

Профессор
И.Н.Бекман

ТОРИЙ

Курс лекций

Лекция 4. ГОРНОРУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ ТОРИЯ

1. ТОРИЙ В ПРИРОДЕ

В небольших количествах торий присутствует во всех горных породах (например, граните), грунтах и почвах. Запасы тория в земной коре ($3,3 \times 10^6$ т) соизмеримы с запасами урана ($3,5 \times 10^6$ т) - его количество примерно равно количеству свинца. Почвы обычно содержат 5-12 частей на миллион (ppm) тория. Торий концентрируется в нескольких минералах, в основном – в монаците – смешанном фосфате редкоземельных элементов (в основном – церия) и тория (до 12% ThO₂). Именно минералы РЗЭ служат источником получения тория. Радиоактивность ториевых минералов связана не с главным изотопом, ²³²Th (изотоп распадается медленно, т.к. его период полураспада в 3 раза больше времени жизни Земли), а с другими изотопами тория – членами ториевого и урановых рядов, хотя их содержание по массе пренебрежимо мало. Торий, как радиоактивный элемент, является одним из источников радиоактивного фона Земли. Тепло, разогревающее нашу планету, возникает за счёт энергии распада тория и урана. Энергия, которую можно извлечь из земных минералов тория, выше из урана и плутония вместе взятых.

Из актинидов в значительных количествах земная кора содержит только Th($6 \cdot 10^{-5}\%$) и U($2 \cdot 10^{-5}\%$). Ничтожные примеси обоих элементов входят в состав таких горных пород, как граниты.

По распространённости в земной коре (0,001-0,002%) торий приближается к свинцу, хотя тория всё же почти в 2 раза меньше свинца (занимает 35-е место среди других элементов). Содержание тория в 3 раза выше содержания урана.

Содержание тория в земной коре $8 \cdot 10^{-4}$ вес.% (8 – 13 г/тВ). Торий - характерный элемент верхней части земной коры - гранитного слоя и осадочной оболочки, где его в среднем содержится соответственно $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ и $1,3 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Торий сравнительно слабомигрирующий элемент; в основном он участвует в магматических процессах, накапливаясь в гранитах, щелочных породах и пегматитах. Способность к концентрации слабая. В магматических породах содержание тория уменьшается от кислых (18 г/т) к основным (3 г/т). Содержание тория в минерале торианите составляет 45 - 88 %, в минерале торите - до 62%. В природных водах содержится мало тория: в пресной воде $2 \cdot 10^{-9}\%$ ($8,1 \cdot 10^{-4}$ Бк/л), в морской воде $1 \cdot 10^{-9}\%$ (0,05 мкг/л) речной воде. Это на порядок ниже, чем урана, и на два порядка ниже, чем ⁴⁰K ($3,7 \cdot 10^{-2}$ Бк/л). Он очень слабо мигрирует в биосфере и гидротермальных растворах.

В Табл.1 распространённость элементов представлена в единицах ppb (одна часть на миллиард, 1 миллиард = 10^9), как по весу, так и по числу атомов. Величины распространённости элемента точно определить невозможно: значения варьируются на порядки величины.

В Табл. 1. Распространённость тория в различных природных средах.

Среда	ppb по весу	ppb на атом
Вселенная	0.4	0.002
Солнце	0.3	0.002
Метеориты (углеродистые)	40	3
Горные породы	6000	540
Морская вода	0.00004	0.0000011
Лава	0.1	0.0004
Человек	нет	нет

Основной промышленный источник тория - монацитовые россыпи (морские и континентальные). Монацит не является минералом с преимущественным содержанием тория. Это скорее безводный фосфат редких земель. В трёхмерном каркасе монацита торий замещает атом РЗЭ, координированный фосфатными группами.

Сам торий обычно не добывается. Его в качестве побочного продукта извлекают при добыче редкоземельных элементов или урана. Урановые руды, содержащие относительно небольшое количество

тория, можно использовать для получения граммовых количеств тория, характеризующихся значительным содержанием иония, ^{230}Th . Так, сообщается, что из остатков руды после выделения урана был получен торий, в котором содержалось 26,4% иония и 73,6% ^{232}Th .

2. МИНЕРАЛЫ ТОРИЯ

Табл. 2. Минералы тория (71 минерал)

Содержание	Название	Хим. формула	g
87.88%Th	Thorianite	ThO_2	264.04
72.13%Th	Thorogummite	$\text{Th}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_4x$	321.72
71.59%Th	Huttonite	ThSiO_4	324.12
71.59%Th	Thorite	ThSiO_4	324.12
50.22%Th	Brabantite	$\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$	462.06
45.57%Th	Thorbastnasite	$\text{Th}(\text{Ca,Ce})(\text{CO}_3)_2\text{F}_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	509.19
43.73%Th	Grayite	$(\text{Th,Pb,Ca})\text{PO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	318.38
31.55%Th	Brockite	$(\text{Ca,Th,Ce})(\text{PO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$	220.66
29.73%Th	Cerianite-(Ce)	$(\text{Ce}^{+++}, \text{Th})\text{O}_2$	195.09
29.29%Th	Thorosteenstrupine	$(\text{Ca,Th,Mn})_3\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{F} \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	712.88
29.02%Th	Cheralite-(Ce)	$(\text{Ce,Ca,Th})(\text{P,Si})\text{O}_4$	239.85
27.79%Th	Yttrialite-(Y)	$(\text{Y,Th})_2\text{Si}_2\text{O}_7$	417.54
27.08%Th	Ekanite	$\text{ThCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	856.87
25.29%Th	Steacyite	$\text{K}_{1-x}(\text{Ca,Na})_2\text{ThSi}_8\text{O}_{20}(x=0.2\text{to}0.4)$	825.70
23.79%Th	Tuliokite	$\text{BaNa}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_6 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	975.45
23.75%Th	Thorutite	$(\text{Th,U,Ca})\text{Ti}_2(\text{O,OH})_6$	390.82
21.11%Th	Turkestanite	$\text{Th}(\text{Ca,Na})_2(\text{K}_{1-x},[\text{x}]\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot n(\text{H}_2\text{O}))$	879.42
20.41%Th	Thornasite	$\text{Na}_{12}\text{Th}_3\text{Si}_8\text{O}_{19}\text{J}_4 \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$	3,410.96
19.29%Th	Eylettersite	$(\text{Th,Pb})_{1-x}\text{Al}_3(\text{PO}_4, \text{SiO}_4)_2(\text{OH})_6$	481.10
18.38%Th	Umbozerite	$\text{Na}_3\text{Sr}_4\text{ThSi}_8(\text{O,OH})_24$	1,262.17
18.25%Th	Britholite-(Ce)	$(\text{Ce,Ca,Th,La,Nd})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH,F})$	762.67
15.73%Th	Monazite-(Sm)	SmPO_4	221.25
14.16%Th	Ciprianiite	$\text{Ca}_4[(\text{Th,U})(\text{REE})]_2[\text{Al,}[\text{J}]]_2[\text{Si}_4\text{B}_4\text{O}_{22}](\text{OH,F})_2$	1,032.51
11.33%Th	Nioboeschynite-(Y)	$[(\text{Y,REE}), \text{Ca,Th,Fe}](\text{Nb,Ti,Ta})_2(\text{O,OH})_6$	368.70
9.94%Th	Iraqite-(La)	$\text{K}(\text{La,Ce,Th})_2(\text{Ca,Na})_4(\text{Si,Al})_{16}\text{O}_{40}$	1,634.63
9.31%Th	Arapovite	$(\text{U,Th})(\text{Ca,Na})_2(\text{K}_{1-x}[\text{x}]\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}, x=0.5)$	897.66
9.29%Th	Samarskite-(Yb)	$(\text{Yb,Y,REE,U,Th,Ca,Fe}^{++})(\text{Nb,Ta,Ti})\text{O}_4$	312.29
9.08%Th	Vicanite-(Ce)	$(\text{Ca,Ce,La,Th})_{15}\text{As}^{++++}(\text{As}^{+++}0.5, \text{Na}_0.5)\text{Fe}^{+++}\text{Si}_6\text{B}_4\text{O}_{40}\text{F}_7$	2,554.77
8.42%Th	Kukharenkoite-(La)	$\text{Ba}_2(\text{La,Ce})(\text{CO}_3)_3\text{F}$	605.99
8.16%Th	Kivuite	$(\text{Th,Ca,Pb})\text{H}_2(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_8 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	1,706.20
8.04%Th	Althupite	$\text{ThAl}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$	2,884.36
7.93%Th	Orthochevkinite	$(\text{Ce,La,Ca,Na,Th})_4(\text{Fe}^{++}, \text{Mg})_2(\text{Ti,Fe}^{+++})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$	1,170.75
7.79%Th	Yttrocrasite-(Y)	$(\text{Y,Th,Ca,U})(\text{Ti,Fe}^{+++})_2(\text{O,OH})_6$	298.05
7.53%Th	Saryarkite-(Y)	$\text{Ca}(\text{Y,Th})\text{Al}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{OH})_7 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	924.75
6.22%Th	Polycrase-(Y)	$(\text{Y,Ca,Ce,U,Th})(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6$	372.96
6.18%Th	Karnasurtite-(Ce)	$(\text{Ce,La,Th})(\text{Ti,Nb})(\text{Al,Fe}^{+++})(\text{Si,P})_2\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	450.31
6.06%Th	Zirkelite	$(\text{Ca,Th,Ce})_2\text{Zr}(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_7$	382.76
5.88%Th	Calcibetafite	$\text{Ca}_2(\text{Ti,Nb})_2(\text{O,OH})_7$	394.30
5.58%Th	Uranopolycrase	$(\text{U,Y})(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6$	415.77
5.31%Th	Yttrobetafite-(Y)	$(\text{Y,U,Ce})_2(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH})$	437.15
5.14%Th	Melanocerite-(Ce)	$(\text{Ce,Th,Ca})_5(\text{Si,B})_3\text{O}_{12}(\text{OH,F}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$	903.06
5.11%Th	Piergorite-(Ce)	$\text{Ca}_8\text{Ce}_2(\text{Al}_0.5\text{Fe}^{+++}0.5)[(\text{J,Li,Be})_2\text{Si}_6\text{B}_8\text{O}_{36}(\text{OH,F})_2]$	1,498.89
4.84%Th	Monazite-(La)	$(\text{La,Ce,Nd})\text{PO}_4$	239.90
4.83%Th	Monazite-(Ce)	$(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$	240.21
4.82%Th	Monazite-(Nd)	$(\text{Nd,Ce,La})(\text{P,Si})\text{O}_4$	240.72
4.59%Th	Menezesite	$\text{Ba}_2\text{MgZr}_4(\text{BaNb}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2,778.48
4.42%Th	Tritomite-(Ce)	$(\text{Ce,La,Ca,Y,Th})_5(\text{Si,B})_3(\text{O,OH,F})_{13}$	787.79
3.79%Th	Dissakisite-(La)	$(\text{Ca,Fe}^{++}, \text{Th,La})(\text{La,REE,Ca})(\text{Al,Cr,Ti})_2(\text{Mg,Fe,Al})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH,F})$ with $\text{La} > \text{Ce}$	551.33
3.66%Th	Cervandonite-(Ce)	$(\text{Ce,Nd,La})(\text{Fe}^{+++}, \text{Fe}^{++}, \text{Ti}^{+++}, \text{Al})_3(\text{SiO}_7)_{1-x}\text{y}(\text{AsO}_3)_{1+x}\text{y}(\text{OH})_{3x-3y}$	634.48
3.61%Th	Zirconolite-3O	$(\text{Ca,Fe,Y,Th})_2\text{Fe}(\text{Ti,Nb})_3\text{Zr}_2\text{O}_7$	385.57
3.29%Th	Coutinhoite	$\text{ThxBa}_{1-2x}(\text{H}_2\text{O})_y(\text{UO}_2)_2\text{Si}_5\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,118.94
3.20%Th	Sazhinite-(La)	$\text{Na}_3\text{La}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	652.93
3.02%Th	Bussyite-(Ce)	$(\text{Ce,REE})_3(\text{Na,H}_2\text{O})_6\text{MnSi}_9\text{Be}_5(\text{O,OH})_{30}\text{F}_4$	1,329.21
2.97%Th	Fersmite	$(\text{Ca,Ce,Na})(\text{Nb,Ta,Ti})_2(\text{O,OH,F})_6$	390.96
2.30%Th	Mottanaite-(Ce)	$\text{Ca}_4(\text{Ce,Ca})_2\text{AlBe}_2[\text{Si}_4\text{B}_4\text{O}_{22}]\text{O}_2$	1,007.13
1.93%Th	Chevkinite-(Ce)	$(\text{Ce,La,Ca,Th})_4(\text{Fe}^{++}, \text{Mg})_2(\text{Ti,Fe}^{+++})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$	1,205.27
1.85%Th	Polyakovite-(Ce)	$(\text{Ce,La,Nd,Pr,Ca})_4(\text{Mg,Fe}^{++})(\text{Cr,Fe}^{+++})_2(\text{Ti,Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$	1,255.42
1.85%Th	Steenstrupine-(Ce)	$\text{Na}_{14}\text{Ce}_6\text{Mn}^{++}\text{Mn}^{+++}\text{Fe}^{++} + 2(\text{Zr,Th})(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2(\text{PO}_4)_7 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	3,142.39
1.66%Th	Okanoganite-(Y)	$(\text{Na,Ca})_3(\text{Y,Ce})_{12}\text{Si}_6\text{B}_2\text{O}_{27}\text{F}_{14}$	2,660.88
1.51%Th	Fluorbritholite-(Ce)	$(\text{Ca,Ce,La,Na})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH,F})$	769.69
1.31%Th	Fluorcalciobrihtholite	$(\text{Ca,REE})_5(\text{Si,P})\text{O}_4]_3\text{F}$	710.23
1.04%Th	Ilimaussite-(Ce)	$(\text{Ba,Na})_{10}\text{K}_3\text{Na}_4.5\text{Ce}_5(\text{Nb,Ti})_6[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}][\text{Si}_9\text{O}_{18}(\text{O,OH})_2]_4\text{O}_6$	4,253.30
0.97%Th	Perrierite-(Ce)	$(\text{Ce,La,Ca})_4(\text{Fe}^{++}, \text{Mg})_2(\text{Ti,Fe}^{+++})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$	1,201.74
0.86%Th	Proshchenkoite-(Y)	$(\text{Y,REE,Ca,Na,Mn})_{15}\text{Fe}^{++}\text{Ca}(\text{P,Si})\text{Si}_6\text{B}_3(\text{O,F})_4\text{H}_8$	2,711.51
0.78%Th	Lakargiite	CaZrO_3	177.87
0.74%Th	Iwashiroite-(Y)	YTaO_4	313.16
0.55%Th	Yakovenchukite-(Y)	$\text{K}_3\text{NaCa}_2\text{Y}_2(\text{Si}_{12}\text{O}_{30}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,256.79
0.40%Th	Uedaite-(Ce)	$\text{Mn}^{++}\text{CeAl}_2\text{Fe}^{++}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	584.87
0.27%Th	Kuannersuite-(Ce)	$\text{Ba}_6\text{Na}_2\text{REE}_2(\text{PO}_4)_6\text{FCl}$	1,704.53
0.25%Th	Allanite-(La)	$\text{Ca}(\text{REE,Ca})\text{Al}_2(\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	557.74
0.19%Th	Dingdaohengite-(Ce)	$(\text{Ce,La})_4\text{Fe}^{++}(\text{Ti,Fe}^{++}, \text{Mg,Fe}^{+++})_2\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$	1,237.85

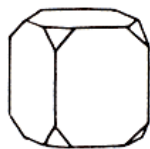
В минералах торий находится в виде устойчивого положительного многозарядного иона Th(IV) и встречается вместе аналогами – четырёхзарядными ионами Zr(IV) и Hf(IV). Торий также обнаруживают вместе с U(IV), который имеет довольно близкий ионный радиус. Однако, поскольку при окислении уран(IV) легко превращается в UO_2^{2+} , имеющий большой ионный радиус, то уран в этом состоянии и Th(IV) не могут находиться вместе. Ионный радиус Th(IV) весьма сходен с радиусами трёхзарядных катионов РЗЭ и Ce(IV). Кроме того, торий подобно РЗЭ, образует нерастворимые фосфаты и гидроксиды. Поэтому торий часто обнаруживают в минералах совместно с редкоземельными элементами.

Минералы, содержащие торий, найдены во всех континентах, но в совершенно незначительных месторождениях. Главный источник тория – монацит в довольно больших отложениях найден в Индии и Южной Америке. В природных соединениях торий связан с ураном, редкоземельными элементами и цирконием, относится к типично литосферным элементам и концентрируется преимущественно в верхних слоях литосферы. Торий обнаружен более чем в 100 минералах, представляющих собой кислородные соединения, преимущественно оксиды и значительно реже – фосфаты и карбонаты. Более 40 минералов являются соединениями тория или же торий входит в них в качестве одного из главных компонентов. Основными промышленными минералами тория являются монацит (Ce, La, Th...)PO₄, торит – силикат тория, ThSiO₄ и торианит – содержащий уран оксид тория, (Th,U)O₂. Торит очень богат торием (45 до 93% ThO₂), но редок, так же как и другой богатый ториевый минерал - торианит (Th, U)O₂, содержащий от 45 до 93% ThO₂. Важный минерал тория - монацит, встречающийся в смеси с различными типами песка. Это тёмный минерал с радужным тёмнокрасным отблеском. Монацит - сложный фосфат тория и редкоземельных элементов (церия, лантан, празеодим, неодим и др. РЗЭ), но содержит также переменные количества кремнесодержащих соединений, урана, железа, алюминия, магния и др. элементов. В общем виде его формулу записывают в виде (Ce, Th)PO₄. Тория в монаците - от 2.5 до 12%, типичные образцы содержат около 4% тория.

Торий образует 12 собственных минералов. Рассмотрим некоторые из них подробнее.



Рис. 1. Минерал торианит из различных месторождений.



Торианит (Th,U)O₂ - минерал класса оксидов, ThO₂ (содержание Th 88%). M=264.04. Отношение Th:U от 20 до 5. Кристаллизуется в кубической сингонии (кубически-гексоктаэдрический вид симметрии). Структура типа флюорита. Параметры ячейки $a = 5.6 \text{ \AA}$, объем элементарной ячейки $V 175.62 \text{ \AA}^3$. Кристаллы формы куба и октаэдра, размером от долей мм до 3-5 см (крупнейшие находки - кристалл 6 см, и сросток 2,2 кг из Мадагаскара). Кристаллы кубические с мелкими гранями октаэдра, в россыпях - окатанные зёрна. Цвет чёрный, при выветривании – бурый или желтовато-бурый, блеск смолистый, полуметаллический, в тонких осколках просвечивает красно-бурый цвет. Черта чёрная, серовато-чёрная, до зеленовато-серой.

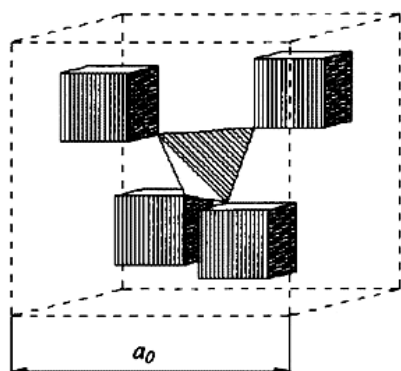


Рис. 2. Основно-электронная модель структуры торианита ThO₂ (тип флюорита) в полиэдрическом изображении. Th – куб, O – тетраэдр.

Спайность несовершенная, излом неровный до полураковистого. Часты двойники прорастания по (111). Хрупкий. Твёрдость 6,5-7, плотность 8070-9600 кг/м³. Образует непрерывный изоморфный ряд с уранинитом. Преимущественно метамиктный, сильно радиоактивен (немного менее

радиоактивный, чем уранинит, но с более высокой энергией γ -лучей). Чаще встречаются торианиты, содержащие UO_2 от 5 до 32%. Типичные примеси U, Ce, La, Pb. При соотношении $ThO_2:UO_2=1:1$ минерал называется уранторианитом. Торианиты содержат примеси редкоземельных элементов цериевой группы (РЗЭ замещают Th в объёме до 8 весовых %), Fe, He, а также неструктурные примеси радиогенного Pb, Zr, Se. Не растворяется в HCl, хорошо растворяется в HNO_3 и H_2SO_4 с выделением гелия. Довольно трудно отличить торианит от уранинита. Наиболее существенны для такого различия характер нахождения и легкая растворимость в азотной кислоте.



Рис. 3. Торианит из Канады.

Для торианита характерно залегание в аллювиальных месторождениях, в пегматитах, в карбонатитах, а также в метаморфизованных известняках, где этот минерал встречается в ассоциации со шпинелью, диопсидом, флогопитом и др. Имеются также и месторождения пегматитового типа. Добывается главным образом из россыпей совместно с цирконием, ильменитом, торитом (месторождения в России, Индии, аллювиальные

месторождения в Шри-Ланке и на Мадагаскаре, коренные – в Канаде, на Аляске). Канадский материал содержит заметную примесь урана (ураноторианит) и имеет постепенные переходы к ураниниту. Торианит - важный источник получения тория (попутно добывается уран, если он присутствует). Разновидности: алданит - торианит, содержащий от 14,9% до 29% UO_2 и от 11,2% до 12,5% PbO; ураноторианит - $(Th,U)O_2$; Се-торианит.

Торит $Th[SiO_4]$ - минерал из класса островных силикатов. Содержит примеси Fe, U, Pb, Ca, РЗЭ, Mn, P, Al, Ti кристаллизуется в тетрагональной сингонии, кристаллы призматические, столбчатые, агрегаты сплошные, часто в виде зернистых агрегатов. Цвет черный, красно-бурый, сургучно-красный, оранжевый (оранжит - прозрачная разновидность оранжевого цвета), блеск стеклянный до смолистого. Урано-торит прозрачен, оливково-зеленый до зеленого; фарриториты бурые, темно-бурые, черные, сургучно-красные и красные. Нередко окрашен неравномерно. Плотные и порошковатые выделения, частью кристаллические корочки и псевдоморфозы по ториту и другим ториевым минералам, метаколлоидные агрегаты, иногда несовершенные кристаллы, похожие на кристаллы циркона. Твердость 4,5—5, плотность 4100-6700 $кг/м^3$. Сильно радиоактивен. Часто метамиктный. Встречается как аксессуарный минерал в пегматитах, нефелиновых сиенитах, гранитах, в некоторых щелочных породах, пегматитах и гидротермальных жилах.



Рис. 4. Кристаллы торита из Норвегии.

Крупных скоплений торит не образует; добывается из россыпей попутно с цирконом, касситеритом и др. Разновидности торита: оранжит; ураноторит $ThU[SiO_4]$ с UO_2 (до 17% U_3O_8 , в настоящее время важный источник урана, прозрачен, оливково-зелёный; торогуммит (до 15% H_2O , $(Th,U)[(SiO_4)_2(OH)_4$ отношение Th:U = 2:1, кристаллизуется в тетрагональной сингонии; ферриторит (до 13% Fe_2O_3); кальциоторит и фосфорсодержащий торит – ауэрлит.



Рис. 5. Образцы торита из различных месторождений.

Монацит (от *monázō* - бываю один, уединяюсь, живу одиноко, т.к. обычно встречается в виде отдельных кристаллов) - минерал, фосфат редкоземельных элементов преимущественно цериевой группы; химическая формула $(Th, Ce, La, Nd...)[PO_4]$ – безводная смесь ортофосфатов РЗЭ и Th. Впервые минерал открыт на Южном Урале в Ильменских горах (Челябинская область). Химический состав монацита не постоянный, а определяется его происхождением. Сумма редкоземельных оксидов в монаците составляет 55-74%, в том числе иттрий и элементы иттриевой группы 1-3%, реже 4-8%, содержание оксида фосфора (P_2O_5) - 18,4 - 31,5%. Часто содержит различные примеси, из которых главнейшие: ThO_2 (до 28% и более), UO_2 (до 6,6 %), ZrO_2 , CaO (2%), а также SiO_2 (6%), SO_3 . Кристаллизуется в моноклинной сингонии, образуя пластинчатые, иногда толстотаблитчатые кристаллы, неправильные зёрна, зернистые массы. Умеренно парамагнитен. Отмечается широкий изоморфизм с хаттонитом $Th(SiO_4)$ и чералитом $Th_{0,5}Ca_{0,5}(PO_4)$. Основной мотив кристаллической структуры - субцепочечный (сложные цепочки

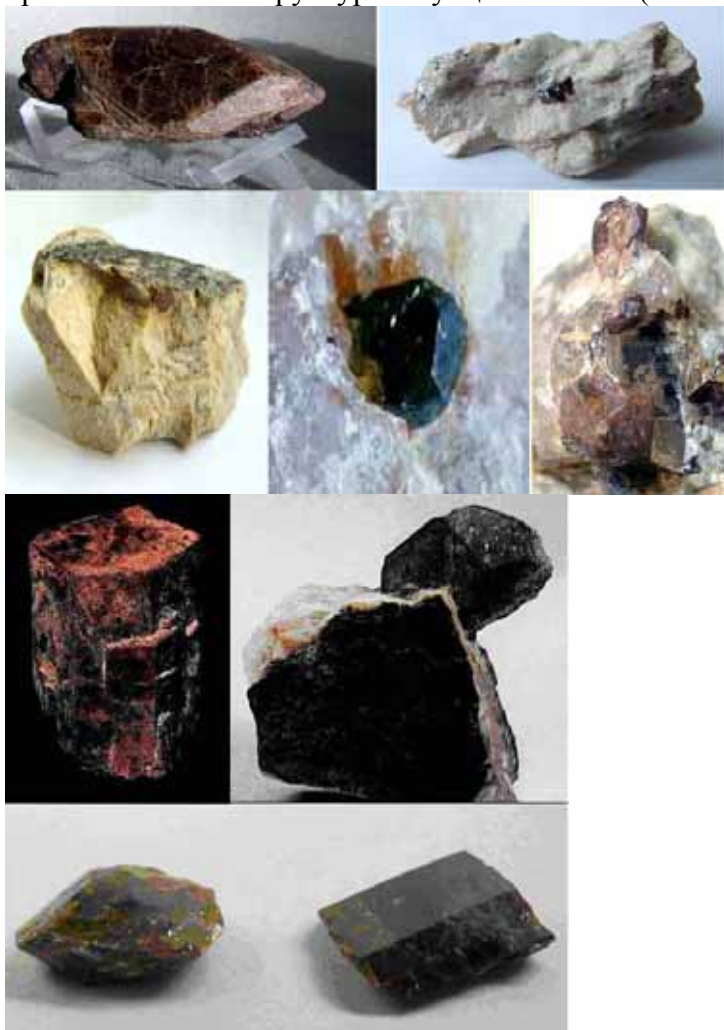


Рис. 6. Образцы монацита различных месторождений.

из тетраэдров (PO_4) и полиэдров (CeO_9)). Кристаллы уплощённые до табличчатых (часто сдвойникованные), также коротко-призматические, изометричные. В кристаллической структуре монацит изолированные группы $[\text{PO}_4]^{3-}$ связаны с ионами PЗЭ^{3+} в девятирной координации (одноклиномерная система). Образует корочки, землистые скопления, зернистые и сферические агрегаты. Окраска минералов бывает медово-жёлтой, жёлто-зелёной, коричневой, красно-бурой, розовой и фиолетово-красной. Кристаллы — непрозрачные или полупрозрачные. Блеск жирный до смолистого, на плоскостях спайности и отдельности — стеклянный. Спайность совершенная в одном направлении (поперёк кристаллов), несовершенная — в другом; отдельность отмечается обычно по плоскостям срастания двойников. Твёрдость — 5,0-6,0. Плотность колеблется в зависимости от состава от 4900 до 5500 кг/м^3 (возрастает с увеличением содержания ThSiO_4). Хрупкий. Радиоактивность зависит от содержания Th, которое обычно повышено в высокотемпературном монаците из гранитов и пегматитов и значительно ниже в монаците из щелочных пород, гидротермальных месторождений и в аутигенном монаците из россыпей.



Рис. 7. Образцы монацита из различных месторождений.

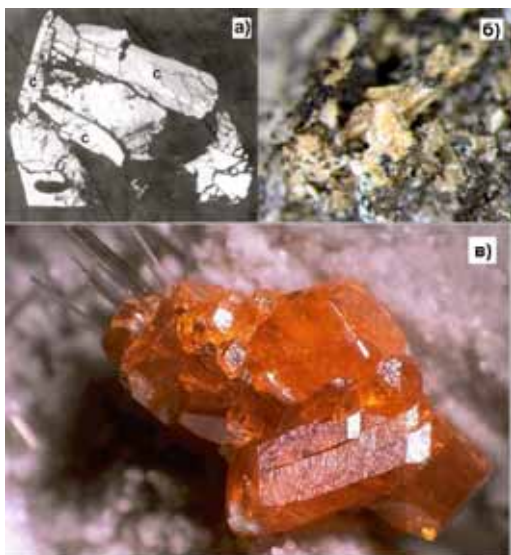


Рис. 8. Образцы монацитов PЗЭ, содержащие торий. а - монацит (Sm), $\text{Sm}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Th}_{0,15}\text{Ce}_{0,15}\text{Ca}_{0,1}\text{Nd}_{0,1}(\text{PO}_4)_{0,9}$; б - монацит (La), $(\text{La,Ce,Nd})\text{PO}_4$; в - монацит (Ce), $(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$.

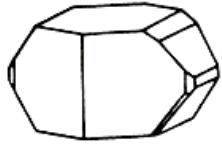
Монацит с наиболее богатым содержанием по торию (28,2%) был найден на Цейлоне. Встречаются также практически бесториевые монациты, например, в Боливии. Происхождение магматическое (акцессорный монацит гранитоидов и щелочных изверженных пород), пегматитовое, пневматолито-гидротермальное (в грейзенах, кварц-вольфрамитовых жилах, прожилково-метасоматических редкоземельных месторождениях, карбонатах, фенитах, альбититах и др.). Встречается в альпийских жилах. Месторождения монацита связаны обычно с гранитными пегматитами, реже — с гидротермальными карбонатными жилами в щелочных

гранитах, сиенитах. В поверхностных условиях монацит устойчив, накапливается в россыпях. В современных морских осадках (Тайвань) и аллювиальных россыпях (золотых и оловянных) имеет отчасти аутигенное происхождение (серый и чёрный глобулярный монацит - куларит), возникая при переотложении обломочного монацита и за счёт рабдофанита $\text{Ce}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Добывается монацит из речных и морских россыпей (например, в Индии, Шри-Ланка, Бразилии, США, Австралии, Украине), куда он попадает при размыве гранитов и гнейсов, содержащих монацит в качестве характерного акцессорного минерала. Сырьё для получения лёгких лантаноидов, иттрия церия и тория.



Рис. 9. Образцы браннерита из различных месторождений.

Браннерит (по фамилии американского геолога Джона Браннера)- минерал. Сложный титанат урана, тория и редких земель приблизительного состава UTi_2O_6 , где U может замещаться Th, редкоземельными элементами, Ca, Pb, а Ti железом; часто содержит адсорбированную воду. Формула $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Th}, \text{Ce}, \text{Y})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$. Сингония моноклинная (ромбическая): призматические кристаллы. Метамиктный, сильно радиоактивен. Кристаллы призматические со штриховкой. Цвет чёрный, при изменениях - буровато-желтый. Блеск жирный стекловатый. Цвет черты коричнево-зеленоватый. Прозрачность по краям, иногда непрозрачен. Плотность $4020\text{-}5880 \text{ кг/м}^3$, твердость по минералогической шкале 4,5-6,5. Спайность легко проявляется. Излом раковистый, чешуйчатый, иногда неровный. Очень хрупок. Обычно образуется в магматические и пневматолитогидротермальные стадии интрузивного процесса как акцессорный минерал гранитов, в скарнах, пегматитах, грейзенах, реже в кварцевых и кварцево-карбонатных образованиях. Браннерит - руда для извлечения урана



Гадолинит (уст. **Итербит**) - минерал чёрного (буро-чёрного) цвета с жирным стекловатым блеском, просвечивающийся по краям, иногда совсем непрозрачен. Очень редко встречается в форме кристаллов, обычно, - в виде плотной массы. Гадолинит является иногда в виде аморфного однопреломляющего тела, то в виде двупреломляющего, то в виде агрегата одно- и двупреломляющих частиц. В зависимости от преобладания церия или иттрия различают гадолинит-Ce и гадолинит-Y, соответственно. Химический состав гадолинита непостоянный - содержание основных компонентов, особенно FeO, сильно колеблется. В основном гадолинит состоит из силикатов, церия, лантана, неодима, иттрия, бериллия и железа. Также, содержит торий, реже - уран. Формулы гадолинита: $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$, или $\text{Be}_2\text{Y}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2\{\text{Ca}, \text{La}, \text{Mg}, \text{Re}, \text{Sc}, \text{Th}\}$. Соляная кислота разлагает гадолинит с осаждением студенистой кремниевой кислоты. Сингония моноклинная. Твердость- 6,5 - 7, удельный вес 4 - 4,3. В пламени некоторые разновидности очень быстро накаливаются, вспучиваются и становятся белыми, но не расплавляются. Из-за наличия тория и/или урана - радиоактивен. Почти всегда гадолинит встречается в виде небольших скоплений чёрного цвета (в измененных образцах темно-зелёного), вкрапленных в гранит. Спайность легко проявляется Блеск стеклянный, жирный. Излом раковистый или занозистый. Отмечались футлярообразные и скелетные метакристаллы.

и иттрия различают гадолинит-Ce и гадолинит-Y, соответственно. Химический состав гадолинита непостоянный - содержание основных компонентов, особенно FeO, сильно колеблется. В основном гадолинит состоит из силикатов, церия, лантана, неодима, иттрия, бериллия и железа. Также, содержит торий, реже - уран. Формулы гадолинита: $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$, или $\text{Be}_2\text{Y}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2\{\text{Ca}, \text{La}, \text{Mg}, \text{Re}, \text{Sc}, \text{Th}\}$. Соляная кислота разлагает гадолинит с осаждением студенистой кремниевой кислоты. Сингония моноклинная. Твердость- 6,5 - 7, удельный вес 4 - 4,3. В пламени некоторые разновидности очень быстро накаливаются, вспучиваются и становятся белыми, но не расплавляются. Из-за наличия тория и/или урана - радиоактивен. Почти всегда гадолинит встречается в виде небольших скоплений чёрного цвета (в измененных образцах темно-зелёного), вкрапленных в гранит. Спайность легко проявляется Блеск стеклянный, жирный. Излом раковистый или занозистый. Отмечались футлярообразные и скелетные метакристаллы.



Рис. 10. Образцы гадолинита из различных месторождений.

Очень редкие кристаллы, имеют призматический облик, иногда достигают гигантских размеров. Вес некоторых несовершенных кристаллов достигает 80 кг (Барингер-Хил, США). В природе чаще всего представлен в виде небольших скоплений. Под действием соляной кислоты желатинизирует, в пламени свечи не плавится. Желатинирует с кислотами (особенно легко метамиктный). После прокаливания растворяется в HCl с трудом. Кристаллический гадолинит не плавится, вспучивается и становится белым. Метамиктный также не плавится, но вспучивается очень сильно, растрескивается, становится слабопрозрачным, серовато-зеленым. При нагревании наблюдается вспышка, которая ярче у метамиктного гадолинита. При нагревании в закрытой трубке кристаллический гадолинит сильно раскаляется, не растрескиваясь; частично изотропизированный, слабо раскаляется и растрескивается после продолжительного нагревания. При нагревании в колбочке выделяет значительное количество воды и газов. В полированных шлифах все обычно применяемые реактивы не действуют. Вторичный минерал; встречается в гранитных и сиенитовых пегматитах и кристаллических сланцах. Распространён в кварцевом порфире в Гуассо-аль-Монте (провинция Варезе) в Италии, в Финбо, Ютерби, Фалуни в Швеции, Гиттероё в Норвегии, Гарце и в Силезии, в США, на Кольском полуострове в России. В Италии гадолинит установлен в кварцевом порфире в Гуассо-аль-Монте (провинция Варезе) и в жеодах гранитов Бавено в Мортюфано на Лаго-Мажоре. Гадолинит есть в Норвегии, где обнаружено его скопление весом около 500 кг, в Швеции, Германии и США. В большинстве месторождений выделения гадолинита покрыты снаружи коричневой коркой вторичных продуктов. Добывается в промышленных масштабах для производства тория, урана и редкоземельных элементов.



Рис. 11. Эканит, $\text{ThCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$, Канада.

Эканит - очень редкий метамиктный минерал класса силикатов. Формула: $\text{ThCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$, $(\text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Pb})_2(\text{Th}, \text{U})[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$, $(\text{Th}, \text{U})(\text{Ca}, \text{F}, \text{Pb})_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$. Состав (%): 13,09- CaO; 30,81- ThO_2 ; 56,10 — SiO_2 . Сингония тетрагональная. Цвет Зелёный, жёлтый, тёмно-красный Цвет черты – белый, блеск стеклянный, прозрачный или просвечивающий. Твёрдость 4,5-6,5 Плотность 2,95-3,28 г/см³ Показатель преломления 1,597. Камень аморфный, с включениями, ориентированными по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Проявляет слабый астеризм. Содержит значительное количество радиоактивного элемента тория. При нагревании до 1000С проявляется упорядоченная кристаллическая структура с тетрагональной симметрией. Кристаллическая структура распадается в результате метамиктизации. Минерал можно спутать с турмалином. Возникает в местах контакта щелочных магматических пород с известняками. Проявляется в

аллювиях (россыпях). Часто встречается вместе с чароитом, микроклином, кварцем, кальцитом. Встречается помимо Шри-Ланки (Ратнапур) в России (с чароитом, в Прибайкалье), Канаде (Юкон).

3. ТОРИЕВЫЕ РУДЫ

Ториевые руды - условное название природных минеральных образований, содержащих торий в таких соединениях и концентрациях, при которых промышленное использование технически возможно и экономически целесообразно. Собственно ториевые месторождения неизвестны; торий извлекается попутно из комплексных полиметалльных руд обычно совместно с Nb, Ta, Zr, U, PЗЭ и др. элементами. Содержание тория в таких рудах колеблется от сотых до десятых долей %. Главные минералы тория: монацит (3,5-10% ThO₂), торит (до 77% ThO₂), торианит (Th, U)O₂ (45-93%). Минеральными носителями тория в рудах являются силикаты, простые и сложные оксиды (титано-тантало-ниобаты), фосфаты и карбонаты, в которых он присутствует в качестве изоморфной примеси.

Ториевые руды - природные минеральные агрегаты, использование которых в качестве сырья для получения тория технически возможно и экономически целесообразно. Важнейшим промышленным минералом тория является монацит - фосфат тория и редких земель, содержащий от 4 до 12% ThO₂; кроме него, некоторое значение имеют торит - силикат тория и торианит - диоксид урана и тория.

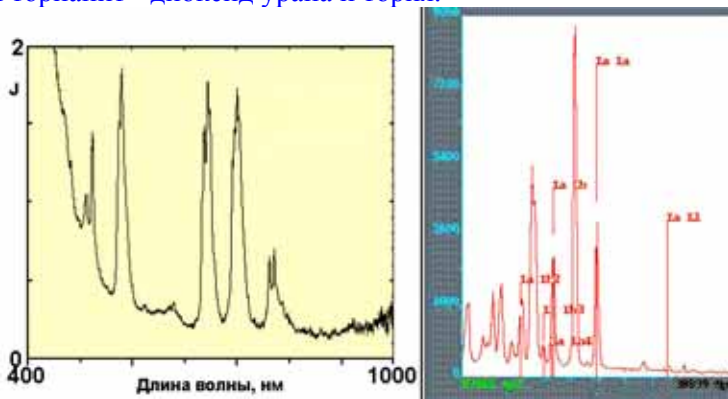


Рис. 12. Оптический (а) и рентгеновский (б) спектры монацитового песка. Узкие линии соответствуют редкоземельным элементам.

Монацит – минерал прочный, устойчивый против выветривания. При выветривании горных пород, особенно интенсивном в тропической и субтропической зонах, когда почти все минералы разрушаются и растворяются, монацит не изменяется. Ручьи и реки уносят его к морю вместе с другими устойчивыми минералами – цирконом, кварцем, минералами титана. Волны морей и океанов довершают работу по разрушению и сортировке минералов, накопившихся в прибрежной зоне. Под их влиянием происходит концентрирование тяжелых минералов, отчего пески пляжей приобретают темную окраску. Так на пляжах формируются монацитовые россыпи – «чёрные пески».

Как уже упоминалось, главнейшие минералы, в виде которых встречается церий и торий в природе, - ортосиликаты: *гиацинт* и *циркон*, ZrSiO₄, и *оранжит* и *торит*, ThSiO₄ - минералы, изоморфные между собой, а также с рутилом и оловянным камнем, TiO₂ и SnO₂. В значительных количествах встречается торий в монацитах, каков, например, монацит из Ильменских гор - фосфат тория, церия и лантана (с небольшим содержанием олова, марганца и кальция): P₂O₅ 28,5, ThO₂ 17,95%, SnO₂ 2,1%, Ce₂O₃ 26, La₂O₃ 23,4, MnO 1,86, CaO 1,68%.

Главной рудой тория является монацит, формулу которого можно представить в виде: (Ce,La,Nd)PO₄, где все металлы входят как трёхзарядные катионы. В образце из Боливии с составом, соответствующем теоретическому, содержится менее 0,001% тория. Однако и такое, казалось бы низкое содержание считается хорошим, поскольку содержание тория в расчёте на ThO₂, как правило, составляет 5-30: оксидов других металлов (Табл. 3).

Табл. 3. Химический состав монацитов (Mn, Th)PO₄ различного происхождения

	Содержание оксида		
	Бразилия	Индия	США
ThO ₂	6,8	9,9	3,4
Ce ₂ O ₃	25,9	27,5	19,5
P ₂ O ₅	25,5	29,5	20,5
SiO ₂	2,51	1,5	8,5
ZrO ₂	3,5	1-3	0,1-1
TiO ₂	1,1	0,4	2,1
Fe ₂ O ₃	0,5	0,9	4,5
Al ₂ O ₃	-	-	12,5
TR ₂ O ₃	60,5	59,8	40,1
U ₃ O ₈	0,18	0,27	0,15
MoO ₂	0,01	0,01	-

Внедрение тория в решётку часто происходит при параллельном замещении фосфата оксидом. Замещение PO₄³⁻ на SiO₄⁴⁻ приводит к сохранению электронейтральности поскольку дисбаланс ликвидируется при замещении трёхзарядных редких земель на четырёхзарядные ионы тория. Монацит можно также представить в виде твёрдого раствора силиката тория в монаците. Замещение фосфата на силикат может сопровождаться замещением двухзарядными ионами тяжёлых металлов (Ca(II), Mg(II)), так как при этом также сохраняется баланс электрических зарядов. Как правило, в монацитах уран не встречается в значительных количествах (обычно содержание не превышает 1%).

4. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТОРИЯ

Торий накапливается: 1) в магматических месторождениях, 2) в пегматитовых, 3) в высокотемпературных вулканогенных гидротермальных и 4) в россыпях. В магматических месторождениях торий концентрируется в гранитах — в акцессорном монаците и частично торите, а также в нефелиновых сиенитах (в лопарите). Из лопарита торий извлекается в качестве побочного продукта при добыче ниобия и редких земель. Торий может также накапливаться в карбонатитах, где он входит в состав микролита. В пегматитовых месторождениях торий накапливается в гранитных пегматитах в виде эшенита, приорита других минералов. Промышленных концентраций эти минералы не образуют, а являются дополнительным источником тория. В высокотемпературных вулканогенных гидротермальных месторождениях торий концентрируется в торите, ферри-торите, торианите и урано-торианите. В ряде урановых рудных полей, где основным минералом является настуран, минеральные образования тория могут достигать промышленных концентраций. К россыпным месторождениям относятся в основном монацитсодержащие пески. Они широко распространены в Австралии, Индии, Новой Зеландии и других странах. В настоящее время именно этот тип месторождений имеет главное промышленное значение в качестве минерального сырья на торий.

Основные месторождения тория образованы монацитсодержащими россыпями тантало-ниобатов, связанными с массивами гранитоидов. Они, как правило, не распространяются за их пределы. Содержание монацита первые сотни граммов на м³ (Бэр-Велли, США). Аллювиальные россыпи монацита и циркона формируются на удалении от коренного источника. Они часто сопровождаются эоловыми россыпями. Содержание монацита обычно сотни граммов на м³, иногда до нескольких килограммов на кубический метр; отношение монацита к циркону может быть переменным (Малайзия, Пакистан, остров Тайвань, Бразилия. С точки зрения добычи ториевого сырья важны также современные прибрежно-морские россыпи в береговой зоне конечных бассейнов седиментации (дельтовые, пляжные, дюнные, подводного склона и морских террас). Их протяжённость может достигать десятков километров при мощности песков в современных россыпях 0,5 – 1,5, в древних 6 – 10 м. В большинстве таких россыпей монацит содержится в резко подчинённом количестве по отношению к ильмениту и циркону (3 – 3,5 кг/т). Существенно монацитовые россыпи с содержанием монацита 150 – 200 кг/т известны на западном побережье острова Шри-Ланка.

Главным источником тория на земном шаре являются прибрежно-морские россыпи. Наиболее крупные месторождения этого типа находятся на южном и вост. побережьях Индии (штаты Керала, Мадрас, Андхра-Прадеш, Орисса) и на восточном берегу Бразилии (штаты Минас-Жераис, Баия, Эспириту-Санту, Рио-де-Жанейро и др.). Содержание монацита в индийских россыпях варьирует от 0,5 до 2,0%, в бразильских — от 2,0 до 5,0%. Второстепенную роль играют континентальные, в основном долинны, россыпи, известные, в частности, в ряде районов США. Единственным коренным месторождением ториевых руд, имеющим промышленное значение, является жильное месторождение Стинкасмкрааль в ЮАР. В

качестве попутного компонента торий получают из урансодержащих конгломератов месторождения Блайнд-Ривер в Канаде, а также и из других комплексных месторождений.

Некоторые месторождения монацита осадочного происхождения чрезвычайно крупные. Траванкорское месторождение в Индии – важный источник промышленного тория. Высокая плотность и относительная химическая инертность фосфатов монацита способствовали его отложению в результате разрушения россыпей на отмелях, а также в ротбрежных растонах в виде крупного песка, от жёлтого до коричневого или красного цвета. Поскольку монацит проявляет заметные магнитные свойства, его можно концентрировать с помощью магнитных полей.

Значительное количество тория накапливается в связи с пегматитовыми и постмагматическими процессами, при этом его содержание увеличивается с повышением количества калия в породах. Основная форма нахождения тория в породах в виде основной составной части уран-ториевых либо изоморфной примеси в аксессуарных минералах. В постмагматических процессах в определённых благоприятных условиях (обогащённость растворов галоидами, щелочами и углекислотой) торий способен мигрировать в гидротермальных растворах и фиксироваться в скарновых уран-ториевых и гранат-диопсидовых ортитсодержащих месторождениях. Здесь главными минералами тория являются монацит и ферриторит. Накапливается торий также в некоторых грейзеновых месторождениях, где он концентрируется в ферриторите либо образует минералы, содержащие титан, уран и др.

Среди генетических типов ториеносных месторождений выделяются эндогенные и экзогенные. В группе эндогенных месторождений известны магматические, пегматитовые, карбонатитовые, альбититовые, скарновые и гидротермальные. Все они обнаруживают связь со щелочными магматическими породами. К крупнейшим пегматитовым относятся месторождения района Банкрофт (Канада). Из карбонатитовых выделяется торийсодержащее редкоземельное месторождение Маунтин-Пасс в Калифорнии. Максимальные содержания тория в рудах (3-6%) известны на гидротермальном редкоземельном месторождении Стинкампскрааль в ЮАР. Экзогенные месторождения представлены разнообразными (элювиальными, аллювиальными и прибрежно-морскими современными и погребёнными) монацитовыми россыпями. Они являются главным источником тория. Крупнейшие прибрежно-морские россыпи известны в Индии (среднее содержание монацита в песках 0,75%) и Бразилии (от 2 до 5%).



Рис. 13. Монацитовый песок с Кольского полуострова.

Торий почти всегда содержится в минералах РЗЭ, которые служат одним из источников его получения. В магматических породах содержание тория уменьшается от кислых (18 г/т) к основным (3 г/т). Значительное количество тория накапливается в связи с пегматитовыми и постмагматическими процессами, при этом его содержание увеличивается с увеличением калия в породах. Основная форма нахождения тория в породах в виде составной части уран-ториевых минералов, либо изоморфной примеси в аксессуарных минералах. В пост магматических процессах в определённых благоприятных условиях (обогащённость растворов галоидами, щелочами и углекислотой) торий мигрирует в гидротермальных растворах и фиксируется в скарновых уран-ториевых и гранат диопсидовых ортитсодержащих месторождениях, где он концентрируется в ферриторите либо образует минералы, содержащие титан, уран и др.



Рис. 14. «Чёрные» (монацитовые) пески (пляж г. Мариуполя).

В коренном нахождении - в пегматитах – торий очень редок. Встречается главным образом в аллювиальных отложениях, в наносах песчаных пляжей, среди тяжёлых минералов россыпей. В России - в чёрных речных песках россыпного золота в Забайкалье; Ковдорский массив (Кольский п-ов); Енисейский кряж в Сибири. За рубежом: в США - Истон (шт. Пенсильвания), чёрные пески в реке Миссури (близ Хелена, шт. Монтана); пески реки Скотт (Калифорния); чёрные пески в нескольких районах Аляски. Самые крупные кристаллы монацита найдены в Бетанимена и Tôlanaro (Форт-Дофин) на о. Мадагаскар. В пегматитах и метасоматически

изменённых зонах кристаллических известняков во многих местах провинции Квебек (Канада). В качестве аксессуарного минерала в карбонатах Восточного Трансваала в Южной Африке совместно с бадделитом. В Индии - в песках пляжа Travancore (шт. Керала).

5. РЕСУРСЫ ТОРИЯ

Торий встречается во многих минералах, наиболее распространенным из которых является редкоземельный минерал - фосфат тория - монацит, в котором содержится до 12% оксида тория. Залежи этого минерала имеются в нескольких странах. Ради тория монацит не добывается. Его добычу ведут ради извлечения редкоземельных элементов, торий извлекается попутно.

Табл. 4. Мировые запасы тория (доступные для добычи)

Страна	Запасы (в тоннах)
Австралия	300000
Индия	290000
Норвегия	170000
США	160000
Канада	100000
Южная Африка	35000
Бразилия	16000
Прочие страны	95000
Всего	1200000

(Источник - Служба геологической разведки США, январь 1999)

Замечание. Служба геологической разведки США выдала довольно странную таблицу: нет ни Китая, ни России, ни Гренландии. А в этих странах тория довольно много

По данным той же Геологической службы США, но на конец 2001, всего запасы тория (в тыс. тонн в пересчёте на оксид титана) составляли: 1200-1400, Австралия 300-340, Индия 290-300, США 160-300, Норвегия 170-180, Канада 100, ЮАР 35-39, Бразилия 16 -18, Малайзия 4,5, прочие страны 90-100.

В начале 2010 та же Геологическая служба США выдала следующую таблицу

Табл. 5. Мировые запасы тория (2010)

США	440000
Австралия	300000
Бразилия	16000
Канада	100000
Индия	290000
Малайзия	45000
ЮАР	35000
Другие	90000
Всего	1300000

Country	Tonnes	% of total
Australia	489,000	19
USA	400,000	15
Turkey	344,000	13
India	319,000	12
Venezuela	300,000	12
Brazil	302,000	12
Norway	132,000	5
Egypt	100,000	4
Russia	75,000	3
Greenland	54,000	2
Canada	44,000	2
South Africa	18,000	1
Other countries	33,000	1
World total	2,610,000	

Америка вышла на первое место. Гренландии (Дания) опять нет.

Этот же отчёт сообщает, что в 2009 по сравнению с 2008 запасы тория на месторождениях США увеличились, а на месторождениях Норвегии уменьшились.

Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ, Вена) выдала свою таблицу запасов тория, годных к добыче (такowymi считаются запасы, добыча которых дешевле \$80/кгTh).

Табл. 6. Мировые запасы тория по данным МАГАТЭ (2007).

Здесь уже Россия обогнала Канаду, ЮАР и Гренландию.

Замечание. Путаница в оценках запасов происходит из-за неоднозначности толкования понятия «извлекаемые запасы тория». В настоящее время информацию о мировых ресурсах тория публикуют две организации: Геологическая разведка США (ГР) и МАГАТЭ. ГР считает, что основными запасами тория владеют Австралия и Индия, примерно одинаковыми – 300000 метрических тонн, т.е. каждая страна обладает по 25% мировых ресурсов тория. Однако МАГАТЭ оценивает только точно оценённые запасы (RAR). В

результате появляется огромное различие в оценках ГА и МАГАТЭ запасов тория в таких странах, как Бразилия, Турция и Австралия. Однако в оценке запасов в Индии они более-менее сходятся: 290000 т (ГА) и 319000 т (МАГАТЭ). МАГАТЭ также сообщает, что Индия обладает двумя третями (67%) общемировых запасов монацита, первичной руды тория. МАГАТЭ заявило, что недавние уточнения заставили переоценить запасы тория Индии с 300 000 т до 650000 т. Похоже, МАГАТЭ полагает, что Бразилия и Индия владеют львиной долей запасов тория в мире. Австралия в 2009 сообщила, что обладает 489000 т запасами, себестоимость добычи которых менее US\$80/кг Th.

Запасы тория свыше 500000 тонн содержатся в россыпях, жилах, и карбонатитных отложениях. Щелочные вулканические породы содержат более двух миллионов тонн тория. Большие ресурсы тория найдены в Австралии, Бразилии, Канаде, О. Гренландия (Дания), Индии, ЮАР и США.

Торий извлекают в качестве побочного продукта при добыче титана, олова и циркония. Основным торийсодержащим минералом является монацит (ThSiO_4). Достоверные запасы монацита расположены в Индии, Бразилии и США, а вероятные — в Канаде, АРЕ, Австралии и США. Содержание тория в монацитовых песчаниках в Индии, Бразилии, Австралии и АРЕ составляет 4,6 - 1%.



Рис. 15. Монацитовый песок с побережья Азовского моря.

В СССР поиск ториевых руд начался ещё до 2-ой Мировой войны.

В 1937 была организована Красноярская поисково-тектонико-геохимическая партия № 3 Западносибирского отделения Союзредметразведки под руководством профессора Томского индустриального института Ю. А. Кузнецова с целью выяснения возможностей редкометалльного оруднения Южно-Енисейского края. В состав этой партии входил специальный отряд В. А. Тимофеевского. Главной его задачей явились детальные поисковые работы на площади Таракского месторождения. Партией были подсчитаны первые промышленные запасы, которые составили более 4 млн кубометров оруднённых песков с 2762,96 т монацита. В 1938-1939 годах организовали специализированную геологоразведочную партию "Промразведка" во главе с геологом В. Н. Старковым и инженером М. Г. Русановым. Ею были изучены условия залегания и возможной разработки месторождений монацита на речках Тараке, Казачке и на Осиновом ручье, где под руководством горного техника М. Н. Афанасьева было добыто первых 11 тонн монацита. Разведанные промышленные запасы полезных ископаемых создали основу для начала строительства в 1939 году предприятия "Таракстрой" с производительностью 500- 600 тысяч кубометров песка в год и получением металла церия (тория) в концентратах до 14,5 тонны в год. С конца 30-х годов в 65 километрах от города Канска вниз по течению реки Кан в глухой тайге начало работать горнопромышленное предприятие (посёлок Таёжный). Через некоторое время оно было засекречено и участвовало в подготовке к производству расщепляющихся материалов для первой атомной бомбы. Попутно с монацитом добывали золото. Добычу монацита прекратили в 1964, накопив большое количество.

Полномасштабная геологическая разведка ториевых руд была начата в СССР после окончания 2-ой Мировой войны, в рамках проекта создания ядерного оружия.

В августе 1946 Л.П. Берия направил И.В. Сталину письмо с представлением на утверждение проекта постановления СМ СССР об организации в Министерстве цветной металлургии Второго главного управления. Задачей этого управления было руководство предприятиями по добыче ториевых руд, получению окиси тория и металлического тория для наработки ^{233}U в специальных ядерных реакторах. Постановление было утверждено 13.08.1946. 7.09.1947 Б.Л. Ванников направил И.В. Сталину письмо с представлением проекта постановления СМ СССР по добыче ториевых руд и производству концентратов тория и металлического тория. Проект предусматривал выплавку 70 тонн металлического тория к середине 1949 года и производство солей тория 130 тонн в год. В апреле 1948 года Л.П. Берия направил И.В. Сталину письмо с представлением проекта постановления СМ СССР "Об организации добычи тория в Алданском районе Якутской АССР". В письме, в частности, отмечалось, что в 1947 в Алданском районе были открыты россыпи монацитовых песков с содержанием тория более 1000 тонн и предполагалось создать предприятие и начать добычу тория с 1949 года. 4.03.1947 было принято Постановление СМ СССР об организации производства урана из криворожских железных руд.

В 1949 на месторождении монацитовых песков (запасы тория более 1000 тонн) в Алданском районе Якутской АССР была начата добыча тория. В 1977 ОАО «Химико-металлургический завод» Красноярский край создал участок по получению оксида тория и металлического тория. В 1985 была проведена реконструкция ториевого производства, был освоен новый вид продукции – нитрат тория. В настоящее время это производство закрыто: никакой ториевой продукции завод не выпускает.

Запасы тория тесно связаны с запасами редкоземельных элементов. По количеству запасов РЗЭ Россия занимает второе место в мире после Китая. Более 68% их находится в Мурманской области, кроме того они разведаны в Республике Саха (Якутия) и Иркутской области.



Рис. 16. Основные месторождения РЗЭ России и распределение балансовых запасов РЗЭ по субъектам РФ, млн т (в пересчёте на сумму триоксидов РЗЭ).

Содержание редкоземельных элементов в рудах большинства российских месторождений значительно ниже, чем зарубежных: на разрабатываемых месторождениях Китая средние содержания TR_2O_3 в рудах достигают 5%, в российских объектах – редко превышают 1%. Основная часть балансовых запасов РЗЭ России (почти 82%) связана с апатитовыми рудами, причём 70% запасов заключено в апатит-нефелиновых рудах Хибинской группы месторождений в Мурманской области. Среднее содержание TR_2O_3 здесь не превышает 0,4%. Многие из этих месторождений активно разрабатываются, однако при применяемой сегодня технологии из руд извлекается только фосфор и в небольших количествах - титан; редкоземельные элементы остаются в материале складированных отвалов обогатительных фабрик.

В настоящее время в России редкометалльной промышленности как комплексного единого производства нет; перерабатывающие производства расположены в странах ближнего зарубежья. Сегодня основным источником ниобиевого и редкоземельного сырья в России является Ловозерское месторождение Мурманской области, в рудах которого около 1 % РЗО и 0,24 % Nb_2O_5 . Минерал лопарит - руда тантала, ниобия и целого ряда других редких металлов (церий, неодим, европий, лантан и пр.). В Ловозерских тундрах в настоящее время добывается 100% российского тантала и основная часть ниобия. Руды, как правило, радиоактивны. Месторождение разрабатывается комбинатом Севредмет двумя рудниками суммарной проектной мощностью 1.5 млн.т руды и фактической в 2000 г. -около 500 тыс.т. Обеспеченность всеми разведанными запасами комбината более 100 лет, а действующих рудников 40 и 70 лет. Получаемые из руды лопаритовые концентраты содержат 30-31 % РЗЭ, преимущественно цериевой группы и 7-8 % Nb_2O_5 . Максимальный объем производимого концентрата - 10-12 тыс. т в год. Лопаритовые концентраты перерабатываются на Соликамском магниевом заводе в Пермской области с получением оксидов ниобия, тантала, редкоземельной продукции и титановой губки (титан содержится в лопарите). В настоящее время (2010) это единственное предприятие России, на котором ведётся попутное извлечение РЗЭ и производство соединений РЗЭ (в основном – карбонатов лантана и церия). Торий не извлекается и идёт в отвалы.

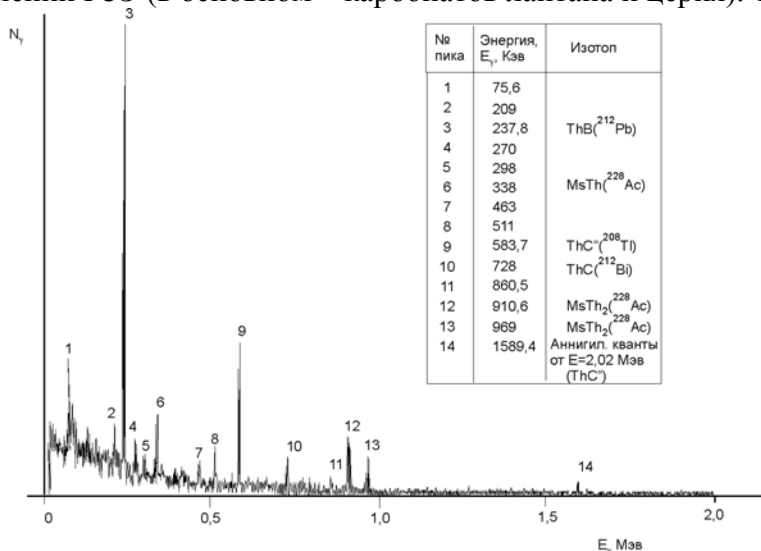


Рис. 17. Гамма-спектр монацитового песка с пляжа Азовского моря. Выделены линии ряда тория.



Рис. 18. Минералы – компоненты монацитового песка с Азовского моря.

В Мурманской области помимо Ловозёрского месторождения (нифелиновые селениты с лопаритом), имеются Юкспорское и Коашвинское месторождения (апатин-нефелиновый тип). На этих рудниках добыча сырья ведётся, минералы, содержащие РЗЭ извлекаются, но не перерабатываются и отправляются на хранение.

Если говорить о добыче РЗЭ в России (а в дальней перспективе и тория), то следует упомянуть Томторское месторождение на северо-западе Республики Саха (Якутия), коренные руды которого содержат в среднем 7,98% суммы триоксидов РЗЭ (в том числе 0,5% триоксида наиболее ценного из редкоземельных элементов – иттрия), а в корках выветривания содержание TR_2O_3 повышается до 12,8%. Кроме того, руды содержат ниобий (7%) и скандий.

Главное отличие томторских фосфатно-Sc-TR-Nb руд от ловозерских Ti-TR-Ta-Nb заключается в возможностях организации эффективного и масштабного производства из них феррониобия, а также крайне дефицитных во всем мире скандия, иттрия и индивидуальных РЗЭ среднетяжелой группы и, наконец, выпуска фосфатного концентрата, необходимого для производства собственных минеральных удобрений в южных регионах Сибири. Кроме того, в отличие от затратной добычи редкометального сырья на Ловозере, осуществляемой подземным способом из коренных пород в условиях повышенной радиоактивности и малой выемочной мощности рудного пласта, на Томторе добыча может осуществляться открытым способом, т.е. карьерами. Обогащение руды будет заключаться в прямой пирометаллургической переработке сырья с разделением и селективным концентрированием его редкометальных и фосфатных компонентов и одновременно – с устранением радионуклидов как главных лимитируемых экологически опасных компонентов (т.е. производить ториевую продукцию никто не собирается). Месторождение находится в неосвоенном районе со сложными климатическими условиями и не только не разрабатывается, но и не лицензировано (2010).

Кроме Томторского, в нераспределённом фонде России находится ещё четыре месторождения РЗМ из шестнадцати, учитываемых Государственным балансом, в том числе крупные Селигдарское и Белозиминское.

Редкоземельно-апатитовое Селигдарское месторождение (Южная Якутия) содержит 23% от запасов РЗЭ России (апатитовый тип в карбонатах). Минералы фосфатных руд включают элементы: фтор, церий и торий. Концентрации ThO_2 в апатите селигдарского типа составляют 0,02 – 0,07%.

Белозиминское (Иркутская область, предгорье Саян) месторождение коры выветривания карбонатов 0.5-1% Nb_2O_5 и 12-14% P_2O_5 . Руды редкометально-апатитовые, коренные и рассыпные. Среднее содержание P_2O_5 в коренных рудах 4,2%, в рассыпных 11,45%. Кроме уран-тантал-ниобиевых пирохлор-гачеттолитовых руд практический интерес имеют редкоземельные паризит-монацитовые и свинцово-цинковые сфалерит-

галенитовые руды. Все они могут разрабатываться открытым способом. О содержании тория никакой информации нет.



Рис. 19. Красно-уфимский склад ториевой руды.

В последние годы были предприняты некоторые шаги по увеличению производства РЗЭ в России. Так, компания ОАО «Горные технологии» подготавливает к разработке среднее по масштабу Катугинское место рождение редкоземельно-редкометальных руд в Читинской области. Готовятся к освоению два объекта Хибинской группы в Мурманской области – Партомчоррское и Олений Ручей. Их владелец, ОАО «Северо-Западная фосфорная компания», намерен получать из апатит-нефелиновых руд не только фосфорный концентрат, но и редкоземельные элементы. Часть запасов Нижней россыпи Ярегского нефте титанового месторождения в Республике Коми готовится к отработке компанией ОАО «Ярега Руда», однако извлечение редкоземельных металлов пока не предусматривается, предприятие будет добывать тяжёлую нефть, титан и цирконий. Благодаря принятию на учёт Чуктуконского редкоземельно-ниобиевого месторождения в Красноярском крае на 486 тыс.т, или почти на 5%, выросли предварительно оцененные запасы оксидов РЗЭ. Чуктуконское месторождение является

одним из наиболее перспективных объектов для создания сырьевой базы Metallургического завода. В настоящее время на месторождении еще не завершена оценочная стадия работ, не выяснены структурно-геологические условия локализации редкометального орудения.

Практически все ресурсы РЗЭ прогнозируются в Красноярском крае. В конце 2001 ОАО «Стальмаг» (Татарское месторождение, Красноярский край) приступило к выпуску пирохлорового концентрата. На базе Горно-химического комбината (ГХК) в г. Железногорске заканчивается создание опытного производства Metallургического завода (МЗ) по переработке руд, содержащих ниобий и редкоземельные элементы. В дальнейшем завод может стать основным продуцентом редкометальной продукции в России.

Торием богато Туганское и Георгиевское (Томская область), Богатырское (Кемеровская область), Ордынское (Новосибирская область), Тарское месторождения (Омская область).

В Томской области к настоящему времени сконцентрировано до 30% запасов диоксида титана и значительная часть запасов циркония России. Запасы титана и циркония сосредоточены в двух крупных россыпных ильменит-цирконовых месторождениях - давно известном Туганском и новом Георгиевском. Туганское месторождение циркон-рутил-ильменитовых руд содержит TiO_2 19.71 кг/куб.м Особенностью песков Тугана является высокое содержание скандия, тантала, гафния, редких земель - лантана, церия, самария, неодима, иттербия, и других. Туганский горно-обогатительный комбинат «Ильменит» производит цирконовый и ильменитовый концентраты. Добывать торий он не собирается.

Следует отметить, что помимо рудных месторождений в России монацитовые пески залегают на пляжах внутренних морей. Скопления таких песков наблюдаются в устье рек на Кольском побережье Белого моря, а также на побережье Азовского моря (по линии Таганрог (Россия) - Мариуполь-Бердянск (Украина)). Радиоактивность «чёрных песков» с пляжей этих городов приведена в Табл. 7. Возможно кто-нибудь, когда-нибудь и будет добывать эти пески, хотя бы для того, чтобы не облучать отдыхающих. Или из-за ферротитана. Но чтобы кто-то перерабатывал азовские пляжи с целью извлечения тория представить себе трудно.

Табл. 7. Общая гамма-активность проб черных песков с пляжей Азовского моря (Средняя радиоактивность обычного песка: 17 мР/час).

Регион	Торий-232, мкР/ч	Уран-238, мкР/ч
Таганрог	9240	698
Мариуполь	777	1459
Бердянск	1548	360

Начало развития добычи ториевых руд и производства тория в России сдерживается не только отсутствием спроса на такую продукцию, но и тем обстоятельством, что наша страна обладает огромным запасом уже добытого и складированного монацитового песка. На складах предприятия ГУ «Урал монацит» г. Красноуфимск (Свердловская область) 50 лет хранится 82653 тонн монацитового концентрата. Монацитовый песок собирался на месторождениях России, Монголии, Китая и Вьетнама.

Замечание. Огромные запасы тория в качестве военного трофея были вывезены из гитлеровской Германии. Немцы экспериментировали с торием, рассматривая его в качестве потенциального компонента для создания ядерного оружия. Советская армия конфисковала ториевый монацит у гитлеровской Германии и вывезла в СССР. По-видимому, он и находится в красно-уфимских складах.

В среднем, монацит, хранящийся на складах, имеет следующий состав: сумма редкоземельных оксидов Ln_2O_3 -54, оксид фосфора P_2O_5 - 22,2, оксид тория ThO_2 - 7,8, оксид урана U_3O_8 - 0,6, оксид циркония ZrO_2 - 3,0, оксид титана TiO_2 - 2,2%. Суммарная радиоактивность всей массы складированного монацита оценивается в 7800 Ки. Активность монацитовых песков обусловлена наличием в них радиоактивных изотопов семейства тория и урана, имеющих природное происхождение.



В процессе распада 1000 тонн тория выделяют 22000 кал в час, то есть мощность тепловыделения составляет около 25 ватт. При таких масштабах тепловыделения локального разогрева ториевого материала не происходит. В черте хранилищ радиоактивный фон составляет до 1000 микрорентген.

Рис. 20. Саркофаг-укрытие на красно-уфимском складе монацитового концентрата.

Монацитовый песок находится в деревянных ящиках (1620000 штук), складированных в деревянных складах, построенных в первые годы 2-ой Мировой войны. К началу 21-го века и тара и склады сильно разрушились, что создало

радиационную опасность для населения. В 2002 принято решение о строительстве завода по переработке монацита с целью улучшения экологической обстановки в этом районе. Однако из-за протестов, это решение было отменено. В настоящее время над старыми складами строят металлические ангары, что рассматривается как временная мера. Предполагается строительство на территории складов небольшой фабрики по переносу монацитового концентрата в новую герметичную тару. Тогда концентрат можно будет хранить ещё сто лет, вплоть до появления потребности в тории.

Таким образом, в настоящее время в России добыча ториевой руды не производится. Не выпускается торий содержащая продукция. И, надо полагать, в ближайшие 50 лет выпуститься не будет.

6. РЫНОК ТОРИЯ

Мировое производство монацитовых концентратов (без социалистических стран) в 1982 составляло 17609 т: более половины - в Австралии; 4200 т - в Индии, 1800 т - в Бразилии. Мировое производство тория в период 1978-1980 гг. составило примерно 150 т ThO_2 в год. В 2000 мировое производство монацитового концентрата составляло 12000 тонн в год.

Мировая потребность в тории на современном этапе достаточно низкая, во всем мире в 2000 году его потребление составило 200 тонн, при производстве специальных сплавов. К середине 90-х годов продажа монацитового концентрата практически прекратилась ввиду отсутствия спроса. В 1997 году базисная цена на оксид тория составляла 65.55\$ за килограмм, 82.50\$ за 99.9% чистоту и 107.25\$ за килограмм металлического тория 99.99% чистоты.

Рассмотрим тенденцию добычи и использования тория на примере США.

В США торий - побочный продукт переработки монацитового песка, добываемого ради титана и циркония. В динамике потребления ториевых руд, соединений и металлического тория в США на протяжении длительного времени наблюдается понижающаяся тенденция. Значительно сократилось использование тория с 80-х годов, когда его потребление в стране составляло в среднем 45 т в год. Добыча монацита была практически прекращена в конце 1994 ввиду снижения спроса на руды, содержащие природный радиоактивный торий.

По стоимости потребление металлического тория, его сплавов и соединений в США оценивается в 100 тыс. долл.

В 2001 весь потреблявшийся в стране торий поступал либо из-за рубежа, либо из имеющихся складских запасов. В 1997 - 2000 монацит ввозился в США из Франции, а основными поставщиками соединений тория являлись (%): Франция - 72, Канада - 11, Япония - 4, Сингапур - 2. В 2009 в США торийсодержащие руды не добывались вообще. Все соединения и сплавы тория, используемые промышленностью страны, были получены по импорту: 100% монацита поставила Канада, 72% соединений - Великобритания, 26% - Франция и 2% - Канада.

В 2009 ожидали, что использование тория увеличится в производстве катализаторов, микроволновых печей, и оптического оборудования. Однако, рост затрат (особенно из-за ужесточения требований к радиоактивным материалам, мониторингу и могильникам торийсодержащих отходов) заставил производителей более активно переходить на бесториевые материалы. В результате уменьшился как импорт ториевого сырья, так и экспорт готовой продукции. Применение тория будет снижаться и дальше, если только не появятся дешёвые способы захоронения, какие-то новые технологии, стимулирующих спрос на этот металл, или торий не начнёт применяться в ядерной энергетике.

В 2009 восемь компаний США работали с торием в неэнергетической сфере, осуществляя производство катализаторов, высокотемпературной керамики, и сварочных электродов. Одна из американских компаний сообщила о разработке ториевого оксидного полупродукта для ядерного топлива.

Стоимость конкретных соединений тория, используемых промышленностью США, увеличивалась с 121000 \$ в 2008 до 350000 \$ в 2009. При этом из-за снижения спроса количество тория, циркулирующего в США, уменьшилось. В 2009 средняя стоимость импортированных соединений тория уменьшилась до 149.39 \$ за килограмм по сравнению с 174.61 \$/кг (вес брутто) в 2008. Средняя стоимость экспортируемых изделий с торием уменьшилась до 73.37 \$/кг (2009), по сравнению с 96.55 \$ (2008).

7. ДОБЫЧА И ОБОГАЩЕНИЕ ТОРИЕВОЙ РУДЫ

Торий получают переработкой монацитового песка, который перемешан с кварцевым, цирконовым, рутиловым... Поэтому первая стадия производства тория – получение чистого монацитового концентрата.

Монацитовые концентраты из россыпей получают гравитационными методами (включая отсадку, обогащение в тяжёлых суспензиях, на концентрационных столах и винтовых сепараторах); при доводке и разделении коллективных концентратов используют комбинированные схемы (электромагнитная и электрическая сепарация, гравитация и флотация с жирными кислотами). Извлечение монацита из коренных тонковкрапленных руд производится флотацией с олеиновой и другими жирными кислотами, а также с реагентом ИМ-50 (Состав ИМ-50: 60...70 % алкигидраксамовых кислот, 15...20% жирных кислот и 20...30% влаги. Это жидкость коричневатого - красного цвета, имеющая сильно щелочную реакцию с запахом аммиака).

Для отделения монацита используют разные способы и приспособления. Первоначально грубо отделяют его на дезинтеграторах и концентрационных столах, используя разницу в плотности минералов и их смачиваемости различными жидкостями. Тонкого разделения достигают путем электромагнитной и электростатической сепарации. Магнитная сепарация приводит к разделению монацитового песка на три фракции: сильномагнитную - *ильменит* (FeTiO_3), слабомагнитную - *монацит* и немагнитную — *циркон* (ZrSiO_4), *кварцевый песок* (SiO_2), *рутил* (TiO_2) и *гранат* ($\text{R}_2+3 \text{R}_3+2 [\text{SiO}_4]_3$, где R_2+ -Mg, Fe, Mn, Ca; R^{3+} -Al, Fe, Cr). Полученный таким образом концентрат содержит 95...98% монацита. В состав монацитового концентрата входят ThO_2 (7,8 %) и редкоземельные металлы, в том числе La(13%), Ce(23%), Pr(3%), Nd(11%), Sm(1%), Eu(0,1%), Gd(0,6%), Tb(0,4%), Dy(0,2%), Ho(0,05%), Er(0,2%), Tu(0,05%), Yb(0,03%), Lu(0,05%), Y(0,8%).

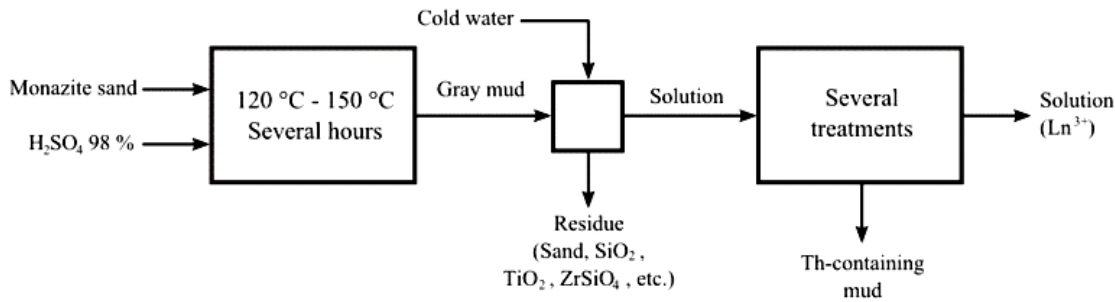


Рис. 21. Основной процесс в переработке монацитового песка.

На следующей станции монацит вскрывают, извлекают торий и очищают его от примесей, в первую очередь – от РЗЭ.