

Prvky vzácných zemin -
Rare Earth Elements
(*REE*)

Prvky vzácných zemin - Rare Earth Elements (REE)

PERIODIC TABLE
Atomic Properties of the Elements

NIST
National Institute of Standards and Technology
Technology Administration, U.S. Department of Commerce

Frequently used fundamental physical constants
For the most accurate values of these and other constants, visit physics.nist.gov/constants
1 second = 9 192 631 770 periods of radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of ¹³³Cs

speed of light in vacuum c 299 792 458 m s⁻¹ (exact)
Planck constant h 6.626 069 57 × 10⁻³⁴ J s ($h = h/2\pi$)
elementary charge e 1.602 2 × 10⁻¹⁹ C
electron mass m_e 9.109 383 56 × 10⁻³¹ kg
 $m_e c^2$ 0.5110 MeV
proton mass m_p 1.672 6 × 10⁻²⁷ kg
 α 1/137.036
Rydberg constant R_∞ 10 973 732 m⁻¹
 $R_\infty c$ 3.289 842 × 10¹⁵ Hz
 $R_\infty hc$ 13.605 7 eV
Boltzmann constant k 1.380 7 × 10⁻²³ J K⁻¹

Solids
 Liquids
 Gases
 Artificially Prepared

1 H Hydrogen 1.00794	2 He Helium 4.002602																	18 VIII He Helium 4.002602	
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182																	10 VIIA Ne Neon 20.1797	
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050																	17 VIIA Cl Chlorine 35.453	18 VIII Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.409	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.04	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798		
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 101.07	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.293		
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.9128	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967			
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Uun Ununnilium (281)	111 Uuu Unununium (272)	112 Uub Unbibium (285)	114 Uuq Ununquadium (289)	116 Uuh Ununhexium (292)	118 Uuo Ununoctium (294)	120 Uuq Ununquadium (289)	122 Uuh Ununhexium (292)	124 Uuo Ununoctium (294)			
		Actinides	103 Lr Lawrencium (262)	104 Th Thorium 232.0381	105 Pa Protactinium 231.03688	106 U Uranium 238.02891	107 Np Neptunium 237	108 Pu Plutonium (244)	109 Am Americium (243)	110 Cm Curium (247)	111 Bk Berkelium (247)	112 Cf Californium (251)	113 Es Einsteinium (252)	114 Fm Fermium (257)	115 Md Mendelevium (258)	116 No Nobelium (259)	118 Lr Lawrencium (262)		

Atomic Number, Ground-state Level, Symbol, Name, Atomic Weight, Ground-state Configuration, Ionization Energy (eV)

Based upon ¹²C. () indicates the mass number of the most stable isotope. For a description of the data, visit physics.nist.gov/data NIST SP 966 (September 2003)

IUPACH – REE zahrnují:

Lanthanoidy (Ln) + La

Yttrium

Skandium

V geologických vědách je často Sc vyjmuto ze souboru REE

Prvky vzácných zemin-historie



gadolinit-(Y)

1787 Carl Arrhenius - „ytterbit“
1794 Johan Gadolin izoloval Y_2O_3



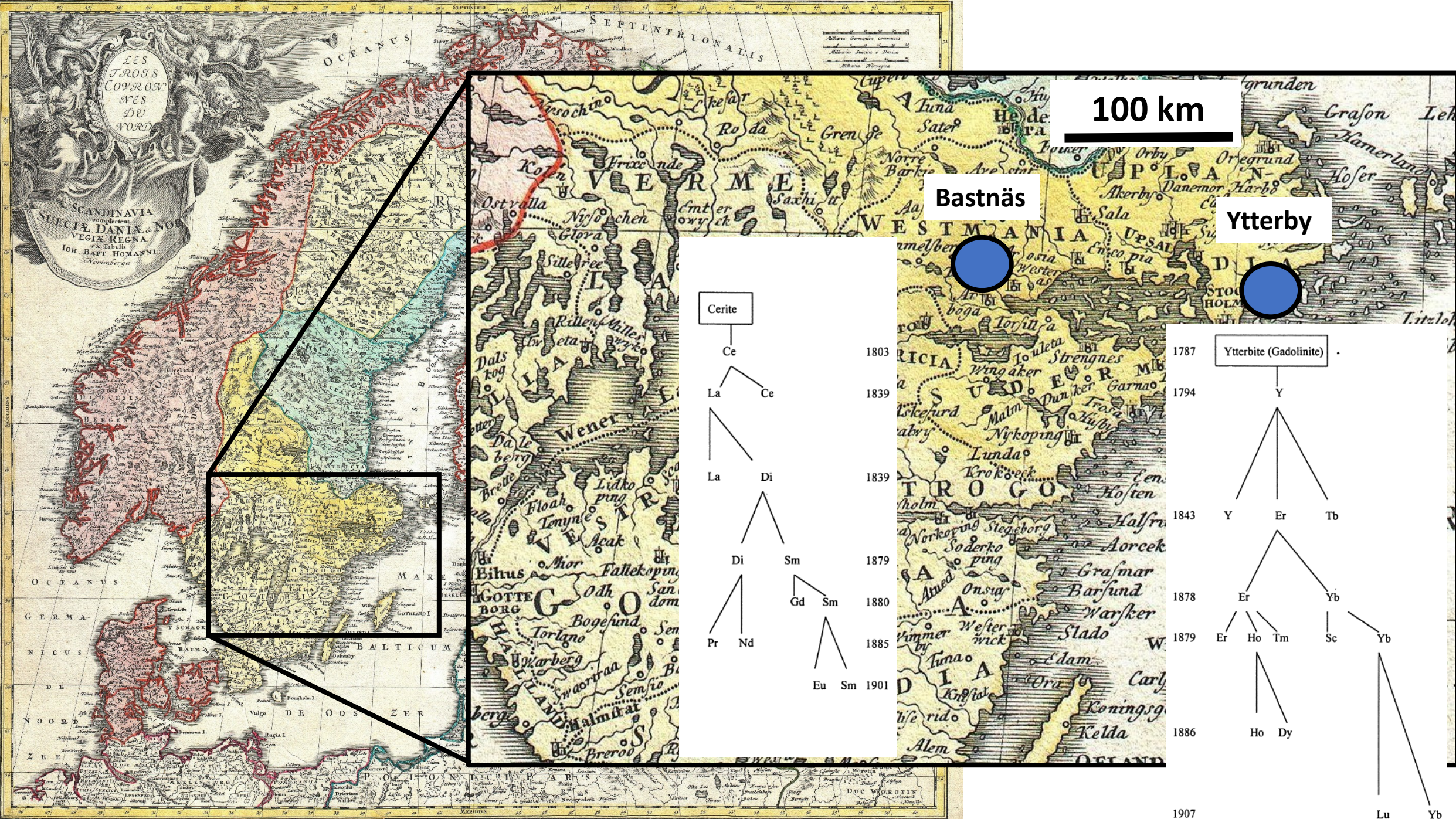
Johan Gadolin
(1760-1852)



Carl Gustaf Mossander
(1797-1858)



Tungsten från Bastnäs
cerit-(Ce), bastnäsit-(Ce)
Nya Bastnäs, Švédsko



LES TROIS COURONNES DES DU NORD
SCANDINAVIA
SUECIA DANIA & NORVEGIA REGNA
IOH. BAPT. HOMANNI
Aerolinge

100 km

Bastnäs

Ytterby

Cerite

Ce

La Ce

La Di

Di Sm

Pr Nd

Gd Sm

Eu Sm

1803

1839

1839

1879

1880

1885

1901

Ytterbite (Gadolinite)

Y

Y Er Tb

Er Yb

Er Ho Tm Sc Yb

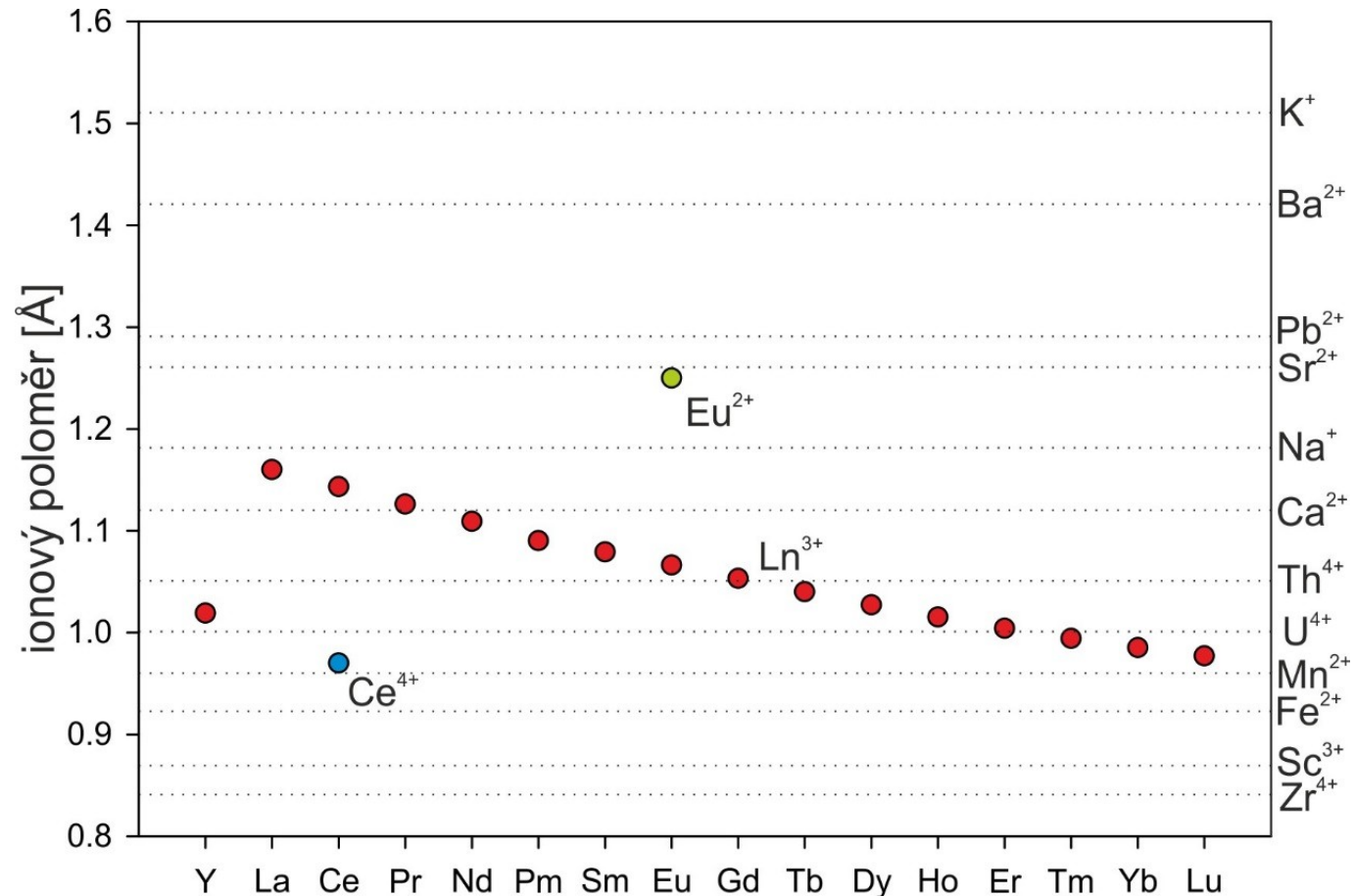
Ho Dy

1907

Lu Yb

Prvky vzácných zemin

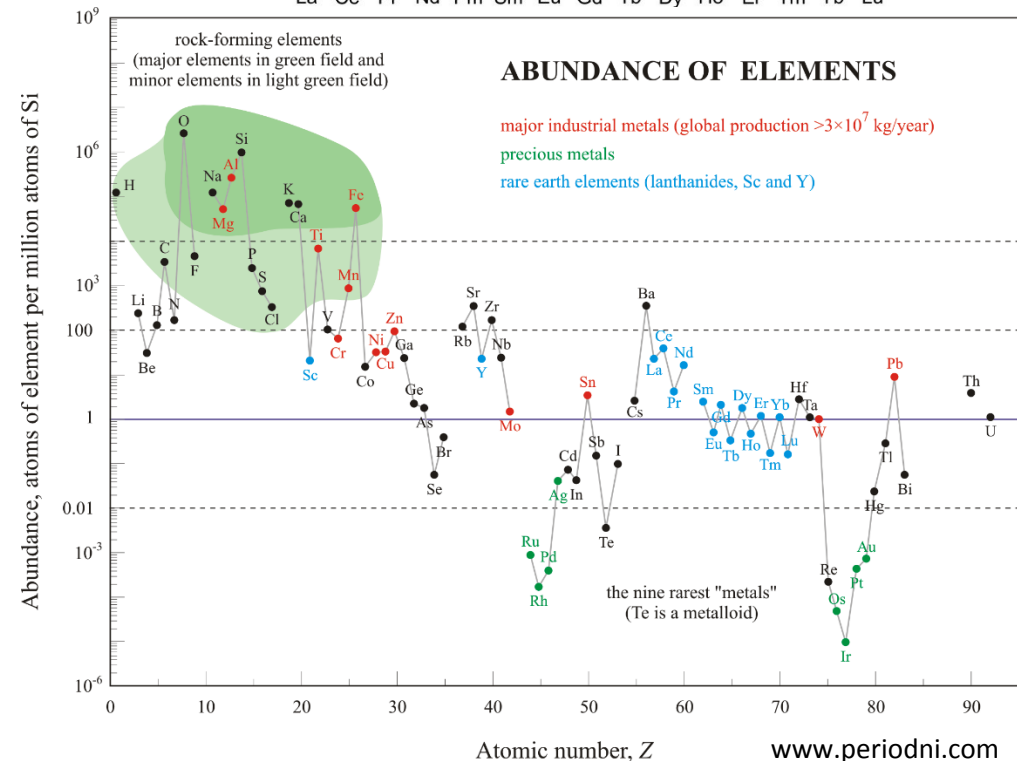
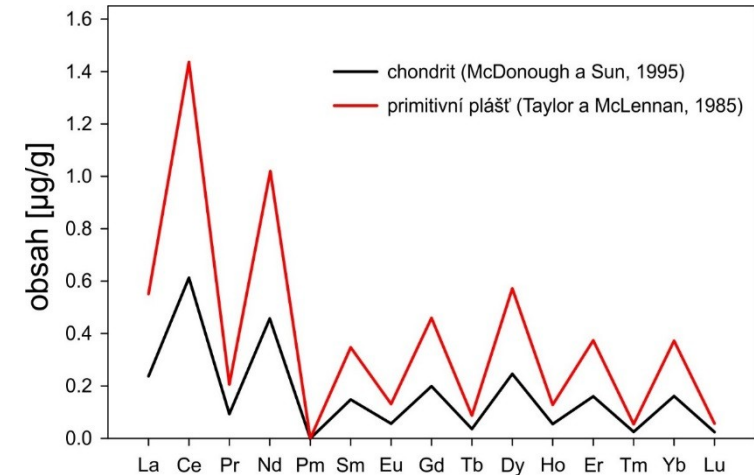
atom. číslo	prvek	symbol a valence	el. konfigurace	velikost ionů [Å]	
				koordinační polyedr	
				VI	VIII
39	yttrium	Y ³⁺	[Kr] 4d ¹ 5s ²	0.90	1.02
57	lanthan	La ³⁺	[Xe] 5d ¹ 6s ²	1.03	1.16
58	cer	Ce ³⁺	[Xe] 4f ² 6s ²	1.01	1.14
58		Ce ⁴⁺	[Xe] 4f ² 6s ²	0.87	0.97
59	praseodym	Pr ³⁺	[Xe] 4f ³ 6s ²	0.99	1.13
60	neodym	Nd ³⁺	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	0.98	1.11
61	promethium	Pm ³⁺	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	0.97	1.09
62	samarium	Sm ³⁺	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	0.96	1.08
63	europium	Eu ³⁺	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	0.95	1.07
63		Eu ²⁺	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	1.17	1.25
64	gadolinium	Gd ³⁺	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	0.94	1.05
65	terbium	Tb ³⁺	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	0.92	1.04
66	dysprosium	Dy ³⁺	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	0.91	1.03
67	holmium	Ho ³⁺	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	0.90	1.02
68	erbium	Er ³⁺	[Xe] 4f ¹² 6s ²	0.89	1.00
69	thulium	Tm ³⁺	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	0.88	0.99
70	ytterbium	Yb ³⁺	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	0.87	0.99
71	lutecium	Lu ³⁺	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	0.86	0.98



Ionové poloměry REE^{3+} ve srovnání s ostatními prvky, v 8-četné koordinaci

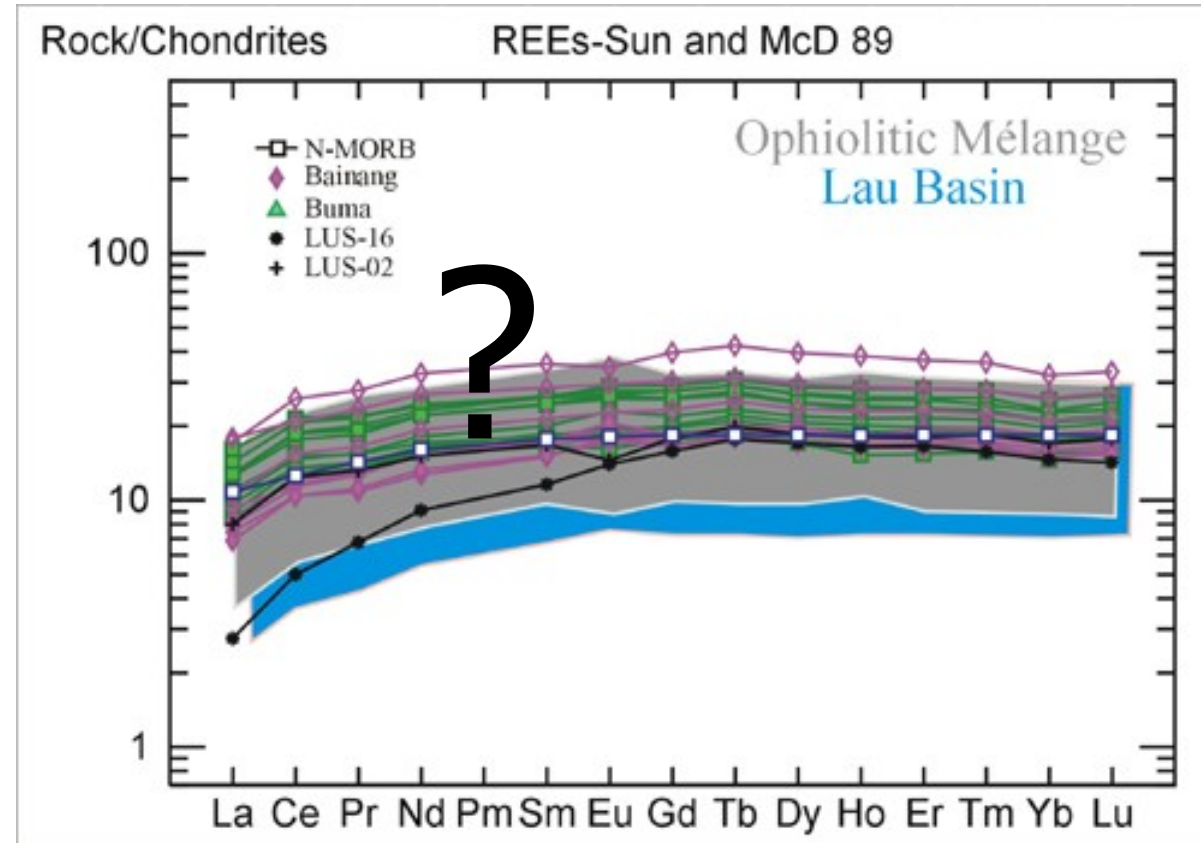
Obsahy *REE* v horninách

atom. číslo	prvek	symbol a valence	obsahy <i>REE</i> [$\mu\text{g/g}$]		
			chondrit	primitivní plášť	kont. kůra průměr
39	yttrium	Y^{3+}	1.57	3.4	20
57	lanthan	La^{3+}	0.237	0.551	16
58	cer	Ce^{3+}	0.613	1.436	33
58		Ce^{4+}			
59	praseodym	Pr^{3+}	0.0928	0.206	3.9
60	neodym	Nd^{3+}	0.457	1.607	16
61	promethium	Pm^{3+}	-	-	-
62	samarium	Sm^{3+}	0.148	0.347	3.5
63	europium	Eu^{3+}	0.0563	0.131	1.1
63		Eu^{2+}			
64	gadolinium	Gd^{3+}	0.199	0.459	3.3
65	terbium	Tb^{3+}	0.0361	0.087	0.6
66	dysprosium	Dy^{3+}	0.246	0.572	3.7
67	holmium	Ho^{3+}	0.0546	0.128	0.8
68	erbium	Er^{3+}	0.16	0.374	2.2
69	thulium	Tm^{3+}	0.0247	0.054	0.3
70	ytterbium	Yb^{3+}	0.161	0.372	2.2
71	lutecium	Lu^{3+}	0.0246	0.057	0.3



Prométhium

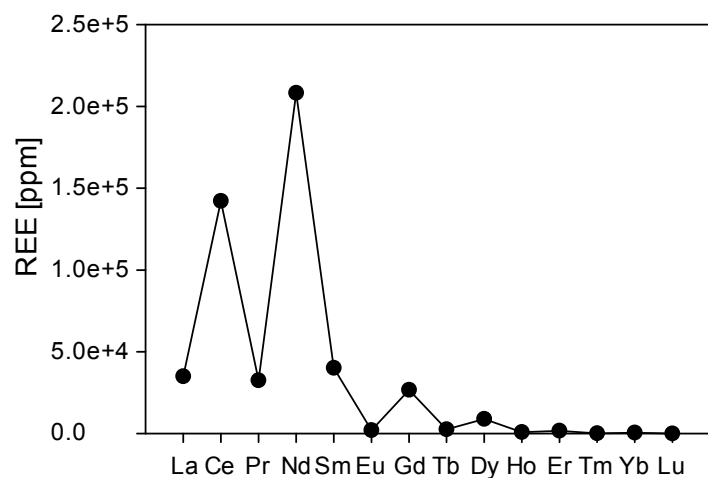
- Ani jeden z 38 izotopů Pm není stabilní
- Nejdelší poločasy rozpadu mají ^{145}Pm ($\lambda=17,7$ let), ^{146}Pm ($\lambda=5,53$ let) a ^{147}Pm ($\lambda=2,62$ let)
- V horninách je přítomen ^{147}Pm v ultrastopovém množství jako:
 - produkt spontánního štěpení ^{238}U (cca 560 g v celé zemské kůře)
 - produkt rozpadu ^{151}Eu ($\lambda=5 \times 10^{18}$ let; cca 12 g v celé zemské kůře)
- Pm je prakticky v horninách nedetekovatelné
 - S výjimkou uraninitu z Konga ($4,5 \times 10^{-18}$ g $^{147}\text{Pm/g}$ uraninitu), Attrep et al. (1968)



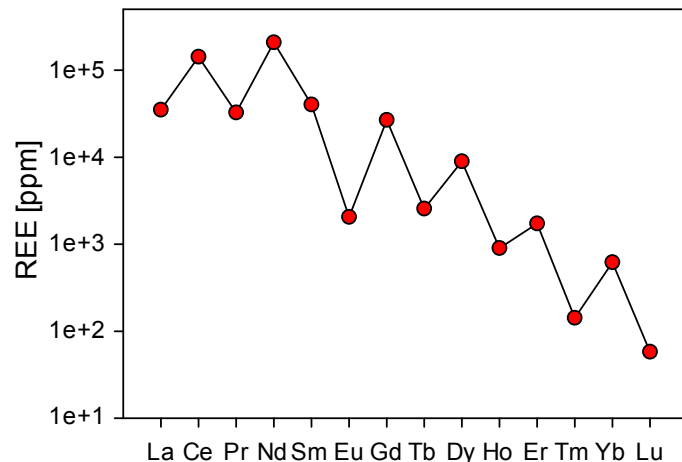
Guilmette (2005)

Normalizace křivky *REE*

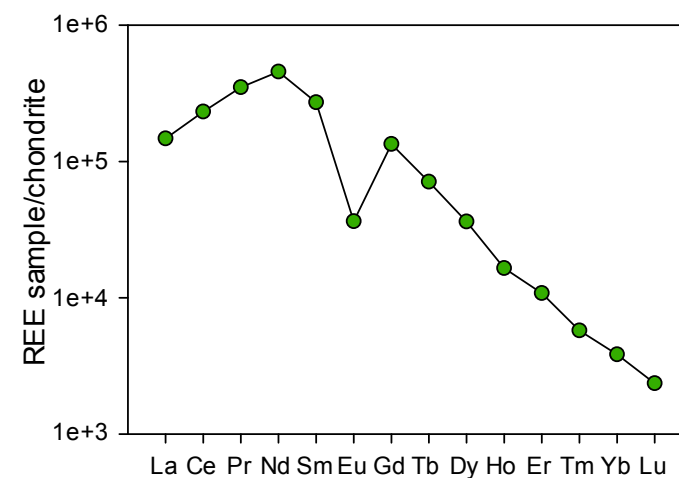
Obsahy *REE* v ppm
lineární škála na ose y



Obsahy *REE* v ppm
logaritmická škála na ose y



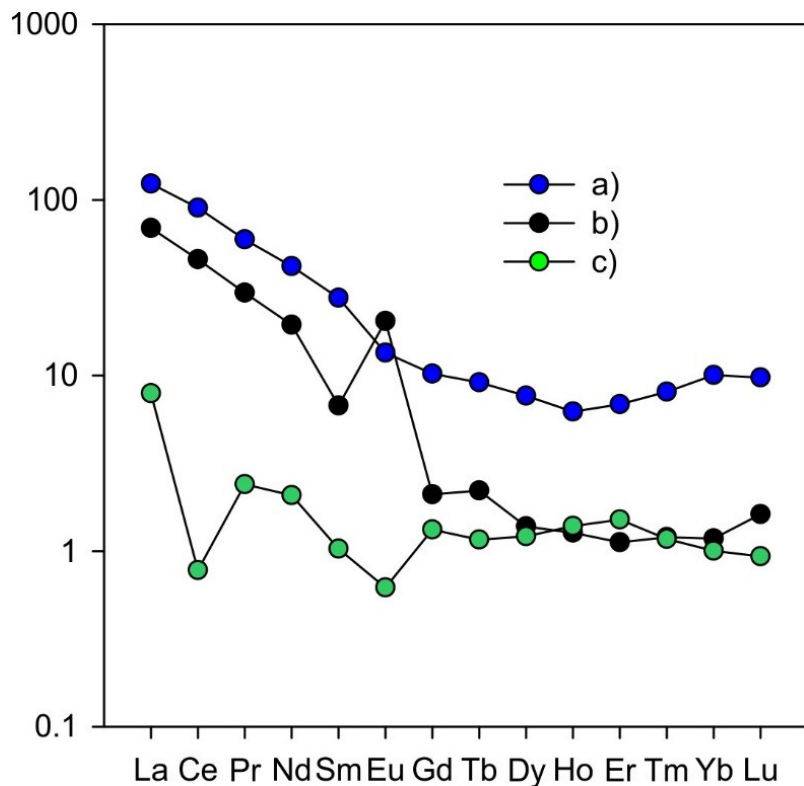
Obsahy *REE* normalizované chondritem
McDonough a Sun (1995)
logaritmická škála na ose y



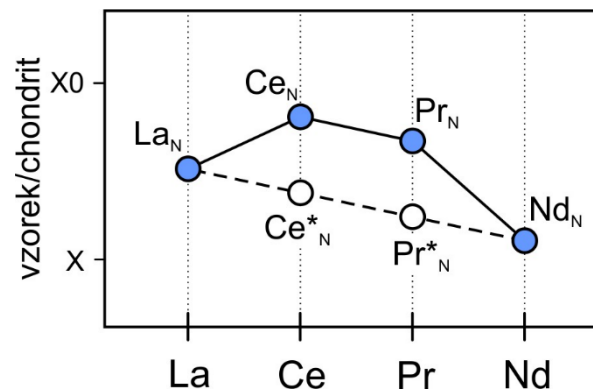
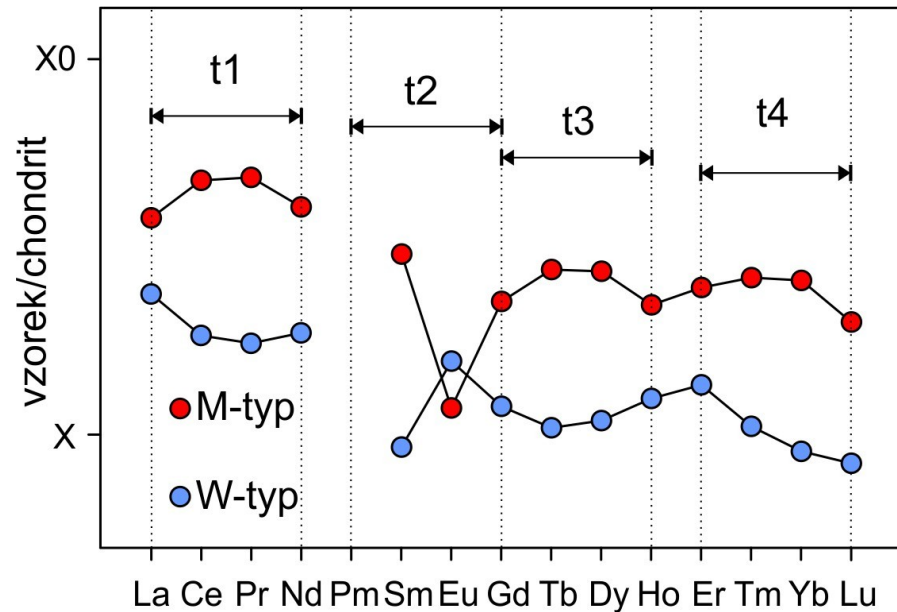
Gadolinit-(Nd) (Škoda et al. 2017)

Vedle chondritu se používá např.: PAAS, NPDW, atd.

Ce a Eu anomálie, tetrádový efekt



- a) Chondritem normalizovaná křivka REE bez výrazné Eu anomálie, NYF pegmatit derivovaný z Třebíčského Plutonu (Čopjaková et al., 2013)
- b) chondritem normalizovaná křivka REE, primitivní NYF pegmatit derivovaný z Třebíčského Plutonu (Čopjaková et al., 2013)
- c) NPDW normalizovaná distribuce REE v mořské vodě (Tanaka a Kawabe, 2006)

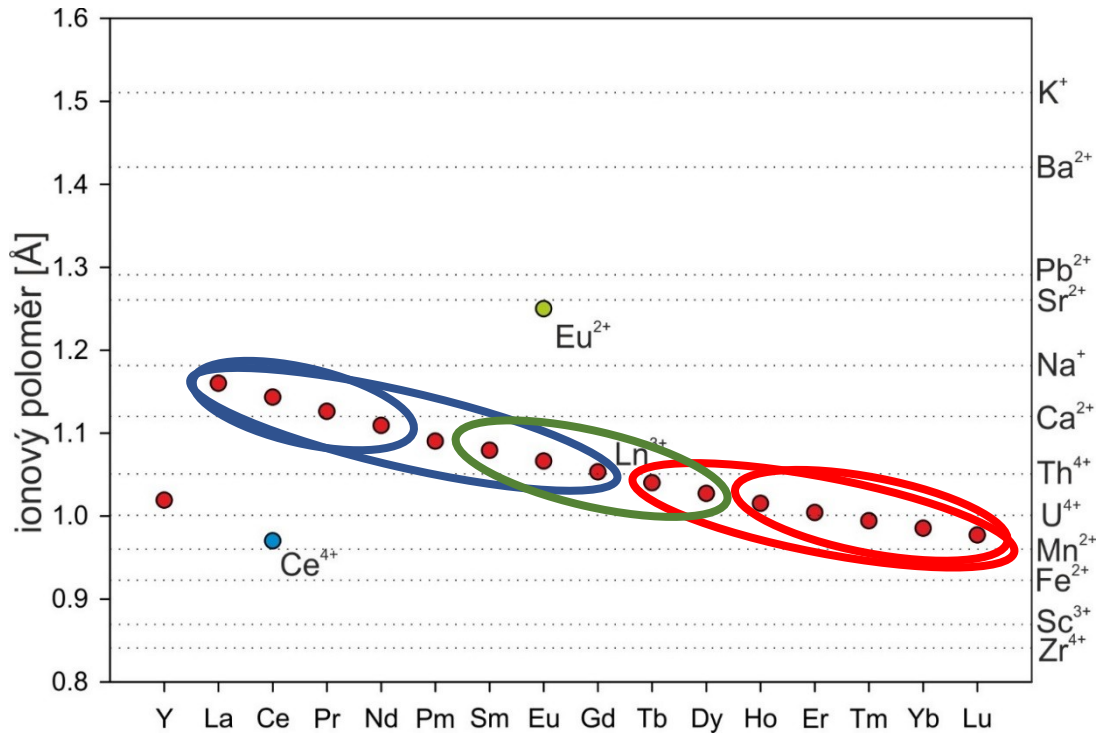


$$t1 = \sqrt{\frac{Ce_N \times Pr_N}{La_N \times Nd_N}}$$

$$TE_{1,3} = \sqrt{t1 \times t3}$$

$$TE_{3,4} = \sqrt{t3 \times t4}$$

Dělení prvků vzácných zemin



LREE-light REE
velké prvky La-Gd

HREE-heavy REE
malé prvky Tb-Lu (+Y)

LREE-light REE
velké prvky ~ La-Sm

MREE-middle REE
velké prvky ~ Eu-Dy

HREE-heavy REE
velké prvky ~ Ho-Lu

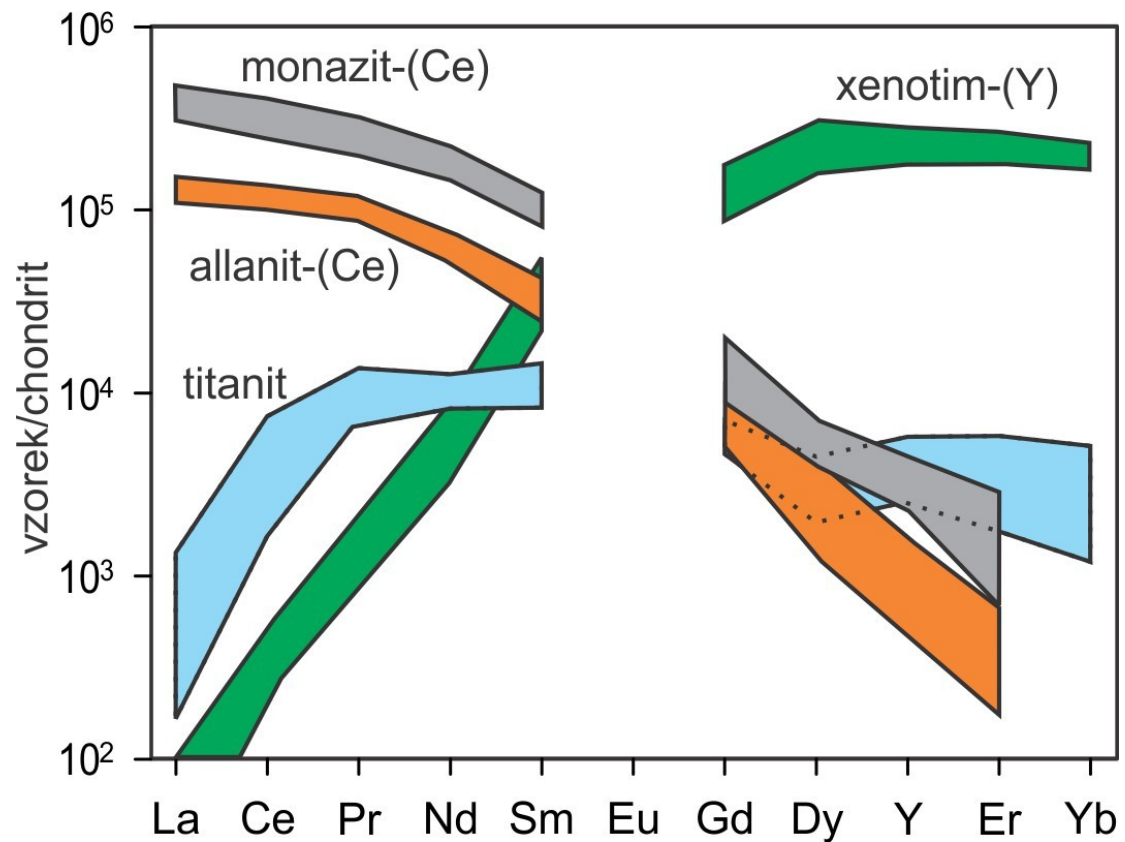
Hlavní faktor určující chemické vlastnosti všech prvků je jejich elektronová konfigurace. Chování prvku vůči okolí je ovlivněno valenčními elektrony. Postupné obsazování vnitřních *f* orbitalů namísto vnějších způsobuje značnou uniformitu v chování REE.

Rozdělení prvků mezi jednotlivé koexistující minerály je především funkcí iontového poloměru.

Množství, které do minerálu vstoupí, závisí na míře shody velikosti daného iontu s velikostí koordinačního polyedru ve struktuře minerálu. Dále závisí na míře shody náboje.

Na základě strukturních vlastností některé minerály preferující vstup :
větších LREE (monazit, allanit),
středních MREE (apatit, titanit)
malých HREE (xenotim, fergusonit).

Vzhledem k mnohem vyšším obsahům Y než MREE a HREE v korových horninách je Y u minerálů preferujících MREE a HREE téměř vždy převažující prvek (Gramaccioli et al. 1999).



podle dominantní REE dostane
minerál příponu:
např. monazit-(Ce), allanit-(La),
xenotim-(Y)

posuzuje se podle atomárních proporcí a
ne podle dominantní zeminy v
chondritem normalizovaném grafu
vzhledem k rozdílným obsahům REE v
chondritu se maxima často neshodují

Chondritem (McDonough a Sun, 1995) normalizované
obsahy REE ve vybraných minerálech upřednostňující
LREE [monazit-(Ce) a allanit-(Ce)], MREE [titanit] a
HREE [xenotim-(Y)] z NYF pegmatitů Třebíčského
plutonu.