



普通高等教育“十三五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “13·5” GUIHUA JIAOCAI

稀土元素化学

主 编 叶信宇

副主编 杨幼明 聂华平 杨凤丽 肖燕飞



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn



普通高等教育“十三五”规划教材

稀土元素化学

主 编 叶信宇

副主编 杨幼明 聂华平 杨凤丽 肖燕飞



北 京

冶金工业出版社

2019

内 容 提 要

本书共分10章,第1章介绍了稀土元素的概念、发现、存在及应用;第2章介绍了稀土的电子组态、能级构成及镧系收缩;第3章介绍了稀土金属的一般性质、稀土金属的制备及纯化;第4章阐述了稀土元素的光学和磁性性质;第5章和第6章介绍了稀土的三价稀土化合物、二价和四价稀土元素化学;第7章介绍了稀土的配合物化学;第8章和第9章是稀土从矿山到单一化合物的提取和分离概念、流程和方法介绍;由于钪元素的性质与其他稀土元素相差较大,单列在第10章。

本书可作为本科生和研究生的教学用书,也可作为有关人员学习稀土专业知识的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

稀土元素化学 / 叶信宇主编. —北京:冶金工业出版社, 2019. 3

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5024-7991-6

I. ①稀… II. ①叶… III. ①稀土族—高等学校—教材 IV. ①O614.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 302430 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 张熙莹 美术编辑 彭子赫 版式设计 禹蕊

责任校对 李娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7991-6

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2019年3月第1版,2019年3月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;16印张;383千字;244页

42.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

稀土元素由于具有十分优异的光、电、磁等性能，广泛应用于我们生活的方方面面。国内不少大学和科研院所开设有稀土的相关课程，但适合于本科生和研究生教学的稀土元素化学方面的教材十分缺乏。编者结合自身多年的教学经验和稀土元素化学方面的已有著作，编成本书，期望本书的出版能够在一定程度上满足稀土产业发展对稀土人才培养和学科发展的需要。

本书共分10章，涵盖了稀土元素的基本化学及物理性质、稀土金属的制备、稀土元素化合物的制备和性质、稀土配合物化学、稀土元素的提取和分离等内容。全书不仅介绍了稀土元素、化合物、提取和分离的理论基础知识，还收集了近年来相关领域的新进展、新成果，同时按照稀土元素的分组介绍了每组稀土金属及合金材料的制备，单列介绍了钪元素的性质和制备，方便读者索引，力求使读者对稀土元素的性质、制备、提取和分离有较详尽的了解。每章的后面附有复习思考题，方便读者复习和自学。

本书由叶信宇负责统稿和定稿，由叶信宇、杨幼明和聂华平审阅。叶信宇负责第1、2、4章，杨幼明负责第3、5、6章，聂华平负责第7、8和第9章除溶剂萃取部分的内容，杨凤丽参与负责第9章的溶剂萃取部分内容，肖燕飞负责第10章。编写过程中修正了部分参考资料中的图表，更新了部分物理量的单位，语言上力求通俗和易懂。本书的出版得到了江西理工大学和侯得健、李家节、游维雄、刘遂军、焦芸芬等老师及刘松彬、刘水富、潘锡翔、周明、吴迪等一众研究生的大力支持和帮助，在此一并表示衷心的感谢！

鉴于编者水平所限，书中不足之处，恳请广大读者批评指正。

作 者
2018年10月

目 录

1 稀土元素	1
1.1 稀土元素的概念	1
1.2 稀土的发现与存在	2
1.2.1 稀土的发现历史	2
1.2.2 稀土元素的存在	4
1.3 稀土元素资源的分布	7
1.4 稀土元素的应用	9
1.4.1 稀土在传统领域中的应用	9
1.4.2 稀土在新材料方面的应用	11
1.4.3 稀土在其他领域中的应用	13
复习思考题	14
2 稀土元素体系的能量和镧系收缩	15
2.1 稀土元素的自由原子和离子体系的能量	15
2.1.1 稀土元素自由原子和离子的基态电子组态	15
2.1.2 镧系原子和离子在基组态时的能级	17
2.2 镧系收缩	23
复习思考题	26
3 稀土金属	27
3.1 稀土金属的一般性质	27
3.1.1 稀土金属的化学性质	27
3.1.2 稀土金属的物理性质	29
3.2 稀土金属及合金的制备	36
3.2.1 低熔点、高沸点轻稀土金属的制备	36
3.2.2 高熔点、高沸点稀土金属的制备	45
3.2.3 高蒸气压、变价稀土金属的制备	49
3.2.4 稀土中间合金的制备	50
3.2.5 稀土合金材料的制备	56
3.2.6 金属的纯化	57
复习思考题	60

4 稀土元素的光谱与磁性	61
4.1 稀土元素的光谱	61
4.1.1 三价稀土离子的能级图	61
4.1.2 稀土离子的吸收光谱	63
4.1.3 稀土离子的荧光性质	66
4.1.4 谱带位移	68
4.1.5 谱带强度	68
4.1.6 谱带的精细结构	72
4.1.7 稀土的荧光材料及其应用	74
4.1.8 稀土的激光性能	75
4.2 稀土元素的磁性	78
4.2.1 物质的磁性	78
4.2.2 稀土离子的磁性	82
4.2.3 稀土金属的磁性	83
4.2.4 稀土金属与 3d 过渡金属化合物的磁性	84
复习思考题	91
5 三价稀土元素化合物	92
5.1 稀土氧化物	92
5.1.1 氧化物的制备和结构	92
5.1.2 稀土氧化物的性质	93
5.2 稀土含氧酸盐	95
5.2.1 稀土硝酸盐	95
5.2.2 稀土硫酸盐及硫酸复盐	96
5.2.3 稀土碳酸盐	97
5.2.4 稀土草酸盐	98
5.2.5 稀土磷酸盐	99
5.2.6 稀土高氯酸盐	100
5.3 稀土氢氧化物	100
5.4 稀土卤化物	101
5.4.1 制备	101
5.4.2 性质	102
5.5 稀土盐类和氢氧化物的溶解度	108
5.6 其他稀土化合物	108
5.6.1 稀土硫化物	108
5.6.2 稀土氮化物	110
5.6.3 稀土硼化物	111
5.6.4 稀土碳化物	113

5.6.5 稀土硅化物	113
5.6.6 稀土氢化物	114
复习思考题	119
6 二价和四价稀土元素化学	120
6.1 二价稀土元素化学	120
6.1.1 二价稀土化合物	120
6.1.2 二价稀土离子的溶液化学	125
6.1.3 二价态稀土元素的稳定性	125
6.2 四价稀土元素化学	127
6.2.1 四价稀土化合物	127
6.2.2 四价稀土离子的水溶液化学	130
6.2.3 四价态稀土元素的稳定性	133
复习思考题	134
7 稀土配合物化学	135
7.1 稀土元素配合物的制备方法	135
7.2 稀土元素的配位性能	136
7.2.1 稀土元素与 d 区过渡元素配位性能的差别	136
7.2.2 钇的配位性能	137
7.2.3 钪与镧系元素配合物在性质上的差异	137
7.3 配位数	138
7.3.1 稀土配合物的配位数和几何构型	138
7.3.2 稀土配合物的配位数与离子半径和配体性质的关系	141
7.4 稀土元素配合物的热力学性质	143
7.4.1 稀土配合物系列中稳定性的变迁	143
7.4.2 镧系配合物性质与原子序数关系	147
复习思考题	152
8 稀土的提取	153
8.1 提取稀土元素的工业原料及其分类	153
8.2 稀土元素提取概况	157
8.2.1 精矿的分解	157
8.2.2 化合物的分离和净化	158
8.2.3 稀土金属的制备	158
8.3 稀土矿物的分解	158
8.3.1 氟碳铈矿-独居石混合型矿	158
8.3.2 氟碳铈矿	164
8.3.3 离子吸附型稀土矿	167

复习思考题	171
9 稀土元素的分离	172
9.1 分级结晶法	172
9.2 分级沉淀法	173
9.2.1 硫酸复盐分级沉淀法	174
9.2.2 氢氧化物分级沉淀法	175
9.2.3 草酸盐分级沉淀法	175
9.3 选择性氧化还原法	176
9.3.1 铈的氧化分离法	176
9.3.2 钪、钕、镨的还原分离法	177
9.4 溶剂萃取法分离稀土元素	179
9.4.1 溶剂萃取的基本知识	180
9.4.2 中性络合萃取体系分离稀土元素	189
9.4.3 酸性络合萃取体系分离稀土元素	194
9.4.4 离子缔合萃取体系分离稀土元素	201
9.4.5 协同萃取体系萃取过程化学	204
9.4.6 萃取法在稀土生产上的应用	207
9.5 离子交换法分离稀土元素	211
9.5.1 离子交换法的基本概念	211
9.5.2 离子交换色层的类型及应用	215
复习思考题	226
10 钪元素	227
10.1 钪的资源	227
10.2 钪的物理化学性质	229
10.2.1 物理性质	229
10.2.2 化学性质	229
10.3 钪的应用	231
10.3.1 冶金方面	231
10.3.2 化工方面	231
10.3.3 照明和发光方面	232
10.3.4 电子学和电工技术方面	232
10.3.5 能源和放射化学方面	232
10.4 钪的提取	233
10.4.1 从钪钇石中提钪	234
10.4.2 从钛铁矿中回收钪	234
10.4.3 从铝土矿中回收钪	237
10.4.4 从黑钨矿中回收钪	238

10.4.5 从钨锰铁冶炼渣中回收钪·····	238
10.5 金属钪的制取·····	240
10.5.1 无水 ScCl_3 制备·····	241
10.5.2 无水 ScF_3 制备·····	241
10.5.3 金属热还原 ScF_3 或 ScCl_3 制备金属钪·····	241
10.5.4 金属钪的蒸馏提纯·····	241
10.6 特殊形式钪的制备·····	242
10.6.1 薄箔和膜·····	242
10.6.2 单晶·····	242
复习思考题·····	242
参考文献·····	243

1 稀 土 元 素

1.1 稀土元素的概念

稀土元素共有 17 个，位于元素周期表中第ⅢB 族，包含钪（Sc）、钇（Y）和所有的镧系元素（见图 1-1）。镧系元素又有镧（La）、铈（Ce）、镨（Pr）、钕（Nd）、钷（Pm）、钐（Sm）、铕（Eu）、钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、镱（Yb）、镱（Lu），原子序数从 57~71，共 15 个元素。稀土（rare earth），一般简写为 RE（有时也写为 R）；稀土元素（rare earth elements），多简写为 REE；镧系元素（lanthanide 或 lanthanoid），可简写为 Ln。

周期	IA																		IIA										III A										IVA										VA										VIA										VII A										0																																																																																																													
1	1 H 氢 1.0079																																																																														2 He 氦 4.0026																																																																																																													
2	3 Li 锂 6.941																		4 Be 铍 9.0122																				5 B 硼 10.811										6 C 碳 12.011										7 N 氮 14.007										8 O 氧 15.999										9 F 氟 18.998										10 Ne 氖 20.17																																																																																																			
3	11 Na 钠 22.9898																		12 Mg 镁 24.305										III B										IV B										V B										VI B										VII B										VIII										IB										IIB										13 Al 铝 26.982										14 Si 硅 28.085										15 P 磷 30.974										16 S 硫 32.06										17 Cl 氯 35.453										18 Ar 氩 39.94																													
4	19 K 钾 39.098																		20 Ca 钙 40.08										21 Sc 钪 44.956										22 Ti 钛 47.9										23 V 钒 50.9415										24 Cr 铬 51.996										25 Mn 锰 54.938										26 Fe 铁 55.84										27 Co 钴 58.9332										28 Ni 镍 58.69										29 Cu 铜 63.54										30 Zn 锌 65.38										31 Ga 镓 69.72										32 Ge 锗 72.59										33 As 砷 74.9216										34 Se 硒 78.9										35 Br 溴 79.904										36 Kr 氪 83.8									
5	37 Rb 铷 85.467																		38 Sr 锶 87.62										39 Y 钇 88.906										40 Zr 锆 91.22										41 Nb 铌 92.9064										42 Mo 钼 95.94										43 Tc 锝 97.99										44 Ru 钌 101.07										45 Rh 铑 102.906										46 Pd 钯 106.42										47 Ag 银 107.868										48 Cd 镉 112.41										49 In 铟 114.82										50 Sn 锡 118.7										51 Sb 锑 121.7										52 Te 碲 127.6										53 I 碘 126.905										54 Xe 氙 131.3									
6	55 Cs 铯 132.905																		56 Ba 钡 137.33										57-71 La-Lu 镧系										72 Hf 铪 178.49										73 Ta 钽 180.947										74 W 钨 183.8										75 Re 铼 186.207										76 Os 锇 190.2										77 Ir 铱 192.2										78 Pt 铂 195.08										79 Au 金 196.967										80 Hg 汞 200.5										81 Tl 铊 204.3										82 Pb 铅 207.2										83 Bi 铋 208.98										84 Po 钋 (209)										85 At 砹 (210)										86 Rn 氡 (222)									
7	87 Fr 钫 (223)																		88 Ra 镭 (226.03)										89-103 Ac-Lr 锕系										104 Rf 𬬻 (261)										105 Db 𬬭 (262)										106 Sg 𬬮 (263)										107 Bh 𬬱 (264)										108 Hs 𬬲 (265)										109 Mt 𬬳 (268)										110 Ds 𬬴 (269)										111 Rg 𬬵 (272)										112 Cn 𬬶 (277)																																																																					
镧系																		57 La 镧 138.905										58 Ce 铈 140.12										59 Pr 镨 140.91										60 Nd 钕 144.2										61 Pm 钷 (147)										62 Sm 钐 150.4										63 Eu 铕 151.96										64 Gd 钆 157.25										65 Tb 铽 158.93										66 Dy 镝 162.5										67 Ho 钬 164.93										68 Er 铒 167.2										69 Tm 铥 168.934										70 Yb 镱 173.0										71 Lu 镱 174.96																														
锕系																		89 Ac 锕 (227)										90 Th 钍 232.0381										91 Pa 镤 231.03588										92 U 铀 238.02891										93 Np 镎 (237)										94 Pu 钚 (239.044)										95 Am 镅 (243)										96 Cm 锔 (247)										97 Bk 锫 (247)										98 Cf 锿 (251)										99 Es 镱 (252)										100 Fm 镆 (257)										101 Md 镎 (258)										102 No 镎 (259)										103 Lr 铹 (260)																														

图 1-1 元素周期表

钇和镧系元素在化学性质上极为相似，有共同的特征氧化态（Ⅲ），钇的离子（Ⅲ）半径在镧系元素钪与铒的离子（Ⅲ）半径附近，共生于同一矿物中，人们自然地把它放在一起。钪和镧系元素也有共同的特征氧化态，在一些方面有共同点，有人也把它与钇和镧系元素放在一起。不过钪的化学性质不像钇那样相似于镧系元素，在镧系矿物中很少

发现钪，所以在一般生产工艺中不把钪放在稀土元素之中。

稀土元素从 18 世纪末开始被陆续发现，限于当时的技术水平，只能用稀土硫酸复盐等溶解度的微小差异艰难地制得少量不溶于水的氧化物，当时人们常把不溶于水的固体氧化物称为土，如氧化镁称为苦土，氧化锆称为锆土，又由于发现的稀土矿物较少，因而得名稀土。这个名称一直沿用至今，但稀土元素总量上并不“稀”，性质上也不“土”，是比一些普通元素在地壳中丰度还高的金属元素。

根据钇和镧系元素的化学性质、物理性质和地球化学性质的相似性和差异性，以及矿物处理的需要，常把它们划分为轻稀土元素和重稀土元素两组。以钆为分界，镧至铈为轻稀土元素，钆至镥为重稀土元素，钇属于重稀土一组。又根据元素在矿物中的含量和配分情况（一般在轻稀土矿物所有元素中铈的含量较高，在重稀土矿物所有元素中钇的含量较高），把轻稀土元素称为铈组，把重稀土元素称为钇组。由于早期采用硫酸复盐沉淀进行分离，根据稀土硫酸复盐溶解度的差异，可把稀土元素分为难溶的铈组、微溶的铽组、可溶的钇组。根据 P204（二（2-乙基己基）磷酸）等酸性磷类萃取剂对稀土萃取能力的大小，可分为轻稀土、中稀土、重稀土。具体见表 1-1，但是没有严格的界限。

表 1-1 稀土元素的分组

57 镧 La	58 铈 Ce	59 镨 Pr	60 钕 Nd	62 钐 Sm	63 铕 Eu	64 钆 Gd	65 铽 Tb	66 镝 Dy	67 钬 Ho	68 铒 Er	69 铥 Tm	70 镱 Yb	71 镱 Lu	39 钇 Y
轻稀土（铈）						重稀土（钇组）								
铈组（硫酸复盐难溶）					铽组（硫酸复盐微溶）				钇组（硫酸复盐易溶）					
轻稀土 （P204 弱酸度萃取）				中稀土 （P204 低酸度萃取）				重稀土 （P204 中酸度萃取）						

注：由于稀土矿中一般不含 Pm 元素，因此本表中没有列入 Pm，可将其归到轻稀土中。

1.2 稀土的发现与存在

1.2.1 稀土的发现历史

稀土元素性质十分相似，分离困难，又由于早期科技水平的限制，从 1794 年首先分离出新“土”（氧化物）时起，一直到 1972 年从沥青铀矿中提取稀土的最后一个元素 Pm 为止，从自然界中取得全部稀土元素经历了 170 多年之久。

在稀土矿物中首先得到的是钇土。1787 年，业余矿物学家、瑞典陆军中尉阿伦尼乌斯（C. A. Arrhenius）在瑞典首都斯德哥尔摩附近的伊特比（Ytterby）村发现一种黑石（后称为硅铍钇矿）。1794 年由加多林（J. Gadolin，先后为芬兰 Abo 大学、Turku 大学的教授）从此矿物中分离出一种大约 38% 的新的“土”性氧化物，称之为钇土。

随后，在 1803 年，德国人克莱普罗斯（M. H. Klaproth）、瑞典人贝采里乌斯（J. J. Berzelius）和希辛格尔（W. Hisinger）各自从重矿石（即铈硅矿）中发现了另一新“土”，命名为铈土。

当时曾把铈土和钇土都认为是单一元素，但研究中发现它们制备方法不同、性质也不同，事实表明它们是混合氧化物。到 1907 年人们从铈土中分离出铈的氧化物，才把 14 个

稳定的镧系元素及铈和钇完全分离和鉴别出来。铈土和钇土的分离过程如图 1-2 和图 1-3 所示。

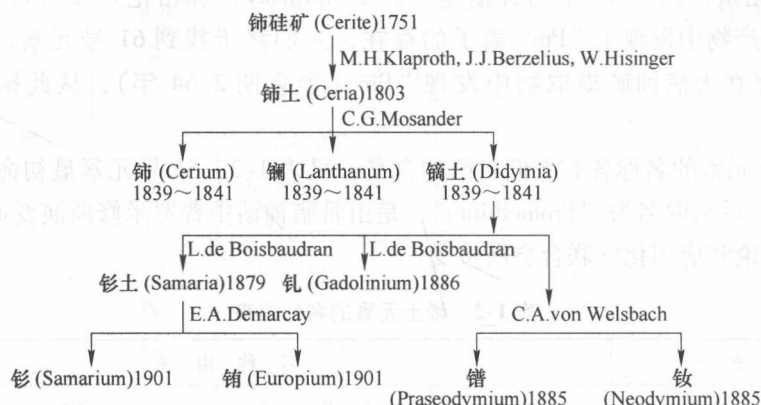


图 1-2 铈硅矿中稀土元素的发现过程

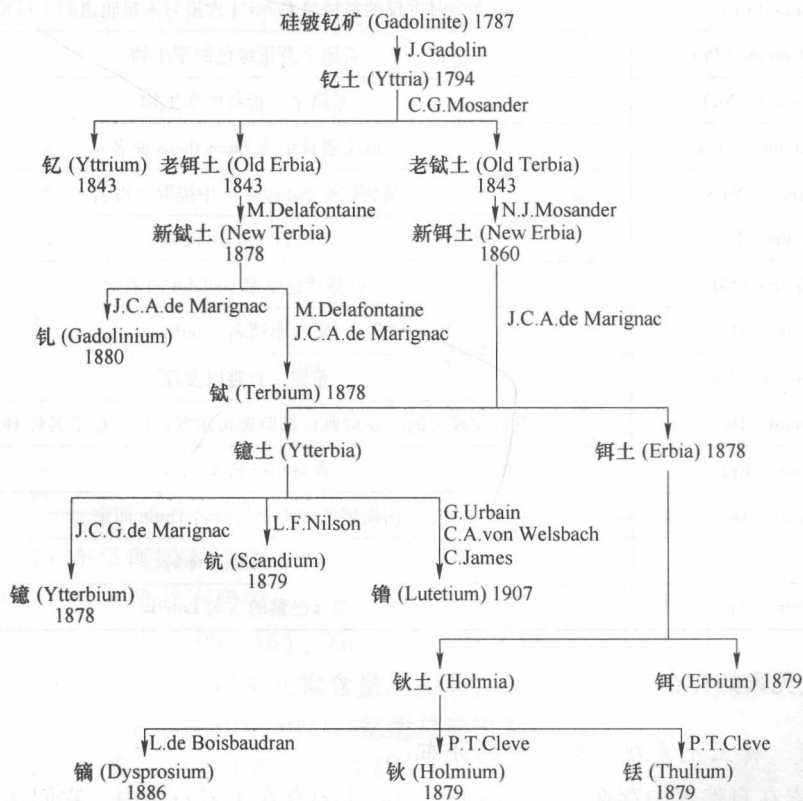


图 1-3 硅铈钇矿中稀土元素的发现过程

61 号元素钷是放射性元素，寿命最长的同位素¹⁴⁷Pm 的半衰期只有 2.64 年，在自然界中是难以找到的，它是铀的裂变产物。1902 年，布劳恩 (B. Braune) 曾推测 Nd 和 Sm

间应有一个元素；1914 年，莫塞莱（H. G. Moseley）发现 X 射线光谱与原子序数的对应关系，确认了 61 号元素的存在；1926 年，霍普金斯（B. S. Hopkins）等在 X 射线光谱中找到了 61 号元素；到 1947 年马林斯基（J. A. Marinsky）和格伦丹宁（L. E. Glendenin）等从铀的裂变产物中发现了 $^{147}\text{Pm}^{3+}$ 离子的存在，人们终于找到 61 号元素，并将它命名为钷。1972 年在天然铀矿提取物中发现 ^{147}Pm （半衰期 2.64 年），从此钷不再是人造元素。

17 个稀土元素的名称各有它们自己的含义，见表 1-2。61 号元素最初命名为 Illinium 和 Florentium，后来取名为“Promethium”，是由希腊神话中普罗米修斯演变而来，这个命名已被国际理论和应用化学联合会所接受。

表 1-2 稀土元素的名称由来

元 素	名 称 由 来
钪 Scandium (Sc)	由地名斯堪的纳维亚 (Scandinavia) 而取名
钇 Yttrium (Y)	来自小镇名 Ytterby
镧 Lanthanum (La)	希腊字意为隐藏起来的
铈 Cerium (Ce)	纪念当时发现的谷神星 Ceres（火星与木星轨道间小行星）
镨 Praseodymium (Pr)	希腊字意指绿色的孪生物
钕 Neodymium (Nd)	希腊字意指新的孪生物
钷 Promethium (Pm)	以希腊神话中 Prometheus 命名
钐 Samarium (Sm)	从铈钇矿 Samarskite 中提取而得名
铕 Europium (Eu)	以欧洲 Europe 命名
钆 Gadolinium (Gd)	由芬兰化学家 Gadolin 而来
铽 Terbium (Tb)	来自小镇名 Ytterby
镝 Dysprosium (Dy)	希腊字意难以发现
铥 Holmium (Ho)	取自发现者的故乡瑞典首都斯德哥尔摩古代的拉丁名称 Holmia
铒 Erbium (Er)	来自小镇名 Ytterby
铥 Thulium (Tm)	由斯堪的纳维亚的古名 Thule 而来
镱 Ytterbium (Yb)	来自小镇名 Ytterby
镥 Lutetium (Lu)	取自巴黎的古名 Lutetia

1.2.2 稀土元素的存在

1.2.2.1 稀土元素在自然界中的分布

稀土元素在自然界中存在广泛，在地壳中，主要存在于岩石圈中，它们多数储存在花岗岩、伟晶岩、正长岩及与它们有关的矿床中。稀土的钇组元素和花岗岩岩浆结合得更紧密，倾向于出现在花岗岩类有关的矿床中，而铈组元素倾向于出现在不饱和的正长岩岩石中。这一地球化学特点有助于寻找稀土矿物资源。稀土元素在地壳中的储量约占地壳的 0.016%，约 153g/t，它们的丰度或称克拉克值（地壳中平均质量分数）至少和其他许多

金属元素相当（见表 1-3）。

表 1-3 稀土元素和其他一些元素在地壳中的丰度

原子序数	元素名称	元素符号	丰度/%	原子序数	元素名称	元素符号	丰度/%
21	钪	Sc	5×10^{-4}	31	镓	Ga	15×10^{-4}
39	钇	Y	28.1×10^{-4}	41	铌	Nb	10×10^{-4}
57	镧	La	18.3×10^{-4}	32	锆	Ge	7×10^{-4}
58	铈	Ce	46.1×10^{-4}	55	铯	Cs	7×10^{-4}
59	镨	Pr	5.53×10^{-4}	72	铪	Hf	3.2×10^{-4}
60	钕	Nd	23.9×10^{-4}	42	钼	Mo	3.0×10^{-4}
61	铽	Pm	4.5×10^{-20}	92	铀	U	3.0×10^{-4}
62	钐	Sm	6.47×10^{-4}	81	铊	Tl	3.0×10^{-4}
63	铕	Eu	1.06×10^{-4}	73	钽	Ta	2.0×10^{-4}
64	钆	Gd	6.36×10^{-4}	74	钨	W	1.0×10^{-4}
65	铽	Tb	0.91×10^{-4}	48	镉	Cd	0.5×10^{-4}
66	镝	Dy	4.47×10^{-4}	51	锑	Sb	0.4×10^{-4}
67	钬	Ho	1.15×10^{-4}	83	铋	Bi	0.2×10^{-4}
68	铒	Er	2.47×10^{-4}	49	铟	In	0.1×10^{-4}
69	铥	Tm	0.20×10^{-4}	47	银	Ag	0.1×10^{-4}
70	镱	Yb	2.66×10^{-4}	80	汞	Hg	0.07×10^{-4}
71	镥	Lu	0.75×10^{-4}	76	钌	Os	0.05×10^{-4}
29	铜	Cu	0.01	46	钯	Pd	0.01×10^{-4}
28	镍	Ni	0.0080	44	钌	Ru	0.005×10^{-4}
3	锂	Li	0.0065	78	铂	Pt	0.005×10^{-4}
30	锌	Zn	0.0050	79	金	Au	0.005×10^{-4}
50	锡	Sn	0.0040	45	铑	Rh	0.001×10^{-4}
27	钴	Co	0.0030	75	铼	Re	0.001×10^{-4}
82	铅	Pb	0.0016	77	铱	Ir	0.001×10^{-4}

稀土元素的分布呈现如下特点：

- （1）稀土元素总含量并不稀少。稀土元素在地壳中的总含量为 153g/t，这个数值已超过了常见金属 Cu（100）、Pb（16）、Zn（50）、Sn（40）等的含量。
- （2）铈组元素含量远大于钇组元素含量。在地壳中铈组元素的分布量大于钇组元素的分布量。铈组元素总量约为 101.36g/t，钇组总量约为 47.07g/t。
- （3）单一稀土元素在地壳中的平均含量分布不均，相差较大。Ce 的含量最高，为 46.1×10^{-6} ，Pm 的含量最低，为 4.5×10^{-20} 。铈接近于铈，钇、钕和镧接近于铈和铈，甚至丰度较低的铈也比银和铋的丰度大。稀土元素从 La 至 Lu，在地壳中的分布呈波浪式下降趋势，通常是原子序数为偶数的稀土元素其分布量大于相邻的两个原子序数为奇数的稀土元素，即符合所谓的 Oddo-Harkins（奥多-哈根斯）规则（见图 1-4）。仅个别矿物稍有出入。

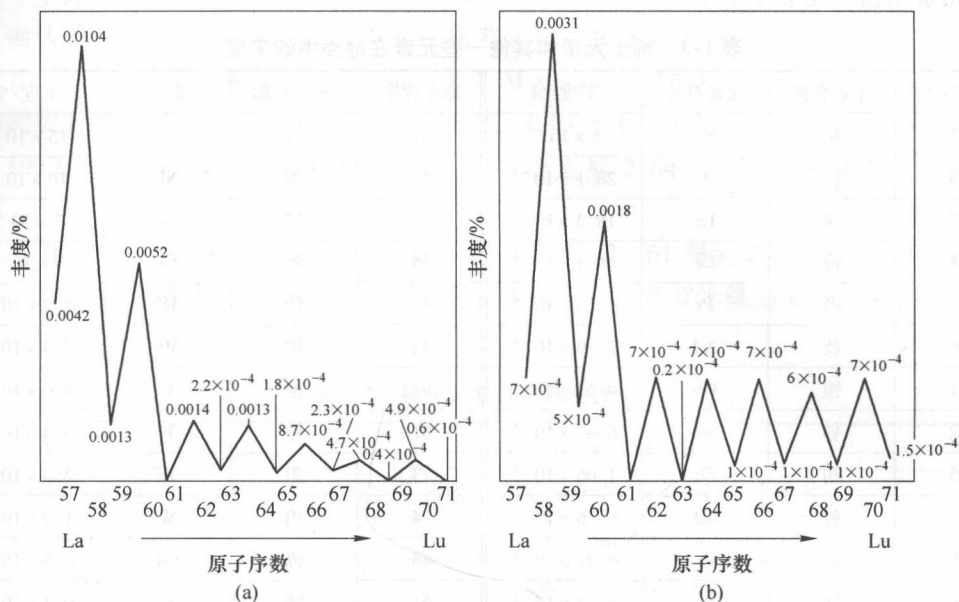


图 1-4 在页岩 (a)、某稀土矿 (b) 中镧系元素的原子丰度

1.2.2.2 稀土元素在自然界中的同位素

在自然界中发现稀土的稳定同位素有 50 多种。多数稀土元素以不同质量的同位素的混合物存在于自然界中。镧、铈、钕、钐、钇、铕的天然同位素中有放射性同位素。在自然界中镨、铽、铈、铈和钕等各只有一种稳定的核素。各稀土元素的同位素质量和在自然界中各同位素的相对含量见表 1-4。

表 1-4 稀土元素的天然同位素

原子序数	同位素	相对含量/%	半衰期/a	原子序数	同位素	相对含量/%	半衰期/a
57	¹³⁸ La	0.089	1.1 × 10 ¹¹	62	¹⁴⁴ Sm	3.09	
	¹³⁹ La	99.91			¹⁴⁷ Sm	14.97	1.06 × 10 ¹¹
58	¹³⁶ Ce	0.193			¹⁴⁸ Sm	11.24	1.2 × 10 ¹³
	¹³⁸ Ce	0.250			¹⁴⁹ Sm	13.83	4 × 10 ¹⁴
	¹⁴⁰ Ce	88.48		63	¹⁵⁰ Sm	7.44	
59	¹⁴² Ce	11.07	5 × 10 ¹⁵		¹⁵² Sm	26.72	
	¹⁴¹ Pr	100			¹⁵⁴ Sm	22.71	
60	¹⁴² Nd	27.11		64	¹⁵¹ Gd	47.82	
	¹⁴³ Nd	12.17			¹⁵³ Gd	52.18	
	¹⁴⁴ Nd	23.85	1 × 10 ¹⁵	64	¹⁵² Gd	0.02	1.1 × 10 ¹⁴
	¹⁴⁵ Nd	8.30			¹⁵⁴ Gd	2.15	
	¹⁴⁶ Nd	17.22			¹⁵⁵ Gd	14.73	
	¹⁴⁸ Nd	5.73			¹⁵⁶ Gd	20.47	
	¹⁵⁰ Nd	5.62			¹⁵⁷ Gd	15.68	

续表 1-4

原子序数	同位素	相对含量/%	半衰期/a	原子序数	同位素	相对含量/%	半衰期/a
64	¹⁵⁸ Gd	24.87		68	¹⁶⁸ Er	27.01	
	¹⁶⁰ Gd	21.90			¹⁷⁰ Er	14.88	
65	¹⁵⁹ Tb	100		69	¹⁶⁹ Tm	100	
66	¹⁵⁶ Dy	0.052		70	¹⁶⁸ Yb	0.135	
	¹⁵⁸ Dy	0.090			¹⁷⁰ Yb	3.03	
	¹⁶⁰ Dy	2.29			¹⁷¹ Yb	14.31	
	¹⁶¹ Dy	18.88			¹⁷² Yb	21.82	
	¹⁶² Dy	25.53			¹⁷³ Yb	16.13	
	¹⁶³ Dy	24.97			¹⁷⁴ Yb	31.84	
	¹⁶⁴ Dy	28.18			¹⁷⁵ Yb	12.73	
67	¹⁶⁵ Ho	100		71	¹⁷⁵ Lu	97.41	
68	¹⁶² Er	0.136			¹⁷⁶ Lu	2.59	2.1 × 10 ¹⁰
	¹⁶⁴ Er	1.56		21	⁴⁵ Sc	100	
	¹⁶⁶ Er	33.41		39	⁸⁹ Y	100	
	¹⁶⁷ Er	22.94					

1.2.2.3 稀土元素的赋存状态

稀土元素在地球化学上紧密结合并共生于相同的矿物中，根据稀土元素在矿物中的赋存状态，主要可分为以下三种类型：

- (1) 稀土矿物。即形成独立稀土矿物，如氟碳铈矿、独居石等。
- (2) 含有稀土的矿物。以类质同晶方式置换矿物中 Ca、Sr、Ba、Mn、Zr、Th 等元素的形式分散在矿物中，如磷灰石、萤石、铀钛矿等。
- (3) 呈离子吸附状态。稀土以离子状态吸附于某些黏土矿物中，即被命名为离子吸附型稀土矿（有时简称离子型矿）或风化壳淋积型稀土矿。1969 年在我国赣南地区首先发现，随后在广东、福建、广西、湖南等省相继发现。

1.3 稀土元素资源的分布

世界稀土主要产于中国、巴西、越南、俄罗斯、印度、澳大利亚、格陵兰岛、美国、南非、加拿大等国家和地区，主要工业矿物为氟碳铈矿、独居石、磷钇矿、离子吸附型稀土矿等，前三种矿占西方稀土产量 95% 以上。据美国地质勘探局（United States Geological Survey, USGS）的统计（见表 1-5），2017 年世界稀土储量（按氧化物计）总量为 12000 万吨，其中中国为 4400 万吨，巴西、越南均为 2200 万吨，俄罗斯为 1800 万吨，排在前列；在生产量方面，中国年产量为 10.5 万吨，占世界生产总量的 80% 以上。

表 1-5 世界稀土元素的生产和储量

国家和地区	2016 年生产量/t	2017 年生产量/t	储量/万吨
中国	105000 ^①	105000 ^①	4400
美国	—	—	140
澳大利亚	15000	20000	340
巴西	2200	2000	2200
加拿大	—	—	83
格陵兰岛	—	—	150
印度	1500	1500	690
马拉维	—	—	14
马来西亚	300	300	3
俄罗斯	2800	3000	1800
南非	—	—	86
泰国	1600	1600	—
越南	220	100	2200
总计（取整）	129000	130000	12000

① 按照国土资源部稀土矿开采总量控制指标统计。

我国稀土资源居世界首位，但经过长期的开发，资源消耗量大。我国以氟碳铈矿与独居石混合型矿、离子吸附型稀土矿、氟碳铈矿等矿种最为主要。包头市的氟碳铈矿与独居石混合型矿中，钨含量比美国芒廷帕斯矿高；南方离子吸附型稀土矿产出的混合稀土氧化物中，富含高价值的中重稀土，为世界所罕见。

我国稀土产业目前形成了“三大基地、两大体系”的格局。三大基地：以包头混合型稀土矿为原料的北方稀土生产基地，以江西等南方七省的离子吸附型稀土矿为原料的中重稀土生产基地和以四川冕宁氟碳铈矿为原料的氟碳铈矿生产基地。两大体系：以轻稀土为主的北方工艺体系和以中重稀土为主的南方工艺体系。

我国稀土资源呈现以下特点：

（1）储量分布高度集中（主要是轻稀土）。我国稀土矿产在华北、东北、华东、中南、西南、西北等六大区均有分布，但在华北区的内蒙古白云鄂博铁-铈-稀土矿区，其稀土储量占全国稀土总储量的 80% 以上，是我国轻稀土的主要生产基地。

（2）在地理分布上呈现出“北轻南重”的特点。轻稀土主要分布在北方地区，重稀土主要分布在南方地区，尤其是在南岭地区分布着可观的离子吸附型稀土矿，易采、易提取，已成为我国重要的中重稀土生产基地。此外，在南方地区还有海滨沉积型砂矿、磷钇矿；在赣南一些脉钨矿床（如西华山、荡坪等）伴生磷钇矿、硅钨矿、钨萤石、氟碳钙钇矿、褐钨铋矿等重稀土矿物，在钨矿选冶过程中可综合回收利用。

（3）共伴生稀土矿床多，综合利用价值大。在已发现的数百处矿产地中，2/3 以上为共伴生矿产，颇有综合利用价值。但多数矿床物质成分复杂，多为难选矿石，如白云鄂博矿床中有 70 余种元素，170 多种矿物，其中稀土、铈钨储量巨大，为世界罕见的大型稀土、稀有金属矿床。在铁矿石中共生的独居石、氟碳铈矿、氟碳钽铈矿等稀土矿物，虽然