

*ФОСФАТЫ, АРСЕНАТЫ,
ВАНАДАТЫ*

ФОСФАТЫ, АРСЕНАТЫ, ВАНАДАТЫ

Электронная конфигурация

P - Ne $3s^2 3p^3$; в минералах известен только **P⁵⁺** (фосфаты)

V – Ar $3d^3 4s^2$; **V³⁺**, **V⁴⁺**, **V⁵⁺** (ванадаты; изоморфизм с P и As ограничен).

As - Ar $3d^{10} 4s^2 4p^3$; **As³⁺**, **As⁵⁺** (арсенаты; в целом, фосфаты и арсенаты близки и в некоторых системах отмечаются непрерывные изоморфные ряды).

Содержание элементов в земной коре

P – 0,093% 10-й по распространенности элемент
Фосфаты – более 500 минеральных видов.

V – 0,0135 %. Ванадаты - более 100 минеральных видов.

As – 0,0002 %. Арсенаты – более **300** минеральных видов!

ФОСФАТЫ, АРСЕНАТЫ, ВАНАДАТЫ

2-е правило Полинга – сумма валентных усилий катионов первой координационной сферы, сходящихся на анионах, должна быть численно равна или почти равна валентности аниона.

Большинство кислородных солей – минералы с островными структурами. Исключением являются бораты и силикаты.

Основа структур фосфатов, арсенатов и ванадатов – изолированные тетраэдры $[TO_4]^{3-}$

Известны редкие ванадаты с диортогруппировками в структурах; филатовит $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$ – структура полевых шпатов!

Фосфаты

Известно более 500 (!) минеральных видов, относящихся к классу фосфатов

Апатит – наибольшее распространение среди фосфатов; сконцентрировано около 95 % Р земной коры)

Фосфаты *REE* - монацит, ксенотим

Фосфаты Li – амблигонит LiAlPO_4F , трифилин LiFePO_4

Урановые слюдки

Фосфаты Fe - вивианит

Фосфаты Cu, Zn, Pb – группа бирюзы, пироморфит

Фосфаты

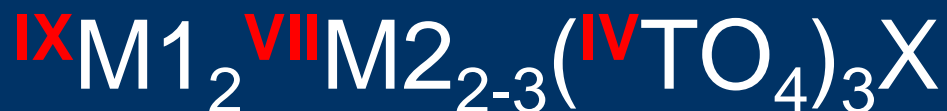
Подавляющее большинство фосфатов (а также арсенатов и ванадатов) являются гипергенными минералами (зоны окисления рудных месторождений, коры выветривания, осадочные процессы).

Существенно реже фосфаты образуются в магматических процессах (монацит, ксенотим) и в гранитных пегматитах (монацит, ксенотим, амблигонит, трифилин). Фосфаты редки в метасоматитах и гидротермальных образованиях.

Апатит имеет широкое поле устойчивости – образуется в большинстве процессов минералообразования!

Надгруппа апатита

В надгруппу апатита входят фосфаты, арсенаты, ванадаты, силикаты и сульфаты с общей формулой



M – Ca, Mn, REE, Ba, Sr, K, Na, Pb;

T – P⁵⁺, As⁵⁺, Si⁴⁺, V⁵⁺, S⁶⁺, B³⁺;

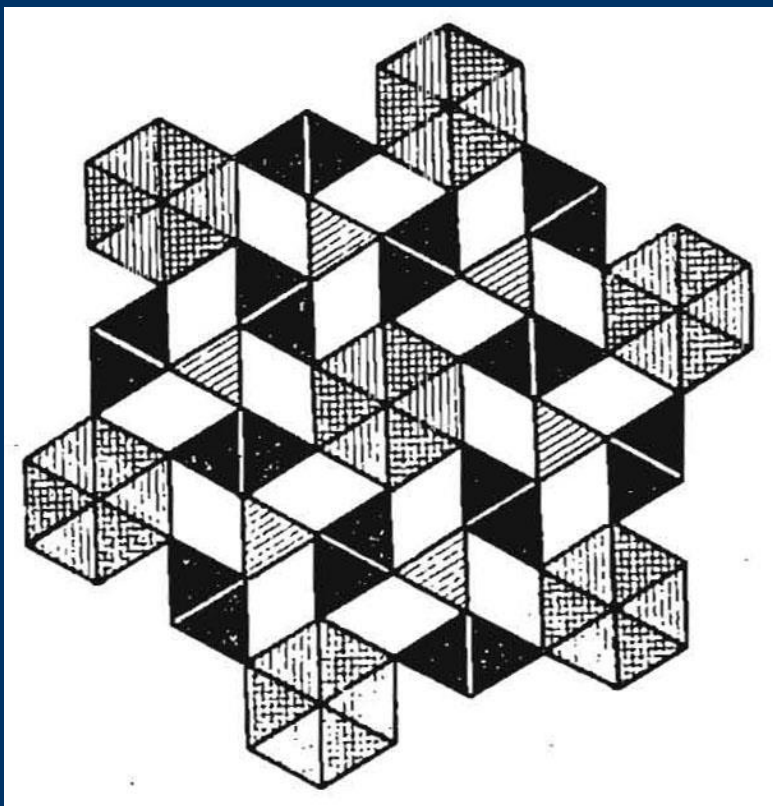
X – F, Cl, OH

(CO₃) может частично замещать (PO₄)

Гексагональные, псевдогексагональные, тригональные

Известно более 30 минеральных видов

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АПАТИТА

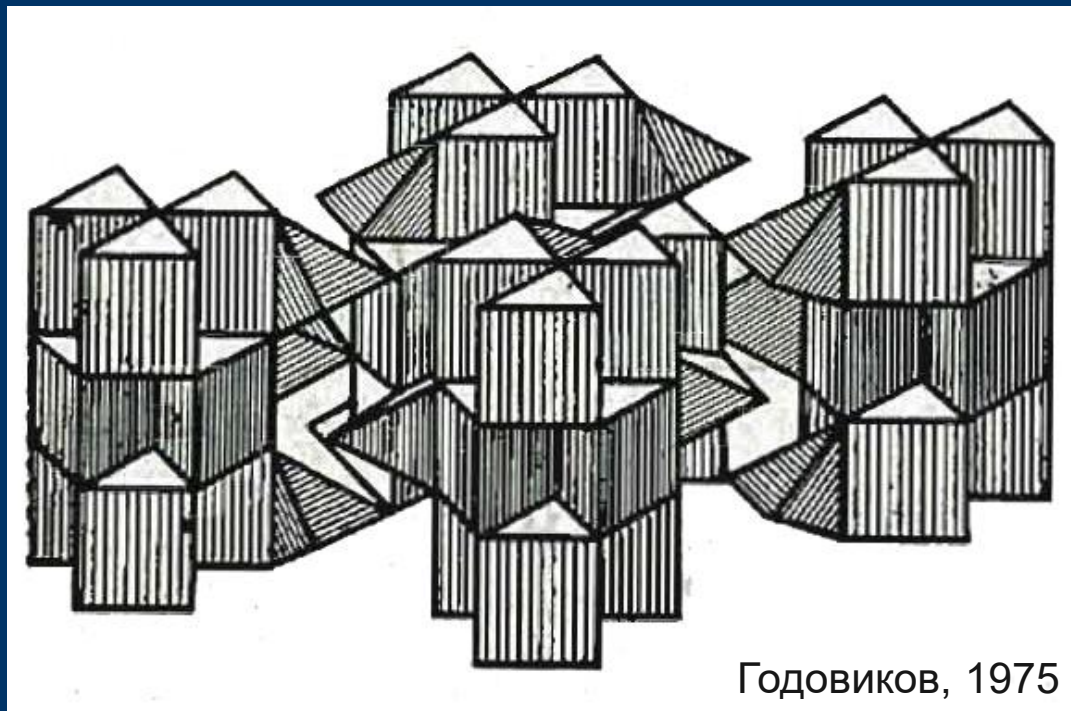


ПРОЕКЦИЯ СТРУКТУРЫ АПАТИТА ВДОЛЬ ОСИ С

Черное – тетраэдры PO_4 ;

Заштрихованное вертикально и в клетку – колонки сложного строения из тригональных призм (КЧ 7) с катионами A^{2+} ;

Косозаштрихованные треугольники – одинарные призмы (КЧ 9) с катионами A^{2+} .



Годовиков, 1975

*В структуре апатита
возможно упорядочение!*

Надгруппа апатита

По кристаллографическим и химическим критериям надгруппа апатита разделена на пять групп:

1 - **группа апатита** - фосфаты, арсенаты и ванадаты, содержащие одинаковый преобладающий катион в позициях M1 и M2 (**фторапатит** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, **ванадинит** $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$)

2 - **группа гедифана** - фосфаты, арсенаты и сульфаты, содержащие различные преобладающие катионы в позициях M1 и M2 (**гедифан** - $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$)

3 - **группа беловита** - фосфаты, в которых позиция M1 разделена на позиции M1 и M1', содержащие различные преобладающие катионы (**беловит** $(\text{Ce})\text{Na}(\text{Ce},\text{La})\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$)

4 - **группа бритолита** - силикаты, обычно с частично упорядоченными катионами M1 и M2 (**бритолит**-(Ce) $(\text{Ce},\text{Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$)).

5 - **группа эллестадита** - сульфатосиликаты с идеальным отношением $(\text{SiO}_4)^{4-}:(\text{SO}_4)^{2-}=1:1$ (**фторэллестадит** $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$)

Наиболее распространенные минералы группы апатита

- Фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$;
- Хлорапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$;
- Гидроксилапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$;
- Пироморфит $\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$
- Миметит $\text{Pb}_5[\text{AsO}_4]_3\text{Cl}$
- Ванадинит $\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$

Схемы изоморфизма:



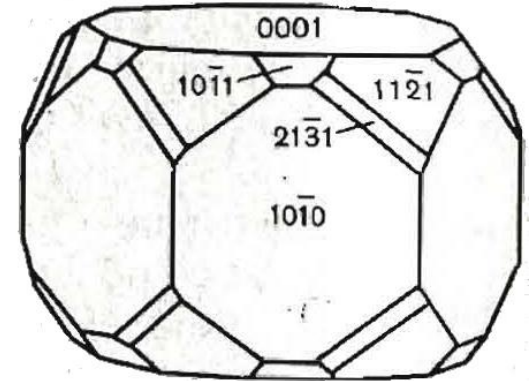
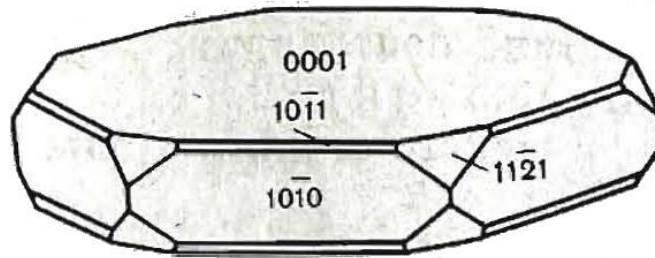
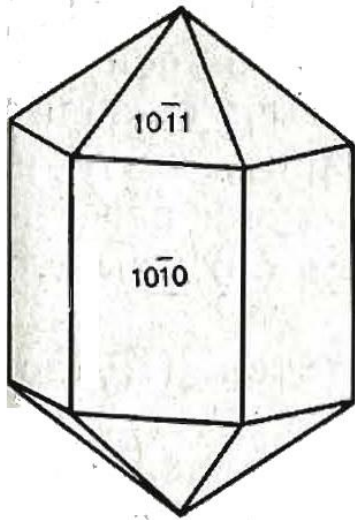
Апатит – накопитель *REE* (до 12%). В некоторых случаях в апатите REE, а также Sr образуют промышленные концентрации

Апатит

Название апатит происходит от греч. *apate* — обман, введение в заблуждение, так как часто из-за близости окраски и морфологии кристаллов ошибочно принимали за берилл, турмалин и др.

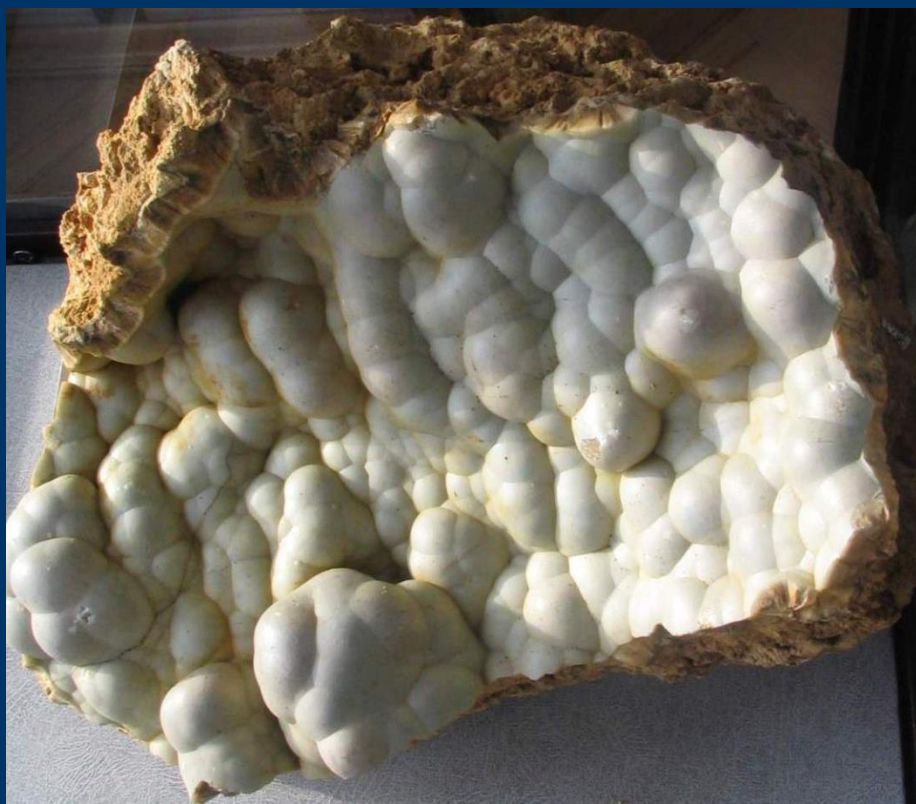


ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ АПАТИТА



<http://geo.web.ru/druza/>

ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ АПАТИТА



ЦВЕТ АПАТИТА



Окраска апатита

Эндогенный апатит:

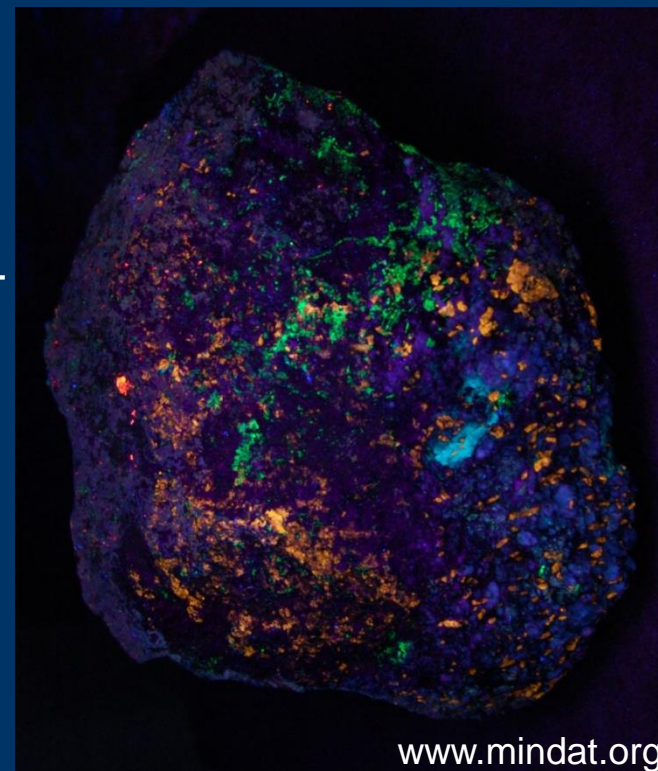
1. Апатит из нефелиновых сиенитов – зеленовато-желтый (REE, F-центры)
2. Синий-зеленый, голубой апатит – манганатапатит (до 3%Mn, $\text{MnO}_4 - \text{PO}_4$!); O^- в позиции дополнительных анионов - синяя окраска)
3. Mn^{3+} в позиции Ca – розовый
4. Красновато-коричневый (Fe^{2+}) – в железорудных скарнах

Экзогенный апатит:

1. Черные – включения органики
2. Серые – включения глинистых частиц

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

- Голубая и фиолетовая люминесценция - Ce^{3+} и Eu^{2+}
- Розовая и сиреневая - Sm^{3+} и Dy^{3+}
- Желтая - Mn^{2+}



www.mindat.org

Люминесцирующий агрегат апатита (желтый), флюорита (синий) и виллемита Zn_2SiO_4 (зеленый), Франклин, США.

Центр люминесценции в апатите и виллемите - Mn^{2+}

Перечисленные люминесцентные центры могут быть типоморфны для определенных типов месторождений

Только Eu^{2+} - альпийские жилы

Преимущественно Mn^{2+} - ряд пегматитов, граниты, скарны, грейзены

Ce^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} - щелочные породы, пегматиты, гранитоиды

Образование апатита

- Полигенный минерал, акцессорный во многих горных породах
- Щелочные магматические комплексы (месторождения Хибин)
- Карбонатиты
- Гранитные и щелочные пегматиты
- Скарны
- Осадочные (хемогенные и биогенные) фосфориты
- Коры выветривания

Фосфор - «Элемент жизни и мысли» (А.Е. Ферсман)

- Жизнь не может существовать без фосфора, этот элемент необходим как субмикроскопическим формам – вирусам, так и высокоорганизованным живым системам – животным и человеку.
- Фосфор – шестой по содержанию элемент в организме человека после кислорода, водорода, углерода, азота и кальция.
Количество фосфора составляет 1–1,5% от массы тела.
- Важнейшие функции, выполняемые соединениями фосфора в организме человека:
 - *Рост и поддержание целостности костной ткани и зубов (85% всего фосфора в организме).*
 - *Участие в катаболических и анаболических реакциях (фосфор в составе некоторых ферментов).*
 - *Участвует в синтезе и сохранении целостности ДНК и РНК*

Апатит - биоминерал

Апатит является одним из самых распространенных биоминералов.

В среднем костные ткани человека и млекопитающих содержат 60-70% фосфатов кальция, 20-30% коллагена и до 10% воды (значения меняются в зависимости от возраста, питания, состояния здоровья).

Биогенный апатит обычно является карбонат-гидроксилапатитом. Он слабо раскристаллизован и слагает в костях игольчатые кристаллы вытянутые по оси с примерно до 100 нм при толщине несколько элементарных ячеек (<5 нм).

Апатит костных тканей



Игольчатые кристаллы биологического апатита зубной эмали.

Апатит костных тканей

Особенностью биологического апатита является значительное изоморфное замещение кальция стронцием, магнием, натрием или калием. Апатит костных тканей – резервуар минеральных веществ для организма.

Кости живого существа находятся в непрерывном динамическом равновесии с окружающими тканями живого организма.

Существующие в организме клетки, называемые **остеокластами**, непрерывно растворяют биологический апатит (эти клетки выделяют кислоту, которая и растворяет фосфаты кальция); в то же время другие клетки - **остеобласты** - кристаллизуют биологический апатит заново.

Процессы постоянного растворения-кристаллизации способствуют поддержанию необходимой концентрации ионов кальция и фосфата в тканях организма, а также поддержанию здоровья костной ткани, поскольку возникшие почему-либо дефектные участки кости растворяются остеокластами в первую очередь, а взамен остеобласты кристаллизуют правильную и здоровую костную ткань.

Обновление всех костных тканей взрослого человека происходит в течении приблизительно 10 лет!

Апатит костных тканей

Зубы состоят из наружной очень твердой части - эмали, и внутренней более мягкой части дентина. Состав и свойства дентина и кости довольно близки, в то время как химический состав зубной эмали сильно отличается, приближаясь к составу чистого апатита.

Главное отличие эмали - почти полное отсутствие органической фазы. Поэтому зубная эмаль - самый твердый материал в организме человека и млекопитающих. Дополнительную твердость ей придает F. Фторапатит является наименее растворимым и наиболее твердым минералом гр. апатита. По этой причине выпускают зубную пасту, содержащую F: при контакте с зубной эмалью ионы F частично вступают в химическое взаимодействие с образованием фторапатита, что повышает сопротивляемость эмали растворению в кислотах, выделяемых живущими в полости рта бактериями.

Важной особенностью большинства разновидностей апатита является нерастворимость в воде, но легкая растворимость в кислотах. *С химической точки зрения зубной кариес - это процесс растворения биологического апатита в слабых органических кислотах.*

Фосфор - «элемент жизни и мысли» (А.Е. Ферсман)

Проблема плодородия

Накапливаясь в биомассе, наряду с азотом и калием, фосфор исчезает из почвы. Ежегодно мировой урожай уносит с полей несколько миллионов тонн фосфора, поэтому необходимо возобновление его ресурсов в плодородном слое.

Большинство (80–90%) добываемой фосфатной руды идет на получение удобрений.

Фосфор - «элемент жизни и мысли» (А.Е. Ферсман)

- Во многих учебных центрах мира в XIX в. создавались специальные научные направления по использованию минерального сырья для агрономических целей. В Московском (1804), Казанском и Харьковском университетах создаются **кафедры минералогии и сельского домоводства (хозяйства)**.
- Первые удачные эксперименты по получению фосфорного удобрения были проведены в Англии в 1839 Лаузом, а в 1842 там же было организовано его первое промышленное производство.
- Основные источники фосфатного сырья – фосфоритные и апатитовые руды, а также костная мука (более 300 лет Перу являлось лидером по вылову рыбы (1/5 мирового улова). Почти вся рыбы перерабатывается на костную муку!).

Месторождения фосфоритов

Большая часть мировых запасов Р приходится на *морские (осадочные) фосфориты* и продукты их выветривания. Подавляющее большинство фосфоритов являются продуктом литогенеза морских осадков, сформировавшихся химическим, биохимическим и механическим путем.

Крупнейшими месторождениями осадочных фосфоритов владеют США, Марокко, Западная Сахара, Алжир, Тунис, Египет и др.

Различают микрозернистые, зернистые, желваковые, ракушечные, галечниковые фосфориты, а также рыхлые и каменистые фосфориты в корях выветривания.



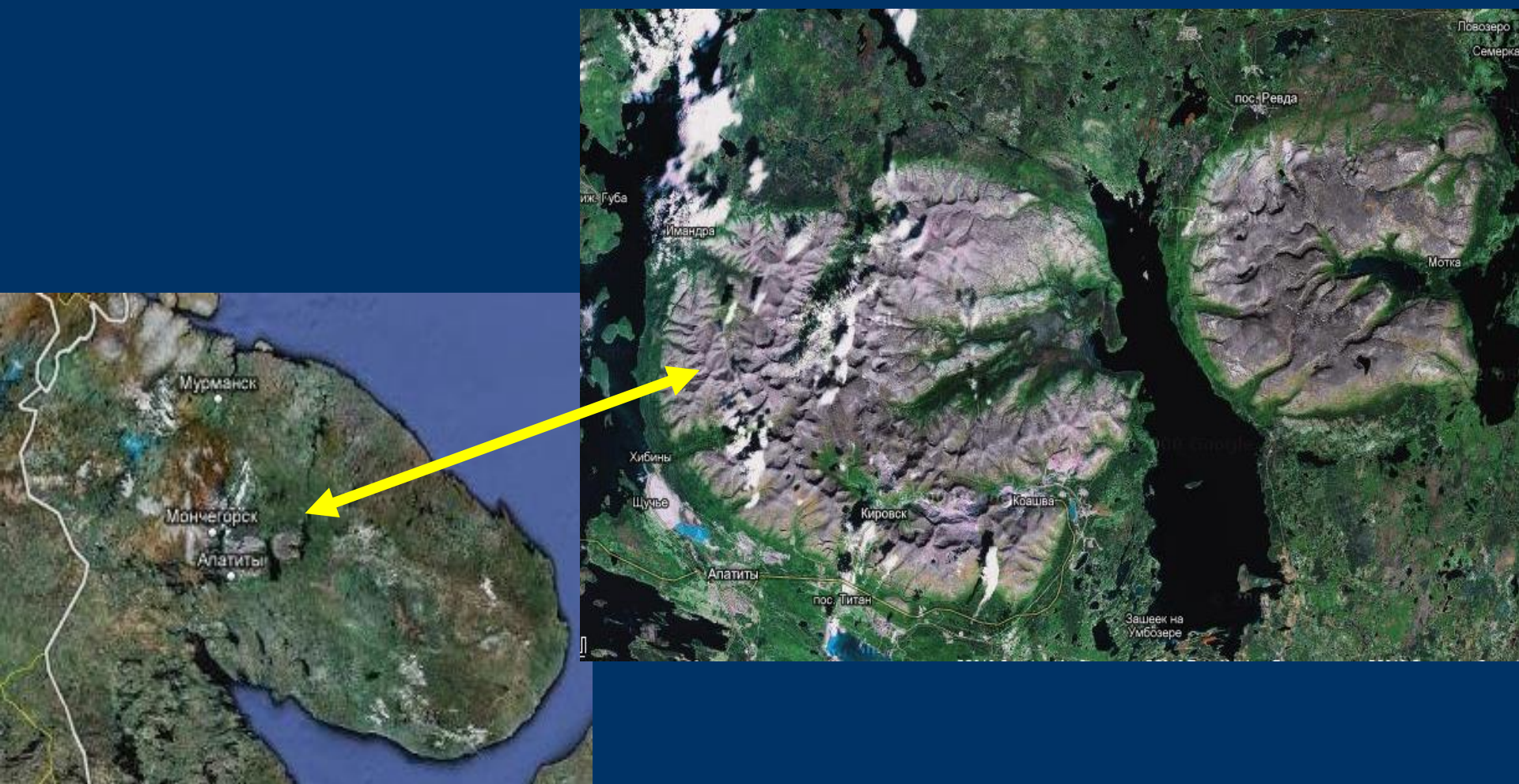
Черные сферолитовые конкреции в песчанике, г. Каменец-Подольский, Украина



Фосфорит, Индия

Месторождения апатита

В России основной источник фосфора - крупнейшие в мире магматические месторождения апатита Хибинского массива (Кольский п-ов).



Месторождения апатита Хибин

Хибинские месторождения различаются по морфологии, размерам, условиям залегания рудных тел и качеству слагающих их руд. Это могут быть простые, весьма значительные по размерам (100-200 м мощностью и протяженностью в несколько км) пологопадающие пластовые апатит-нефелиновые залежи (месторождения Кукисвумчорр, Юкспор, Расвумчорр и др.), либо сложно построенные многоярусные рудные зоны, образованные крутопадающими согласными рудными линзами или горизонтами брекчиевых руд (месторождения Коашва, Ньюоркпахк, Олений ручей и др.).

Руды сложены апатитом (20-70%), нефелином (20-45%), эгирин-авгитом (5-20%), титанитом (1-18%) и титаномагнетитом (0,5-5%).

Среднее содержание P_2O_5 по отдельным месторождениям колеблется от 13 до 19%.

Балансовые запасы апатит-нефелиновых руд всех разведанных месторождений массива огромны: в пересчете на P_2O_5 они составляют почти 550 млн т (свыше 40% от мировых).



Ферсман А.Е. явился инициатором геолого-разведочных работ в Хибинах и Ловозере в 20-х годах XX в.

В 1926 г. Лабунцовым А.Н. было открыто первое месторождение апатита в Хибинах.

Александр Николаевич Лабунцов и Александр Евгеньевич Ферсман в Хибинах. 1920-ые гг.

7 октября 1929 – официальная дата начала
разработки апатитовых месторождений в
Хибинах.



Долина р. Ворткеуай (сев. часть Кукисвумчорр-Юкспорского м-ния).

Разведано 10
месторождений.

Крупнейший
подземный рудник —
Кукисвумчоррский.
Длина подземных
эксплуатируемых
выработок более 300
км (сравнимо с
протяженностью
московского метро).



Рудник "Центральный" на плато Расвумчорр

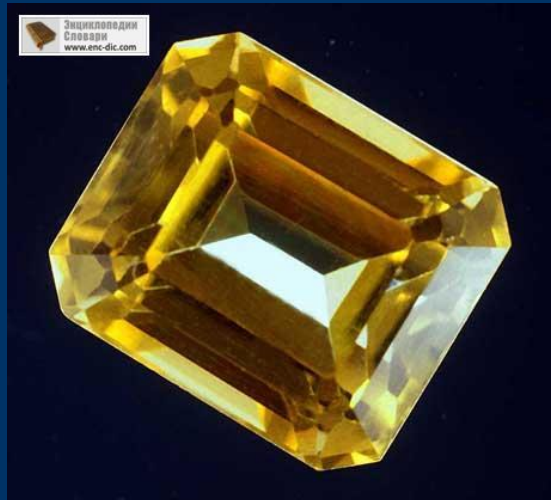


Апатит — это

- *наиболее распространенный минерал класса фосфатов и основной концентратор Р в мантии и земной коре*
- *важнейший биоминерал*
- *важнейший источник Р для промышленности*

Апатит

Иногда используется
как драгоценный
камень.



Пироморфит $\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$

Миметит $\text{Pb}_5[\text{AsO}_4]_3\text{Cl}$

Ванадинит $\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$

Пироморфит – от греческого «пир» - огонь, «морфе» - форма, т.к. будучи сплавленным в шарик, при охлаждении принимает кристаллическую форму.

Миметит – от греческого «миметез» - подражатель, из-за сходства с пироморфитом.

Между пироморфитом и миметитом непрерывный изоморфный ряд. Изоморфизм ванадинита с миметитом и пироморфитом ограничен.

В позицию Pb входит Ca, Fe, Cu. В тетраэдрической позиции иногда отмечается Cr.

Алмазный блеск, ярко окрашены (Cr в пироморфите дает оранжево-красную окраску).

Пироморфит



Пироморфит. Айдахо. США.



Миметит



Миметит, Мексика

Ванадинит



(C) Chinglato Matteo 2007

Ванадинит



Типичные минералы зон окисления рудных месторождений.

При значительных скоплениях могут являться рудами Pb, V.

Важный поисковый признак. Минеральный состав зон окисления позволяет оценить состав исходных руд.

Группа вивианита

В группу входит 8 моноклинных водных фосфатов и арсенатов.

Вивианит $\text{Fe}^{2+}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Эритрин $\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Аннабергит $\text{Ni}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

В основе структуры лежат **сложные гофрированные слои**, которые состоят из двух типов катионных октаэдров $\text{MeO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{MeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Октаэдры объединены друг с другом тетраэдрами XO_4 . Слои между собой связаны водородными связями.

Вивианит обычно близок к своему теоретическому составу, эритрин и аннабергит могут образовывать непрерывный изоморфный ряд. Для них характерны также примеси Ca, Mg, Fe, Zn.

Эритрин, Бу-Аззер, Марокко



www.mindat.org

Аннабергит, Лаврион, Греция



www.mindat.org



Вивианит

Впервые описан немецким геологом А.Г. Вернером в 1817 г. и назван в честь Дж. Г. Вивиана (1785-1855), английского политика и минералога, открывшего этот минерал.



Землистый вивианит, Щелково



Радиально-лучистый агрегат кристаллов вивианита (до 2,5 см) на оолитовой железной руде, Керчь

Вивианит

Состав обычно близок к теоретическому. Почти всегда присутствует Fe^{3+} .

Окраска связана с переносом заряды в паре Fe^{2+} - Fe^{3+} .

Не содержащий Fe^{3+} вивианит может быть бесцветный прозрачный, в землистых массах белый. Такой белый вивианит на воздухе буквально на глазах синеет, становясь голубым, синим, темно-синим. Это происходит за счет окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} .

При выветривании окисляется и замещается
бурым оксикерченитом
(=сантабарбарайтом)
 $\text{Fe}^{3+}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



www.kristallov.net

Huanuni, Dalence Province, Bolivia



Вивианит

Как правило, возникает в восстановительных условиях в некоторых осадочных толщах (торфяники, осадочные железные руды).

Тяготеет к органическим остаткам (источник фосфора).

Изредка отмечается в пегматитах как вторичный минерал. В таком случае может содержать примеси Mn^{2+} , Mg .

В железных рудах является вредной примесью из-за содержания фосфора.

Используется как минеральная краска.



Кристаллы вивианита в раковине моллюска



Костные останки морских млекопитающих, сложенные карбонат-гидроксилапатитом и карбонат-фторапатитом

ГРУППА БИРЮЗЫ

Ахейлит	$(\text{Fe,Zn})\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Бирюза	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Планерит	$\text{Al}_6(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Фостит	$(\text{Zn,Cu})\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Халькосидерит	$\text{CuFe}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Церулеолактит	$(\text{Ca,Cu})\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$

Структура бирюзы представляет собой каркас PO_4 -тетраэдров и Al -октаэдров, связанных друг с другом общими вершинами. Cu^{2+} располагается в крупных полостях в окружении групп $(\text{OH})^-$ и молекул H_2O .

БИРЮЗА

Бирюза образует изоморфный ряд с халькосидеритом, а также с фоститом. Характеризуется присутствием примесей Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sr, Ca, Cr^{3+} , V^{3+} , Ni, Co.

Цвет — ярко-голубой, небесно-голубой (Cu), зеленовато-голубой, желтовато-зеленый (Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+}).

Сингония триклинная.

Кристаллы крайне редки. На руднике Бишоп (шт. Вирджиния) известны щетки кристаллов бирюзы.

Как правило, встречается в виде плотных скрытокристаллических масс (обычно до первых см), прожилок, корок, гнезд.

Может образовывать псевдоморфозы.

БИРЮЗА



www.mindat.org

Кристаллы бирюзы, Бишоп (шт.
Вирджиния)



БИРЮЗА



Псевдоморфоза бирюзы по костным
останкам млекопитающих, Невада, США

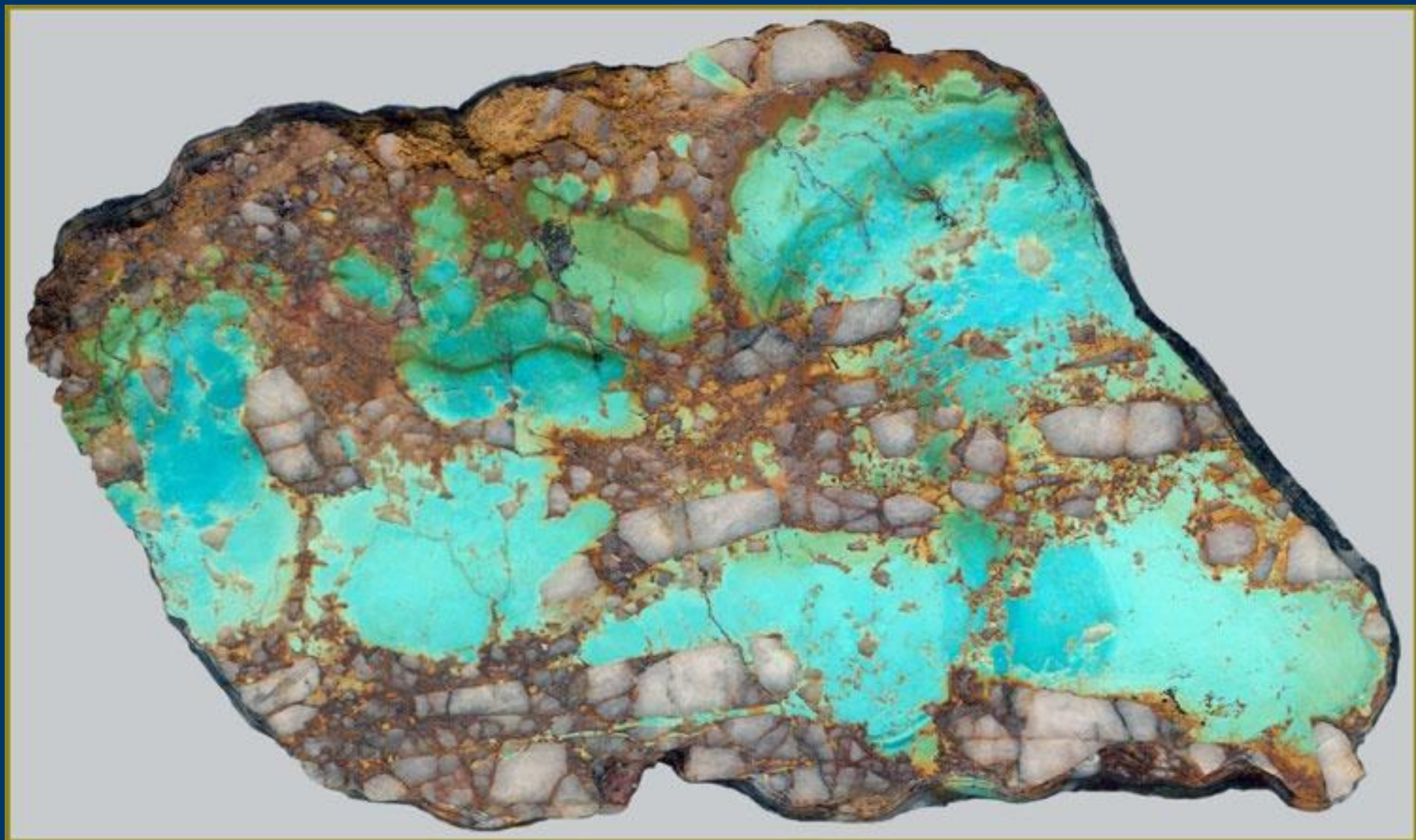
Псевдоморфоза бирюзы по
кристаллу берилла, Калифорния,
США



БИРЮЗА



БИРЮЗА



БИРЮЗА

Как правило, выделения бирюзы являются полиминеральными агрегатами. Бирюза формирует тончайшие (0,1 – 15 мкм) таблитчатые или призматические кристаллы, которые находятся в срастании с опалом, халцедоном, каолинитом, галлуазитом, аллофаном.

Присутствие опала улучшает технологические свойства бирюзы. Наличие значительного количества глинистых минералов приводит к ухудшению цвета, возникают сложности при полировке. Такая бирюза требует облагораживания (*пропитка такой бирюзы воском была рекомендована еще Аль-Бируни !!!*).

БИРЮЗА

Бирюза – гипергенный минерал, характерный для кор выветривания горных пород, содержащих одновременно сульфиды меди и фосфаты.

Минеральные ассоциации – бирюза, опал, лимонит, ярозит, каолинит, хризоколла, кварц, карбонаты.

Выделяют два типа кор выветривания – по магматическим породам и по песчано-сланцевым толщам.

Районы добычи бирюзы:

п-ов Синай (Египет), Средняя Азия (Иран, Узбекистан, Таджикистан,), Китайский (Тибет) и Северо-Американский (США, Мексика).

Также месторождения бирюзы известны в Австралии, Монголии, Грузии, Армении, Болгарии.

МИНЕРАЛЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Современная периодическая система элементов Д.И.Менделеева																		18									
Groups 1...18 IUPAC 1989 Groups IA...VIII...0 IUPAC 1970 Группы 1...18 ИЮПАК, 1989 Группы IA...VIII...0 ИЮПАК, 1970																		0									
13 IIIa																		14 IVa		15 Va		16 Via		17 VIIa		18 VIIIa	
10.811 12.011 14.00674 15.9994 18.9984032																		20.1797		20.1797		20.1797		20.1797		20.1797	
2s ² 2p ¹ 2s ² 2p ² 2s ² 2p ³ 2s ² 2p ⁴ 2s ² 2p ⁵ 2s ² 2p ⁶																		2s ² 2p ⁶		2s ² 2p ⁶		2s ² 2p ⁶		2s ² 2p ⁶		2s ² 2p ⁶	
2210 2210 2210 2210 2210 2210																		2210		2210		2210		2210		2210	
2.04/2.01 2.55/2.50 3.04/3.07 3.44/3.50 3.98/4.10																		3.98/4.10		3.98/4.10		3.98/4.10		3.98/4.10		3.98/4.10	
Boron Бор Boron																		Carbon Углерод Carbonum		Nitrogen Азот Nitrogenium		Oxygen Кислород Oxygenium		Fluorine Фтор Fluorium		Neon Неон	
26.981538 28.0855 30.97376 32.066 35.4527 39.948																		39.948		39.948		39.948		39.948		39.948	
13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar																		18 Ar		18 Ar		18 Ar		18 Ar		18 Ar	
3s ² 3p ¹ 3s ² 3p ² 3s ² 3p ³ 3s ² 3p ⁴ 3s ² 3p ⁵ 3s ² 3p ⁶																		3s ² 3p ⁶		3s ² 3p ⁶		3s ² 3p ⁶		3s ² 3p ⁶		3s ² 3p ⁶	
660.37 1412 44.14 112.8 100.98 189.2																		189.2		189.2		189.2		189.2		189.2	
1.61/1.47 1.90/1.74 2.19/2.06 2.58/2.44 3.16/2.83 7.7 eV																		7.7 eV		7.7 eV		7.7 eV		7.7 eV		7.7 eV	
Aluminium (Aluminum) Алюминий																		Silicon Кремний Silicium		Phosphorus Фосфор		Sulphur Сера (Sulfur)		Chlorine Хлор Chlorum		Argon Аргон	
39.0983 40.078 44.955910 47.867 50.9415 51.9961 54.938046 55.845 58.933200 58.6934 63.546 65.39 69.723 72.61 74.92160 78.96 79.904 83.80																		83.80		83.80		83.80		83.80		83.80	
[Ar]4s ¹ 4s ² 3d ¹ 4s ² 3d ² 4s ² 3d ³ 4s ² 3d ⁴ 4s ² 3d ⁵ 4s ² 3d ⁶ 4s ² 3d ⁷ 4s ² 3d ⁸ 4s ² 3d ⁹ 4s ¹ 3d ¹⁰ 4s ² 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ² 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶																		3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶		3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶		3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶		3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶		3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	
63.65 774 0.82/0.91 839 1487 1.00/1.04 1.54/1.32 1.63/1.45 1.66/1.56 1.83/1.64 1.88/1.70 1.91/1.75 1.901/1.75 1.65/1.66 1.81/1.82 2.01/2.02 2.55/2.48 2.96/2.74 6.8 eV																		6.8 eV		6.8 eV		6.8 eV		6.8 eV		6.8 eV	
Potassium Калий (Kalium) Calcium Кальций Scandium Скандий Titanium Титан Vanadium Ванадий Chromium Хром Manganese Марганец Manganum Iron Железо Ferrum Cobalt Кобальт Cobaltum Nickel Никель Niccolum Copper Медь Cuprum Zinc Цинк Zincum Gallium Галлий Germanium Германий Arsenic Мышьяк Arsenium Selenium Селен Tellurium Теллур Bromine Бром Bromum Krypton Криптон																		Krypton Криптон		Krypton Криптон		Krypton Криптон		Krypton Криптон		Krypton Криптон	
85.4678 87.62 88.90585 91.224 92.90638 95.94 (97) 101.07 102.90550 106.42 107.8682 112.411 114.818 118.710 121.760 127.60 126.90447 131.29																		131.29		131.29		131.29		131.29		131.29	
[Kr]5s ¹ 5s ² 4d ¹ 5s ² 4d ² 5s ² 4d ³ 5s ¹ 4d ⁴ 5s ¹ 4d ⁵ 5s ¹ 4d ⁵ 5s ² 4d ⁶ 5s ¹ 4d ⁷ 5s ¹ 4d ⁸ 5s ¹ 4d ⁹ 5s ¹ 4d ¹⁰ 5s ¹ 4d ¹⁰ 5s ² 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ² 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶																		4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶		4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶		4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶		4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶		4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	
38.89 769 1384 0.95/0.99 1522 3337 1.22/1.11 1852 4377 1.33/1.22 2468 4742 1.61/1.23 2617 4612 2.16/1.30 2172 4877 1.91/1.36 2310 3727 2.2/1.42 1966 3727 2.2/1.5 1552 3140 2.2/1.4 961.93 2212 1.91/1.4 961.93 2212 1.91/1.4 320.9 765 1.7/1.5 231.88 1770 1.96/1.7 63.5 1750 2.05/1.8 449.5 989.8 2.1/ 2.0 113.5 184.35 2.66/2.2 5.85 eV																		5.85 eV		5.85 eV		5.85 eV		5.85 eV		5.85 eV	
Rubidium Рубидий Strontium Стронций Yttrium Иттрий Zirconium Цирконий Niobium Ниобий Molybdenum Молибден Molybdaenum Technetium Технеций Ruthenium Рутений Rhodium Родий Palladium Палладий Silver Серебро (Argentum) Cadmium Кадмий Indium Индий Tin Олово Stannum Antimony Сурьма (Stibium) Tellurium Теллур Iodine Иод Iodum Xenon Ксенон																		Xenon Ксенон		Xenon Ксенон		Xenon Ксенон		Xenon Ксенон		Xenon Ксенон	
132.90545 137.327 138.9055 178.46 180.9479 183.84 186.207 190.23 192.217 195.078 196.96655 200.59 204.3833 207.2 208.98038 (210) (210) (222)																		(222)		(222)		(222)		(222)		(222)	
[Xe]6s ¹ 6s ² 5d ¹ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ² 6s ² 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶																		4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶		4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶		4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶		4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶		4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	
28.5 725 1640 0.79/0.86 920 3454 1.10/1.08 1670 4602 1.3/1.23 180.9479 5425 1.5/1.33 1.71/1.40 Tungsten (Wolfram) Вольфрам Wolframium Rhenium Рений Osmium Осмий Iridium Иридий Platinum Платина Gold Золото (Aurum) Mercury Ртуть (Hydrargyrum) Thallium Таллий Lead Свинец (Plumbum) Bismuth Висмут Bismuthum Polonium Полоний Astatine Астат Astatium Radon Радон																		Radon Радон		Radon Радон		Radon Радон		Radon Радон		Radon Радон	
(223) (226) (227) (261) (262) (263) (264) (265) (268) (269) () (277) () (289) © P.C.Сайфуллин, А.Р.Сайфуллин, 2004 © R.S.Saifullin, A.R.Saifullin, 2004																											
[Rn]7s ¹ 7s ² 6d ¹ 7s ² 5f ¹⁴ 6d ² 7s ² 5f ¹⁴ 6d ³ 7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² 5f ¹⁴ 6																											

Редкоземельные элементы

REE (rare earth elements); TR (от лат. terra rará)

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, семейство из 16 хим. элементов III гр. периодической системы, включающее, иттрий, лантан и лантаноиды.

Своеобразие REE – близость многих свойств, что определяет их сходное поведение в природных процессах.

Более близкое поведение свойственно лишь изотопам одного элемента!

REE уникальны. Второй такой группой могли бы стать актиноиды.

Первым из REE открыт Y в 1794 Гадолином; открытие всех REE завершено к нач. XX в. REE первоначально были выделены в виде оксидов, поэтому они и получили название "редких земель", т.к. химики прошлого наз. оксиды "землями".

Редкоземельные элементы

Причина объединения REE в одну группу – близость химических и физических свойств, что связано со строением внешних электронных оболочек.

Электронная конфигурация *REE*:

иттрий – $[\text{Kr}]4d^15s^2$, лантан – $[\text{Xe}]5d^16s^2$,

а лантаноиды от церия до лютеция – $[\text{Xe}]4f^n5d^06s^2$,

где n возрастает от 1 до 14. Исключения – Ce, Gd и Lu,

у которых один электрон находится на подуровне $5d$ ($5d^1$).

Для всех *REE* наиболее характерно валентное состояние +3.

Валентность +4 могут проявлять Ce, Pr и Tb.

Валентное состояние +2 известно для Nd, Sm, *Eu*, Dy, Tm и Yb.

Редкоземельные элементы

Минералогия *REE* — это практически полностью минералогия их соединений в трехвалентной форме: из почти 270 собственных минералов только **три** содержат видообразующие *REE* не в трехвалентной форме.

церианит-(Ce) Ce^{4+}O_2 (стр. тип флюорита),

стетиндит-(Ce) $\text{Ce}^{4+}\text{SiO}_4$ (стр. тип циркона)

дирнаесит-(La) $\text{Na}_8\text{Ce}^{4+}(\text{La},\text{REE})_2(\text{PO}_4)_6$.

Появление этих минералов однозначно указывает на **высокоокислительные** условия в минералообразующей системе.

Двухвалентное состояние в минералах достоверно фиксируется у примесного Eu, что и позволяет ему за счет увеличения ионного радиуса Eu^{2+} отделяться от прочих *REE* в **восстановительных** условиях (хорошо известные в геохимии «европиевые аномалии»). Собственные минералы Eu не установлены.

Редкоземельные элементы

В геохимии *REE* делят на **легкие** (*LREE* - light rare-earth elements: La–Eu) и **тяжелые** (*HREE* - heavy rare-earth elements: Gd–Lu).

Легкие лантаноиды часто называют **цериевой** подгруппой *REE*, по преобладанию церия над каждым из *LREE* в большинстве их минералов.

Иттрий по радиусу Y^{3+} попадает в середину второй подгруппы, которую часто называют **иттриевой** (т.к. в большинстве минералов, обогащенных *HREE*, наиболее распространенный в природе иттрий преобладает над каждым из *HREE*, а нередко и над их суммой).

По мере заполнения 4f-уровня происходит плавное уменьшение радиусов REE («лантаноидное сжатие»).

В результате монотонного уменьшения ионных радиусов, $LREE^{3+}$ близки Sr^{2+} , Ba^{2+} , Th^{4+} , а $HREE^{3+}$ - Sc^{3+} , Mn^{2+} , Zr^{4+} , U^{4+} . Ca^{2+} близок обеим группам.

Редкоземельные элементы

Кальций — главный элемент, с которым бывают изоморфны *REE* всего ряда. Это петрогенный элемент, и подавляющая часть рассеянных *REE* в природе связана именно с ним.

Большое количество редкоземельных минералов образует полные ряды твердых растворов с изоструктурными или структурно близкими кальциевыми аналогами (*надгруппа апатита, группы эпидота, пирохлора и др.*).

Достаточно часто отмечается упорядочение Ca и *REE* (как правило, частичное - группы эпидота и др., но иногда практически полное — карбонаты *REE* (синхизит, паризит), группа беловита и др.).

Минералы REE

Известно почти 270 собственных минералов *REE*.

Наибольшим числом минералов обладают **Ce**, **Y**, La и Nd.

Больше всего минералов REE относятся к силикатам — более 100 видов. На втором месте — карбонаты (59 видов), затем идут оксиды (36), фосфаты (26), арсенаты (13), фториды (10).

Фосфаты, арсенаты и карбонаты отличаются наибольшим разнообразием видообразующих *REE*, отчасти из-за того, что многие из них формируются в зоне гипергенеза, где в силу окислительных условий La и Nd «выходят из тени» наиболее распространенного Ce.

Названия редкоземельных минералов

REE в подавляющем большинстве случаев входят в состав минералов не по отдельности, а совместно, что является важнейшей особенностью геохимии данной группы элементов.

Редкоземельным считается такой минерал, у которого хотя бы в одной структурной позиции сумма *REE* преобладает над каждым из других компонентов (правило Левинсона).

Элемент, преобладающий среди этих *REE*, считается для данного минерала видообразующим, и его химический символ записывается через дефис в скобках после названия минерала (суффикс-уточнитель Левинсона): например, монацит-(Ce) (*произносится «монацит-церий»*). При этом название «монацит» (без суффикса-уточнителя) повышается в иерархическом ранге от минерального вида до серии.

Важнейшие минералы REE

Монацит-(Ce) (Ce,LREE)[PO₄]

От греческого «моназо» - уединяюсь, из-за редкости первых находок (аналогичный корень у слова монах)



В структуре выделяются сложные цепочки чередующихся тетраэдров PO₄ и полиэдров CeO₉. Сингония моноклинная.

В позицию Ce (с КЧ 9) входят REE с большим ионным радиусом (легкие REE).

Известны La-, Nd- и Sm-доминантный монациты. Последний очень редок, тогда как монацит-(La) и монацит-(Nd) встречаются чаще, формируясь в первую очередь в окислительных обстановках, при дефиците Ce³⁺.

В монаците могут присутствовать примеси Th, Ca, Ta, Nb, Si



Монацит образует характерные таблитчатые или призматические кристаллы коричневого, желтого, оранжевого, красного, реже других цветов.



Хопфельд, Зальцбург, Австрия.



Портленд, Коннектикут, США.



Двойник монацита-(Ce) из жилы альпийского типа. Буэнополис, Минас Жерайс, Бразилия.

Важнейшие минералы REE

Ксенотим-(Y) (Y,HREE)PO₄ – наиболее распространенный собственный минерал Y.



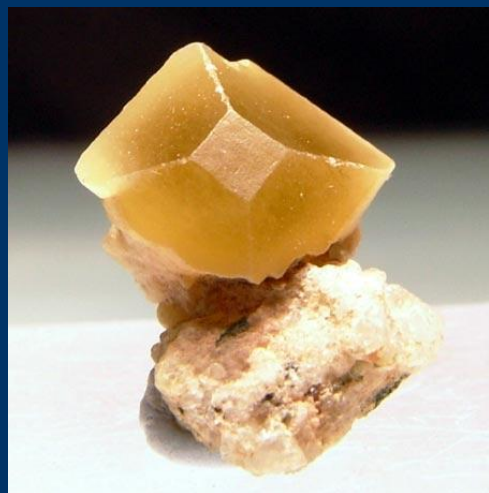
Ксенотим-(Y) из полости жилы альпийского типа. Зальцбург, Австрия.

Структура циркона – параллельно оси с выделяются колонки PO₄-тетраэдров, чередующиеся с YO₈-полиэдрами. Сингония тетрагональная.

Визуально ксенотим сильно напоминает циркон!

Для ксенотима характерно замещение Y на REE с маленьким ионным радиусом (HREE). Известен ксенотим-(Yb).

Помимо REE в ксенотиме установлены Zr, U, Th, Si
 $\text{REE}^{3+} + \text{P}^{5+} \leftrightarrow (\text{Zr}, \text{U}, \text{Th})^{4+} + \text{Si}^{4+}$



Заги, Пакистан

Монацит и ксенотим акцессорные минералы некоторых гранитоидов и щелочных пород, встречаются в пегматитах, альпийских жилах и т.д.

Добыча и использование монацита и ксенотима

*Монацит и ксенотим накапливаются в россыпях.
Важнейшие источники REE и Th!*

Во время Второй Мировой войны германские войска использовали монацитовый песок (под обозначением "Tarnsand") для отmarkания мест установки мин типа "Topfmine", не содержащих металлических деталей и не обнаруживающихся обычными миноискателями. Мешочек монацитового песка входил в комплект мины.

Мина, присыпанная им после установки, легко обнаруживалась при помощи миноискателя типа Stuttgart 43, который работал по принципу счетчика Гейгера.



Монацитовый песок

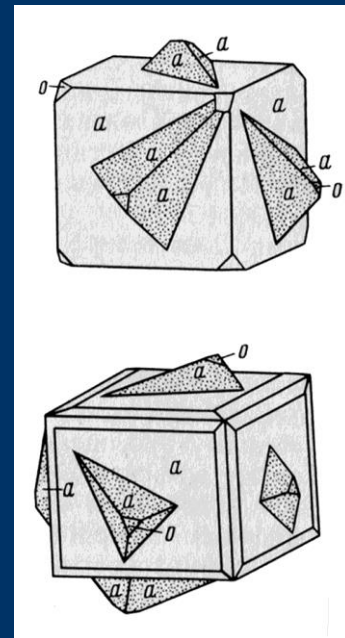
Важнейшие минералы REE

Лопарит $(\text{Na,Ce,Ca})(\text{Nb,Ti})\text{O}_3$

Типичен для щелочных
магматических пород, пегматитов и
метасоматитов

*Лопарит – важнейший для России
источник Nb, Ta, REE, Th.*

Двойник прорастания лопарита по
флюоритовому закону, Хибины



Важнейшие минералы REE

Минералы надгруппы пирохлора, группы эшинита (эшинит-(Ce) CeTiNbO_6) и самарскита (самарскит-(Y) $\text{YFe}^{3+}\text{Nb}_2\text{O}_8$).



Эшинит-(Y). Хиттерё, Норвегия.



Эшинит-(Ce). Ильменские горы, Ю. Урал.



Самарскит-(Y). Гластонбери, Коннектикут, США.

Важнейшие минералы REE

Алланит-(Ce) $\text{CaCeAl}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$

Алланит-(Ce) широко развит в разных эндогенных формациях, преимущественно в высокотемпературных образованиях. Это типичный акцессорий многих магматических пород (интрузивных и эффузивных), а также метаморфитов.



Алланит-(Ce). Ист Хэмптон,
Коннектикут, США.



Алланит-(Ce) в полости санидинита.
Лаахер Зее, Айфель, Германия.

Важнейшие минералы REE

Гадолинит-(Y) $Y_2FeBe_2Si_2O_{10}$

Структурный аналог датолита. В структуре гадолинита чередуются сетки (слои) двух типов – тетраэдрические, из Si- и Be-тетраэдров, и крупнокатионные, сложенные шестичленными кольцами Y-восьмивершинников с Fe-октаэдрами в центрах этих колец.



Кристалл гадолинита-(Y).
Хиттерё, Норвегия.

Важнейшие минералы REE

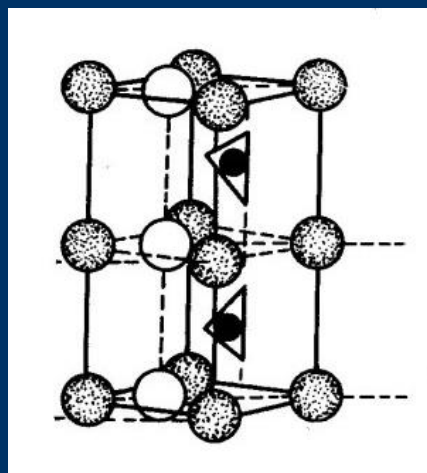
Бастнезит-(Ce) $\text{Ce}[\text{CO}_3]\text{F}$

Синхизит-(Ce) $\text{CaCe}[\text{CO}_3]_2\text{F}$

Паризит-(Ce) $\text{CaCe}_2[\text{CO}_3]_3\text{F}_2$

Среди редкоземельных карбонатов самым распространенным является **бастнезит-(Ce)**. Это главный промышленный минерал двух крупнейших в мире месторождений *REE* – Баян-Обо во Внутренней Монголии (Китай) и Маунтин Пасс в Калифорнии (США).

Структура бастнезита слоистая – она состоит из чередующихся слоев катионов *REE* (координированных как атомами О карбонатных групп, так и анионами $(\text{F}, \text{OH})^-$) и анионов CO_3 .

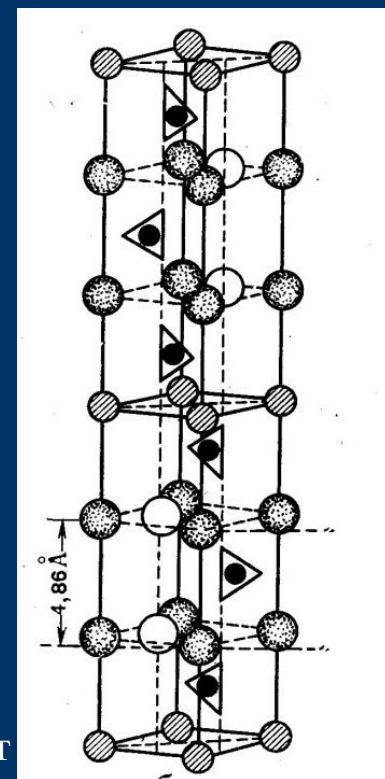


Бастнезит

Белые кружки – F, крапленные – Ce, заштрихованные Ca.



Бастнезит-(Ce).
Тримунс, Арьеж, Франция.



Паризит

Генезис минералов REE

В целом, *минералогия REE - это минералогия эндогенных образований.*

В кислых магматических породах присутствуют собственные минералы REE в качестве характерных акцессориев: монацит-(Ce), ксенотим-(Y), алланит-(Ce), реже бастнезит-(Ce), гадолинит-(Y) и др. *Однако, заметная часть REE рассеивается в акцессорных апатите, цирконе, флюорите, эпидоте и др.*

Щелочные породы и связанные с ними метасоматиты наиболее богаты редкоземельными минералами. С щелочными сиенитами связаны карбонатитовые месторождения REE. К этой формации относятся два самых больших из богатых месторождений REE: крупнейшее в мире – **Баян-Обо** (Внутренняя Монголия, Китай; комплексные руды – REE, Nb, Fe, флюорит) и второе по запасам – **Маунтин Пасс** (Калифорния, США; чисто редкоземельное).

С кальцитовыми и доломитовыми карбонатитами связаны богатые скопления бастнезита-(Ce), в меньшем количестве присутствуют монацит-(Ce), паризит-(Ce). Значительную роль в концентрировании REE здесь сыграл гидротермальный процесс.

Генезис минералов REE

В поверхностных условиях *REE* в целом весьма малоподвижны, что сильно ограничивает круг обстановок, где формируется их гипергенная минерализация.

Она в основном возникает непосредственно там, где выветриваются эндогенные образования, богатые их неустойчивыми к химическому разложению минералами.



Игольчатый агардит-(Nd) с конихальцитом. Империял Майн, Невада, США.

Монацит устойчив к выветриванию. При разрушении монацитсодержащих пород возникают обогащенные монацитом-(Ce) россыпи — «монацитовые пески». Прибрежно-морские россыпи монацита (Австралия, Бразилия, Индия, Шри Ланка, США, Индонезия, Таиланд и др.) до недавнего времени служили важнейшим источником *REE* и Th. В некоторых местах на Атлантическом побережье Бразилии тяжелая фракция песков содержит до 60% монацита-(Ce).

Добыча и использование REE

Около 2/3 общего количества производимых REE и их соединений использует в виде смесей.

Применение:

- получение катализаторов крекинга нефти
- производство легирующих добавок к сплавам
- получение бесцветных оптических стекол, а также окрашенных стекол, синтетических кристаллов и керамики, оптоволокон, изготoвлений лазеров
- мониторы, экраны телефонов, ЖК телевизоры
- аккумуляторные батареи
- Nd, Sm, Dy - производство высокомошных постоянных магнитов