

УДК 550.42+546

EDN RYTQZR

Геохимическая звезда Ферсмана как средство графического представления ассоциации рассеянных элементов в минеральном сырье

А.А. Семенов^{1*}, С.А. Ухов², А.М. Сафиулина^{1,3}, А.В. Лизунов¹, Р.Х. Хамизов⁴
¹АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
²Калужский филиал Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана (КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана), Калуга
³Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (РХТУ),
⁴Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
*AASemenov@bochvar.ru

Посвящается памяти выдающегося советского геохимика
академика Александра Евгеньевича Ферсмана

В работе представлены геохимические звезды Ферсмана для ряда рассеянных элементов, составленные и актуализированные на основе анализа их поведения в земной коре. Показана взаимосвязь геохимических звезд с особенностями технологии получения таких элементов, как гафний, рений, кадмий, галлий, ванадий, индий, цезий, рубидий, таллий, германий, скандий, селен и теллур. Показана перспективность представления в виде геохимических звезд закономерностей распределения в земной коре металлов-коллекторов с сопутствующими им рассеянными элементами. Отмечены ограничения применения подобных схем в качестве модели ассоциации и распределения химических элементов в некоторых потенциальных сырьевых источниках.

Ключевые слова: геохимическая звезда Ферсмана, гафний, рений, кадмий, галлий, цезий, рубидий, селен, теллур, индий, таллий, ванадий, германий, скандий, рассеянные элементы, комплексная переработка сырья, кларковое число.

Fersman's geochemical star as a means of graphically representing the association of scattered elements in mineral raw materials

A.A. Semenov¹, S.A. Ukhov², A.M. Safiulina^{1,3}, A.V. Lizunov¹, R.H. Khamizov⁴
¹JSC «A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow
²Kaluga Branch of the Bauman Moscow State Technical University, Kaluga
³D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow
⁴Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS)

This paper presents Fersman's geochemical stars for a number of scattered elements, compiled and updated based on an analysis of their behavior in the earth's crust. The relationship between geochemical stars and the specifics of the technology for obtaining such elements as hafnium, rhenium, cadmium, gallium, vanadium, indium, cesium, rubidium, thallium, germanium, scandium, selenium and tellurium is shown. The potential of representing the distribution patterns of collector metals with accompanying scattered elements in the earth's crust in the form of geochemical stars is shown. Limitations of the use of such schemes as a model for the association and distribution of chemical elements in some potential raw material sources are noted.

Key words: Fersman's geochemical star, hafnium, rhenium, cadmium, gallium, caesium, rubidium, selenium, tellurium, indium, thallium, vanadium, germanium, scandium, scattered elements, complex processing of raw materials, Clarke number.

Введение

Ровно сто лет назад, в 1925 году, сорокадвухлетний Александр Евгеньевич Ферсман (рис. 1), ставший в скором времени легендой отечественной геологии и геохимии, был назначен деканом географического факультета и заведующим кафедрой кристаллографии и минералогии Ленинградского университета. За три года до этого он принял участие в судьбоносной геологической экспедиции на Кольский полуостров, где были открыты новые минералы и найдены месторождения, на долгие годы обеспечившие молодое Советское государство сырьём для получения целого ряда стратегически важных материалов, давшие старт строительству новых городов и интенсивному развитию промышленности Мурманской области [1].



Рис. 1. Академик Александр Евгеньевич Ферсман (1883-1945)

В период с 1933 по 1939 годы академик А.Е. Ферсман выпустил фундаментальный труд - монографию «Геохимия» в четырёх томах, - которая получила мировое признание и не имела аналогов в истории нашей страны. Он является первооткрывателем ряда месторождений СССР, основателем советской геохимии, автором геохимической терминологии, в частности, широко применяемого в настоящее время термина «кларковское число» в качестве обозначения содержания химического элемента в земной коре. А ещё А.Е. Ферсман был первым, кто предложил представлять геохимическое сродство химических элементов графически в виде схем, которые позже в его честь были названы геохимическими звёздами

Ферсмана [2, 3]. Такие схемы удобны не только для изучения распределения отдельных химических элементов и их групп в земной коре, но также для прогнозирования их поведения в химической технологии, в частности, при проектировании металлургических производств с глубокой комплексной переработкой рудного и нерудного полиметаллического сырья, а также в педагогике при подготовке как геологов, так и специалистов в области химии и технологии редких и рассеянных элементов, поскольку с помощью геохимических звёзд Ферсмана намного легче усваивается и запоминается преподаваемый материал по этой довольно сложной теме. При построении геохимической звезды Ферсмана для какого-либо химического элемента его символ изображают в центре схемы, а вокруг него размещают символы тех элементов, с которыми он в той или иной мере ассоциирован в природных объектах и проявляет какое-либо геохимическое сродство [3-5]. Символы родственных элементов соединяют с центральным химическим элементом прямыми или пунктирными линиями различной толщины, которые в зависимости от особенностей геохимической ассоциации могут иметь вид стрелок, направленных от сопутствующего микрокомпонента в сторону макроэлемента-коллектора, определяющего основу геологической формации. Толщина соединяющих линий тем больше, чем сильнее геохимическое сродство соответствующих элементов. Геохимическая звезда Ферсмана отличается исключительной наглядностью и позволяет получить достаточно полное представление об особенностях концентрирования химического элемента в различных месторождениях, особенностях технологии его получения и очистки от сопутствующих примесей. В зарубежной литературе подобные диаграммы иногда встречаются под названием «изоморфический крест» [6]. По нашему мнению, это обозначение менее корректно, чем названное выше. Во-первых, для большинства химических элементов подобная схема по структуре намного сложнее креста и схожа с многолучевой звездой, а во-вторых, не следует умалчивать приоритет великого геохимика, впервые предложившего подобный подход к представлению взаимной ассоциации химических элементов.

Способность к изоморфному замещению у химических элементов большей частью определяется близостью их химических свойств и величин радиусов ионов, входящих в состав того или иного минерала [2]. Немаловажную роль при этом играет кристаллохимия, то есть способность соединений химического элемента

формировать ту или иную кристаллическую структуру. Склонность к геохимической ассоциации у химического элемента особенно сильно проявляется по отношению к его соседям по группе (вертикальное сродство), несколько менее явно – по периоду в таблице химических элементов (горизонтальное сродство). Известно также диагональное сродство, наиболее сильно выраженное у бериллия и алюминия.

Особенно удобными звёзды Ферсмана оказались для представления геохимического поведения рассеянных элементов [7, 8]. К рассеянным относят 13 химических элементов, собственные минералы которых редки либо неизвестны, в связи с чем такие элементы добывают попутно при переработке сырья сложного химического и минералогического состава [9-11]. К рассеянным элементам относят рубидий, цезий, скандий, гафний, ванадий, рений, кадмий, галлий, индий, таллий, германий, селен и теллур. Большую часть рассеянных элементов составляют металлы, хотя германий, теллур и селен относят к неметаллам, или «металлоидам» (полуметаллам). Многие из рассеянных элементов играют

ключевую роль в современных технологиях в качестве компонентов полупроводниковых и оптических материалов как легирующие примеси сталей и других сплавов с особыми свойствами и как компоненты прочих функциональных материалов. Так, в атомной энергетике нашли применение стержни управления и защиты реакторов, содержащие сплав индия, кадмия и серебра, интенсивно поглощающие нейтронное излучение [12, 13], или же на основе соединений гафния с редкоземельными металлами [14]. Все рассеянные элементы добываются попутно при переработке различных природных материалов. Помимо минерального сырья в технологии многих рассеянных элементов важную роль играют золы от сжигания мазута, бурого и каменного угля, углистых сланцев и прочих каустобиолитов [7]. При этом среднее содержание этих элементов в земной коре колеблется в довольно широких пределах и для некоторых из них довольно велико (таблица 1). Так, содержание ванадия в земной коре в два раза превышает содержание меди, а кларковое число у скандия в полтора раза выше, чем у свинца.

Таблица 1

Кларковые числа (г/т) рассеянных элементов в сравнении с некоторыми другими химическими элементами

| Химический элемент | Handbook of Chemistry and Physics, 2016-2017 гг [15] | А.Е. Ферсман, 1933-1939 гг [2] | А.П Виноградов, 1962 г. [16] | Taylor S.R. 1964 г. [17] | Н.С. Касимов, 2015 г. [18] |
|--------------------|--|--------------------------------|------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| V | 120 | 200 | 90 | 135 | 106 |
| Rb | 90 | 80 | 150 | 90 | — |
| Zn | 70 | 200 | 83 | 70 | 75 |
| Cu | 60 | 100 | 47 | 55 | 27 |
| Sc | 22 | 6 | 10 | 22 | — |
| Ga | 19 | 1 | 19 | 15 | — |
| Pb | 14 | 16 | 16 | 12,5 | 17 |
| Cs | 3,0 | 10 | 3,7 | 3,0 | 4,9 |
| Hf | 3,0 | 4 | 1,0 | 3,0 | — |
| Ge | 1,5 | 4 | 1,4 | 1,5 | 1,3 |
| Tl | 0,85 | 0,1 | 1,0 | 0,43 | 0,75 |
| In | 0,25 | 0,1 | 0,25 | 0,1 | — |
| Cd | 0,15 | 5 | 0,13 | 0,20 | 0,09 |
| Hg | 0,085 | 0,05 | 0,083 | 0,08 | 0,065 |
| Ag | 0,075 | 0,1 | 0,07 | 0,07 | 0,053 |
| Se | 0,05 | 0,8 | 0,05 | 0,05 | — |
| Au | 0,004 | 0,005 | 0,0043 | 0,004 | 0,0015 |
| Te | 0,001 | 0,01 | 0,001 | — | 0,027 |
| Re | 0,0007 | 0,001 | 0,0007 | — | — |

Для селена и теллура приводят альтернативные значения кларковых чисел, соответственно в граммах на тонну: 0,8 и 0,01 [2], 0,6 и 0,01 [11], 0,14 и ~0,003 [19], 0,14 и 0,001 [20], 0,05 и 0,001 [16], а для теллура отдельно 0,027 [18]. Для индия чаще приводят кларковые числа в диапазоне значений от 0,10 до 0,14 г/т [8, 11]. Кларк кадмия в [5] имеет величину 0,11 г/т.

Среди исследователей, приведших геохимические звёзды рассеянных элементов в своих трудах, следует отметить П.И. Фёдорова и его сына П.П. Фёдорова, опубликовавших ряд работ, посвящённых этому вопросу [3-5]. В работах [7, 8] были скорректированы и актуализованы звёзды Ферсмана для германия и индия с учётом новых данных по их геохимии, недоступных в 30-е года прошлого века. Однако для ряда рассеянных элементов такие схемы до сих пор не были опубликованы, либо не получили должного распространения. В связи с этим была поставлена задача составить геохимические звёзды Ферсмана с учётом имеющихся данных для всех рассеянных элементов. Высокая востребованность и дефицитность многих из них делает эту задачу достаточно актуальной. При этом в построенных нами геохимических звёздах был сделан особый акцент не столько на геохимическую аналогию химических элементов, как в [2], сколько на практические примеры её проявления в природных объектах и на перспективе их использования в качестве сырьевых источников. Менее значимые связи между химическими элементами отмечены на звёздах пунктирными линиями, наиболее важные – линиями максимальной толщины. В представленных ниже геохимических звёздах для большей наглядности использована длинная форма таблицы химических элементов, что является ещё одним их отличием от тех схем, что были приведены в [2]. Далее будут рассмотрены все 13 рассеянных элементов в порядке возрастания сложности соответствующих им геохимических звёзд Ферсмана.

Гафний

По своим геохимическим свойствам резко выделяется среди прочих рассеянных элементов гафний. Этот тугоплавкий металл находит применение в жаропрочных сплавах, а в атомной энергетике – в качестве нейтронного поглотителя для систем управления и защиты АЭС и прочих реакторных установок. Наиболее перспективен в качестве нейтронного поглотителя радиационно- и термически стойкий гафнат диспрозия Dy_2HfO_5 , а в реакторах на быстрых

нейтронах предполагается использовать гидрид гафния, в котором водород служит замедлителем нейтронов, а гафний – поглотителем [21]. Геохимическая уникальность гафния выражается в том, что он является полным химическим аналогом циркония, своего верхнего соседа по таблице элементов. Это объясняется эффектом лантаноидного сжатия, благодаря которому ионные радиусы циркония и гафния оказываются чрезвычайно близкими друг к другу, соответственно 0,73 и 0,72 Å [22]. В виде изоморфной примеси гафний сопутствует цирконию во всех известных минералах, составляя в их трудноразделимой смеси от 0,15 до 7% по массе [14] и редко выпадая из этого диапазона. При этом соотношение кларков этих металлов, согласно большинству источников, находится в диапазоне значений (50-80):1 в пользу циркония [2, 10, 15, 16]. В редчайшем минерале скандия тортвейтите $(Sc,Y)_2[Si_2O_7]$ содержание гафния аномально высоко и почти в 2 раза по массе превышает содержание циркония [10]. Единственным утвержденным минералом гафния является очень редкий гафнон $HfSiO_4$, силикат гафния, образующий непрерывный ряд твёрдых растворов с цирконом $ZrSiO_4$. Гафний и цирконий литофильны, они присутствуют в земной коре преимущественно в виде оксидов и силикатов. Из минералов, которые служат источниками гафния, на первом месте по значимости находятся циркон и бадделеит ZrO_2 , в которых гафний изоморфно замещает цирконий. При получении ядерно-чистого циркония для атомной энергетики гафний, как правило, уходит в отвалы. Как самостоятельный компонент гафний не встречается ни в каких минералах, не содержащих циркония. Таким образом, звезда Ферсмана для гафния имеет всего один луч и потому не представляет особого интереса (рис. 2).

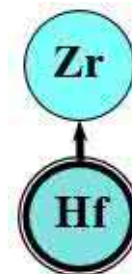


Рис. 2. Геохимическая звезда гафния

Рений

Рений был открыт намного позже всех остальных нерадиоактивных элементов и его содержание в земной коре намного меньше, у

любого из них [15]. Согласно большинству источников, он более редок, чем золото и платиновые металлы, в отличие от которых рений не образует собственных месторождений и почти не имеет собственных минералов. Специфика применения рения обусловлена в первую очередь его способностью придавать сплавам исключительную жаропрочность и другие ценные качества, а также его каталитической активностью. В XX веке отечественная добыча рения для нужд СССР осуществлялась на месторождениях Казахской ССР (Джезказган). После развала Советского Союза сырьевые источники рения на территории Российской Федерации практически не осталось. Однако в 1992 году на острове Итуруп Курильской гряды в фумаролах вулкана Кудрявый было обнаружено непрерывно возобновляемое месторождение рения вулканического происхождения, которое в перспективе может обеспечить все потребности нашего государства в этом уникальном металле. До этого повышенное содержание рения было отмечено только в выбросах вулкана Усу на острове Хоккайдо (Япония) в 1986 году. На этих вулканических месторождениях в виде возгонов фумарольных скважин был найден уникальный минерал рения – рениит ($\text{Re}_x\text{Mo}_x\text{S}_2$, при x от 0,00 до 0,019), который является продуктом исключительно вулканической деятельности и нигде больше не встречается [23–25]. Рений находится как в фумарольных газах, так и в твердых фумарольных образованиях вместе с индием, германием и золотом, что также имеет практическое значение при их попутном извлечении.

Рений халькофилен и потому накапливается только в сульфидных минералах. В связи с близостью радиусов ионов у Re^{4+} и Mo^{4+} (соответственно 0,77 и 0,79 Å) рений испытывает большое сродство к молибдену и сопутствует ему во всех молибденовых и медно-молибденовых месторождениях [22]. Содержание рения в молибдените MoS_2 находится в диапазоне от десятитысячных до десятых долей процента, что является рекордом среди минералов-носителей рения. В пирите и халькопирите среднее содержание рения составляет соответственно $3 \cdot 10^{-5}$ и $6 \cdot 10^{-5}$ %, а максимальное не превышает $2 \cdot 10^{-3}$ % [11]. Минералы-молибдаты повеллит CaMoO_4 и вольфенит PbMoO_4 содержат не более $3 \cdot 10^{-5}$ % рения. Присутствие меди в молибденовом сырье, как правило, повышает содержание в нём рения, в связи с чем именно на медно-молибденовые месторождения приходятся основные мировые запасы этого металла. Интересно отметить, что рений добывают также попутно при переработке уранового

и уран-ванадиевого сырья сорбционными методами. Кроме этого, рений накапливается в сырье органического происхождения, например в битуминозных медистых сланцах, где его содержание достигает 0,007%, и в других угленосных отложениях, которые могут в перспективе также являться источником рения. Рений в минеральном сырье сопутствует также платиновым металлам [26]. В некоторых литературных источниках, в том числе и в монографии А.Е. Ферсмана, упоминается горизонтальное сродство рения с вольфрамом [2, 27]. Геохимическая связь этих металлов, по всей видимости, опосредована присутствием в вольфрамовых рудах молибдена, который изоморфно замещается рением в его минералах и соединениях. На актуализированной нами геохимической звезде рений соединен с вольфрамом пунктирной линией, поскольку их сродство невелико и в настоящее время не находит практического применения (рис. 3). Ассоциация рения с никелем, наблюдаемая на некоторых медно-никелевых месторождениях, скорее всего обусловлена его сродством с медью, так как при переработке рений концентрируется именно в медных концентратах [2, 28].

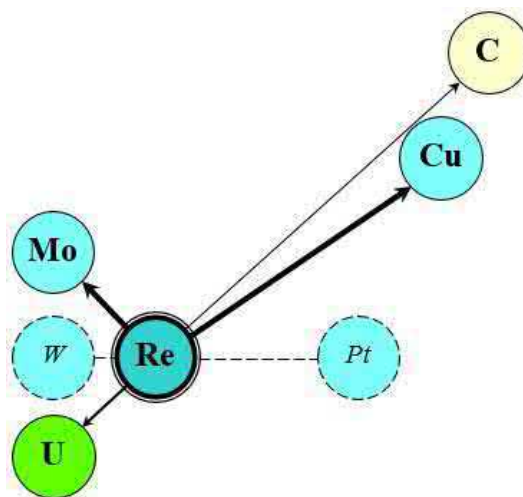


Рис. 3. Геохимическая звезда рения

Кадмий

В атомной энергетике кадмий используют в первую очередь в качестве поглотителя нейтронов, как на исследовательских установках в виде фольги, так и на зарубежных АЭС в виде сплава с индием и серебром, которые в стержнях системы управления и защиты могут служить без замены до 20 лет [8, 21]. Кадмий отличается высокой токсичностью и способностью к накоплению в живых организмах. Предельно-допустимая концентрация кадмия в

почве 0,5-2,0 мг/кг, а воде 8-20 мкг/л [26], при этом он имеет высокую подвижность и легко попадает в грунтовые воды. Хотя кадмий, в отличие от индия, традиционно относят к так называемым «малым металлам» [5] и не рассматривают в классических курсах их химии и технологии [9-11], по своей распространенности и геохимическому поведению он относится к рассеянным и очень редким элементам. Кадмий очень халькофилен и обнаруживается только в сульфидном сырье, в первую очередь, в сфалерите – кубической модификации ZnS с алмазоподобной структурой, где его содержание достигает 5,0%, а в среднем составляет 0,4-0,6%. Собственные минералы кадмия не имеют практического значения, месторождений он не образует. В отличие от индия, кадмий преимущественно встречается в светлых сфалеритах (с пониженным содержанием железа и марганца) – клейофанах, и даже, по некоторым данным, в гексагональной модификации ZnS – вюрците, в котором индий, как правило, не содержится [5]. Кадмий накапливается в медных рудах, а при цементации в цинковом производстве попадает в медно-кадмиевый кек, что свидетельствует о сродстве этих двух металлов [2, 3, 5]. Большую часть кадмия добывают при переработке цинкового, в меньшей степени – свинцового и медного рудного сырья. Повышенным содержанием кадмия отличаются также сульфиды железа и довольно редкие в природе сульфиды марганца. Связь кадмия со ртутью выражена слабо, поэтому ртутные руды, как правило, содержат мало кадмия [5]. Больше кадмия в сложных сульфидах: в халькопирите (медном колчедане) $CuFeS_2$ и станнине (оловянном колчедане) Cu_2FeSnS_4 , где его содержание достигает 0,2%. Кадмий также проявляет некоторое сродство с серебром, галлием, индием и таллием, которые сопутствуют кадмию при комплексной переработке полиметаллических сульфидных руд. Его геохимическая звезда представлена на рис. 4.

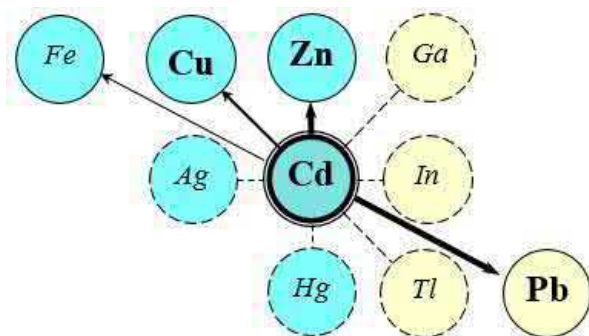


Рис. 4. Геохимическая звезда кадмия

Галлий

Галлий находит широкое применение в полупроводниковой технике в качестве компонента соединений состава $A^{III}B^V$. Благодаря низкой температуре плавления и очень широкому диапазону температур, при которых галлий находится в жидком состоянии, и он сам, и его сплавы используются как рабочие тела высокотемпературных термометров и сверхмощных нейтронных трубок с жидким анодом [13].

Упомянутое выше название «изоморфический крест» хорошо иллюстрируется геохимической звездой галлия, которая, как и в случае с кадмием, достаточно проста и логична. Этот рассеянный элемент испытывает наибольшее сродство к алюминию, руды которого, в первую очередь бокситы Al_2O_3 , являются основным его сырьевым источником. Содержание галлия в алюминиевых рудах находится в диапазоне от тысячных до десятых долей процента. Вместе с тем галлий проявляет сродство и сопутствует в рудном сырье цинку и германию, хотя, в отличие от них, намного слабее проявляет свои халькофильные свойства. Содержание галлия как изоморфной примеси в германите $Cu_{13}Fe_2Ge_2S_{16}$ достигает 1,85%, что является рекордом среди минералов за исключением минералов самого галлия, первый из которых, галлит $CuGaS_2$, тоже был впервые обнаружен в германиевых месторождениях. В гораздо меньшей степени проявляется сродство галлия с халькофильными кадмием и индием, а также с оловом и кремнием. А.Е. Ферсман в [2] отмечает близость химических свойств и ионных радиусов у галлия и железа в степени окисления +3 (соответственно 0,76 и 0,785 Å [22]), что приводит к накоплению этого элемента в окисных железных рудах. Учитывая колоссальные объёмы сырья, перерабатываемого чёрной металлургией, отходы и полупродукты её производств представляют собой перспективный сырьевой источник для галлия и других рассеянных химических элементов [7]. На геохимической звезде галлия (рис. 5) отражена его склонность к накоплению в нефтях, битумах и каустобиолитах, которые представляют интерес в плане комплексной переработки с выделением всех ценных элементов, включая галлий, содержание которого в золах от их сжигания может достигать десятых долей процента.

В цинковом производстве при переработке огарка методом вельцевания галлий, в отличие от индия и германия, концентрируется в цинковом клинкере, извлечение галлия из которого

проблематично [13]. Также галлий часто концентрируется в алюмосиликатах, то есть в хвостах обогащения или выщелачивания цинкового производства, переработка которых принципиально осложнена и нецелесообразна.

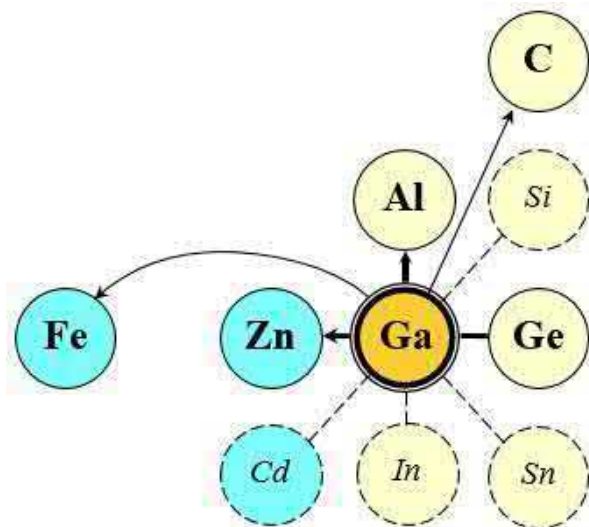


Рис. 5. Геохимическая звезда галлия

Цезий и рубидий

Два самых тяжёлых щелочных металла - рубидий и цезий - в металлическом виде отличаются высокой химической активностью и, благодаря низкой работе выхода электрона, традиционно находят применение в высокочувствительных фотоэлементах, фотоумножителях, в приборах ночного видения. Благоприятное сочетание квантовых свойств ядер рубидия и цезия с их физико-химическими свойствами создаёт предпосылки создания сверхточных атомных часов на их основе, а также высокочувствительных датчиков магнитного поля и компонентов квантовых компьютеров. Для космической техники цезий интересен как рабочее вещество ионных двигателей космических аппаратов, имеющих рекордный удельный импульс [9], и как жидкометаллический теплоноситель, обладающий низкой температурой плавления и высокой теплопроводностью.

Цезий довольно редок, его в земной коре содержится в 30 раз меньше, чем рубидия. Оба элемента исключительно рассеяны и месторождений не образуют. Один из собственных минералов цезия – поллуцит, представляющий собой водный алюмосиликат натрия и цезия, имеет промышленное значение. Долгое время считалось, что рубидий минералов не образует вообще. Однако позже были открыты три собственных минерала рубидия – раманит-(Rb),

рубиклин и волошинит, которые, впрочем, очень редки и не имеют практического значения. Как цезий, так и рубидий являются литофильными элементами и сопутствуют прочим щелочным элементам в силикатах, алюмосиликатах и алюмобериллатах. Наибольшее сродство цезий и особенно рубидий проявляют к калию, что является следствием близости их ионных радиусов, соответственно 1,81, 1,66 и 1,52 Å [22]. Карналлит, представляющий собой двойной хлорид калия и магния $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, образует верхние горизонты соляных месторождений и в больших количествах перерабатывается на предприятиях по производству металлического магния, а также калийных удобрений. Этот минерал содержит в себе рубидий и в меньшей степени цезий, изоморфно замещающие калий в кристаллической решётке минерала. Хлорида рубидия в карналлите содержится 0,015-0,15%, что делает этот минерал перспективным сырьём для попутного получения рубидия. В России крупнейшее месторождение карналлита находится в Соликамске (Пермский край). Из отработанного электролита магниевых производств рубидий получают сорбцией на ферроцианидах железа и никеля.

Из всех минералов в качестве сырьевых источников рубидия и цезия следует отметить лепидолит, являющийся в первую очередь литиевым сырьём. Несмотря на существенное различие ионных радиусов рубидия и цезия с ионным радиусом лития, лепидолит содержит повышенное количество этих рассеянных элементов. Содержание рубидия в лепидолите достигает рекордных значений (0,6–1%). Большая часть рубидия в настоящее время добывается именно из этого сырья попутно с получением лития.

При получении цезия из поллуцита его отделяют от прочих минералов горно-обогатительными методами, позволяющими получить концентраты с содержанием Cs_2O до 20-25%. Поллуцитовый концентрат при переработке вскрывают соляной или серной кислотами. Поллуцит содержит в себе рубидий и калий, являясь в большей степени цезиевым сырьём. К сожалению, редкость этого минерала обуславливает дефицит цезия на мировом рынке. Также сложной и важной технологической задачей является очистка рубидия и цезия от прочих щелочных элементов, в первую очередь калия, а также их отделение друг от друга. В перспективе предлагается извлекать рубидий и цезий из растворов, получаемых после выделения глинозёма из нефелина.

Высоким геохимическим сродством к цезию и особенно к рубидию обладает таллий. В

своём одновалентном состоянии таллий имеет ионный радиус, очень близкий к ионному радиусу иону рубидия, сопутствуя ему и другим щелочным элементам в геологических формациях. Однако практического значения это сродство пока что не имеет в связи с малым содержанием таллия в таком сырье, на два порядка меньшим, чем у рубидия, и в 3,5 раза меньшим, чем у цезия, в соответствии с соотношением их кларковых чисел [29]. Это делает попутное с рубидием и цезием извлечение и концентрирование таллия пока что экономически нецелесообразным.

Геохимические звёзды цезия и рубидия приведены соответственно на рис. 6 и 7.

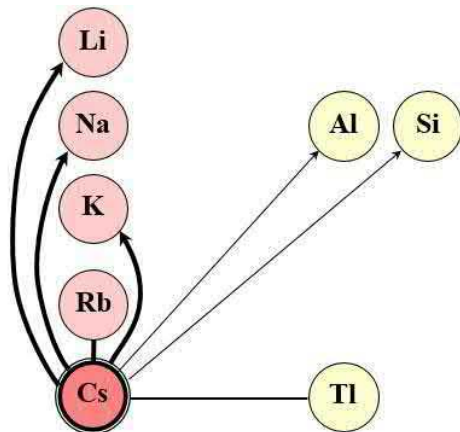
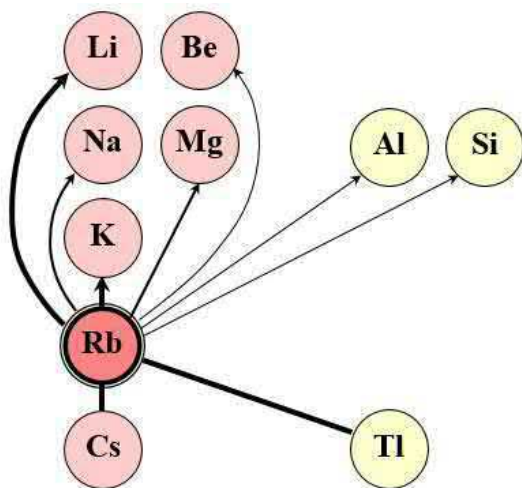


Рис. 6. Геохимическая звезда цезия



7. Геохимическая звезда рубидия

Ванадий

Этот рассеянный химический элемент востребован в первую очередь чёрной металлургией. Большая часть добываемого в мире ванадия используется для производства

углеродистых сталей, для выпуска инструментальных, штамповочных, легированных, а также высокопрочных низколегированных сталей с содержанием ванадия 0,05–0,3%, которые востребованы, в частности, при изготовлении арктических газо- и нефтепроводов большого диаметра [30]. В атомной энергетике в качестве конструкционных материалов нашли применение легированные ванадием хромомолибденовые стали. Им легируют также алюминиевые и титановые сплавы, используемые в авиастроении и в подводном судостроении. Кроме того, некоторые соединения ванадия, например пентаоксид V_2O_5 и оксихлорид $VOCl_3$, широко используются в качестве катализаторов в реакциях органического синтеза и при контактном производстве серной кислоты.

Из прочих рассеянных элементов ванадий выделяется количеством и разнообразием собственных минералов. К важнейшим минералам ванадия относят ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$, деклуазит $Pb(Zn, Cu)VO_4OH$, роскоэлит $KV_2(AlSi_3O_{10}) \cdot (OH, F)_2$ и минералы урановых месторождений карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot H_2O$ и тюямунит $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Вместе с серой он входит в минерал патронит VS_4 , что свидетельствует об одновременной халькофильности и литофильности этого химического элемента. Однако наибольшее его количество добывается сейчас попутно с переработкой руд других металлов, в первую очередь шлаков от выплавки чугуна из титаномагнетитов, содержание ванадия в которых составляет 0,1–3,5% в пересчете на его пентаоксид. На коренные титаномагнетитовые месторождения приходится до 90% всех мировых запасов ванадия. В России повышенным содержанием ванадия отличаются руды Урала, Карелии и Кольского полуострова.

В соответствии со своим положением в таблице химических элементов, ванадий проявляет сродство к таким пентавалентным неметаллам, как фосфор и мышьяк. В некоторых фосфоритах и фосфатных сланцах, например в США, обнаруживается до 0,5% ванадия, кроме того, повышенным содержанием фосфора отличаются некоторые ванадиеносные осадочные железные руды. Сродство к углероду проявляется у ванадия в склонности накапливаться в нефтях, битумах, асфальтах, нефтеносных песчанниках, битуминозных сланцах и прочих каустобиолитах. В одной тонне нефти некоторых месторождений полуострова Мангышлак (Республика Казахстан) содержится до 250 граммов ванадия [30]. Бокситы осадочного происхождения содержат обычно

Рис.

до 0,05% ванадия, хотя иногда его концентрация в них достигает 0,12%.

Ванадий входит в состав минералов, содержащих свинец (ванадинит), и в состав урановых минералов, из которых добывается до 20% мирового ванадия. Таким образом, у него проявляется сродство к химическим элементам совершенно различной природы, что отражено на геохимической звезде, приведённой на рис. 8.

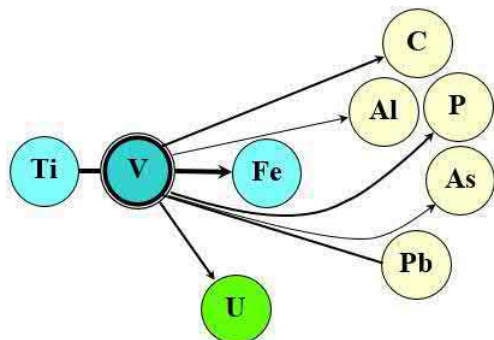


Рис. 8. Геохимическая звезда ванадия

Индий

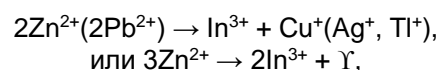
Индий, наряду с галлием и германием, — ключевой компонент полупроводниковых материалов, прежде всего соединений $A^{III}B^V$ [8]. В последние годы материалы на его основе широко используются в светодиодных осветительных приборах. В виде сплавов с кадмием и серебром индий используется в системе управления и защиты АЭС, находит применение в космической технике, машиностроении и металлургии.

Индий по причине его рассеянности получают только попутно в производстве цинка, свинца, меди и олова как основных минералообразующих элементов. Для кларка индия приводят значения от $0,2 \cdot 10^{-5}$ до $2,5 \cdot 10^{-5}\%$ (0,02 – 0,25 г/т). Семнадцать его собственных минералов и сложные сульфостаннаты свинца, содержащие индий, так редки, что не представляют промышленного значения, за исключением фуларол вулкана Кудрявый на острове Итуруп Курильской гряды [23], где он накапливается в виде отложений кадмоиндита $CdIn_2S_4$, абрамовита $Pb_2SnInBiS_{7-x}Se_x$ и знаменскийта $Pb_4In_2Bi_4S_{13}$ совместно с рением, германием, кадмием и золотом до концентраций 50-500 г/т [23, 31]. Основным минеральным источником индия является сфалерит ZnS , в котором индий изоморфно замещает цинк. Особенно богаты элементом тёмные разновидности сфалерита — марматиты — с повышенным содержанием железа и марганца, где его содержание может достигать 1,5%.

За счёт типичных для данного случая изоморфных замещений наблюдается корреляция содержания в сфалерите индия, железа и олова. Ионный радиус In^{3+} близок к радиусам Zn^{2+} и Fe^{2+} , соответственно 0,94, 0,88 и 0,92 Å [22], что определяет их кристаллохимическое сродство.

Приведём характерные схемы изоморфных замещений:

- в сфалерите $Zn_{1-x}S$ и галените PbS :

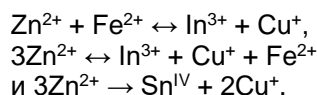


где γ – вакансия,

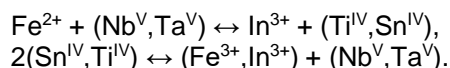
- в виде In_2S_3 в антимоните Sb_2S_3 , галените и сфалерите,

– в виде изоморфного $CuInS_2$, что соответствует минералу рокезиту, в халькопирите и станнине.

Кроме того, возможны изоморфные замещения:



Возможна ассоциация индия с титаном, ниобием и танталом благодаря сложным схемам гетеровалентного замещения [32]:



Основная часть запасов индия содержится в свинцово-цинковых месторождениях (70-75%), хотя они обычно не богаты индием. В перспективе представляют интерес оловянные месторождения, на которые приходится 10-15% его запасов, содержание индия в которых часто превосходит цинковые и медноколчеданные руды. Концентрация индия в касситерите в некоторых случаях достигает 0,45%.

Сульфидные минералы железа пирит и пирротин в настоящее время практически не перерабатываются, в то время как в них может находиться значительное количество индия. Есть данные по его повышенному содержанию даже в вольфрамовом и титановом сырье [27, 28, 33, 34]. Эти источники могут оказаться перспективными в случае существенного повышения цены на металл, связанного с исчерпанием основных его запасов, прежде всего, наиболее доступных и рентабельных [8].

Также геохимическая связь проявляется у индия с сурьмой, висмутом и мышьяком. Подобно германию, индий в рудах изоморфно не

замещает мышьяк, однако он всегда сопутствует индию, в том числе в свинцово-цинковом производстве, что требует специальных мер по его отделению.

Таким образом, индий проявляет прежде всего халькофильные свойства, ассоциируясь с цинком, но также отчасти имеет литофильный и сидерофильный характер. Большее содержание элемента наблюдается в цинковых и оловянных колчеданно-полиметаллических, т.е. в сульфидных рудах с повышенной концентрацией железа, а также в касситерите SnO_2 . По некоторым данным, перспективными для извлечения индия могут быть медно-молибденовые месторождения. В то же время с ртутью, несмотря на указание об этом в [35], индий практически не ассоциирован.

При переработке бокситов в алюминиевом производстве индий совместно со скандием переходит в так называемый «красный шлам», основой которого является Fe_2O_3 (~60%), проявляя этим своё сродство с железом. Это может иметь практическое значение при условии разработки технологии комплексного извлечения из красных шламов Ga, Sc и In. Содержание индия в красных шламах (10-20 г/т) близко к его содержанию в таких минералах железа, как арсенопирит FeAsS и тетраэдрит $(\text{Cu}_3\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_3$ или $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) [33].

Индий проявляет сродство с кадмием, галлием, германием и таллием, которые сопутствуют ему при комплексной переработке полиметаллических сульфидных руд. На актуализированной геохимической звезде указано также сродство индия с железом, сурьмой, мышьяком и, несколько более слабое, с серебром (рис. 9).

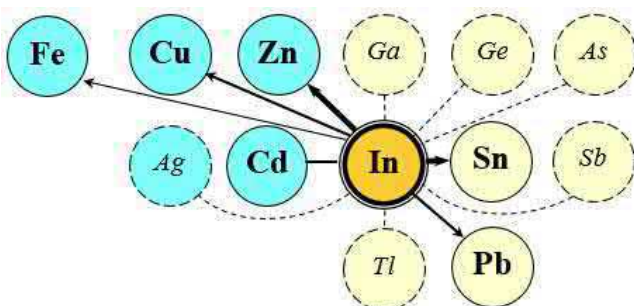


Рис. 9. Геохимическая звезда индия

Таллий

Таллий в виде смешанных галогенидов используется в инфракрасной технике для изготовления окон, прозрачных в широком диапазоне спектра ИК-излучения. Монокристаллы хлорида таллия (I) применяют для регистрации

частиц высоких энергий в счётчиках Черенкова [11]. Аномальное химическое сродство его одновременно и к щелочным металлам, и к серебру (I) послужило тому, что таллий был в шутку назван «утконосом среди химических элементов» [36]. Эта особенность обуславливает многообразие минералов таллия (по некоторым данным, их более 90). Литофильность таллия проявляется в его одновалентном состоянии, тогда как трёхвалентный таллий показывает сильные халькофильные свойства. Поведение таллия в земной коре на момент написания монографии [2] было ещё недостаточно изучено. Полвека спустя в [3] была представлена геохимическая звезда таллия, содержащая его связи исключительно с халькофильной группой элементов, играющих важную роль в технологии получения этого очень редкого и крайне рассеянного элемента. Недостатком этой звезды, на наш взгляд, является то, что на ней не приведены щелочные металлы, в первую очередь рубидий, которому таллий является ближайшим аналогом и всюду сопутствует, поскольку радиусы их одновалентных ионов практически совпадают, имея значения 1,66 и 1,64 Å соответственно [22]. В [29] указано, что в лепидолите, содержащем в среднем 1,5% рубидия, всегда присутствует также и таллий с концентрацией 0,015%, что является довольно высокой для него величиной. Вместе с калием, цезием и другими щелочными металлами таллий входит в состав природных силикатов и алюмосиликатов пегматитовых, магматических и пневматолитовых месторождений, сопутствует им в месторождениях хлоридных солей. К сожалению, этот сырьевой источник таллия в настоящее время применения не находит. Для получения таллия используют руды полиметаллических сульфидных, в первую очередь свинцово-цинковых месторождений. Значительное количество таллия попадает вместе с медно-кадмиевыми кеками на производство кадмия, который испытывает к таллию сильное сродство. Наиболее обогащённым по таллию продуктом кадмиевого производства являются хлоридные дроссы – отходы рафинирования металлического кадмия хлоридом аммония.

Таллий сопутствует железу в пирите, при обжиге которого в огарке остаётся до 80% таллия, а остальное улавливается мокрыми электрофильтрами после возгонки. Пиритные огарки, наряду с полупродуктами производства кадмия, возгонами и пылями медеплавильных и свинцовоплавильных печей, являются в настоящее время основными сырьевыми источниками таллия.

На геохимической звезде указано также сродство таллия с серебром и, несколько более слабое, – с ртутью, индием и висмутом (рис. 10).

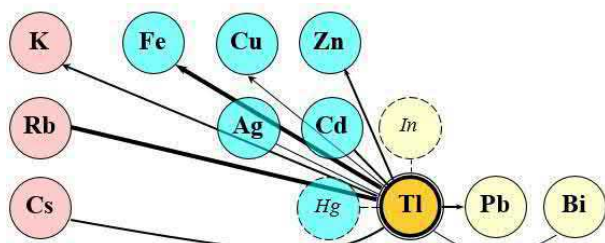


Рис. 10. Геохимическая звезда таллия

Германий

Своим возникновением и развитием полупроводниковая техника в немалой степени обязана такому рассеянному элементу, как германий [7]. И если по ряду направлений он со временем уступил позиции другим полупроводниковым материалам, в первую очередь кремнию, то в области инфракрасной оптики германий незаменим и конкурентов не имеет. Кроме того, германий широко используется в оптоволоконных устройствах, а катализаторы на основе его соединений нашли применение в технологии синтетических полимерных материалов. Дефицит германия, вызванный прогрессом наукоёмких направлений техники, в настоящее время существенной частью компенсируется вовлечением в переработку вторичных сырьевых источников.

Геохимическая звезда Ферсмана для германия (рис. 11) была подробно рассмотрена и актуализирована в работе [7]. В ней было учтено его сродство с кремнием, галлием и мышьяком, соседствующими с германием в таблице элементов, а также склонность к накоплению в свинцовых, медных и цинковых рудах.

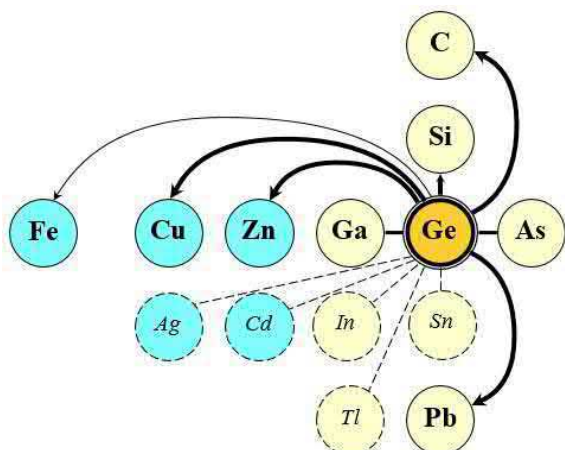


Рис. 11. Геохимическая звезда германия

Важнейшим, с практической точки зрения, естественным резервуаром для германия являются некоторые каустобиолиты, в первую очередь бурые угли и горючие сланцы, что отмечено на геохимической звезде связью «германий-углерод». Около тридцати известных на сегодня собственных минералов германия, включая важнейшие из них аргиродит Ag_8GeS_6 , германит $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{S}_{16}$ и реньерит $(\text{Cu}, \text{Zn})_{11}(\text{Ge}, \text{As})_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$, в которых ему сопутствуют цинк, медь, серебро, железо и мышьяк, практически все представляют собой сульфиды сложного состава. Они не представляют практического значения, либо их уникальные месторождения уже выработаны.

В работе [7] отмечено также, что повышенное содержание германия в железных рудах отдельных месторождений создаёт предпосылки использования полупродуктов и отходов от их переработки в качестве дополнительного источника германия для народного хозяйства. Несколько слабее и реже проявляется геохимическое сродство германия с кадмием, индием, таллием и оловом.

Скандий

Рассеянность скандия в земной коре и сложность добычи в сочетании с дефицитностью и высокой востребованностью обуславливают его высокую стоимость на мировом рынке [9, 37, 38]. Исторически скандий относят к группе редкоземельных металлов, хотя по геохимическому своему поведению и по технологии производства он резко отличается от прочих 15 представителей этой группы и является типичным рассеянным элементом. Содержание скандия в рудах металлов, попутно с которыми его добывают, как правило, не превышает десятых долей процента. Этот химический элемент находит применение в первую очередь как компонент алюминиевых сплавов с уникальными эксплуатационными характеристиками, а кроме того, при изготовлении лазеров, ферритов и высокоинтенсивных ртутных ламп. В атомной энергетике используется его способность образовывать гидриды, поэтому тонкие плёнки скандия, насыщенные тритием, иногда находят применение в качестве источников бета-частиц и мишеней нейтронных генераторов. В природе скандий находится в трёхвалентном состоянии. Минералы скандия известны, но практического применения в технологии они не имеют, так что скандий, как и положено рассеянному элементу, добывается попутно с другими металлами при комплексной переработке сырья. Скандий сопутствует в качестве изоморфной

примеси в минералах как своим ближайшим соседям по таблице элементов, таким как титан, кальций и иттрий, так и более далёким, таким как вольфрам, цирконий и олово, предпочитая находиться в оксидах, силикатах, алюмосиликатах и практически не встречаясь в сульфидных минералах. Содержание скандия в минералах колеблется от 0,005 до 0,3%. В металлическом виде и в составе соединений скандий по многим своим химическим и физическим свойствам похож на алюминий, однако геохимическое их сродство выражено намного менее явно. Так, при переработке бокситов скандий, в отличие от алюминия и галлия, предпочитает переходить в красные шламы, то есть сопутствует железу, к которому испытывает большее сродство, чем к алюминию. Ионный радиус скандия (3+) 0,885 Å близок к радиусам ионов железа (2+) 0,92 Å, марганца (2+) 0,97 Å, магния, циркония, тория, иттрия и кальция, которые ему сопутствуют в различном минеральном сырье [9]. Скандий часто встречается в таких магнезиально-железистых минералах, как слюды, пироксены и гранаты. Проявляя сродство не только к железу, но и к магнию, он входит в состав минералов бериллия и циркония. Он охотно ассоциируется с редкоземельными элементами, предпочитая иттриевую подгруппу, вместе с которыми присутствует в фосфоритах и апатитах. Как перспективный сырьевой источник скандия рассматривают золы от сжигания некоторых углей, в которых содержание скандия достигает 0,01%. На сегодня наибольшую важность в качестве сырьевого источника скандия имеют растворы скважинного подземного выщелачивания урановых месторождений, а кроме того, отходы и полупродукты вольфрамового, циркониевого, оловянного и титанового производств. Учитывая огромные объёмы переработки бокситов, перспективным скандиевым сырьём являются красные шламы, требующие масштабной утилизации с комплексным извлечением из них всех ценных компонентов. Основные запасы России по скандию сосредоточены в титановых концентратах Туганского месторождения (Томская область), в рудах Томтора (Якутия) и Ковдорского магнетит-апатит-бадделеитового месторождения (Мурманская область), но, по факту, скандий извлекается сейчас только из растворов подземного выщелачивания урана месторождений Даллур и Хиагда на опытных производствах Госкорпорации «Росатом». Геохимическая звезда скандия, составленная с учётом всего вышеназванного, приведена на рис. 12.

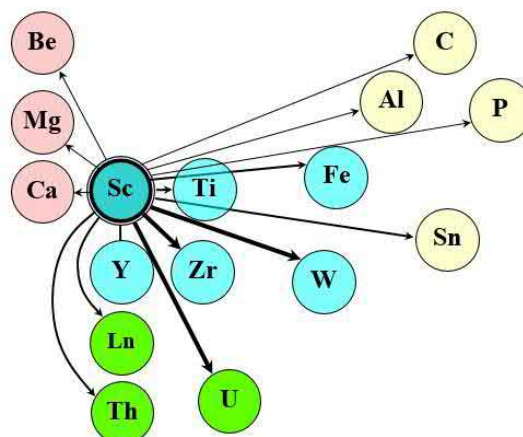


Рис. 12. Геохимическая звезда скандия

Селен и теллур

Исторически селен одним из первых стал широко применяться для изготовления полупроводниковых выпрямителей электрического тока, так называемых «селеновых столбов», которые удобны тем, что способны «вылечивать» небольшие дефекты, возникающие в результате пробоя, и малочувствительны к ионизирующему излучению. Фотоэлементы на основе селена по диапазону светочувствительности близки к человеческому глазу, поэтому традиционно находят применение в фотоэкспонометрах, а также в офисных сканерах. Соединения теллура и селена очень эффективны в качестве рабочих материалов компактных полупроводниковых термоэлектротермообразователей, которые имеют очень высокий КПД [9]. При изготовлении холодильников Пельтье, в частности, при охлаждении анодов рентгеновских трубок, используют полупроводники на основе теллуридов-селенидов висмута, свинца, сурьмы, цезия и редкоземельных металлов. Теллурид кадмия-цинка применяют в детекторах рентгеновского и гамма-излучений, а в тепловидении используют детекторы ИК-излучения на основе сплавов КРТ (кадмий-ртуть-теллур). При строительстве турбин ветряных электростанций используют покрытие из теллура, обладающее уникальными антифрикционными свойствами [39].

Являясь во многом аналогами серы, селен и теллур являются намного более редкими компонентами земной коры. Содержание в ней селена, по разным источникам, колеблется от 0,05 до 0,60 г/т, а кларковое число теллура, по данным ряда исследователей, даже меньше, чем у золота [15, 16, 19, 20]. Большинство исследователей сходится в том, что теллура

в земной коре содержится приблизительно в 50 раз меньше, чем селена. Тем не менее селен намного больше теллура рассеян и имеет меньше собственных минералов. Кроме этого, селен отличается от теллура своей важной биологической ролью. Входя в состав незаменимой для синтеза некоторых белков аминокислоты селеноцистеина, он является важнейшим микроэлементом практически для всех животных и человека [40]. Содержание селена в их пище должно быть строго регламентировано, поскольку его избыток приводит к отравлениям, а недостаток нарушает обмен веществ. Некоторые формы селена, например селениды, отличаются высокой токсичностью и не восполняют дефицит селена в живых организмах. Интересно отметить, что селеноцистеин, в отличие от прочих аминокислот, не усваивается из пищи непосредственно, в процессе метаболизма он разлагается и синтезируется заново. Селен лучше усваивается организмами животных, если в качестве второго микроэлемента ему сопутствует цинк.

Наибольшее количество селена и теллура присутствует в земной коре в виде сульфидных минералов. Геохимическая звезда селена, приведённая в [2], отражает лишь замещение селеном серы в её соединениях, сильное его сродство к теллуру и более слабое – к висмуту. Вместе с тем распределение селена и теллура в земной коре носит намного более сложный характер. Селен и в меньшей степени теллур присутствуют в таких сульфидных минералах, как пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 и галенит PbS . Известно, что важнейшим сырьевым источником селена являются сульфидные медные руды, в которых его находят в количествах порядка сотых долей процента. Селен и теллур испытывают сильное сродство с серебром, с которыми они образуют ряд минералов, а с золотом минералы образует только теллур, которым вследствие этого обогащены многие золоторудные месторождения. Вторым по значимости источником селена и теллура являются свинцовые руды. Перспективны для комплексной переработки кобальт-теллуридно-селенидные месторождения и ртутно-сурьмяные месторождения с повышенным содержанием селена и теллура. При первичном обогащении медных руд большая часть селена и теллура попадает в пиритный концентрат, что говорит о высоком сродстве этих элементов с железом. Сродство теллура и особенно селена к никелю проявляется в том, что эти элементы распределяются поровну при разделении

медно-никелевых руд между медным и никелевым концентратами. В отличие от теллура, повышенным содержанием селена характеризуется сырьё некоторых урановых месторождений. Теллур в касситерито-сульфидных и вольфрамито-кварцевых месторождениях сопутствует висмуту. Повышенным содержанием селена и теллура в некоторых случаях характеризуется молибденит. Актуализированные геохимические звёзды селена и теллура приведены на рис. 13 и 14.

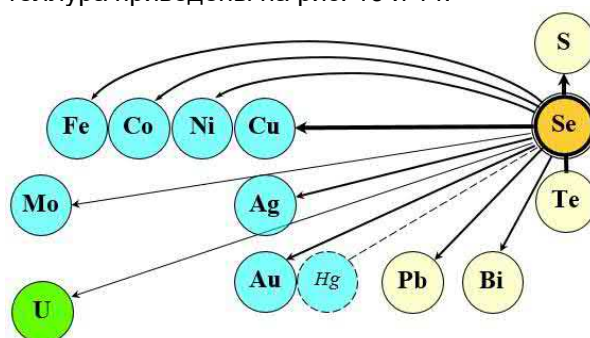


Рис. 13. Геохимическая звезда селена

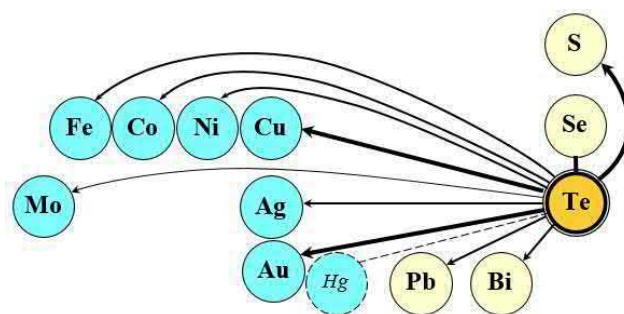


Рис. 14. Геохимическая звезда теллура

Где ещё могут пригодиться звёзды Ферсмана?

Помимо рассеянных элементов, чьи геохимические звёзды Ферсмана наиболее информативны и удобны для применения на практике, стоит отметить ещё одну группу химических элементов, для которых применение подобных схем может оказаться целесообразным. Это так называемые металлы-носители [2], которые корректнее будет назвать металлами-коллекторами за их способность концентрировать в своих рудах и месторождениях различные редкие и рассеянные элементы. Типичным примером являются свинец, звезда Ферсмана для которого приведена в [2, 3] и на рис. 15, а также цинк, играющий ключевую роль в технологии индия и ряда других сопутствующих ему рассеянных металлов (рис. 16) [41].

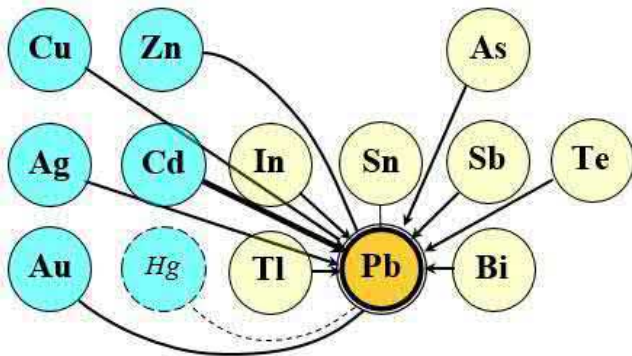


Рис. 15. Геохимическая звезда свинца

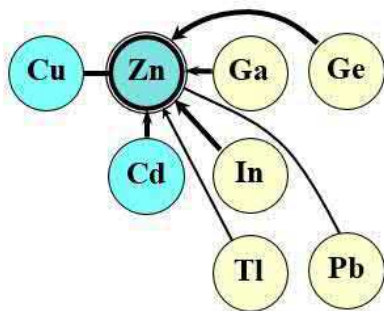


Рис. 16. Геохимическая звезда цинка

Ключевым отличием геохимических звёзд таких элементов от всех рассмотренных выше примеров является их центростремительный характер, поскольку стрелки от сопутствующих элементов на этих схемах направлены к металлу-коллектору, размещённому в их центре. Геохимические звезды свинца и цинка наглядно и в сжатом виде представляют всё разнообразие химических элементов, которые с ними ассоциируются. Представляет интерес составить подобные звёзды и для других металлов-коллекторов. Однако следует признать, что один и тот же элемент может встречаться в месторождениях различного типа, а это будет существенно влиять на характер ассоциации. Например, в элементный микропримесный состав пирита (FeS_2) входят такие типично халькофильные элементы, как селен, теллур и кадмий, которые в оксидных железных рудах не встречаются. Для тех металлов-коллекторов, которые способны к формированию в природе месторождений из минералов различных типов, будет корректнее составить одновременно несколько геохимических звёзд для каждого случая.

Ограничения по применению геохимических звёзд

Для редких элементов, имеющих собственные месторождения, например, таких как литий

или бериллий, геохимические звёзды не так информативны, как для элементов рассеянных. Как правило, редкие, но не рассеянные элементы испытывают ассоциацию с очень небольшим количеством химических элементов, а их литофильность или халькофильность носит намного более ярко выраженный характер. В полной мере это относится также и к металлам платиновой группы, к золоту и серебру, для которых известны собственные месторождения. В ряде случаев редкий или драгоценный металл может сам выступить коллектором, как это происходит с литием, который в своих минералах выступает коллектором по отношению к рубидию, цезию и таллию, или с золотом, которому сопутствует теллур. Но производство редких и драгоценных металлов имеет намного меньшую мощность по сравнению с масштабами производств чёрной и цветной металлургии. Поэтому во многих случаях микропримеси рассеянных элементов, ассоциированные с рудообразующим редким металлом, попадают в отвалы из-за нерентабельности организации их переработки. По мере накопления отвалов, содержащих ценные элементы, их привлекательность как техногенного источника редких и рассеянных элементов многократно возрастает.

Следует также принимать во внимание, что в ряде случаев геохимическая ассоциация химических элементов происходит в природе совершенно по другим механизмам, которые не отражаются их геохимическими звёздами Ферсмана. Типичный пример – рудообразование в фумаролах вулкана Кудрявый острова Итуруп Курильской гряды. Накопление редких элементов в них происходит совершенно особым образом - за счёт повышенной летучести их химических соединений, образующихся в недрах Земли. Вулканическое месторождение вулкана Кудрявый одновременно характеризуется высоким содержанием таких ценных элементов, как индий, германий, кадмий, таллий, серебро, золото и особенно рений, содержание которого в фумарольных отложениях в ряде случаев в десятки тысяч раз превышает его кларковое содержание в земной коре. Фумарольные выбросы вулкана Кудрявый обогащены также бором, цинком, свинцом, оловом, вольфрамом, молибденом и висмутом [23]. Очевидно, что обогащение вулканических выбросов этими элементами существенно отличается от их геохимической ассоциации, отражаемой звёздами Ферсмана. Из всего перечня названных ценных элементов нельзя выделить какой-то один, для того чтобы вокруг него построить схему, подобную геохимической

звезде, поскольку они ведут себя в вулканических выбросах намного более самостоятельно, чем при рудообразовании в земной коре.

Характерными особенностями обладает распределение химических элементов в природных объектах, так или иначе связанных с современной гидросферой. Их содержание в океанической воде определяется константами гидролиза и комплексообразования, а также произведением растворимости гидроксидов и основных солей, отражающих конкретное состояние при определённых значениях водородного показателя pH и концентрациях хлорид- и сульфат-анионов. Так показано, например, что при pH = 8 и 0,54 моль/л NaCl индий присутствует в воде в виде гидроксида, а концентрация его растворимых форм очень низка и не превышает 10^{-10} моль/л или 10^{-5} мг/л [42]. Напротив, кадмий за счёт комплексообразования в этих условиях не осаждается, что благоприятствует его переходу в раствор и обогащению океанической воды по кадмию до его содержания $1,1 \cdot 10^{-4}$ мг/л [5]. Особые закономерности накопления редких и рассеянных элементов наблюдаются при образовании железомарганцевых корок и конкреций на дне океанов. Так, океанические и островодужные корки северных областей Тихого океана отличаются повышенным содержанием бериллия, скандия, рубидия, гафния, тантала, вольфрама, таллия, тория, урана и циркония, ниобия и теллура [43]. Обогащение их по теллуру (в среднем 10,4 г/т) на 3-4 порядка превышает его кларковое число. Поэтому тихоокеанские гайоты и подводные возвышенности перспективны в качестве места добычи не только кобальта, марганца, никеля и меди, но также и целого ряда редких элементов. Аномально высокие концентрации теллура, в 50 тысяч раз выше, чем в любом наземном месторождении, найдены недавно

в отложениях 13 подводных вулканов (Тропик, Драго, Папс, Эхо и др.) в 460 км от Канарских островов на глубине чуть более километра, при этом теллуру там сопутствуют кобальт, иттрий, никель, ванадий, платина и РЗЭ [44]. Продолжается исследование процесса рудообразования чёрных курильщиков – глубоководных разломов океанического дна, из которых выходят газы, содержащие сероводород, вызывающие осаждение химических элементов, растворённых в океанической воде [45]. Некоторые редкие металлы, в первую очередь литий, в большом количестве извлекают из подземных рассолов. В качестве перспективного сырьевого источника рассматривают также перегретые растворы термальных источников, в которых были обнаружены повышенные количества меди, серебра и других ценных металлов [46]. Во всех этих примерах отражение геохимической ассоциации химических элементов в виде звёзд Ферсмана нецелесообразно или даже невозможно.

Заключение

Таким образом, в нашей работе проведён анализ поведения в земной коре ряда рассеянных элементов. Актуализированы и составлены геохимические звёзды Ферсмана для таких элементов, как гафний, рений, кадмий, галлий, ванадий, индий, цезий, рубидий, таллий, германий, скандий, селен и теллур. Показана перспективность представления в виде геохимической звёзды закономерностей распределения в земной коре металлов-коллекторов и сопутствующих им рассеянных элементов. Показаны ограничения применения геохимической звёзды Ферсмана в качестве модели ассоциации и распределения химических элементов в некоторых потенциальных сырьевых источниках.

Список литературы

1. Перельман А.И. Александр Евгеньевич Ферсман. 1883-1945. М.: Наука, 1983. – 272 с.
2. Ферсман А.Е. Геохимия. Т. IV. – Л.: Госхимиздат. 1939. – 355 с.
3. Федоров П.И. О геохимических звёздах рассеянных элементов и о возможных геохимических и технологических характеристиках сверхтяжелых элементов // Журнал неорганической химии. 1984, Т. 29. №2. С. 535-540.
4. Федоров П.П. Вернадский: жизнь, наука, особенности мышления. // Вестник МИТХТ (Тонкие химические технологии). 2013. Т. 8. № 3. С. 3-8.
5. Федоров П.И. Химия и технология малых металлов. Висмут и кадмий: Учебное пособие. – М.: МИХМ, 1986. – 92 с.
6. Ежовска-Тршебятовска Б., Копач С., Микульский Т. Редкие элементы: распространённость в природе и технология их извлечения. Пер. с польск. М.: Мир, 1979. 369 с.

7. Семенов А.А., Ухов С.А., Вахрин В.В., Ивановских К.В., Беляков М.И., Лизунов А.В., Сафиулина А.М., Кучеров О.А., Иванец Д.В. Перспективы извлечения германия из альтернативного сырья // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2024. № 1 (122). С. 101-123.

8. Семенов А.А., Ухов С.А., Семенов С.А. Проблемы и перспективы извлечения индия и производства высокочистого металла // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2025. № 2 (128). С. 98-117.

9. Коровин С.С., Зимица Г.В., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В трех книгах. Книга I. // Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1996. 375 с.

10. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В трех книгах. Книга II. // Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1999. 464 с.

11. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Книга III. Учебник для вузов. В 3-х книгах. / Под ред. С.С. Коровина. – Москва: МИСИС, 2003. – 440 с.

12. Ухов С.А., Семенов С.А. Химия и химическая термодинамика хлоридных и перхлоратных водных растворов хлорида индия(III) // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2021. № 2(108). С. 72-101.

13. Семенов А.А., Ухов С.А., Лизунов А.В., Сафиулина А.М. и др. О возможности попутного производства галлия при извлечении индия из растворов цинкового производства // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2023. № 4 (120). С. 67-82.

14. Семенов А.А., Цурика А.А., Ухов С.А., Лизунов А.В., Сафиулина А.М., Тананаев И.Г. Тioxлорирование в технологии титана, циркония и гафния. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2023. № 1(117). С. 86–110.

15. Abundance of elements in the earth's crust and in the sea. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th edition (2016-2017). P. 14-17.

16. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. Вып. 7. С. 555–571.

17. Taylor S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1964. August (vol. 28, no. 8). P. 1273-1285. doi:10.1016/0016-7037(64)90129-2.

18. Касимов Н.С., Власов Д.В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // Вестник Московского Университета. Серия 5. География. 2015. № 2. С. 7-7.

19. Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Шунин В.А. Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь»: учебное пособие / Под общ. ред. С.С. Набойченко. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 112 с.

20. Киндяков П.С., Коршунов Б.Г., Федоров П.И., Кисляков И.П. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. III. / Под ред. К.А. Большакова. Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. школа, 1976. 320 с.

21. Рисованный В.Д. Поглощающие материалы и стержни регулирования нового поколения // Российская научно-техническая конференция «Материалы и технологии энергетических установок» (Луч-МТ-2025). Сборник тезисов. Москва, 2025. С. 32-33.

22. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. / Пер. с англ. Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. – М.: Химия, 1987. – 696 с.

23. Рыбин А.В., Данченко В.Я., Чибисова М.В., Гурьянов В.Б. Магматические комплексы и редкометалльное оруденение вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова) // Вестник Сахалинского музея. 2000. № 1(7). С. 234-259.

24. Знаменский В.С., Коржинский М.А., Штейнберг Г.С. и др. Рений, ReS_2 – природный дисульфид рения из фумарол вулкана Кудрявый (О. Итуруп, Курильские острова) // Записки Российского Минералогического общества. 2005. Т. 134. № 5. С. 32-40.

25. Ерёмин Н.И. Рений как стратегическое минеральное сырье российской и мировой экономики // https://conf.msu.ru/file/event/4912/eid4912_attach_339cedc5baa325221dc107_cd83ce95bf49de7f83.pdf

26. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник в 6-ти кн. / Под ред. Э.К. Буренкова. – Кн. 5: Редкие d-элементы – М.: Экология, 1997. 576 с.

27. Резниченко В.А., Палант А.А., Соловьев В.И. Комплексное использование сырья в технологии тугоплавких металлов. / Отв. ред. А.И. Манохин. – М.: Наука, 1988. – 240 с.

28. Фундаментальные проблемы российской металлургии на пороге XXI века. Том 3. Металлургия редких и рассеянных элементов. Под ред. Дробота Д.В., М.: Изд-во РАН, 1999, 391 с.

29. Гровс А., Анализ силикатов. // Под ред. А.И. Пономарева. М.: Изд. иностранной литературы, 1953. 304 с.
30. Букин В.И., Лысакова Е.И., Резник А.М., Цыганкова М.В. Химическая технология ванадия. – М.: Изд-во МИТХТ, 2012. – 87 с.
31. Марченко А.Г., Вольфсон А.А., Морозов М.В., Хрол Н.С., Штейнберг Г.С., Штейнберг М.Г. Геохимические особенности вулканогенных отложений и эксгальационной минерализации в кратерной части активного вулкана Кудрявый (остров Итуруп Курильской гряды) // Геология рудных месторождений. 2020. Т. 62. № 2. С. 134–150. doi: 10.31857/S0016777020020033.
32. Xu J., Li X.-F. Spatial and temporal distributions, metallogenic backgrounds and processes of indium deposits // *Acta Petrologica Sinica*. 2018; 34(12): 3611-3626. (на китайском языке).
33. Федоров П.И., Акчурин Р.Х. Индий. – М.: Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. – 276 с.
34. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6-ти книгах. / Под ред. Э.К. Буренкова. – Кн. 3. Редкие р-элементы. – М.: Недра, 1996. – 356 с.
35. Коленкова М.А., Крейн О.Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. М.: Металлургия, 1977. 360 с.
36. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2-х томах. Том 2. – М.: Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007. – 670 с.
37. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.
38. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.
39. Но есть одно дно: в Атлантике найдено уникальное богатство. 26.10.2018. Известия <https://iz.ru/803392/vladimir-dobrynin/no-est-odno-dno-v-atlantike-naideno-unikalnoe-bogatstvo>.
40. Schröder H.A, Frost D.V., Balassa J.J. Essential trace metals in man: Selenium // *Journal of Chronic Diseases*. 1970. Vol. 23. № 4. P. 227–243. doi:10.1016/0021-9681(70)90003-2. OSTI 6424964. PMID 4926392.
41. Большаков К.А., Федоров П.И. Химия и технология малых металлов: Учебное пособие. – М.: Издательство Московского института химического машиностроения, 1984. – 86 с.
42. Barić A., Branica M. Behavior of indium in seawater (a preliminary study) // *Limnology and Oceanography*. 1969. Vol. 14. № 5. P. 796–798. <https://doi.org/10.4319/lo.1969.14.5.0796>
43. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Рашидов В.А., Савельев Д.П., Зарубина Н.В. Железомарганцевые корки Северной Пацифики. // *Тихоокеанская геология*. 2023, т. 42, № 2. С. 3-35.
44. Клад Канарских островов. Мадрид, 23.04.2017, ИА Регнум <https://regnum.ru/news/2266743>
45. Douville, E; Charlou, J.L; Oelkers, E.H; Bienvenu, P; Jove Colon, C.F; Donval, J.P; Fouquet, Y; Prieur, D; Appriou, P. The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. // *Chemical Geology*. March 2002. 184 (1–2): 37–48. Bibcode:2002ChGeo.184...37D. doi:10.1016/S0009-2541(01)00351-5
46. Уайт Д. Е., Андерсон Е. Т. и Груббс Д. Е. О вероятном рудообразующем магматическом расоле и метаморфизирующихся породах, вскрытых глубокой скважиной в Южной Калифорнии. Сб. «Геохимия современных поствулканических процессов». М., «Мир», 1965.

Поступила в редакцию / Received 01.12.2025

Поступила после рецензирования / Revised 02.12.2025

Принята к публикации / Accepted 05.12.2025