



Общая геохимия

Лекция 5

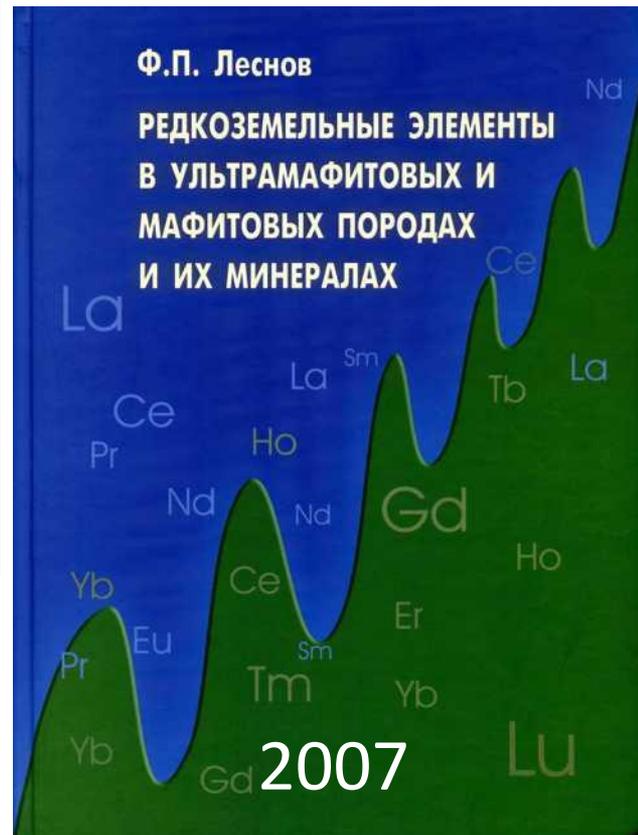
Геохимия редкоземельных элементов.

Ю. А. Балашов

ГЕОХИМИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ

1976

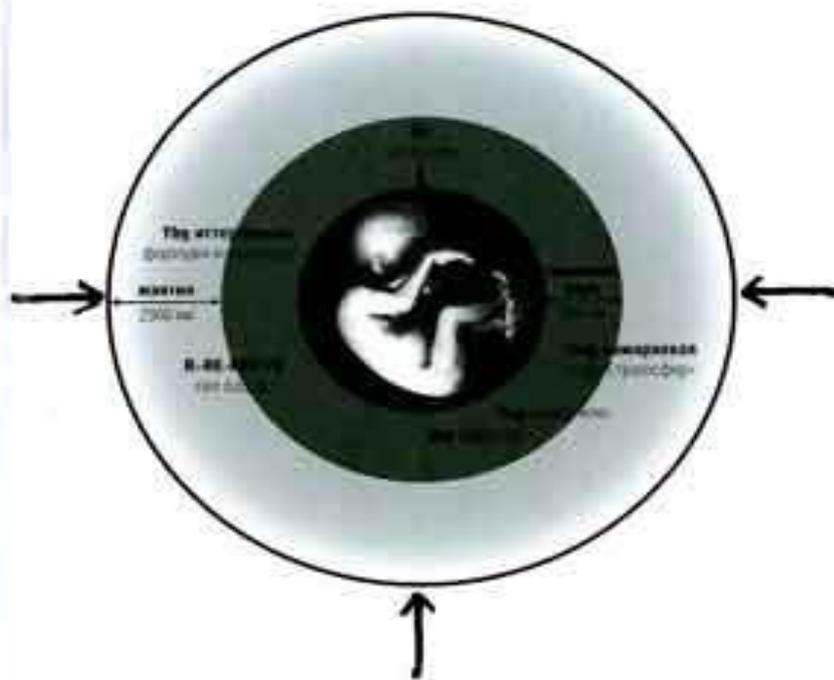
La ⁵⁷	Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹		
	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹		
Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶
Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹



ВАСИЛИЙ АКСЁНОВ

РЕДКИЕ ЗЕМЛИ

РОМАН



REVIEWS in
MINERALOGY

Volume 21

1989

GEOCHEMISTRY AND MINERALOGY OF RARE EARTH ELEMENTS

B.R. Lipin & G.A. McKay, editors

- COSMOCHEMISTRY OF THE RARE EARTH ELEMENTS:
CONDENSATION AND EVAPORATION PROCESSES *W. V. BOYNTON*
- RADIOGENIC ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF
RARE EARTH ELEMENTS *P. J. PATCHETT*
- PARTITIONING OF RARE EARTH ELEMENTS BETWEEN
MAJOR SILICATE MINERALS AND BASALTIC MELTS *G. A. MCKAY*
- AN APPROACH TO TRACE ELEMENT MODELING USING
A SIMPLE IGNEOUS SYSTEM AS AN EXAMPLE *G. N. HANSON*
- RARE EARTH ELEMENTS IN UPPER
MANTLE ROCKS *W. F. MCDONOUGH & F. A. FREY*
- RARE EARTH ELEMENTS IN METAMORPHIC ROCKS *R. I. GRAUCH*
- RARE EARTH ELEMENTS IN SEDIMENTARY ROCKS: INFLUENCE
OF PROVENANCE AND SEDIMENTARY PROCESSES *S. M. MCLENNAN*
- AQUEOUS GEOCHEMISTRY OF RARE EARTH
ELEMENTS *D. G. BROOKINS*
- RARE EARTH ELEMENTS IN LUNAR MATERIALS *L. A. HASKIN*
- COMPOSITIONAL AND PHASE RELATIONS AMONG
RARE EARTH ELEMENT MINERALS *D. M. BURT*
- ECONOMIC GEOLOGY OF RARE EARTH MINERALS *A. N. MARIANO*
- CATHODOLUMINESCENCE EMISSION SPECTRA OF RARE
EARTH ELEMENT ACTIVATORS IN MINERALS *A. N. MARIANO*

Series Editor: Paul H. Ribbe

MINERALOGICAL SOCIETY OF AMERICA

Элемент	Год открытия	Источник	Кем открыт, страна	Происхождение названия
Иттрий	1794	Иттербит (гадолинит)	Ю.Гадолин (Финляндия)	В честь деревни Иттербю, где был найден минерал
Лантан	1839	Оксид церия	К.Мосандер (Швеция)	От греческого <i>lantano</i> – скрытый
Церий	1803	Церит	Й.Берцелиус, В.Хизингер (Швеция), М.Клапрот (Германия)	В честь малой планеты Цереры
Празеодим	1835	Оксид дидаима	К.Ауэр фон Вельсбах (Австрия)	От греческого <i>prasinos</i> – зеленый и <i>didimos</i> – близнец
Неодим	1835	Оксид дидаима	К.Ауэр фон Вельсбах (Австрия)	От греческого <i>neos</i> – новый и <i>didimos</i> – близнец
Самарий	1879	Оксид дидаима	П.Лекок де Буабодран (Франция)	От названия минерала самарскит
Европий	1901	Оксид самария	Э.Демарсе (Франция)	В честь Европы
Гадолиний	1836	Самарскит	П.Лекок де Буабодран (Франция)	В честь Ю.Гадолина
Тербий	1843	Оксид иттрия	К.Мосандер (Швеция)	От Иттербю (см. выше)
Диспрозий	1886	Оксид тербия	П.Лекок де Буабодран (Франция)	От греческого <i>dispositos</i> – труднодоступный
Гольмий	1879	Оксид эрбия	П.Клеве (Швеция)	От Гольмиа – старинного названия Стокгольма
Эрбий	1843	Оксид иттрия	К.Мосандер (Швеция)	От Иттербю (см. выше)
Тулий	1879	Оксид эрбия	П.Клеве (Швеция)	От Туле – древнего названия легендарной страны в северной оконечности Европы
Иттербий	1878	Оксид эрбия	Ж.Мариньяк (Франция)	От Иттербю (см. выше)
Лютеций	1907	Оксид иттербия	Ж.Урбен (Франция), К.Ауэр фон Вельсбах (Австрия), Ч.Джеймс (США)	От Лютеция – древнего названия главного города племени паризиев (совр. Париж)

История открытия

1803-1907

«Земли» – термин из старинного арсенала химиков. Обычно так называли оксиды металлов со специфическими свойствами

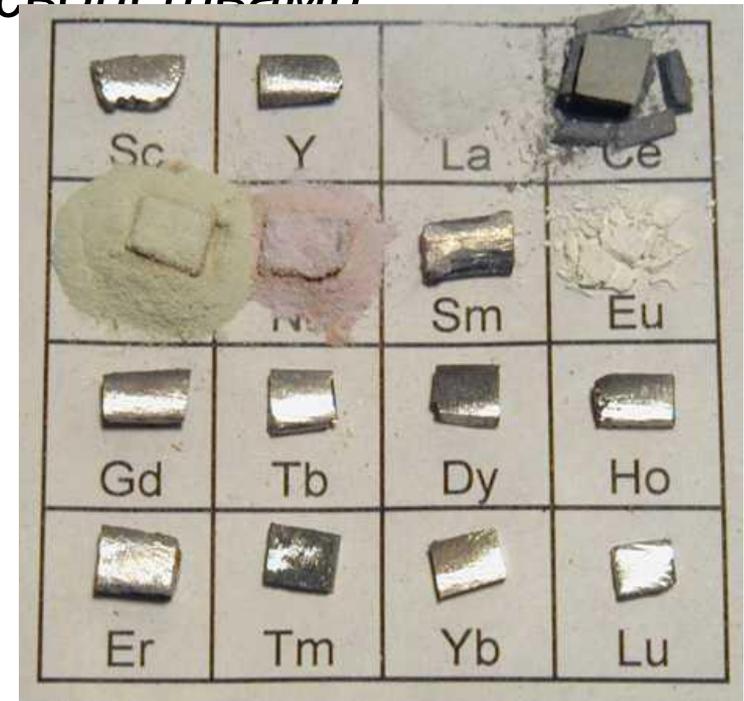


Таблица 1

Годы открытия редкоземельных элементов, строение внешних электронных оболочек, атомные и ионные радиусы

Элемент	Год открытия, [Трифонов, 1966]	Строение внешних электронных оболочек		Атомный радиус, Å, [Войткевич и другие, 1977]	Ионный радиус Ln^{3+} , Å, [Shannon, 1976]	
		Нейтрально-го атома	Иона с зарядом 3^+		КЧ = 6	КЧ = 8
La	1839	$5d^1 6s^2$	$4f^0$	1.87	1.032	1.160
Ce	1803	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1$	1.83	1.01	1.143
Pr	1885	$4f^3 6s^2$	$4f^2$	1.82	0.99	1.126
Nd	1885	$4f^4 6s^2$	$4f^3$	1.82	0.983	1.109
Sm	1879	$4f^6 6s^2$	$4f^5$	1.81	0.958	1.079
Eu	1901	$4f^7 6s^2$	$4f^6$	2.02	0.947	1.066
Gd	1886	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	1.79	0.938	1.053
Tb	1843	$4f^9 6s^2$	$4f^8$	1.77	0.923	1.040
Dy	1886	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9$	1.77	0.912	1.027
Ho	1879	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$	1.76	0.901	1.015
Er	1843	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$	1.75	0.890	1.004
Tm	1879	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$	1.74	0.880	0.994
Yb	1878	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	1.93	0.868	0.985
Lu	1907	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	1.74	0.861	0.977

The Rare Earth Elements (REE)

1	1	2											13	14	15	16	17	18
1	H 1.0079																He 4.0026	
2	Li 6.941	Be 9.0122											B 10.811	C 12.011	N 14.007	O 15.999	F 18.998	Ne 20.18
3	Na 22.99	Mg 24.305											Al 26.982	Si 28.086	P 30.974	S 32.066	Cl 35.453	Ar 39.948
4	K 39.098	Ca 40.078	Sc 44.956	Ti 47.88	V 50.941	Cr 51.996	Mn 54.938	Fe 55.847	Co 58.933	Ni 58.693	Cu 63.546	Zn 65.39	Ga 69.723	Ge 72.61	As 74.922	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.8
5	Rb 85.468	Sr 87.62	Y 88.906	Zr 91.224	Nb 92.906	Mo 95.94	Tc (97.91)	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.29
6	Cs 132.91	Ba 137.33	La 138.91	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.84	Re 186.21	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po (209)	At (210)	Rn (222)
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Rf (261.1)	Db (262.1)	Sg (263.1)	Bh (262.1)	Hs (265.1)	Mt (266.1)	Uun (269)	Uuu (272)	Uub (277)						

Lanthanide Series	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	140.12	140.91	144.24	(144.9)	150.36	151.97	157.25	158.93	162.5	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
Actinide Series	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	232.04	231.04	238.03	(237)	(244.1)	(243.1)	(247.1)	(247.1)	(251.1)	(252.1)	(257.1)	(258.1)	(259.1)	

Group Legend

- Alkali Metal
- Alkali Earth
- Metal
- Trans. Met.
- Actinides
- Lanthanides
- Non-metal
- Halogen
- Noble Gas

Какие элементы относятся к РЗЭ



Rare Earth Elements

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

Lanthanides

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Lr														

Table of the Elements

11 Na	12 Mg																	2 He
13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar													
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	**																
* Lanthanides	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	71 Lu			
** Actinides	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	103 Lr			

Table 1. Names and symbols of the REE:

La	lanthanum	Tb	terbium
Ce	cerium	Dy	dysprosium
Pr	praseodymium	Ho	holmium
Nd	neodymium	Er	erbium
Pm	promethium	Tm	thulium
Sm	samarium	Yb	ytterbium
Eu	europium	Lu	lutetium
Gd	gadolinium	Y	yttrium

Y – геохимический двойник Yb

Sc – геохимический двойник Ho

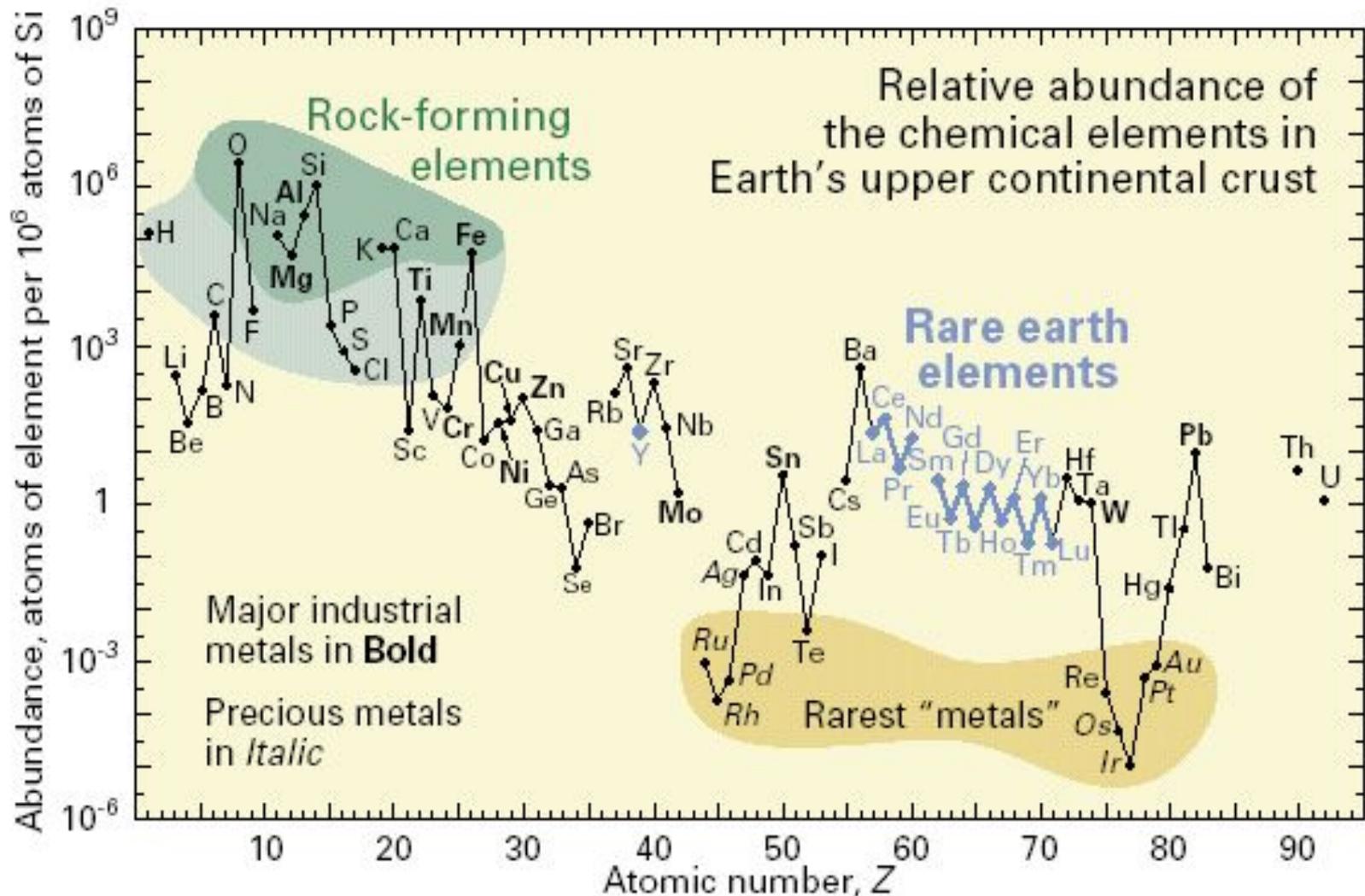
Классификация РЗЭ:

La-Nd – LREE (легкие)

Sm, Eu – MREE (средние)

Gd-Lu – HREE (тяжелые)

Насколько РЗЭ - редкие элементы?



Нахождение в природе

Как правило, редкоземельные элементы встречаются в природе совместно.

Наиболее распространён в земной коре Ce, наименее — Tm и Lu.

Наиболее важными источниками редкоземельных элементов служат минералы: **монацит, бастнезит, лопарит, ксенотим и гадолинит.**

Бастнезит
(фтор-
карбонат)
74.81% REE₂O₃



Лопари



Монацит
(фосфат)
60.72% REE₂O₃

Table 1 Major rare-element minerals^a

<i>Mineral^b</i>	<i>Formula^c</i>	<i>Rare element (wt% range or max. content)</i>	<i>Major deposit type(s)^d</i>	<i>Localities: key examples (past, present, and potential producers)</i>
Bastnäsite	LREECO ₃ (F,OH)	53–79 ΣREE ₂ O ₃	Carbonatites and associate metasomatic rocks, altered peralkaline feldspathoid rocks	Mountain Pass ^U , Bayan Obo ^{Ch} , Weishan ^{Ch} , Maoniuping ^{Ch} , Nechalacho ^{Ca}
Parisite	CaLREE ₂ (CO ₃) ₃ (F,OH) ₂	58–63 ΣREE ₂ O ₃	Carbonatites and associate metasomatic rocks, hydrothermal deposits	Mountain Pass ^U , Bayan Obo ^{Ch} , Weishan ^{Ch} , Snowbird ^U
Synchysite	CaREE(CO ₃) ₂ (F,OH)	48–52 ΣREE ₂ O ₃	Carbonatites and associate metasomatic rocks, altered peralkaline feldspathoid and granites	Barra do Itapirapuã ^B , Lugiin Gol ^M , Ak-Tyuz ^K , Nechalacho ^{Ca}
Monazite	(LREE,Th,Ca)(P,Si)O ₄	38–71 wt% ΣREE ₂ O ₃	Carbonatites and associate metasomatic rocks P-rich nelsonite, weathering crusts; placers	Mountain Pass ^U , Bayan Obo ^{Ch} , Eneabba ^A , Mt Mount Weld and WIM 150 ^A , Kangankunde ^{Ma} , Tomtor ^R , Steenkampskraal ^{SA} , Manavalakurichi ^I
Xenotime	(HREE,Zr,U)(P,Si)O ₄	43–65 ΣREE ₂ O ₃	Carbonatites and associate metasomatic rocks, weathering crusts, placers	Lofdal ^N , Ak-Tyuz ^K , Pitinga ^B , Tomtor ^R , Mt Weld and WIM 150 ^A , Kinta and Selangor ^{Ms}
Churchite	HREEPO ₄ ·2H ₂ O	43–56 ΣREE ₂ O ₃	Weathering crusts	Chuktukon ^R , Mt Weld ^A
Gadolinite	REE ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	45–54 ΣREE ₂ O ₃	Granitic pegmatites	Ytterby ^S , Strange Lake ^{Ca} , Barringer Hill ^U
Rutile	(Ti,Nb,Ta,Fe,Sn)O ₂	≤56 Ta ₂ O ₅ , ≤34 Nb ₂ O ₅ , ≤7 SnO ₂	Carbonate metasomatic rocks, granitic pegmatites, placers, weathering crusts	Bayan Obo ^{Ch} , Greenbushes ^A , Kinta Valley ^{Ms} , Morro dos Seis Lagos, and Borborema ^B
Loparite	(Na,REE,Ca,Sr,Th) (Ti,Nb,Ta)O ₃	28–38 ΣREE ₂ O ₃ , ≤20 Nb ₂ O ₅ , ≤1 Ta ₂ O ₅	Peralkaline feldspathoidal rocks	Karnasurt and Umbozero ^R
Fergusonite	REENbO ₄	43–57 ΣREE ₂ O ₃ , 40–55 Nb ₂ O ₅ , ≤0.8 Ta ₂ O ₅	Metasomatic carbonate and peralkaline feldspathoid rocks, granitic pegmatites	Bayan Obo ^{Ch} , Barringer Hill ^U , Nechalacho ^C
Columbite–tantanalite	(Fe,Mn,Mg)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	≤72 Nb ₂ O ₅ , ≤85 Ta ₂ O ₅	Carbonatites and associate metasomatic rocks, granites, and granitic pegmatites, placers	Blue River ^{Ca} , Bayan Obo ^{Ch} , Greenbushes and Wodgina ^A , Koktokay and Yichun ^{Ch} , Pitinga and Mibra ^B , Kenticha ^E , Marropino ^{Mz} , Nord-Kivu and Sud-Kivu ^{DRC}
Tapiolite	(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	72–86 Ta ₂ O ₅ , ≤9 Nb ₂ O ₅	Granitic pegmatites	Tanco ^{Ca} , Greenbushes ^A
Wodginite	(Mn,Fe)(Sn,Ti)(Ta,Nb) ₂ O ₈	56–85 Ta ₂ O ₅ , ≤15 Nb ₂ O ₅ , 3–18 SnO ₂	Granitic pegmatites	Tanco ^{Ca} , Greenbushes, and Wodgina ^A
Ixiolite	(Ta,Nb,Mn,Fe,Sn,Ti) ₄ O ₈	70 Ta ₂ O ₅ , ≤72 Nb ₂ O ₅ , <20 SnO ₂	Granitic pegmatites	Tanco ^{Ca} , Borborema ^B
<i>Mineral^b</i>	<i>Formula^c</i>	<i>Rare element (wt% range or max. content)</i>	<i>Major deposit type(s)^d</i>	<i>Localities: key examples (past, present, and potential producers)</i>
Pyrochlore	(Ca,Na,Sr,Ba,Pb,K,U) _{2–x} (Nb,Ti,Ta,Zr,Fe) ₂ O ₆ (F,OH) _{1–y} ·nH ₂ O	29–77 Nb ₂ O ₅ , ≤16 Ta ₂ O ₅ , ≤22 wt% REE ₂ O ₃	Carbonatites and associated phoscorites Peralkaline granites and associated Pegmatites, fenites, weathering crusts	Barreiro and Catalão I and II ^B , Oka, Niobec and Strange Lake ^{Ca} , Tomtor, Chuktukon, Tatarskoye, Bol'shetagninskoye and Belaya Zima ^R , Lueshe and Nord-Kivu ^{DRC} , Pitinga ^B
Microlite	(Ca,Na,Pb,U,Sb,Bi) _{2–x} (Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆ (OH,F) _{1–y}	46–81 Ta ₂ O ₅ , ≤20 Nb ₂ O ₅ , ≤9 SnO ₂	Granites and granitic pegmatites	Tanco ^{Ca} , Greenbushes ^A , Koktokay and Yichun ^{Ch}
Baddeleyite	(Zr,Hf,Nb,Fe)O ₂	88–99 ZrO ₂ , ≤4.8 HfO ₂ , ≤6.5 Nb ₂ O ₅	Phoscorites, altered peralkaline feldspathoid syenites, carbonate metasomatic rocks, placers	Kovdor and Algama ^R , Palabora ^{SA} , Poços de Caldas ^B
Zircon	(Zr,Hf,HREE,Th,U) (Si,P)O ₄	64–67 ZrO ₂ , ≤1.5 HfO ₂ , ≤19 ΣREE ₂ O ₃	Placers; peralkaline, feldspathoid syenites (including altered varieties)	Jacinth-Ambrosia and Eneabba ^A , Richards Bay ^{SA} , Manavalakurichi and Chavara ^I , Poços de Caldas ^B , Nechalacho ^{Ca}

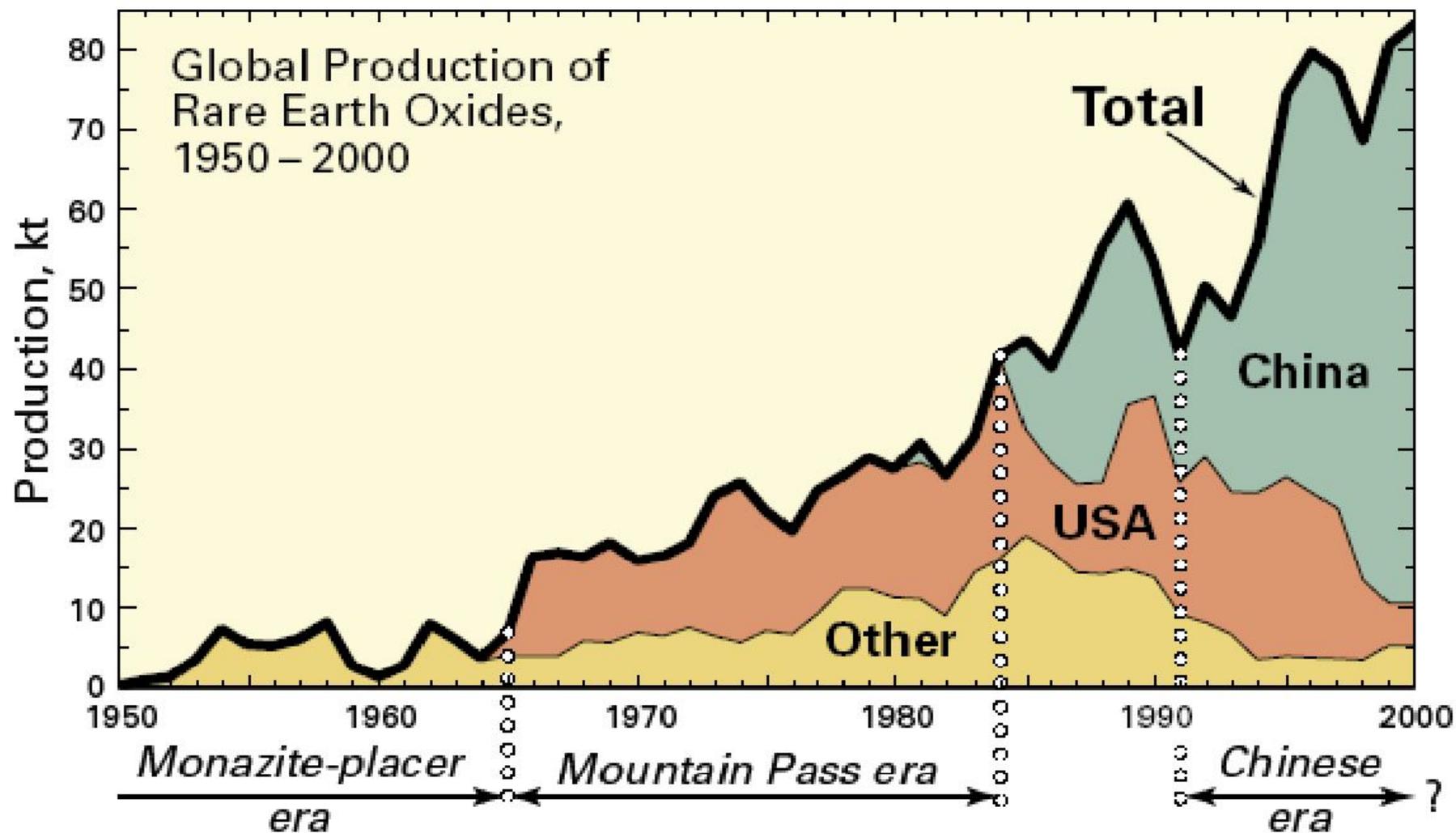
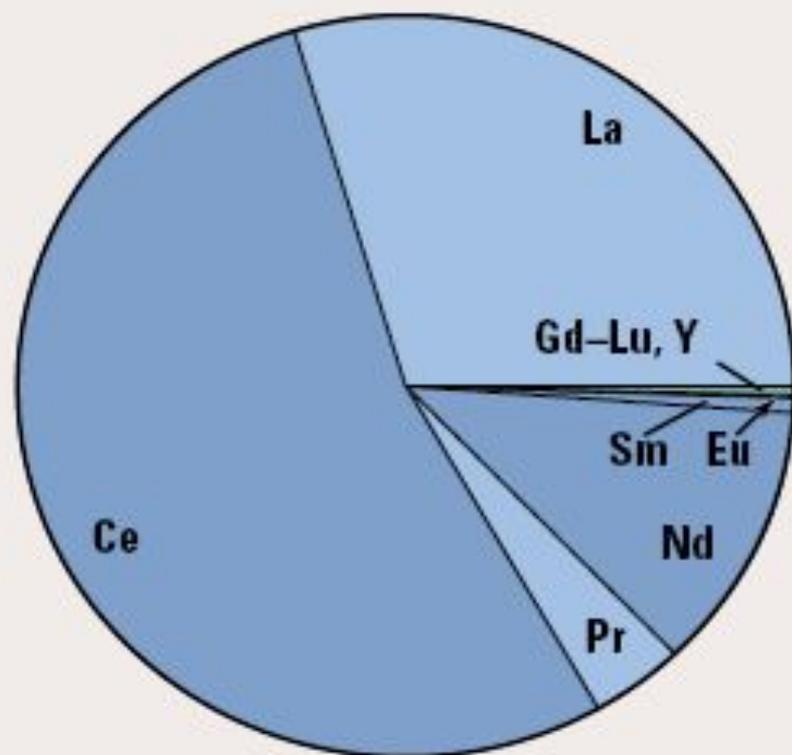


Figure 1. Global rare earth element production (1 kt = 10⁶ kg) from 1950 through 2000, in four categories: United States, almost entirely from Mountain Pass, California; China, from several deposits; all other countries combined, largely from monazite-bearing placers; and global total. Four periods of production are evident: the monazite-placer era, starting in the late 1800s and ending abruptly in 1964; the Mountain Pass era, starting in 1965 and ending about 1984; a transitional period from about 1984 to 1991; and the Chinese era, beginning about 1991.

Bastnäsite ore, Mountain Pass, California



Lateritic ore, southern China

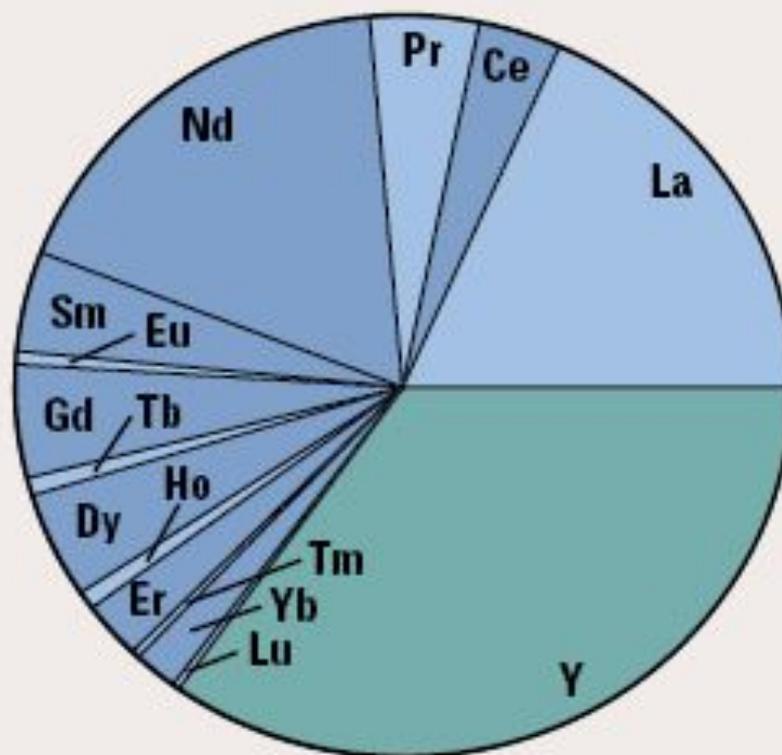


Figure 6. Proportions of individual REE in two representative ores: bastnäsite, dominated by La, Ce, and Nd, with Eu through Lu plus Y totaling only 0.4%; and lateritic ion-adsorption ore, Y-dominated. Dark blue and light blue sectors represent lanthanides of even and odd atomic number, respectively (see figs. 2, 3). Yttrium is indicated by green.

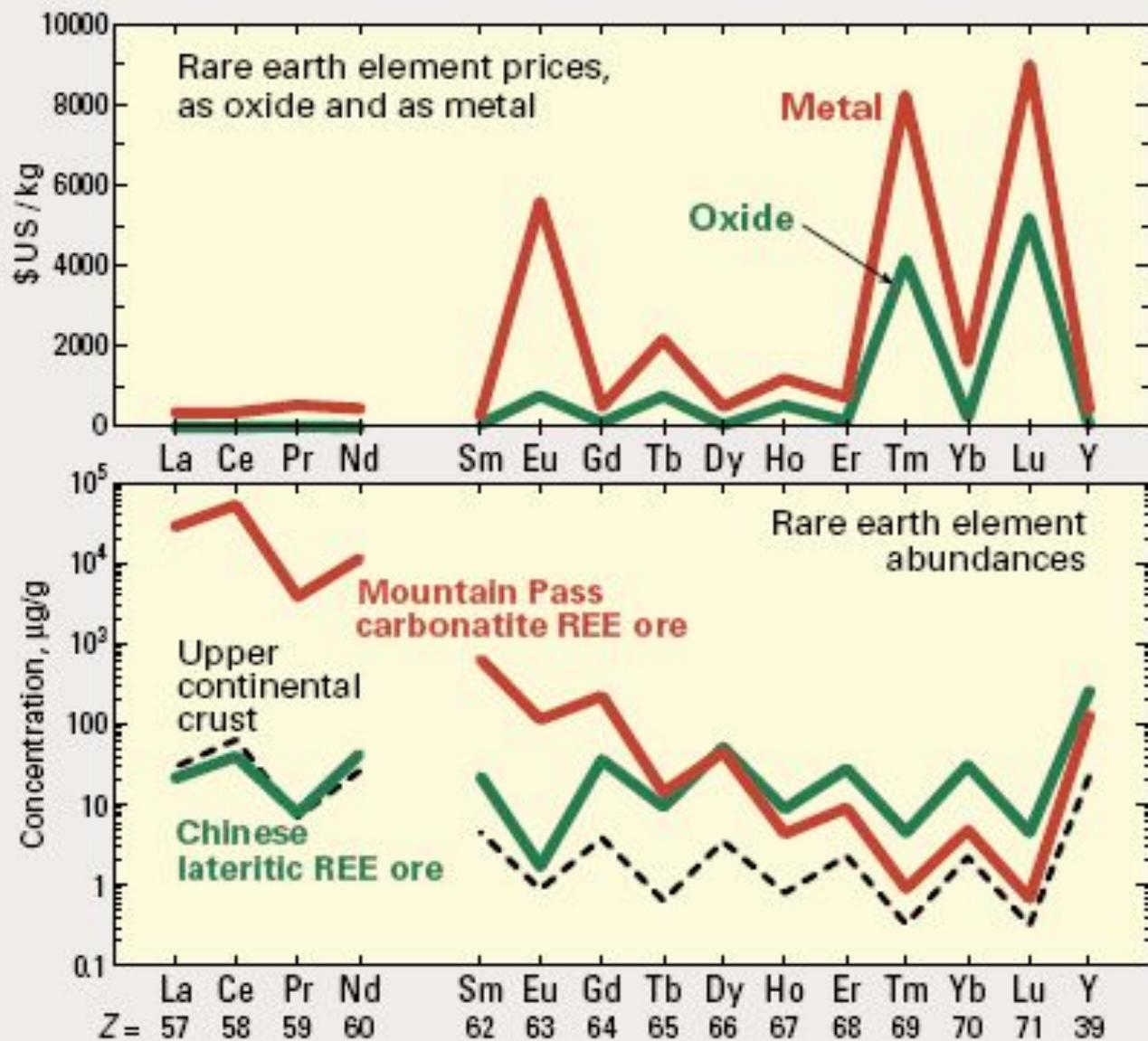


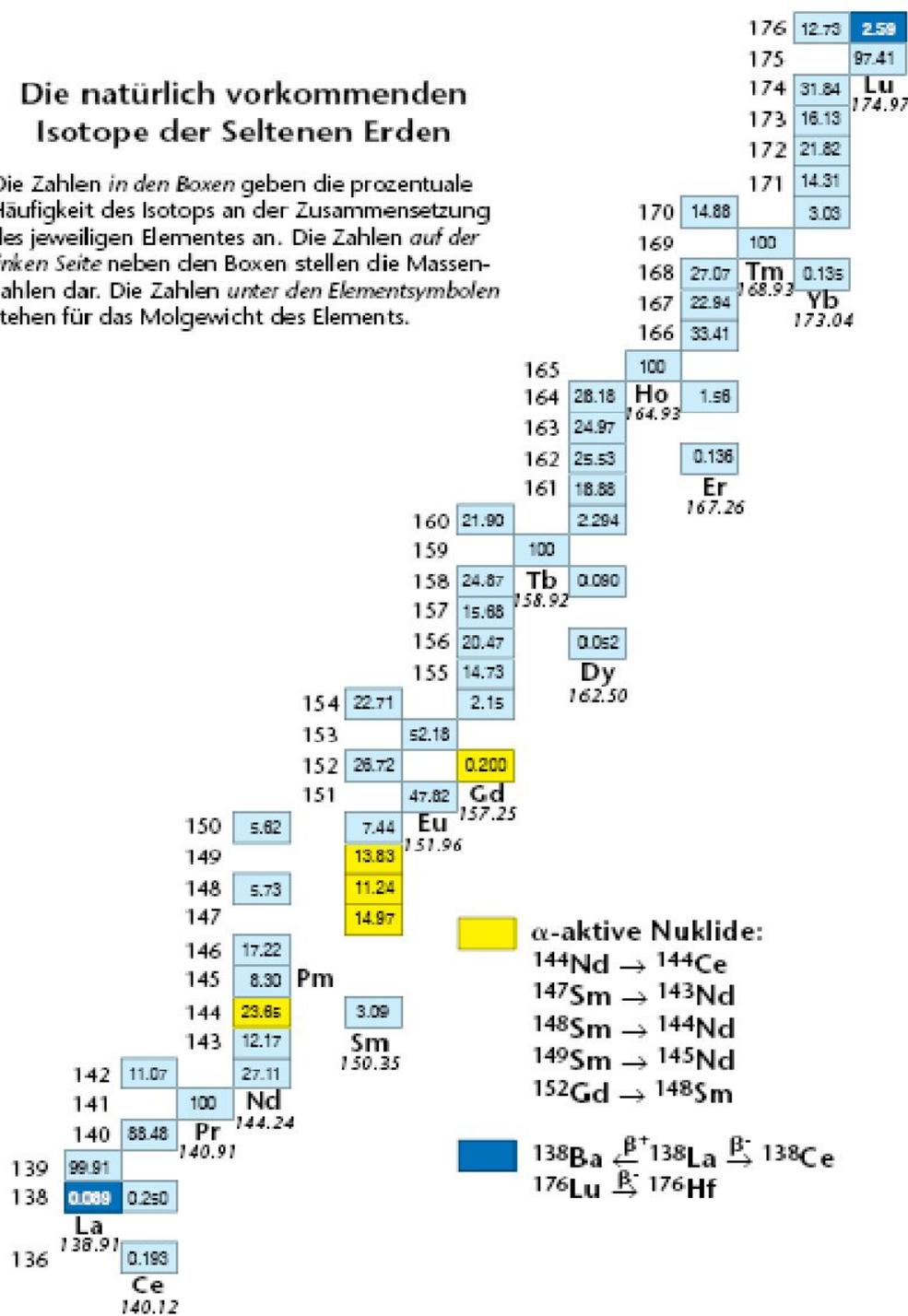
Figure 3. Prices and abundances of the rare earth elements. Prices are for 1999 or 2000 in U.S. dollars per kilogram of REE metal, in two forms: (1) as oxides, in 2 to 25 kg packages, at 95 to 99.99% purity; (2) as 0.1 to 0.45 kg metal ingot, at 99.9% purity. Two representative REE ores—high-grade carbonatite ore from Mountain Pass, California, and lateritic ion-adsorption ore from southern China—are compared with Earth's upper continental crust. Z, atomic number.

Применение

- В различных отраслях техники: в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, в металлургии и др.
- Широко применяют La, Ce, Nd, Pr в стекольной промышленности в виде оксидов и других соединений. Эти элементы повышают светопрозрачность стекла. РЗЭ входят в состав стекол специального назначения, пропускающих инфракрасные лучи и поглощающих ультрафиолетовые лучи, кислотно- и жаростойких стекол.
- В химической промышленности, например, в производстве пигментов, лаков и красок, в нефтяной промышленности как катализаторы.
- В производстве некоторых взрывчатых веществ, специальных сталей и сплавов, как газопоглотители.
- Монокристаллические соединения РЗЭ (а также стёкла) применяют для создания лазерных и других оптически активных и нелинейных элементов в оптоэлектронике.
- Nd, Sm, Ce – исключительные магнитные свойства.

Die natürlich vorkommenden Isotope der Seltenen Erden

Die Zahlen *in den Boxen* geben die prozentuale Häufigkeit des Isotops an der Zusammensetzung des jeweiligen Elementes an. Die Zahlen *auf der linken Seite* neben den Boxen stellen die Massenzahlen dar. Die Zahlen *unter den Elementensymbolen* stehen für das Molgewicht des Elements.

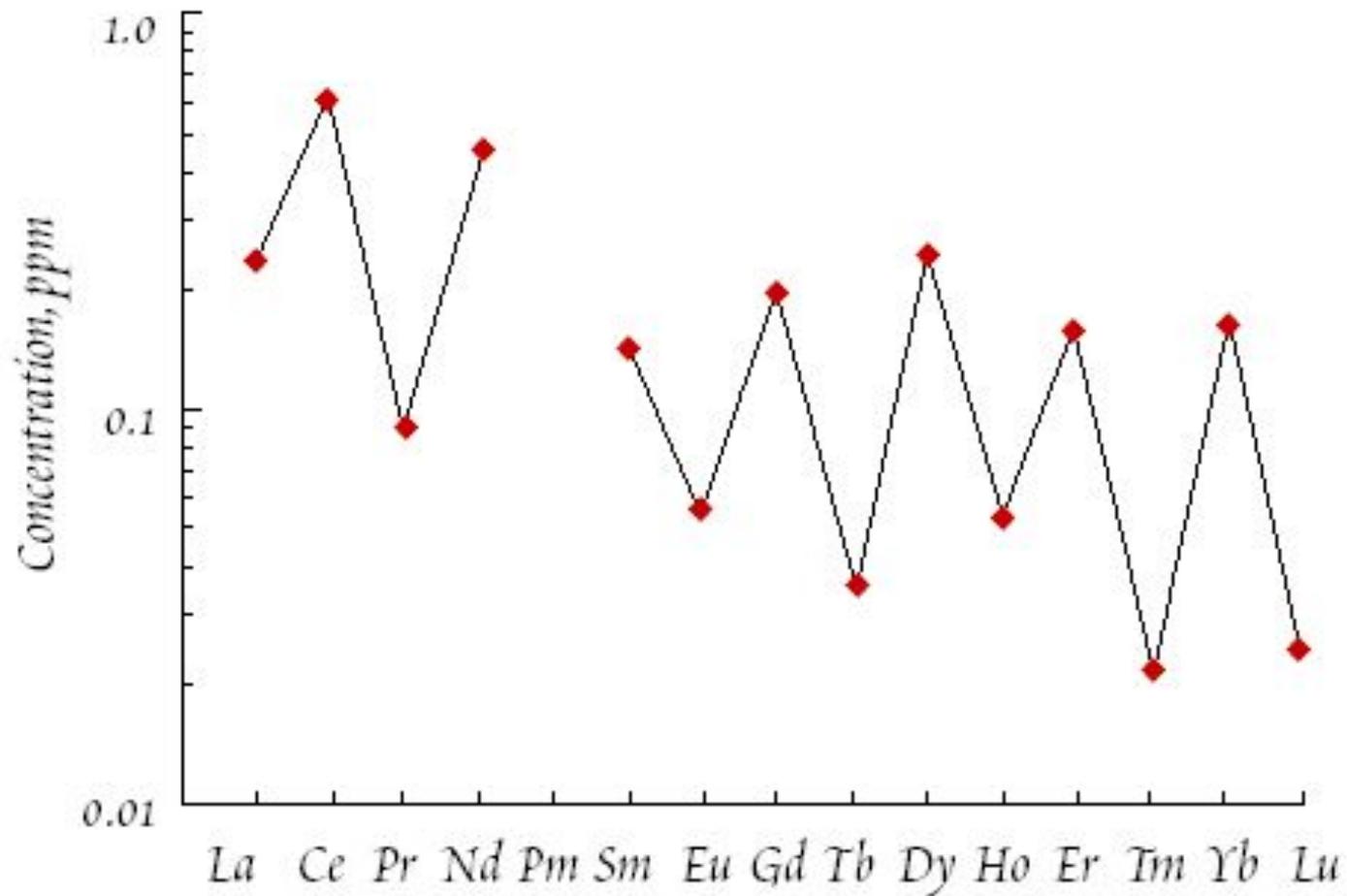


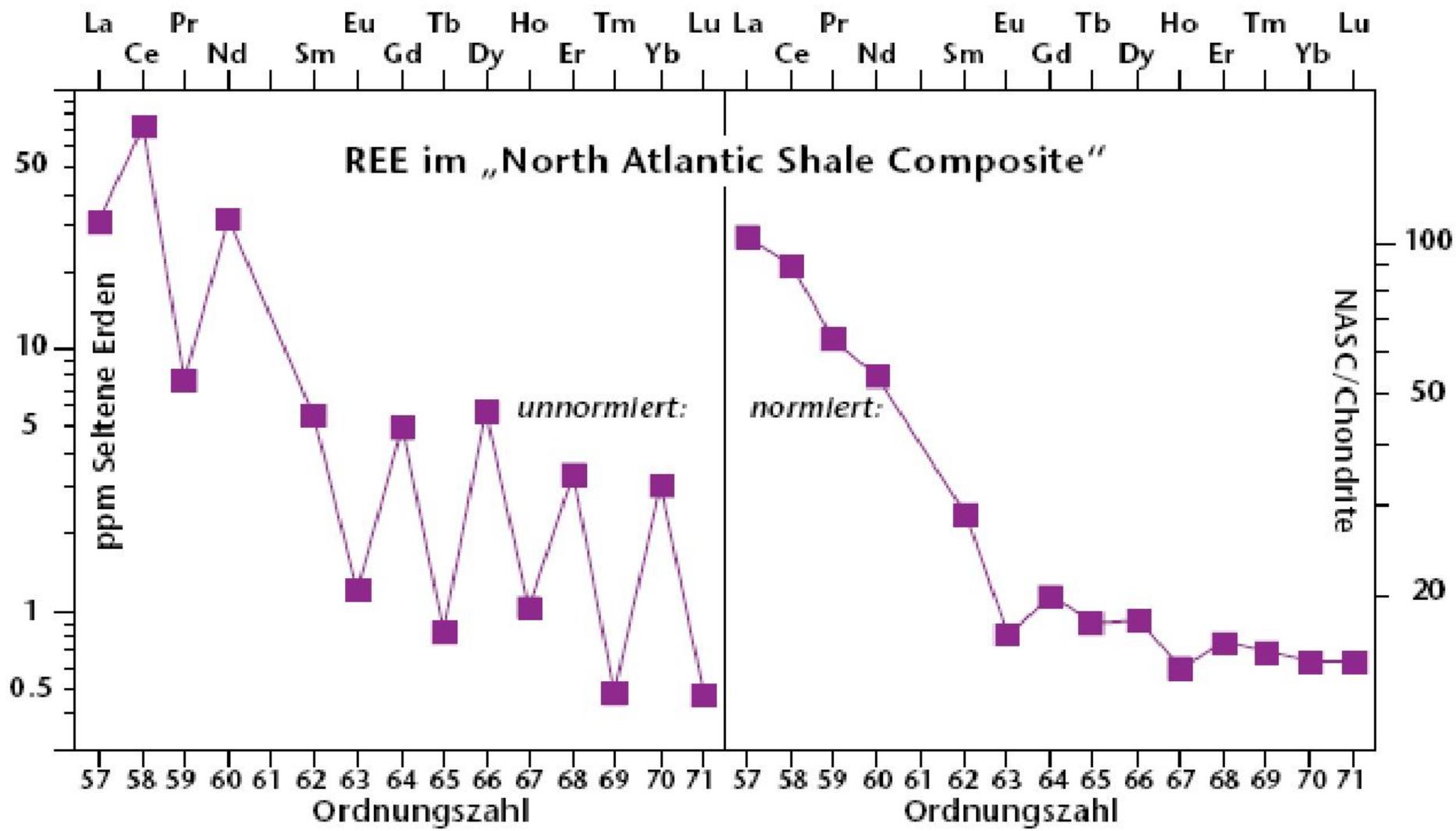
RZÄ in ISOТОПНОЙ ГЕОХИМИИ

- Sm-Nd
- Lu-Hf

МЕТОДЫ ДАТИРОВАНИЯ

Правило Оддо-Харкинса (1917г.) Зачем нормируют содержание РЗЭ?



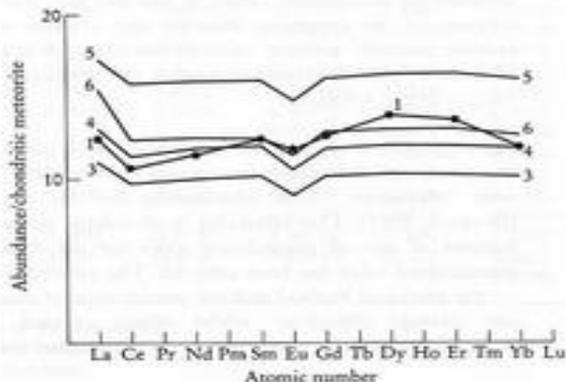


РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ Р.З.Э. В СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЕ



РЗЭ обычно нормируют на хондрит С1 и примитивную мантию РМ (для эндогенных процессов).

СОДЕРЖАНИЯ Р.З.Э. В ТОЛЕИТОВОМ БАЗАЛЬТЕ, НОРМАЛИЗОВАННЫЕ НА СОСТАВ РАЗЛИЧНЫХ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ



1 - 6 - один и тот же образец, нормализованный на составы различных хондритов

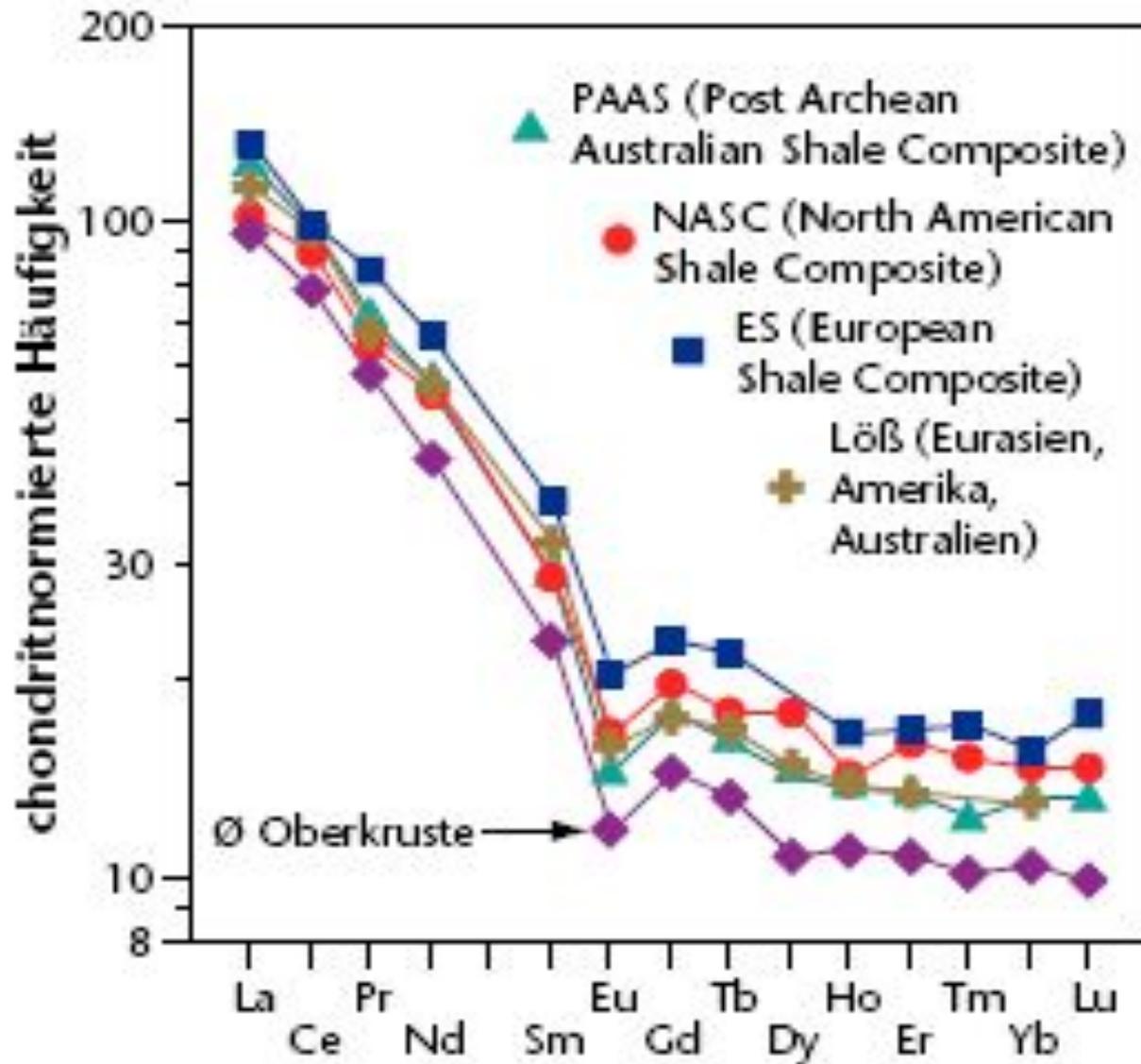
Концентрации Р.З.Э. в хондрите и примитивной мантии Земли

Элемент	Хондрит	Мантия
La	0.237	0.687
Ce	0.612	1.775
Nd	0.467	1.354
Sm	0.15	0.444
Eu	0.058	0.168
Gd	0.206	0.596
Tb	0.037	0.108
Dy	0.254	0.737
Ho	0.057	0.164
Er	0.166	0.480
Tm	0.026	0.074
Yb	0.170	0.493
Lu	0.025	0.074

TABELLE 23: REE-Gehalte in Chondriten [ppm]

Element	CI-Chondrite	„Recommended“ Chondrite
La	0.2446	0.310
Ce	0.6379	0.808
Pr	0.09637	0.122
Nd	0.4738	0.600
Sm	0.1540	0.195
Eu	0.05802	0.0735
Gd	0.2043	0.259
Tb	0.03745	0.0474
Dy	0.2541	0.322
Ho	0.05670	0.0718
Er	0.1660	0.210
Tm	0.02561	0.0324
Yb	0.1651	0.209
Lu	0.02539	0.0322

Нормирование РЗЭ для гипергенных процессов



PAAS-
NASC-
сланцы

Основные геохимические
свойства РЗЭ:

**высокозарядные элементы с
малым ионным радиусом,**

поэтому являются

НЕСОВМЕСТИМЫМИ

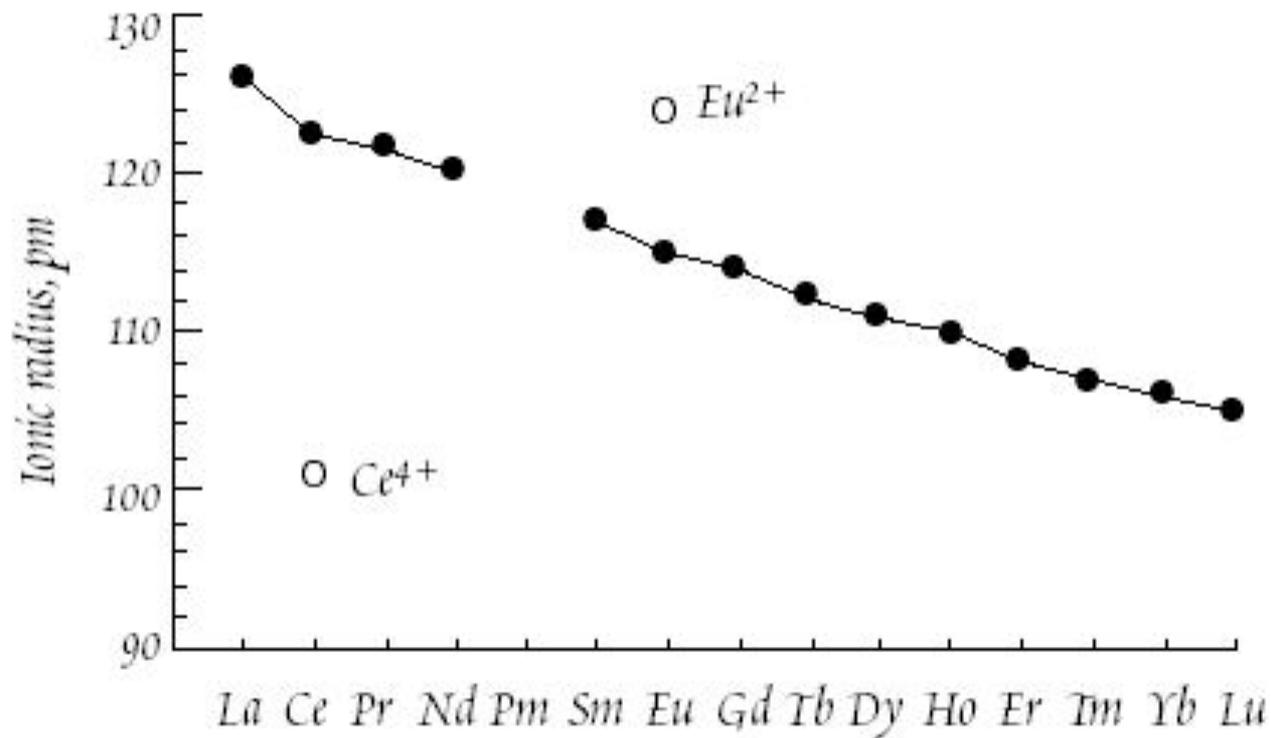
**(предпочитающими оставаться в
расплаве, а не входить в
структуру минерала)**

- РЗЭ – группа из 15 элементов, которые в природных процессах имеют преимущественно степень окисления +3 и близкие атомные и ионные радиусы.
- Прометий не имеет стабильных изотопов в природе. Церий и европий в зависимости от окислительно-восстановительных условий среды могут менять свои степени окисления на +4 и +2, соответственно.
- Своеобразие РЗЭ состоит в том, что близость их химических свойств определяет, на первый взгляд, совершенно одинаковое поведение в природных процессах. Более близкое поведение свойственно лишь изотопам одного элемента.

- Группа редкоземельных элементов уникальна. Второй такой группой элементов могли стать актиноиды, если бы их элементы не были большей частью искусственно полученными изотопами.
- Слабое изменение составов РЗЭ в природных процессах позволяет им сохранять составы РЗЭ источников исходного вещества.
- С другой стороны различия в химических свойствах РЗЭ постепенно возрастают вместе с ростом заряда ядра.

- Максимальные различия в химических свойствах для трехвалентных РЗЭ проявляются у лантана и лютеция. Этого бывает достаточно, чтобы в ряде природных процессов происходило заметное разделение (**фракционирование**) легких и тяжелых РЗЭ.
- В ряду РЗЭ два элемента (Ce, Eu) меняют свои степени окисления, поэтому состав РЗЭ может нести информацию об изменении окислительно-восстановительных условий среды.

- На основании изменения состава РЗЭ в природных процессах по отдельным отношениям между элементами можно восстановить условия протекания физико-химических процессов (рН и Eh среды, наличие основных комплексообразующих лигандов, соотношение твердая фаза – жидкость, изменение фазового состава твердого вещества в диагенетических реакциях, наличие массообмена в природных системах и другие параметры).



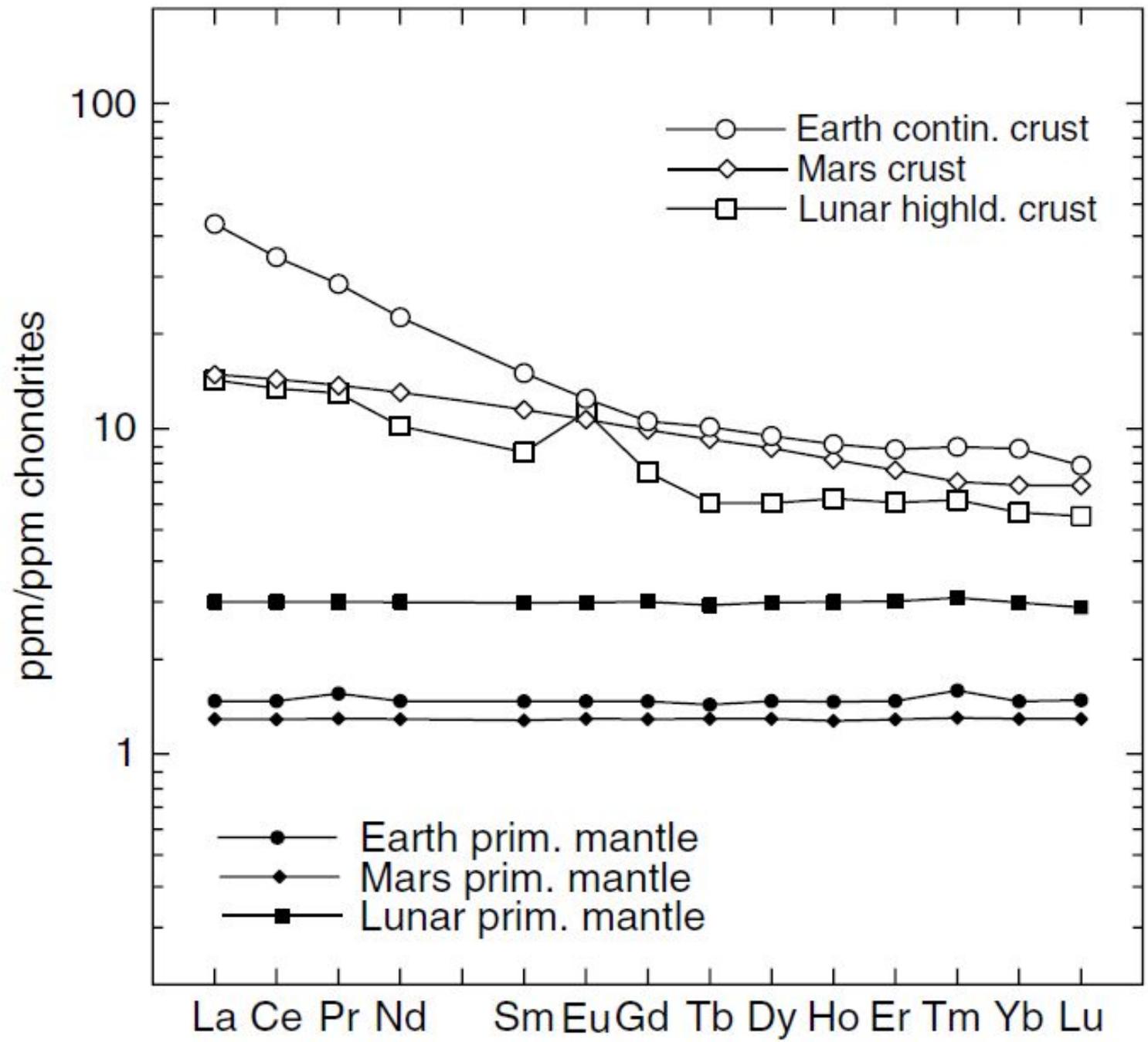
Химические свойства РЗЭ сходны, т.к. в их ряду электронами заполняются внутренние орбитали (4f или 5d).

В естественных условиях РЗЭ обладают валентностью 3+, но Eu может быть частично восстановлен до 2+, а Ce может быть окислен до 4+, что в различных процессах может приводить к их аномальному поведению в сравнении с остальными РЗЭ.

Table 3 Estimates of REE concentrations in the primitive mantles of Earth, Mars, and Moon and crusts of Mars and Moon⁴²

	Average CI chondrite	Average volatile-free CI chondrite	Earth primitive mantle	Mars primitive mantle	Mars crust mantle	Moon primitive mantle	Moon highland crust
La	0.245	0.367	0.546	0.480	5.5	1.10	5.3
Ce	0.638	0.957	1.423	1.250	13.9	2.87	13
Pr	0.0964	0.137	0.215	0.180	1.9	0.411	1.8
Nd	0.474	0.711	1.057	0.930	9.4	2.13	7.4
Sm	0.154	0.231	0.343	0.300	2.7	0.69	2.0
Eu	0.058	0.087	0.129	0.114	0.95	0.26	1.0
Gd	0.204	0.306	0.454	0.400	3.1	0.92	2.3
Tb	0.0375	0.058	0.084	0.076	0.55	0.17	0.35
Dy	0.254	0.381	0.566	0.500	3.4	1.14	2.3
Ho	0.0567	0.0851	0.126	0.110	0.70	0.255	0.53
Er	0.166	0.249	0.370	0.325	1.9	0.75	1.51
Tm	0.0256	0.0356	0.057	0.047	0.25	0.11	0.22
Yb	0.165	0.248	0.368	0.325	1.7	0.74	1.4
Lu	0.0254	0.0381	0.057	0.050	0.26	0.11	0.21
Sc	5.90	8.64	13.0	11.3	-	19	5
Y	1.56	2.25	3.48	2.7	18	6.3	13.4

Concentrations in parts per million ($\mu\text{g g}^{-1}$).



Содержание РЗЭ в основных типах горных пород

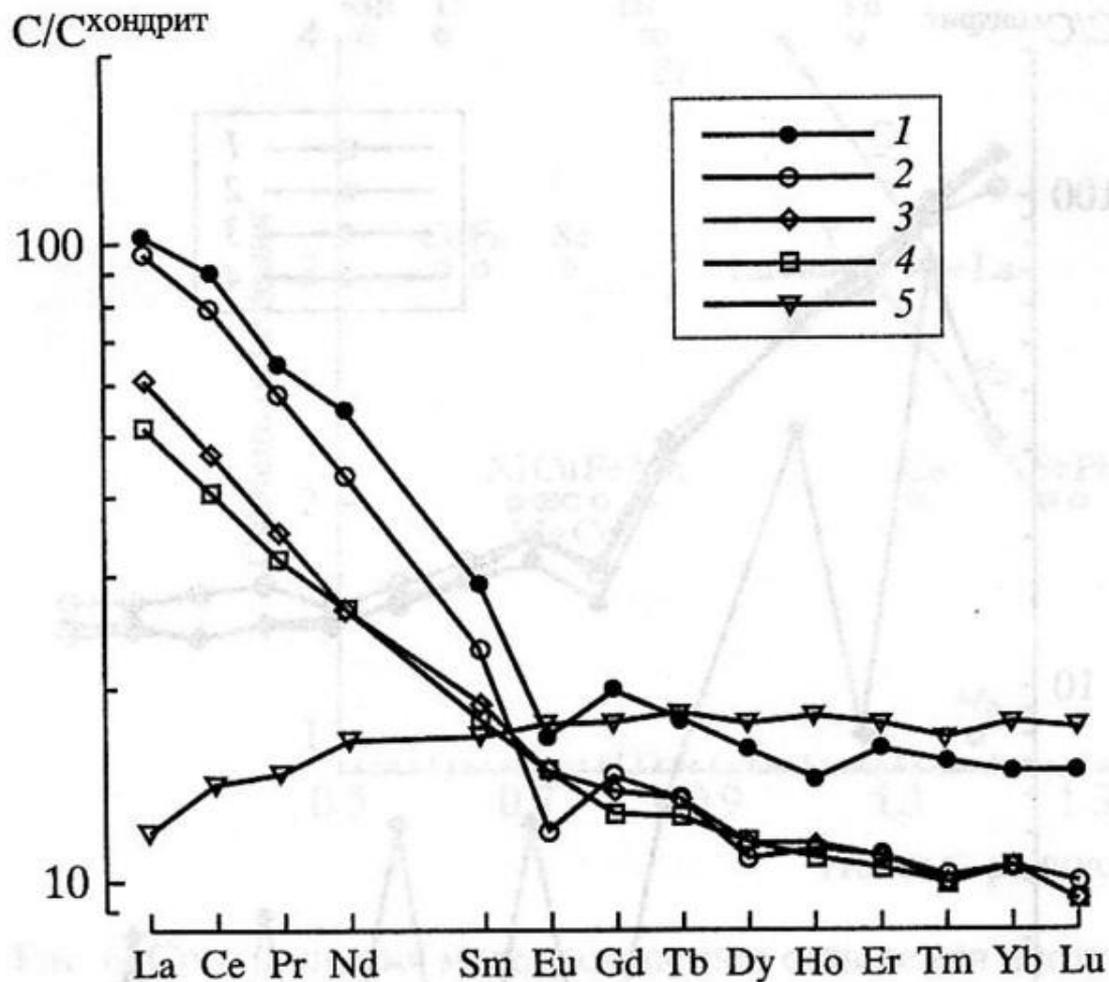
Таблица 5

Содержания редкоземельных элементов (г/т)
в Северо-Американском сланце (NASC),
Постархейском австралийском сланце (PAAS), глинах Русской платформы,
Мировом сланце, верхней континентальной коре
и континентальной коре в целом, андезите, базальте и хондритах

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
NASC	32	73	7.9	33	5.7	1.24	5.2
PAAS	38.2	79.6	8.83	33.9	5.55	1.08	4.66
Глины Русской платформы	37.5	74.8	8.6	32.2	6.2	1.30	5.21
Мировой сланец	41	83	10.1	38	7.5	1.61	6.35
Верхняя континентальная кора	30	64	7.1	26	4.5	0.88	3.8
Континентальная кора в целом	16	33	3.9	16	3.5	1.1	3.3
Андезит	19	38	4.3	16	3.7	1.1	3.6
Базальт срединно-океанических хребтов	3.7	11.5	1.8	10	3.3	1.3	4.6
Хондрит	0.31	0.808	0.122	0.60	0.195	0.0735	0.259

Примечание. Содержание для диспрозия в North American Shale Composite (NASC) получено, исходя из содержаний тербия и гольмия в сланце и тербия, диспрозия и гольмия в хондритах.

Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0.85	5.2	1.04	3.4	0.5	3.1	0.48
0.774	4.68	0.991	2.85	0.405	2.82	0.433
0.79	4.88	0.96	2.78	0.41	2.73	0.41
1.23	5.5	1.34	3.75	0.63	3.53	0.61
0.64	3.5	0.80	2.3	0.33	2.2	0.32
0.6	3.7	0.78	2.2	0.32	2.2	0.3
0.64	3.7	0.82	2.3	0.32	2.2	0.3
0.87	5.7	1.3	3.7	0.54	3.7	0.56
0.0474	0.322	0.0718	0.210	0.0324	0.209	0.0322



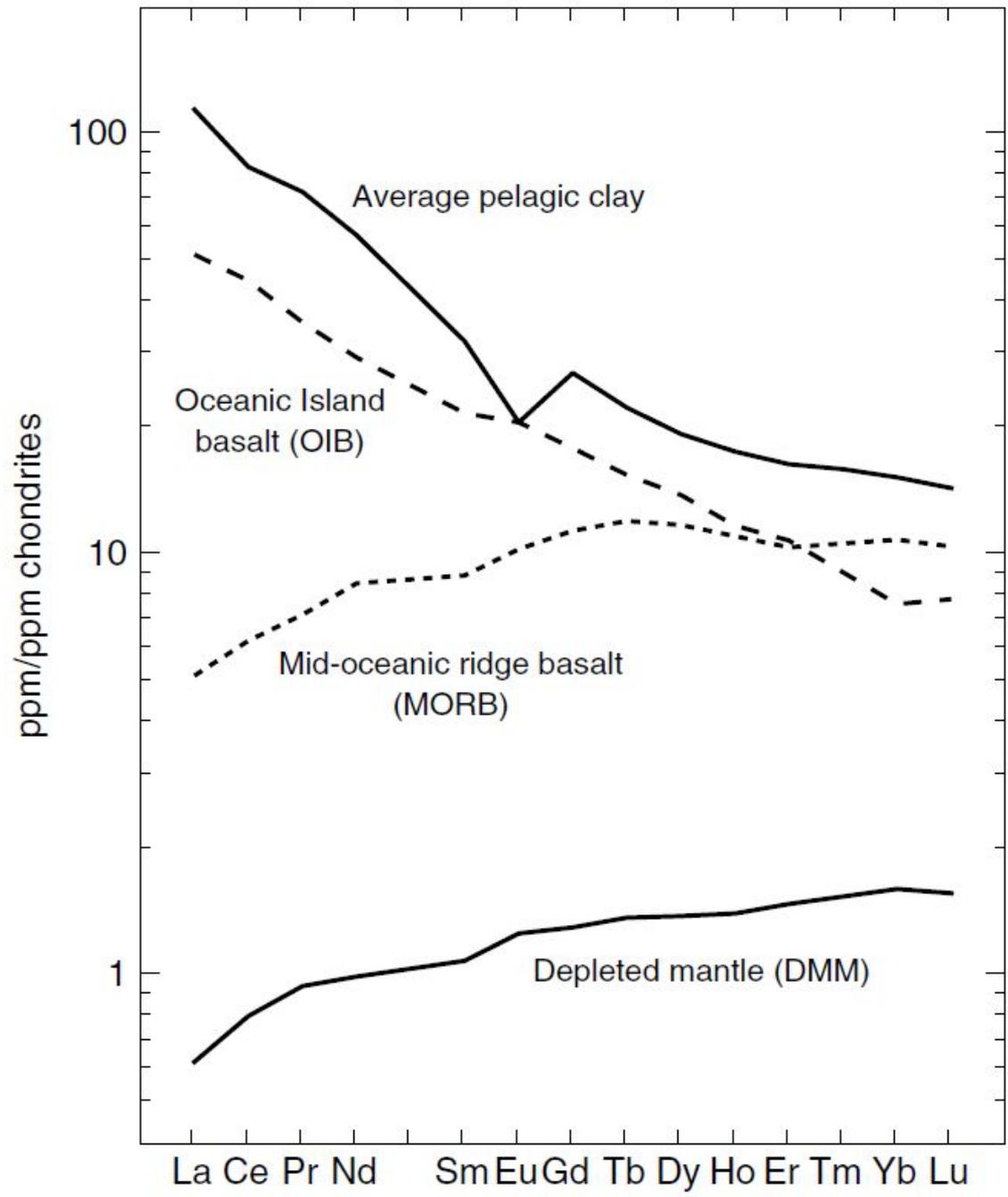
РЗЭ в континенталь- ной коре

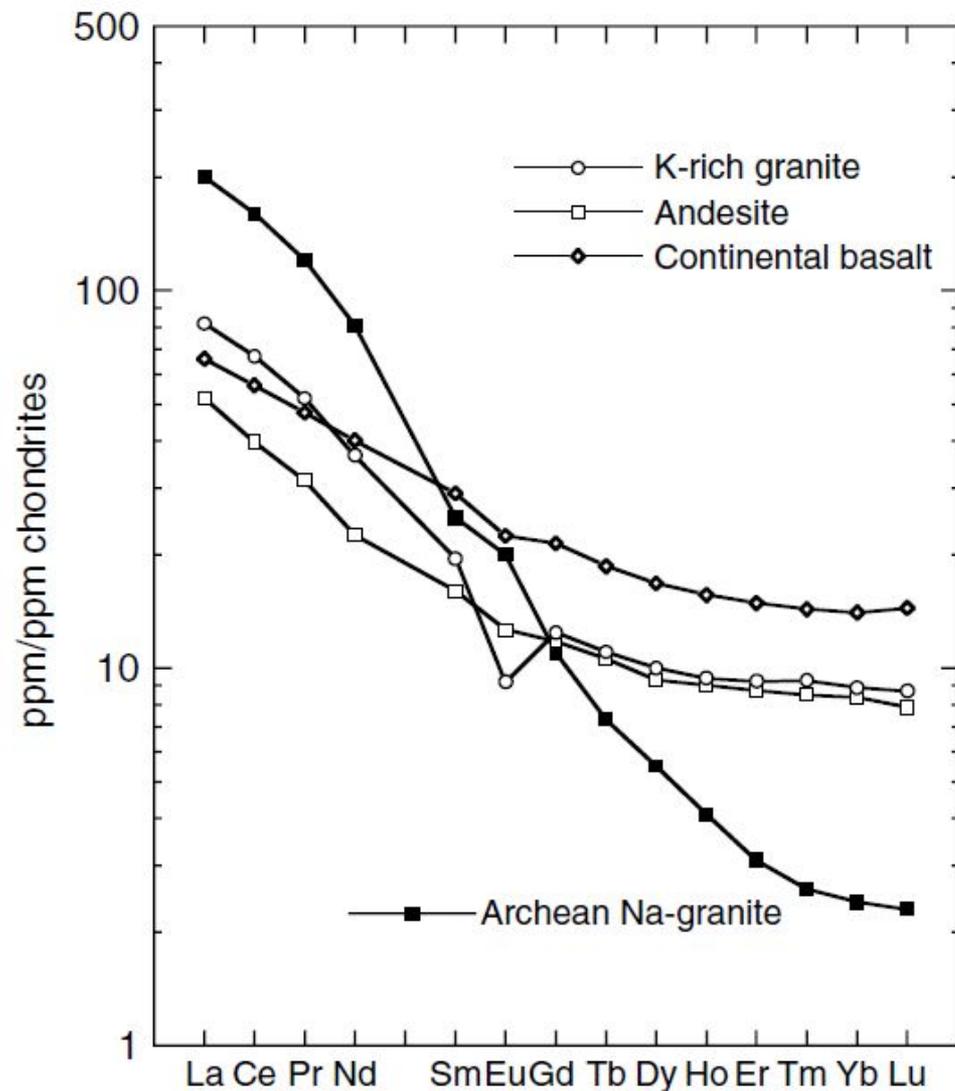
Рис. 8. Составы РЗЭ в Северо-Американском сланце (NASC) [Gromet et al., 1984] (1); в верхней континентальной коре (2); континентальной коре в целом (3); андезитах (4); базальтах срединно-океанических хребтов (5) [McLennan, 1989], нормализованные на состав РЗЭ в хондри-тах [Boynon, 1984]

Table 4 REE concentrations in major oceanic crust-related geochemical reservoirs⁴²

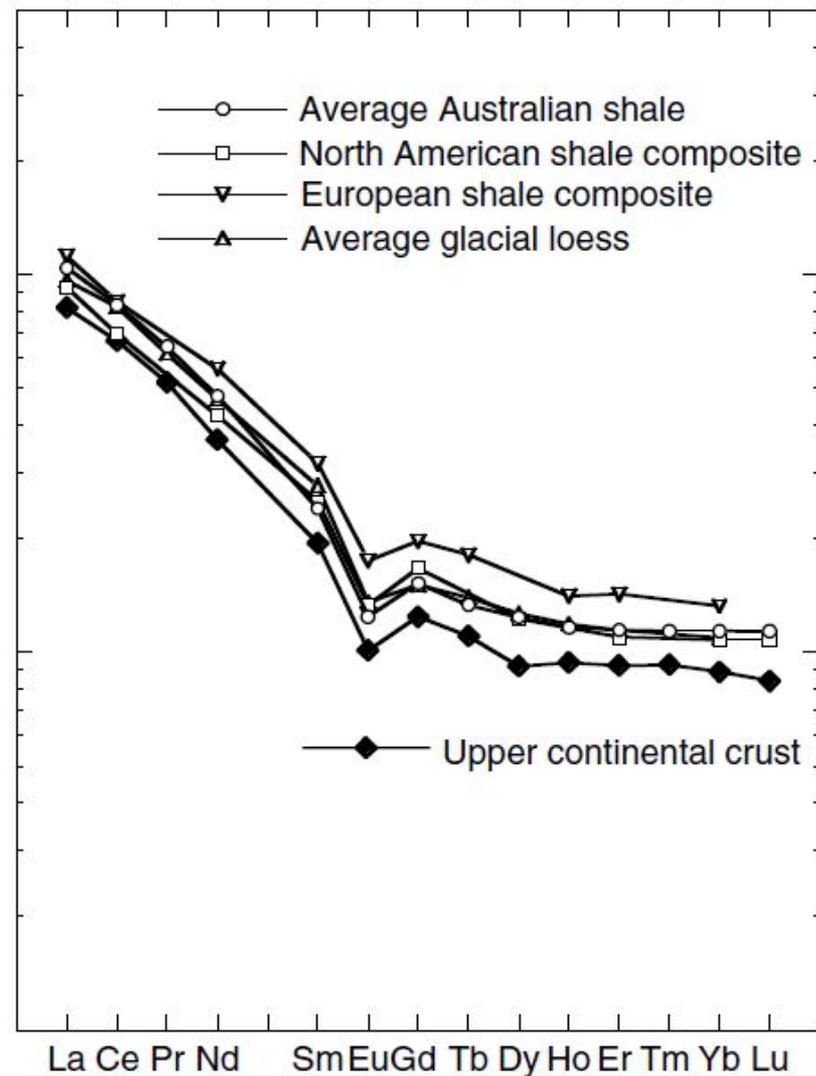
	Depleted mantle (DMM)	Mid-oceanic ridge basalt (MORB)	Oceanic island basalt (OIB)	Average pelagic clay
La	0.23	1.9	19	42
Ce	0.77	6.0	43	80
Pr	0.13	0.99	4.9	10
Nd	0.71	6.1	21	41
Sm	0.27	2.22	5.4	8.0
Eu	0.11	0.90	1.8	1.8
Gd	0.40	3.5	5.5	8.3
Tb	0.08	0.70	0.9	1.3
Dy	0.53	4.5	5.3	7.4
Ho	0.12	1.1	1.0	1.5
Er	0.37	2.6	2.7	4.1
Tm	0.06	0.42	0.3	0.57
Yb	0.40	2.7	1.9	3.8
Lu	0.06	0.40	0.3	0.55
Sc	16	44	30	19
Y	4.1	25	23	40

Concentrations in parts per million ($\mu\text{g g}^{-1}$).



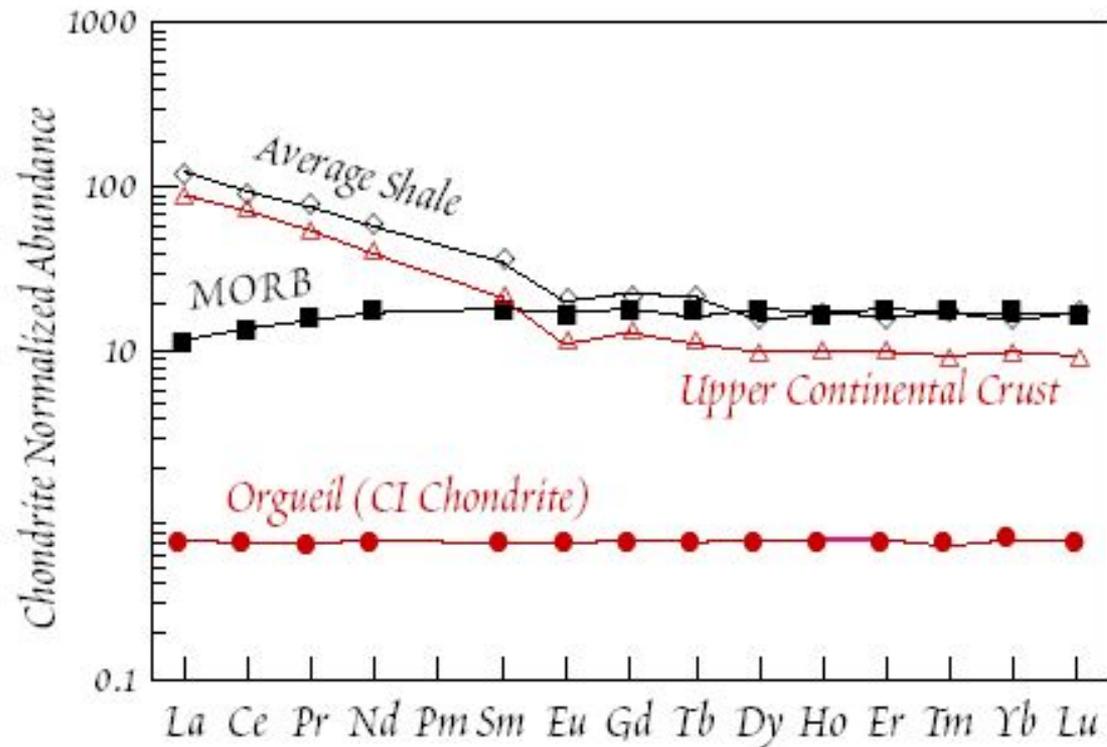


(a)



(b)

1. Систематическое изменение в поведении РЗЭ как функция атомного номера



От La к Lu
происходит
постепенное
понижение
ионного
радиуса.

Изоморфное
вхождение РЗЭ
в силикаты
связано прежде
всего с
замещением Са
и определяется
размером
кристаллохими-
ческой позиции.

Element	Ion	Radius [nm] für Koordinationszahl:		
		VI	VIII	IX
Lanthan	La ³⁺	0.1032	0.1160	0.1216
Cer	Ce ³⁺	0.101	0.1143	0.1196
	Ce ⁴⁺	0.087	0.097	
Praseodym	Pr ³⁺	0.099	0.1126	0.1179
Neodym	Nd ³⁺	0.0983	0.1109	0.1163
Samarium	Sm ³⁺	0.0958	0.1079	0.1132
Europium	Eu ²⁺	0.117	0.125	0.130
	Eu ³⁺	0.0947	0.1066	0.1120
Gadolinium	Gd ³⁺	0.0938	0.1053	0.1107
Terbium	Tb ³⁺	0.0923	0.1040	0.1095
Dysprosium	Dy ³⁺	0.0912	0.1027	0.1083
Holmium	Ho ³⁺	0.0901	0.1015	0.1072
Erbium	Er ³⁺	0.0890	0.1004	0.1062
Thulium	Tm ³⁺	0.0880	0.0994	0.1052
Ytterbium	Yb ³⁺	0.0868	0.0985	0.1042
Lutetium	Lu ³⁺	0.0861	0.0977	0.1032
<i>Zum Vergleich:</i>				
Yttrium	Y ³⁺	0.0900	0.1019	0.1075
	Na ⁺	0.102	0.118	0.124
	Ca ²⁺	0.100	0.112	0.118
	Sr ²⁺	0.118	0.126	0.131
	P ²⁺	0.119	0.129	0.135
	Th ⁴⁺	0.094	0.105	0.109
	U ⁴⁺	0.089	0.100	0.105

Возможный изоморфизм для РЗЭ

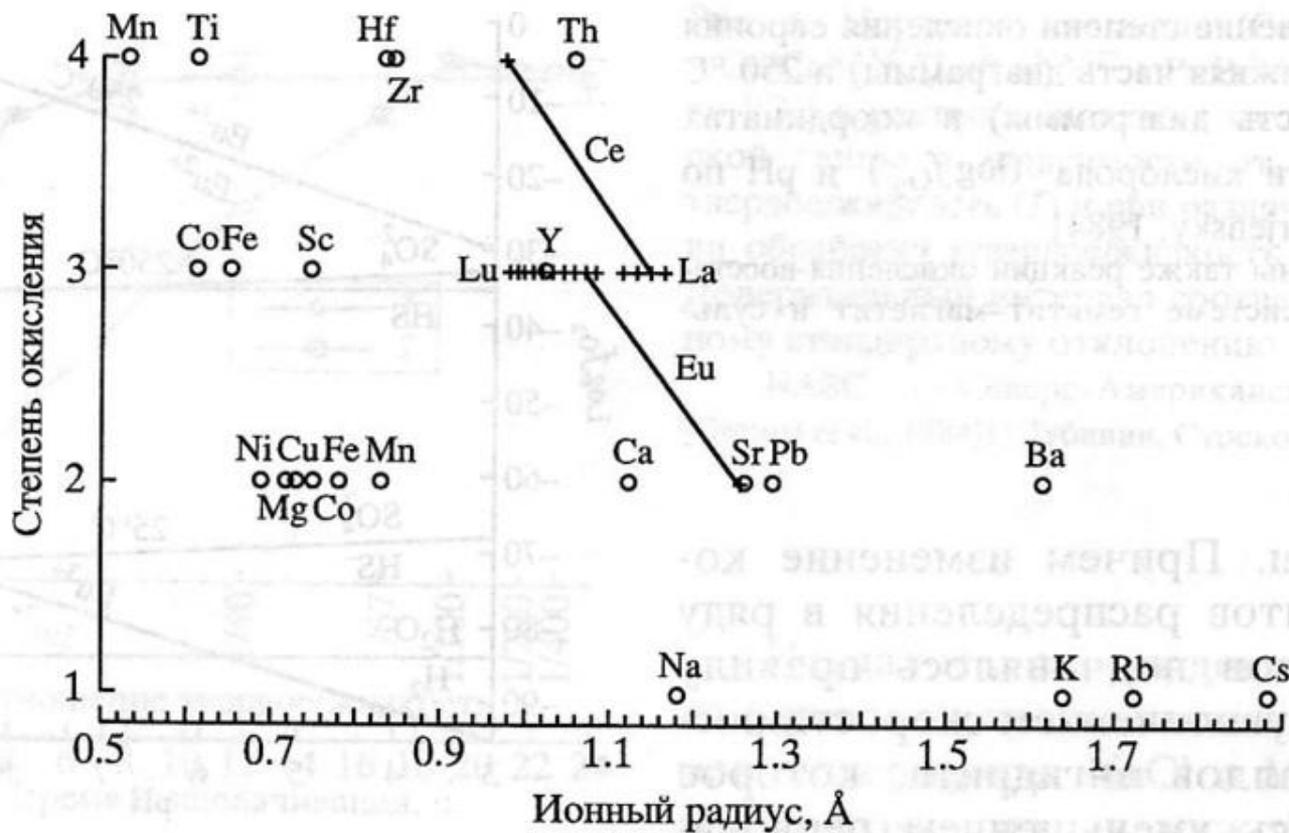
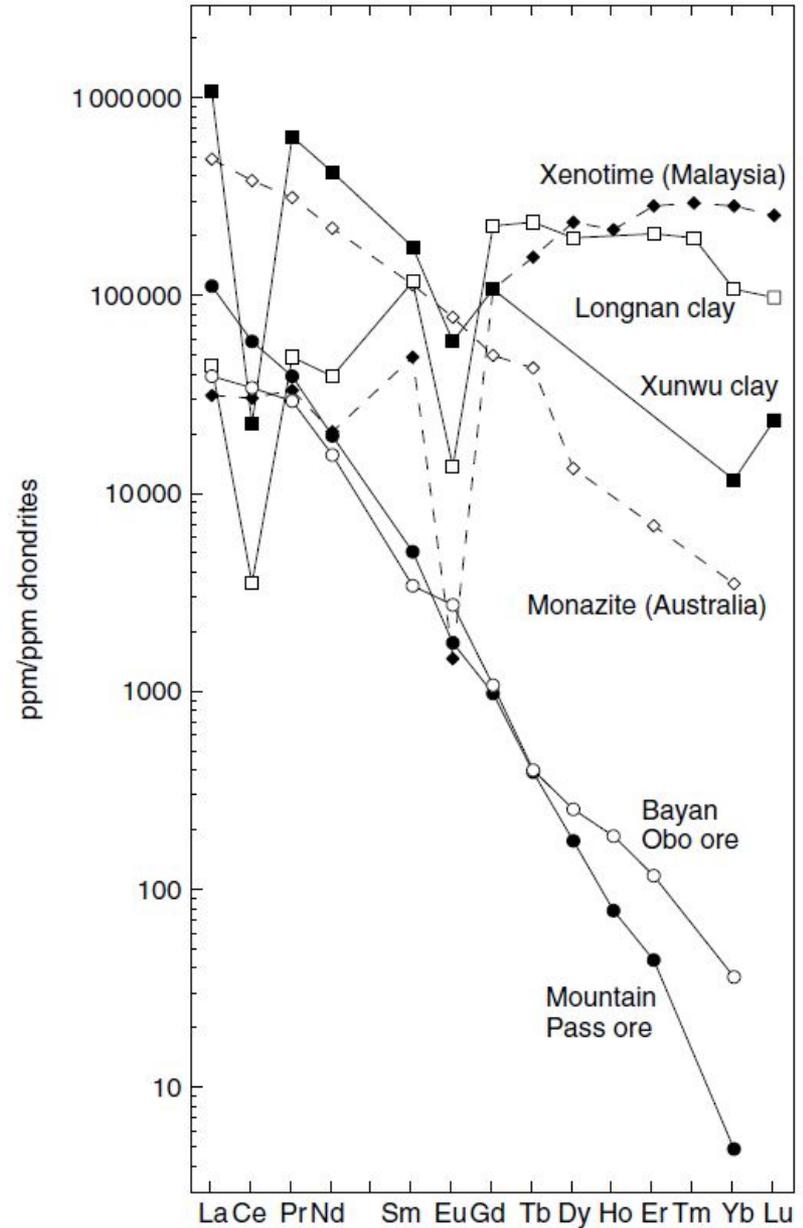
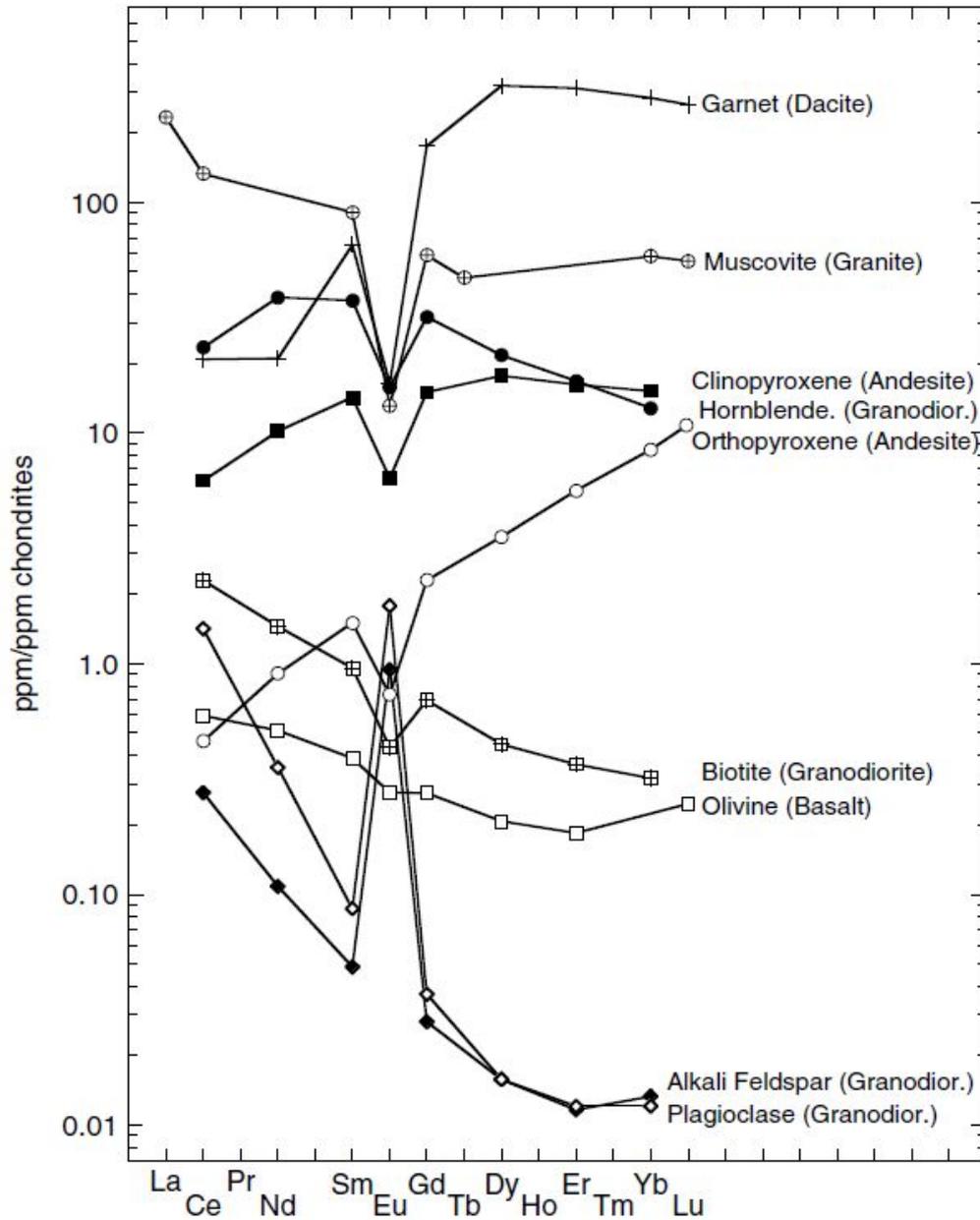
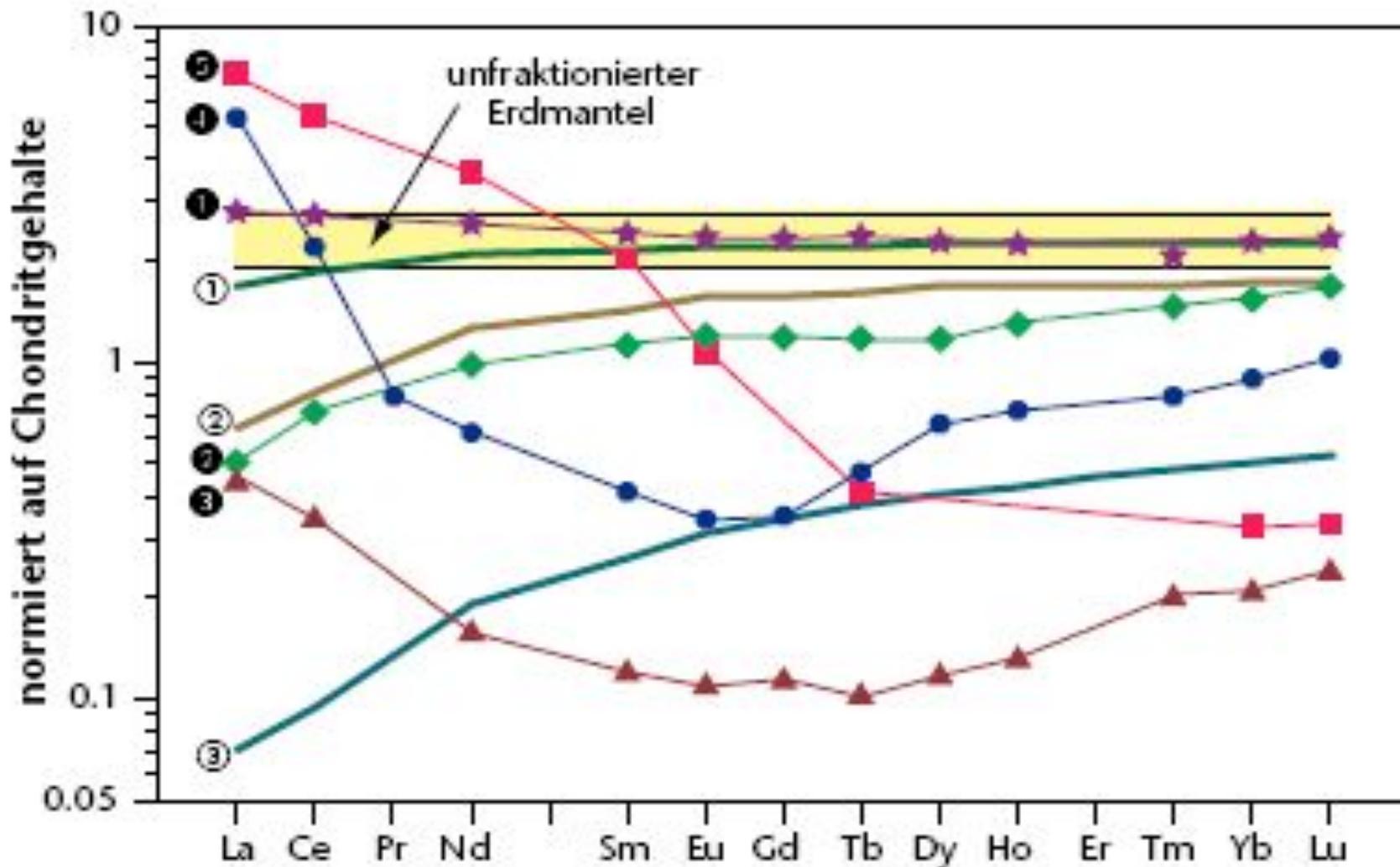


Рис. 6. Соотношения между степенью окисления и ионным радиусом для редкоземельных элементов, а также для элементов, замещение которых возможно редкоземельными элементами в структурах минералов

Построено по данным [Shannon, 1976; Brookins, 1989]

РЗЭ в минералах





Пример фракционирования РЗЭ в перидотитовых ксенолитах

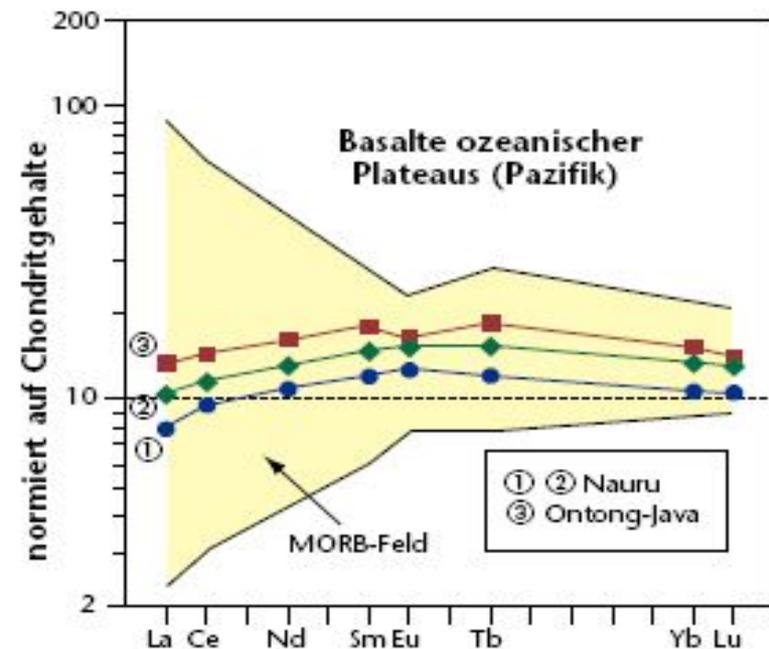
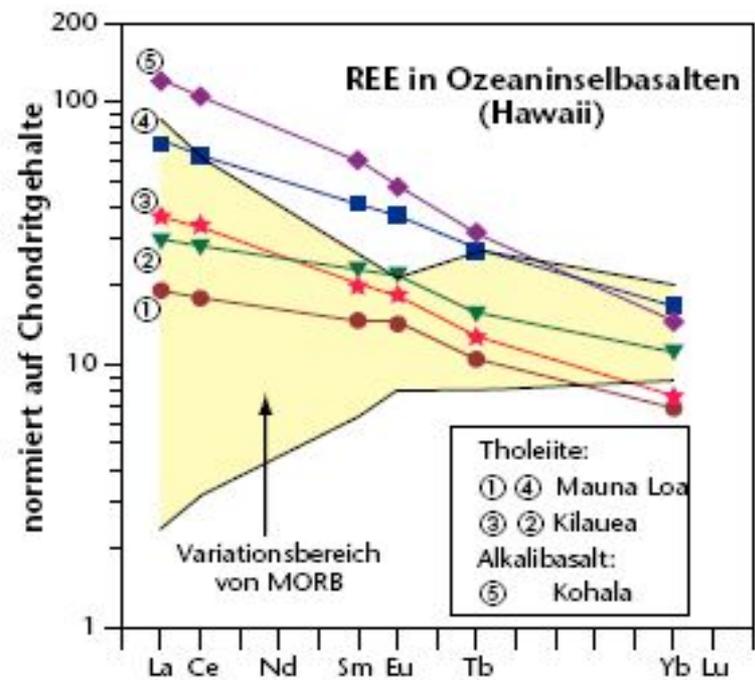
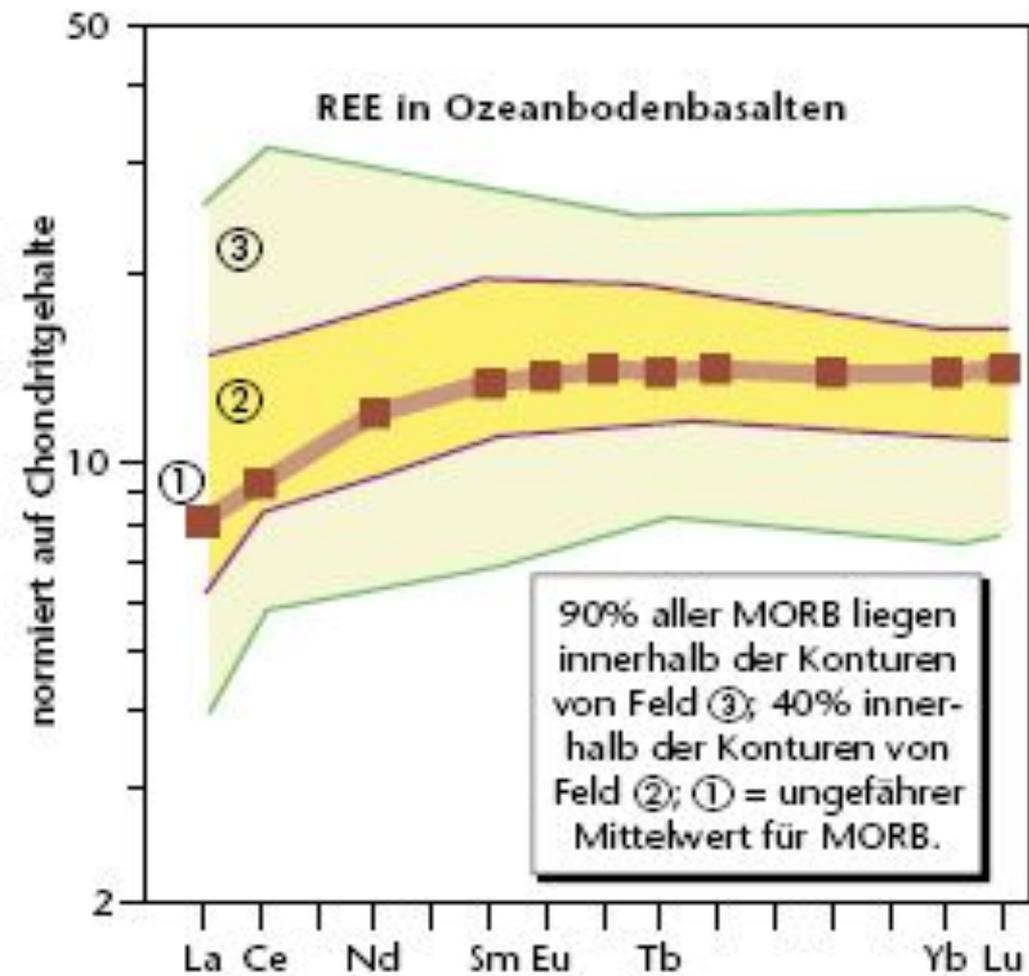
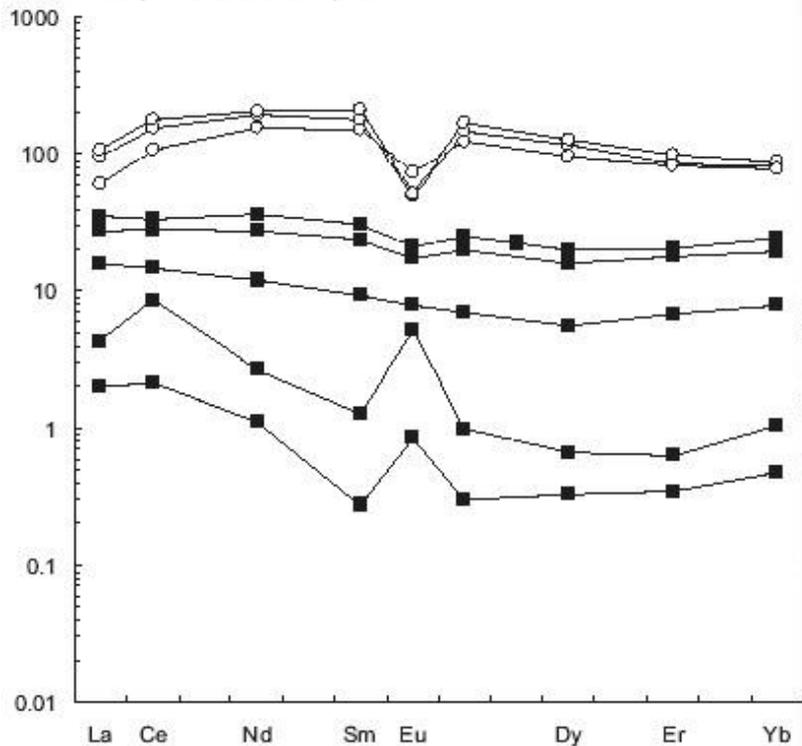


ABBILDUNG 111 Seltene Erden in MOR-Basalten

РЗЭ в океанических
 базальтах

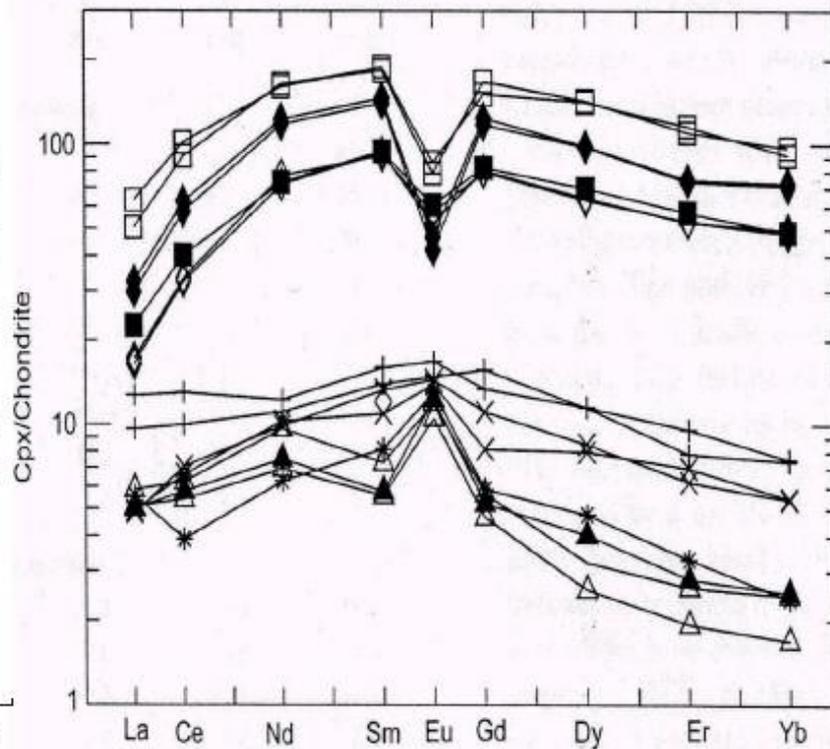
2. Изменение валентности - причина аномалий (положительных и отрицательных)

Клинопироксен/Хондрит



Нюрндуканский комплекс

Клинопироксен/Хондрит



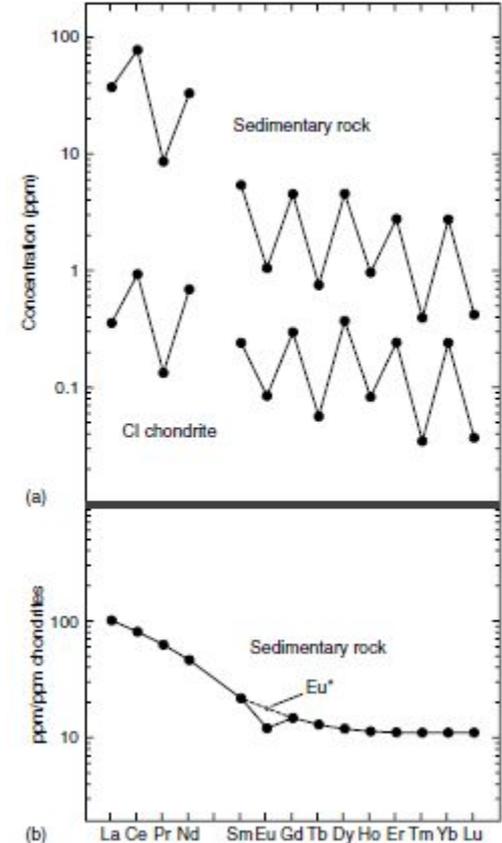
Северные Апеннины (Италия)

Montani, Tribuzio, 2001

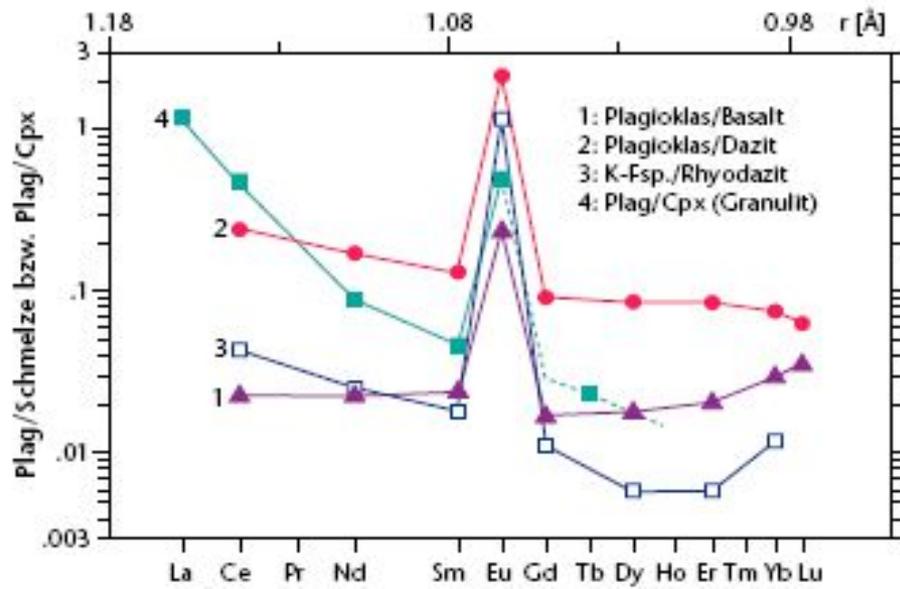
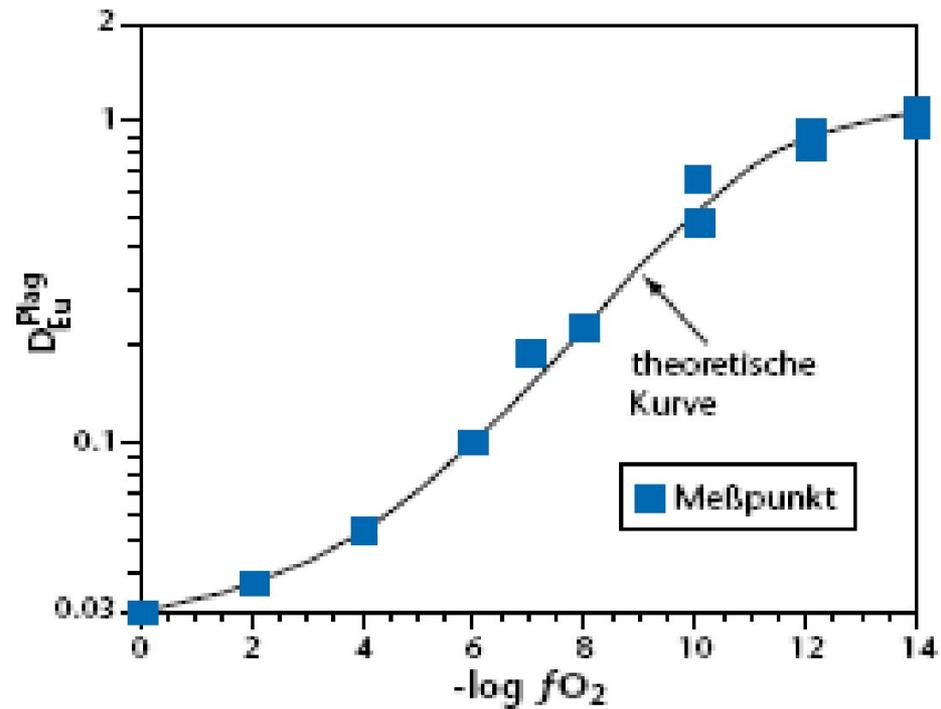
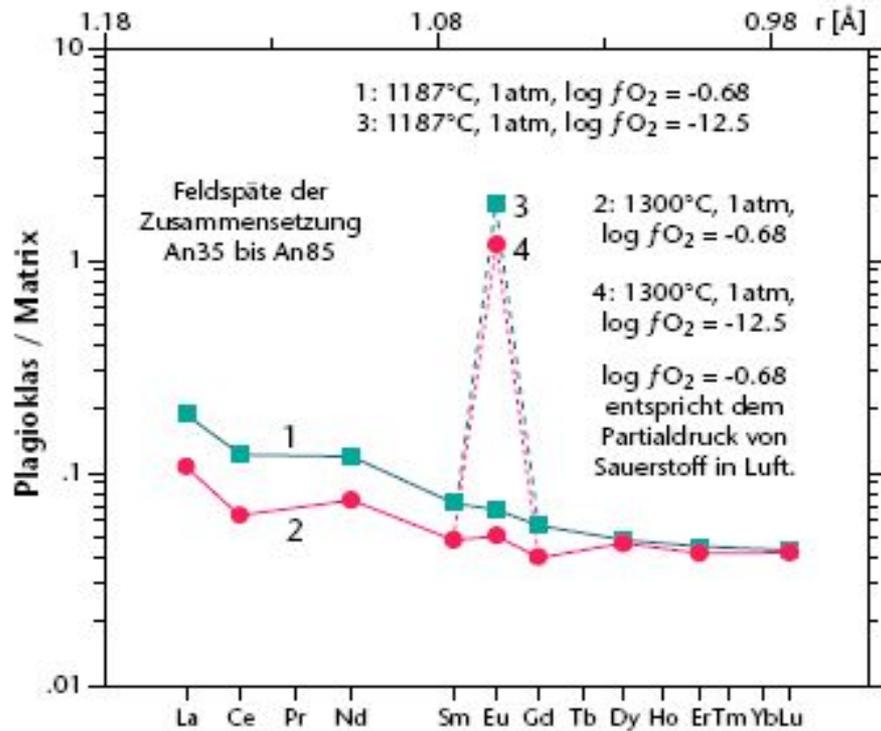
- Величина аномалии выражается в численной форме как нормированное отношение действительного содержания элемента к его предполагаемому в случае отсутствия аномалии, определяемому по соседним РЗЭ:

$$\frac{\text{Eu}}{\text{Eu}^*} = \frac{\text{Eu}_N}{(\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{0.5}}$$

$$\frac{\text{Ce}}{\text{Ce}^*} = \frac{\text{Ce}_N}{(\text{La}_N \times \text{Pr}_N)^{0.5}}$$



- **Eu-аномалия** довольно часто встречается в минералах – в плагиоклазах она положительная, в других породообразующих минералах, как правило, наблюдается отрицательная Eu-аномалия.
- Кроме окислительно-восстановительных условий (фугитивности кислорода) на переход $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ оказывают влияние температура флюида и, в меньшей степени, его pH.
- На появление и величину Eu-аномалии влияет соотношение содержания РЗЭ в породе и во флюиде. Состав флюида (хлоридный или фторидный) также влияет на то, какой катион Eu будет преимущественно присутствовать во флюиде и твердой фазе.



Eu²⁺ является
 ВЫСОКОСОВМЕСТИМЫМ
 катионом по отношению к
 плагиоклазу (близость к/х
 позиции). Его входжение
 облегчено совместным
 изоморфизмом со **Sr²⁺**.

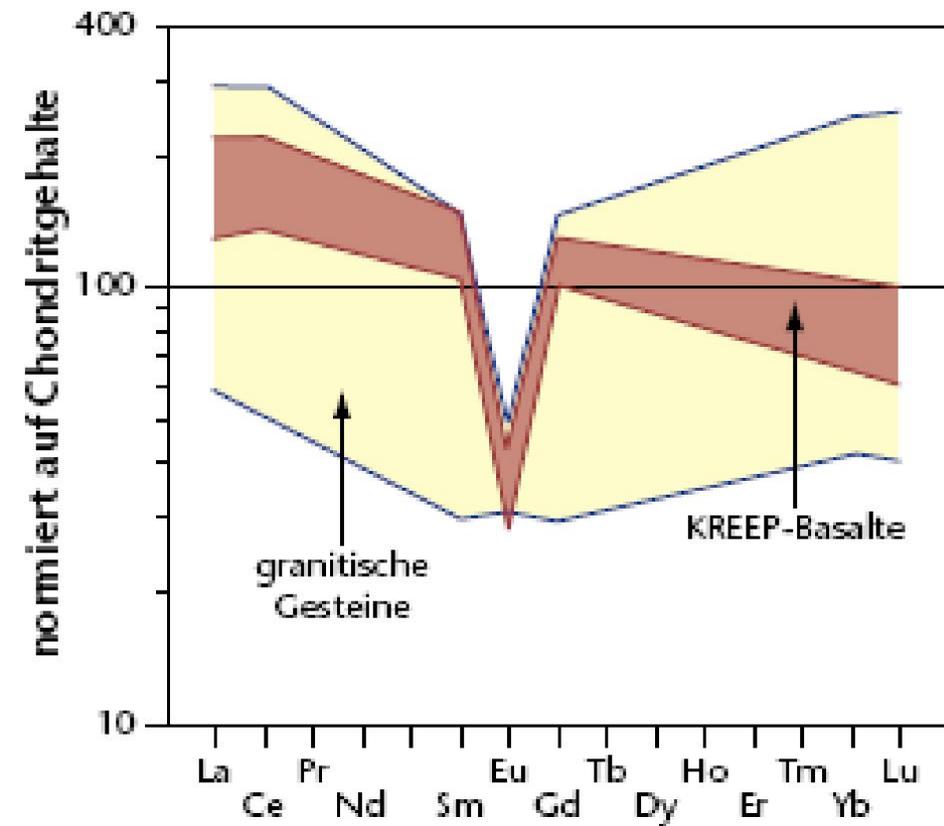


ABBILDUNG 98 Seltene Erden in KREEP-Basalten und in granitischen Gesteinen des Mondes

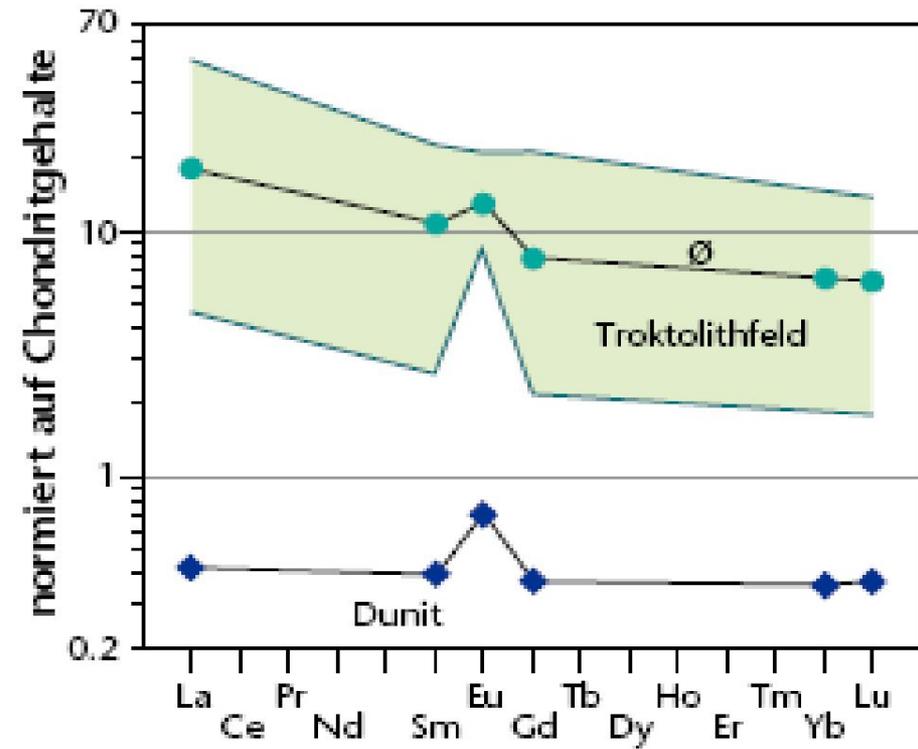
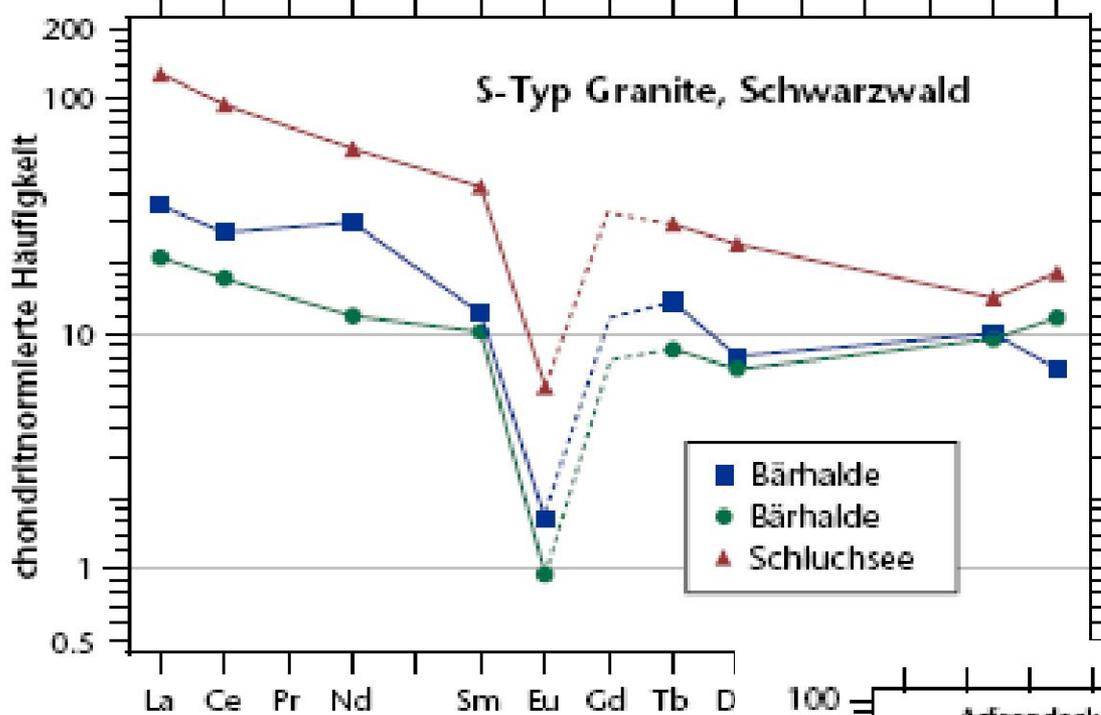


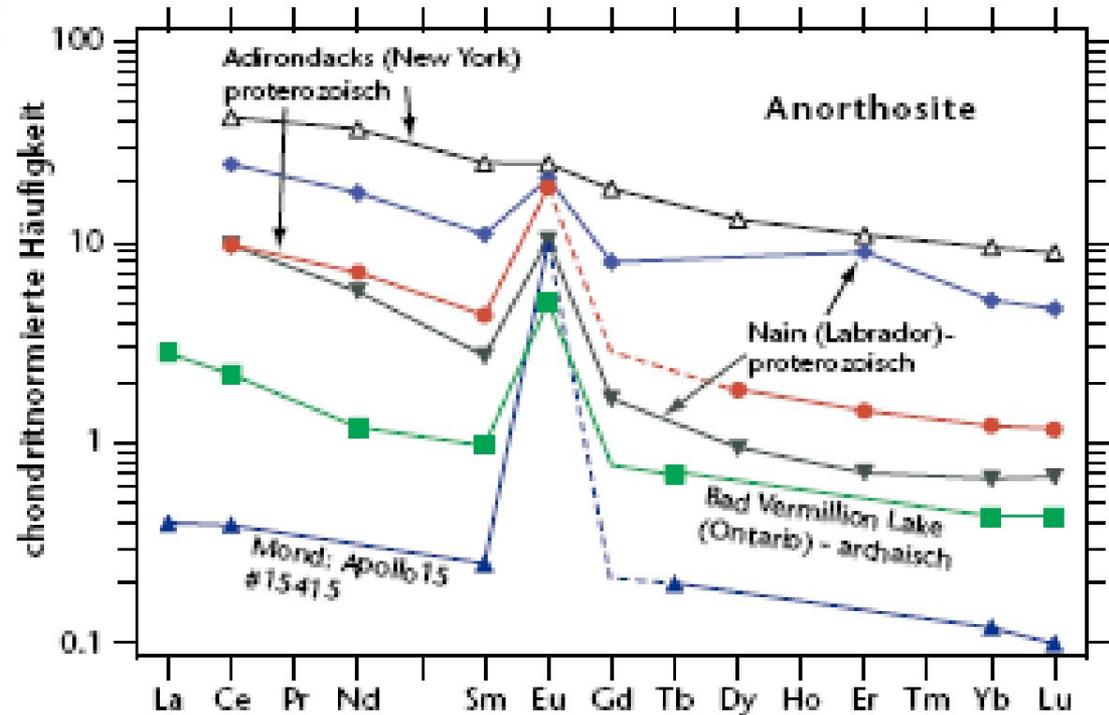
ABBILDUNG 99 Seltene Erden in Trokolithen und in einem Dunit der Hochländer des Mondes (Apollo-17)

Положительная Eu-аномалия присутствует в породах, обогащенных плагиоклазом; в лунных анортозитах

Гранит ы



Анортозит ы



- **Се-аномалия** встречается гораздо реже. В основном она отмечается для морских обстановок и осадков – положительная в мелководных участках и отрицательная в глубоководных районах.
- Отрицательная Се-аномалия в минералах вулканического происхождения объясняется смешением различных субстанций (магма, летучие вещества, поверхностная вода) в процессе вулканической деятельности; в гранатах из мантийных перидотитов – воздействием флюидов, связанных с осадочными породами.
- Положительная Се-аномалия характерна для магматических цирконов и объясняется присутствием Ce^{4+} в расплаве при соответствующих значениях фугитивности кислорода

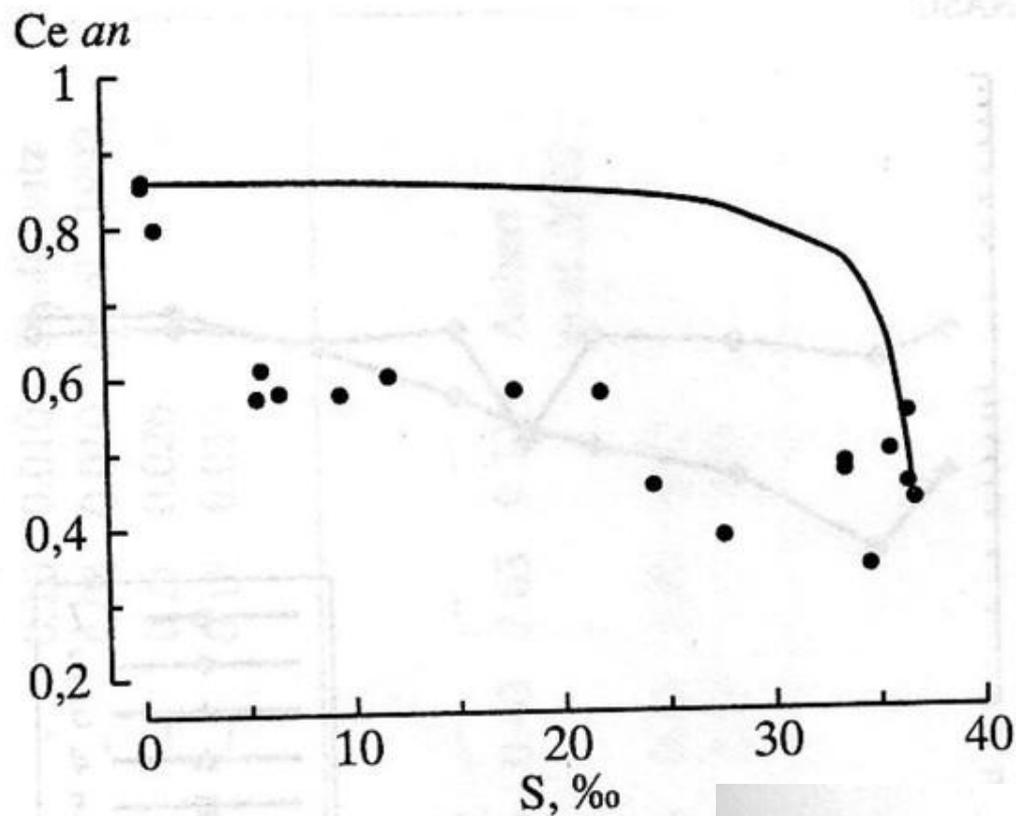


Рис. 16. Изменение величины цериевой аномалии в зависимости от солености в эстуарии реки Амазонки

Сплошной линией показано изменение величины цериевой аномалии в случае консервативного поведения РЗЭ [Sholkovitz, 1993]

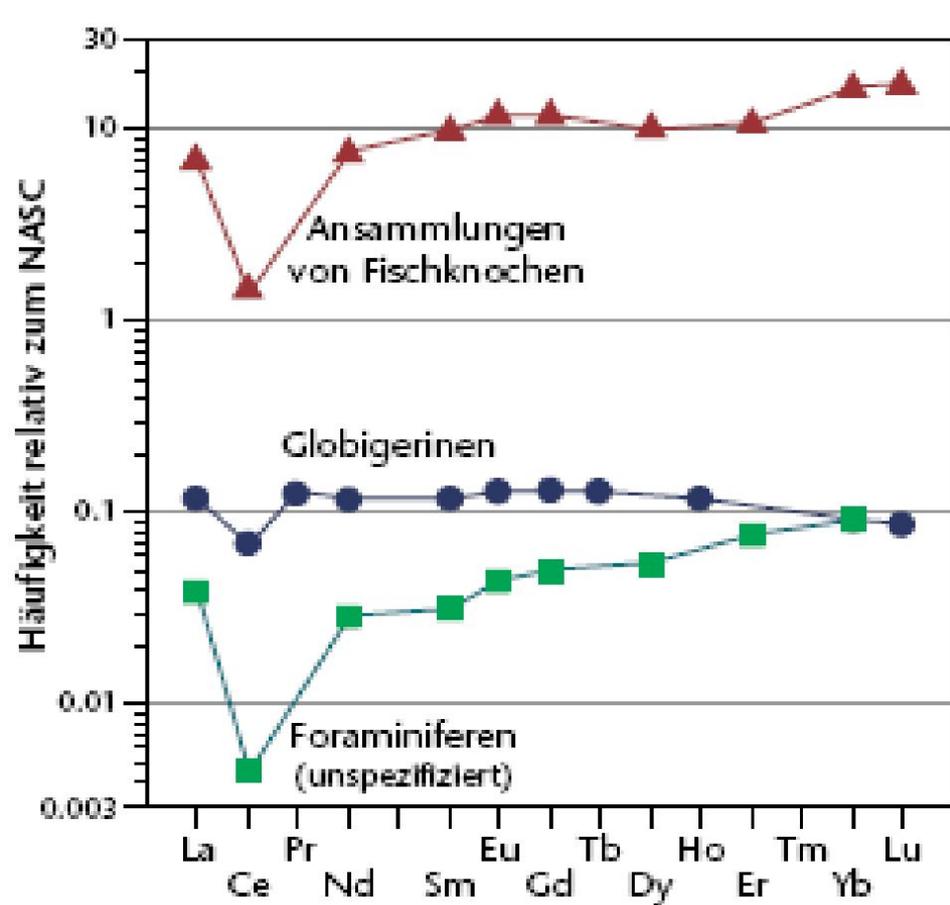


ABBILDUNG 163 REE in biogenem Material

РЗЭ в биогенном материале

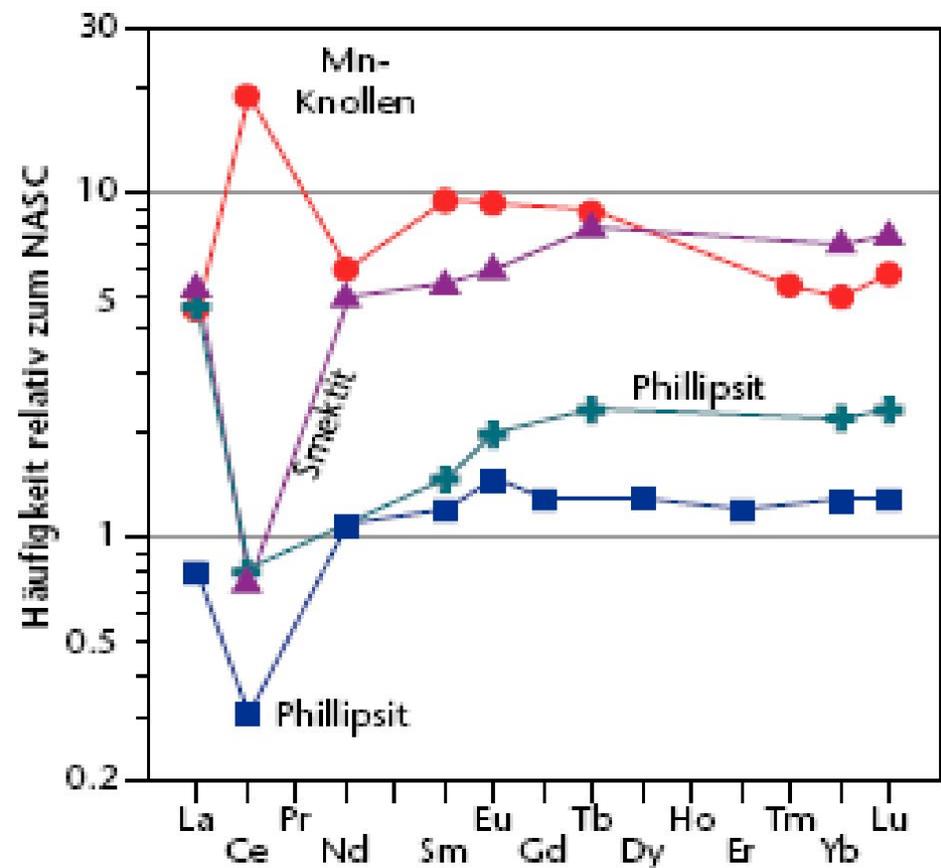


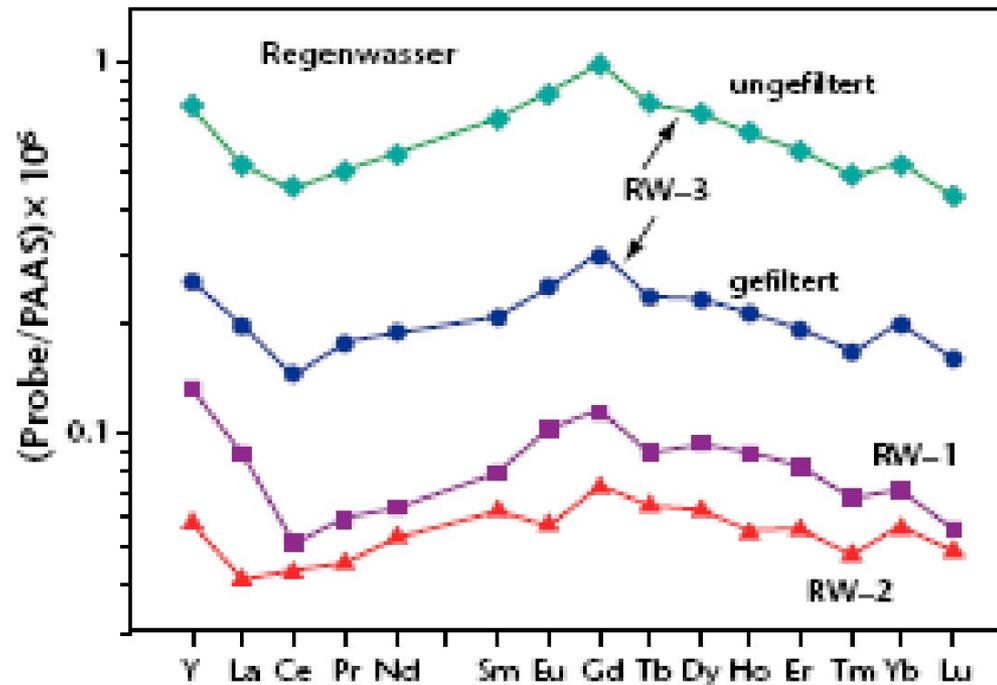
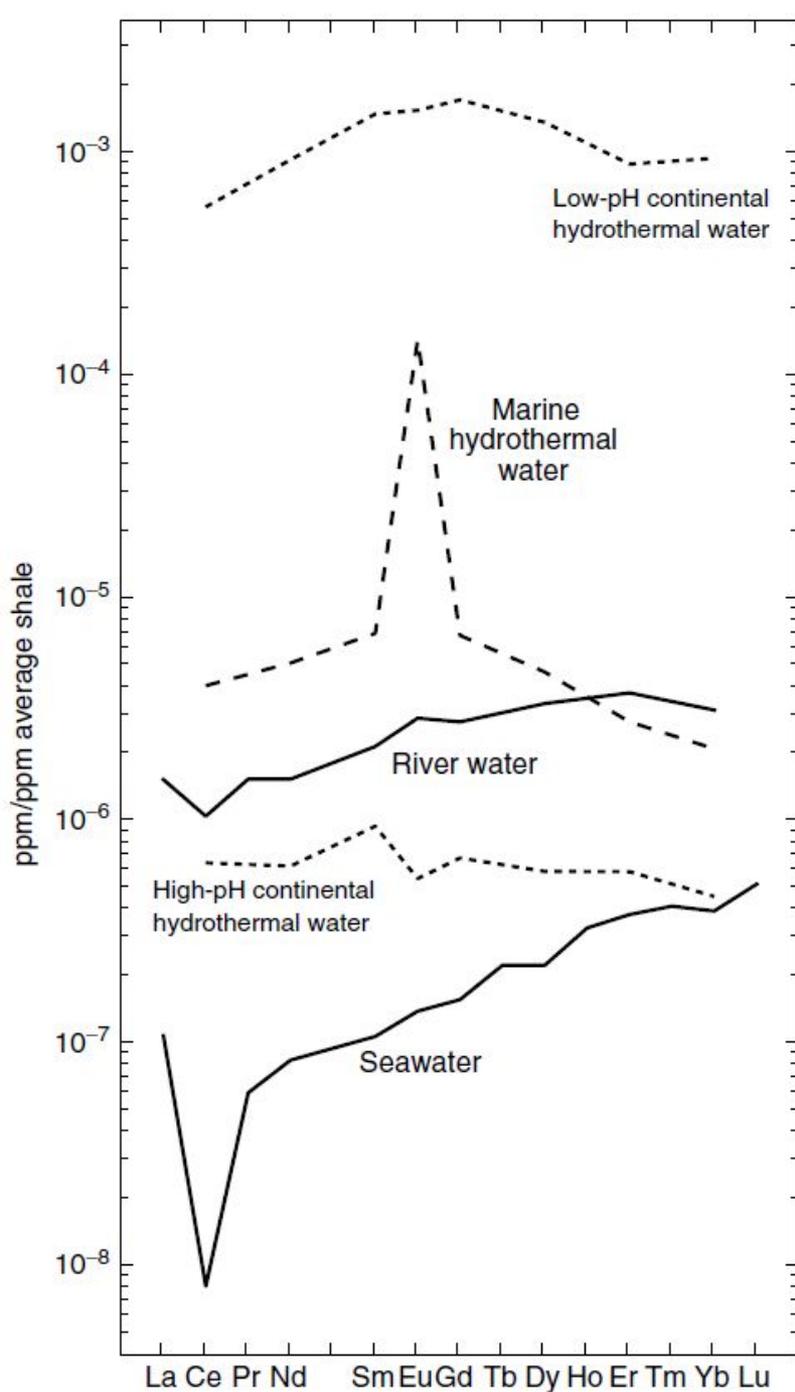
ABBILDUNG 164 REE in authigen gebildeten Mineralen aus dem Südpazifik

РЗЭ в осадочных минералах

Table 6 REE concentrations in selected natural waters and residence time in seawater^{8,43–46}

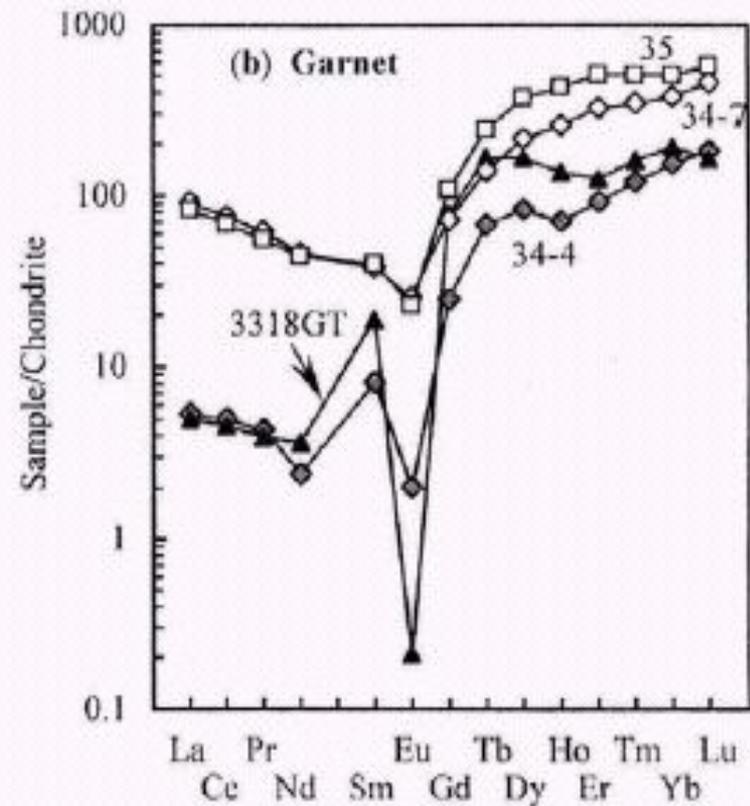
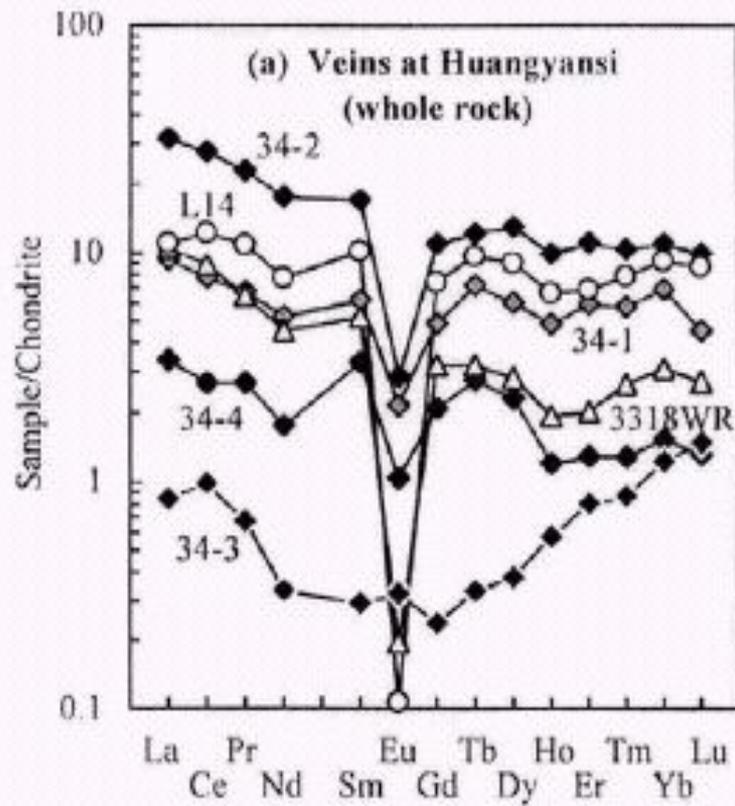
	Average seawater	Residence time	River water (Luce R.)	Marine hydrothermal water	Continental high pH hydrothermal	Continental low pH hydrothermal
La	4.17	500	59.0	—	—	—
Ce	0.631	50	84.2	325	52	46 000
Pr	0.535	240	—	—	—	—
Nd	2.88	400	52.6	175	21.4	32 000
Sm	0.601	400	12.1	39	5.3	8400
Eu	0.152	410	3.15	158	0.6	1700
Gd	0.739	520	13.1	32	3.2	8170
Tb	0.175	570	—	—	—	—
Dy	1.06	740	15.9	22	2.8	6500
Ho	0.330	1820	—	—	—	—
Er	1.09	2420	10.8	8.0	1.7	2570
Tm	0.169	2430	—	—	—	—
Yb	1.12	2440	8.95	6.0	1.3	2700
Lu	0.227	2890	—	—	—	—
Sc	0.84	8000	—	—	—	—
Y	19.6	1670	—	—	—	—

Concentrations in parts per trillion (pg g^{-1}).



Фракционирование РЗЭ
в дождевой воде
(regenwasser)

3. Тетрадный эффект вызван скачками в потенциалах ионизации: La-Nd, Pm-Gd, Gd-Ho, Er-Lu



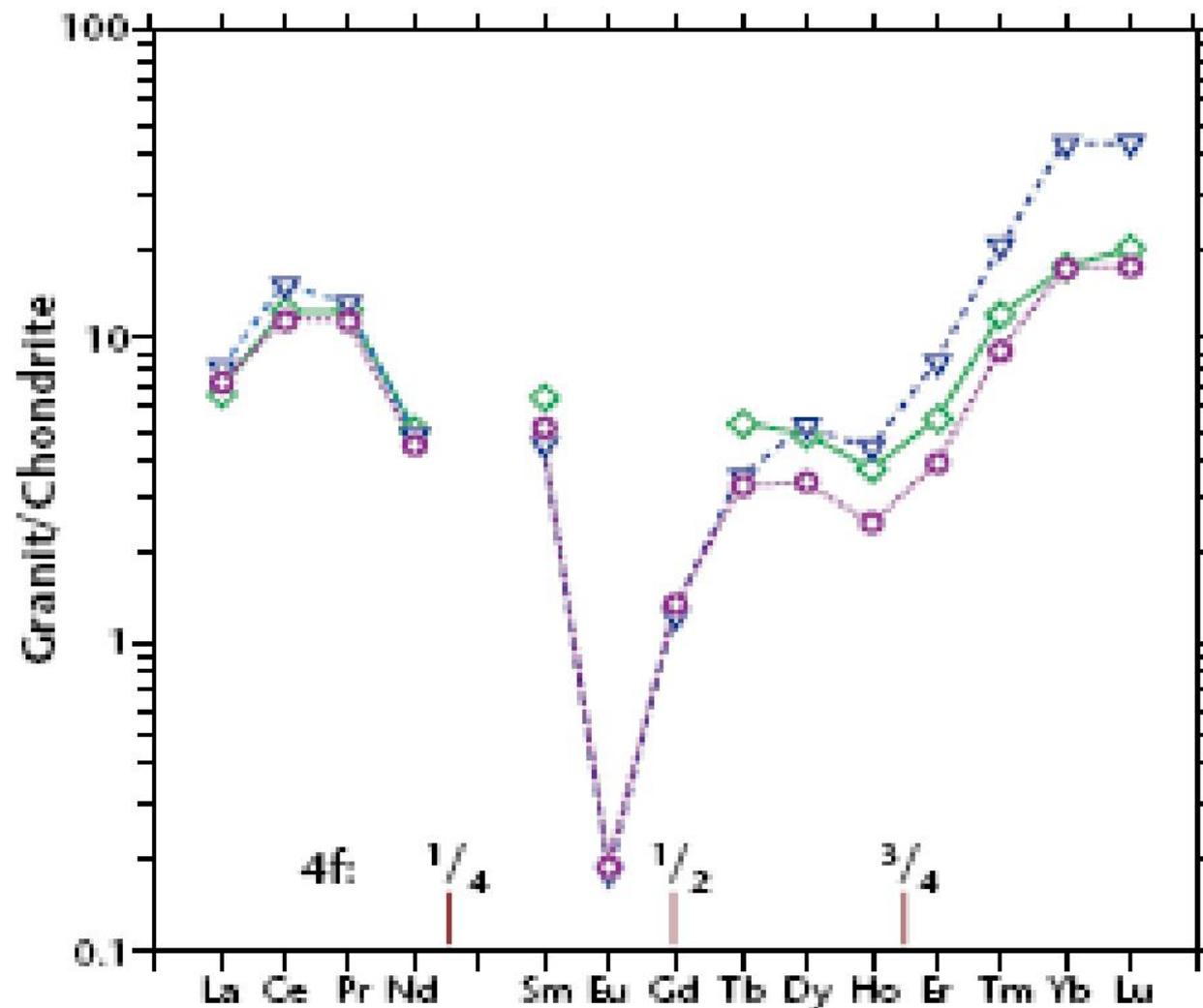


ABBILDUNG 12 Der Tetradeneffekt am Beispiel des Granits von Abu Dabbab in Ägypten³⁷; die verschiedenen Muster entsprechen Analysen, die von verschiedenen Laboratorien durchgeführt wurden.

- Поскольку тяжелые РЗЭ имеют большое отношение заряда к ионному радиусу, их потенциал ионизации выше и химические связи сильнее, чем у легких РЗЭ.
- Скачок в потенциалах ионизации между третьим и четвертым элементом в ряду РЗЭ (Nd-Sm), в значении потенциала для седьмого элемента (Gd), и между десятым и одиннадцатым элементами (Ho-Er) вызван наполнением электронами 4f-уровня и известен как **тетрадный эффект**.

- Название тетрадного эффекта связано с разделением РЗЭ на четыре субгруппы-тетрады по четыре элемента в каждой: La–Nd, Pm–Gd, Gd–Ho, Er–Lu.
- В пределах каждой тетрады профиль распределения РЗЭ имеет свой характер, накладываемый на общий линейный профиль фракционирования РЗЭ.
- Наиболее четко тетрадный эффект выражен между Gd и Tb, где носит название «Gd-разрыва».

- По форме проявления он делится на M-тип с выпуклым профилем P3Э в тетрадах и зеркальный по отношению к нему W-тип с вогнутым профилем.
- Проявление тетрадного эффекта в породах, в основном в гранитоидах, и минералах из них вызывает взаимодействие расплавов с «водной обстановкой» – высокотемпературными водными флюидами и гидротермальными растворами.

Мобильность РЗЭ

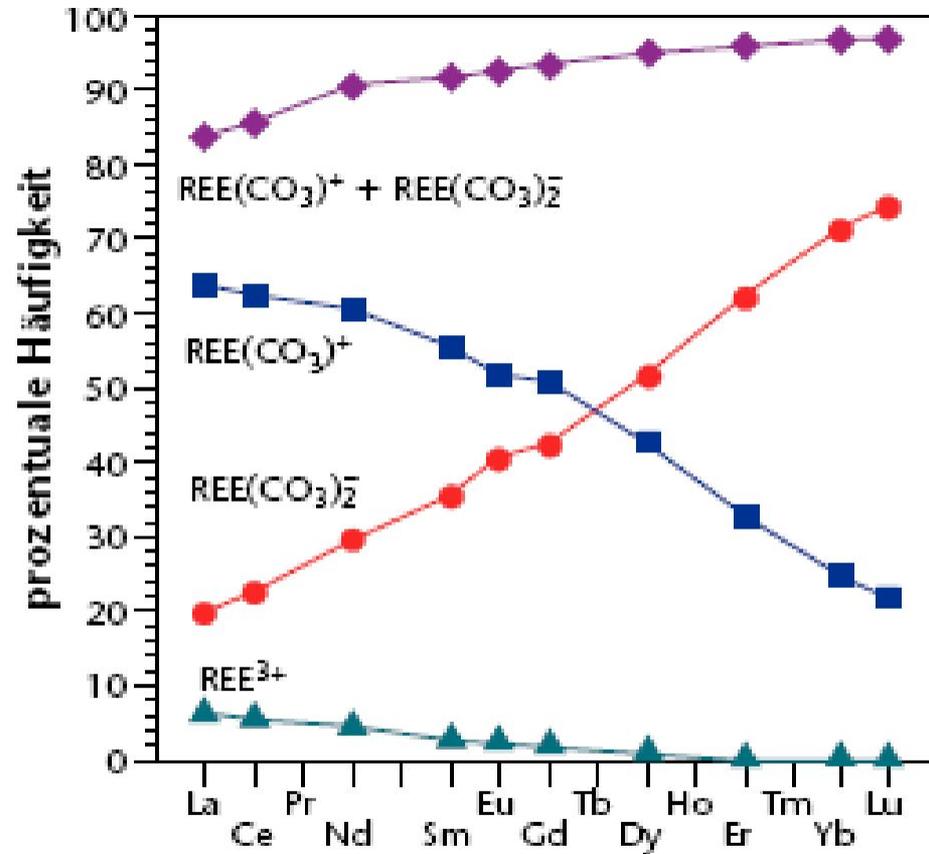


ABBILDUNG 162 Arten von REE-Komplexen in Meerwasser

- **Мобильность РЗЭ** является крайне сложным вопросом: несмотря на то, что в пользу инертности и устойчивости редкоземельных элементов к процессам метаморфизма, гидротермальным и прочим наложенным процессам существует масса доказательств, не меньшее количество фактов свидетельствует об их подвижности в этих же обстановках.

- РЗЭ наиболее мобильны при гидротермальных и метасоматических процессах, менее мобильны при низко- и умеренно температурном метаморфизме, и условно инертны при высокотемпературном метаморфизме.
- РЗЭ мобильны в зонах деформаций и рассланцевания (shear-зонах), благоприятных для миграции флюидов, pH и химизм которых создают условия для образования и транспортировки сложных комплексных соединений РЗЭ с карбонатными, фосфатными и сульфатными лигандами во флюиде.

Методы определения редкоземельных

Валовые методы редких элементов Валовые методы:

- | | |
|--|--|
| 1. Масс-спектрометрия индуктивно-связанной плазмы (ICP-MS) | 1. Ионный микрозонд (SIMS) |
| 2. Нейтронная активация (ИНАА) | 2. Лазерная абляция (LA-ICP-MS) |
| 3. Изотопное разбавление (ID-TIMS) | 3. Протонный микрозонд (PIXE) |
| | 4. Синхротронный рентгенофлуоресц. анализ (SXRF) |

Локальные методы применяются 15-20 лет