

пр

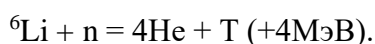
## ЛИТИЙ, БЕРИЛЛИЙ И ЦИРКОНИЙ КАК СТРАТЕГИЧЕСКОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Н.И.Ерёмин

В мае 2018 г Министерство внутренних дел США (The U.S. Department of the Interior) в рамках программы «Федеральная стратегия обеспечения безопасных и надежных поставок критического минерального сырья» опубликовало список из 35 таких видов сырья, включающий литий, бериллий и цирконий. Распоряжением Правительства РФ от 22 декабря 2018 г. No 2914-р утверждена «Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года», в которой подтвержден ранее принятый перечень основных видов стратегического минерального сырья из 29 наименований с разделением их на три группы. К последней отнесены те, «... потребление которых...обеспечивается вынужденным импортом и (или) складированными запасами. К этой группе относятся полезные ископаемые, МСБ которых в России характеризуется преимущественно низким качеством (...цирконий, бериллий, литий,...)».

Легкие щелочные металлы литий (Li) и бериллий (Be), а также редкий – цирконий (Zr) благодаря своим уникальным свойствам широко используются в ядерной энергетике. Уникальные технические свойства лития (резкое различие в поглощении тепловых нейтронов его изотопами:  ${}^6\text{Li}$  - 910 бн,  ${}^7\text{Li}$  - 0,033 бн; природного Li - 71 бн), бериллия (источник нейтронов, отражатель и замедлитель нейтронов), циркония (малое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, тугоплавкость и высокая коррозионная стойкость в химически агрессивных средах) определяют незаменимость этих металлов в ядерной энергетике (АЭС) как конструкционных материалов (изготовление ТВЭЛов – тепловыделяющих элементов с ядерным топливом в активной зоне реактора где протекает ядерная реакция деления, в результате которой выделяется тепло, передаваемое теплоносителю; регулирующих стержней в системе защиты реактора) и в качестве жидкого теплоносителя ( ${}^7\text{Li}$ ) в урановых реакторах. Эмаль с гафнистым литием используется при захоронении высокоактивных ядерных отходов с плутонием. Расплавленный  ${}^7\text{Li}$  используется как растворитель соединений урана и тория непосредственно в реакторах.

В термоядерном синтезе литий является базисным элементом, позволяющим получать тритий -  ${}^3\text{H}$  (Т) - при бомбардировке изотопа  ${}^6\text{Li}$  тепловыми нейтронами (n):



В природе тритий отсутствует (он радиоактивен с периодом полураспада 12,5 лет), поэтому облучаемый тепловыми нейтронами изотоп  ${}^6\text{Li}$  – единственный промышленный

источник радиоактивного изотопа водорода – трития, необходимого компонента (наряду с дейтерием –  $^2\text{H}$  или  $\text{D}$ ) в управляемом термоядерном синтезе (слияние ядер дейтерия и трития в термоядерном реакторе):



Видно, что основной выход энергии (80%) связан с нейтронами, а не с образованием ядер гелия (20%). В термоядерном оружии (водородная бомба) применяется разновидность гидрида лития – дейтерид  $^6\text{Li}$  (соединение тяжелого изотопа водорода – дейтерия  $^2\text{H}$  и изотопа  $^6\text{Li}$ ).

**Литий** – химический элемент первой группы периодической системы Менделеева, атомный номер 3, атомная масса 6,941, редкий щелочной металл. Кларк  $3,2 \cdot 10^{-3}\%$ ; он повышается в кислых породах ( $4 \cdot 10^{-3}\%$ ) и глинах ( $6,6 \cdot 10^{-3}\%$ ). Накапливается в наиболее поздних продуктах дифференциации магмы – пегматитах. В природе встречаются два стабильных изотопа  $^6\text{Li}$  (7,42%) и  $^7\text{Li}$  (92,58%). Электронная конфигурация –  $1s^2 2s^1$ .

Помимо ядерной энергетики важнейшие области использования лития – металлургия (получение на основе Mg и Al литийсодержащих сплавов с улучшенной пластичностью, повышенной прочностью и устойчивостью к коррозии), мобильные технологии (производство планшетных компьютеров iPad, гибридных автомобилей и др.) и производство аккумуляторов (Li и Li-ion).

Промышленные месторождения лития, представлены редкометалльными гранитными пегматитами и грейзенами (около  $\frac{1}{4}$  мировых запасов, более  $\frac{1}{2}$  мировой добычи) и гидроминеральными источниками ( $\frac{3}{4}$  запасов, около 40% добычи); почти все они являются комплексными: помимо Li они содержат Ta, Nb, Rb, Cs, Sn, Be (в пегматитах), K, Na, Br, V, Mg и др. (в рапе). Пегматитовые руды обогащаются флотацией с получением сподуменового, петалитового, амблигонитового и др. концентратов (сод.  $\text{Li}_2\text{O}$  2,5–8%), переработка которых обычно ведется по сернокислотной технологии (сульфатизация обожженного при  $1000^\circ\text{C}$  концентрата). Технология извлечения солей лития из минерализованных вод (рапа, рассолы) основана на частичном естественном выпаривании с последующей экстракцией ионообменными смолами. Металлический литий получают электролизом расплавленной смеси хлоридов лития и калия при  $400\text{--}460^\circ\text{C}$  с последующей очисткой от примесей.

На начало 2019 г. подтвержденные мировые запасы лития в недрах оцениваются Геологической службой США в 14 млн т., более 71% которых приходится на Li-содержащую рапу соляных озер (содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  от  $<0,1$  до 0,5%) Чили и Аргентины, а свыше 19% - на редкометалльные пегматитовые месторождения Австралии с содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  в рудах 1,3-3%; в китайских месторождениях указанных типов

находится более 7% мировых запасов лития. Запасы лития имеются также в РФ, Аргентине, Португалии, Финляндии, Конго, Нигерии, ЮАР, Зимбабве. Обеспеченность запасами мировой литиевой промышленности по современному уровню производства лития очень высокая – сотни лет только извлекаемыми запасами. По данным того же источника мировые ресурсы лития оцениваются в 62 млн т, более половины которых составляют рапные образования соляных озер Аргентины, Чили и Боливии, пятую – пегматитовые руды месторождений Австралии, Канады и Мексики; ресурсы США и КНР (более 18%) объединяют оба указанных источника, а также (в США) нефтяные рассолы и гекторитовые глины. Заметим, что часть литиевых ресурсов связана с нетрадиционными сырьевыми источниками – гекторитовыми глинами, нефтяными водами и геотермальными рассолами.

Мировое производство лития из первичных источников в 2018 г резко возросло до 85 тыс. т (в 2017 г - 69 тыс. т) в основном за счет роста рудничной добычи в Австралии (с 40 тыс. т в 2017 г до 60 тыс. т в 2018 г). Более 86% добытой продукции пришлось на 5 сподуменовых рудников Австралии, остальное - на 2 рапных участка в Аргентине и Чили. Производство литиевой продукции в СССР на начало 90-х гг находилось в диапазоне 1100-1300 т в пересчете на металл. После распада Союза и экономического кризиса производство лития в РФ к 1994 г. сократилось почти в 4 раза. В 1997 г. законсервировано единственное функционировавшее месторождение лития в РФ – Завитинское (Забайкальский ГОК). В настоящее время на мировом рынке РФ – импортер карбоната лития (из Чили и Аргентины) и гидроксида лития (из КНР и США); в пересчете на металл – это около 1500 т. Импортное сырье перерабатывается на Новосибирском заводе химконцентратов (РЗХК) с получением металлического лития и его изотопов, а также на химико-металлургическом заводе в Красноярске и Сибирском химическом комбинате в Северске с получением продукции (полуфабрикатов) на экспорт.

**Бериллий** – химический элемент второй группы периодической системы Менделеева, атомный номер 4, атомная масса 9,0122, редкий (кларк 6·10<sup>-4</sup>%) литофильный амфотерный элемент (легкий металл), характерный для кислых и щелочных пород. Имеет один стабильный изотоп <sup>9</sup>Be. Электронная конфигурация атома 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>. Наряду с ядерной техникой, бериллий и его соединения широко (свыше 70% общего потребления) используются в металлургии (как легирующие добавки к сплавам на основе Cu, Ni, Zn, Al, Pb др. цветных металлов), в авиа-, ракетостроении и космической технике (конструкционные материалы), а также в электротехнике, радиоэлектронике, полупроводниковых приборах, как присадки к ракетному топливу, для изготовления тиглей и специальной керамики и др.

Среди промышленных месторождений с бериллием выделяют гидротермально-метасоматические (берtrandит-аргиллизитовые, флюорит-берtrandит-фенакитовые, бериллиеносные полевошпатовые, берилл-слюдяные, бериллиеносные флюоритовые), комплексные кварцево-жильные, бериллиеносные скарны, редкометалльные пегматиты. По разведанным запасам (тыс.т BeO) их разделяют на уникальные (более 50), очень крупные (50-20), крупные (20-10), рядовые (10-5), мелкие (до 5). По содержанию BeO (%) бериллиевые руды подразделяются на: богатые (более 0,6), рядовые (0,6-0,3), бедные (0,3-0,1) и убогие (0,1-0,04). Попутно из них извлекают W, Mo, Sn, Ta, Li, Cs, Rb и др. металлы. Вредной примесью (при использовании бериллия в атомной промышленности) являются редкие земли, с их высокой способностью поглощать нейтроны. Главнейшие промышленные минералы бериллия: берилл  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$  (10-12% BeO), фенакит  $Be_2SiO_4$  (40-44), берtrandит  $Be_4Si_2O_7(OH)_2$  (40-42) и др. По термофлотационной схеме из руды получают концентраты с 18-22% BeO. Металлический Be получают термическим восстановлением магнием, а Be высокой чистоты – переплавкой в вакууме и вакуумной дистилляцией. Лидирующую роль в мировом промышленном производстве бериллиевых концентратов (около 70%) играет вулканогенно-гидротермальное берtrandитовое месторождение Спёр-Маунтин (США). Крупными мировыми продуцентами бериллия являются Казахстан, Китай, Бразилия и Россия.

Мировые запасы бериллия недоступны, а его мировые ресурсы на начало 2019 г оцениваются Геологической службой США в более чем 100000 т. Около 60% этих ресурсов приходится на США (районы Спур Маунтин и Голд Хиллз, Юта; Мак Каллог Батт, Невада; Блэк Хиллз, Южная Дакота; Сиерра Бланка, Техас; Сьювард Пенинсула, Аляска). Запасы бериллия в разрабатываемом месторождении берtrandитовых руд Спур Маунтин – около 21000 т. Запасы бериллия в России весьма значительны.

Мировое рудничное производство бериллия в 2018 г по оценке Геологической службы США составило 234 т, из которых почти 3/4 (170 т) приходится на США, более 1/5 (50 т) – на КНР, остальное – на Мадагаскар (6 т), Нигерию (4 т), Бразилию (3 т) и Руанду (1 т). Добыча и производство рудных концентратов в РФ не ведется; потребители бериллиевой продукции приобретают ее в Казахстане (АО «Ульбинский металлургический завод»), а также используют складские запасы ВПК. В 2005 г корпорация «Металлы Восточной Сибири» приобрела лицензию на разработку Ермаковского месторождения (Бурятия) и запланировала строительство комбината для производства конечной бериллиевой продукции на экспорт в КНР и страны ЮВ Азии.

**Цирконий** – химический элемент четвертой группы периодической системы Менделеева, атомный номер 40, атомная масса - 91,22, редкий литофильный элемент

(кларк  $1,7 \cdot 10^{-20}\%$ ). В природе встречаются пять его стабильных изотопов:  $^{90}\text{Zr}$  (51,45%),  $^{91}\text{Zr}$  (11,22%),  $^{92}\text{Zr}$  (17,15%),  $^{94}\text{Zr}$  (17,38%),  $^{96}\text{Zr}$  (2,89%). Конфигурация внешних электронов атома –  $4d^25s^2$ . Основные промышленные минералы: циркон  $\text{ZrSiO}_4$  и бадделит  $\text{ZrO}_2$ . Наряду с ядерной энергетикой, металлический цирконий, очищенный от гафния, используется в электровакуумной технике (хемосорбция), в металлургии как легирующий элемент, в химическом машиностроении. Бадделит и циркон широко применяют для изготовления огнеупоров, керамики, эмалей и особых сортов стекла.

Промышленные месторождения циркония представлены прибрежно-морскими современными и погребенными комплексными россыпями с цирконом, ильменитом, монацитом (95% мировых запасов) и коренными объектами в ультраосновных-щелочных с карбонатитами комплексах (УЩК) с бадделитом и минералами Fe, Cu, P, Ta, Nb, REE. Цирконовый ( $\text{ZrSiO}$ ) концентрат получают попутно в основном из современных (Австралия, ЮАР, Индия, США и др.) или погребенных (Россия) прибрежно-морских Ti-Zr россыпей; он содержит не менее 60%  $\text{ZrO}_2$  с радиоактивностью до 0,1% Th-эквивалента. Циркон извлекается гравитационным обогащением (извлечение около 75%). Бадделеитовые ( $\text{ZrO}_2$ ) концентраты содержат не менее 97%  $\text{ZrO}_2$  и получают попутно из карбонатитовых апатит-магнетитовых руд при их переработке на основные компоненты. Содержание  $\text{ZrO}_2$  в коренных рудах 1-1,5%.

Мировые запасы (reserves) циркония на начало 2019 г по данным Геологической службы США составили 73 млн т  $\text{ZrO}_2$ , из которых в: Австралии - 42 млн т (57,5%), ЮАР - 14 млн т (19,2), Кении - 3,6 млн т (4,9), Мозамбике - 1,8 млн т (2,5), США и КНР - по 0,5 млн т (по 0,7), в других странах - 10,6 млн т (14,5). Запасы (A+B+C<sub>1</sub>)  $\text{ZrO}_2$  в РФ на начало 2018 г составили почти 6 млн т, а по кат. C<sub>2</sub> - еще свыше 6 млн т, суммарно превысив 12 млн т; из них в разрабатываемых и осваиваемых объектах заключено 3,1 млн т. Особенностью российской МСБ циркония является то, что более 2/3 запасов заключены в коренных месторождениях и до 1/3 - в россыпях. Все прогнозные ресурсы диоксида циркония России заключены в россыпях и почти в 6 раз превышают запасы, причем по кат. P<sub>1</sub> они составляют 7,2 млн т.

В 2018 г мировое рудничное производство циркониевых руд и концентратов (gross weight) по данным USGS составило 1,5 млн т, из которых в: Австралии - 500 тыс. т (33,3%), ЮАР - 350 тыс. т (23,3), КНР - 150 тыс. т (10), США и Индонезия - по 100 тыс. т (по 6,7), Мозамбике и Сенегале - по 80 тыс. т (по 5,3), Кении - 45 тыс. т (3), в других странах - 125 тыс. т (8,3). Доля российского производства циркониевых концентратов в 2017 г составила 7,8 тыс.т (0,5 от мирового), при этом страна является единственным продуцентом не цирконового, а бадделеитового концентрата, получаемого из руд

карбонатитового месторождения Ковдор. Бадделеитовый концентрат РФ экспортирует в Европу, Японию, КНР и США. Цирконовый концентрат РФ импортирует из Украины.

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

**Заключение:** 1. МСБ Li, Be и Zr в РФ значительны, но требуют качественного улучшения, включая и освоение новых источников сырья (нефтяные воды, геотермальные рассолы, гекторитовые глины с литием и др.). 2. Добыча руд и производство Li-, Be- и Zr-концентратов в РФ в настоящее время отсутствуют. Перерабатывающие предприятия страны функционируют преимущественно на импортном сырье; значительная часть их конечной продукции – полуфабрикат, экспортируемый за рубеж для глубокой переработки (исключение – Zr). 3. Создание полных производственных цепей по Li, Be и Zr от добычи из недр и производства концентратов, их глубокая металлургическая и химическая переработка до конечной продукции с высокой добавленной стоимостью – важнейшая задача, обеспечивающая экономическую и оборонную безопасность РФ.

#### Литература

1. «Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года» (утверждена Распоряжением Правительства РФ от 22 декабря 2018 г. No 2914-р).
2. «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах» (Государственный доклад) ФГБУ «ВИМС», 2018.
3. Обзор рынка лития и его соединений в мире и России. М., 2017. ИНФОМАЙН.
4. Г.Б.Мелентьев. Литиевый потенциал России, «Редкие земли», 2018.
5. «A Federal Strategy to Ensure Secure and Reliable Supplies of Critical Minerals» (82 FR 60835), USA, 2018.
6. USGS Mineral Commodity Summaries, February 2019. 7 Critical Metals Handbook. BGS 2014 by John Wiley & Sons, Ltd.