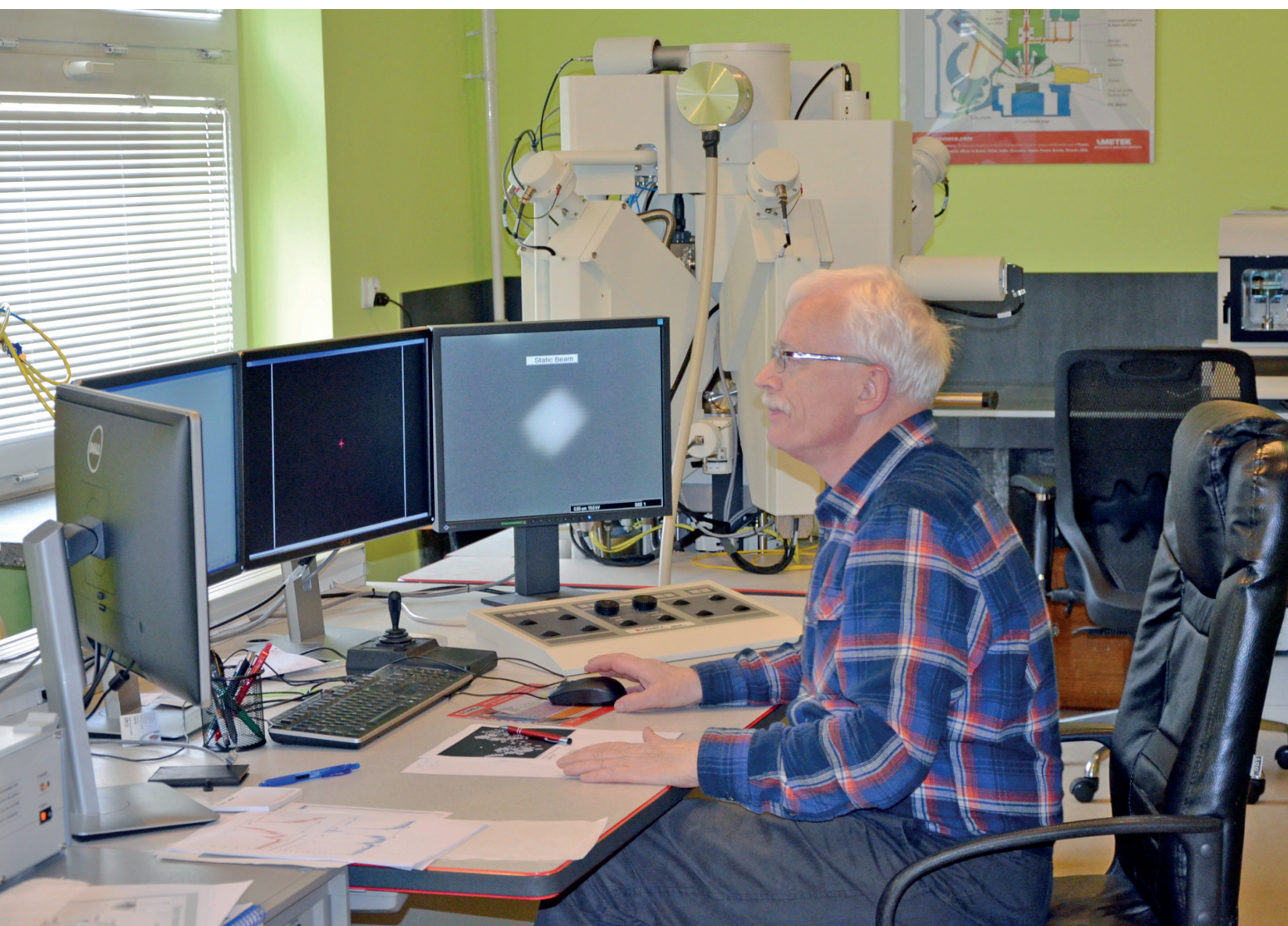




PIERWIASTKI ZIEM RZADKICH

Minerały ziem rzadkich są wykorzystywane m.in. w wielu urządzeniach elektronicznych opartych na najnowszych technologiach. Możliwość przewidywania miejsc ich koncentracji w złożach może być skuteczniejsza dzięki badaniom eksperymentalnym.

Laboratorium mikroskopy elektronowej na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego wyposażone w aparat z emisją polową wiązki CAMECA SX Five FE (obsługa dr Piotr Dzierżanowski), umożliwiające precyzyjne oznaczanie składu chemicznego ciał stałych o wymiarach od 0,001 mm średnicy


**prof. dr hab.
Bogusław Bagiński**

Wydział Geologii
Uniwersytet Warszawski

Jest profesorem na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Kieruje Katedrą Geochemii, Mineralogii i Petrologii. Petrolog i mineralog zajmujący się m.in. badaniami minerałów akcesorycznych, zwłaszcza tych zasobnych w pierwiastki ziem rzadkich. W 2020 roku otrzymał prestiżową Nagrodę Naukową im. Stanisława Staszica ufundowaną przez Polską Akademię Nauk.
b.baginski1@uw.edu.pl

Bogusław Bagiński

Pierwiastki ziem rzadkich (ang. *rare earth elements* – REE) stały się niezbędne w naszym codziennym życiu wraz z rozwojem najnowocześniejszych technologii, z których osiągnięć czerpiemy obecnie niemal wszyscy. Ich obecność chociażby w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych montowanych w telewizorach czy smartfonach, w magnesach używanych w głośnikach czy słuchawkach, pamięciach masowych w komputerach i smartfonach, w silnikach, generatorach czy katalizatorach samochodowych czyni je jednymi z najbardziej niezbędnych surowców w zaawansowanych technologicznie wyrobach codziennego użytku.

Skąd pochodzą i gdzie się koncentrują? Wbrew nazwie ich ilości w skorupie ziemskiej nie są tak niskie, jak wskazuje na to ich nazwa. Grupa pierwiastków ziem rzadkich obejmuje kilkanaście pierwiastków (tzw. lantanowców). Są to: lantan (La), cer (Ce), prazeodym (Pr), neodym (Nd), promet (Pm), smar (Sm), europ (Eu), gadolin (Gd), terb (Tb), dysproz (Dy), holm (Ho), erb (Er), tul (Tm), iterb (Yb), lutet (Lu) oraz dodatkowo skand (Sc) i itr (Y). Najpospolitsze, takie jak La, Ce, Nd, występują w ilościach podobnych jak dobrze nam znane pierwiastki takie jak chrom (Cr), nikiel (Ni) czy cynk (Zn). Średnia zawartość w litosferze najrzadszych REE jest około 200 razy wyższa niż złota. Nie tworzą one jak złoto

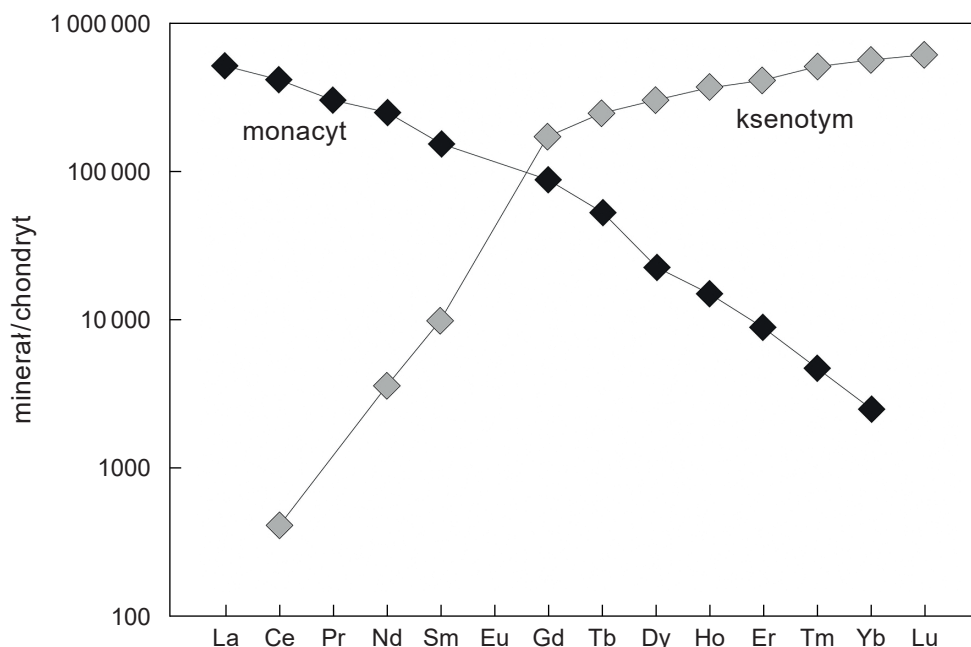
czystych skupień, np. samorodków, zawierających niemal 100 proc. czystego pierwiastka. Koncentrują się w tzw. minerałach akcesorycznych, których ilość w skałach jest niewielka (zwykle są to ułamki procent objętości). Zawartość REE w niektórych minerałach akcesorycznych przekracza 50 proc. ich masy, są więc ich podstawowymi składnikami. Często w strukturze minerału występuje kilka lub nawet kilkanaście pierwiastków ziem rzadkich jednocześnie. Większość minerałów akcesorycznych zawierających REE (np. monacyt, britholit, bastnazyt) wbudowuje w swoją strukturę głównie lekkie REE, takie jak La, Ce i Nd, inne – takie jak ksenotym – preferują cięższe REE (Lu, Yb czy Y). Zależy to od składu chemicznego skały, w której te minerały występują.

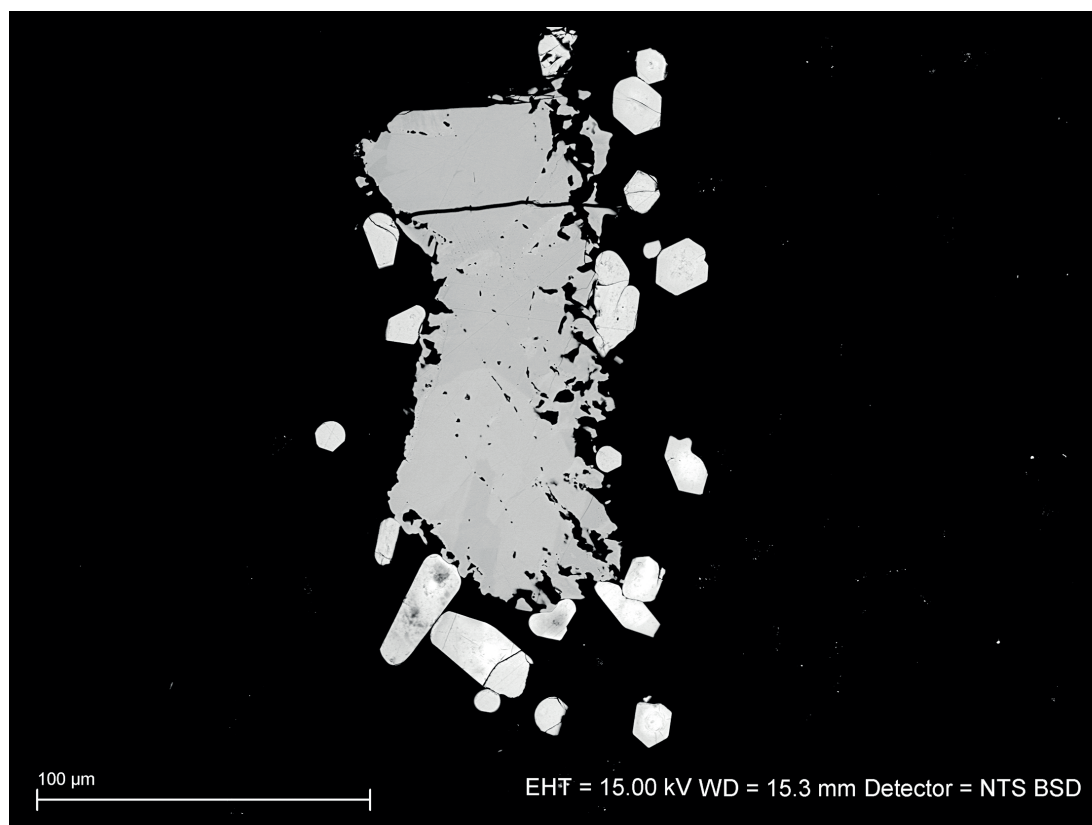
Występowanie

Procesy zachodzące w skałach i minerałach przez miliony, a nawet miliardy lat mogą prowadzić do podkoncentrowania ilości niektórych pierwiastków nawet miliony razy. Informacja ta ma bardzo ważne implikacje złożowe, gdyż właśnie takich utworów pożądamy najbardziej.

Innym ważnym, praktycznym aspektem przy poszukiwaniu i wydobywaniu, a zwłaszcza pozyskiwaniu REE z rudy jest sposób ich związania w strukturze minerału. Chodzi w praktyce o nakład energii potrzebny do wyekstrahowania pierwiastka z koncentratu. Wspomniane minerały akcesoryczne zawierające duże ilości REE mogą tworzyć związki (minerały) w postaci krzemianów, fosforanów, tlenków czy węglanów. Pozyskanie pierwiastków ziem rzadkich jest najłatwiejsze, gdy występują one w postaci jak najsłabiej związanej w strukturze krystalicznej. W tym przypad-

Diagram przedstawiający typowe zawartości pierwiastków ziem rzadkich w monacycie (zawiera głównie lekkie REE) oraz ksenotymie (zawiera głównie ciężkie). Skala logarytmiczna ilustruje, ile razy zawartość określonego pierwiastka w minierale jest wyższa niż jego zawartość w chondrycie





Obraz BSE z elektronowego mikroskopu skaningowego przedstawiający wynik eksperymentu, podczas którego oddziaływanie roztworów bogatych we fluor spowodowało częściowe rozpuszczenie czewkinitu-(Ce) – duży, szary, pośrodku – i powstanie gagarinitu-(Ce) – jasne, drobne kryształy dookoła

ku jako minerały węglanowe. Jednak tego typu złóż w świecie jest stosunkowo niewiele, choć te największe, z którego pozyskuje się większość REE – złożo Bayan Obo – jest w dużej mierze złożem węglanowym. Jest ono usytuowane w Chinach przy granicy z Mongolią. Jego geneza jest bardzo złożona i nie do końca wyjaśniona. W największym skrócie – przy jego tworzeniu mieliśmy do czynienia z oddziaływaniem tzw. roztworów hydrotermalnych, generowanych głęboko pod ziemią podczas procesów metamorficznych w magnezowo-wapniowe skały węglanowe – dolomity. Kluczowy był skład tych roztworów, bo tylko niektóre z nich są zdolne uruchomić ze struktury minerału i potem transportować pierwiastki ziem rzadkich.

Zrozumienie procesów mobilizacji i koncentracji REE jest jednym z głównych celów współczesnych badań złożotwórczych. Obecnie na Wydziale Geologii UW bada się wyniki eksperymentów wykonanych w ramach współpracy w laboratoriach GeoForschungs-Zentrum w Poczdamie, a prowadzonych, by poznać mechanizmy zachowywania się pierwiastków ziem rzadkich (REE) podczas przeobrażeń hydrotermalnych. Głównym obiektem dociekań jest jeden z minerałów akcesorycznych – czewkinit.

Fluidy

Minerały grupy czewkinitu (CGM) to minerały akcesoryczne – krzemiany Ti, Fe i Ca zawierają w swojej

SŁOWNICZEK

Minerały akcesoryczne

Niewielka część minerałów budujących skałę. Występują zwykle w postaci niedużych kryształów, widocznych pod mikroskopem.

Roztwory hydrotermalne

Roztwory wody nasyconej zarówno gazami, jak i związkami w niej rozpuszczalnymi, organicznymi i nieorganicznymi w bardzo wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem, penetrujące skały przez mikroszczeliny.

Procesy metamorficzne

Ogół procesów zachodzących w warunkach wysokich temperatur i ciśnienia prowadzących do zmiany skały (bez jej stopienia) przez przebudowę jej składu mineralnego (jedne minerały są zastępowane przez inne), chemicznego i teksturalnego (zmiany ułożenia składników).

HFSE (ang. *high field strength elements*)

Grupa pierwiastków, które koncentrują się na końcowych etapach ewolucji magmowej, prowadzącej do zmiany składu magmy od pierwotnej – ultrazasadowej, charakterystycznej dla stref górnego płaszcza Ziemi – do kwaśnej, zasobnej w krzemionkę i pierwiastki alkaliczne (Na, K). Następuje to w wyniku wielu procesów, zachodzących głęboko pod powierzchnią Ziemi i przebiegających w czasie niekiedy dochodzącym nawet do milionów lat.

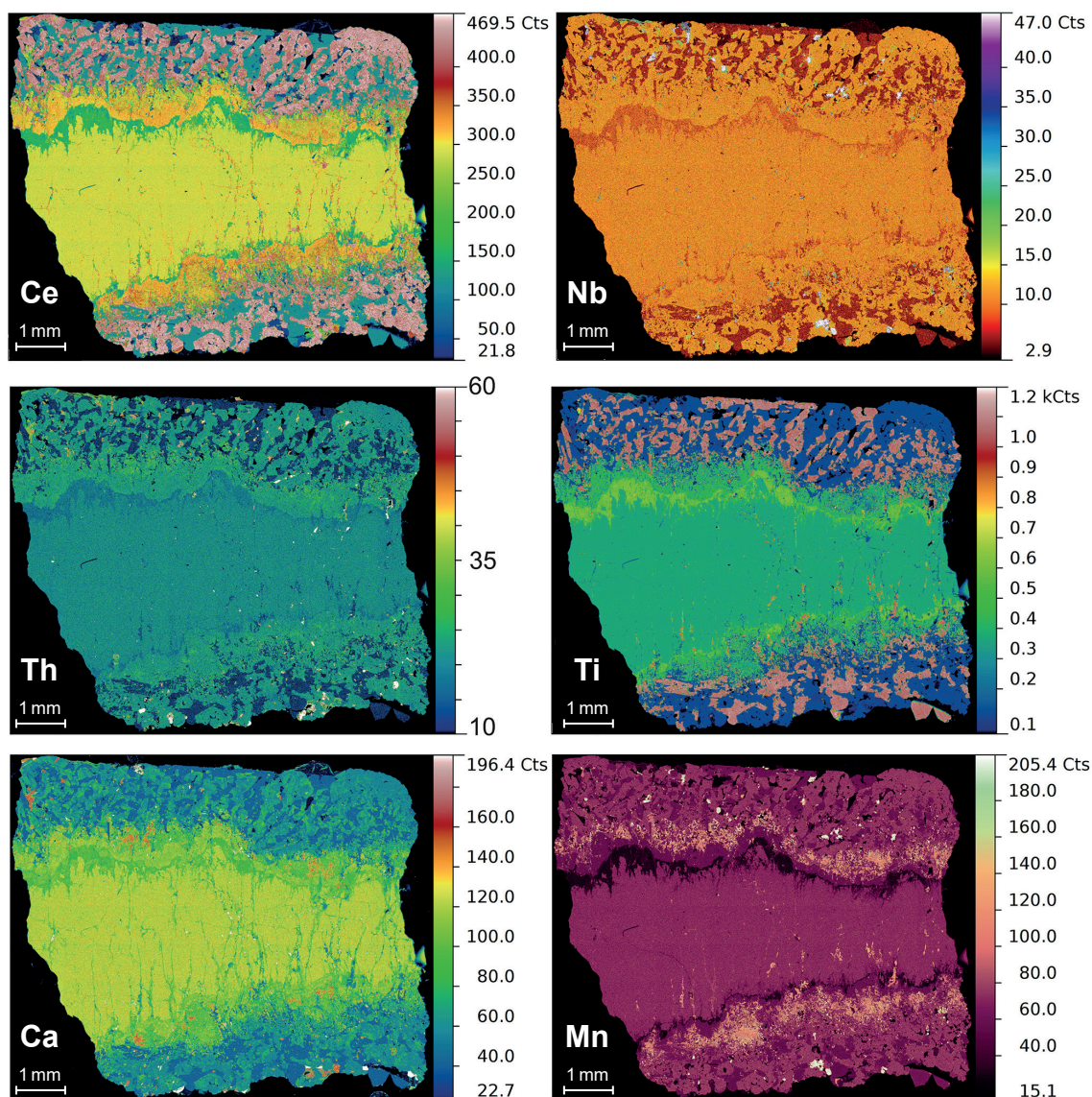
Pegmatyt

Szczególny rodzaj skał magmowych charakteryzujący się obecnością dużych lub bardzo dużych (nawet wielkości kilku metrów) kryształów. Zwykle są związane z ostatnimi etapami krystalizacji magmy kwaśnej, kiedy duża ilość resztkowych roztworów ma możliwość krystalizacji w przestrzeniach w formie żył lub kawern.

Parageneza mineralna

Zespół minerałów występujących w skałe, mających to samo pochodzenie. Na przykład granit po wykrystalizowaniu składa się z kilku minerałów, takich jak kwarc, skalenie, tyszczki, które wykrystalizowały z tego samego stopu magmowego. Po jakimś czasie skała ulega oddziaływaniu roztworów hydrotermalnych, w wyniku czego powstają inne minerały, które tworzą nową paragenezę.

Rozkład koncentracji wybranych pierwiastków w próbce zmienionego kryształu czewkitu wykonany na podstawie widm EDS za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Skala barw z prawej strony odpowiada zmianie koncentracji pierwiastka. Na przykład najwyższe koncentracje Ce reprezentują strefy o barwie różowo-brązowej, a najniższe obszary ciemnoniebieskie



strukturze do 50 proc. pierwiastków ziem rzadkich oraz znaczące ilości pierwiastków o dużym potencjale jonowym (HFSE), takich jak Zr, Nb oraz aktynowce. Jest to grupa występująca dość pospolicie w przyrodzie. Obecnie są znane setki wystąpień minerałów tej grupy na świecie. Co ciekawe, minerały grupy czewkitu są uznawane za lidera, jeśli chodzi o ilość różnych pierwiastków, które mogą one wbudować do swojej struktury krystalicznej. Do tej pory stwierdzono ich aż 56.

Zachowanie CGM, czyli ich podatność na wchodzenie w reakcje pod wpływem oddziaływania fluidów hydrotermalnych, podobnie jak to się dzieje w przypadku innych minerałów zasobnych w pierwiastki ziem rzadkich (REE), np. monacytu, ksenotymu, apatytu, allanitu czy tytanitu, istotnie wpływa na mobilność REE. Procesy te w naturze zachodzą w warunkach metamorficznych, zwykle na głębokościach kilku kilometrów, gdzie temperatury dochodzą do kilkuset

(maks. 600) stopni Celsjusza. Znajomość tych procesów i ich mechanizmów przekłada się znacząco na wyjaśnienie pochodzenia niektórych złóż tych pierwiastków. Prowadzone na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego badania przemian CGM wywołanych przez fluidy hydrotermalne umożliwiły odtworzenie kilku sekwencji (różnych modeli) ich przeobrażeń. Ich przyczyną były przede wszystkim różnice w składzie chemicznym fluidów. Różniły się one koncentracją takich składników, jak fluor, chlor, dwutlenek węgla, grupy hydroksylowe czy siarczanowe. Wpływ miały również zmiany temperatury oraz lotności tlenu w układzie. Różne asocjacje produktów przemian powodują zróżnicowane „wzorce zachowań” REE, HFSE oraz aktynowców. Może dochodzić do ich zatrzymania w produktach przeobrażeń lub też usunięcia ich z systemu. Przy tego rodzaju badaniach zwykle brak jest bezpośrednich danych dotyczących składu fluidu. Powoduje to, że informacja ta musi zostać odtworzo-

na w sposób pośredni, np. w oparciu o fazy będące produktami działalności fluidów (węglany, fluorki, chlorki itp.). Bardzo przydatne są również obserwacje tekstur powstających podczas reakcji. Jest to dobrze widoczne podczas obserwacji preparatów pod elektronowym mikroskopem skaningowym.

Przykładowo obserwacja rozpadu czewkinitu-(Ce), występującego w pegmatytach alkalicznych granitów Gór Wiśniowych (Ural, Rosja) ujawnia mechanizm powstania nowego zespołu minerałów złożonego z bastnazytu cerowego, czyli fluorowęglanu pierwiastków ziem rzadkich, ilmenitu – tlenku tytanu, oraz kolumbitu – tlenku żelaza i niobu. Dodatkowo powstają kwarc i nieco kalcytu. Proces ten następuje w obecności roztworów bogatych w dwutlenek węgla i fluor, przechodząc przez zespół skomplikowanych etapów pośrednich.

Warto zwrócić uwagę na to, iż jednym z powstających nowych minerałów jest fluorowęglan ziem rzadkich – bastnazyt-(Ce), będący najważniejszym nośnikiem lekkich ziem rzadkich w najbardziej wartościowych złożach pierwiastków ziem rzadkich na świecie, w tym również w największym na świecie – Bayan Obo w Chinach.

W innych warunkach, w zależności od składu chemicznego roztworów hydrotermalnych, może zachodzić inny proces. Pierwiastki ziem rzadkich mogą zostać odprowadzone przez roztwory w inne strefy górotworu lub usunięte z systemu, co ma znaczące konsekwencje dla formowania się (lub nie) złóż tych pierwiastków.

Aby obliczyć warunki temperatury i ciśnienia tych zjawisk, potrzebne są bardziej precyzyjne dane analityczne w postaci składu chemicznego powstających faz mineralnych. Do tych celów służy mikrosonda elektronowa. Dzięki precyzyjnym pomiarom zawartości wybranych pierwiastków w obserwowanych strefach reakcji potrafimy określić drogi i zasięg migracji poszczególnych pierwiastków (oczywiście tylko w mikroobszarze, czyli w ramach badanej próbki, której średnica nie przekracza 1 cala).

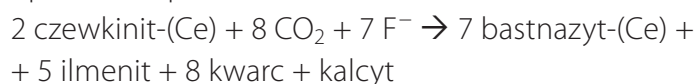
Jak się okazuje, mobilność REE w dużej mierze jest zależna od składu fluidów hydrotermalnych, w szczególności udało nam się udokumentować duży wpływ obecności jonów fluoru, które w wielu naturalnych, badanych przez nas układach skutecznie uruchamiały zwłaszcza lekkie pierwiastki ziem rzadkich (LREE) z minerałów krzemianowych i fosforanów, prowadząc w konsekwencji do powstawania cenniejszych – w kontekście zarówno zawartości LREE, jak i łatwości ich pozyskiwania – związków fluorowęglanowych.

Osiągnięcie

W celu podjęcia próby kompleksowego poznania przebiegu mechanizmów przemian hydrotermalnych czewkinitu postanowiliśmy zaplanować serię ekspe-

rymentów (są one przeprowadzane w laboratorium hydrotermalnym w Poczdamie w GeoForschungs-Zentrum). Ich zadaniem jest – przez odpowiedni dobór wartości ciśnienia i temperatury oraz składu chemicznego fluidów hydrotermalnych oraz substratów – otrzymanie jak najbliższych naturze paragenez mineralnych. Będzie to próba skopiowania natury (oczywiście niedoskonała, bo nie sposób jest wziąć pod uwagę wszystkich możliwych zmiennych i reagentów biorących udział w naturalnych reakcjach), odtworzenie warunków sprzyjających tworzeniu różnych, wtórnych faz powstających kosztem czewkinitu-(Ce), a uwalniających do roztworu pierwiastki ziem rzadkich, które z kolei budują nowe minerały (fluorowęglany czy fosforany) jeszcze zasobniejsze w REE i o strukturze bardziej sprzyjającej pozyskiwaniu REE. Wyniki kolejnych eksperymentów

Reakcja rozpadu czewkinitu-(Ce) może zostać opisana w uproszczeniu równaniem:



są korygowane przez zmianę wybranych parametrów (ciśnienia, temperatury, składu fluidów oraz substratów), a otrzymane wyniki ponownie szczegółowo badane za pomocą skaningowych mikroskopów elektronowych oraz mikrosondy, by znów zaproponować zoptymalizowane, nowe parametry dla kolejnego doświadczenia. Wydaje się to dość nudną i rutynową ścieżką, ale rzeczywistość potrafi zaskoczyć. W jednym z pierwszych eksperymentów z zastosowaniem roztworów wodnych (fluidów) bogatych we fluor otrzymaliśmy bardzo rzadki minerał, który w przyrodzie został opisany tylko z jednego miejsca. Ten minerał to gagarinit-(Ce) – fluorek ziem rzadkich i sodu, opisany z alkalicznego kompleksu magmowego Strange Lake w Kanadzie. Jak to ma znaczenie? Dla nas spore, bowiem parametry zastosowane w naszym eksperymencie dokładnie odpowiadają tym, w których tworzy się gagarinit-(Ce), dlatego powstał właśnie ten minerał, a nie inny. Możemy je więc dość dokładnie określić, a co za tym idzie – zaproponować warunki powstawania paragenazy i złoża. Nasze badania trwają i liczymy na więcej tego typu niespodzianek, z nowymi, nieopisanymi jeszcze minerałami włącznie.

Nasze badania były możliwe dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Centrum Nauki, projekt 2017/26/M/ST10/00407.

Chcesz wiedzieć więcej?

Bagiński B., Macdonald R., Dzierżanowski P., Zozulya D., Kartashov P.M., *Hydrothermal alteration of chevkinite-group minerals. Part 1. Hydration of chevkinite-(Ce)*, „Mineralogical Magazine”, 2015.

Macdonald R., Bagiński B., Kartashov P.M., Zozulya D., Dzierżanowski P., *Hydrothermal alteration of chevkinite-group minerals. Part 2. Metasomatism from the Keivy massif, Kola Peninsula, Russia*, „Mineralogical Magazine”, 2015.

Macdonald R., Bagiński B., Belkin H.E., Stachowicz M., *Composition, paragenesis and alteration of the chevkinite group of minerals*, „American Mineralogist”, 2019.

Verplanck P.L., Hitzman M.W., *Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits*, <https://pubs.geoscienceworld.org/segweb/books/book/1998/Rare-Earth-and-Critical-Elements-in-Ore-Deposits>.