

ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ Zr

- В 1789 г. член Берлинской академии наук Мартин Генрих Клапрот, анализируя известный еще с древних времен минерал циркон, открыл окисел неизвестного еще элемента и назвал его циркониевой землей. Через 35 лет после открытия Клапрота, в 1824 г., известный шведский химик Йенс Якоб Берцелиус получил элементарный цирконий путем восстановления фторцирконата калия металлическим натрием. Однако полученный таким путем цирконий содержал многочисленные примеси.



- Повышенный интерес, проявляющийся к цирконию в настоящее время, объясняется тем, что он обладает высокой коррозионной стойкостью и замечательными металлическими свойствами. В связи с этим он активно используется в атомной технике, являясь важнейшей составной частью различных сплавов, используемых в качестве конструкционных материалов ядерных реакторов. Широко применяется цирконий в черной и цветной металлургии. Стали с небольшими добавками циркония обладают повышенной пластичностью, жаростойкостью, кислотоупорностью. В кожевенной и текстильной промышленности с помощью сульфата циркония производят дубление кожи. В медицинской практике цирконий используют в виде нитей при наложении швов, для изготовления хирургических инструментов.



ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ HF

- В отличие от циркония, гафний – «молодой» элемент. Он был предсказан Д.И. Менделеевым, однако описать его свойства в то время не удалось. Систематические поиски элемента №72 были начаты только в начале XX века. На основе электронной модели атома Нильс Бор объяснил порядок размещения элементов в периодической системе и сделал вывод о том, что элемент №72 должен быть аналогом циркония. Сотрудники Института теоретической физики в Копенгагене венгр Дьердь Хевеши и голландец Дирк Костер с помощью рентгеноспектрального анализа остатков после выщелачивания в кипящих кислотах циркона обнаружили элемент №72 и в 1923 г. объявили о его открытии. Они присвоили ему название «гафний» в честь города Копенгагена, где было сделано открытие, так как Hafnia старое латинское название столицы Дании.



- ❑ Развитие атомной техники привело к бурному расцвету металлургии гафния. Дело в том, что если в химическом отношении цирконий и гафний – аналоги, то в атомной технике – они антиподы. Поэтому разделение этих элементов стало необходимым и в 1949 г. В США был разработан способ их разделения с помощью метода жидкостной экстракции.
- ❑ Гафний используется при изготовлении ядерных энергетических установок для подводного флота.
- ❑ Является компонентом жаропрочных сплавов.
- ❑ Гафниевая фольга применяется в фотолампах-вспышках.
- ❑ В целом более 80% гафния потребляет ядерная энергетика.



ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

- ▣ Zr и Hf по внешнему виду напоминают сталь. Они очень ковкие, довольно мягкие.
- ▣ Плотность Zr – 6,49 г/см³, Hf – 13,09.
- ▣ Температура плавления Zr – 1855 °С, Hf – 1949 °С.
- ▣ Температура кипения Zr – 4325 °С, Hf – 5227 °С.
- ▣ В периодической системе оба элемента находятся в побочной подгруппе IV группы.
- ▣ Порядковый номер Zr 40, Hf 72.
- ▣ Атомный вес Zr = 91,22 , Hf = 178,49.
- ▣ В природных условиях Zr состоит из 5 устойчивых изотопов, а Hf из 6.



- Для Zr и Hf характерна валентность 4+. Они образуют соединения с азотом, углеродом, галогенами. В обычных условиях оба металла устойчивы по отношению к воздуху, воде, щелочам и кислотам.
- Реагируют с царской водкой, концентрированной плавиковой кислотой.
- Порошкообразный Zr легко окисляется и при повышенной температуре воспламеняется.
- Окислы Zr и Hf – белые огнеупорные вещества, нерастворимые в воде и в кислотах.
- Гидроксид Zr обладает слабыми основными свойствами, он почти нерастворим в воде, однако растворяется в кислотах. Несмотря на наличие основных свойств у оксида циркония, он, проявляя амфотерность, при повышенных температурах образует соли с основными оксидами, например CaZrO_3 .
- Аналогичным образом ведет себя и гафний, однако он отличается более основными свойствами.
- Хлориды обоих металлов растворимы в воде, они легко испаряются, переходя в парообразное состояние, не плавясь.
- Фториды с водой почти не реагируют.
- Zr и Hf образуют многочисленные комплексные соединения; наиболее устойчивыми являются фторидные комплексы типа Me_2ZrF_6 .



ОСНОВНЫЕ МИНЕРАЛЫ-НОСИТЕЛИ Zr

- В настоящее время известно несколько десятков собственных минералов Zr. Многие минералы Zr еще очень слабо изучены, так как крайне редки. Широко распространен лишь циркон, остальные встречаются в щелочных породах или в карбонатитах. Большинство минералов Zr относятся к силикатам.
- Благодаря своим амфотерным свойствам цирконий может выступать либо в качестве катиона, либо в качестве анионообразователя. Поэтому в слабо щелочных породах образуется циркон, т.е. соединение, в котором цирконий играет роль катиона, а при избытке щелочных элементов и недостатке кремния и алюминия, т.е. в агпаитовых породах, образуются цирконосиликаты.



МИНЕРАЛЫ ZR:

▣ Циркон $Zr[SiO_4]$



▣ Хибинскит $K_2Zr[Si_2O_7]$



▣ Бадделеит ZrO_2



Циркелит $(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Y}, \text{Fe})(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Th})_3\text{O}_7$



ОСНОВНЫЕ МИНЕРАЛЫ-НОСИТЕЛИ HF

- Гафниевых минералов в «чистом» виде в природе не обнаружено. Однако в некоторых разновидностях циркона содержание гафния становится настолько высоким, что им присвоены собственные названия: гафнон (70 – 72,5 % HfO_2), гафниевый циркон (до 31 % HfO_2)



□ Гафнон $(\text{Hf,Zr})[\text{SiO}_4]$:



ПОВЕДЕНИЕ Zr И Hf В ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

- ▣ Кларки Zr и Hf в земной коре соответственно 0,0173 и 0,00045%. Для обоих элементов характерна очень высокая степень рассеяния в горных породах. Zr является самым распространенным из редких элементов. Hf относится к низкокларковым элементам, и его геохимическая судьба зависит от Zr.
- ▣ Поведение циркония в геохимических процессах определяется тем что:
 - ▣ 1. Zr является хорошим комплексообразователем, что во многих случаях обеспечивает его высокую миграционную способность.
 - ▣ 2. В физико-химической системе $ZrO_2 - SiO_2$ практически при любых значениях отношений этих окислов образуется устойчивая промежуточная фаза $ZrSiO_4$, что и определяет широкое развитие акцессорного циркона в различных породах.

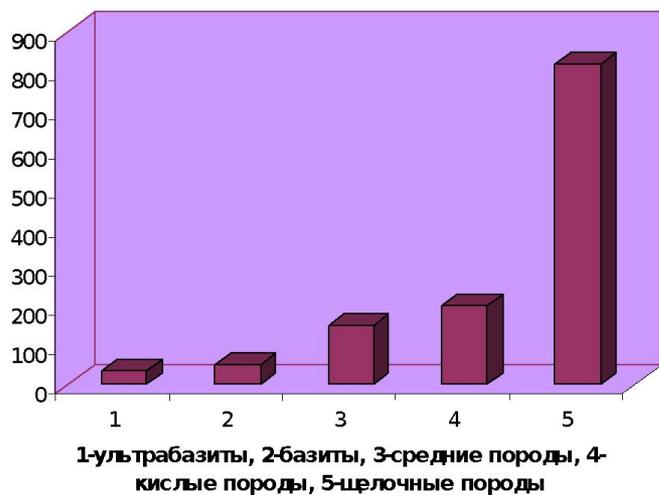


МАГМАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

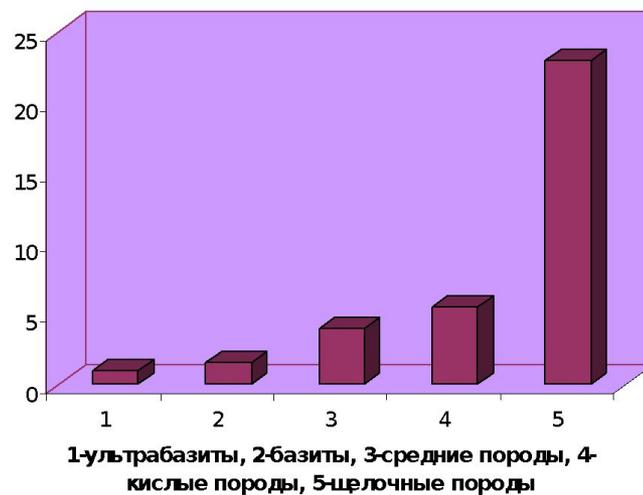
- Содержания Zr и Hf постепенно возрастают от ультраосновных пород к кислым . Резко повышенными их количествами выделяются щелочные образования.



Среднее содержание (г/т) Zr в магматических горных породах



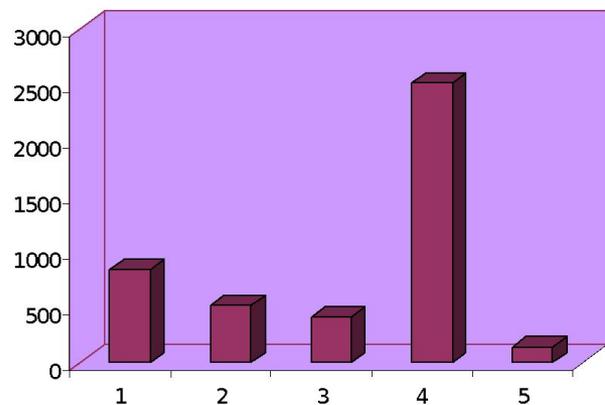
Среднее содержание (г/т) Hf в магматических горных породах



- Данных о закономерностях распределения Zr и Hf в *ультраосновных породах* мало. Содержание Zr в дунитах, перидотитах и пироксенитах обычно колеблется от 10 до 40 г/т, Hf – от 0,14 до 3,65 г/т. Рассеиваются Zr и Hf преимущественно в пироксенах, амфиболах, слюдах, гранатах.
- Большая часть Zr и Hf в *основных породах* рассеяна в темноцветных минералах, однако обычным для этих пород является и циркон, который часто ассоциирует с амфиболом и биотитом.
- В *средних породах* содержания Zr в диоритах обычно составляют от 52 до 284 г/т. Hf в этих породах около 4 г/т.
- Кислые породы обогащены Zr и Hf. Резко выделяются высокими концентрациями как Zr, так и Hf, гранитоиды щелочного ряда.
- Наиболее высокие концентрации Zr и Hf характерны для *щелочных магматических пород*.

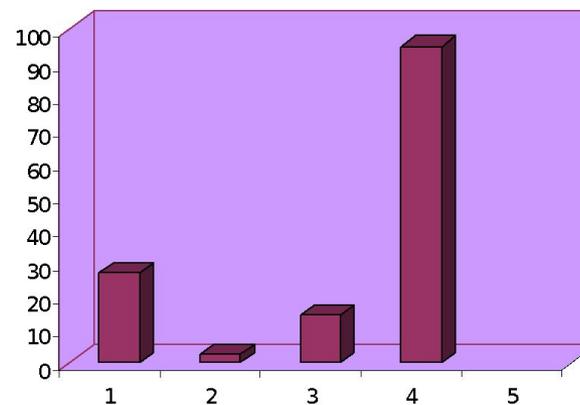


Среднее содержание Zr (г/т) в щелочных породах



1-щелочные граниты, 2-щелочные сиениты, 3-миаскитовые нефелиновые сиениты, 4-апатитовые нефелиновые сиениты, 5-щелочные габброиды

Среднее содержание Hf (г/т) в щелочных породах



1-щелочные граниты, 2-щелочные сиениты, 3-миаскитовые нефелиновые сиениты, 4-апатитовые нефелиновые сиениты, 5-щелочные габброиды



- ▣ Среди щелочных пород наиболее высокими содержаниями Zr и Hf характеризуются агпаитовые нефелиновые сиениты. В этих породах наблюдается избыток щелочей по отношению к алюминию, которого не хватает, чтобы связать щелочные металлы в виде нефелина и калиевого полевого шпата. В таких условиях возникают цирконио- и титаносиликаты: цирконий и титан стабилизируют неустойчивые структуры щелочных силикатов. Поэтому главным циркониевым минералом агпаитовых нефелиновых сиенитов является эвдиалит. Zr рассеивается и в темноцветных минералах.



ПРОЦЕССЫ МЕТАМОРФИЗМА

- ▣ Средние содержания Zr и Hf в метаморфических породах соответственно равны 212 и 5 г/т.
- ▣ Форма нахождения Zr в метаморфических породах практически не исследована. В большинстве случаев в них обнаруживается лишь акцессорный циркон.
- ▣ В целом можно отметить, что содержания Zr и Hf в метаморфических породах во многом зависят от их концентраций в исходных породах.

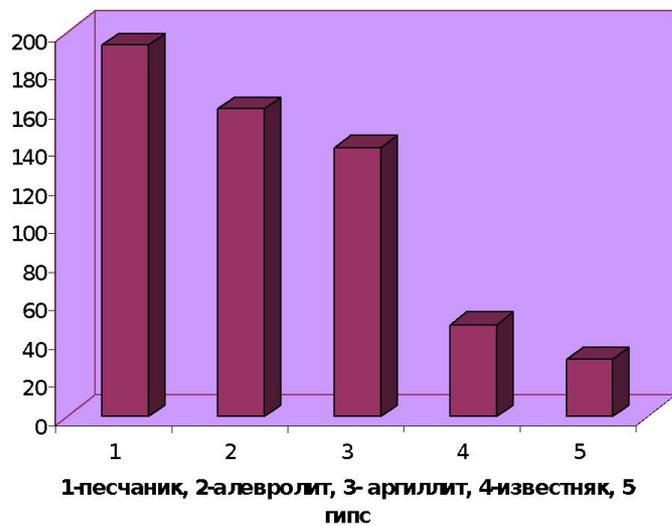


ПОВЕДЕНИЕ В ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ ВЫВЕТРИВАНИЕ И ОСАДКОНАКОПЛЕНИЕ

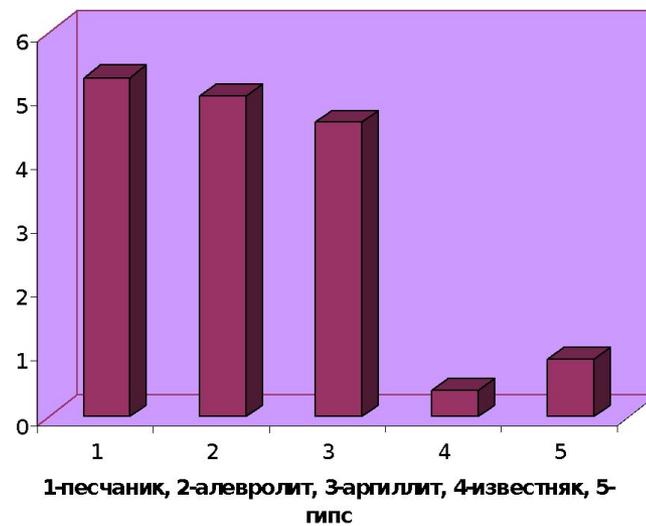
- Наиболее распространенный в магматических породах минерал циркония, циркон, является очень устойчивым, поэтому накапливается в обломочных образованиях, иногда формируя огромные промышленные россыпи. (Квинсленд, Австралия).
- В процессах выветривания увеличивается содержание Zr и Hf в корах выветривания по сравнению с исходным субстратом. Кроме механического накопления в виде циркона эти элементы интенсивно концентрируются в глинистом веществе.



Среднее содержание Zr в осадочных породах



Среднее содержание Hf в осадочных породах



ГИДРОСФЕРА

- ▣ Среднее содержание Zr в природных водах суши составляет 2,6 мкг/л.
- ▣ В водах Мирового океана среднее содержание растворенной формы Zr составляет 0,026 мкг/л. Во взвеси находится всего 0,75-98 г/т. Если в реках преобладает взвешенная форма, то в океане ведущую роль играет растворенная форма Zr. Это объясняется тем, что главная часть терригенного материала осаждается в прибрежной зоне, и только незначительное количество легких частиц выносятся в океан.
- ▣ Распределение Hf в водах рек и океанов исследованы слабо. Его содержание в речной взвеси составляет 1,7-5,4 г/т.
- ▣ По аналогии с Zr можно считать, что миграция гафния в речной взвеси происходит в составе глинистых акцессорных и фемических минералов.



БИОСФЕРА

- ▣ Zr и Hf относятся к группе элементов, мало распространенных в живом веществе планеты.
- ▣ Содержание Zr в золе растений суши составляет около 0,01%. В планктоне Тихого океана установлено от <1,9 до 30 г/т этого элемента, содержится он и в рыбах. Высокие содержания Zr устанавливаются в золе каменного угля (около 480 г/т)
- ▣ Биогеохимия Hf почти не исследована, однако он обнаружен в планктоне Тихого океана (0,05-0,3 г/т), в костях рыб (0,8 г/т)



МЕСТОРОЖДЕНИЯ Zr

- ▣ Мировая добыча Zr составляет около 2-3 млн.т, Hf – первые десятки тонн.
- ▣ Главными добывающими Zr странами являются Австралия и США. В мировой добыче Zr главное место принадлежит цирконовым россыпям. Из других типов важнейшими являются месторождения, связанные с щелочными породами.



МЕСТОРОЖДЕНИЯ Zr В РОССИИ:

