

IV. ГЕОХИМИЯ

УДК 550(470.57)

Г. И. Беликова

К ГЕОХИМИИ СКАНДИЯ И ЕГО ПОЛНЫХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

Часть 1

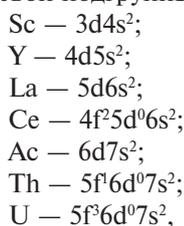
Аннотация. В статье рассматривается природная ассоциация элементов, составляющих подгруппу скандия: иттрий, лантан, торий, уран. Приводятся краткие сведения о физико-химических свойствах, конфигурациях внешних (валентных) электронов их атомов, распространенности в разных типах магматических пород. Рассматриваются причины широко развитого изоморфизма, минералы-концентраторы изучаемых элементов. Приводятся справочные данные по содержаниям элементов-аналогов Sc в магматитах различных геодинамических обстановок. Предложено рассматривать распределение элементов подгруппы скандия консолидированно при геодинамических интерпретациях.

Ключевые слова: скандий, иттрий, лантан, торий, уран, свойства, сходство, распределение, порода, изоморфизм, минералогия.

Подгруппа скандия (III группа Периодической системы) объединяет ряд элементов с аналогичными структурами внешних атомных орбиталей: скандий (Sc), иттрий (Y), лантан (La, в определенном смысле и весь ряд лантаноидов), радиоактивный актиний (Ac), соответственно — ряд актиноидов, из которых в природе встречаются уран (U), торий (Th), проактиний (Pa), значительно реже нептуний (Np) и плутоний (Pu).

На данном этапе работы более детально рассматривались особенности свойств Sc.

Все элементы Sc-подгруппы размещаются в больших периодах Периодической системы, являются d-металлами. Заполнение d-орбиталей электронами начинается с элементов этой подгруппы. Конфигурации внешних электронных орбиталей элементов скандиевой подгруппы имеют вид:



где 3, 4, 5, 6, 7 — главные квантовые числа f, d, s — внешние электронные орбитали.

В перечень включены начальные элементы рядов лантаноидов (REE) — Ce и актиноидов — Th, U. Особенности заполнения их валентных орбиталей

состоят в том, что энергетически состояния 5d (La) и 6d (Ac) выше, чем 4f (Ce) и 5f (Th), 5f (U), т.е. в рядах лантаноидов и актиноидов происходит заполнение 4f и 5f орбиталей, соответственно, вмещающих по 14 электронов. Отсюда и возникают после лантана 14 редкоземельных элементов и после актиния — аналогичный ряд актиноидов. Строго говоря, La не является редкоземельным элементом (в связи с этим фракционирование REE правильнее характеризовать величиной Ce/Yb, а не La/Yb), а Ac — актиноидом, но они всегда тесно ассоциируют со своими аналогами.

Конфигурации внешних электронных орбиталей главных элементов (Sc, Y, La, Ac) подгруппы Sc аналогичны, при этом закономерно изменяются их главные квантовые числа.

В рядах лантаноидов и актиноидов квантовые числа не меняются, их свойства настолько сходны, что успешная идентификация элементов чисто химическими методами очень длительна, иногда для разделения требуются годы.

Ключевым фактором, определяющим сходство физико-химических свойств элементов подгруппы Sc, является однотипность структур их внешних (валентных) орбиталей при всех возможных валентностях. Иными словами, элементы скандиевой подгруппы являются полными структурными аналогами. Все они тугоплавки, кроме La, в природе чаще всего проявляют высшую валентность, имеют близкие величины атомных и ионных радиусов, потенциалов ионизации по I ступени, значения

электроотрицательностей, следовательно, сходны по родству к электрону (табл. 1), проявляют большую склонность к изоморфизму, как изовалентному, так и гетеровалентному, что обуславливает их широко распространенное совместное присутствие в минералах редкоземельных и радиоактивных элементов.

Сходство химических свойств элементов подгруппы скандия послужило причиной объединения Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , U^{6+} , U^{4+} в одну аналитическую (III) группу катионов в классической схеме систематического анализа.

Скандий и его аналоги традиционно считаются редкими элементами, хотя кларки Sc, Y, La примерно того же порядка, что и Cr, Zn, Ni, Co, Cu, Rb, а распространение по типам пород более соответствует характеристикам рассеянных литофильных элементов. В стандартных условиях Sc химически менее активен, но при повышенных температурах образует ряд скандиатов (щелочных и щелочно-земельных металлов, редкоземельных элементов), а также дает твердые растворы с оксидами Zn, Cd, Co, Ni, Mn, Fe^{2+} , Y, образует высшие оксиды с Ti, Nb, Ta, Mo, W. Химическая активность объясняет присутствие Sc в качестве элемента-спутника в ряде месторождений Mo, W, Sn.

По геохимической классификации Sc, как первый в ряду 3d-металлов (первый переходный ряд: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), относят к сидерофилам, тогда как Th, Y, REE, U — к оксифилам.

Все элементы подгруппы Sc являются типичными литофильными некогерентными элементами.

Рассеянный характер распространения Sc подтверждается средними содержаниями элемента: в земной коре кларк составляет 6,0 ppm, в изверженных породах — около 5,5 ppm. В магме накопление Sc, как полагают, происходит в более поздние стадии магматического процесса, при этом концентрируется скандий главным образом в темноцветных минералах магматических пород. Наибольшие содержания характерны для пироксенитов (до 130–195 ppm) и габброидов (до 49 ppm). Главные породообразующие минералы магматитов (пироксены, роговая обманка, биотит) могут содержать до 65–130 ppm, магматогенные ильмениты — до 70 ppm, ильменит метасоматический — до 20 ppm (Средний Тиман) [Швецова, 1980]. В табл. 2 приведены содержания Sc в гипербазитах Урала по [Борисенко, 1964].

Таблица наглядно подтверждает, что накапливается Sc в гипербазитах за счет концентрирования элемента в пироксене.

Сведения по содержаниям Sc в главных породообразующих минералах изверженных пород (табл. 3) конкретизируют данные табл. 2.

Распределение элементов скандиевой подгруппы в ультраосновных, основных, кислых породах и земной коре по данным [Борисенко, 1964; Войткевич и др., 1977] показано в табл. 4.

Представление о средних содержаниях элементов подгруппы Sc в верхней коре дает табл. 5.

Таблица 1

Некоторые кристаллофизические характеристики элементов подгруппы скандия, по [Комиссарова, 1966; Каплан, 1967; Зеликман, 1962; 1967; Андреева, 1962; Справочник химика, 1971]

| Элемент | Температура плавления, °С | Плотность, г/см ³ | Заряд иона | Радиус иона, Å | Радиус атома, Å | Электроотрицательность, ккал/г-атом | Потенциал ионизации, эВ | | Стандартный электродный потенциал, В | Координационное число (кч) | Год открытия |
|---------|---------------------------|------------------------------|--|---|-----------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------|---|----------------------------|--------------|
| | | | | | | | По I степени | По III степени | | | |
| Sc | 1538 | 2,985 | 2 ⁺ , *3 ⁺ | 0,83(3 ⁺) | 1,61 | 200 | 6,54 (I ст.) | 2,464 | $Sc^{3+}/Sc - 2,077$; $Sc^{3+}/Sc^{2+} - 1,49$; $Sc^{2+}/Sc - 1,72$ | 6 | 1879 |
| Y | 1525 | 4,34 | 3 ⁺ | 0,83(3 ⁺) | 1,80 | 160 | 3,38 (I ст.) | 20,60 | $Y^{3+}/Y - 1,205$ | 6 | 1794 |
| La | 887 | 6,15 | 3 ⁺ | 1,22(3 ⁺) | 1,86 | 147 | 5,61 (I ст.) | 19,20 | $La^{3+}/La - 2,522$ | 6 | 1839 |
| Th | 1710 | 11,5 | 2 ⁺ , 3 ⁺ , 4 ⁺ | 1,08(3 ⁺); 0,95(4 ⁺) | 1,79 | 170 | 6,95 | 29,20 | $Th^{4+}/Th - 1,899$ | 6 | 1828 |
| U | 1133 | 19,12 | 2 ⁺ , 3 ⁺ , 4 ⁺ , 5 ⁺ , 6 ⁺ | 1,04(3 ⁺); 0,89(44 ⁺); 0,87(45 ⁺); 0,83(46 ⁺) | 1,38 | 190 | 6,08 | | $U^{3+}/U - 1,798$ | 6 | 1789 |

Примечание: * — выделены ведущие валентности.

Таблица 2

Содержания скандия в гипербазитах Урала (по [Борисенко, 1964])

| Порода | Sc, ppm | Минеральный состав гипербазитов, % | | | |
|-------------------------|---------|------------------------------------|--------------------|-----------------|----------------|
| | | Диопсид | Оливин (серпентин) | Роговая обманка | Титаномагнетит |
| Пироксенит | 130 | 98,8 | 0,4 | 0,8 | – |
| Пироксенит | 110 | 88,0 | 10,0 | 0,7 | 0,3 |
| Оливиновый пироксенит | 65 | 81,5 | 13,4 | 4,0 | 1,1 |
| Оливиновый пироксенит | 97 | 63,0 | 23,6 | 0,9 | 0,2 |
| Перидотит | 45 | 63,0 | 33,3 | – | 3,6 |
| Пироксенитовый оливинит | 32,5 | 17,8 | 76,6 | – | 5,6 |
| Дунит | 35 | 5,1 | 91,1 | – | 1,8 |
| Дунит | 1,95 | – | 100 | – | – |

Таблица 3

Концентрирование Sc главными породообразующими минералами изверженных пород, ppm (по [Войткевич и др., 1977])

| Порода | Минерал | | | |
|------------|-------------|---------------|-----------------------|-------------|
| | Oi (оливин) | Pi (пироксен) | HVi (роговая обманка) | Bi (биотит) |
| Дунит | 6,3 | – | – | – |
| Перидотит | 4,5 | 65 | – | – |
| Пироксенит | – | 65 | – | 4,5 |
| Пироксенит | 1,9 | 100 | – | – |
| Габбро | 15,6 | 108,5 | – | – |
| Габбро | 11,1 | 78,8 | – | – |
| Габбро | – | – | 65 | – |
| Базальт | – | – | 130 | – |
| Базальт | 3 | – | – | – |
| Гранит | – | 19,5 | 130 | 9,75 |

Таблица 4

Кларки элементов подгруппы Sc в земной коре и некоторых типах магматических пород, ppm

| Элемент | Земная кора | Ультраосновные породы | Основные | | Габбродиориты | Долериты | Гранодиориты | Граниты | Нефелиновые сиениты | Риолиты |
|---------|-------------|-----------------------|----------|----------|---------------|----------|--------------|---------|---------------------|---------|
| | | | Базиты | Андезиты | | | | | | |
| Sc | 17 | 12 | 30 | 18 | 28,43 | 29,34 | 0,13 | 6,5 | 3,0 | 7,5–13 |
| Y | 32 | 2 | 23 | 25 | 17,8 | 15,50 | 36 | 50 | 17 | 35,8 |
| La | 30 | 3,9 | 17 | 21 | 17,0 | 13,80 | 0,51 | 48 | 45 | 44,9 |
| Th | 10 | 0,004 | 3,2 | 6 | 1,6 | 0,37 | 9,9 | 18 | 13 | 4,53 |
| U | 2,6 | 0,0014 | 2,8 | 2,2 | 0,4 | 0,07 | 2,7 | 3,6 | 3 | 1,75 |

Особый интерес представляет распределение элементов подгруппы Sc в ультрамафитовых комплексах зоны ГУР (Южный Урал). Детальными исследованиями высокобарических пород зоны ГУР и массива Миндяк [Пушкарев и др., 2010]

выявлены достаточно высокие содержания Sc в гранатовых ультрамафитах (табл. 6).

В этой же таблице приведены авторские данные по содержаниям элементов-аналогов Sc в гранате из гранат-пироксенитовых пород массива Миндяк,

Таблица 5
Средние содержания элементов-аналогов Sc в верхней части континентальной коры (по [Григорьев, 2003])

| Порода | Элемент, ppm | | | | |
|--------------------|--------------|-----|----|-----|------|
| | Sc | Y | La | Th | U |
| Кислые вулканыты | 4,2 | 2,4 | 31 | 13 | 4,5 |
| Средние вулканыты | 15 | 19 | 28 | 4,1 | 1,1 |
| Основные вулканыты | 31 | 25 | 19 | 2,7 | 0,86 |
| Вулканыты в целом | 23 | 23 | 23 | 4,4 | 1,4 |

из которых следует, что к числу минералов – концентраторов скандия относятся, помимо упоминавшихся ранее пироксенов, роговой обманки, биотита, ильменита, и гранаты (табл. 6). На возможность накопления скандия в гранатах указывалось в работе [Борисенко, 1964].

В табл. 7 приведены справочные данные по соотношениям элементов подгруппы скандия, которые могут быть востребованы при геодинамических построениях.

Ранее уже говорилось о том, что скандий правильнее относить не к редким, а к рассеянным

Таблица 6
Содержание элементов подгруппы Sc в гранатовых породах массива Миндяк (по [Пушкарев и др., 2010]) и гранатах из гранат-пироксенитовых пород массива Миндяк (наши данные), ppm

| № | Гранатовые ультрамафиты зоны ГУР | | | | | | | | | |
|----|---|-------|-------|-------|--|-------|-------|----------------------|-------|-------|
| | Амфибол-пироксен-ильменит-гранатовые базиты | | | | Гранатовые клинопироксениты массива Миндяк | | | Пироповые вебстериты | | |
| | 10 | 11 | 12 | 14 | 4 | 5 | 8 | 1 | 2 | 3 |
| Sc | 52,21 | 44,28 | 52,06 | 45,45 | 58,23 | 29,04 | 47,73 | 27,40 | 39,38 | 30,76 |
| Y | 41,69 | 40,26 | 51,64 | 51,40 | 8,49 | 5,38 | 8,64 | 6,14 | 8,95 | 8,53 |
| La | 27,84 | 20,88 | 11,09 | 8,90 | 0,38 | 0,73 | 0,69 | 0,34 | 0,27 | 0,36 |
| Th | 3,29 | 2,62 | 1,42 | 0,21 | 0,00 | 0,12 | 0,08 | 0,02 | 0,02 | 0,03 |
| U | 6,75 | 0,45 | 0,59 | 0,87 | 0,05 | 0,15 | 0,09 | 1,02 | 0,01 | 0,02 |

Продолжение таблицы 6

| № | Гранаты из гранатовых пироксенитов, массив Миндяк | | | | | | | | | |
|-------------------|---|--------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|
| | 3 | 3а | 4 | 4а | 5 | 5а | 6 | 1В | С | А |
| ⁴⁵ Sc | 89,79 | 106,40 | 98,39 | 108,11 | 102,45 | 116,99 | 73,25 | 94,60 | 95,46 | 113,97 |
| ⁸⁹ Y | 20,16 | 33,28 | 12,22 | 31,18 | 24,20 | 22,25 | 14,52 | 27,27 | 24,80 | 25,98 |
| ¹³⁹ La | 0,00 | 0,00 | 0,31 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| ²³² Th | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| ²³⁸ U | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Таблица 7
Распределение элементов-аналогов Sc в земных базальтах разных геодинамических обстановок по [Коваленко и др., 2007], лунных базальтах по [Войткевич и др., 1977], примитивной мантии по [Sun, McDonough, 1989], углистом хондрите C1, по [Войткевич и др., 1977], ppm

| | N-MORB | | OIB | | WPB | | PM 1 | PM 2 | OIT | WPTB | Углистый хондрит C1 | Лунный базальт |
|-------|--------|------------|-----|------------|-----|------------|------|------|------|------|---------------------|----------------|
| | n | Ср. арифм. | n | Ср. арифм. | n | Ср. арифм. | | | | | | |
| Sc | 610 | 38,5 | 112 | 31,9 | 99 | 34,2 | | 16 | 60 | 33 | 5 | 60–100 |
| Y | 810 | 28,2 | 680 | 23,1 | 177 | 20,9 | 4,37 | 4,3 | 40 | 25 | 1,6 | 70–170 |
| La | 1079 | 5,51 | 841 | 12,7 | 164 | 46,3 | 0,68 | 0,65 | 4,3 | 17 | 0,19 | 7–29 |
| Th | 561 | 0,44 | 334 | 1,53 | 172 | 6,32 | 0,08 | 0,08 | 0,18 | 0,4 | 0,04 | 0,5–3,4 |
| U | 433 | 0,16 | 315 | 0,44 | 153 | 2,08 | 0,02 | 0,02 | 0,10 | 0,2 | 1,01 | 0,6–0,9 |
| T, °C | 504 | 1227 | 870 | 1194 | 770 | 1199 | | | | | | |

элементам. Это подтверждается минералогией элемента.

Sc образует ограниченное количество редко встречающихся собственных минералов [Бронштедт-Куплетская, 1967; Борисенко, 1964]:

тортвейтит $(ScY)_2Si_2O_7$;
бацитт $Sc_2BeSi_6O_{18}$;
джервисит $NaScSi_2O_6$;
каскандит $CaScSi_3O_8(OH)$;
кольбекит $ScPO_4 \cdot 2H_2O$.

Однако, как и все d-металлы, Sc проявляет ярко выраженную способность к изоморфизму не только в отношении своих полных аналогов (Y, La, REE, Th, U), но и к элементам соседней IV группы: Ti, Zr, Hf. Кроме того, по кристаллохимическим характеристикам скандий близок к Fe (размеры ионных радиусов у Sc^{3+} — 0,083 нм, у Fe^{2+} — 0,082 нм). В виде изоморфной примеси Sc присутствует во многих породообразующих, рудных и акцессорных минералах, при этом возможны как гетеровалентные, так и изовалентные замещения. Гетеровалентные замещения происходят легче в тех минералах, где замещаемые элементы находятся в 6-координации (характерно для гранатов) и редко в четверной координации.

Такие особенности скандия обуславливают существование большого количества скандиеносных минералов, особенно это минералы Y и REE. Л.Ф. Борисенко [1964] называет более 110 скандий-содержащих минералов; незначительное количество собственных минералов объясняет отсутствие месторождений скандиевых руд, в отличие от остальных элементов скандиевой подгруппы.

Рассеяние скандия по разнообразным породам ведет к тому, что для его добычи используются нетрадиционные источники сырья: отходы горнодобывающих предприятий (Качканарский ГОК, например, использует с этой целью «пироксеновые хвосты»).

Скандию свойственно накапливаться в золах углей и нефтей. Современные методы исследований позволяют определять концентрации редких и рассеянных элементов и в сырых нефтях. В работе [Федоров и др., 2012] представлены данные по содержаниям микроэлементов в сырых нефтях месторождений Ханты-Мансийского национального округа: Sc — (0,52–2,49); Y — (0,05–0,08); La — (0,20–1,08); Th — (0,010–0,015); U — (1,24–6,54), в ppm.

Вероятно, зола углей и нефтей тоже послужат сырьем для добычи скандия.

Подводя итог изложенному, следует отметить:

1) особенности поведения скандия, его взаимоотношения с элементами — полными структурными аналогами — Y, La, REE, Th, U и элементами

соседних групп — Ti, Zr, Hf обусловлены, прежде всего, электронной структурой скандия, как 3d металла;

2) при использовании элементов подгруппы Sc для идентификации геодинамических обстановок рациональнее рассматривать распределение элементов-аналогов Sc консолидированно, объединив их в группу SPE (Scandium Proximate Elements).

Литература:

Андреева З.Ф. Иттрий // Краткая химическая энциклопедия. Т. 2. — М.: Советская энциклопедия, 1962. — С. 337–340.

Бонштедт-Куплетская Э.М. Минералы: Справочник. Т. 2, Вып. 3: Сложные окислы, титаны, ниобаты, танталы, антимонаты, гидроокислы. — М.: Наука, 1967. — 675 с.

Борисенко Л.Ф. Скандий // Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 1: Геохимия редких элементов. — М.: Наука, 1964. — С. 162–192.

Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. — М.: Недра, 1977. — 184 с.

Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. — 2003. — № 7. — С. 785–792.

Зеликман А.Н. Лантаниды // Краткая химическая энциклопедия Т. 2.. — М.: Советская энциклопедия, 1962. — С. 916–929.

Зеликман А.Н. Уран // Краткая химическая энциклопедия. Т. 5. — М.: Советская энциклопедия, 1967. — С. 344–350.

Каплан Г.Е. Торий // Краткая химическая энциклопедия. Т. 5. — М.: Советская энциклопедия, 1967. — С. 220–229.

Коваленко В.И., Наумов В.Б., Гирнис А.В., Дорофеева В.А., Ярмолюк В.В. Средние составы магм и мантии срединно-океанических хребтов и внутриплитных океанических и континентальных обстановок по данным изучения расплавных включений и закалочных стекол базальтов // Петрология. — 2007. — Т. 15, № 14. — С. 361–396.

Комиссарова Л.Н. Скандий // Краткая химическая энциклопедия Т. 4. — М.: Советская энциклопедия, 1966. — С. 891–898.

Пушкарев Е.В., Рязанцев А.В., Третьяков А.А., Белова А.А., Готтман И.А. Гранатовые ультрамафиты и мафиты в зоне Главного Уральского разлома на Южном Урале: петрология, возраст и проблема образования // Литосфера. — 2010. — № 5. — С. 101–133.

Справочник химика. Т. 2 / Под ред. Б.П. Никольского. — Л.: Химия, Лен. отд., 1971. — 1168 с.

Федоров Ю.Н., Ронкин Ю.Л., Маслов А.В. Редкие и рассеянные элементы в сырых нефтях Даниловского и Кечимовского нефтегазовых месторождений Ханты-

Мансийского автономного округа Тюменской области // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: Матер. IX межрег. науч.-практ. конф. Уфа, 19–22 нояб., 2012. – Уфа: ДизайнПресс, 2013. – С. 102–104.

Швецова И.В. Типоморфизм акцессорных минералов в средне-тиманских бокситах и их материнских по-

родах // Типоморфизм и генетическая информативность минералов. – Сыктывкар, 1980. – С. 86–94. – (Тр. ИГ Коми ФАН СССР; Вып. 30).

Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Magmatism in the Oceanic Basins. – Geol. Soc. Spec. Publ. – 1989. – No 42. – P. 313–345.

Сведения об авторе:

Беликова Галина Ивановна, Институт геологии Уфимского научного центра Российской академии наук (ИГ УНЦ РАН), г. Уфа. E-mail: magm@ufaras.ru.

CONSIDERATION OF THE GEOCHEMISTRY SC-ANALOGUE ELEMENTS IN MAGMATIC PROCESS

Part 1

G. I. Belikova

Belikova Galina Ivanovna, Institute of geology of the Ufimian scientific centre (IG USC RAS), Ufa, Russia. E-mail: magm@ufaras.ru.

Abstract. The electronic arrangement, thermodynamic attributes, electronegativity, electroaffinity, spreading, mineralogy, geochemistry and isomorphism of yttrium, lanthanum, thorium and uranium as full analogues of scandium are given in this article. Proximity of chemical properties and strong disposition to isomorphism allow the integration of the above elements in a single group: Scandium Proximate Elements (SPE) when geodynamic conditions need interpretation.

Keywords: scandium, yttrium, lanthanum, thorium, uranium, property, proximity, distribution, rock, isomorphism, mineralogy.