

稀土元素 的 环境化学及生态效应

XITU YUANSU DE HUANJING HUAXUE JI SHENGTAIXIAOYING

彭安 朱建国 主编



中国环境科学出版社

国家自然科学基金资助项目

稀土元素的环境化学及生态效应

彭 安 朱建国 主编

中国环境科学出版社
·北京·

图书在版编目(CIP)数据

稀土元素的环境化学及生态效应/彭安,朱建国主编. —北京:中国环境科学出版社,2003.7

ISBN 7-80163-526-4

I. 稀… II. ①彭…②朱…③ III. ①稀土元素矿床—环境化学—研究②稀土元素矿床—环境效应—研究 IV. X144

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 007479 号

稀土元素的环境化学及生态效应

出 版 中国环境科学出版社
社 址 北京海淀区普惠南里 14 号(100036)
网 址 <http://www.cesp.cn>
电子信箱 cesp@95777.com
印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2003 年 7 月第一版 2003 年 7 月第一次印刷
印 数 1—1500
开 本 787×1092 1/16
印 张 17
字 数 413 千字
定 价 35.00 元

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题,请寄回本社发行部更换

各章撰稿人

第一章 彭 安

第二章 单孝全 张淑贞 温 蓓

第三章 彭 安

第四章 王晓蓉 胡 忻 顾雪元

第五章 王晓蓉 顾志忙 顾雪元

第六章 武正华 王晓蓉

第七章 庞 欣 张宇峰 彭 安 王晓蓉

第八章 王晓蓉

第九章 伍章宜

第十章 谢祖彬 曾 青 朱建国

第十一章 褚海燕 唐欣韵 朱建国

第十二章 王子健 徐星凯

第十三章 彭 安 庞 欣 王东红

序 言

稀土在农业中的应用,是我国具有特色的研究成果,其年用量已达千吨以上,由于至今并未证明稀土是人体必需元素,如大量地进入环境,则其安全性问题,要引起十分重视。

早在“六五”期间,我国曾组织过对稀土元素的毒理学及在环境中的分布进行调查,随着稀土在农业中应用的不断扩大,及时地完成“稀土农用的危险性评价”就成为一个迫切需要解决的问题。因而国家自然科学基金委员会于1998年设立了重大研究项目“稀土农用的环境化学行为及生态、毒理效应”,提出要针对我国稀土农用的实际情况,采用先进的研究方法,系统地从稀土环境化学,稀土的土壤化学,及稀土对农田生态的影响等多方面进行研究,从而为今后完成“稀土农用的危险性评价”提供基础数据。全国八个单位的科研人员,经过近五年的努力,在上述领域中取得了一批创新性的成果,例如建立了稀土在不同类型土壤中的迁移动态模型,提出了稀土在土壤中存在形态及测定其可给性的新方法等。这些成果均收入本书,内容丰富,具有一定的新颖性,在国外尚未见到类似的著作。它除了为“稀土农用的危险性评价”提供依据外,对从事该项工作的科技人员亦是一本值得推荐的参考书。

倪嘉缙

2002年9月25日

于长春

前 言

中国是一个稀土资源大国,无论是稀土矿产品,还是资源总量和工业储量都居世界领先地位。稀土的应用日益广泛,已知稀土在冶金工业、石油化工、玻璃、陶瓷、电子工业等领域都得到应用。随着稀土开采、工业应用的扩大,带来了稀土对环境的影响问题。过去,国内外对稀土在环境中的分布有过少量的研究^[1,2]。20世纪70年代以来,由于我国首先将稀土作为微肥应用于农业使作物增产,每年稀土进入环境的量日增,从而在我国对稀土进入土壤后环境行为的研究比较重视。90年代以来,我国应用稀土于农业的量日增,年生产稀土复合肥120万t,耗稀土1300t,年施用面积超过333.33万 hm^2 ^[1],估计年使用量在千吨以上,因而人们更为关注如此多的稀土进入土壤、作物以后,会给环境带来什么影响,如稀土的最后归宿、有多少进入食物链、对人体健康有没有危害等。围绕这一问题,开展过许多工作,并已有了一些专著,如稀土生物无机化学^[1],中国稀土理论与应用研究^[3]。在相关的书含稀土环境化学内容有:现代核分析技术在环境科学中的应用^[4];土壤环境元素化学^[5];生命科学中的微量元素^[6]等。在环境、生物学、医学、稀土元素等专业期刊上亦有相应的研究文章。但是以上的著作针对环境工作者的不多,而对生态的影响更少涉及。

稀土由于人类活动造成土壤污染较少报道,前苏联 Volokh A.A. 曾研究了由于生产磷肥的工厂对环境造成的污染^[7],从土壤、大气、降雪、植物及人发等样品,最后发现从工厂区儿童和雇员的发样中稀土元素 La、Ce、Sm、Eu 的含量均高于背景区。保加利亚的 Todorovsky D. S. ^[8]曾经测定施用磷肥30年土壤中稀土元素的积累,发现在土壤表层稀土含量增加。

根据我国惟一将稀土元素应用于农业的实际提出的问题,有必要进一步全面地、有组织地进行系统研究,以作出稀土应用于农业的环境评价。基于此,1998年我国自然科学基金委员会设立了重大项目“稀土农用的环境化学行为及生态、毒理效应”,组织了四个研究所和四所大学的研究人员参加此项研究,经过四年的努力,获得一批有意义的成果。本书将项目中有关环境化学行为和土壤生态效应两部分成果编辑成册,鉴于国内外还没有相应的专著,对于过去发表的资料中一些环境化学者有参考价值的资料亦予以收集。本书既是我国近年科学工作者研究成果的汇集,也是针对我国实际对稀土环境化学和生态效应方面的比较全面的总结。

目 录

第 I 部分 稀土元素的环境化学

第一章 土壤中稀土元素地球化学特征	2
一、地球化学特征	2
二、稀土元素的基本化学性质	4
三、我国典型土壤中稀土的背景值	10
第二章 土壤中稀土元素的形态分析与生物可给性	12
一、形态分析	12
二、生物可给性的研究	20
三、土壤中稀土元素的吸附与解吸研究	36
第三章 农用稀土元素在土壤中的环境化学行为	54
一、农用稀土元素在环境中的分布特征	54
二、稀土在土壤中的吸附与解吸	60
三、外源稀土在土壤中的转化	64
四、外源稀土在土壤中的迁移特性	67
第四章 环境条件对稀土元素迁移转化及生物可利用性的影响	76
一、无机配体对稀土迁移转化及生物可利用性的影响	76
二、有机配体对稀土迁移转化及生物可利用性的影响	83
三、氧化还原电位对土壤中稀土形态和稀土迁移转化的影响	86
四、土壤 pH 对小麦富集稀土元素的影响	89
五、稀土元素的分馏作用	91
第五章 土壤中腐殖酸及腐殖酸与稀土元素的配合作用和对生物可利用性的影响	98
一、腐殖酸的分离纯化和表征	98
二、腐殖酸与稀土的配合作用	101
三、腐殖酸对稀土元素的吸附作用	103
四、腐殖酸对土壤中稀土元素形态的影响	106

II 稀土元素的环境化学及生态效应

五、腐殖酸对土壤中稀土元素生物可利用性的影响·····	108
六、富里酸与稀土元素的配位作用·····	109
七、富里酸对红壤吸附稀土元素的影响·····	112
八、富里酸对稀土的生物可利用性的影响·····	114
第六章 稀土的化学稳定性和植物修复·····	118
一、环境介质中的稀土稳定化合物及转化条件·····	118
二、土壤高积累稀土的化学稳定性和植物修复·····	121
第七章 稀土元素在土壤中迁移、转化模型的建立及验证·····	127
一、稀土在红壤中的迁移模型及数值解·····	128
二、稀土元素在褐土中迁移、转化模型的建立及验证·····	134
第八章 稀土元素的水环境化学·····	142
一、稀土元素水环境背景值研究·····	142
二、小球藻对水中稀土元素的摄取·····	149
三、稀土元素在鱼体中的生物富集作用·····	152
四、稀土元素在水体食物链生物中迁移的模拟研究·····	153
五、稀土元素在富营养化水体中的归趋·····	154
第九章 稀土元素的大气环境化学·····	157
一、大气中稀土元素的浓度与分布·····	157
二、大气中稀土元素的来源·····	160
三、大气中稀土元素的归属·····	163

第 II 部分 稀土元素的生态效应

第十章 稀土对土壤理化性能与植物生理的影响·····	166
一、稀土对土壤溶液组成的影响及其环境效应·····	166
二、稀土对阳离子交换量和交换性酸的影响·····	169
三、稀土对土壤养分生物有效性的影响·····	170
四、稀土元素的农作物效应·····	174
五、稀土对农作物养分吸收的影响·····	178
六、La 对作物生理的影响·····	184
第十一章 稀土对土壤微生物及其生态功能的影响·····	196
一、稀土的急性生物毒性·····	196

二、稀土对土壤微生物区系的影响·····	198
三、稀土对土壤微生物代谢的影响·····	204
四、稀土对土壤微生物活性的影响·····	212
五、稀土对土壤酶活性的影响·····	216
六、评价稀土农用环境效应的土壤微生物学指标·····	221
七、小结·····	224
第十二章 稀土对潮土氮磷转化及生物可给性的影响·····	227
一、稀土元素对土壤铵态氮氧化和有机氮矿化的影响·····	227
二、稀土元素对土壤中尿素水解及其水解产物行为的影响·····	229
三、稀土元素对玉米根际微域土壤氮形态转化过程的影响·····	231
四、稀土元素对玉米利用土壤氮的影响·····	236
五、稀土元素对潮土有效磷含量及磷吸附特性的影响·····	238
六、稀土元素对土壤有效磷供给的影响·····	239
七、稀土元素对根际微域土壤磷形态分布及生物有效性的影响·····	241
第十三章 稀土提高植物抗重金属胁迫的自由基作用·····	245
一、镧对铅胁迫下小麦幼苗抗氧化酶活性的影响·····	246
二、镧对汞胁迫下小麦幼苗抗氧化酶活性的影响·····	249
三、铅胁迫下 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 对油菜抗氧化酶活性的影响·····	251
四、用脉冲辐解法研究稀土硝酸盐对生成超氧阴离子自由基的抑制作用·····	254
五、肾上腺素法研究稀土离子对超氧阴离子自由基生成的抑制作用·····	256

● 第 I 部分

稀土元素的环境化学

第一章 土壤中稀土元素地球化学特征

一、地球化学特征^[9]

稀土元素是指包括原子序数从 57 至 71 的 15 个镧系元素以及ⅢB 族另外两个元素钪 (Sc) 和钇 (Y)。中性的稀土元素在 6s、5d 和 4f 外层轨道上分布着三个价电子, 这三个电子极易失去而形成稀土正离子, 因而稀土元素的价态一般为 +3, 具有很强的正电性。正是由于稀土元素具有相同的外层价电子, 它们的物理化学性质非常接近。稀土元素中的铈具有稳定的 4 价, Pr、Tb 亦有高的价态。因为稀土的性质十分相近, 它们总是伴生在同一矿物中。表 1-1 列出稀土元素的基本数据和原子量等数据。

表 1-1 稀土元素的原子量和离子半径

元素名称	元素符号	原子序数	原子量	原子价	离子半径
镧 (Lanthanum)	La	57	138.92	3	1.22
铈 (Cerium)	Ce	58	140.13	3, 4	1.18
镨 (Praseodymium)	Pr	59	140.92	3 (4)	1.16
钕 (Neodymium)	Nd	60	144.27	3	1.15
钷 (Promethium)	Pm	61	145	3	—
钐 (Samarium)	Sm	62	150.43	(2) 3	1.13
铕 (Europium)	Eu	63	152.0	2, 3	1.12
钆 (Gadolinium)	Gd	64	156.9	3	1.11
铽 (Terbium)	Tb	65	158.93	3 (4)	1.09
镝 (Dysprosium)	Dy	66	162.46	3	1.07
钬 (Holmium)	Ho	67	164.94	3	1.05
铒 (Erbium)	Er	68	167.2	3	1.04
铥 (Thulium)	Tm	69	168.94	3	1.04
镱 (Ytterbium)	Yb	70	173.04	(2) 3	1.00
镱 (Lutetium)	Lu	71	174.99	3	0.99
钪 (Scandium)	Sc	21	44.96	3	68
钇 (Yttrium)	Y	39	88.91	3	88

从表 1-1 看到镧系元素的离子半径随原子序的增大而变小,这是由于作用于每个 4f 电子的有效核电荷是随原子序的增大而增大,引起 4f 壳层的半径随原子序的增大而收缩,称为“镧系收缩”。根据 Y 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,以及分离、提取的需要,常把它们分为轻稀土元素和重稀土元素两组,以钆为界 La 至 Eu 为轻稀土(亦称铈组),钆以后为重稀土元素(又称铒组),这种分组在研究稀土在环境中分布时也有实际意义。

稀土元素在地壳中的分布有一定的特点^[9]:整个稀土元素在地壳中的丰度比一般常见元素要多,如比锌大三倍,比铅大五倍;在地壳中铈组元素的丰度比铒组要大;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丰度要大;在地壳中稀土元素集中于岩石圈中。

稀土元素在地球各层圈中的分布有以下的表征方式:

稀土总量:狭义的稀土总量 $REE = \sum La-Lu$,指镧系各元素之总和;广义的稀土总量 $TA = \sum La-Lu + Y$,指镧系元素加钇之总和。

轻重稀土的比值: $LREE/HREE = \sum La-Eu / \sum Gd-Lu$,当比值高时,说明在该地质体中轻稀土相对富集,反之,重稀土相对富集。

稀土元素的分布模式在研究稀土地球化学及土壤化学中都很重要。球粒陨石是太阳和地球的原始物质,地球化学家用球粒陨石稀土元素的平均值去除各地质体相应稀土元素的值,即得到一条稀土丰度系数曲线,称为球粒陨石标准化图解。可以反映所研究样品相对于原始地球稀土组成的地球化学分异作用。直线斜率、形态以及一些偏离直线的稀土都可为样品的来源、组分提供有用的信息。章申等将各类土壤中稀土元素含量用球粒陨石中系统稀土元素丰度归一化,得到各类土壤稀土元素分布模式图^[4],这些模式基本上呈负斜率分布。作者总结并报道了中国土壤(以 A 层为代表)稀土元素的分布模式,提出按各类土壤中轻、重稀土元素含量比例和铈、铕负异常值的大小,可以把我国不同土壤稀土元素分布模式大致分成三种主要形式。这是研究某种土壤是否有稀土污染时必需的基本数据。文献上还常用有关的岩石作标准,如研究河水、海水、沉积物等常以北美页岩为标准。还有用稀土元素和其他大离子亲石元素以及过渡元素联合图解,可根据研究目的选择不同的图解,一般原则是选择最有判别或指示意义的元素或元素对,如 La/Yb , Ce/Yb 可反映岩浆演化程度。 La/Ce , La/Ta 研究玄武岩源区特点。 $(La/Sm)_N$ 比值反映轻稀土之间的分馏程度; $(Gd/Yb)_N$ 比值反映重稀土之间的分馏程度;除稀土元素之间的组合外,可以选择与其他微量元素,特别是过渡金属元素等联合使用。如用稀土元素分布模式和 La 与某单个稀土之比代替 La/V 之比判断某城市上空稀土来源,认为是由于炼油厂使用含有稀土的沸石作催化剂所致^[10]。

在地球化学上,稀土对 Ca 、 Ti 、 Nb 、 Zr 、 Th 、 F 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 等有明显的亲和力,所以稀土重要的矿石是碳酸盐和磷酸盐。而磷酸盐矿石(如磷灰石)往往有比较高含量的稀土,磷肥中的稀土是土壤中稀土元素污染的来源^[7,8]。

有关稀土的环境生物地球化学, Ichihashi^[11]通过 ICP-MS 测定了植物叶及其生长的土壤和母岩中稀土的含量,发现只有少数植物的含量相对高,并指出植物体内稀土的分布模式可以很好地反映与之相关的土壤中稀土分布模式。章申等曾经就中子活化分析发展后对稀土在土壤-植物中的分布模式做了比较全面的描述^[4, pp199]。对于土壤-植物系统中稀

土元素的环境生物地球化学, 该文列出了一些植物的稀土含量。由于分析技术的进步, 近 20 年在该领域有较快的发展, 已获得较多的天然植被和作物中稀土的信息^[12,13], 从已有数据看来, 不同植物的种类间稀土含量变化幅度是比较大的。我国已多年施用稀土作为肥料, 从环境生物地球化学和环境保护角度出发, 对于表征稀土元素的植物背景值, 尚需做专题性的研究。

二、稀土元素的基本化学性质^[14,15]

镧系元素的价电子结构: 镧系元素最后填充的电子大都进 $4f$ 亚层。但由于洪特规则, 并且 $4f$ 和 $5d$ 能级的能量比较接近, 使 57 号镧, 64 号钆和 71 号镱都在 $5d$ 能级上充填一个电子。

氧化值: 镧系元素的氧化值有 +2、+3、+4 三种。所有镧系元素都能呈 +3 氧化值, 反映了 III B 族元素的特点, 其中某些元素能形成 +4 氧化值, 如 Ce^{4+} 、 Pr^{4+} 、 Tb^{4+} 、 Dy^{4+} 。还有一些元素可形成 +2 氧化值, 如 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Tm^{2+} 、 Yb^{2+} , +4 价的离子具有氧化性而易被还原, +2 价离子具有还原性而易被氧化, 氧化还原产物均为 +3 氧化值。在镧系元素中 +4 和 +2 氧化值的出现, 大体每隔六个元素重复一次, 这与 $4f$ 亚层的全空、半充满及全充满的相对稳定性有关, 如 $Ce^{4+}(4f0)$ 、 $Tb^{4+}(4f7)$ 、 $Eu^{2+}(4f7)$ 、 $Yb^{2+}(4f14)$ 都表现出这种周期性的变化。所有 Ln^{3+} 离子和 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Ce^{4+} 都能存在于溶液中, 其他氧化态只能存在于固体中。在环境中稀土元素常见的氧化态是 +3, 比较有可能出现的非三价态稀土是铈的四价态。

镧系元素的原子半径和离子半径: 一般在 III B 族的元素中, 它们的原子半径和离子半径是随着原子序数的增大而增加的, 但镧系元素的原子半径和离子半径在总的趋势上却随着原子序数的增大而缩小, 即前已提到的“镧系收缩”。“镧系收缩”在无机化学中是重要的现象, 由于镧系收缩的结果, 铪 Y^{3+} 离子半径就会落在 Er^{3+} 之下而使铪成为稀土元素的成员, 并使它在自然界与镧系元素共生。由于镧系元素的三价离子在离子构型、离子电荷和离子半径等方面都很相近, 所以它们的性质极为相似, 它们互相的分离比较困难。

镧系元素的重要化合物: 稀土元素在环境中存在形式、迁移及形态转化, 都与其化学性质有关。稀土是典型的金属元素, 它们的金属活泼性仅次于碱金属和碱土金属, 在 17 个稀土元素中, 金属活泼性由钪、钇、镧递增, 但由镧至镱递减, 因此, 在稀土元素中, 镧最活泼。在本章中将简单地介绍与环境化学有关的一些化合物: 卤化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、氢氧化物。有机化合物以配合物为主的醋酸盐、腐殖酸、氨基酸配合物等。

镧系元素的三价化合物有氧化物 Ln_2O_3 、氢氧化物 $Ln(OH)_3$ 、卤化物 $LnX_3 \cdot nH_2O$ 、硫酸盐 $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 、硝酸盐 $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ 、碳酸盐 $Ln_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ 、草酸盐 $Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ 等。氟化物、碳酸盐和草酸盐都是难溶的, 硝酸盐有中等程度的溶解度, 而其他卤化物则是非常易溶的。盐溶解于水后, +3 价离子, 除 Ce^{3+} 外, 都发生如下的水解反应:



对于 Ce^{3+} 离子来说, 只有约 1% 的金属离子进行水解而且不析出沉淀, 所形成的 $[\text{Ce}_3(\text{OH})_5]^{4+}$ 是络合离子。

下面就与环境化学有关的稀土元素化学性质作简单的介绍。

(一) 稀土卤化物

除了氟化物外, 卤化物在水中均有较大的溶解度 (见表 1-2), 并且溶解度随温度升高而增大。氟化物在水中是难溶的, 它们的溶度积 K_{sp} 为:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ln}^{3+}] [\text{X}^-]^3$$

K_{sp} 虽经测定, 但所报道的数据略有差别, 如 LaF_3 的 $\text{p}K_{\text{sp}} = 18.9$, 另报道为 20.2。

稀土卤化物在无水溶剂如在醇中, 溶解度一般随碳链的增长而下降, 在甲醇和乙醇中的溶解度都较大。在醚、二氧六环和四氢呋喃中的溶解度较小。在磷酸三丁酯中有相当大的溶解度。

表 1-2 三氯化物在水中的溶解度 (25℃) ^[15]

氯化物	溶解度 mol/kg	氯化物	溶解度 mol/kg
$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.8944	$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.5898
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.748	$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.5795
$\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.795	$\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.6302
$\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.9307	$\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.739
$\text{SmCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.6414	$\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.7840
$\text{EuCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.619	$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.0028
		$\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.136
		$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.948

(二) 稀土元素的硝酸盐

水合硝酸盐的组成为 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中 $n=3, 4, 5, 6$ 。轻稀土的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均为三斜晶系。

我国用稀土作微量肥料时常以硝酸盐形式使用。稀土硝酸盐在水中的溶解度很大 ($>2\text{mol}$, 25℃), 且随温度升高而增大 (见表 1-3)。

稀土硝酸盐的稀溶液是典型的 1:3 电解质, 它像氯化物一样, 在 0.01mol 溶液中的电导遵守 Onsager 方程式。迁移数与浓度的平方根成线性关系。在无限稀释情况下, 迁移数随镧系元素原子序数的增大而下降, 稀土硝酸盐易溶于无水胺、乙醇、丙酮、乙醚及乙腈等极性溶液中。稀土硝酸盐热分解时放出氧和氧化氮, 最后转化为氧化物。

表 1-3 硝酸盐在水中的溶解度^[15]

La (NO ₃) ₃ ·H ₂ O 体系		Pr (NO ₃) ₃ ·H ₂ O 体系		Sm (NO ₃) ₃ ·H ₂ O 体系	
温度 ℃	溶解度 (%) (无水盐)	温度 ℃	溶解度 (%) (无水盐)	温度 ℃	溶解度 (%) (无水盐)
5.3	55.3	8.3	58.8	13.6	56.4
15.8	57.9	21.3	61.0	30.3	60.2
27.7	61.0	31.9	63.2	41.1	63.4
36.3	62.6	42.5	65.9	63.8	71.4
48.6	65.3	51.3	69.9	71.2	75.0
55.4	67.6	64.7	72.2	82.8	76.8
69.9	73.4	76.4	76.1	86.9	83.4
79.9	76.6	92.8	84.0	135.0	86.3
98.4	78.8	127.0	85.0		

(三) 稀土元素的硫酸盐及硫酸复盐

无水稀土硫酸盐容易吸水，溶于水时放热。硫酸盐的溶解度随温度升高而下降，见表 1-4。它们易于重结晶。在 20℃ 时，稀土硫酸盐的溶解度由铈至镱而依次降低，由钪至镱而依次升高。

表 1-4 稀土硫酸盐 RE₂ (SO₄)₃·8H₂O 在水中的溶解度^[15]

元素	在 100 克水中所溶解的克数	
	20℃	40℃
La	3.8	1.5
Ce	23.8	10.3
Pr	12.74	7.64
Nd	7.00	4.51
Sm	2.67	1.99
Eu	2.56	1.93
Gd	2.87	2.19
Tb	3.56	2.51
Dy	5.07	3.34
Ho	8.18	4.52
Er	16.00	6.53
Tm		
Yb	34.78	22.99
Lu	47.27	16.93
Y	9.76	4.9

稀土硫酸盐在 1000℃ 左右热分解为相应的氧化物。

关于硫酸复盐, 稀土硫酸盐与碱金属硫酸盐能形成硫酸复盐 $RE_2(SO_4)_3 \cdot M_2SO_4 \cdot nH_2O$, $RE_2(SO_4)_3 \cdot M_2SO_4 \cdot H_2O$ 的三元体系相图指出, 复盐为 $RE_2(SO_4)_3 \cdot M_2SO_4 \cdot nH_2O$, 其中 $n = 0, 2, 8$ 等, 如 $Y_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$; $Dy_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$; $Y_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$; $Dy_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$; $Y_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$; $Dy_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$; $K_3Sc(SO_4)_3$; $KSc(SO_4)_2$ 等。相对来说, 轻稀土硫酸复盐的溶解度较重稀土硫酸复盐的为小, 所以在用硫酸复盐来沉淀稀土元素时, 轻稀土优先沉淀出来, 而重稀土则部分留在溶液中。可利用轻、重稀土硫酸复盐溶解度的差异来给轻、重稀土元素分组。

(四) 稀土元素的碳酸盐

向可溶性稀土盐的稀溶液中加入略过量的碳酸铵, 即可生成稀土碳酸盐沉淀。

稀土水合碳酸盐均属斜方晶系。它们能和大多数酸反应, 在水中的溶解度在 $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$ 范围内, 数据见表 1-5。稀土碳酸盐在 900°C 时热分解为氧化物。在热分解过程中, 存在着中间的碱式盐 $RE_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 2H_2O$; $RE_2O_3 \cdot 2.5CO_2 \cdot 3.5H_2O$ 。

表 1-5 碳酸盐在水中的溶解度^[15]

碳酸盐	溶解度 (25°C , mol/L)	碳酸盐	溶解度 (25°C , mol/L)
$La_2(CO_3)_3$	$2.38 \times 10^{-7} \sim 1.02 \times 10^{-6}$	$Gd_2(CO_3)_3$	7.4×10^{-6}
$Ce_2(CO_3)_3$	$(0.7 \sim 1.0) \times 10^{-6}$	$Dy_2(CO_3)_3$	6.0×10^{-6}
$Pr_2(CO_3)_3$	1.99×10^{-6}	$Y_2(CO_3)_3$	$(1.54 \sim 2.52) \times 10^{-6}$
$Nd_2(CO_3)_3$	3.46×10^{-6}		
$Sm_2(CO_3)_3$	1.89×10^{-6}	$Er_2(CO_3)_3$	2.10×10^{-6}
$Eu_2(CO_3)_3$	1.94×10^{-6}	$Yb_2(CO_3)_3$	5.0×10^{-6}

(五) 稀土元素的氢氧化物

把氨水或碱加到稀土盐的溶液中, 可沉淀出氢氧化物 $RE(OH)_3$, 在热溶液中可使沉淀聚沉。在不同盐的溶液中氢氧化物开始沉淀的 pH 值略有不同。由于镧系收缩, 三价镧系离子的离子势 Z/r 随原子序数的增大而增加, 所以开始沉淀的 pH 值随原子序数的增大而降低。

稀土氢氧化物溶于酸生成盐。胶状的氢氧化物有足够的碱性, 可从空气中吸收二氧化碳而生成碳酸盐。

(六) 稀土元素的磷酸盐

在 pH 为 4.5 的稀土溶液中加入磷酸盐可得到稀土磷酸盐沉淀。稀土磷酸盐在水中溶解度较小, $LaPO_4$ 的溶解度为 0.017 g/L , $GdPO_4$ 为 0.0092 g/L , $LuPO_4$ 为 0.013 g/L ^[15]。用类似于磷酸盐的制备方法, 也可得到焦磷酸盐。焦磷酸盐的组成为 $RE_4(P_2O_7)_3$ 。它们水中的溶解度为 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ g/L}$ 。

(七) 稀土盐的溶解度比较

三价稀土化合物的 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 CNS^- 、 BrO_3^- 、 CH_3COO^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 能溶于水。但 F^- 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等阴离子与稀土离子生成的化合物，由于离子间引力增大，溶解度降低。

轻、重稀土盐的溶解度有较大的差别，因此可用于铈组和钇组的分离，例如曾利用硫酸复盐 $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}$ 、 K 、 Ti) 在溶解度上的差异而使稀土元素分组。

相邻元素的相应盐的溶解度相差很小，但随原子序数的递变，溶解度逐渐变化，使镧系两头元素的相应盐的溶解度有十分明显的差别。

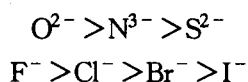
(八) 稀土元素配合物的特点

稀土元素的配位性能：稀土元素与 d-区过渡元素的根本区别在于大多数稀土离子含有未充满的 4f 电子。由于 4f 电子的特性而使稀土离子的配位性质有别于 d-区过渡元素。

a. 除了铈、钇、镧和镨外，其余三价稀土离子都含有未充满的 4f 电子。由于 4f 电子云收缩，4f 轨道几乎不参与或较少参与化学键的形成，因此可以预期，络合物的键型主要是离子型的，络合物中配体的几何配布将主要决定于空间要求。

b. 稀土离子的体积较大，它们比其他常见的三价离子有较大的离子半径，因此其离子势较小，极化能力也较小，故可以认为稀土离子与配位原子是以静电引力相结合的，其键型也将是离子型的。

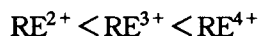
c. 从金属离子的酸碱性分类出发，稀土离子属于硬酸类，它们与属于硬碱的配位原子如氧、氟、氮等有较强的配位能力，它们与不同配体的配位能力按下列顺序减小：



而与属于弱碱的配位原子如磷等的配位能力则较弱。氧、氟原子对稀土离子的配位能力特强，所以含氧配体的稀土络合物类型最多，也是研究得最广的一类络合物。

对于带有负电荷的含氧原子配体，一般能生成较稳定的稀土络合物，具有螯合环的络合物如羟基羧酸、 β -二酮、胺基多羧酸等的络合物更为稳定。

不同价态的稀土离子形成配合物的稳定性，按以下顺序增大：



一般而言，影响稀土配合物稳定性的主要因素是静电引力，其次是配位场作用和空间位阻效应等的影响，很多配体与钆形成的配合物稳定性都较小，即所谓钆断 (Gadolinium break) 现象。

配位数：三价稀土离子的特征配位数为 6，由于离子半径较大，外层仍有未充满的轨道，还能生成高配位数的络合物。稀土元素配位数可具有 7、8、9、10，甚至高达 12。

稀土络合物的键型特点（以离子型为主）和较大的稀土离子半径是决定络合物高配位数的主要因素。