

Тема 12. Платиноиды

[illegible]

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

- Группа платиноидов включает 6 химических элементов, принадлежащих 8 группе 5-го и 6-го периодов Таблицы Менделеева

	8		
5	Ru	Rh	Pd
6	Os	Ir	Pt

- Элементы группы платиноидов обладают многими сходными свойствами, в первую очередь – тугоплавкостью и химической инертностью («благородные металлы»), что отделяет их от других элементов и определяет специфическое геохимическое поведение.

Общие свойства платиноидов

- Платиноиды в таблице Менделеева заканчивают группы d -элементов – в них происходит заполнение $4d$ - и $5d$ -электронных оболочек. Эти элементы имеют высокие потенциалы ионизации, и плохо образуют химические связи. Для платиноидов характерно валентное состояния 0, образование металлов и сплавов и очень низкая растворимость в воде.
- Платиноиды – яркие представители класса сидерофильных элементов.
- В условиях Земной коры они при избытке серы способны образовывать соединения с ней и другими халькогенидами, однако эти соединения редки.
- При высоких температурах палладий и платина образуют в водных растворах хлоридные и гидросульфидные комплексы; другие элементы в этом отношении не исследованы.

Общие свойства платиноидов

- Четные платиноиды: имеют по многу стабильных изотопов: Ru - семь (главный по распространенности ^{102}Ru – 31,3%), Pd - шесть (^{106}Pd – 27,33%), Os и Pt – также по шесть (^{192}Os – 41,1%, ^{195}Pd – 32,83%). Нечетные платиноиды имеют мало стабильных изотопов: Ir - (^{191}Ir – 37,3%, ^{193}Ir – 62,7%), Rh – моноизотопный (^{103}Rh). Распределение изотопов платиноидов в земных объектах исследовано очень слабо, и заметных эффектов фракционирования не обнаружено.
- Изотоп ^{187}Os образуется при β -распаде ^{187}Re . Из-за огромного периода полураспада ($\tau_{1/2}=43,4$ млрд. лет) и очень малой концентрации элементов рений-осмиевый метод изотопного датирования используется ограниченно, для метеоритов и некоторых рудных месторождений.

Общие свойства платиноидов

- Платиноиды в метеоритах сосредоточены в металлической фазе.
- Мантия и кора Земли резко обеднены платиноидами относительно космической распространенности (и, вероятно, ядра Земли).
- При дифференциации мантии платиноиды плохо переходят в базальтовые расплавы из-за тугоплавкости минералов платиноидов.
- Для платиноидов в природе характерно совместное присутствие всех 6 элементов, но в количествах, примерно пропорциональных их распространенности. Главными почти всегда являются четные элементы – Ru, Pd, Pt, а наиболее редкие – всегда нечетные элементы Rh и Ir. Соотношение между Pd и Pt различно в разных геологических объектах – Pd:Pt от 3:1 (Норильск) до 1:2,3 (Бушвельд).
- В космической распространенности элементов - платиноидов наблюдается нарушение генеральной закономерности – снижения распространенности с увеличением атомного номера. Самой распространенной оказалась Pt. Причины этого в настоящее время дискутируются. По одной из обсуждаемых гипотез, это наследие событий до взрыва Сверхновой, сформировавшего прото-Солнечное газо-пылевое облако.
- Низкие содержания платиноидов в верхней мантии, тем не менее, на порядок выше, чем должны были бы быть в силикатном расплаве в равновесии с металлическим железом (~веществом ядра). Это несоответствие является предметом длительной дискуссии. Возможные объяснения: (а) гетерогенная аккреция, формирование верхней мантии на последнем этапе роста Земли из углистых хондритов или комет (гипотеза “Late veneer”); (б) верхняя мантия не контактировала с веществом ядра при эволюции Земли; и др.

Свойства группы платиноидов

Элемент	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомный номер	44	45	46	76	77	78
Распространенность, г/т						
- хондриты	0,690	0,132	0,560	0,495	0,469	0,925
- примитивная мантия	0,0074	0,0012	0,0071	0,0039	0,0035	0,0076
- Земная кора	0.006	0.001	0.006	0.0002	0.00018	0.009
- ультра-осн. г. п.	0.15	0.03	0.09		0.01	0.02
- основные г. п.	0.001	0.0002	0.02		0.00002	0.0023
- кислые г. п.						
- осадочные г. п.	0.001		0.004			
Вода океана, мг/кг			$5 \cdot 10^{-8}$			
Число минералов	5	13	65	4	13	28
Добыча, т в год	(30)	(30)	210			180

Распространенность элементов в хондритах и примитивной мантии – [Palme, O'Neil, 2014]

Платиноиды

- В земной коре платиноиды образуют самородные минералы – как правило, сплавы и интерметаллиды, содержащие все 6 элементов-платиноидов в разных пропорциях, а также Fe, Sn и примеси Cu, Ni, Pb, Bi.
- В высокотемпературных средах, богатых серой платиноиды образуют сульфиды и арсениды, встречающиеся в виде зерен в сульфидных рудах: *куперит* PtS , *сперрилит* $PtAs_2$, и др.
- Платиноиды обнаруживаются при анализе в составе главных минералов сульфидных руд – халькопирита, пентландита и др., но это, как правило, тончайшие вросстки собственных минералов платиноидов.

Платиноиды

- Платиноиды участвуют в магматической дифференциации. При кристаллизационной дифференциации расслоенных интрузий платиноиды дают зоны обогащения в нижней части габброидной серии, образуя промышленные *платино-малосульфидные месторождения* («Риф Меренского» в Бушвельдском комплексе и др.).
- При ликвации платиноиды экстрагируются сульфидным расплавом, затем входят в состав *комплексных Cu-Ni-руд с платиноидами и золотом* (Норильск). При этом руды относительно обогащены Pd.
- Эти два типа магматических месторождений дают основную долю мировой добычи.
- В гидротермальных процессах платиноиды не участвуют, хотя локальное переотложение, вероятно, возможно.
- В последние годы обнаружены и исследованы комплексные соединения Pd и Pt с Cl^- и HS^- , устойчивые в гидротермальных растворах. Вклад этих комплексов в перенос и отложение платиноидов не ясен.

Платиноиды

- При выветривании ультраосновных пород, содержащих рассеянную платиновую минерализацию зерна платиновых минералов освобождаются, и, при перемыве, дают *аллювиальные платиновые россыпи* (в России – на Урале, на Корякском нагорье).
- В целом, в осадочном процессе платиноиды механически рассеиваются.
- Платиноиды из-за ничтожной растворимости не взаимодействуют с живым веществом. Это позволяет использовать их, как и золото, для трансплантатов.
- Искусственно приготовленные растворимые соединения всех платиноидов очень ядовиты.

Платиноиды

Иридий как индикатор метеоритного вещества – гипотеза Альвареса.

- Гипотеза Альвареса связывает резкое изменение животного мира («вымирание динозавров») на границе мел-палеоген с падением крупного метеорита (кратер Чиксулуб на Юкатане). Для доказательства, в числе других аргументов, Л. Альварес использовал обнаруженную им аномалию высоких содержаний Ir в морских осадочных породах на границе мел-палеоген, имеющую глобальное распространение (Италия, Испания, Дания, Тибет, южная часть Тихого океана и др.). Иридий использован потому, что это наиболее контрастный платиноид между метеоритами и Земной корой (разница в 3000 раз).
- Были попытки (безуспешные) поиска иридиевых аномалий для доказательства других импактных событий (например, *Late Heavy Bombardment* в раннем архее, 3,8 млрд. лет назад).

Платиноиды

- **Месторождения платиноидов:**
- Ранне-магматические малосульфидные платинометалльные месторождения – Бушвельдский комплекс (ЮАР), Стиллуотер (США) и др.
- Магматические ликвационные Cu-Ni месторождения с платиноидами – Норильск (Россия), Садбери (США) и др.
- Россыпные – Корякское нагорье, Колумбия, США.
- Более 90% мировых разведанных запасов платиноидов сосредоточено в Бушвельдском комплексе (Южная Африка).
- **Добыча:** платина – 180 т в год (Южная Африка - 74%, Россия – 10%, Зимбабве – 8%); палладий – 210 т в год (Россия – 42%, Южная Африка – 38%, Канада – 7%).
- До 2017 г. платина была дороже палладия, затем цены на Pd стали резко расти (использование в автомобильных нейтрализаторах выхлопов), и сейчас он в полтора раза дороже Pt. В 2019-2022 гг. цены на Ir, Rh и Ru очень сильно менялись (по родию – кратковременно возрастали в 20 раз). Самый дорогой платиноид сейчас Rh (в 4 раза дороже золота).
- Рутений и родий могут быть получены также из отработанного уранового топлива на АЭС, где они образуются как продукты деления (содержание в ТВЭЛах: Ru – до 250 г/т, Rh до 180 г/т).

Платиноиды

- **Использование платиноидов:**
 - - каталитические нейтрализаторы выхлопных газов автомобилей (70% добычи Pd)
 - - катализаторы в химических производствах и крекинге нефти
 - - лабораторное и медицинское оборудование, электроника (50% потребления Ru), многослойные керамические конденсаторы
 - - тесаврация и ювелирные изделия
- По платиноидам достигнут довольно высокий уровень рециклинга (около $\frac{1}{4}$), в первую очередь – за счет утилизации каталитических нейтрализаторов автомобилей.
- **В экологическом плане сами платиноиды считаются безопасными.** Проблемы могут возникать в связи с технологиями их добычи из недр (кислотный дренаж и пр.).
- По соотношению – добыча/выветривание платиноиды в настоящее время опережают все остальные элементы. Глобальная эмиссия платиноидов в атмосферу зафиксирована по данным о составе снега в Гренландии. Однако из-за нетоксичности этих элементов она не представляет экологической опасности.

