

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ГИДРОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В БЛИЗНЕЙТРАЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ ПРИ 25 °С

С.А. Степанчикова, Р.П. Битейкина, Г.П. Широнова, Г.Р. Колонин

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Котляго, 3, Россия*

Изучено гидролитическое поведение трехвалентных ионов иттрия и редкоземельных элементов в водных растворах при 25 °С. Проведено измерение ступенчатых констант устойчивости гидроксидных комплексов спектрофотометрическим методом с участием рН индикаторов метакрезолового пурпурного и 2-нафтола при ионной силе не более 0.0005. Результаты показали, что в интервале рН от 6.0 до 11 в свежеприготовленных растворах треххлористых солей РЗЭ металлы находятся в виде ионов Ln^{3+} , $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Ln}(\text{OH})_3^0$. Обнаружены отклонения от плавного изменения химических свойств в ряду лантаноидов в зависимости от атомного номера, которые наблюдаются также в нормированных спектрах концентраций РЗЭ и известны под названием «тетрад-эффект». Полученные данные позволяют отчетливее представить взаимосвязь между комплексообразованием РЗЭ и фракционированием их в геохимических процессах, а также использовать их при физико-химическом моделировании геохимических систем.

Редкоземельные элементы, гидролиз, комплексообразование, кристаллохимические свойства, тетрад-эффект.

AN EXPERIMENTAL STUDY OF HYDROXO COMPLEX FORMATION IN BASIC AND NEAR-NEUTRAL SOLUTIONS OF RARE-EARTH ELEMENTS AND YTTRIUM AT 25°C

S.A. Stepanchikova, R.P. Biteikina, G.P. Shironosova, and G.R. Kolonin

We have studied the hydrolytic behavior of Y^{3+} and trivalent ions of rare earth elements in aqueous solutions at 25°C. The stepwise stability constants of hydroxide complexes were measured by spectrophotometry, using *m*-cresol purple and 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as pH indicators at an ionic strength no more than 0.0005. The results showed that at pH ranging between 6.0 and 11.0 in freshly prepared solutions of REE trichlorides, lanthanides are presented as Ln^{3+} , $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$, and $\text{Ln}(\text{OH})_3^0$. The plots of the formation constants of monohydroxo complexes of $4f^n$ ions M^{3+} versus atomic number *Z* deviate from smooth ones and consist of four convex curves. This phenomenon is also observed in normalized spectra of REE concentrations in natural objects and is known as the tetrad effect. The obtained data give an insight into the relationship between REE complex formation and REE fractionation in geochemical processes and can be used for physicochemical modeling of geochemical systems.

Rare-earth elements, hydrolysis, complex formation, tetrad effect

ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Целью работы было изучение гидролитического поведения лантаноидов в зависимости от атомного номера методом спектрофотометрического измерения констант устойчивости их гидроксокомплексов. Как известно из литературных данных, в природных условиях гидроксидные комплексы редкоземельных элементов играют важную роль наряду с хлоро-, фторосульфатными и карбонатными комплексными формами. Согласно теоретическим оценкам значений констант устойчивости монолигандных комплексов [Haas et al., 1995] и основанным на них расчетным данным Колонина и соавторов [2001], в растворах РЗЭ наиболее прочными оказываются их моногидроксидные формы. Аналогичная ситуация сохраняется и для комплексов с двумя и более лигандами. В условиях гидротермального рудообразования роль гидроксокомплексов особенно повышается с ростом щелочности флюидов. Важная роль гидроксидных комплексов высокого порядка со стехиометрией $\text{Ln}(\text{OH})_3^0$ и $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$ была показана в работе Колонина и Широносовой [2008]. Для La и Gd эти комплексные формы могут быть преобладающими при 500 °С и давлении до 2 кбар уже в 0.1 *m* растворе КОН при ничтожных долях хлоридных и карбонатных комплексов, несмотря на значительные концентрации содержащихся в растворе потенциальных конкурентов-комплексообразователей NaCl и H_2CO_3 (4.0 и 1.5 *m* соответственно). Доминирующая роль гидроксокомплексов РЗЭ в природных водах отмечена также Дубининым [2006]. Ввиду отсутствия систематических экспериментальных данных по константам устойчивости гидроксокомплексов лантаноидов и иттрия при повышенных температурах предполагалось экстраполировать полученные результаты на высокие температуры и использовать их при разработке физико-химических моделей фракционирования РЗЭ в процессах гидротермального рудообразования.

© С.А. Степанчикова, Р.П. Битейкина, Г.П. Широнова, Г.Р. Колонин, 2014

Имеющиеся в литературе данные о гидролитических свойствах ионов РЗЭ в целом фиксируют последовательное, находящееся в пределах одной лог. ед., возрастание констант устойчивости их моногидроксикомплексов при переходе от легких элементов к тяжелым [Фролова и др., 1966; Lee, Byrne, 1992; Klungness, Byrne, 2000]. Эффект объяснялся «лантаноидным сжатием» в ряду РЗЭ, приводящим к увеличению ионной поляризации. Другие авторы отмечали часто наблюдаемое немонокотное возрастание констант образования с атомным номером [Guillaumont et al., 1971]. При этом данные, полученные в разных экспериментальных условиях, зачастую были несравнимы между собой даже для околоромнатных температур.

В силу изложенного авторы предполагали изучить гидролитические равновесия с возможным участием, помимо моногидроксикомплексов, гидроксоформ более высокого порядка. Для уменьшения погрешностей, вызванных экстраполяцией на нулевую ионную силу, необходимо было использовать растворы с минимально возможными ионными силами.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Были проведены спектрофотометрические измерения рН в растворах с переменными концентрациями треххлористых солей лантаноидов и постоянными концентрациями КОН в присутствии кислотно-щелочных индикаторов. Последние имели интенсивные специфические спектры в изучаемой области и известные при данной температуре значения констант ионизации.

Измерения в интервале рН от 6 до 8 выполнялись с помощью сульфонафтаleineового индикатора *m*-крезолового пурпурного (*m*CP). Впервые его использовали авторы [Clayton, Byrne, 1993] для поверхностных и глубоководных спектрофотометрических измерений рН морской воды.

На рис. 1 изображены в качестве примера зависящие от рН спектры поглощения *m*CP в растворах КОН и $TmCl_3$. Возрастание концентрации тулия сопровождается уменьшением оптической плотности

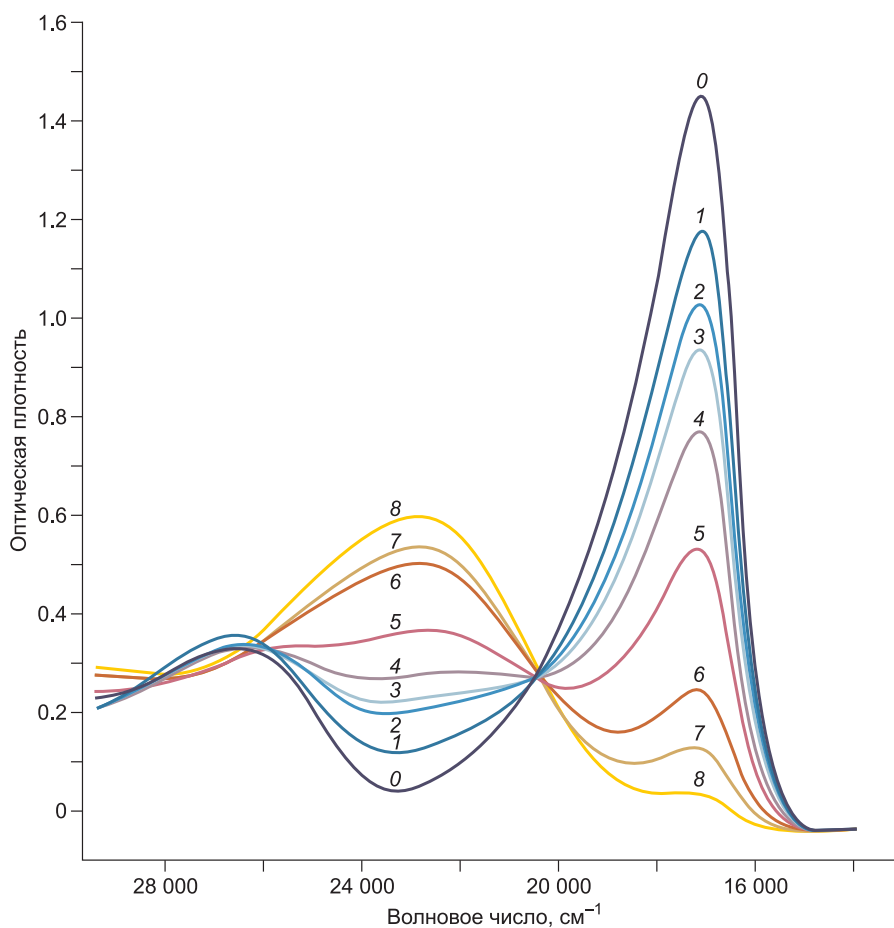


Рис. 1. Зависимость оптической плотности *m*CP в растворах КОН и $TmCl_3$ от концентрации Tm:

0.0 (0), 0.0 (1), $1.0 \cdot 10^{-5}$ (2), $1.5 \cdot 10^{-5}$ (3), $2.0 \cdot 10^{-5}$ (4), $2.5 \cdot 10^{-5}$ (5), $3.0 \cdot 10^{-5}$ (6), $3.5 \cdot 10^{-5}$ (7), $4.0 \cdot 10^{-5}$ (8) моль/л. Концентрация КОН в растворе 0 составляет 0.01, в остальных — $4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Длина кюветы — 5 см.

депротонированной формы индикатора в области (14000—20000) см⁻¹ как следствие возрастающей концентрации протонов, образующихся в ходе гидролитических реакций вида



Измерения в интервале рН от 8 до 11 выполнялись с помощью 2-нафтола. Значения рK_a этого индикатора были определены спектрофотометрически в работе [Xiang, Johnston, 1994] при температурах до 400 °С и 470 бар и использовались для измерения констант равновесия в растворах серной кислоты и аммиака [Xiang et al., 1996], а также борной кислоты [Wofford et al., 1998] в условиях повышенных температур и давлений.

На основе определяемых с точностью до 0.01 значений рН рассчитывались значения функции Бьеррума — среднего числа ОН⁻-ионов, связанных в комплексы и приходящихся на один ион металла. Эти значения использовались для определения вида комплексных форм РЗЭ, принимающих участие в гидролитических реакциях, представляемых в виде изменения оптической плотности растворов в зависимости от количества образуемых протонов. Значения ступенчатых констант образования гидроксидных комплексов при нулевой ионной силе были рассчитаны в виде коэффициентов линейной регрессии уравнений, полученных из графической зависимости оптической плотности индикаторов от рН. Погрешности были вычислены в виде стандартных отклонений параметров регрессионных уравнений. Подробное описание используемой методики приведено в работах [Степанчикова, Битейкина, 2011; Stepanchikova et al., 2013].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

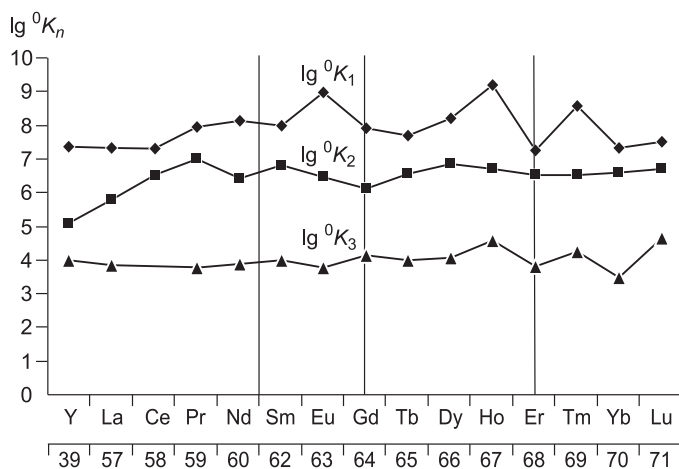
Использование кислотно-щелочных индикаторов в спектрофотометрическом методе позволило изучить гидролитическое поведение ряда редкоземельных ионов в интервале рН от 6 до 11 в отсутствие полимерных форм, побочных реакций и осадков гидроокисей при минимальных ионных силах. В таблице приведены измеренные в настоящей работе при 25 °С и нулевой ионной силе (*I*) значения констант устойчивости их гидроксокомплексов. На рис. 2 данные таблицы представлены в графическом виде.

Как показала обработка спектральных данных, в интервале значений рН от 8 до 11 в изучаемых растворах присутствуют, кроме моногидроксидов, комплексные формы со стехиометрией Ln(OH)₂⁺ и Ln(OH)₃⁰, связанные между собой константой устойчивости ⁰K₃. При этом, как следует из рис. 2, не наблюдается отчетливо выраженного плавного характера зависимости ступенчатых констант устойчивости от атомного номера элемента. Для моногидроксокомплексов эта зависимость выражена разделением на четыре участка, границы которых соответствуют интервалам Nd—Sm, Gd и Er. Периодическое изменение свойств в ряду РЗЭ было отмечено еще в 1959 г. Б.К. Преображенским, который опубликовал данные по особенностям разделения ионов в растворах. Он отметил, что фактор распределения, определяемый как отношение коэффициентов экстракции двух соседних ионов, имеет разрыв возле гадолиния и замедление изменения в серединах цериевой и иттриевой групп.

Логарифмические значения ступенчатых констант устойчивости (lg ⁰K_n) гидроксидных комплексов РЗЭ и их стандартные отклонения (sd)

Элемент	Атомный номер	Измерения с <i>m</i> -крезоловым пурпурным				Измерения с 2-нафтолом			
		lg ⁰ K ₁	sd	lg ⁰ K ₂	sd	lg ⁰ K ₂	sd	lg ⁰ K ₃	sd
Y	39	7.36	0.01	—	—	5.10	0.02	3.98	0.02
La	57	7.34	0.07	—	—	5.80	0.04	3.83	< 0.01
Ce	58	7.28	0.03	6.50	0.08	—	—	—	—
Pr	59	7.96	0.03	6.99	< 0.01	—	—	3.77	0.10
Nd	60	8.12	0.04	6.38	0.14	—	—	3.88	0.23
Sm	62	7.97	0.13	6.81	0.32	—	—	3.98	< 0.01
Eu	63	8.96	0.09	6.45	0.29	—	—	3.78	< 0.01
Gd	64	7.90	0.05	6.12	0.15	—	—	4.14	0.15
Tb	65	7.69	0.02	6.56	0.09	—	—	4.01	0.05
Dy	66	8.19	0.03	6.85	0.13	—	—	4.07	0.07
Ho	67	9.20	0.11	6.69	0.25	—	—	4.59	0.25
Er	68	7.27	0.12	6.52	0.25	—	—	3.82	< 0.01
Tm	69	8.58	0.07	6.51	0.26	—	—	4.25	0.25
Yb	70	7.31	0.13	6.56	0.25	—	—	3.48	< 0.01
Lu	71	7.50	0.02	6.96	0.06	—	—	4.62	0.02

Рис. 2. Измеренные в настоящей работе логарифмы констант устойчивости гидроксидных комплексов редкоземельных элементов ($t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0$).



В 1964 г. Г.А. Бандуркиным на основании рассмотрения 87 рядов соединений РЗЭ было показано, что состав или структура химического соединения чаще всего меняется в районах Nd—Sm, Gd и Dy—Ho. Найденная им закономерность является объективной и не изменяется, когда для ее выявления используется весь современный экспериментальный материал [Джуринский, 1980]. Одну из основных причин, вызывающих неравномерности в изменении энергии и радиального простираения 4f-электронов в ряду La—Lu и, соответственно, влияющих на свойства РЗЭ и их соединений, Б.Ф. Джуринский объяснил на основе наглядной физической модели. Он сформулировал ее в виде зависимости от периодически изменяющейся величины энергии спин-орбитального ($L-S$) взаимодействия 4f-электронов с некомпенсированными спинами.

Поскольку орбитальные моменты количества движения атомов РЗЭ изменяются периодически, соответственно, изменяется и величина расщепления основных термов вследствие спин-орбитального взаимодействия, приводящего к уменьшению электронного отталкивания и стабилизации основных уровней. При этом термы расщепляются на несколько тысяч см^{-1} в серединах цериевой и иттриевой подгрупп и на 0 см^{-1} в случае Gd и Lu. Понижение энергии 4f-электронов эквивалентно дополнительному сжатию 4f-орбиталей, максимальному в середине цериевой и иттриевой групп.

При изучении спектров поглощения Nd в хлоридных растворах при температурах до $250\text{ }^\circ\text{C}$ было обнаружено влияние ковалентности, обусловленной смешиванием волновых функций 4f-электронов и электронов лигандов [Степанчикова, Колонин, 1999]. Оно проявлялось в спектрах в виде образования и длинноволнового смещения полосы поглощения комплекса NdCl^{2+} . Таким образом, распределение редких земель контролируется не только радиусом иона и его зарядом, но зависит еще и от степени участия 4f-электронов в связях металл—лиганд, которая, в свою очередь, нелинейно зависит от атомного номера. Поскольку эти параметры не зависят от температуры, следует ожидать, что при ее повышении значения констант устойчивости гидрокомплексов будут только возрастать по абсолютной величине вследствие повышения степени гидролиза без значительного изменения формы кривой. В качестве подтверждающего примера можно рассматривать термодинамические расчеты, моделирующие геохимические процессы фракционирования редкоземельных элементов с участием высокотемпературных флюидов [Колонин и др., 2001].

В последние годы, благодаря развитию и совершенствованию аналитических методов, появилось большое число геохимических публикаций, связанных с тетрад-эффектом в объектах, содержащих РЗЭ. Он наблюдался, например, при определении спектров их нормированных концентраций: в океанических плагиогранитах [Nakamura et al., 2007], в гидротермально-магматических системах [Бортников и др., 2008], в гранитоидах [Ясныгина, Рассказов, 2008] и других магматических системах [Перетяжко, Савина, 2010], в золоторудных месторождениях [Ананьев, 2012].

Фракционирование РЗЭ в магматических и постмагматических процессах объясняется авторами этих работ как конкуренция кристаллохимических свойств и химических особенностей РЗЭ. При разделении РЗЭ в осадочных процессах роль кристаллохимического фактора, как предполагается, является второстепенной, а дифференциация РЗЭ регулируется процессами гидролиза, сорбционных свойств РЗЭ и растворением их в форме комплексных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученные в данной работе химические свойства редкоземельных ионов, характеризующие условия их растворимости, основность, сорбционные свойства, условия осаждения гидроокисей и другие возможные характеристики, проявляются в природных объектах при изучении их фракционирования и регистрируются в виде спектров их нормированных концентраций. Поскольку среди химических условий минералообразования важнейшими являются температура и давление, полученные в настоящей работе экспериментальные значения приобретают особую актуальность как в качестве основы для тео-

ретических экстраполяций на высокие температуры и давления, так и в качестве основного первоначального этапа методики экспериментальных измерений при повышенных температурах.

Кроме того, возможности эффективного использования редкоземельных элементов в качестве индикаторов геохимических и петрогенных процессов в значительной степени упираются в слабую изученность закономерностей их фракционирования при эволюции физико-химических параметров природных систем. Термодинамическое моделирование могло бы существенным образом изменить ситуацию в лучшую сторону. Но непременным условием для этого является достаточная обеспеченность исходными термодинамическими данными как для РЗЭ-содержащих минералов, так и их комплексных форм в растворах, возможности для которой представляет данная работа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-05-00662-а).

ЛИТЕРАТУРА

Ананьев Ю.С. Особенности распределения редкоземельных элементов в метасоматитах и рудах золотоносных месторождений в черносланцевых толщах Западной Калбы // *Материалы Всероссийского совещания «Современные проблемы геохимии»*, Иркутск, 22—26 октября 2012 г. Иркутск, 2012, т. 3, с. 8—11.

Бортников Н.С., Гореликова Н.В., Коростелев П.Г., Гоневчук В.Г. Редкоземельные элементы в турмалине и хлорите оловоносных ассоциаций: факторы, контролирующие фракционирование РЗЭ в гидротермальных системах // *Геология рудных месторождений*, 2008, т. 50, № 6, с. 507—525.

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М., Наука, 2006, 360 с.

Джуринский Б.Ф. Периодичность свойств редкоземельных элементов // *Журнал неорганической химии*, 1980, т. 25, вып. 2, с. 79—86.

Колонин Г.Р., Широнова Г.П. Термодинамическая модель выщелачивания РЗЭ из монацита гидротермальными флюидами // *ДАН*, 2008, т. 423, № 3, с. 375—378.

Колонин Г.Р., Моргунов К.Г., Широнова Г.П. Банк данных констант устойчивости комплексных соединений редкоземельных элементов в широком интервале температур и давлений // *Геология и геофизика*, 2001, т. 42, № 6, с. 881—890.

Перетяжко И.С., Савина Е.А. Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах // *Петрология*, 2010, т. 18, № 5, с. 536—565.

Степанчикова С.А., Колонин Г.Р. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования неодима в хлоридных растворах при температурах до 250 °С // *Журнал неорганической химии*, 1999, т. 44, № 10, с. 1744—1751.

Степанчикова С.А., Битейкина Р.П. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования редкоземельных элементов в щелочных и близонейтральных растворах // *Координационная химия*, 2011, т. 37, № 1, с. 64—72.

Фролова У.К., Кумок В.Н., Серебrenников В.В. Гидролиз редкоземельных элементов и иттрия в водных растворах // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*, 1966, № 2, с. 176—179.

Ясныгина Т.А., Рассказов С.В. Редкоземельные спектры с тетрад-эффектом: проявление в палеозойских гранитоидах Окинской зоны Восточного Саяна // *Геохимия*, 2008, № 8, с. 877—880.

Clayton T.D., Byrne R.H. Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of *m*-cresol purple and at-sea results // *Deep-Sea Res.*, 1993, v. 40, № 10, p. 2115—2129.

Guillaumont R., Desire B., Galin T.M. Premiere constante d'hydrolise des lanthanides // *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1971, v. 8, № 3, p. 189—197.

Haas J.R., Shock E.L., Sassani D.C. Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, p. 4329—4350.

Klungness G.D., Byrne R.H. Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength // *Polyhedron*, 2000, v. 19, p. 99—107.

Lee J.H., Byrne R.H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, v. 56, № 3, p. 1127—1137.

Nakamura R., Morishita T., Chang Q., Neo N., Kumagai H. Discovery of lanthanide tetrad effect in an oceanic plagiogranite from an Ocean Core Complex at the Central Indian Ridge 25°S // *Geochim. J.*, 2007, v. 41, p. 135—140.

Stepanchikova S.A., Biteykina R.P., Sava A.A. An experimental study of hydrolytic behavior of thulium in basic and near-neutral solutions // *Open J. Inorg. Chem.*, 2013, v. 3, p. 42—47.

Wofford W.T., Gloyna E.F., Johnston K.P. Boric acid equilibria in near-critical and supercritical water // Ind. Eng. Chem. Res., 1998, v. 37, p. 2045—2051.

Xiang T., Johnston K.P. Acid-base behavior of organic compounds in supercritical water // J. Phys. Chem., 1994, v. 98, p. 7915—7922.

Xiang T., Johnston K.P., Wofford W.T., Gloyna E.F. Spectroscopic measurement of pH in aqueous sulfuric acid and ammonia from sub- to supercritical conditions // Ind. Eng. Chem. Res., 1996, v. 35, p. 4788—4795.

*Рекомендована к печати 11 октября 2013 г.
М.И. Кузьминым*

*Поступила в редакцию
12 февраля 2013 г.*