

工業礦物原料叢書

稀土元素

李柏曼著

地質出版社

稀 土 元 素

李 柏 曼 著

江苏工业学院图书馆
藏书章

地 質 出 版 社

本書係蘇聯地質部礦物原料研究所主編的“對礦物原料之質量方面的工業要求叢書”(Требования промышленности к качеству минерального сырья) (爲簡便起見，我們簡稱“工業礦物原料叢書”)的第五十一冊“稀土元素”(Выпуск 51, Редкие Земли)，李柏曼(Э. П. Либман)著，蘇聯國立地質書籍出版社(Госгеолиздат)1948年出版。由地質部編譯室翻譯。

書號0050 工業礦物原料叢書 第七號

稀 土 元 素

原 著 者	李	柏	曼
譯 者	地	質	部 編 譯 室
出 版 者	地	質	出 版 社
	(北京安定門外六鋪炕)		
經 售 者	新	華	書 店
印 刷 者	北	京	市 印 刷 一 廠

印數1—4000冊	一九五三年十二月北京第一版
定價 5600元	一九五四年一月第一次印刷

原 序

這套叢書的任務，是爲了幫助地質工作者對於礦物原料質量進行估價。針對着這個任務，本叢書主要是敘述各個工業部門對各種礦物原料及其加工產品所提出來的技術要求。

書中所列述的技術定額均附有說明及技術根據，這就大大地便於了解各種指標的作用及意義。

本書對於地質學、礦物學、技術礦樣的採樣工作、加工、選礦、經濟學以及野外試驗及實驗室試驗等問題，也都約略談到。

這樣，野外地質工作者就有可能從一本小冊子中來找到有關他們所進行勘探的礦床的工業估價上有許多極重要的實際問題的答案。

本叢書擬分爲六十冊出版。其中有五十冊敘述最重要的礦產，其餘十冊是對於根據工業上不同的用途而分類的各種礦物原料的綜合性的敘述。例如磨料、填料、陶瓷原料、光學礦物等。

由於考慮到這樣的小冊子還是第一次編印出版，無論是在國內或國外的文獻中，都沒有類似的出版物，書中可能有遺漏、錯誤、含混及其他疏忽的地方。編輯部要求所有的讀者對於每一冊書都提出自己的批評和希望。我們將非常感

謝，並在再版時很好地考慮這些意見。

本手冊是由蘇聯地質部委託全蘇礦物原料研究所編寫而成。

目 錄

原 序

一、一般特徵、成分及性質	(1)
二、稀土元素的用途	(9)
三、含稀土元素的礦物	(18)
四、礦石與礦床的類型及原料產地略述	(27)
五、礦石開採和加工的方法	(40)
六、對商品磷鉍鐳礦淨礦的技術要求	(43)
七、淨礦的加工	(47)
八、定性試驗	(50)
九、重要經濟資料	(54)

參考文獻

一、一般特徵、成分及性質

在門德雷也夫週期表的第三族第八列中，安置着原子序數從57到71的多種化學元素。給這些元素以稀土元素或鑷族元素(Щла)的集合名稱，亦稱稀土金屬（因其大多數氧化物成土狀）。

根據門德雷也夫的意見：「稀土元素係指釷(скандий)、鉕(иттрий)、鑷(лантан)……等，在自然界中它們與其他很多元素相共生，共生的元素中鈾($\text{Ce}=140$)和釷($\text{Th}=232$)應屬於第四族。這些元素有很多共同的特徵，因而形成特殊的稀土元素族，命名的由來是因為在自然界中用以提取這類元素的礦物比較稀見，且它們的造鹽氧化物(солеобразные окислы)(R_2O_3 和 RO_2)類似土族元素氧化物如 CaO 和 Al_2O_3 」(門德雷也夫“化學原理”1928年莫斯科第九版)。

稀土金屬的化學性質區別甚小，物理性質（原子容量，熱容量等）亦十分近似，而釷（原子序21）、鉕（原子序39）與第四族放射性元素釷（原子序90），也常共同存在於一些礦石裏，表現着一致的地球化學遷移（миграция）特徵。

現在第三族稀土元素可分成兩個亞族：鈾亞族(La、Ce、Pr、Nd、Sm)和鉕亞族(包括所有其餘的元素)。後者有時亦分成鉕亞族(Eu、Gd、Tb)、鉕亞族(Dy、Er、Ho、Tu)和釷

亞族(Yb和Ce(Lu)); 釷和鈾不包括在這些族的任一族中。

稀土金屬的發現已有很長的歷史。1794年在瑞典伊特比(Иттерби)①附近研究黑色礦物可以說是其開始。釷土(иттровая земля)首先在這種礦物中發現,以後把這些礦石叫作矽鉍鈳礦(гадолинит),為紀念發現者加多林(Гадолин)。稍後(1803年),科學家們從1751年所發現的鈾礦或“氟碳酸鈾鑛重石”(тяжелый камень бастенаиса)(氟碳酸鈾鑛(бастенэз))中分析出叫作鈾的新“土族”(19世紀初期釷和鈾二名詞同義)。十一年之後便把鈾土分成兩種新的氧化物:即釷土和鈾土,又經過了25年從矽鉍鈳礦中分出三種稀土金屬,分別命名為:釷,鐳(тербий),鈾(эрбий)。以後又圓滿地把鈾土分成鐳、鈾、迪迪姆(дидим)(Di)等三種氧化物。

1828年在矽酸釷礦裏發現了新的氧化物並命名為「釷土」(ториевая земля)。釷化合物的放射性1898年即已確定,同年以鈉作用於無水四氯化釷中(ThCl_4)得到了純金屬釷。

在用純化學方法發現及正確鑑定稀土金屬方面,最大的功績應當歸於許多歐洲的學者,他們除了用化學分析方法外,並開始利用分光鏡。1878年發現鐳,1879年尼耳孫(Нильсон)發現了為門德雷也夫所預告的鈾(亦稱экабор,與硼相

①由此地名產生了許多稀土元素名稱如:釷(иттрий)、鐳(тербий)、鈾(эрбий)、鐳(иттербий)。

似之意)①。同年從鉿酸釷礬(самарскит)所獲得的迪迪姆中發現釵(самарий)。在釵中發現了新的元素,最近被命名為釵(гольмий)。在1885年Di分為鐠(празеодим)和釵(неодим)。次年在釵的氧化物中發現了鐠(диспрозий),1888年在釵中發現釵、釵(гадолиний)和釵。釵同時還在Di的釵化物中發現。

十九世紀末和二十世紀初,劃分類質同像鹽的先後次序的正確方法,逐漸地給稀土族元素以最後的確定,如同今天的情況那樣。

1896年從釵中得到鐠(эвропий)。1906年幾乎是同時在數個國家發現了鐠(кассиопий, лютеций)。1926年同樣幾乎同時在美國和意大利在釵和釵的化合物中又發現一種元素(原子序61)。美國稱為釵(иллний),但在意大利則稱為佛洛倫斯(флоренций)。然而根據最近的報導,關於61號元素的發現問題,仍為懸案。

儘管研究的歷史很長,可是稀土元素直到現在仍然是化學元素中研究得最少的一族。這族元素的各個組成分子,在地殼中分佈很不均衡,但總的講是相當多的。這裏只須指出:稀土元素鐠在地殼內部分佈的儲量超過鐠、汞、鐠、鉬、金、銀等元素的儲量。

稀土元素的共同特點是:與其他元素按原子序數的週期

①因完全相符合而感到驚奇的尼耳孫本人,1880年寫道:把似釵(эка-бор)定為釵已無任何疑問,因為俄羅斯化學家的思想,以顯明的形式所證實的,不僅預見前述物質的存在,而且事先指出了其最主要的性質。

相關性不存在，這種與一般規律相脫節的事實，祇有用其原子構造的特徵來說明（據戈爾德史密斯〔В.М. Гольдшмидт〕“鑷類”〔лантаниды〕）。

各種稀土元素及與其相似的元素的基本化學及地球化學特點歸納於表 1 中。

表 2 所列舉的材料說明：稀土族元素的化學感磁性，至釷是極小，由此向兩邊則急劇地升高。

從表 2 可以得知：該族元素的感磁性從一個到另一個的平均變化比值是 1:5。

稀土元素是相當軟的（鈾能彎曲如鉛一樣）白色或灰白色金屬。如果達沸騰溫度時都能使水分解，溶於酸中，並直接與氫、碳、氮、氧相化合，在濕潤空氣中易氧化，且很容易燃燒，某些元素（如鈾）能燃起閃耀奪目的光澤。

就化學性質言：稀土元素的基性强於鋁，而弱於鹼土金屬（然而可從鉍鹽中分析出氫）。鹽基性最强的是鐳（和釷）的氧化物，這種氧化物能像石灰一樣吸水；其硫酸鹽在煅燒中極難分解。稀土元素最重要的實用性質就是能從酸性溶液中用草酸沉澱出來。此時形成不溶於水和稀酸中的晶體草酸鹽，但易溶於熱的強鹽酸和硝酸中。草酸鹽常用來分離鈷與稀土金屬，並區別它們。

表 1

稀土元素的基本化學及地球化學的特徵

原子序數	元素符號	元素名稱	原子量	氧化物	離子半徑 (以Å為單位)	離子 顏色	色 氧化物	磁 性	離子的 磁矩 (以玻子 磁矩計)	克拉克重
21	Sc	鈾*	45.10	M ₂ O ₃	0.85	無	色	逆磁性	0	6×10 ⁻⁴
39	Y	鈾	88.92	M ₂ O ₃	1.06	無	色	逆磁性	0	5.5×10 ⁻⁴
57	La	鐳	138.92	M ₂ O ₃	1.22	無	色	逆磁性	3.55	6.5×10 ⁻⁴
58	Ce	鈾	140.18	MO ₂ M ₂ O ₃	1.15	無	色	逆磁性	3.55	2.9×10 ⁻⁴
59	Pr	鎳	140.92	MO ₂ M ₂ O ₃	1.16	綠	色	順磁性	3.60	4.5×10 ⁻⁴
60	Nd	鎳	144.27	M ₂ O ₃	1.15	紫	色	順磁性	5.60	1.7×10 ⁻⁴
61	Pu	鈾	146	M ₂ O ₃	—	綠	色	順磁性	—	—
62	Sm	鈾	150.45	M ₂ O ₃ MO	1.15	黃	色	順磁性	1.54	7×10 ⁻⁴
65	Eu	鈾	152.0	M ₂ O ₃ MO	1.15	黃	色	順磁性	5.61	2×10 ⁻⁴
64	Gd	鈾	156.9	M ₂ O ₃	1.11	無	色	順磁性	8.2	7.5×10 ⁻⁴
65	Tb	鈾	159.1	MO ₂ M ₂ O ₃	1.09	無	色	順磁性*	9.6	1×10 ⁻⁴
66	Dy	鈾	162.46	M ₂ O ₃	1.07	黃	色	順磁性**	10.5	7×10 ⁻⁴
67	Ho	鈾	165.5	M ₂ O ₃	1.05	黃	色	順磁性**	10.5	1×10 ⁻⁴
68	Er	鈾	167.2	M ₂ O ₃	1.04	綠	色	順磁性	9.5	6×10 ⁻⁴
69	Tm	鈾	169.4	M ₂ O ₃	1.09	綠	色	順磁性	7.2	1×10 ⁻⁴
70	Yb	鈾***	173.04	M ₂ O ₃	1.00	綠	色	順磁性	4.4	3×10 ⁻⁴
71	Lu	鈾	175.0	M ₂ O ₃	0.99	無	色	順磁性	0	1.7×10 ⁻⁴
91	Th	鈾	232.13	—	1.10	無	色	順磁性	—	1×10 ⁻³

* 門德雷也夫預見的假想 (экабор) 元素。

** 順磁性最弱 (鈾的順磁性為鈾的15倍)。

*** 鈾亦稱為 антропогенный。

感磁性“a”係數（以百萬分之一為單位） 表 2

元素的氧化物	大小 “a”
鈹.....	35.5
鈰.....	6.5
鈳.....	35.5
釷.....	161.0
鈾.....	237.0
釷.....	290.0

稀土元素的硫酸鹽的顯著特點是溶解於冷（冰）水中；根據水的溫度上升而減少溶解性。

美國學者霍浦金斯（В.С. Гопкинс）在不久前發表的“稀土元素電化學”論文（冶金學〔Metallurgia〕1946年33卷198號334頁）中，談到下述關於現在研究稀土族某些金屬的性質的資料（表3）。

稀土元素的光譜彼此間顯著不同。這些光譜都極複雜。在光譜器上的線數，由於光源強度和曝光之不同可達數千以至數萬之多。在這樣條件之下光譜分析是很困難的。到現在，大多數稀土元素的光譜仍然沒能最後分析好。

由於鈾有放射性，而佔有特殊地位。他是最初發現的放射系中元素之一，這些元素是：鈾，新鈾1（мезоторий），新鈾2，放射鈾（радиоторий），鈾X，鈾射氣（торон），鈾A，鈾B、鈾C、鈾C'、鈾C''、鈾D。

鈾元素呈銀白色，性柔而具有展性的金屬；比重為11.2，

某些稀土金屬的性質

表 3

金屬	顏色	熔點 °C	氯化物的熔點 °C	比重	布氏 Бри- ноль 硬度	燃燒點 °C	氧化發熱 卡/千克	其 他 特 性
鐳	鉛灰色	826	907	6.15	57	+45	+36.9	在空氣中變暗色； 展性最小
鈾	鋼灰色	649	848	6.9	42	150*	254.9	在空氣中變暗色； 不受熱水作用
鐳	黃 色	940	818	6.5	25	290	416.97	自然同鎂、鐵、 鎳、共熔
釷	淡黃色	840	785	6.9	70	270	435.1	逐漸變暗色銀白； 在熱水和酸中，能分 出氫氣；不自燃
釷	灰 色	1,550	686	7.7	—	—	—	逐漸變暗色；同 鐵、鉛、鎳、銅共熔， 不自燃
釷	灰黑色	1,490	680	5.51	—	470	—	逐漸變暗；和鐵、 鋁、鎳、銅共熔， 粉末狀，結晶， 性脆
鐳	—	—	655	—	—	—	—	
鐳	—	約 1,800	—	—	—	—	—	

* 鈾成細粉末狀體能自燃。

熔點—1840°。由於鈾元素和很多其他元素的親和力大，因此很難得到純粹的鈾。緻密熔過的鈾非常堅固稀薄的磷酸和苛性鹼溶液幾乎對鈾不起作用。強鹽酸、硫酸和王水都能很快溶解鈾。

溫度在500°度左右時鈾就直接同鹵素和硫相化合，在更高的溫度下也能和氮形成氮化物 U_3N_4 。除此之外，鈾也直

接同氧（加熱）化合，形成鈷的二氧化物，和氫形成水化物或更可能是固溶液，成黑色粉末狀，其中氫和鈷的原子比例近似 ThH_3 。

鈷在化合物中是正電（在 Ti、Zr、Hf、Th 系中是正電性最强的）四價元素。因為鈷的氫氧化物是弱鹽基，所以鈷的鹽類當加熱時便易起加水分解。

硫酸鈷 $(\text{Th}(\text{SO}_4)_2)$ 的特點是易溶於冰水中。磷酸鈷 $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 比稀土元素的磷酸鹽較難溶於稀酸中，用此點來與這些元素相區別。鈷的鹽類有生成絡合物的習性。草酸鈷同鹼金屬的草酸鹽類生成 $\text{M}_4(\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4)$ 型的絡鹽類。

二、稀土元素的用途

各種稀土元素及其相似物在工業上的應用問題，在文獻中談的很不完全。如果說：在元素鈦方面作了些工作，也多少提出一些關於鈦應用方面的意見，那麼其他元素的材料則只是零星片段的。

在1900年巴黎第一次世界博覽會上，展覽出個別的稀土元素，並有很多標本重數公斤。

現在大多數稀土元素的單體依然還是很稀少的。當在原始原料中一塊發見這些元素時，由於它們的物理化學性質很相近，因而它們彼此間不易區別。

值得注意的是：那些已應用在工業上的稀土元素，其製成品的名稱完全不能表示出它們。很少有人知道，放在打火機裏的“燧石”是燃火合金製成。成分是鐵和鈾；用克羅克斯(Крукс)玻璃製成的眼鏡，是以稀土元素的氧化物來使色調柔和的。

稀土元素主要用途：

- (1) 製造合金，
- (2) 玻璃工業，
- (3) 陶瓷工業，
- (4) 光學工業，

- (5) 製造極碳 (электроугольное производство),
- (6) 人造燃料工業,
- (7) 金屬工業,
- (8) 其他。

製 造 合 金

在1904年初製得鋁鈣合金。從那時候起就有系統地應用大量的鈣大規模地製造輕的合金。

在最近，鈣鋁和鈣鎂合金應用於在高溫下需要堅固耐折斷的地方。

我們知道鈣的加料用於製造耐熱而很少膨脹的鋁合金。有一些發表了的材料，談到鈣用為製內燃機用鋁合金的配料。

有些鈣的加料能顯著改善鎂錳合金的組織，提高彈性係數，抗擊韌性，阻力限度和磨損程度，並加強了其易削性。

根據阿倫斯(Ahtenc C.) (金屬與合金 (Metals and Alloys) 1945年22卷第3號 749—750頁)，在德國航空工業方面，在溫度條件下應用穩定性高的合金是含93% 鎂，5.5% 鈣、和1.5% 錳，來製飛機佛克-烏爾夫 (Фокке Вульф) 100的航空發動機的凸輪 (кулачок)。在室溫下，合金的硬度80，而當溫度在204°C時，硬度是45 (均按布氏硬度計)。

根據維斯克 (Веск) 氏引用的材料，德國鎂合金的標號AM537是含0.5% 鈣；合金的堅固性為1.769，合金的導熱性

很強。維斯克認為含有1.5%鈾的鈾鎂合金在590°C時硬化，含1%鈾則在溫度600°C硬化，但含0.5%鈾便在630°C時硬化。具有高展性並由93.7%鎂、4.5%鋅、1.77%和0.03磅組成的另一合金，在第二次世界大戰時用作航空發動機增壓器葉輪。約含有6%鈾和2%鋅的鎂鈾合金用於德國航空發動機BMW-80-D的精製增壓器葉輪上。

美國生產鈾的加料合金，使鈾的去氧作用能得到充分利用。其合金成分如下：

鉛25—60%， 鈾5—15%，其餘為鐵；

鈾 5—15%， 鈾5—15%，其餘為鐵；

鈾 5—15%（或鎂5%），鈾5—15%，其餘為鐵；

鈾 5—15%， 鈾5—15%，其餘為鐵。

文獻所載，製鈾鋼時，可以用加料合金代替鈾鐵，這種合金裏有25—40%鈾，40%以下的鈾族金屬，其餘的是鐵。這樣的合金節省大量的鈾。它可以作粉末或小塊狀放入熔融的鋼裏。根據另外的材料，為此目的同樣可用下列成分的加料合金：鈾25—60，鈾5—10%，其餘為鐵。

廣泛使用的“拌合金屬”（мишметалл），主要由鈾族族的稀土元素和加料鐵（16%）、銅（4%）、鎂（2%）和錫（2%）組成。由此製出大量的“燧石”（кремешок）用作打火機。錫能使合金具防蝕作用，銅起耐磨作用，鐵和鎂能加強它的燃燒性。一般4毫米的“燧石”，平均能打1000次