

Вл. В. ЩЕРБИНА

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ДИАГОНАЛЬНОГО РЯДА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Ti — Nb — W

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 5 VI 1952)

Геохимическое сходство элементов проявляется как в геологических (вертикальных) рядах, например K, Rb, Cs; Ca, Sr, Ba; S, Se, Te; Cl, Br, J, так и в некоторых горизонтальных рядах — таково сходство трехвалентных Ti, V, Cr, Fe, геохимическое сходство In и Sn, Pb и Bi, Zn и Ga и др. и, наконец, в диагональных рядах (закон «диагональных рядов» А. Е. Ферсмана ⁽²⁾): $Li^{1+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Sc^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$; $Na^{1+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+}$; $Ce^{3+} \rightarrow Th^{4+}$; $Mo^{6+} \rightarrow Re^{7+}$; $Ti^{4+} \rightarrow Nb^{5+} \rightarrow W^{6+}$ и др.

Последнему ряду и посвящена наша статья.

Сходство элементов любого диагонального ряда определяется общностью типа строения иона и очень близкими размерами ионов. (Известно, что ионные радиусы возрастают с порядковым номером элемента и убывают с увеличением заряда иона, поэтому диагональный ряд складывается элементами близких размеров ⁽⁴⁾.)

Для диагонального ряда Ti — Nb — W характерно, что он складывается литофильными элементами, обладающими ионами сравнительно больших, почти одинаковых размеров (0,64—0,69 Å по В. М. Гольдшмидту) и высокими валентностями (от 4 до 6). Последнее обстоятельство объясняет нахождение этих элементов преимущественно в анионной форме (вольфраматы, ниобо-танталаты, титанаты), причем большая величина ионного радиуса обуславливает для этих элементов высокие координационные числа, равные шести.

Характерной особенностью для этих элементов является их присутствие в природных соединениях преимущественно в своей высшей валентности. Так, соединения трехвалентного титана (лиловые титанавгиты) или четырехвалентного вольфрама (тунгстенит WS_2) являются редкостью, для ниобия же природные соединения с валентностью ниже пяти неизвестны.

Если вообще высокие валентности обуславливают кислотные свойства элементов, то большие размеры ионов способствуют проявлению основных свойств.

Сочетание тех и других для данных элементов обуславливают их слабо кислотные свойства (вольфраматы и тантало-ниобаты) и даже амфотерные свойства (титан).

Соответственно, комплексообразование для подобных элементов протекает преимущественно в направлении изополикислот, но не гетерополикислот, которых для вольфрама и титана известно не так много — кремневольфраматы, борвольфраматы, титаносиликаты и некоторые другие, тогда как для ниобия (и тантала) природных гетерополикислот практически неизвестно.

Высокие координационные числа определяют ионный характер соединений, т. е. отсутствие среди их окислов легко летучих молекулярных соединений, и наоборот, благодаря высокой валентности окисные соединения рассматриваемых элементов характеризуются тугоплавкостью. Так, температуры плавления: TiO_2 — 1825°, Nb_2O_5 — 1520° (Ta_2O_5 — 1470°), WO_3 — 1473°.

Последнее обстоятельство очень важно для геохимического объяснения форм переноса и условий накопления этих элементов.

Совершенно очевидно, что объяснять перенос этих элементов летучестью их окислов никак не приходится, а (следует) искать их накопления в остаточных расплавах, что для ниобия (и тантала), отчасти для титана, имеет место. Для образования же летучих соединений приходится прибегать к помощи хлоридов и оксихлоридов. Так, температуры кипения $TiCl_4$ — 136°, $NbCl_5$ — 241°, $TaCl_5$ — 242°, WO_2Cl_2 — 265°, WCl_4 — 227,5°, WOF_4 — 185°.

Реальность переноса титана в форме хлорида может находить себе подтверждение, например, в явлении скаполитизации плагиоклазов, обогащенных титаном габбро-пегматитов. Для вольфрама гораздо легче допустить перенос в форме WOF_4 , учитывая наличие фторсодержащих топаза, циннвальдита и других минералов, сопровождающих вольфрамит в подобных месторождениях.

Перенос ниобия и тантала в галогенидной форме, видимо, имеет подчиненное значение.

В условиях щелочной среды дериватов нефелин-сиенитовой агпаитовой магмы перенос титана происходит, вероятно, в форме относительно легко растворимых щелочных титаносиликатов; перенос ниобия и тантала, способных также давать в сиенитовых породах концентрации, также, возможно, происходит в виде их щелочных солей; что же касается вольфрама, то еще нет достаточных фактов, свидетельствующих о его переносе в форме Na_2WO_4 , зато вольфрам может переноситься в форме легко растворимой кремневольфрамовой кислоты $H_8Si(W_2O_7)_6$ или ее производных. Такую форму переноса вольфрама для эпитермальных месторождений принимал в своей работе К. И. Чичинадзе (3).

Характерной особенностью для всех элементов этого диагонального ряда является то, что их главные минералы представляют солеобразные соединения с закисным железом и марганцем, а также с кальцием.

Табл. 1 наглядно иллюстрирует аналогичность составов этих минералов.

Таблица 1

Элементы	Минералы с Fe ^{II} и Mn	Минералы с Ca
Титан	Ильменит $FeTiO_3$ Манган ильменит (Fe, Mn) TiO_3	Перовскит $CaTiO_3$
Ниобий (и тантал)	Пирофанит $MnTiO_3$ Колумбит (Fe, Mn) $(Nb, Ta)_2O_6$	Микролит $CaTa_2O_6$
Вольфрам	Вольфрамит (Fe, Mn) WO_4 Ферберит $FeWO_4$ Гюбнерит $MnWO_4$	Шеелит $CaWO_4$

Однако генезис этих эндогенных минералов резко различен (см. табл. 2).

Таблица 2

Минерал	Его происхождение	С какими горными породами он связан
Ильменит	Магматическое и пегматитовое	Основные породы и щелочные сиениты
Колумбит Вольфрамит	Пегматиты Гидротермальные жилы	Граниты Производные гранитов и гранодиоритов

У элементов данного диагонального ряда наблюдается различие и в их отношении к редкоземельным элементам: так, если ниобий и тантал образуют многочисленные ниобо-танталы редких земель, титанаты редких земель относительно редки, вольфраматы же редких земель вообще неизвестно, если не считать незначительной примеси редких земель в некоторых шеелитах.

В тех же случаях, когда редкие земли и присутствуют в вольфрамитовых жилах, то преимущественно в виде железистых иттротитанатов, сопровождающих вольфрамит.

Сходство в химизме рассматриваемых элементов, основанное на одинаковом строении их ионов и большой близости размеров этих ионов, должно в первую очередь проявиться в гетеровалентном изоморфизме, которого, собственно, и касается закон диагональных рядов А. Е. Ферсмана.

Ильменит и в большой степени рутил и сфен содержат в себе большие или меньшие количества ниобия (и тантала). Этот изоморфизм, согласно В. М. Гольдшмидту (4), основывается на замещении $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ на $\text{Na}^{1+}\text{Nb}^{5+}$. Высокотемпературные ниобаты, в сущности говоря, являются титанониобатами с высоким содержанием титана. Невысокое содержание ниобия в некоторых вольфраматах, по В. М. Гольдшмидту (1), обусловлено изоморфизмом FeWO_4 и ScNbO_4 . Содержание вольфрама в качестве изоморфной примеси известно: в гатчетолите (в основном ниобат кальция), в иттротанталите, в иттрокразите (титанат иттрия) и некоторых других минералах.

Таким образом, эти примеры указывают на широко распространенное явление гетеровалентных замещений в ряду элементов: $\text{Ti} - \text{Nb} - \text{W}$. Однако, кроме изоморфных связей, эти элементы обладают многими другими общими геохимическими особенностями, которые, наряду с некоторыми различиями, и были показаны в настоящей статье.

Поступило
3 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Гольдшмидт, Кристаллохимия (пер. И. Д. Борнеман), Л., 1937, стр. 29. ² А. Е. Ферсман, Геохимия, 1, 1933. ³ К. И. Чичинадзе, Металлогения Горной Рачи и Сванетии. Кавказская экспедиция СОПС, Изд. АН СССР, 1945, 86—87. ⁴ Вл. В. Щербина, Геохимия, Изд. АН СССР, 1939, стр. 57—61, 128—130.