69,72	Ge германий 72,59	As мышьяк 74,922	Se селен 78,96	Br бром 79,904											Kr криптон 83,8	36
5	6	Rb рубидий 85,468	Sr стронций 87,62	Y иттрий 88,906	40 Zr цирконий 91,22	41 Nb ниобий 92,906	42 Mo молибден 95,94	43 Tc технеций [99]	44 Ru рутений 101,07	45 Rh родий 102,906	46 Pd палладий 106,4									
	7	47 Ag серебро 107,868	48 Cd кадмий 112,41	In индий 114,82	Sn олово 118,69	Sb сурьма 121,75	Te теллур 127,6	I йод 126,905											Xe ксенон 131,3	54
6	8	Cs цезий 132,905	Ba барий 137,34	57–71 лантаноиды		72 Hf гафний 178,49	73 Ta тантал 180,948	74 W вольфрам 183,85	75 Re рений 186,207	76 Os осмий 190,2	77 Ir иридий 192,22	78 Pt платина 195,09								
	9	79 Au золото 196,967	80 Hg ртуть 200,59	Tl таллий 204,37	Pb свинец 207,19	Bi висмут 208,98	Po полоний [210]	At астат [210]											Rn радон [222]	86
7	10	Fr франций [223]	Ra радий [226]	89–103 актиноиды		104 Rf резерфордий [261]	105 Db дубний [262]	106 Sg сиборгий [263]	107 Bh борий [262]	108 Hn ханний [265]	109 Mt мейтнерий [265]	110								
ВЫШНИЕ ОКСИДЫ		R₂O	RO	R₂O₃	RO₂	R₂O₅	RO₃	R₂O₇	RO₄											
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH₄	RH₃	H₂R	HR												

Л А Н Т А Н О И Д Ы															
57 La ЛАНТАН 138,906	58 Ce ЦЕРИЙ 140,12	59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,908	60 Nd НЕОДИМ 144,24	61 Pm ПРОМЕТИЙ [145]	62 Sm САМАРИЙ 150,4	63 Eu ЕВРОПИЙ 151,96	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 Tb ТЕРБИЙ 158,926	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,5	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,93	68 Er ЭРБИЙ 167,26	69 Tm ТУЛИЙ 168,934	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,04	71 Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,97	ЛАНТАНОИДЫ
А К Т И Н О И Д Ы															
89 Ac АКТИНИЙ [227]	90 Th ТОРИЙ 232,038	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ [231]	92 U УРАН 238,29	93 Np НЕПУНИЙ [237]	94 Pu ПЛУТОНИЙ [244]	95 Am АМЕРИЦИЙ [243]	96 Cm КУРИЙ [247]	97 Bk БЕРКЛИЙ [247]	98 Cf КАЛИФОРНИЙ [251]	99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [254]	100 Fm ФЕРМИЙ [257]	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	102 No НОБЕЛИЙ [259]	103 Lr ЛОУРЕНСИЙ [260]	АКТИНОИДЫ



Д.И. Менделеев
1834-1907



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

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.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																Энергетические уровни				
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII						
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	б			а			
1	1	Н водород 1,008																He гелий 4,003		2		
2	2	Li литий 6,941		Be бериллий 9,0122		B бор 10,811		C углерод 12,011		N азот 14,007		O кислород 15,999		F фтор 18,998				Ne неон 20,179		10		
3	3	Na натрий 22,99		Mg магний 24,312		Al алюминий 26,982		Si кремний 28,086		P фосфор 30,974		S сера 32,064		Cl хлор 35,453				Ar аргон 39,948		18		
4	4	K калий 39,102		Ca кальций 40,08		Sc скандий 44,956		Ti титан 47,956		V ванадий 50,941		Cr хром 51,996		Mn марганец 54,938		26 Fe железо 55,849		27 Co кобальт 58,933		28 Ni никель 58,7		
	5	29 Cu медь 63,546		30 Zn цинк 65,37		Ga галлий 69,72		Ge германий 72,59		As мышьяк 74,922		Se селен 78,96		Br бром 79,904						Kr криптон 83,8		36
5	6	Rb рубидий 85,468		Sr стронций 87,62		39 Y иттрий 88,906		40 Zr цирконий 91,22		41 Nb ниобий 92,906		42 Mo молибден 95,94		43 Tc технеций [99]		44 Ru рутений 101,07		45 Rh родий 102,906		46 Pd палладий 106,4		
	7	47 Ag серебро 107,868		48 Cd кадмий 112,41		49 In индий 114,82		50 Sn олово 118,69		51 Sb сурьма 121,75		52 Te теллур 127,6		53 I йод 126,905								Xe ксенон 131,3
6	8	Cs цезий 132,905		56 Ba барий 137,34		57-71 лантаноиды		72 Hf гафний 178,49		73 Ta тантал 180,948		74 W вольфрам 183,85		75 Re рений 186,207		76 Os осмий 190,2		77 Ir иридий 192,22		78 Pt платина 195,09		
	9	79 Au золото 196,967		80 Hg ртуть 200,59		81 Tl таллий 204,37		82 Pb свинец 207,19		83 Bi висмут 208,98		84 Po полоний [210]		85 At астат [210]								Rn радон [222]
7	10	Fr франций [223]		88 Ra радий [226]		89-103 актиноиды		104 Rf резерфордий [261]		105 Db дубний [262]		106 Sg сигборгий [263]		107 Bh борий [262]		108 Hn ханей [265]		109 Mt мейтнерий [266]		110		
Высшие оксиды		R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄						
Летучие водородные соединения								RH ₄		RH ₃		H ₂ R		HR								



Д.И. Менделеев
1834-1907

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР



НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

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

ЛАНТАНОИДЫ

57 La лантан 138,906	58 Ce церий 140,12	59 Pr празеодим 140,908	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий [145]	62 Sm самарий 150,4	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 158,926	66 Dy диспрозий 162,5	67 Ho гольмий 164,93	68 Er эрбий 167,26	69 Tm түлий 168,934	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,97
----------------------------	--------------------------	-------------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	------------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------	--------------------------	---------------------------	-----------------------------	----------------------------

АКТИНОИДЫ

89 Ac актиний [227]	90 Th торий 232,038	91 Pa протактиний [231]	92 U уран 238,29	93 Np нептуний [237]	94 Pu плутоний [244]	95 Am амерций [243]	96 Cm курий [247]	97 Bk берклий [247]	98 Cf калифорний [251]	99 Es эйзенштейн [254]	100 Fm фермий [257]	101 Md менделевий [258]	102 No нобелий [259]	103 Lr лоуренсий [260]
---------------------------	---------------------------	-------------------------------	------------------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------	-------------------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	-------------------------------	----------------------------	------------------------------

poiskN1.RU

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%; $T_{1/2}=10^{12}$ лет). Редкий литофильный элемент. Конфигурация внешних электронов атома – **$5d^3 6s^2$** .
- 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 ($t_{пл.}$ **2996°C**). 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 Та-содержащую продукцию (сплавы, металл и др.) исключительно из импортного сырья: руд, концентратов и Та-содержащих материалов. Конечными потребителями тантала является производство автомобильной электроники, мобильных телефонов, персональных компьютеров и др.
- За счет рециклинга (скрап при производстве Та-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) Та 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** $(\text{Na,Ca})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{O,OH,F})$,
- **микролит** $(\text{Na,Ca})_2(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6(\text{O,OH,F})$,
- **лопарит** $(\text{REE,Na,Ca})_2(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6$,
- **танталит** $(\text{Fe,Mn})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$,
- **воджинит** $(\text{Mn,Fe})(\text{Sn,Ti,Ta,Fe})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_8$,
- **стрюверит** $(\text{Ti,Ta,Fe})_3\text{O}_6$,
- **фергюсонит** $(\text{Y,REE})(\text{Nb,Ta,Ti})\text{O}_4$,
- **колумбит** $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$,
- **эвксенит** $(\text{Y,Ca,Ce,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$,
- **гатчеттолит** (уранпирохлор)
 $(\text{U,Ca,Ce})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH,F})$,

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

Руды и месторождения

Руды: ниобиевые	($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5 > 20$),
ниобий-танталовые	($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ от 5 до 20),
танталовые	($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5 < 5$).

Руды (по сод. Nb_2O_5 , или Ta_2O_5 (в скобках), %)

	эндогенные	экзогенные
богатые	более 0,6 (более 0,018)	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_2O_5	Ta_2O_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)

■ *тантатоносные редкометалльные граниты* (Орловское, Этыкинское, Вознеснское)

Ta-Nb: ■ *колумбитоносные граниты* (Джос в Нигерии, Питинга в Бразилии)

■ *редкометалльные щелочные граниты* (Улуг-Танзекское в Туве)

■ *лопаритоносные агпаитовые нефелиновые сиениты* (Ловозерское)

Nb: ■ *карбонатитовые* (Томтор в Якутии)

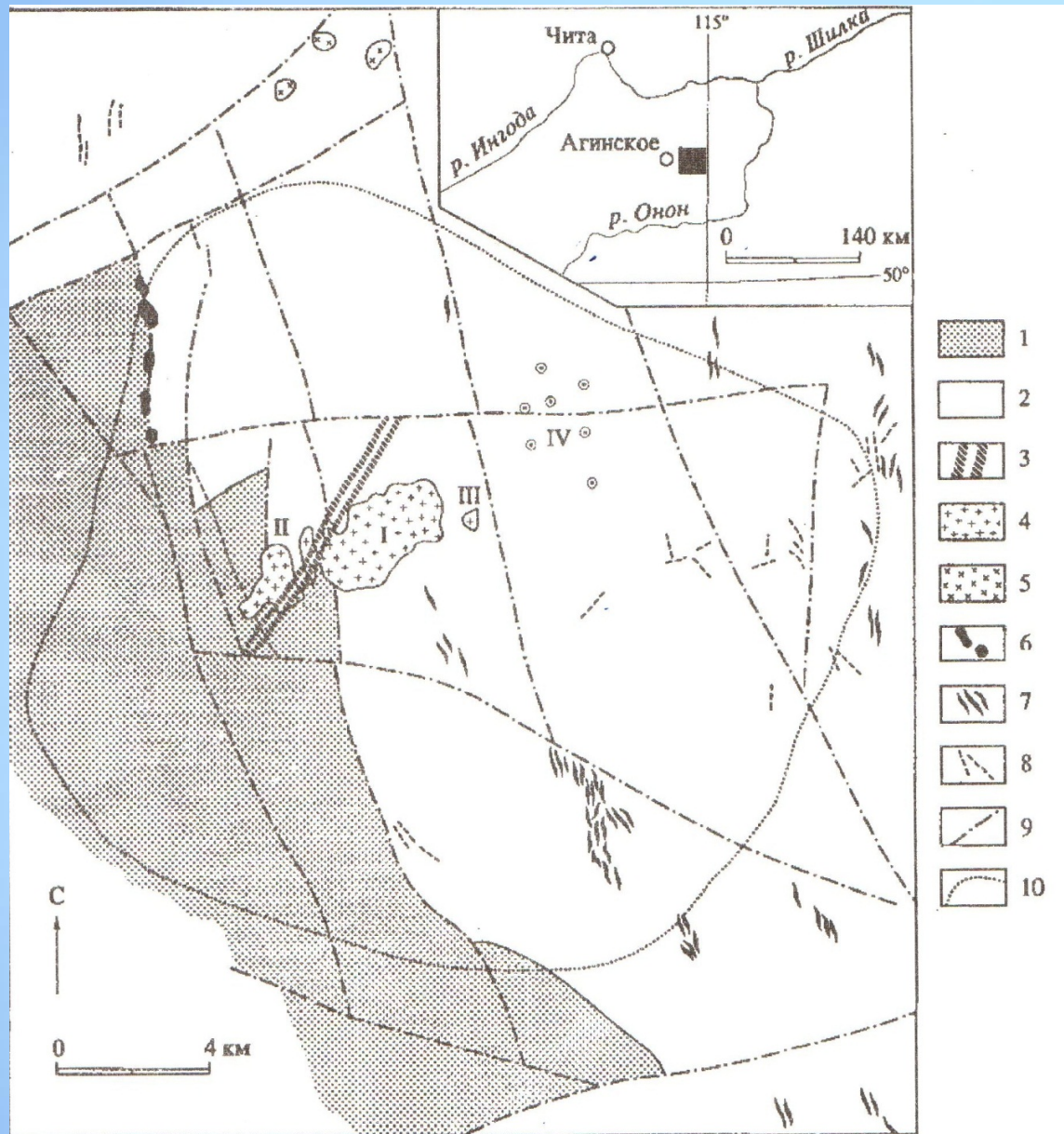
■ *коры выветривания* по карбонатитам (Араша, Якупиранга, Тапира в Бразилии, Томтор в Якутии).



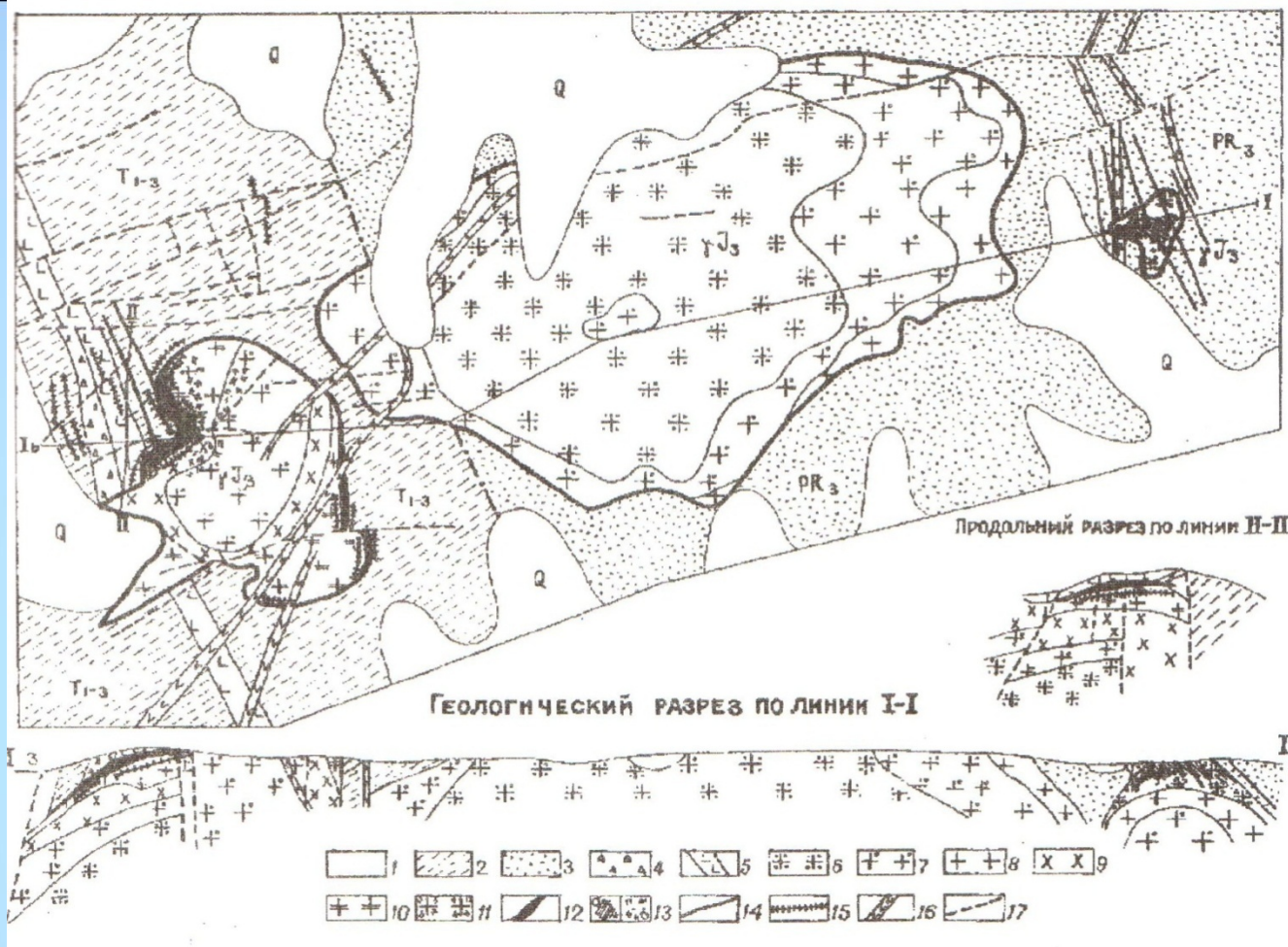
МСБ тантала в РФ: схема размещения основных месторождений

Месторождения: 1- танталовые; 2- ниобий-танталовые; 3 – разрабатываемые; 4 – предприятия по переработке руд

Хангилайское редкометалльное рудное поле в Забайкалье



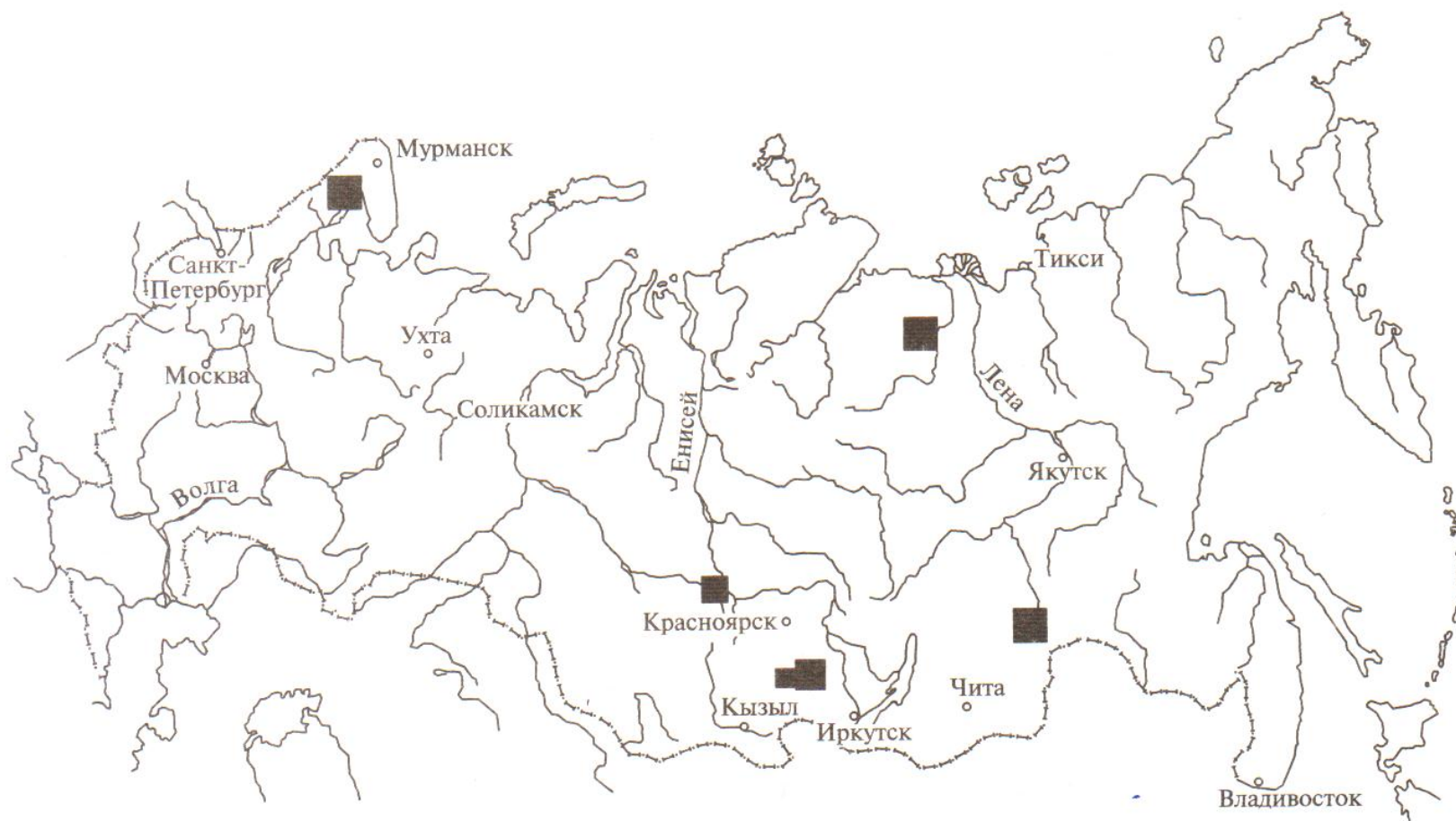
связано с одноименным
позднеюрским гранитным
плутоном (10),
прорывающим
метаморфизованные
песчано-сланцевые
породы триаса (1) и
верхнего протерозоя (2);
с Западным массивом (II)
плутона связано
**Орловское танталовое
месторождение, с
Восточным массивом (III)
– Спокойнинское
вольфрамовое.**



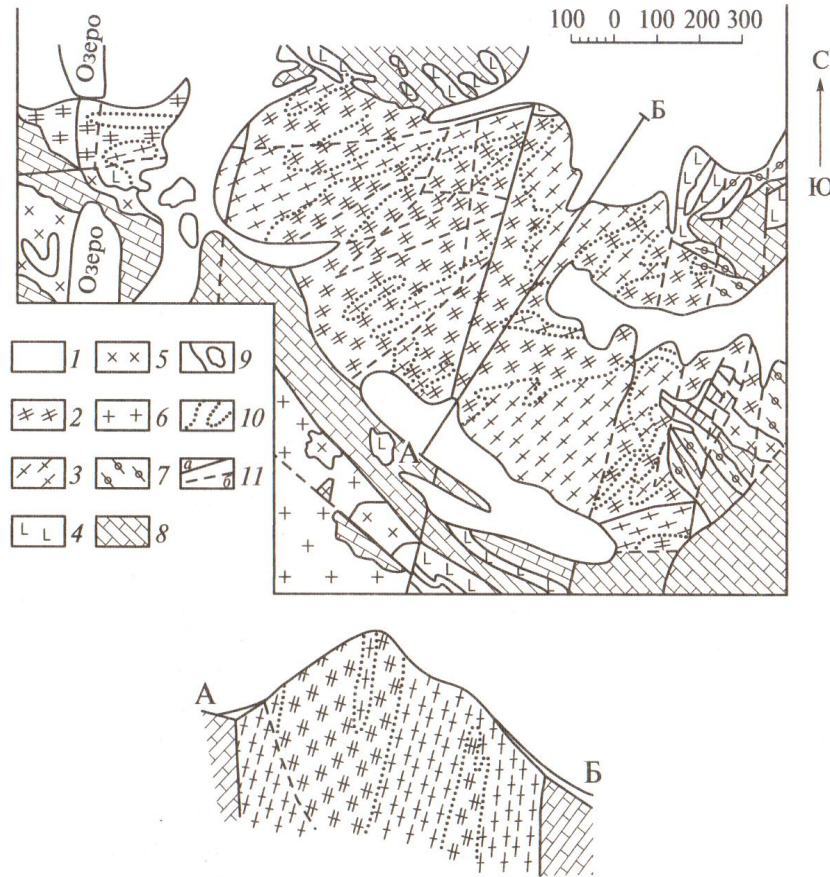
Схематические геологическая карта и разрезы Орловско-Спокойнинского рудного узла

Минеральный состав лепидолит- альбитовых гранитов Орловского месторождения непостоянен по содержанию лепидолита, амазонита, топаза, колумбит-танталита и микролита. Эта разновидность гранитов отличается наиболее высокими содержаниями тантала (в среднем 0,168-0,0173% Ta_2O_5 , определяющего практическую ценность месторождения

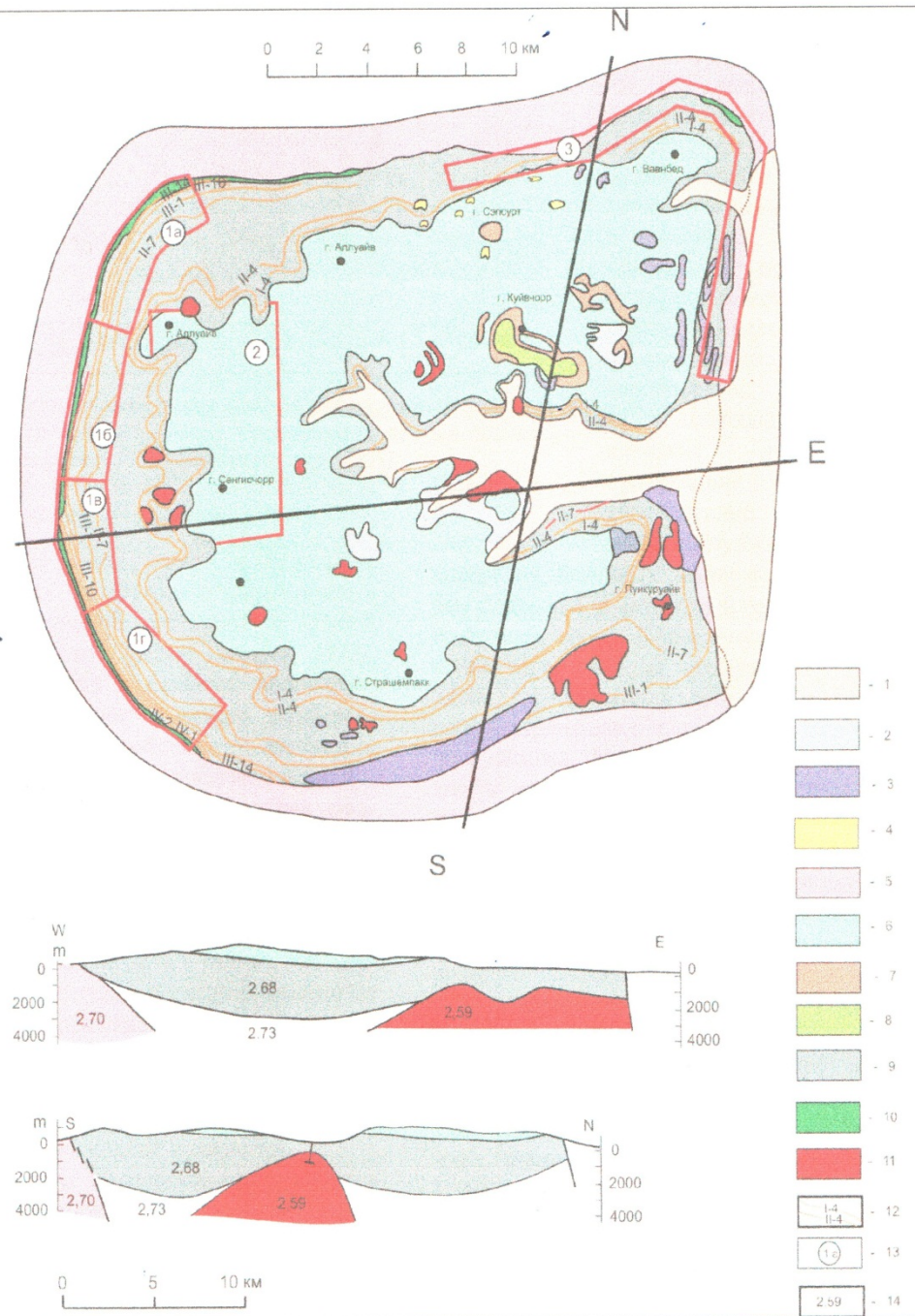
МСБ ниобия РФ: размещение основных месторождений



Схематические геологические карта и разрез Улут-Танзекского месторождения

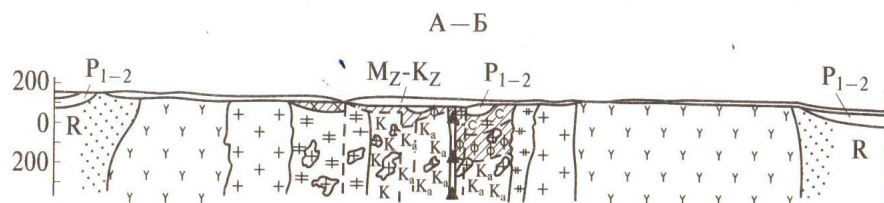


Pz-Mz рудоносный шток субщелочных биотитовых гранитов размером 1,8 x (0,1-0,8) кв. км. среди Pz метаморфических пород до глубины почти 700 м содержит промышленную вкрапленность тантало-ниобатов (колумбита, пирохлора), циркона, минералов TR и урана.



Ловозерский массив сложен
щелочными породами 3-х
комплексов:
дифференцированного
лопаритоносного (нефелиновые
и содалитовые сиениты),
эвдиалитовых **луавритов**
(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.

The geological map of the Krasnodar area displays several distinct geological units and structural features. The units are identified by symbols: 'Y' for a specific rock type, '+' for another, and 'K' for a third. A central area is marked with 'P₁₋₂' and contains a hatched pattern. The map is bounded by a dashed line, with a solid line labeled 'A' on the left and a solid line labeled 'Б' on the right. Several straight lines, both solid and dashed, intersect the map, representing structural features like faults or folds. The map also shows various symbols for small-scale features, such as circles and crosses, and a legend at the bottom right.



 1
  2
  3
  4
  5
  6
  7
  8
  9

 10
  11
  12
  13
  14
  15
  16
  17
  18

 19
  20
  21
  22
  23

Площадь массива - 300 кв. км.
Концентрически – зональное строение: в центре – шток (5х6 км) анкеритовых карбонатитов, по которому развита мощная (сотни м) кора выветривания,
В восточной половине штока – участок «Буранный» с переотложенной корой выветривания, самой продуктивной на Nb, Sc, TR и др.

Запасы, добыча и переработка руд

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

Подавляющая часть мировой добычи приходится на **пироклоровые** руды собственно Nb-руды этих же м-ний, из которых по гравитационным и флотационным схемам получают пироклоровые 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_7). 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.

- Та 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 россыпях 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.

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 (40-50% 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).

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

Металл	весьма богатая	Руда богатая	рядовая (средняя)	бедная	Главные промышленные минеральные типы руд
Nb_2O_5 , %	>1,5	1,5-0,8	0,8-0,15	0,15-0,03	Пироклоровый, колумбитовый, лопаритовый
Ta_2O_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, бадделеитовый
TR_2O_3 , % цериевые	>10	10-5	5-3	<3	Лопаритовый, бастнезитовый, монацитовый, апатитовый, синхизитовый
иттриевые	>1,0	1-0,5	0,5-0,1	<0,1	Итросинхизитовый, 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 и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах.* Государственный доклад. Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Москва 2018.
2. *Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года.* Утверждена распоряжением Правительства РФ от 22.12.2018 г No 2914-р Председатель правительства Д.Медведев.
3. *Стратегия национальной безопасности Российской Федерации.* Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 31.12.2015 года No 683.
4. *Стратегия экономической безопасности Российской Федерации на период до 2030 года.* Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 13.05.2017 года. No 208.
5. *О стимулировании добычи редких металлов.* Законопроект Подписан Президентом Российской Федерации В.Путиным в августе 2019 года, его основные положения вступят в силу 01.01.2020 года. Рассмотрен в первом чтении государственной думой.
6. *Mineral Commodity Summaries-2020.* USGS.

Critical Metals Handbook

Edited by **Gus Gunn**

British Geological Survey

15. Tantalum and niobium

Nottingham

**Robert Linnen¹, David L. Trueman²
And Richard Burt³**

**¹ Robert W. Hodder Chair in Economic Geology, Department of
Earth Sciences, University of Western Ontario, London, Ontario,
Canada**

² Consulting Geologist, Richmond, British Columbia, Canada

³ GraviTa Inc., Elora, Ontario, Canada

Некоторые свойства тантала и ниобия

Table 15.1 Selected properties of niobium and tantalum.

Property	Value		Units
Name	Niobium	Tantalum	
Symbol	Nb	Ta	
Atomic number	41	73	
Atomic weight	92.91	180.95	
Density at 25 °C	8578	16670	kg/m ³
Melting point	2468	2996	°C
Boiling point	4930	5425	°C
Hardness (Mohs scale)	6.0	6.5	
Electrical resistivity at 25 °C	144	134	nΩ m
Crystal structure	Body-centred cubic	Body-centred cubic	
Ionic radius (six-fold coordination)	64	64	pm

Отдельные минералы ниобия и тантала с индикаторными содержаниями в них оксидов последних

Table 15.2 Selected niobium and tantalum minerals and indicative contents of Nb_2O_5 and Ta_2O_5 .

Mineral name	Formula	Nb_2O_5 (%)	Ta_2O_5 (%)
Columbite	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$	78.72	na
Tantalite	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	na	86.17
Pyrochlore	$(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$	75.12	na
Microlite	$(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$	na	83.53
Tapiolite	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	1.33	83.96
Ixiolite	$(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Fe})_4\text{O}_8$	8.30	68.96
Wodginite	$(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_2$	8.37	69.58
Loparite	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$	16.15	na
Lueshite	NaNbO_3	81.09	na
Euxenite	$(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_2\text{O}_6$	47.43	22.53
Strüverite	$(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Fe})\text{O}_2$	11.32	37.65
Ilmenorutile	$\text{Fe}_x(\text{Nb}, \text{Ta})_{2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	27.9	na

Глобальное распределение рудников ниобия и тантала с указанием отдельных месторождений и рудопроявлений

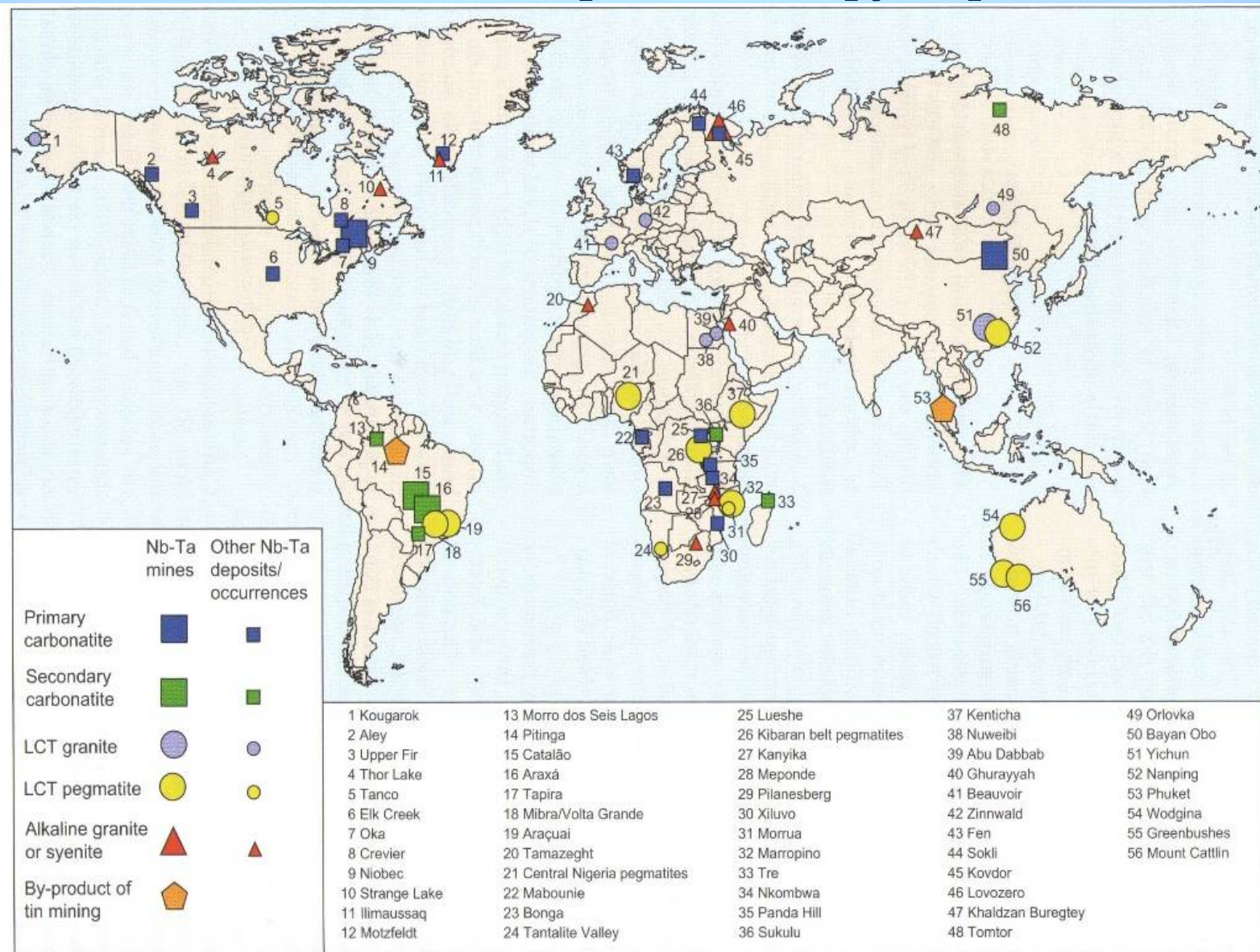


Figure 15.1 Global distribution of niobium and tantalum mines, selected deposits and occurrences. (Modified after Shaw and Goodenough, 2011.)

Геологическое строение карбонатитового комплекса Араша

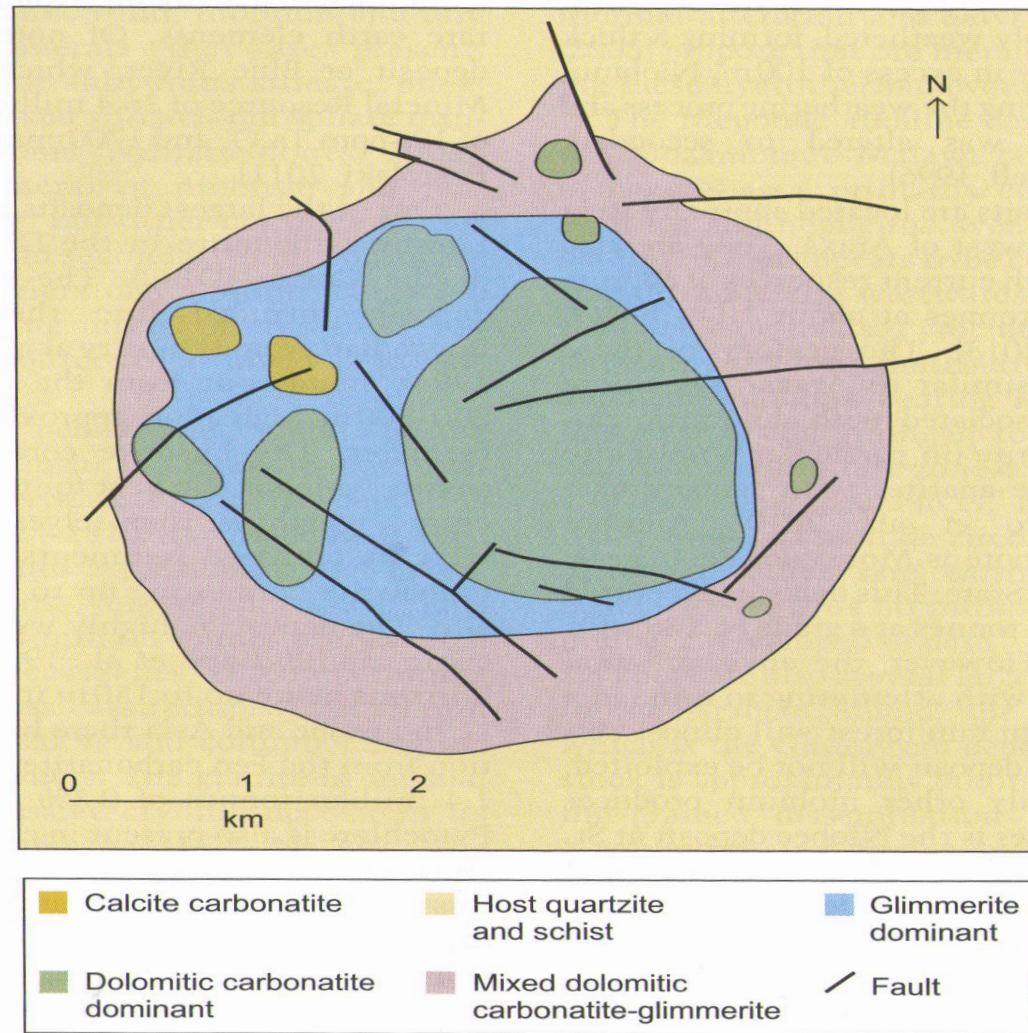
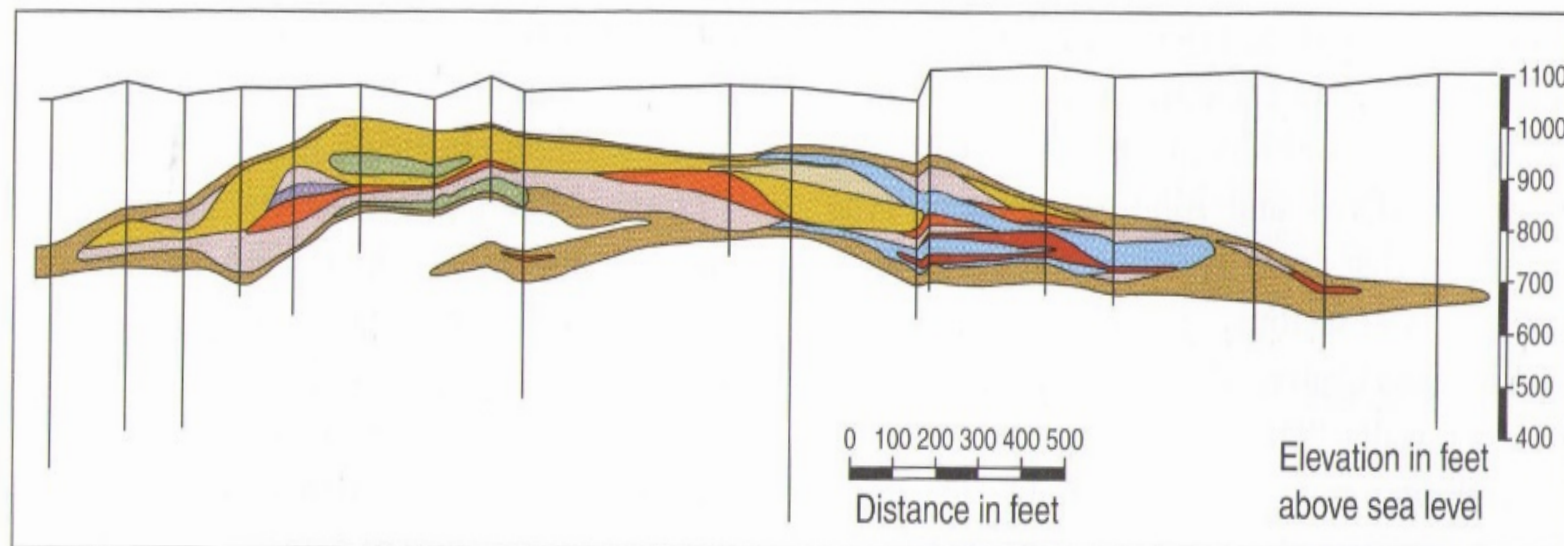


Figure 15.2 Geology of the Araxá carbonatite complex. (Modified after Pell, 1996.)

Продольный (восток – запад) разрез пегматитов Танко



- | | |
|--------------------------------------|----------------------------|
| Zone 20 Wall zone | Zone 70 Quartz zone |
| Ta Zone 30 Aplitic Albite zone | Cs Zone 80 Pollucite zone |
| Zone 40 Lower intermediate zone | Ta Zone 90 Lepidolite zone |
| Li Zone 50 Upper intermediate zone | Amphibolite Xenolith |
| Ta Zone 60 Central intermediate zone | |

Figure 15.3 Longitudinal east-west section through the Tanco pegmatite. (Modified after Černý et al., 1996).
(Cs, caesium; Li, lithium; Ta, tantalum.)

Полосчатая аплитовая руда месторождения Танко.

Танталовая минерализация – в полосчатом аплите .

(красное и голубовато-серое внизу)



Figure 15.4 Banded aplite ore from the Tanco deposit. Tantalum mineralisation is contained in the banded aplite (red and blue-grey at the bottom). A massive quartz zone (dark grey) is at the top and coarse, crystalline white be separates the aplite and quartz. The scale is approximately 2 m across. (Courtesy of R. Linnen.)

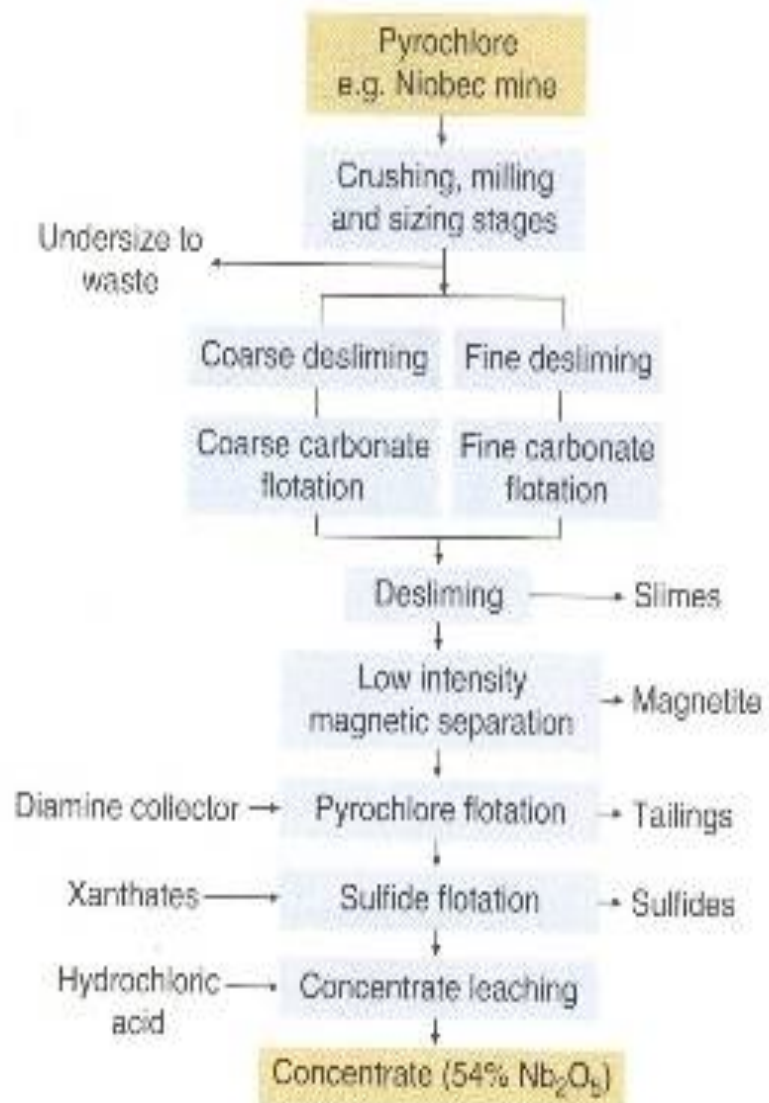
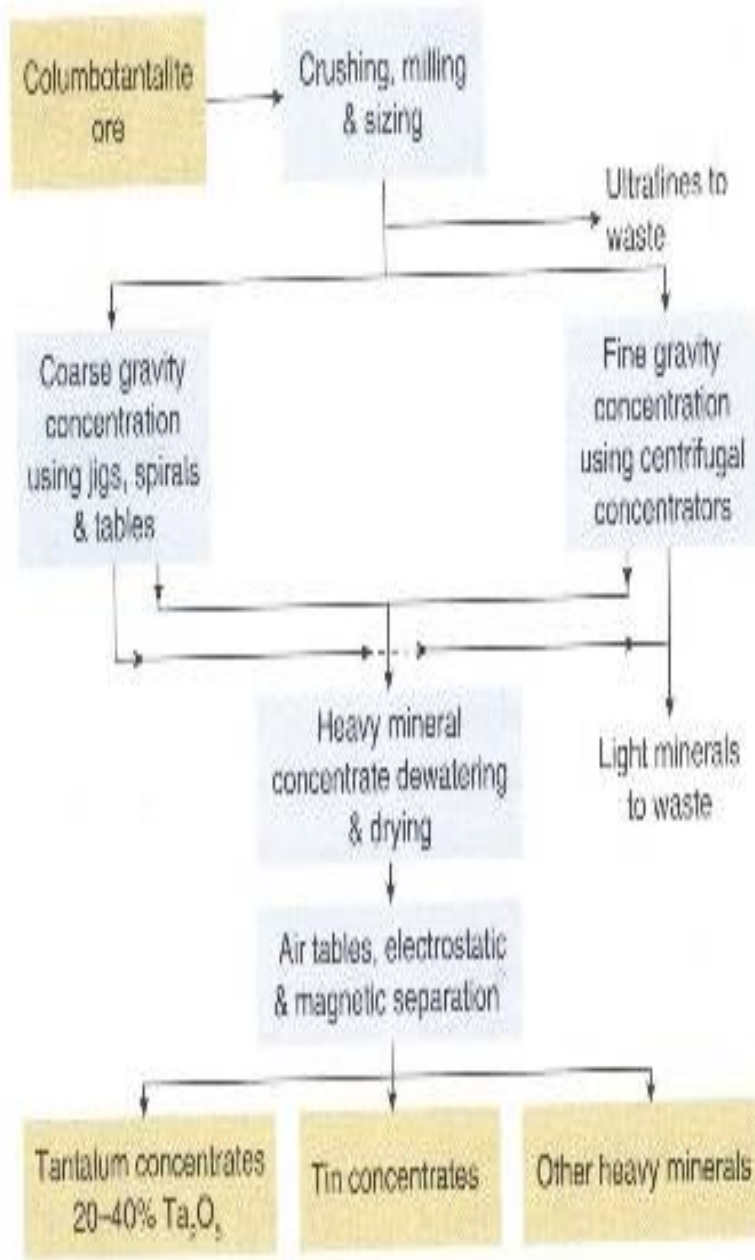


Figure 15.5 Niobium production flowsheet for the Niobec mine. (Modified after Shaw and Goodenough, 2011.)

Схема производства концентрата пятиокиси ниобия на руднике Ниобек



**Схема переработки
колумбо-
танталитовой руды с
получением
танталового,
оловянного и других
концентратов
тяжелых металлов**

Figure 15.6 Schematic summary of the processes involved in the preparation of tantalum concentrates.

Схема получения тантала из концентрата, оловянных шлаков и скрапа

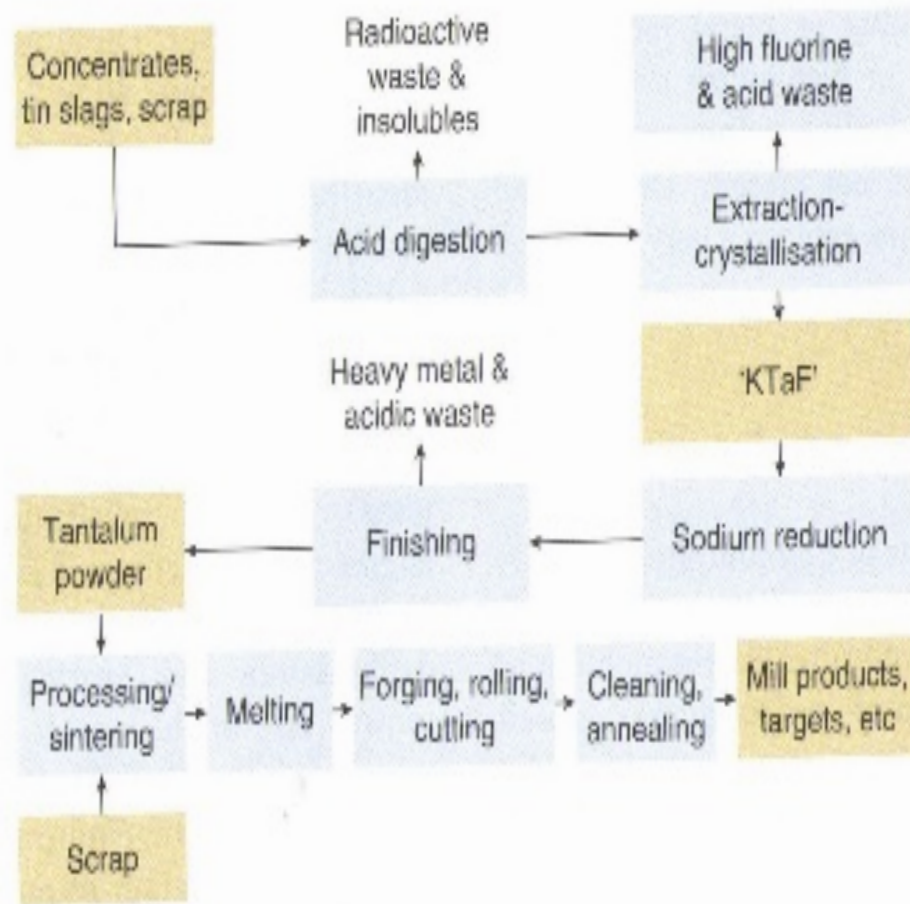


Figure 15.7 Schematic flowsheet for the production of tantalum from concentrates, tin slags and scrap, ('KTaF', potassium fluortantalate).

Потребности (спрос ? потребление?) в тантале 1971 – 2012 гг)

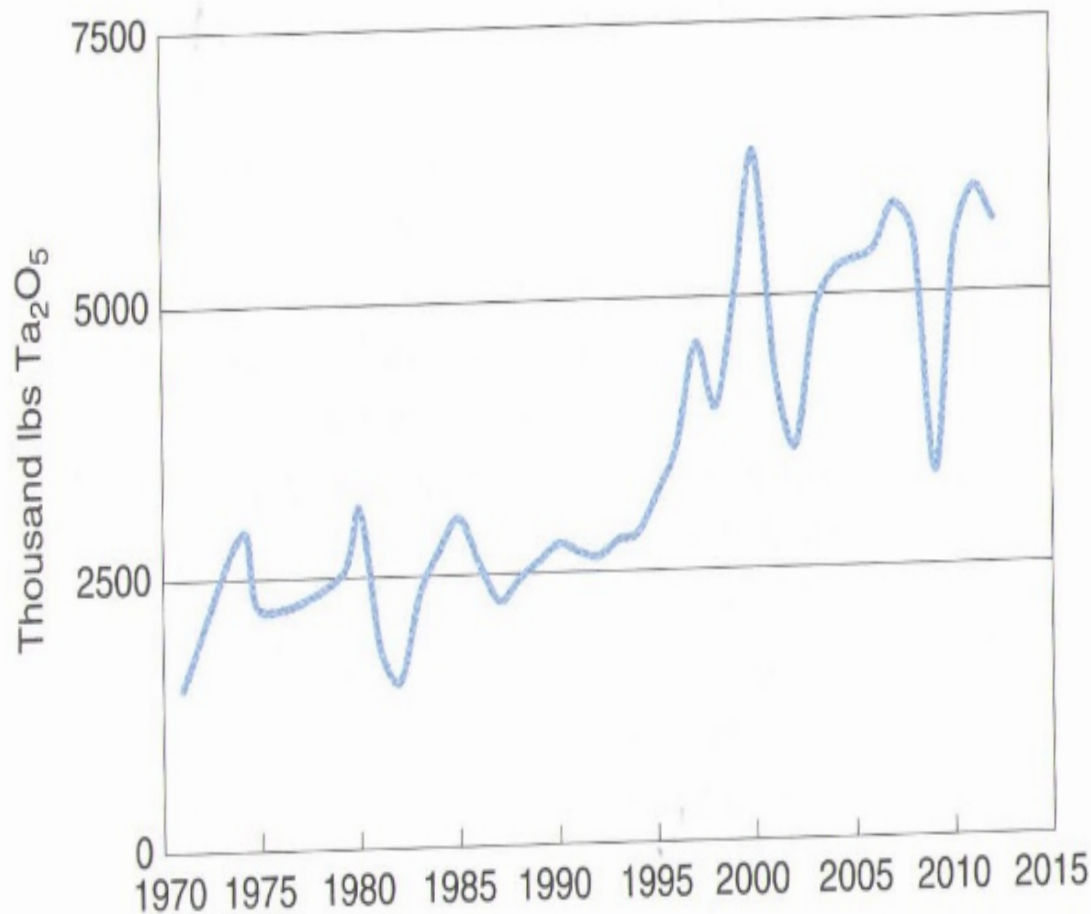


Figure 15.8 Tantalum demand, shown as tantalum pentoxide (Ta_2O_5) equivalent, based upon tantalum processor shipments, 1971–2012. (Data from various T.I.C. bulletins, trade magazines, government statistics and industry observers.)

Мировое производство ниобия, 1990 - 2011 гг.

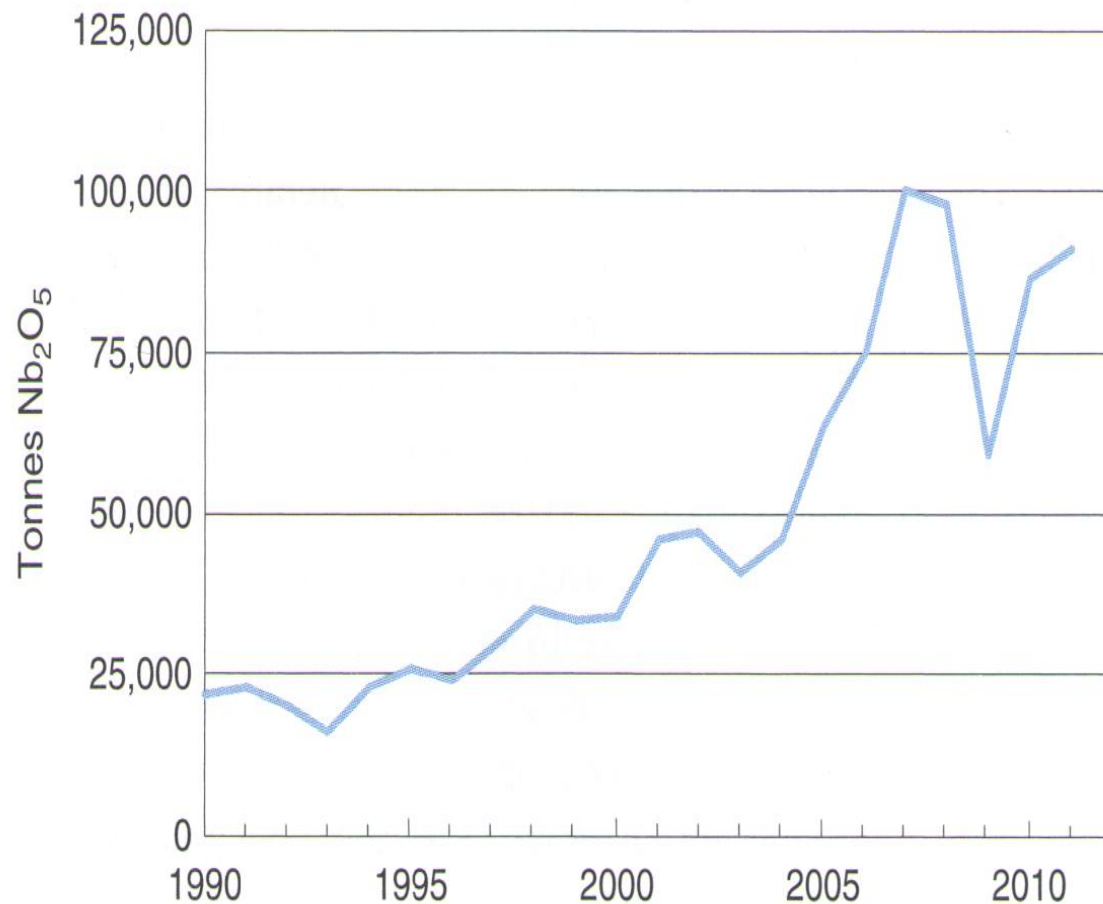


Figure 15.9 Global niobium production, 1990–2011. (After Schwela, 2011, with additional data from T.I.C. Bulletins.)

Оценка глобальных запасов и ресурсов тантала

Table 15.4 Estimated global tantalum reserves and resources of tantalum. (Data from USGS, 2011b; Burt, 2010; DNPM, 2011.)

Source	Most likely resource base (tonnes Ta ₂ O ₅)	Percentage of resources	Reserves (tonnes Ta)
Brazil	129,274	40	87,360
Australia	65,771	21	40,560
China and Southeast Asia	33,112	10	7800
Russia and Middle East	31,298	10	—
Central Africa	28,576	9	3120
Other Africa	21,318	7	12,480
North America	5443	2	1500*
Europe	2268	1	—
Total	317,060	100	152,820

*Deemed uneconomic at 2010 prices (USGS, 2011b).

Оценка глобальных запасов и ресурсов пентоксида ниобия

Table 15.3 Estimated global reserves and resources of niobium pentoxide, Nb_2O_5 . (Data from numerous company websites and other published sources.)

Source	Contained Nb_2O_5 in proven and probable reserves (thousand tonnes)	Contained Nb_2O_5 in measured and indicated resources (thousand tonnes)
Australia	165	164
Brazil	44	78,133
Canada	1810	3005
China	-	2200
Egypt	-	4
Malawi	-	174
Mozambique	-	52
USA	-	129
Total	2019	81,662

¹ Inferred resources are also reported in Brazil, Gabon, Kenya, Canada, Tanzania, Ethiopia, Saudi Arabia, Spain, Angola, Mozambique and USA.

² Some deposits are omitted because no reliable reserve or resource data are available.

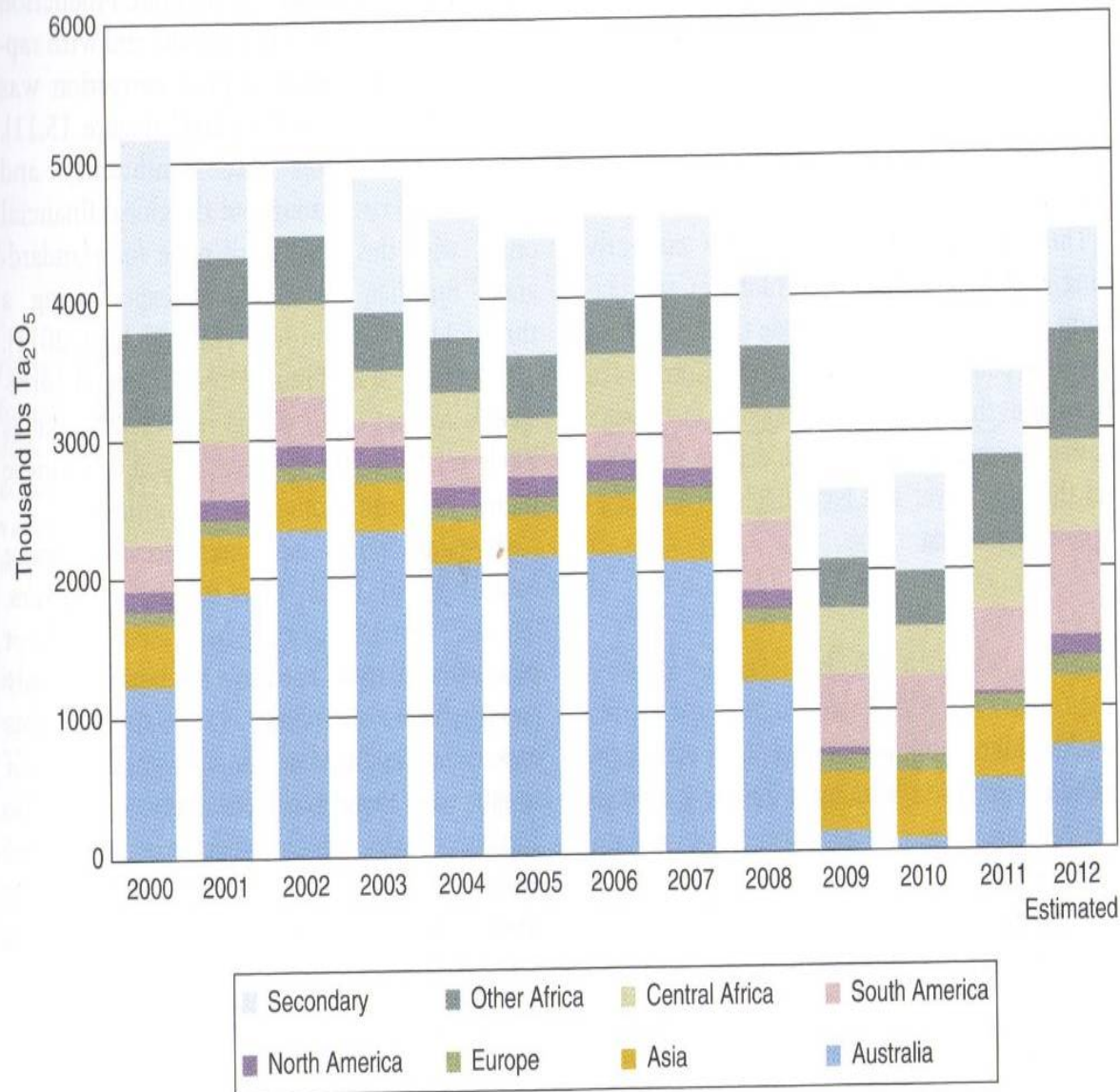


Figure 15.10 Global production of tantalum from concentrates and tin slags, 2000–2012. (Data from various trade documents, government statistics, and industry sources and estimates.) The 'Secondary' category includes low-grade tin slags and shipments of old stocks from the US Defence Logistics Agency 'stockpile'.

**Мировое
производство
тантала из
концентратов и
оловянных
шлаков,
2000 – 2012 гг**

Среднегодовые цены на феррониобий (за фунт содержащегося ниобия)

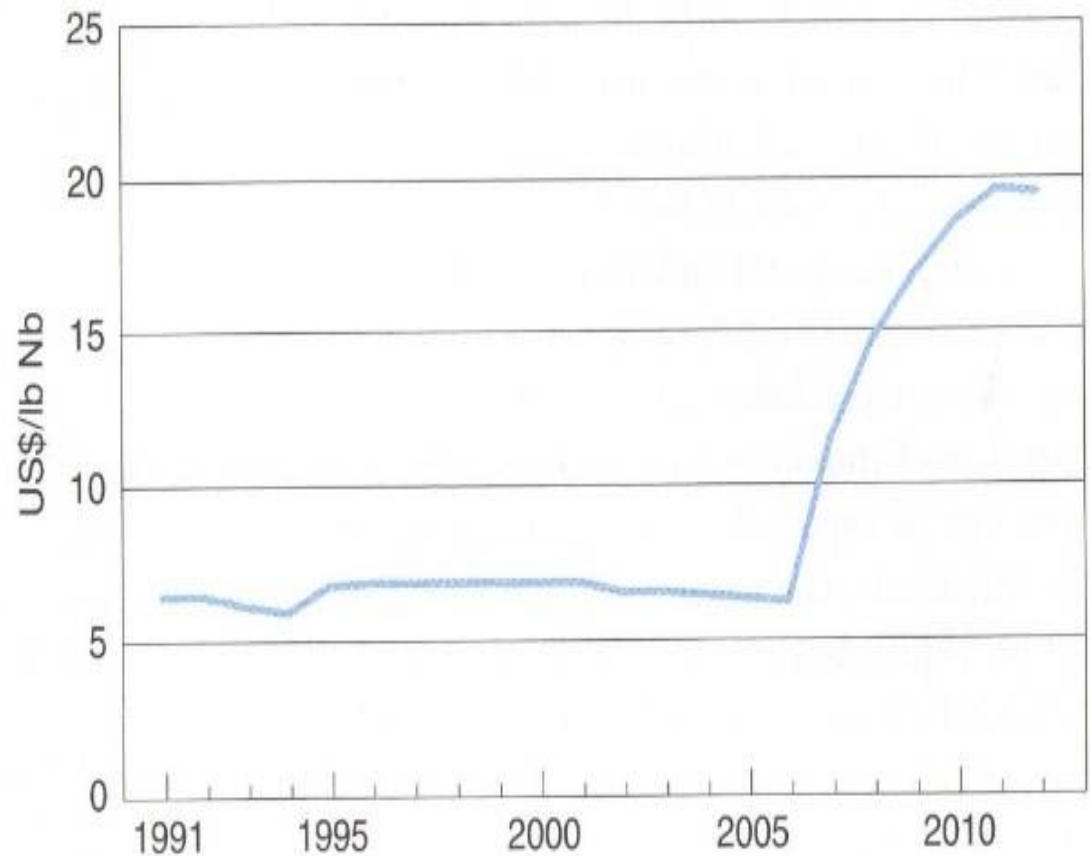
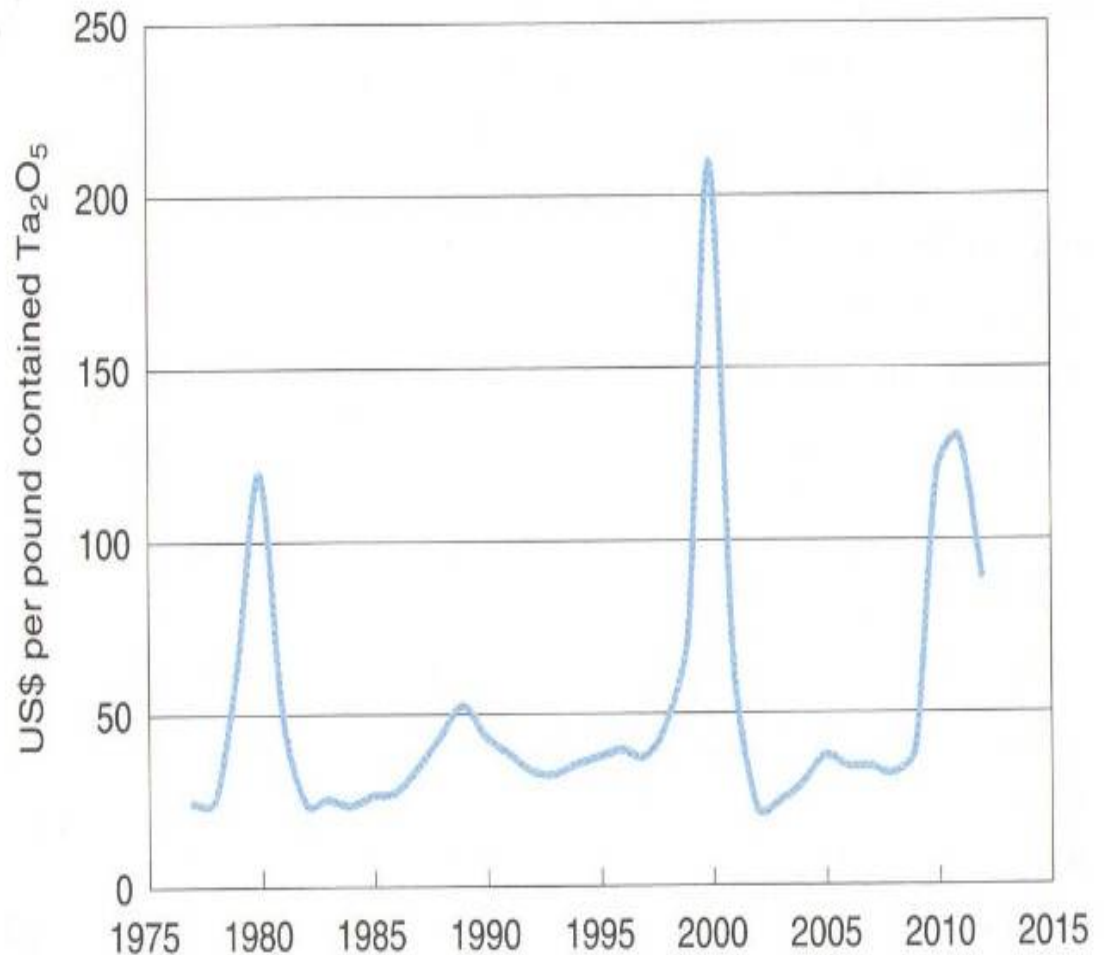


Figure 15.11 Average annual ferro-niobium price per pound of contained niobium, 1991–2012. (Based upon various technical and commercial sources.)

Среднегодовые цены пентоксида тантала, содержащегося в его 30% -м концентрате

Figure 15.12 Average annual price for tantalum pentoxide contained in 30% tantalum pentoxide (Ta_2O_5) concentrate, 1977–2012. (Based upon various technical and commercial sources.)



Спасибо за внимание!

