Тема 7. Элементы 3 группы

Ч. 2. Редкоземельные элементы

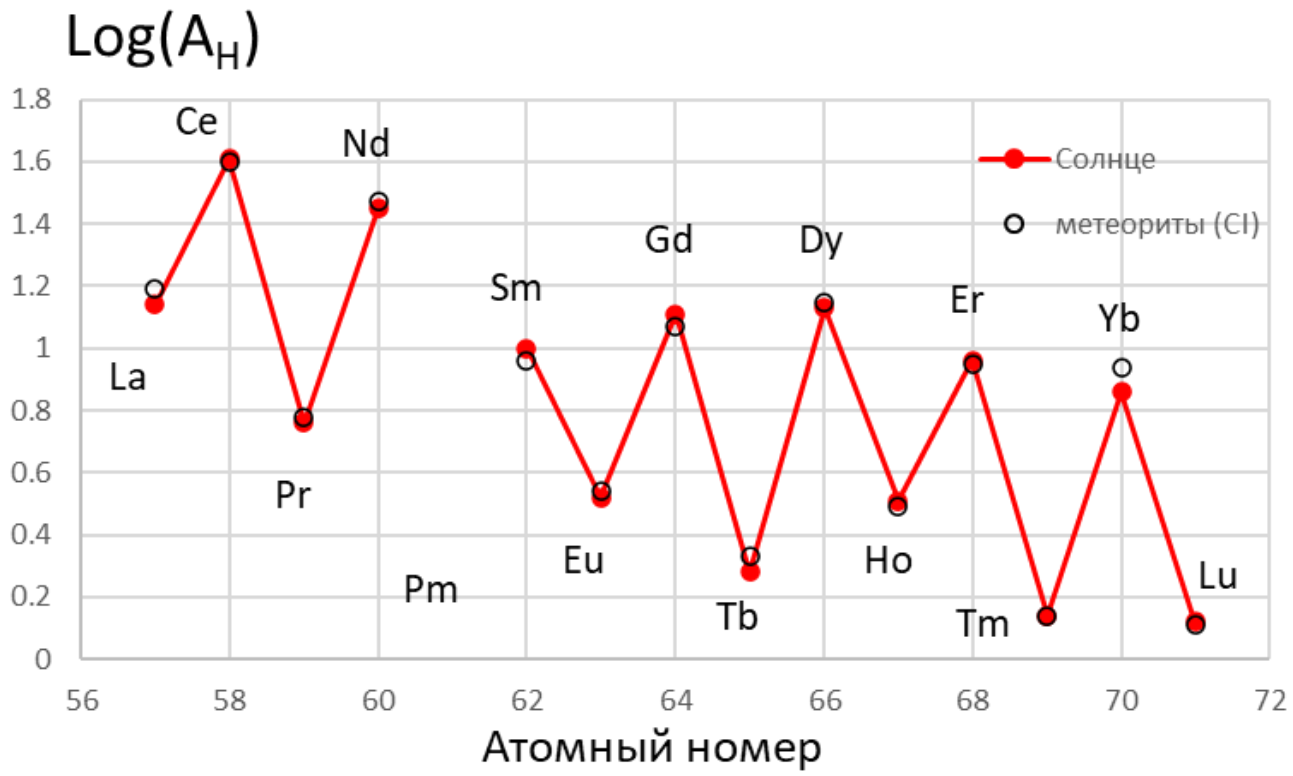
- К редкоземельным элементам (РЗЭ, TR - Terra rara, REE – Rare-earth elements) относятся Y и 15 элементов-лантаноидов : La, Ce, Pr, Nd, Sm, (Pm - радиоактивный), Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- В отличие от легких элементов 3 группы (B, Al, Sc), геохимическое поведение которых сильно различно, редкоземельные элементы геохимически очень похожи между собой, и образуют «тесную» группу.
- Вместе с тем, свойства этих элементов не полностью аналогичны. Тонкие геохимические различия между элементами фиксируются современными методами, что открывает перед геохимиками возможность использования этой группы элементов, как чувствительных индикаторов геохимических процессов.
- Такое использование редкоземельных элементов потребовало развития соответствующих приемов интерпретации, которые затем были распространены и на другие элементы.

Свойства редкоземельных элементов

Элемент	**Y**	**La**	**Lu**
Атомный номер	39	57	71
Валентности	+3	+3	+3
Радиус иона, Å	1.02	1.16	0,86
Координационное число	VI-VIII	VIII	VI
Распространенность, г/т			
- Земная кора	28	34	0,44
- ультра-осн. г. п.	2,5	0,96	0,055
- основные г. п.	23	12	0,34
- средние г. п.	21	19	0,30
- кислые г. п.	31	45	0,49
- осадочные г. п.	29	33	0,5
Вода океана, мг/кг	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$
ПДК, питьевая вода, мг/кг	ОДУ Sm 0.024 Eu 0.3		
Число минералов	266		
Добыча, т в год (оксид)	**300 000**		

Общие свойства РЗЭ

- Элементы группы в классификации В.М.Гольдшмидта относятся к литофилам и в Земной коре проявляют соответствующие свойства.



- В космической распространенности РЗЭ ярко проявлено правило четности. Четные элементы более распространены, чем нечетные соседи примерно на 0,6 порядка. Самый распространенный – Ce (в CI-хондритах 0.603 ppm), самый тяжелый нечетный Lu – самый редкий (0.0243 ppm). Y (атомный № 39) имеет распространенность 1,56 ppm.

Общие свойства РЗЭ

- Все РЗЭ проявляют в природе валентность +3.
- Кроме того, у церия имеется валентное состояние +4, а у европия - +2. Эти дополнительные валентные состояния проявляются в геохимическом поведении Ce и Eu.
- РЗЭ в водных растворах проявляют свойства гидролизатов. Их миграционная способность в растворенной форме мала, и в поверхностных водах они переносятся в виде взвеси.

Общие свойства РЗЭ

- Кристаллохимические свойства РЗЭ закономерно меняются в зависимости от зарядов их ядер: радиусы ионов убывают от La^{3+} (1.16 Å) до Lu^{3+} (0.86 Å) («лантаноидное сжатие»). У Y радиус иона 1.02 Å. Сопоставлении со свойствами макроионов (радиусы Ca^{2+} 1,12 Å, Mg^{2+} 0,72 Å) обнаруживает важную особенность изоморфизма в группе:

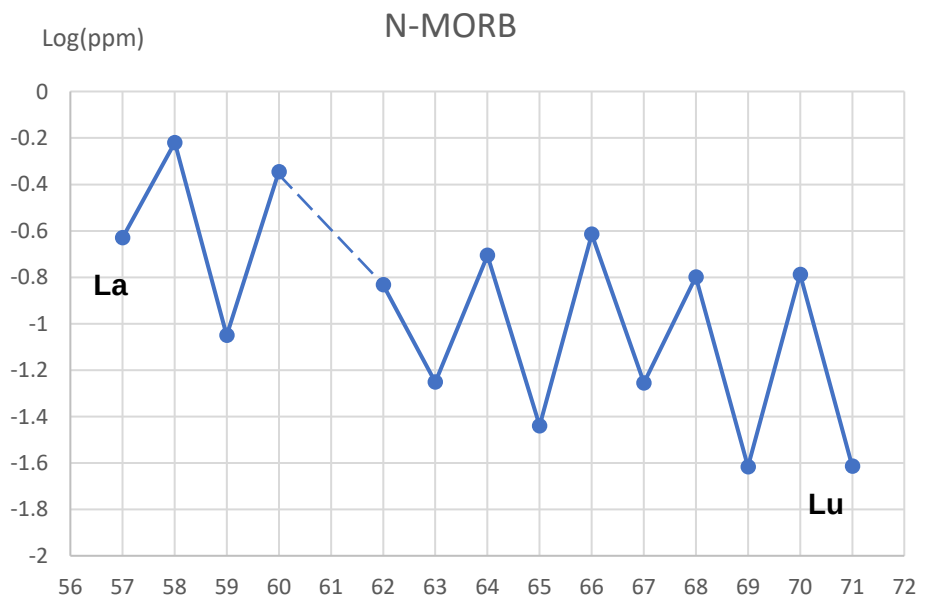
- элементы первой половины группы (от La до Eu; «легкие РЗЭ», LREE, «цериевая» подгруппа, TR_{Ce}) лучше участвуют в гетеровалентном изоморфизме в кальциевых минералах, чем элементы из конца группы (от Gd до Lu; «тяжелые РЗЭ», HREE, «иттриевая» подгруппа, TR_{Y});

- напротив, тяжелые РЗЭ обладают ограниченными возможностями гетеровалентного изоморфизма с Mg в темноцветных минералах, тогда как для легких РЗЭ такое замещение совсем невозможно.

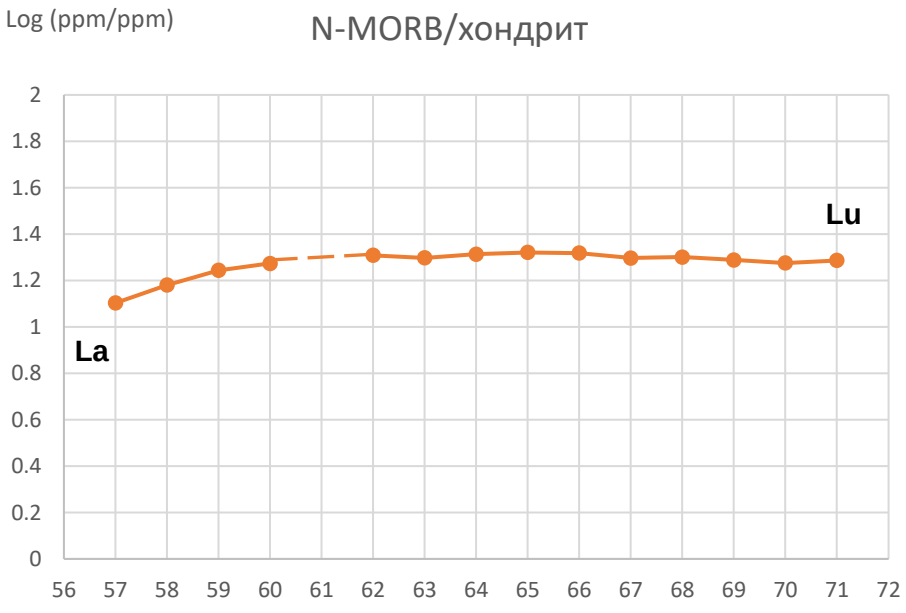
Эта разница в свойствах изоморфизма в породообразующих минералах ультраосновных и основных пород проявляется в геохимическом поведении рассматриваемых элементов при дифференциации мантии Земли и в магматических процессах в Земной коре.

Общие свойства РЗЭ

При сопоставлении данных по содержаниям РЗЭ изменчивость, обязанная правилу четности, маскирует действие геологических процессов. Чтобы снять этот эффект, в геохимии предложен прием «нормирования»: концентрации элементов в изучаемом объекте надо разделить на их космическую распространенность. (Для этого используются данные по распространенности РЗЭ в обыкновенных хондритах.)

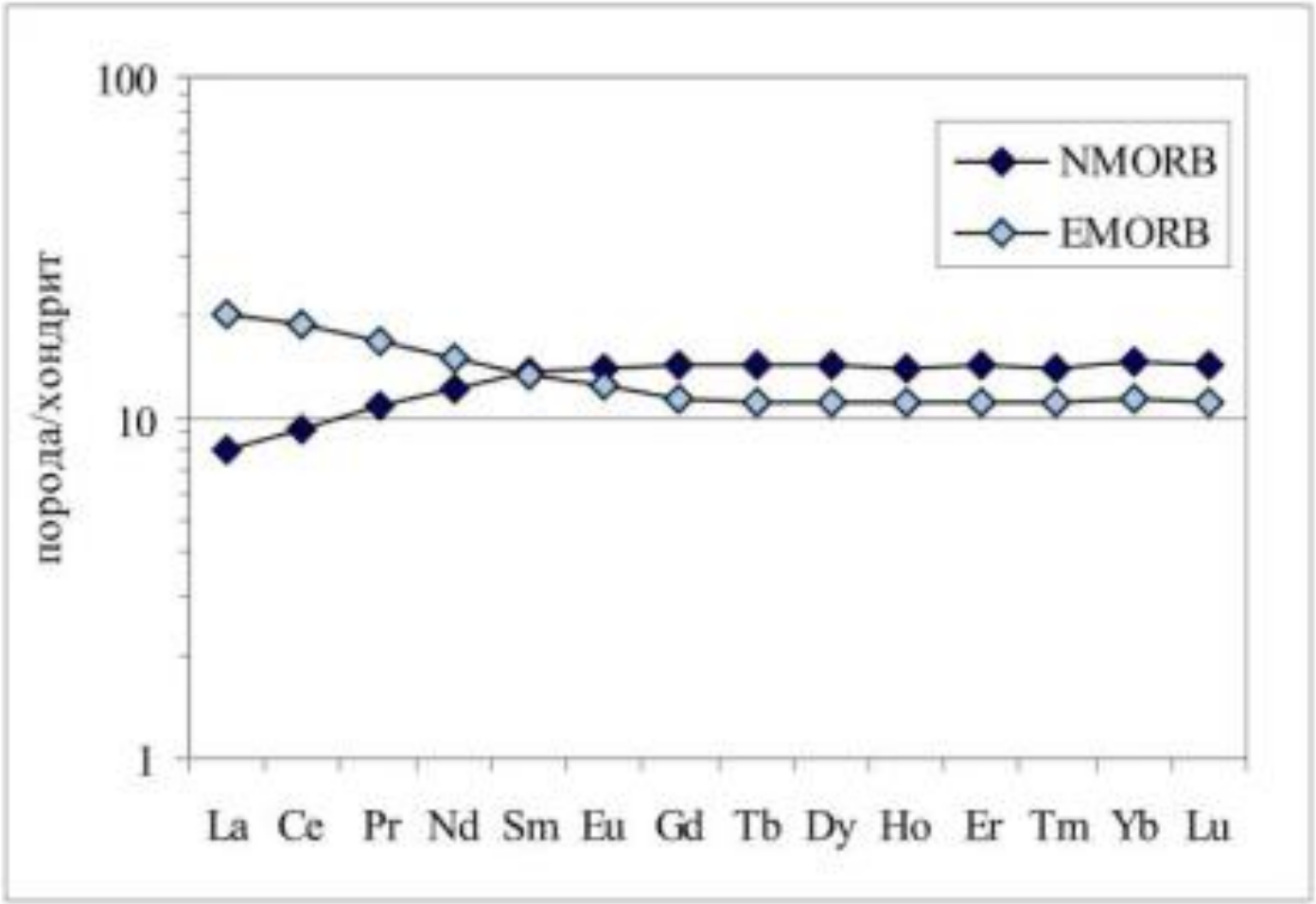


До нормировки



После нормировки

Общие свойства РЗЭ



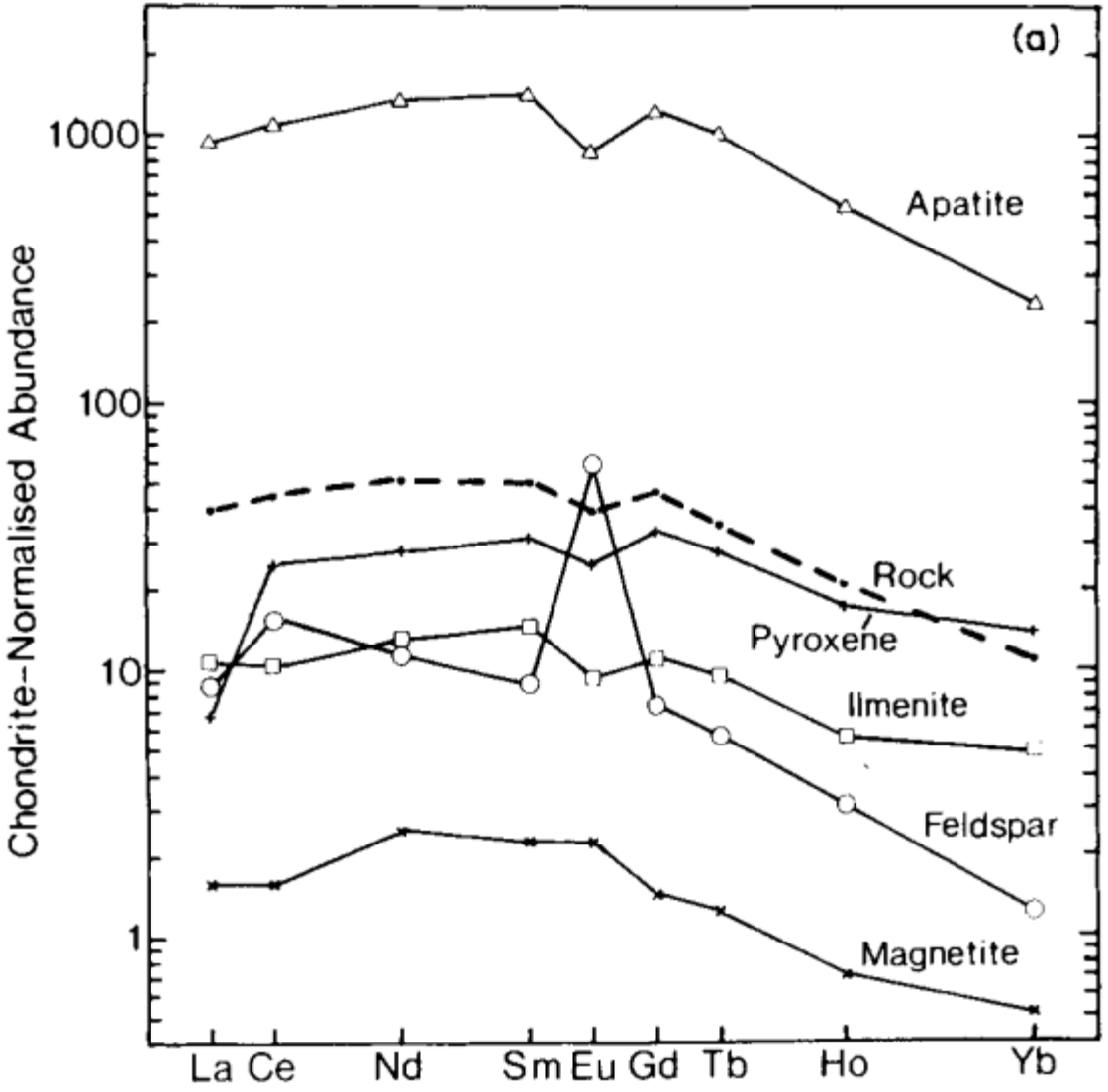
Спектры РЗЭ в базальтах срединно-океанических хребтов. [По Sun, McDonough, 1989]
NMORB – normal MORB; EMORB – enriched MORB,

Нормированные спектры РЗЭ позволяют выявить тонкие различия в генезисе пород.

При общем большом сходстве состава базальтов срединно-океанических хребтов в них выделены 2 группы: выплавившиеся из деплетированной мантии (NMORB) и обогащенной мантии (EMORB).

Деплетированная мантия потеряла некогерентные элементы и осталась относительно богатой магниевыми минералами, в которые лучше входят тяжелые РЗЭ. Обогащенная мантия, напротив, содержит относительно больше легких РЗЭ. Отметим, что обе группы базальтов в целом на порядок обогащены РЗЭ относительно хондритов и мантии, поскольку являются результатом частичного плавления, при котором все РЗЭ, как некогерентные элементы, переходят в расплав.

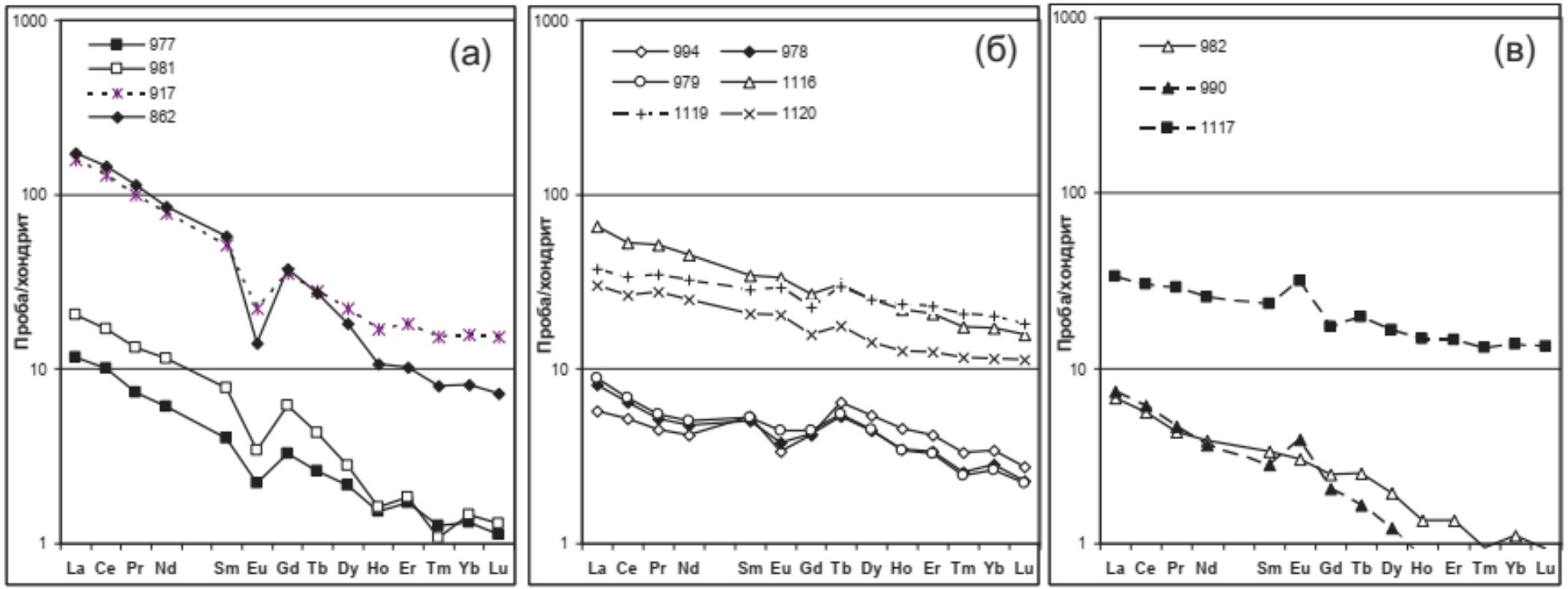
Общие свойства РЗЭ



- На глобальный тренд распределения РЗЭ, связанный с дифференциацией магмы, накладываются эффекты, обязанные наличию дополнительных валентностей у Eu и Ce.
- Ион Eu^{2+} (радиус 1,11 Å) оказался полным геохимическим аналогом Ca (1,11 Å), что приводит к сильному изовалентному изоморфизму Eu в кристаллизующемся плагиоклазе. В результате плагиоклаз оказывается сильно обогащен Eu в сравнении с другими минералами и породой в целом. [По Henderson et al., 1984.]

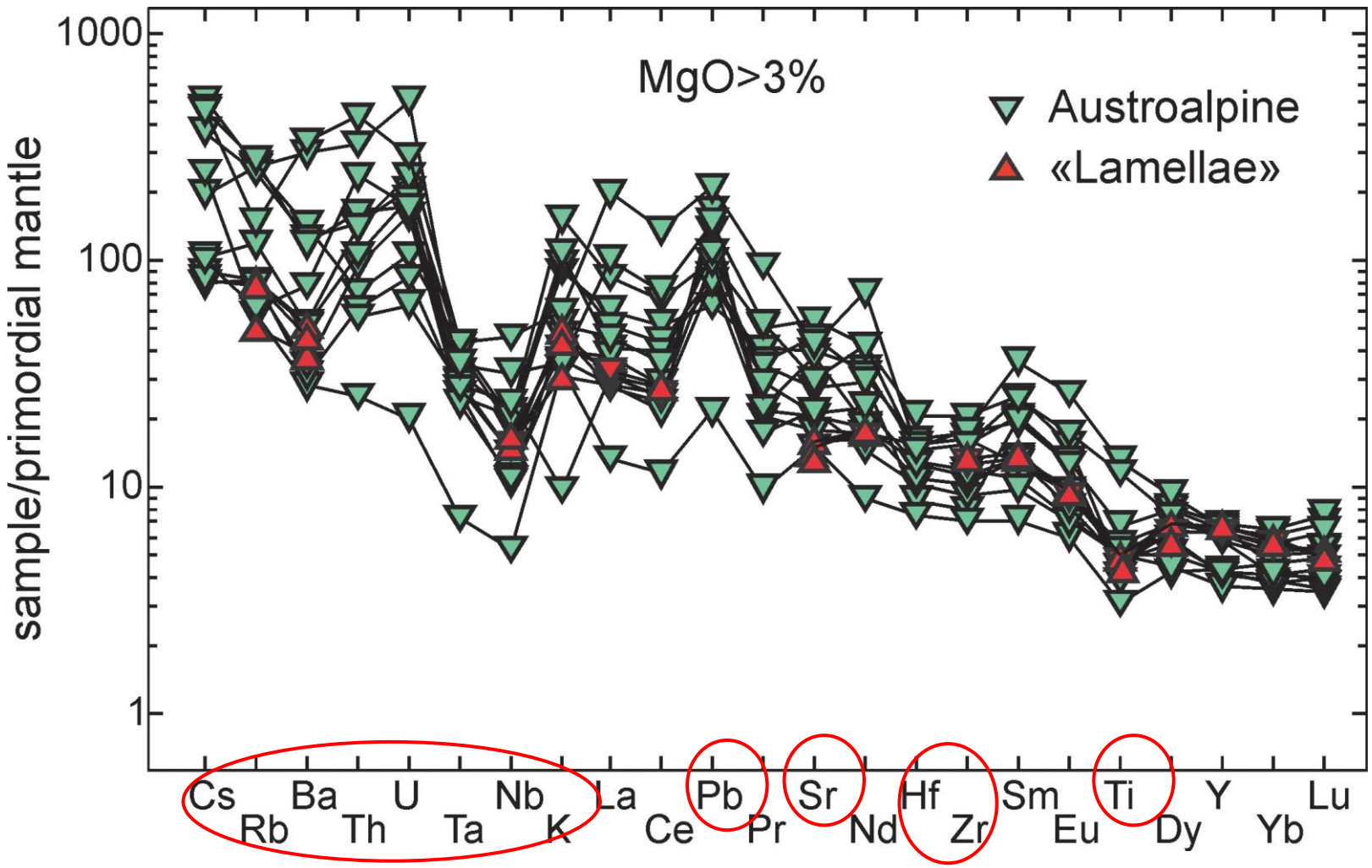
Общие свойства РЗЭ

- Спектры РЗЭ могут быть использованы для выявления источника вещества.



- На рисунке показано сравнение спектров РЗЭ свинцово-цинковых рудных жил разных месторождений Садонского рудного района в сопоставлении с различными типами вмещающих пород (Борисов и др., 2018).

  (а) – выраженный Eu-минимум; (б) – аномалия по Eu отсутствует; (в) – Eu-максимум.



- В качестве примера – спайдер-диаграмма для магматических пород островодужного комплекса австрийских Альп. Выделены некогерентные элементы, не относящиеся к РЗЭ.

- Идеология нормирования, развитая для редкоземельных элементов, в последние десятилетия была распространена петрохимиками и геохимиками на все некогерентные элементы путем построения *спайдер-диаграмм*.
- Эти диаграммы еще не до конца стандартизованы в части последовательности элементов, и их интерпретация не всегда легка.

Общие свойства РЗЭ

- Собственные минералы РЗЭ содержат, как правило, все элементы совместно, в пропорциях, примерно соответствующих распространенности. Установлены немногочисленные «селективные» минералы, избирательно обогащенные какими-то из элементов группы (например, церианит $Ce^{IV}O_2$). Более распространенный вариант – обогащение легкими РЗЭ (например, монацит), либо тяжелыми (ксенотим).
- В общем количестве 266 минералов на долю силикатов приходится примерно 2/5, на карбонаты - 1/5, известны оксиды, фосфаты и др.
- Наиболее распространенные, в т.ч. – промышленно важные собственные минералы:

  - Монацит $TR_{Ce}PO_4$, ксенотим TR_YPO_4,

  - Бастнезит – $TR_{Ce}(CO_3)(F, OH)$

  - Лопарит $(Na,TR_{Ce})(Ti,Nb)O_3$,
- Носителями РЗЭ выступают породообразующие и акцессорные минералы макроэлементов (в большинстве - кальциевые): эпидот, апатит, пирохлор, лопарит, эвдиалит, флюорит.

Общие свойства РЗЭ

- В магматическом процессе РЗЭ ведут себя как некогерентные (несовместимые) элементы, они плохо входят в главные породообразующие минералы - оливин, пироксены, плагиоклаз (кроме Eu) и накапливаются при магматической дифференциации. В нормальном ряду пород наибольшие концентрации достигаются в лейкократовых редкометальных гранитах. Главным носителем РЗЭ в магматических породах являются апатит и циркон, а в гранитах – собственные минералы – фосфаты монацит и ксенотим.
- Наибольшее обогащение РЗЭ происходит в породах щелочного ряда, где концентрации РЗЭ превышают «хондритовые» в сотни (HREE) и тысячи раз (LREE). С карбонатитами связаны крупнейшие промышленные месторождения РЗЭ.

Общие свойства РЗЭ

- В гидротермальном процессе миграция РЗЭ проявлена слабо. В гидротермальных растворах они способны образовать комплексы с фторид-ионом, что отражается на некотором повышении подвижности в среднетемпературных гидротермах. В число минералов-носителей РЗЭ входит флюорит.
- При выветривании РЗЭ малоподвижны из-за низкой растворимости как собственных минералов, так и породообразующих минералов-носителей. Они могут существенно обогащать коры выветривания (карбонатитовое месторождение Томтор, Якутия).
- В поверхностных водах и Мировом океане РЗЭ мигрируют во взвешенной форме. Концентрирование их происходит только при образовании россыпей (монацит, ксенотим и др.). Наибольшие запасы характерны для прибрежно-морских россыпей на шельфах, граничащих с древними щитами (Бразилия, Индостан, Австралия).

Общие свойства РЗЭ

- Биохимические функции РЗЭ неизвестны, и в биосфере они рассматриваются как безразличные элементы.
- В экологическом отношении РЗЭ не представляют опасности. Месторождения и руды редкоземельных элементов часто слаборадиоактивные из-за высоких содержаний примесного тория.
- Экологические проблемы возникают в связи с общим несовершенством горно-рудной индустрии (карьеры, хвостохранилища, транспортировка руды).

Изотопы РЗЭ

- Четные резкоземельные элементы имеют по нескольку стабильных изотопов, нечетные – как правило, по одному (у Pm стабильных изотопов нет). Фракционирование стабильных изотопов РЗЭ в природе практически не изучено.
- У Sm и Lu есть долгоживущие изотопы, используемые для датирования очень древних геологических объектов: Sm-Nd-метод (τ½=106 млрд. лет) и Lu-Hf-метод (τ½=37,8 млрд. лет)
- **Радионуклиды.** При делении U и Pu возникают ядра-осколки с соотношением масс примерно 2:3. В область «легких» масс попадают изотопы Y, а в область «тяжелых» масс – часть лантаноидов. В результате многие радионуклиды редкоземельных элементов нормируются в пище, воздухе и почве документами по радиационной безопасности. Относительно бóльшую угрозу здоровью человека представляют изотопы: ^{91}Y (τ½=58,5 сут), ^{144}Ce (τ½= 284 сут) (Титаева, 2003). Из-за малой миграционной подвижности эти радионуклиды не столь опасны, как изотопы ^{90}Sr, ^{137}Cs и ^{131}I.

Добыча и использование РЗЭ

- Добыча: Суммарная добыча оксидов РЗЭ устойчиво растет, невзирая на кризис 2020-2022 гг., и в настоящее время превысила 300 тыс. т
- Наибольшее значение в добыче РЗЭ сейчас имеют карбонатитовые месторождения: Баян-Обо (Китай, около 70 % мировой добычи), Маунтин-Пасс (США) и др. Важный промышленный источник этих элементов – монацитовые россыпи (прибрежно-морские – Бразилия, Индия, Австралия; аллювиальные - Поволжье). Источником РЗЭ также являются магматогенные месторождения в щелочных комплексах (Ловозеро и др.). Постоянно идут поиски новых промышленных типов месторождений РЗЭ.
- В России добыча РЗЭ ведется на Ловозерском месторождении. Самое крупное по запасам и качеству руд месторождение – Тамотлорское, расположено на севере Якутии и очень сложно для освоения.

Добыча и использование РЗЭ

- Около половины добываемых РЗЭ в настоящее время расходуется для производства катализаторов в нефтяной и химической промышленности (La и Ce). РЗЭ используются для получения магнитных материалов (Pr, Nd, Gd), люминофоров (Y), оптических стекол и многого другого.
- Конъюнктура рынка РЗЭ в последние десятилетия сильно меняется в связи с развитием новых технология. При этом периодически возрастает интерес к отдельным элементам группы (неодиму – материалу для высокоэффективных магнитов (состава NbFeB); гадолинию – контрастному реагенту для МРТ и т.п.).
- Цены РЗЭ на мировом рынке испытывают сильные колебания в связи с появлениями новых технологий их использования (например, на Nd и Pr цены в течение 2021 г. выросли более чем на 80%).