

# 稀土元素化学

张若桦编著 申泮文审校

# 稀土元素化学

张若桦 编著

申泮文 审校

天津科学技术出版社

责任编辑：吴孝钧

## 稀土元素化学

张若桦 编著

申泮文 审校

\*

天津科学技术出版社出版

天津市赤峰道130号

天津新华印刷一厂印刷

新华书店天津发行所发行

\*

开本850×1168毫米 1/32 印张14

一九八二年第一次印刷

一九八二年第一次印刷

字数：11—5,270

书号：13112·141 定价：1.35元

ISBN 7-308-00345-0/O·1

## 内 容 简 介

本书较系统地介绍了稀土元素及其化合物的性质、稀土元素提取和分离的化学原理。全书共分九章。第一章概论；第二和第三章从原子结构的角度说明稀土元素的原子和离子结构及其光谱和磁学性质；第四、五、六章讨论各价态化合物和络合物的合成和性质及某些规律性；第七、八、九章介绍稀土元素提取和分离方法原理及有关基础知识。本书可作为高等院校化学专业的教师、高年级学生、研究生的教材和从事稀土生产及研究人员的参考书。

## 代 序

我国是一个稀土资源大国，全世界稀土矿物储量有75%分布在我国，而且矿物品种齐全，品位优良。由于国家的大力扶持，近十年来，稀土原料和产品已经登上了我国的工业舞台。我国从事稀土化学化工研究的工作人员，已经形成一个强大的队伍，人数之多在全世界也居于首位。所以当前形势很好，发展潜力很大。但由于过去经济和技术基础落后，我国的稀土科研和生产水平与世界水平相比落后十年。为了争取在本世纪末，我国的稀土事业在资源、生产、产品出口、产品的国内用量以及学术研究等方面都能在世界上领先，我国的稀土科技工作者还要付出极大的努力。目前我国有关稀土化学的论著为数不多，特别是缺少适合于高等学校使用的教材和科技人员用的自学提高读物。南开大学化学系无机化学教研室张若桦同志编著的《稀土元素化学》，可以满足广大高校化学化工师生和稀土科技人员的需要。由于我们对于编写此类专论性著作尚缺乏经验，在材料选择、内容编排、撰写手法等方面都还存在问题，恳望读者能提出批评改正意见，以便修订，我们对此将表示诚挚的感谢。

南开大学化学系 中泮文

# 前 言

稀土元素化学是无机化学的重要分支。由于它们具有独特的电子结构，它们在原子、分子结构和化合物性质上都有别于其它过渡元素，因而深入研究它们的结构和性能对无机化学的发展具有重要意义。

我国是稀土元素丰产的国家。发现稀土元素的新性质、新材料，开拓稀土元素的应用领域，提出新工艺流程，将对我国稀土资源的开发和利用具有重要意义。

对稀土元素的基本化学和物理性质的了解，是深入研究稀土元素的结构和性能，开发利用稀土资源的基础。编著本书旨在使读者对稀土元素的基本化学性质有较详尽的了解。

本书是以介绍稀土元素化学为主的专著。收集了近期国内外有关文献，力求反映稀土元素化学新进展，较为系统的介绍了稀土元素的基本化学性质、化合物的合成、化学反应中的基本原理及稀土元素的提取和分离的基本知识。本书共分九章。第一章概论，第二和第三章从原子结构的角度说明稀土元素的原子和离子结构及其光谱和磁学性质，第四、五、六章讨论各价态化合物和络合物的合成和性质及某些规律性，第七、八、九章介绍稀土元素的提取、近代分离方法、原理及有关基本知识。

在本书的编写过程中一直得到申泮文教授的指导，申泮文教授并审阅了全书，提出了宝贵的意见。在初稿完成中还得到了宋银柱副教授、廖代正副教授的帮助，在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，缺点错误在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

于南开大学

# 目 录

|                       |         |
|-----------------------|---------|
| 第一章 稀土元素概论            |         |
| 1.1 稀土元素和镧系元素的概念      | ( 1 )   |
| 1.2 稀土元素的发现           | ( 3 )   |
| 1.3 稀土元素在自然界中的存在      | ( 5 )   |
| 1.4 稀土元素资源的分布及我国的稀土资源 | ( 10 )  |
| 1.5 稀土元素的应用           | ( 11 )  |
| 第二章 稀土元素的自由原子和离子的电子结构 | ( 16 )  |
| 2.1 稀土元素的自由原子和离子体系的能量 | ( 16 )  |
| 2.2 $f$ 轨道            | ( 28 )  |
| 2.3 镧系收缩和镧系元素的原子和离子半径 | ( 35 )  |
| 第三章 稀土元素的光谱和磁性        | ( 44 )  |
| 3.1 稀土元素的光谱           | ( 44 )  |
| 3.2 稀土元素的磁性           | ( 86 )  |
| 第四章 三价稀土化合物           | ( 100 ) |
| 4.1 重要的稀土盐类           | ( 100 ) |
| 4.2 稀土元素氧化物           | ( 121 ) |
| 4.3 稀土元素氢化物           | ( 128 ) |
| 4.4 稀土元素硫属化合物         | ( 135 ) |
| 4.5 稀土元素与其它非金属的化合物    | ( 144 ) |
| 第五章 高价和低价稀土元素化学       | ( 153 ) |
| 5.1 二价稀土元素化学          | ( 153 ) |
| 5.2 四价稀土元素化学          | ( 176 ) |
| 第六章 稀土元素络合物化学         | ( 190 ) |
| 6.1 引言                | ( 190 ) |

|     |                            |       |
|-----|----------------------------|-------|
| 6•2 | 稀土元素络合物的特点                 | (191) |
| 6•3 | 配位数                        | (195) |
| 6•4 | 稀土元素络合物的热力学性质              | (201) |
| 6•5 | 稀土元素络合物的类型                 | (215) |
| 6•6 | 稀土金属有机化合物                  | (224) |
| 第七章 | 稀土元素的提取                    | (241) |
| 7•1 | 提取稀土元素的工业原料                | (241) |
| 7•2 | 提取稀土元素的概况                  | (243) |
| 7•3 | 稀土矿物的分解                    | (246) |
| 7•4 | 稀土元素的分离                    | (260) |
| 第八章 | 稀土元素的分离方法——溶剂萃取法和<br>离子交换法 | (272) |
| 8•1 | 溶剂萃取法分离稀土元素                | (272) |
| 8•2 | 离子交换法分离稀土元素                | (319) |
| 第九章 | 稀土金属                       | (344) |
| 9•1 | 稀土金属的一般性质                  | (344) |
| 9•2 | 稀土金属的制备                    | (356) |
| 附录  | 缩写符号和中文名称                  | (366) |



# 第一章 稀土元素概论

## 1.1 稀土元素和镧系元素的概念

稀土元素是指周期表中ⅢB族，原子序数21的钪(Sc)、39的钇(Y)和57的镧(La)至71的镥(Lu)等十七个元素。

原子序数57至71的十五个元素：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)、镥(Lu)又称为镧系元素。它们位于周期表的第六周期的57号位置上。

由于镧系元素原子的基组态(见表1·1)中只有镧原子不含 $f$ 电子，其余十四元素均含有 $f$ 电子，因此有人把镧以后的铈至镥的十四元素称为镧系元素。不过由于镧和铈至镥的十四元素在化学性质、物理性质和地球化学性质上的相似性和连续性，人们还是一般把镧至镥的十五个元素统称为镧系元素。

国际理论与应用化学联合会(IUPAC)为了避免名称上的混乱，在1968年推荐把镧以后的原子序数为58~71的铈至镥十四元素称为镧系元素。把钪、钇、镧和镧系元素在一起称为稀土元素<sup>[1]</sup>。

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，共生于一矿物中，在化学意义上，自然地把它放在一起，称为稀土元素。钪和镧系元素也有共同的特征氧化态，在一些方面有些共同点，有人也把它与钇和镧系元素放在一起，称为稀土元素。不过钪的化学性质不象钇那样相似于镧系元素，在

镧系矿物中很少发现铈，所以在一般生产工艺中不把铈放在稀土元素之中。

表 1·1 稀土元素原子和离子的电子组态及半径

| 原子<br>序数 | 名称 | 符号 | 原子质量     | 电 子 组 态                                          |                  |                  |                  | 离子半<br>径 [2]<br>pm |
|----------|----|----|----------|--------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
|          |    |    |          | 原子                                               | RE <sup>2+</sup> | RE <sup>3+</sup> | RE <sup>4+</sup> |                    |
| 57       | 镧  | La | 138.905  | 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 5d <sup>1</sup>  | [Xe]             | —                | 106.1              |
| 58       | 铈  | Ce | 140.12   | 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>  | 4f <sup>2</sup>  | 4f <sup>1</sup>  | [Xe]             | 103.4              |
| 59       | 镨  | Pr | 140.9077 | 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 4f <sup>3</sup>  | 4f <sup>2</sup>  | 4f <sup>1</sup>  | 101.3              |
| 60       | 钕  | Nd | 144.2    | 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 4f <sup>4</sup>  | 4f <sup>3</sup>  | 4f <sup>2</sup>  | 99.5               |
| 61       | 钐  | Pm |          | 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 4f <sup>5</sup>  | 4f <sup>4</sup>  | —                | 97.9               |
| 62       | 铕  | Sm | 150.3    | 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 4f <sup>6</sup>  | 4f <sup>5</sup>  | —                | 96.4               |
| 63       | 铈  | Eu | 151.96   | 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 4f <sup>7</sup>  | 4f <sup>6</sup>  | —                | 95.0               |
| 64       | 钆  | Gd | 157.2    | 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>  | 4f <sup>8</sup>  | 4f <sup>7</sup>  | —                | 93.8               |
| 65       | 铽  | Tb | 158.925  | 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>                  | 4f <sup>9</sup>  | 4f <sup>8</sup>  | 4f <sup>7</sup>  | 92.3               |
| 66       | 镝  | Dy | 162.5    | 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>                 | 4f <sup>10</sup> | 4f <sup>9</sup>  | 4f <sup>8</sup>  | 90.8               |
| 67       | 钬  | Ho | 164.930  | 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>                 | 4f <sup>11</sup> | 4f <sup>10</sup> | —                | 89.4               |
| 68       | 铒  | Er | 167.2    | 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>                 | 4f <sup>12</sup> | 4f <sup>11</sup> | —                | 88.1 <sup>*</sup>  |
| 69       | 铥  | Tm | 168.9342 | 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>                 | 4f <sup>13</sup> | 4f <sup>12</sup> | —                | 86.9               |
| 70       | 镱  | Yb | 173.0    | 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>                 | 4f <sup>14</sup> | 4f <sup>13</sup> | —                | 85.8               |
| 71       | 镱  | Lu | 174.96   | 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> | —                | 4f <sup>14</sup> | —                | 84.8               |
| 21       | 钪  | Sc | 44.9559  | 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>                  | —                | [Ar]             | —                | 68                 |
| 39       | 钇  | Y  | 88.9059  | 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>                  | —                | [Kr]             | —                | 88                 |

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，镧至钆为轻稀土元素，钆及以后至镱为重稀土元素，钇属于重稀土一组。又根据元素在矿物中的分布情况（一般在轻稀土矿物中铈的含量较高，在重稀土矿物中铈的含量较高），又把轻稀土元素一组称为铈组，把重稀土元素一组称为钇组。又根据分离工艺的需要，往往又把稀土元素分为轻、中、重稀土三组。划分范围见表1·2，但没有严格的界限。

镧 铈 镨 钆 铽 钇 铈 铉 铊 铋 铋 铋 铋  
 轻稀土 重稀土  
 中稀土

稀土元素性质十分相似，分离困难，又由于早期科学技术水平的局限，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一个半世纪之久。

在稀土矿物中首先得到的是钇土。在1787年由C.A. Arrhenius在瑞典斯德哥尔摩附近的Ytterby村发现一种黑石（后称为硅铈钇矿）。1794年由J. Gadolin（芬兰Abo大学，后为Turku大学的教授）从此种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，M.H.Klaproth（德国人）、J.J.Berzelius、W. Hisinger（瑞典人）各自从一种重矿石（即铈硅矿）中得到另一新“土”，命名为铈土。

3

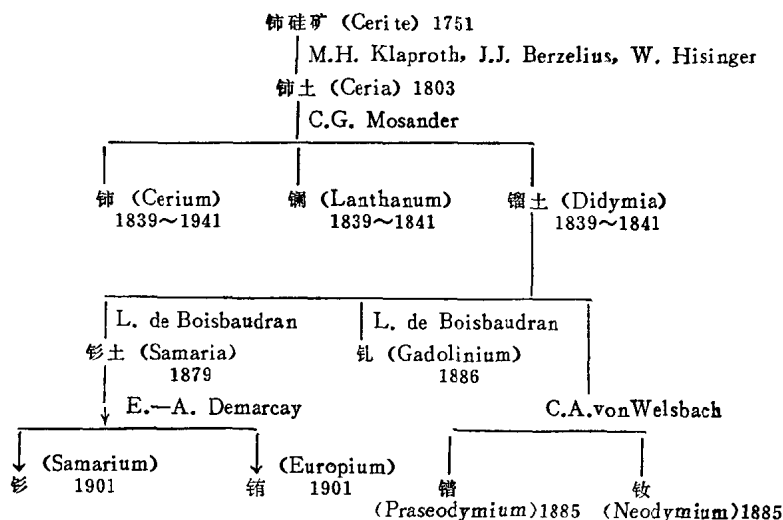


图 1·1·1 稀土元素发现过程的简单示意图[2,3]

1902年B.Braunes曾推测Nd~Sm间应有一种元素, 1914年H.G. Meseley发现X-射线光谱与原子序数简单关系时, 确认61号元素的存在, 到1926年B.S. Hopkins等在X-射线光谱中找到了61号元素, 直到1947年J.A. Marinsky和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, 它被命名为钷。1972年在天然铀矿提取物中发现钷 $^{147}\text{Pm}$ , (半衰期2.64年), 从此钷不再是人造元素[2,4,5]。

由于这一系列元素最初是以氧化物的形态从相当稀少的矿物中发现的, 当初一般把氧化物称为土, 如氧化镁——苦土, 氧化锆——锆土, 氧化铍——铍土, 所以把它们称为稀土。这个名称一直延用至今, 但它已是名不符实, 稀土元素并不“稀”也不“土”, 而是比一些普通元素在地壳中丰度还高的金属元素。十七个稀土元素的名称, 各有它们自己的含义, 见表1·3。61号元素最初命名为illinium (钷) 和florentium, 后来取名为Promethium, 是由希腊防火神普罗米修斯Prometheas一字演变而来, 这个命名已被国际理论和应用化学联合会所接受。

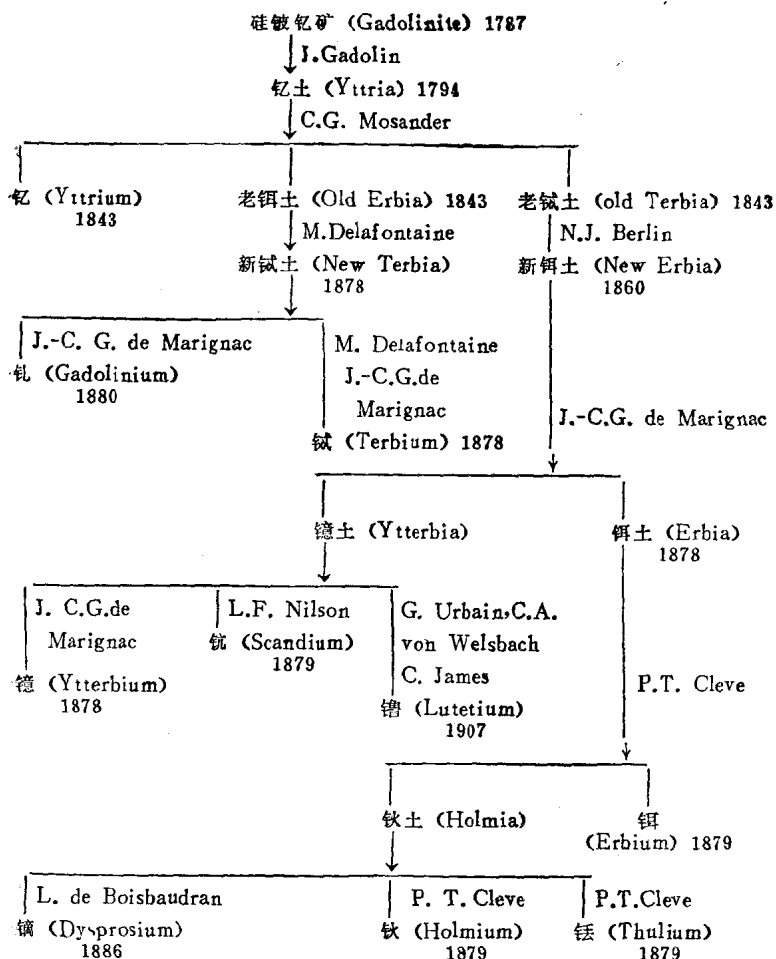


图 1·1·2 稀土元素发现过程的简单示意图[2,3]

### 1·3 稀土元素在自然界中的存在

#### 1·3·1 稀土元素在自然界中的同位素

在自然界中发现稀土元素的稳定同位素有50多种。多数稀土

表 1-3 稀土元素的名称由来[6]

| 元 素 | 名 称 由 来                          |
|-----|----------------------------------|
| 镧La | 暗示隐藏之意                           |
| 铈Ce | 由Ceres——火星与木星轨道间小行星（谷神星）而来       |
| 镨Pm | 意指绿色的孪生物                         |
| 铈Nd | 指新的孪生物                           |
| 钐Sm | 从铈钍矿（Samarskite）一字而来             |
| 铕Eu | 以欧洲（Europe）取名                    |
| 钇Y  | 由芬兰化学家Gadolin而来<br>取自瑞典地名Ytterby |
| 钆Gd |                                  |
| 铽Tb |                                  |
| 铒Er |                                  |
| 铥Tm | 表示难以发现                           |
| 镱Yb | 取自发现者的故乡Stouklzolm一字             |
| 镱Ho | 由斯堪的纳维亚的古名Tnule而来                |
| 铥Tm | 取自巴黎的古名Lutetia                   |
| 镱Lu | 由斯堪的纳维亚（Scandinavia）而取名          |
| 铥Sc |                                  |

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、钐、钐、钐的天然同位素中有放射性同位素。在自然界中镨、铽、铥、铥和铥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中各同位素的相对含量见表1-4。

### 1-3-2 稀土元素在自然界中的分布

稀土元素在自然界中广泛存在，虽矿物中稀土元素含量并不高，但在地壳中储藏量约占地壳的0.016%，约153克/吨，它们的丰度至少和许多常见元素一样多，见表1.5和1.6。

稀土元素在地壳中的分布有如下特点：

（1）整个稀土元素在地壳中的丰度比一些常见元素要多，如比铍大三倍，比铅大九倍，比金大三万倍，见表1-5。就单一元素来说，它们的丰度也和一些常见元素相当，如铈接近于铍，钐、钐和镧接近于铍和铅，甚至丰度较低的铈也比银和铽的丰度

表 1.4 稀土元素的天然同位素[7]

| 原子<br>序数 | 同位素               | 相对含量<br>% | 半衰期年                  | 原子<br>序数 | 同位素               | 相对含量<br>% | 半衰期年                 |
|----------|-------------------|-----------|-----------------------|----------|-------------------|-----------|----------------------|
| 57       | $^{138}\text{La}$ | 0.089     | $1.1 \times 10^{11}$  | 64       | $^{158}\text{Gd}$ | 24.87     |                      |
|          | $^{139}\text{La}$ | 99.91     |                       |          | $^{160}\text{Gd}$ | 21.90     |                      |
| 58       | $^{136}\text{Ce}$ | 0.193     |                       | 65       | $^{159}\text{Tb}$ | 100       |                      |
|          | $^{138}\text{Ce}$ | 0.250     |                       | 66       | $^{156}\text{Dy}$ | 13.83     |                      |
|          | $^{140}\text{Ce}$ | 88.48     |                       |          | $^{158}\text{Dy}$ | 0.090     |                      |
|          | $^{142}\text{Ce}$ | 11.07     | $5 \times 10^{15}$    |          | $^{160}\text{Dy}$ | 2.294     |                      |
| 59       | $^{141}\text{Pr}$ | 100       |                       |          | $^{161}\text{Dy}$ | 18.88     |                      |
| 60       | $^{142}\text{Nd}$ | 27.11     |                       |          | $^{162}\text{Dy}$ | 25.53     |                      |
|          | $^{143}\text{Nd}$ | 12.17     |                       |          | $^{163}\text{Dy}$ | 24.97     |                      |
|          | $^{144}\text{Nd}$ | 23.85     | $5 \times 10^{15}$    |          | $^{164}\text{Dy}$ | 28.18     |                      |
|          | $^{145}\text{Nd}$ | 8.30      |                       | 67       | $^{165}\text{Ho}$ | 100       |                      |
|          | $^{146}\text{Nd}$ | 17.22     |                       | 68       | $^{162}\text{Er}$ | 0.136     |                      |
|          | $^{148}\text{Nd}$ | 5.73      |                       |          | $^{164}\text{Er}$ | 1.56      |                      |
| 62       | $^{144}\text{Sm}$ | 3.09      |                       |          | $^{166}\text{Er}$ | 33.41     |                      |
|          | $^{147}\text{Sm}$ | 14.97     | $1.06 \times 10^{11}$ |          | $^{167}\text{Er}$ | 22.94     |                      |
|          | $^{148}\text{Sm}$ | 11.24     | $1.2 \times 10^{13}$  |          | $^{168}\text{Er}$ | 27.01     |                      |
|          | $^{149}\text{Sm}$ | 13.83     | $4 \times 10^{14}$    |          | $^{170}\text{Er}$ | 14.88     |                      |
|          | $^{150}\text{Sm}$ | 7.44      |                       | 69       | $^{169}\text{Tm}$ | 100       |                      |
|          | $^{152}\text{Sm}$ | 26.72     |                       | 70       | $^{168}\text{Yb}$ | 0.135     |                      |
|          | $^{154}\text{Sm}$ | 22.71     |                       |          | $^{170}\text{Yb}$ | 3.03      |                      |
| 63       | $^{151}\text{Eu}$ | 47.82     |                       |          | $^{171}\text{Yb}$ | 14.31     |                      |
|          | $^{153}\text{Eu}$ | 52.18     |                       |          | $^{172}\text{Yb}$ | 21.82     |                      |
| 64       | $^{152}\text{Gd}$ | 0.02      | $1.1 \times 10^{14}$  |          | $^{173}\text{Yb}$ | 16.13     |                      |
|          | $^{154}\text{Gd}$ | 2.15      |                       |          | $^{174}\text{Yb}$ | 31.84     |                      |
|          | $^{155}\text{Gd}$ | 14.73     |                       | 71       | $^{175}\text{Yb}$ | 12.73     |                      |
|          | $^{156}\text{Gd}$ | 20.47     |                       |          | $^{175}\text{Lu}$ | 97.41     |                      |
|          | $^{157}\text{Gd}$ | 15.68     |                       |          | $^{176}\text{Lu}$ | 2.60      | $2.1 \times 10^{10}$ |
|          |                   |           |                       | 21       | $^{45}\text{Sc}$  | 100       |                      |
|          |                   |           |                       | 39       | $^{89}\text{Y}$   | 100       |                      |

大。

(2) 在地壳中铈组元素的丰度比钇组元素要大。前者在地壳中的含量约为101克/吨，后者约为47克/吨。

表 1·5 稀土元素和一些元素在地壳中的丰度[2,8]

| 元素 | 丰度<br>ppm             | 元素 | 丰度<br>ppm | 元素 | 丰度<br>ppm | 元素 | 丰度<br>ppm | 元素 | 丰度<br>ppm |
|----|-----------------------|----|-----------|----|-----------|----|-----------|----|-----------|
| La | 18.3                  | Dy | 4.47      | Be | 6         | Mo | 2.5~15    | Pb | 16        |
| Ce | 46.1                  | Ho | 1.15      | Co | 23        | Ag | 0.1       | Bi | 0.2       |
| Pr | 5.53                  | Er | 2.47      | Ni | 100       | Cd | 0.15      |    |           |
| Nd | 23.9                  | Tm | 0.20      | Cu | 100       | Sn | 40        |    |           |
| Pm | $4.5 \times 10^{-20}$ | Yb | 2.66      | Zn | 40        | Sb | 1         |    |           |
| Sm | 6.47                  |    |           |    |           |    |           |    |           |
| Eu | 1.06                  | Lu | 0.75      | Ga | 15        | I  | 0.3       |    |           |
| Gd | 6.36                  | Sc | 5         | As | 5         | Ta | 2.1       |    |           |
| Tb | 0.91                  | Y  | 28.1      | Nb | 24        | Au | 0.005     |    |           |

表 1·6 稀土元素的丰度[2]

| 元 素 | 在地壳的火成岩中              |                       |                 | 宇宙体中                            |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------------|
|     | 克/吨<br>(ppm)          | % 重 量                 | 原子/ $10^6$ 原子Si | 原子丰度<br>(Si = $1 \times 10^6$ ) |
| La  | 18.3                  | $1.83 \times 10^{-3}$ | 12.8            | 2.00                            |
| Ce  | 46.1                  | $4.61 \times 10^{-3}$ | 32.1            | 2.26                            |
| Pr  | 5.53                  | $5.53 \times 10^{-4}$ | 3.89            | 0.40                            |
| Nd  | 23.9                  | $2.39 \times 10^{-3}$ | 16.2            | 1.44                            |
| Pm  | $4.5 \times 10^{-20}$ | $4.5 \times 10^{-21}$ | —               | —                               |
| Sm  | 6.47                  | $6.47 \times 10^{-4}$ | 4.19            | 0.664                           |
| Eu  | 1.06                  | $1.06 \times 10^{-4}$ | 0.68            | 0.187                           |
| Gd  | 6.36                  | $6.36 \times 10^{-4}$ | 3.94            | 0.684                           |
| Tb  | 0.91                  | $9.1 \times 10^{-5}$  | 0.56            | 0.0956                          |
| Dy  | 4.47                  | $4.47 \times 10^{-4}$ | 2.69            | 0.556                           |
| Ho  | 1.15                  | $1.15 \times 10^{-4}$ | 0.68            | 0.118                           |
| Er  | 2.47                  | $2.47 \times 10^{-4}$ | 1.44            | 0.316                           |
| Tm  | 0.20                  | $2.0 \times 10^{-5}$  | 0.115           | 0.0318                          |
| Yb  | 2.66                  | $2.66 \times 10^{-4}$ | 1.49            | 0.220                           |
| Lu  | 0.75                  | $7.5 \times 10^{-5}$  | 0.37            | 0.050                           |
| Sc  | 5                     | $5.0 \times 10^{-4}$  | 11              | 28                              |
| Y   | 28.1                  | $2.81 \times 10^{-3}$ | 30.7            | 8.9                             |



(3) 稀土元素的分布是不均匀的, 一般服从 Oddo-Harkins 规则, 即原子序数为偶数的元素其丰度较相邻的奇数元素的丰度大, 见图1·2。一些矿物也有例外, 如我国某些离子吸附型矿物中镧的含量却大于相邻的原子序数为偶数的铈。

(4) 在地壳中稀土元素集中于岩石圈中, 主要富集在花岗岩、伟晶岩、正长岩的岩石中。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。[2,5,8]

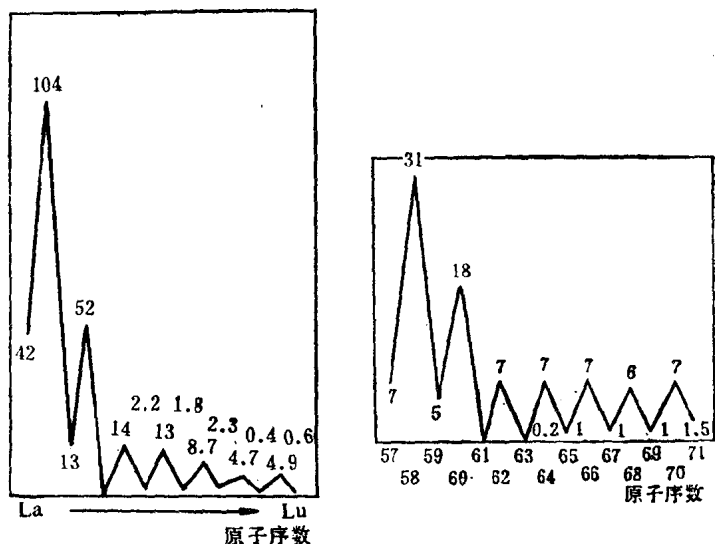


图 1·2 在頁岩 (左)、稀土矿 (右) 中镧系元素的原子丰度[8]

### 1·3·3 稀土元素的存在状态

由于稀土元素原子结构的相似性, 在地球化学上它们紧密结合合并共生于相同矿物中。它们在矿物中存在状态有三种情况:

(1) 参加矿物晶格, 是矿物不可缺少的部分, 即稀土矿物, 如独居石、氟碳铈矿等。

(2) 以类质同晶置换 (钙、锶、钡、锰、锆、钍等) 的形