

Тема 9. Тяжелые литофилы (Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Re)

[illegible]

138,905	140,116	140,908	144,242	[145]	150,36	151,964	157,25	158,925	162,500	164,930	167,259	168,934	173,054
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
ЛАНТАН	ЦЕРИЙ	ПРАЗЕОДИМ	НЕОДИМ	ПРОМЕТИЙ	САМАРИЙ	ЕВРОПИЙ	ГАДОЛИНИЙ	ТЕРБИЙ	ДИСПРОЗИЙ	ГОЛЬМИЙ	ЭРБИЙ	ТУЛИЙ	ИТТЕРБИЙ
[227]	232,038	231,036	238,029	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No
АКТИНИЙ	ТОРИЙ	ПРОТАКТИНИЙ	УРАН	НЕПУНИЙ	ПЛУТОНИЙ	АМЕРИЦИЙ	КЮРИЙ	БЕРКЛИЙ	КАЛИФОРНИЙ	ЭЙНШТЕЙНИЙ	ФЕРМИЙ	МЕНДЕЛЕВИЙ	НОБЕЛИЙ

- Группа тяжелых литофилов включает 7 химических элементов – Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Re, принадлежащих 4а – 7а группам 5-го и 6-го периодов Таблицы Менделеева

	4	5	6	7
5	Zr	Nb	Mo	Tc
6	Hf	Ta	W	Re

- Название этой группы – не очень строго с геохимических позиций, потому что не все эти элементы в классификации Гольдшмидта относятся к литофилам. Мо и Re относятся к сидерофильному классу. В Земной коре Мо и Re, находясь в низшей валентности, ведут себя как халькофильные, но в высшей валентности, как в недрах, так и на поверхности, проявляют литофильные свойства, аналогичные другим элементам группы.
- Причина объединения рассматриваемых элементов в одну группу – сходство геохимического поведения в природных процессах.

Общие свойства элементов группы

- Все элементы группы относятся к категории микроэлементов, их распространенности в Земной коре – от 170 (Zr) до 1 (Mo, W) г/т; Re – ультра-микроэлемент, <0,001 г/т.
- Эти элементы в природных условиях проявляют высокие валентности: Zr и Hf – +4, Nb и Ta – +5, Mo, W и Re – +4 и +6. Их радиусы в этих валентных состояниях находятся в диапазоне 0,6-0,7 Å. Среди главных элементов Земной коры у них нет кристаллохимических аналогов. Вследствие этого рассматриваемые элементы плохо входят в кристаллические решетки главных породообразующих минералов Земной коры, и в природных процессах ведут себя как некогерентные.
- В природных процессах более распространенные микроэлементы (Zr, Nb, Mo, W) обычно накапливаются в расплавах и растворах до тех пор, пока не образуют собственные акцессорные минералы (циркон, колумбит, молибденит, шеелит и др.), а малые микроэлементы (Hf, Ta, Re) изоморфно «прячутся» в этих акцессориях. Изоморфное рассеяние в породообразующих силикатах для всей рассматриваемой группы элементов имеет подчиненную роль.

Общие свойства элементов группы

- Изоморфизм между элементами внутри групп проявлен очень специфично. Вследствие «лантаноидного сжатия» ионные радиусы элементов оказались «попарно» очень близкими. Это привело в природе к совершенному *изовалентному* изоморфизму в парах Zr – Hf , Nb – Ta и Mo^{IV} - Re^{IV}. (Между Mo^{VI} и W^{VI} ограниченный изоморфизм проявлен в шеелите.)
- В результате, в пределах рассматриваемой группы выделяются пары, в которых есть микроэлементы-«хозяева» – Zr, Nb, Mo, и микроэлементы-спутники – Hf, Ta и Re, соответственно, геохимическая судьба которых повторяет судьбу «хозяев».
- Изоморфизм между самими «хозяевами» должен быть *гетеровалентным*, и завязан на необходимость компенсации заряда, что не всегда возможно в структуре минералов.

Общие свойства элементов группы

- Zr, Hf, Mo^{IV} и Re^{IV} в Земной коре – катионогенные, в водных растворах ведут себя как гидролизаты. Остальные элементы (и Mo и Re в высшей валентности) – анионогенные, образующие соли кислородных кислот вида [AO₄]ⁿ⁻. (ниобаты-танталаты, молибдаты, вольфраматы).

Общие свойства элементов группы

- При дифференциации верхней мантии все элементы группы ведут себя как *некогерентные*, и существенно перераспределяются в Земную кору. Их распространенности в коре в 15-100 раз выше, чем в примитивной мантии.
- При кристаллизационной дифференциации магматических расплавов элементы группы также ведут себя как некогерентные – не входят изоморфно в пороодообразующие минералы (силикаты и алюмосиликаты) и постепенно накапливаются при кристаллизации расплава. При развитии процессов дифференциации элементы группы дают собственные акцессорные минералы – циркон, колумбит-танталит, молибденит, шеелит.
- В постмагматических флюидах элементы группы активно переносятся и концентрируются – в пегматитах (Zr, Hf, Nb, Ta), грейзенах (Nb, Ta, W), контактовых метасоматитах (W, Mo).

Общие свойства элементов группы

- В гидротермальном процессе элементы группы концентрируются до промышленно значимых масштабов только в высокотемпературных гидротермах (кроме Mo^{IV}).
- При выветривании элементы слабо подвижны в водных растворах. При механическом переносе Zr, Nb, Ta и отчасти W образуют россыпные месторождения благодаря образуемым тяжелым и прочным акцессорным минералам.
- Все эти свойства приводят к однотипному поведению элементов группы в природных процессах.

Свойства группы тяжелых литофилов

Элемент	Zr	Hf	Nb	Ta	Mo	W	Re
Атомный номер	40	72	41	73	42	74	75
Валентности	+4	+4	+5	+5	+4, +6	+4, +6	+4, +6
Радиус иона, Å	0,72	0.71	0,64	0,64	0,65 0,59	0,66 0.60	0,63 0.55
Координационное число	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI
Распространенность, г/т							
- Земная кора	170	4	16	2.5	1	1.2	<10⁻³
- ультра-осн. г. п.	5	0.2	1	0.02	0.2	0.3	0.0007
- основные г. п.	120	3	8	0.5	1	0.7	
- средние г. п.	110	3	11	0.7	1.1	1	
- кислые г. п.	200	5	20	3.5	1	1.5	
- осадочные г. п.	190	6.5	19	3	1	2.7	
Вода океана, мг/кг	3·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻²	1·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁶
ПДК, питьевая вода, мг/кг			0.01		0.25	0.05	
Число минералов	114	1	111	49	58	40	2
Добыча, т в год	(концентрат)						
* - без США	1.6 млн.	~ 100	83 000 *	2 400 *	260 000	78 000 *	56

Цирконий

- Цирконий – литофильный микроэлемент.
- Цирконий в магматических процессах является некогерентным элементом и обогащает Земную кору (170 ppm) относительно мантии (10.3 ppm).
- Цирконий имеет пять стабильных изотопов с массами от 90 до 96 (главный ^{90}Zr , 51,46%). Фракционирование изотопов Zr в природе не зафиксировано.
- Цирконий присутствует в Земной коре в единственном валентном состоянии +4. Ионный радиус Zr^{4+} 0,72 Å, и в кислородных минералах он занимает позиции в октаэдрах. Из-за высокого заряда к изоморфным замещениям с ним способен ограниченный круг элементов: TR_Y^{3+} , Hf^{4+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Nb^{5+} .
- В водных растворах Zr проявляет свойства гидролизата, его минералы труднорастворимы при низких температурах.
- В надкритических водных растворах экспериментально установлено образование хлоридных и гидроксохлоридных комплексов циркония, однако они неустойчивы при снижении температуры.

Цирконий

- Цирконий имеет более 100 собственных минералов, в том числе более половины – из класса силикатов.
- Наиболее распространенный минерал – циркон ZrSiO_4 , характерный акцессорий в средних и кислых магматических породах. Благодаря механической и химической устойчивости циркон сохраняется при выветривании и рассеивается в терригенных отложениях. При метаморфизме осадков циркон хорошо сохраняется, вплоть до парагнейсов («детритный» циркон). Эти свойства циркона, а также – способность к изоморфному вхождению U и Th делают его лучшим объектом для датирования изотопного возраста U-Th-Pb-методами.
- Циркон всегда содержит примесь Hf (см. Гафний).
- В щелочных породах, сильно обогащенных цирконием найдено большое число сложных силикатов циркония (в пегматитах нефелиновых сиенитов), в т.ч. – эвдиалит, а также – оксид бадделеит (ZrO_2). Бадделеит накапливается в корях выветривания на щелочных породах в промышленных масштабах.

Цирконий

- В магматических процессах цирконий относится к категории *некогерентных* элементов, т.е. не входит в состав породообразующих минералов. Он накапливается в остаточных расплавах, и на этапе образования средних и кислых пород образует собственный акцессорный минерал циркон.
- Сильное обогащение Zr (вплоть до промышленных концентраций) происходит в щелочных комплексах и связанных с ними метасоматитах. В отличие от пород нормального ряда, где носителем Zr является практически только циркон, в щелочных породах цирконий не только образует собственные минералы (эвдиалит и др.), но и рассеивается изоморфно в минералах Nb-Ta и Ti – пироклоре, колумбите, ильмените и др. В нефелиновых сиенитах Zr перестает быть некогерентным – он входит в щелочные пироксены и амфиболы (предположительная схема изоморфизма $\text{Zr}^{4+} + \square \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Na}^{+}$).

Цирконий

- Цирконий накапливается в пегматитах в форме циркона.
- В гидротермальном процессе цирконий инертен из-за низкой растворимости его минералов.
- При выветривании цирконий хорошо сохраняется в минеральной форме циркона. Благодаря высокому удельному весу и механической прочности циркон образует аллювиальные и прибрежно-морские россыпи.
- В диагенезе и катагенезе зерна циркона очень устойчивы и хорошо сохраняются.
- При метаморфизме гранулитовой фации часто наблюдается наращивание каемок и восстановление характерной кристаллической формы окатанных зерен. При этом их центральные ядра обычно остаются не затронутыми изменениями.
- В биологических процессах цирконий не участвует, биохимических функций у него не установлено. Поэтому в биосфере Zr считается безразличным элементом.

Цирконий

- **Добыча.** В настоящее время эксплуатируются три геолого-промышленных типа месторождений циркония: а) прибрежно-морские россыпи (Австралия, ЮАР, Индия, Бразилия); б) древние аллювиальные россыпи (в т.ч. – в России); в) бадделеитовые коры выветривания на нефелиновых сиенитах (Бразилия, Ловозерский массив в России). Добыча цирконовых концентратов в последние годы растет и достигла 1,6 млн. т в год.
- **Использование.** Главным по значению потребителем циркония является атомная промышленность. Цирконий используется для оболочек ТВЭЛов, заполненных урановым топливом.
- Zr – лучший конструктивный материал для атомных реакторов, потому что не дает остаточной радиации при облучении нейтронами. При этом возникла сложная задача очистки циркония от примеси гафния, который при нейтронном облучении дает радиоактивные нуклиды.
- Металлический цирконий используется для жаропрочных сплавов, химической аппаратуры, а также – антикоррозионных покрытий. Оксид циркония – очень хороший огнеупор (это основной потребитель, если считать на объем концентрата).
- Экологических проблем с цирконием не связано.

Гафний

- Гафний – рассеянный микроэлемент, геохимический спутник циркония.
- Как и цирконий, гафний обогащает Земную кору (4 ppm) относительно верхней мантии (0.28 ppm).
- Сходство между Zr и Hf определяется одинаковым зарядом ионов в условиях Земной коры (+4) и близостью кристаллохимических радиусов (0,72 и 0,71 Å).
Распространенность гафния существенно ниже, чем циркония (в Земной коре Zr:Hf=36:1), поэтому гафний рассеивается в минералах циркония, в первую очередь – в цирконе – $(\text{Zr,Hf})\text{SiO}_4$ и выступает в подчиненной геохимической роли.
- Гафний имеет шесть стабильных изотопов с массами от 174 до 180 (главный ^{180}Hf , 35,22%). Фракционирование изотопов Hf в природе не зафиксировано. Изотоп ^{176}Hf - радиогенный, образуется при распаде ^{176}Lu . Из-за очень большого периода полураспада ($\tau_{1/2}=35.3$ млрд. лет) количество ^{176}Hf в Земной коре за время жизни планеты изменилось незначительно.
- В водных растворах Hf проявляет свойства катиона – гидролизата.

Гафний

- Гафний, как и цирконий, в кислородных минералах занимает позиции в октаэдрах. Помимо главного – изовалентного изоморфизма с Zr^{4+} , гафний способен также к изоморфизму с другими высокочargedными ионами – Ti^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Nb^{5+} .
- Весь гафний находится в рассеянном состоянии, в основном – в цирконе, эвдиалите и других минералах Zr. До конца XX века не было известно ни одного собственного минерала гафния, и этот элемент считался примером рассеянных микроэлементов. В 1974 г. в пегматитах в Мозамбике (ЮВ Африка) была найдена разновидность циркона, настолько обогащенная гафнием (>50 ат.-%), что ее утвердили как самостоятельный минерал – *гафнон* $(Hf,Zr)SiO_4$. Впоследствии аналогичные находки были и в других гранитных пегматитах (Канада, США, Зимбабве). Гафнон – редчайший минерал.

Гафний

- Геохимическое поведение гафния аналогично цирконию. В магматическом процессе Hf – некогерентный элемент, изоморфно входит в циркон. Относительно высокие концентрации Hf обнаруживаются в щелочных породах и пегматитах.
- В гидротермальном процессе Hf инертен.
- При выветривании и осадкообразовании следует за Zr, концентрируется в цирконовых россыпях.
- Hf – безразличный элемент в биосфере, и экологических проблем с ним не связано.

Гафний

- В условиях большого геохимического сходства гафния с цирконием интерес для геохимии представляет вопрос о возможности проявления различий между этими элементами в каких-либо геологических процессах, и, соответственно, использования отношения Zr/Hf , как геохимического индикатора.
- К настоящему времени установлено, что в магматических процессах породы нормального ряда существенно не различаются по этому показателю ($Zr/Hf=27\div45$). В лейкократовых и Li-F-гранитах наблюдается снижение этого отношения, а в связанных с ними Sn-W-Mo-грейзенах – падение до $5 \div 10$. Аналогично, отношение Zr/Hf снижается в гранитных пегматитах (благодаря чему и найден минерал *гафнон*).
- В породах щелочного ряда на фоне общего роста концентраций Zr и Hf в несколько раз относительно Земной коры, Zr/Hf увеличивается до 50 и более.

Гафний

- **Добыча.** Гафний добывается попутно при производстве металлического циркония. Объем добычи Hf оценивается ориентировочно в 100 т в год. Основным импортером гафния – ФРГ (там находится завод, перерабатывающий привозные цирконовые концентраты; при их переработке цирконий очищают от примеси гафния). Гафний в 500 раз дороже циркония.
- **Использование.** Основная область применения гафния – производство суперсплавов. Гафний используется в ядерных реакторах как поглотитель нейтронов (регулирующие стержни), в зеркалах для рентгеновских телескопов, для покрытий стекла в специальной оптике и др.

Ниобий

- Ниобий – литофильный микроэлемент.
- Nb имеет единственный стабильный изотоп ^{93}Nb .
- Ниобий присутствует в Земной коре в единственном валентном состоянии +5. Ионный радиус Nb^{5+} 0,64 Å, и в кислородных минералах он занимает позиции в октаэдрах. Геохимический аналог ниобия – тантал. Все минералы Nb содержат тантал, и образуют изоморфные серии ниобатов-танталатов.
- Из-за высокого заряда Nb^{5+} (и Ta^{5+}) к изоморфным замещениям с ними способен ограниченный круг элементов: Zr^{4+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , W^{6+} .
- В водных растворах Nb проявляет амфотерные свойства, образуя как труднорастворимые оксиды, так и соли ниобиевой кислоты - ниобаты.
- В высокотемпературных водных растворах установлены фторидные комплексы ниобия, возможно, отвечающие за его перенос при образовании грейзеновых месторождений.

Ниобий

- Ниобий – минерагенный элемент, у него известно более 100 собственных минералов, в том числе более половины относятся к классу тантало-ниобатов (многие из них могут рассматриваться также, как сложные оксиды).
- Наиболее распространенные минералы:
 - колумбит-танталит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$
 - лопарит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{TR}_{\text{Ce}})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})\text{O}_3$
 - пирохлор $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{TR}, \text{U})_2(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$
- Помимо собственных минералов, Nb и Ta способны рассеиваться в небольших количествах в акцессорных минералах - сфене, титаномагнетите, цирконе, вольфрамите и др., а из породообразующих – в очень ограниченном масштабе в пироксенах, амфиболах и слюдах. Схемы гетеровалентных изоморфных замещений для Nb в этих минералах до сих пор во многих случаях гипотетичны.

Ниобий

- В магматических процессах ниобий – *некогерентный* элемент. В породообразующие минералы (биотит, роговую обманку) он входит незначительно и накапливается в остаточных расплавах. По мере кристаллизации расплава Nb начинает входить в акцессорные минералы Zr и Ti (циркон, магнетит, сфен и др.), а в кислых породах образует собственный акцессорный минерал *колумбит*.
- Nb и Ta сильно обогащают щелочные породы. В нефелиновых сиенитах их концентрации превышают средние для Земной коры на порядок. При этом Nb и Ta входят в породообразующие минералы Ti и Zr, а также образуют собственные – лопарит, мурманит и др.
- Наибольших концентраций Nb достигает в метасоматических карбонатитах, находящихся в щелочных комплексах (Ловозерском и др.). При выветривании на карбонатитах образуются коры выветривания, в которых концентрация рудных минералов дополнительно повышается. В результате образуются промышленные месторождения мирового класса с рудами, состоящими в основном из пирохлора и колумбита.
- В грейзеновом процессе ниобий и тантал также образуют промышленные месторождения, причем ниобиевые, как правило связаны с сиенитами субщелочного ряда, а танталовые – с гранитоидами нормального ряда. Формы переноса Nb в таких системах недостаточно изучены, возможно, это фторидные комплексы.

Ниобий

- В средне- и низкотемпературных гидротермальных месторождениях Nb и Ta инертны.
- При выветривании колумбит хорошо сохраняется, и при переотложении поверхностными водами дает россыпные месторождения (часто комплексные – Ti, Zr, Nb-Ta). В растворенной форме перенос ниобия в речных и морских водах практически отсутствует.
- В биосфере Nb – безразличный элемент. Экологических проблем с ним не связано.
- **Добыча.** В настоящее время известно довольно много геолого-промышленных типов месторождений ниобия (гранитные пегматиты, нефелиновые сиениты, прибрежно-морские россыпи и др.), но главное значение сейчас приобрели коры выветривания на карбонатитах. Годовая мировая добыча ниобия – 83 тыс. т, основной производитель – Бразилия (90%).
- **Использование.** Основные потребители ниобия – производство легированной стали (81%) и суперсплавов (19%). Несмотря на высокую стоимость, повторное использование (рециклинг) ниобиевых сплавов невелико – порядка 20%.

Тантал

- Тантал –микроэлемент-литофил, геохимический спутник ниобия. Тантал имеет единственный стабильный изотоп ^{181}Ta .
- В водных растворах Ta^{5+} - амфотер, он образует как труднорастворимый оксид, так и соли - танталаты.
- Сходство между Nb и Ta определяется одинаковым зарядом ионов в условиях Земной коры (+5) и одинаковыми кристаллохимическими радиусами (0,64 Å).
Распространенность тантала ниже, чем ниобия в 6 раз, поэтому в паре Nb-Ta первый выступает как лидер, а второй как ведомый элемент. Однако разница распространенностей не столь велика, как для пары Zr-Hf, и в природе обнаруживаются ситуации, когда тантала больше, чем ниобия. К изоморфным замещениям с Ta^{5+} (и Nb^{5+}) способен ограниченный круг элементов: Zr^{4+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , W^{6+} .

Тантал

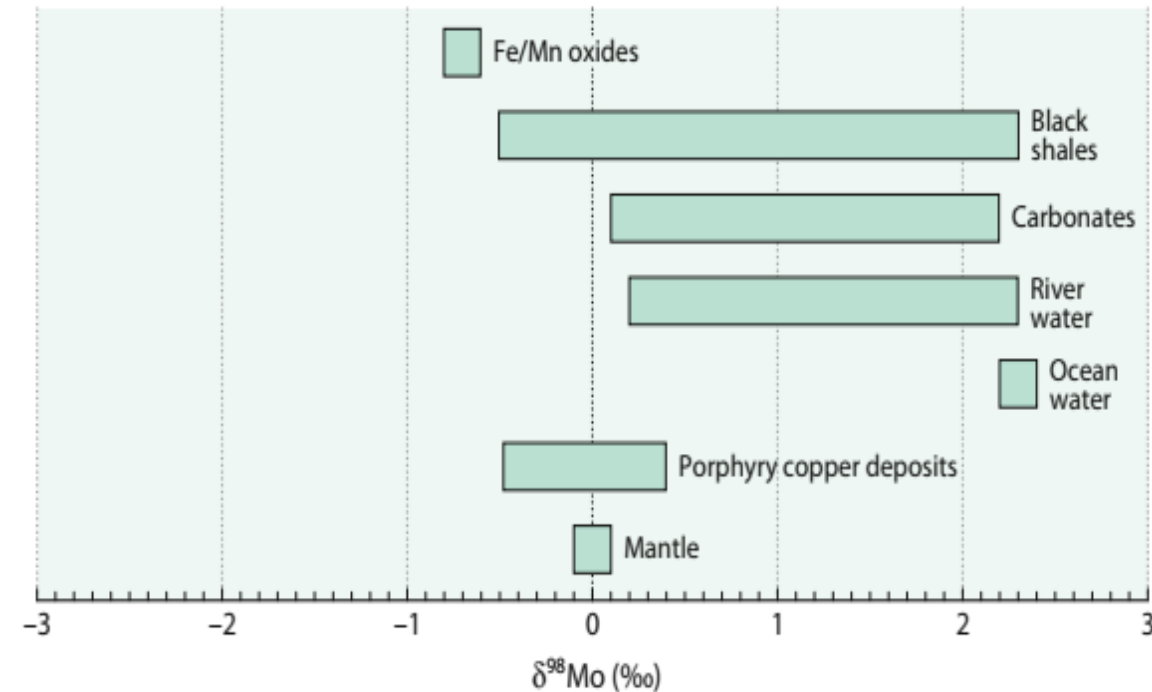
- Для многих изоморфных серий ниобатов-танталатов в природе обнаружены минералы с преобладанием Ta над Nb. Поэтому число собственных минералов Ta (около 50) велико для мало распространенного микроэлемента, но оно всё же меньше, чем собственных минералов у Nb.
- Наиболее распространенный минерал тантала – танталит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ – танталовый аналог колумбита.
- Геохимическое поведение тантала повторяет поведение ниобия. В магматическом процессе Ta – некогерентный элемент, участвует в образовании акцессорного колумбита-танталита. Высокие концентрации тантала обнаруживаются в щелочных породах и пегматитах. В гидротермальном процессе Ta инертен. При выветривании и осадкообразовании концентрируется в колумбите-танталите и образует россыпи. Тантал в биосфере – безразличный элемент.
- Подобно паре Zr/Hf, в магматических породах нормального ряда соотношение Nb/Ta постепенно снижается от ~6 до 1 (а в пегматитах – и менее 1). В породах щелочного ряда это отношение растет выше 10.

Тантал

- **Добыча.** Тантал в основном добывается совместно с ниобием. Однако есть и собственно танталовые промышленные типы месторождений, в том числе – гранитные пегматиты и грейзены, связанные с гранитами нормального ряда. При общемировой годовой добыче Та около 2,4 тыс. т главные его производители – Конго (Киншаса), Руанда, Бразилия (список только частично совпадает с Nb). Тантал в 6 раз дороже ниобия.
- **Использование.** Основная область применения тантала – жаропрочные и коррозионно-стойкие сплавы, в том числе – *суперсплавы*. Вторая по значению область – компактные электролитические конденсаторы в компьютерах и мобильных устройствах.
- Тантал обладает замечательным свойством – он не вызывает реакции отторжения в тканях организма человека. Это позволяет использовать в хирургии тантал, как материал для трансплантантов, скобок на швы и пр.
- Экологических проблем с танталом не связано.

Молибден

- Молибден имеет семь стабильных изотопов с массами от 92 до 100 (самый распространенный ^{98}Mo , 23,75%). Исследование изотопного фракционирования в настоящее время сосредоточено на соотношениях изотопов ^{95}Mo и ^{98}Mo ($\delta^{98}\text{Mo}$, стандарт – искусственный).



- Молибден, вероятно, самый тяжелый элемент, для которого в геохимических процессах зафиксировано значимое (на уровне n ‰) масс-зависимое фракционирование. Определяется это (а) участием Mo в окислительно-восстановительных процессах, (б) большой разницей масс (3 ат. ед.).
- Большой разброс $\delta^{98}\text{Mo}$ (~ 3 ‰) установлен в черных сланцах, что связано с восстановлением Mo и сорбцией сульфидов Mo на минеральных поверхностях. Однако в осадках эвксинских бассейнов, например, в Черном море $\delta^{98}\text{Mo}$ соответствует морской воде. Это получается вследствие того, что восстановление Mo проходило до конца, и влияние кинетического эффекта при этом пропадало. Изотопный сдвиг фиксируется только при неполном протекании процесса, т.е. когда восстановительные условия соседствуют с окислительными. Это представляет интерес при реконструкции палеоусловий древнего океана.

- Вариации изотопного состава Mo в природных объектах (Hoefs, 2018).

Молибден

- Распределение Mo в Земной коре очень неравномерно, в связи с чем количественные оценки его распространенности в типах геологических объектов не очень надежны. В целом молибден относится к категории микроэлементов (1 г/т).
- Молибден присутствует в Земной коре в двух валентных состояниях, сильно различающихся по геохимическим свойствам. В состоянии +4 молибден – халькофил, в состоянии +6 – литофил.
- В состоянии +4 Mo в окислительной среде образует труднорастворимые оксиды, в среде с сульфидной серой – сульфид MoS_2 (минерал *молибденит*).
- В состоянии +6 Mo образует кислородный анион $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - молибдат. Молибдат умеренно подвижен в природных водных растворах.
- В химии установлено образование молибденом (VI) многочисленных гетерополикислот с Si, P, As, Sb, окси-тиокислот и фтор-оксикислот. Однако роль таких соединений в геологических процессах до сих пор неясна.
- В высокотемпературных водных растворах ион молибдат обеспечивает эффективный перенос этого элемента и отложение молибденовых минералов.

Молибден

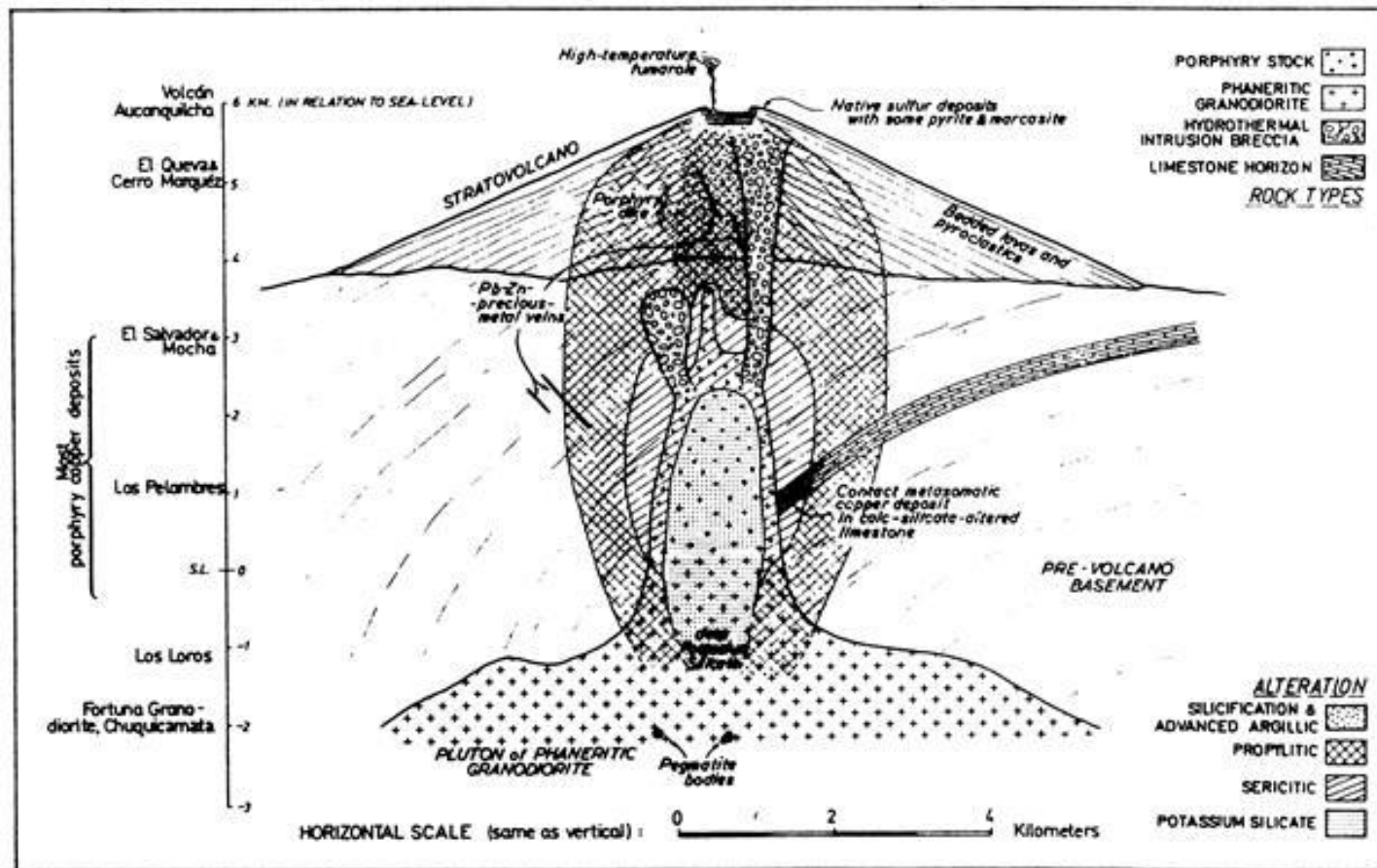
- Молибден имеет более 50 собственных минералов, из которых примерно $\frac{1}{4}$ - сульфиды, и $\frac{1}{2}$ - молибдаты.
- Наиболее распространенный минерал Мо – *молибденит* MoS_2 , главный рудный минерал этого элемента. Молибденит очень хрупкий, при выветривании и переносе он быстро истирается. В молибдените регулярно фиксируются изоморфные примеси Re, Se, Te.
- Из минералов Mo^{VI} промышленное значение имеют *повеллит* CaMoO_4 и *вульфенит* PbMoO_4 . Для этих минералов свойственен умеренный изоморфизм Мо с W.
- Мо практически не рассеивается в породообразующих силикатах (есть данные о вхождении в биотит). Фиксируемые данные по содержаниям Мо, как правило, обязаны микроскопическим вроскам молибденита, повеллита и др. молибдатов.

Молибден

- В магматических процессах молибден относится к *некогерентным* элементам, т.е. не входит в состав породообразующих минералов и рассеивается в поздних порциях расплавов. Повышенные концентрации Мо зафиксированы в акцессорных минералах – магнетите, апатите и сфене.
- Мо не обнаруживается в ликвационных рудах, несмотря на свою халькофильную специфику.
- В вулканических процессах Мо довольно хорошо переносится в газовой фазе, и его минералы обнаруживаются в отложениях фумарол.
- В гидротермальном процессе Мо хорошо переносится высокотемпературными флюидами, связанными с кислыми интрузиями. В постмагматических скарновых месторождениях на контактах гранитных массивов с карбонатами W и Мо образуют массивные и жильные руды, в которых Мо присутствует в виде повеллита и молибденита (Тырнауз на Сев. Кавказе). Жильные и штокверковые грейзеновые месторождения (W-Mo-Sn) также связаны с гранитоидными интрузиями, рудные минералы – вольфрамит, молибденит, касситерит.

Молибден

- Наиболее важный промышленный источник – Cu-Mo-порфировые месторождения. Эти месторождения образованы магматогенными высокотемпературными флюидами, отделяющимися от кислых интрузиями (гранитов и монцонитов). Такие месторождения характеризуются не очень высокими содержаниями полезных компонентов, но очень большими запасами, на них попутно добываются также Au и Re. Главные рудные минералы – халькопирит и молибденит.
- Модель формирования таких объектов сейчас хорошо разработана (R.W.Henley, А.И.Кривцов, R.H.Sillitoe). Геодинамическая обстановка их формирования – активные окраины континентов (Чили, Перу, Мексика, США), островные дуги (Филиппины), зоны коллизии континентов (Тибет).



Идеализированная модель Cu-Mo-порфирового месторождения (по Силлитое, 2003).

Молибден

- В низкотемпературных гидротермах единственный промышленный тип для Мо – уран-молибденовые жильные месторождения, связанные с малыми интрузиями среднего состава.
- При выветривании молибденит довольно легко окисляется. Механический перенос его невозможен (очень мягкий). Молибдаты переносятся в растворе, но в основном – сорбируются взвешенным веществом. Накопления Мо при выветривании не происходит.
- При образовании осадков Мо связывается с органическим веществом, в диагенезе восстанавливается, и переходит в сульфидную форму. Концентрирования Мо при этом не происходит, есть только небольшое обогащение в углях.
- При эпигенезе Мо переносится в окислительных условиях и осаждается на восстановительном геохимическом барьере (аналогично урану, спутник его в ролловых месторождениях).

Молибден

- Молибден активно участвует в биохимических процессах, основная установленная биохимическая функция – участие в цикле азота в составе фермента *ксантиноксидазы*. Он входит также в несколько других ферментов. Избыток и недостаток Мо в воде и продуктах питания может вызывать заболевания. Избыток молибдена – причина заболевания – *эндемической подагры* (Малый Кавказ).
- По Мо установлены ПДК в воде и воздухе.
- Интервал оптимальных концентраций Мо в почве – от 1,5 до 4 мг/кг. Как избыток, так и недостаток молибдена приводят к снижению биологической продуктивности растительных культур.

Молибден

- **Добыча.** Основной промышленный тип месторождений Мо – высокотемпературные Cu-Мо-порфировые гидротермальные месторождения (Китай, Чили, Перу, Мексика, США – более 90% мировой добычи). Эти месторождения характеризуются не очень высокими содержаниями полезных компонентов, но очень большими масштабами, на них попутно добываются также Au и Re. В качестве второстепенного компонента молибден извлекается из скарновых (W-Мо-Bi), грейзеновых (W-Мо-Sn) и жильных (U-Мо) месторождений. Мировая добыча Мо – около 260 тыс. т в год.
- **Использование.** Главный потребитель молибдена – производство легированных сталей и жаропрочных сплавов (~90%). Молибденит используется как компонент высокотемпературных смазок в авиационных и автомобильных двигателях. Оксиды молибдена применяются как катализаторы. Соли Мо используются в составе микроудобрений.
- Экологические проблемы – указанные выше заболевания, связанные с недостатком или избытком Мо в окружающей среде. Техногенная эмиссия Мо пока не вызывает экологических проблем.

Вольфрам

- Вольфрам – литофильный микроэлемент, один из самых тяжелых металлов.
- Вольфрам имеет пять стабильных изотопов с массами от 180 до 186 (главный ^{184}W , 30,64%). Фракционирование изотопов W в природе не зафиксировано. Изотоп ^{182}W – радиогенный, продукт β -распадов предшественников - ^{182}Hf ($\tau_{1/2}=9,9$ млн. лет) и ^{182}Ta ($\tau_{1/2}=114$ дней). Сейчас исследования этих изотопов в земном и лунном веществе направлены на определение времени аккреции планет и роста их ядер.
- В Земной коре W имеет основное валентное состояние +6 и резко подчиненное +4. При радиусах ионов W^{4+} и W^{6+} 0,66 и 0,60 Å, соответственно, они занимают октаэдрические позиции в кислородных соединениях.
- Оксиды вольфрама труднорастворимы. В водных растворах шестивалентный вольфрам образует кислородный анион $[\text{WO}_4]^{2-}$ - вольфрамат. В химии известно образование гетерополикислот на основе вольфрамовой кислоты.

Вольфрам

- Вольфрам – умеренно минерагенный микроэлемент. Из утвержденных собственных минералов W (40 на 2015 г.) большинство относится к вольфраматам. Наиболее распространенными его минералами являются *шеелит* CaWO_4 и *вольфрамит* $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. Эти минералы присутствуют в породах, как акцессорные, и дают промышленные месторождения.
- Шеелит систематически содержит примесь Mo (с образованием при высоких температурах непрерывного ряда), а вольфрамит - Nb и Ta.
- Вхождение примеси вольфрама в силикатных минералах отмечено только для мусковита и биотита в грейзеновых и скарновых месторождениях W (возможно, в виде мельчайших вростков собственных минералов). Из акцессорных минералов примесь W отмечена в рутиле TiO_2 . Таким образом, рассеяние W происходит в значительной мере в виде собственных минералов.

Вольфрам

- В магматических процессах вольфрам – некогерентный элемент, постепенно накапливающийся к кислым породам. При этом он дает собственные акцессорные минералы – вольфрамит и шеелит. Магматических месторождений W нет.
- При контактовом метасоматозе, связанном с гранитными интрузиями вольфрам образует скарновые шеелитовые месторождения (с Mo). В грейзеновых месторождениях W присутствует в виде вольфрамита, как правило – в подчиненном количестве сравнительно с Mo. В качестве второстепенного компонента W присутствует и в других типах высокотемпературных гидротермальных месторождений.
- Форма переноса W в высокотемпературных гидротермальных процессах – вольфрамовая кислота $\text{H}_2\text{WO}_4^\circ$ и, возможно, ее фтор-замещенные производные. При понижении температуры гидротерм вольфрам перестает мигрировать.
- При выветривании W очень плохо переходит в раствор и переносится во взвеси. Известно образование вольфрамитовых россыпей (Забайкалье, Китай).
- В осадочном процессе W рассеивается. Отмечены единичные случаи его концентрирования (W-Mn месторождение Голконда, рассолы оз. Серлс, Невада, США, и др.), которые до сих пор не нашли геохимического объяснения,

Вольфрам

- Биогеохимическая функция вольфрама у растений и животных до сих пор не обнаружено, и он рассматривается как безразличный элемент для биосферы.
- У некоторых видов бактерий и архей обнаружен фермент, в активном центре которого находится атом вольфрама. Эволюционная роль этого фермента активно обсуждается биохимиками.
- Эмиссия W от промышленных источников в основном происходит через атмосферу, и непосредственной опасности не представляет. Экологических проблем с W не связано.

Вольфрам

- **Добыча.** Основные геолого-промышленные типы месторождений W – скарновые шеелитовые, Mo-W-грейзеновые, Sn-Mo-W- жильные. Главный производитель вольфрама – Китай (>80%), также – Вьетнам, Монголия, Россия. Объем годовой добычи W около 80 тыс. т.
- **Использование.** Около 60% добываемого вольфрама используется для изготовления режущего инструмента на основе карбида W («победит») для металлообработки, бурения, в горнорудной и строительной промышленности.
- Вольфрам используется для производства стали и специальных сплавов, электродов и проволоки в электротехнике и электронике, в нагревателях, лампах и т.п.
- Вольфрам используется для сердечников в бронебойных снарядах (это применение сдерживается высокой стоимостью W).

Рений

- Рений – ультра-микроэлемент, на порядок более редкий, чем золото.
- Рений имеет единственный стабильный изотоп (^{185}Re , 37,4%), а также долгоживущий ^{187}Re ($\tau_{1/2}=41$ млрд. лет, распад по β -типу, 62,6%). Этот изотоп используется в Re-Os-методе изотопного датирования. Метод применяется для датирования очень древних пород и в исследованиях эволюции мантии.
- В классификации Гольдшмидта рений отнесен к сидерофилам, в соответствии с поведением в протопланетных условиях. В Земной коре рений проявляет свойства халькофила и литофила.
- В земной коре преобладающая валентность Re +4, а в контакте с воздухом - +6. Ионные радиусы Re^{4+} (0,63 Å) и Re^{6+} (0,55 Å) близки к Mo, и *рений оказался его геохимическим аналогом*. В результате рений в Земной коре рассеян изоморфно, в основном в молибдените. Найдено всего 5 очень редких собственных минерала рения, из которых наиболее известен *рениит* ReS_2 (аналог молибденита).
- Следует отметить, что геохимическое поведение рения в целом мало изучено.

Рений

- В магматическом процессе рений, по-видимому, рассеивается вслед за Мо.
- Рений летуч в магматических газах, и может выноситься из вулканов с флюидами фумарол (см. дальше).
- В высокотемпературных гидротермах рений концентрируется в молибдените Cu-Мо-порфировых месторождений (основной промышленный источник).
- Второй важный промышленный тип – медистые песчаники (Джезказган, Мансфельд и др.). Геохимическая позиция и источник рения в этом типе до сих пор неясен.
- В последние годы обнаружено обогащение рением мышьяково-медно-полиметаллических (редкометалльных) месторождений Кипуши (Катанга, Заир) и Цумеб (Намибия) (см. Германий). Промышленный потенциал по рению в них не установлен.

- В 1992 вулканолог Г.С.Штейнберг обнаружил на вулкане Кудрявый (о.Итуруп) выходы фумарол, в осадках которых в промышленном масштабе присутствует рениит - ReS_2 .

Поступление рения с вулканическими газами на этом вулкане по оценке превышает 10 т/г.

Причина отделений Re от Mo в фумаролах до сих пор дискутируется.

Начаты эксперименты по промышленной добыче рения на вулк. Кудрявый.



Высокотемпературные (до 940°C) рениеносные фумаролы вулкана Кудрявый (Итуруп).

Рений

- При выветривании рений рассеивается. В поверхностных водах он, по-видимому мигрирует в форме анионов $[\text{ReO}_4]^{2-}$ и $[\text{ReO}_4]^-$.
- В осадочном процессе рений рассеивается, и геохимия его слабо изучена. Фиксируется накопление Re в битумах и углях, однако природа его не выяснена.
- Биологические функции рения не установлены. Обнаружено присутствие Re в высших валентных состояниях (анионы ренат и перренат) в тканях растений, однако роль его неизвестна.
- **Добыча.** Рений в настоящее время добывается попутно из молибденита Cu-Mo-порфировых месторождений. Основные производители – Чили, США. Кроме того, рений извлекается попутно из медистых песчаников (Казахстан, Польша). Общий объем добычи первичного рения – 58 т/год, в последние годы он несколько снизился. Для рения из-за очень высокой стоимости (~1000 \$ за кг) налажен рециклинг металла.
- **Использование.** Основные потребители рения – производство суперсплавов для деталей реактивных двигателей (80%) и Pt-Re катализаторы риформинга нефти (15%).

