

无机化学丛书

·第七卷·

化学卷

中国科学技术  
经·典·文·库

钪 / 易宪武

稀土元素 / 黄春辉 王 慰 刘余九 吴瑾光



科学出版社

中国科学技术经典文库

无机化学丛书 第七卷

钪

易宪武

稀土元素

黄春辉 王 慰

刘余九 吴瑾光

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第七卷,包括钪和稀土元素两个专题:第 21 专题为钪,共分六章,分别介绍了钪的存在、应用、单质及化合物的性质、钪的提取工艺及其分析。第 22 专题为稀土元素,包括原子序数由 57 至 71 的镧系以及原子序数为 39 的钇共 16 种元素。全专题共分五章,分别介绍了稀土元素化学、稀土络合物化学、稀土矿物及提取、稀土元素的分离、稀土元素金属及其合金等。

本书可供从事稀土科研、生产和教学工作者参考,也可供大专院校有关专业的学生和研究生阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机化学丛书·第 7 卷,钪、稀土元素/易宪武等编著. —北京:科学出版社, 2011

(中国科学技术经典文库·化学卷)

ISBN 978-7-03-030574-9

I. 无… II. 易… III. 无机化学-丛书 IV. O61-51

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 044207 号

责任编辑:胡华强 张小娟/责任校对:张 琪

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

1992年1月第一版 开本:B5(720×1000)

2011年3月第三次印刷 印张:34 1/2

印数:1-1 500 字数:617 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 《无机化学丛书》十卷书目

- 第一卷 1. 稀有气体 2. 氢 3. 碱金属
- 第二卷 4. 铍 5. 碱土金属 6. 硼 7. 铝 8. 镓分族
- 第三卷 9. 碳 10. 硅 11. 锗分族
- 第四卷 12. 氮 13. 磷 14. 砷分族
- 第五卷 15. 氧 16. 硫 17. 硒分族
- 第六卷 18. 卤素 19. 铜分族 20. 锌分族
- 第七卷 21. 钪 22. 稀土元素
- 第八卷 23. 钛分族 24. 钒分族 25. 铬分族
- 第九卷 26. 锰分族 27. 铁系 28. 铂系
- 第十卷 29. 铜系 30. 铜系后元素

## 《无机化学丛书》编委会

顾 问 戴安邦 顾翼东  
主 编 张青莲  
副主编 申泮文  
编 委 尹敬执 曹锡章 吕云阳 唐任寰

## 序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科。无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物。二十世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段。这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的。这些科技部门要求人们利用无机化学的理论去探索和研制种种具有特殊性能的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物生产的工艺流程。与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程。

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱。解放后我国无机化学虽然有了很大发展,但仍比较落后。为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书。为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写工作。经过多次讨论和协商、拟定了丛书的编辑计划和写作大纲,确定丛书分十八卷,共四十一个专题,从1982年起陆续出版。全丛书共约六百余万字,前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学若干重要领域的专论。

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和工程技术人员参阅。编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见,以便再版时加以修改。

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

## 前 言

自从 1794 年发现“钇土”，直到 1945 年分离出最后一个稀土元素铈为止，共经历了 150 多年的时间，但是稀土化学的发展以及稀土元素的应用还只是最近数十年的事。第二次世界大战后期，原子能工业的发展大大促进了分离技术的进步。1955 年建成了第一个离子交换车间，使从混合稀土中分离出纯度高的单一稀土成为可能，为稀土科学的发展奠定了基础。70 年代后期对稀土的各种本征性质的研究，使得稀土在新型材料科学中占有重要地位。稀土元素的许多优良的光、电、磁学性质使它成为举世瞩目的、亟待开发的新材料宝库。

我国稀土资源丰富，已探明稀土的工业储量为世界第一。目前我国的稀土生产能力已跃居世界第一位。在稀土科技领域中，我国在某些方面虽然也取得了一批具有较高水平的工作，甚至是领先的成果，但应该承认，与世界水平相比，还有不小差距。这是与我们稀土大国的地位不相称的。为了更好地开发和利用我国宝贵的稀土资源，必须加强研究，奋起直追。作者谨以此书献给我国广大的稀土科技工作者，希望对他们的工作有所帮助。

本卷包括钪和稀土元素两个专题：第 21 专题为钪，共分六章，分别介绍了钪的存在、应用、单质及化合物的性质、钪的提取及其分析，由昆明工学院易宪武编写。第 22 专题为稀土元素，包括原子序数由 57 至 71 的镧系以及原子序数为 39 的钇共 16 种元素。全专题共分五章：22.1 稀土元素化学，介绍了稀土元素的物理性质及化学性质，由兰州大学王慰、邓汝温、杨汝栋、张叔民、吴贵集等编写。22.2 稀土元素的络合物化学，按照配位体分类介绍了稀土络合物合成及其基本性质，由北京大学吴瑾光、高宏成编写。22.3 稀土矿物及提取，根据稀土元素的共性，介绍了由矿物中提取混合稀土的工艺及化学，由兰州大学邓汝温编写。22.4 稀土元素的分离，基于稀土元素性质随原子序数递变规律，介绍了稀土元素间的分离，由北京大学黄春辉编写。在四分组效应一节中，兰州大学提供了部分资料。22.5 稀土元素及其合金，介绍了稀土元素金属及稀土合金的制备原理和方法，由北京有色金属研究总院刘余九、李作顺编写。全卷由黄春辉统编。

第 21 专题钪的初稿承蒙北京大学黄竹坡、童沈阳教授审阅，第 22 专题稀土元素承蒙中国科学院长春应用化学研究所倪嘉缙研究员等审阅，他们都提出了许多宝贵意见和建议；在本书编写过程中，得到了张青莲教授、徐光宪教授和唐任寰副教授的指导和关怀，作者在此一并致以衷心的感谢。

黄春辉  
北京大学化学系  
1989 年 10 月

# 目 录

《无机化学丛书》序

前言

## 21. 钪

<b>21.1</b>	<b>钪的历史、存在和应用</b> .....	3
1.1	历史 .....	3
1.2	存在 .....	3
1.3	钪的应用 .....	8
1.4	钪的生产、消耗和价格 .....	11
	参考文献 .....	11
<b>21.2</b>	<b>钪的性质</b> .....	13
2.1	原子结构、核性质和同位素 .....	14
2.2	物理性质 .....	16
2.3	化学性质 .....	19
2.4	钪的毒性 .....	20
2.5	合金和金属间化合物 .....	21
	参考文献 .....	23
<b>21.3</b>	<b>钪的无机化合物</b> .....	25
3.1	氢化钪 .....	25
3.2	卤化钪 .....	28
3.3	氧化钪 .....	40
3.4	氢氧化钪 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ .....	42
3.5	硫族化合物 .....	43
3.6	氮族化合物 .....	47
3.7	碳族化合物 .....	51
3.8	硼族化合物 .....	54
3.9	其他三元或更复杂的含氧钪化合物 .....	55
	参考文献 .....	58



<b>21.4 钪的有机化合物</b> .....	61
4.1 含氧配体的络合物 .....	61
4.2 含氮配体的络合物 .....	71
4.3 含氧和氮配体的络合物 .....	74
4.4 含磷和硫等其他配体的络合物 .....	78
4.5 钪的元素有机化合物 .....	78
参考文献 .....	80
<b>21.5 钪的提取工艺</b> .....	83
5.1 从钪钇石中提钪 .....	83
5.2 从黑钨矿和锡石中回收钪 .....	83
5.3 从放射性物料中回收钪 .....	85
5.4 从含钛原料中回收钪 .....	86
5.5 从含锆原料中回收钪 .....	87
5.6 从铝土矿中回收钪 .....	87
5.7 从其他原料中回收钪 .....	87
5.8 钪的分离提纯方法 .....	88
5.9 金属钪的制取 .....	94
5.10 特殊形式钪的制备 .....	96
参考文献 .....	96
<b>21.6 钪的分析化学</b> .....	99
6.1 分离方法 .....	99
6.2 测定方法 .....	100
参考文献 .....	110

## 22. 稀土元素

<b>22.1 稀土元素化学</b> .....	115
1.1 绪论 .....	115
1.2 稀土元素及其性质 .....	119
1.3 稀土元素的化合物及其性质 .....	147
1.4 稀土元素的应用 .....	198
参考文献 .....	208
<b>22.2 稀土元素的络合物化学</b> .....	210
2.1 绪论 .....	210
2.2 稀土络合物的性质、制备方法和影响络合物生成的因素 .....	210
2.3 重要的稀土络合物 .....	213

---

2.4	稀土络合物的化学键和配位数 .....	265
2.5	稀土络合物的稳定常数与热力学函数 .....	271
	参考文献.....	277
<b>22.3</b>	<b>稀土矿物及提取</b> .....	278
3.1	稀土矿物简介 .....	278
3.2	矿物富集 .....	282
3.3	矿物分解及混合稀土的提取 .....	286
	参考文献.....	308
<b>22.4</b>	<b>稀土元素的分离</b> .....	309
4.1	一般化学方法分离稀土元素 .....	309
4.2	离子交换法分离稀土元素 .....	312
4.3	溶剂萃取法分离稀土元素 .....	329
4.4	四分组效应 .....	419
	参考文献.....	426
<b>22.5</b>	<b>稀土金属及其合金</b> .....	427
5.1	绪论 .....	427
5.2	稀土金属及其合金的制备 .....	428
5.3	高纯稀土金属 .....	509
5.4	稀土中间合金 .....	525
	参考文献.....	536

## 21. 铈



## 21.1 钪的历史、存在和应用

### 1.1 历史

1869年门捷列夫根据周期律推测在硼族铝之后钪之前有某一元素,并将其称之为“准硼,Eka-B”。1879年 Nilson 从黑稀金矿和硅铍钪矿中提取镧系元素时,得到 0.35g“新稀土”氧化物,其碱性比稀土氧化物弱,当量较低,光谱也与镧系元素不同。因首次在斯堪的纳维亚(Scandinavia)半岛的矿物中发现,故定名为钪(Scandium)。同年 Cleve 从 4kg 硅铍钪矿中也制得 0.8g“新稀土”氧化物,继而在 1883 年又从 3kg 钪铈榴石中制得 1.2g“新稀土”氧化物,经提纯除去钪后,制成硫酸盐、硫酸复盐、硝酸盐和草酸盐等化合物,比较其性质,证实钪与门捷列夫推测的“准硼,Eka-B”相同。20 世纪初,Urbain,Matignon 和 Crookes 曾相继研究过钪及稀土元素化合物。1898 年 Vogt 首次估计了地壳中钪的丰度。1908 年 Eberhard 等用光谱证实 800 多种矿物中有钪存在。接着 Mayer, Speter, Wirth, Sterba-Bühm, Artini, Jarnes, Clarke, Hönigschmid, Sarker 和 Trausil 等人对钪化学的研究取得进展。20 世纪 20—30 年代钪化学研究进展较慢,第二次世界大战后钪的研究和生产又有些发展。1931 年 Goldschmidt 广泛研究了钪的地球化学。1942 年 Fischer 等评论了钪的各种分离方法,丰富了钪的提取知识。1937 年 Fischer 将钪、钾和锂的氯化物混合熔盐电解,首次制得纯度 95% 金属钪。Bommer 用钾还原氯化钪制得金属钪。Iya 蒸馏钪和镁或锌的合金得到金属钪。Petru 用钙还原卤化钪,首次制得纯的致密钪。1973 年 Spedding 制得纯度 99.9% 的钪。近来钪化学及其应用的研究仍在发展。

### 1.2 存在

钪广泛分布在自然界中。月球、陨石、大气、地壳中,动物、植物、矿物中均有它的存在。

#### 1.2.1 在宇宙中的存在<sup>[4,7]</sup>

钪在宇宙中存在的形式主要为电离的 Sc(II);很少为原子的 Sc(I);偶尔也有电离的 Sc(III),Sc(VII)和 ScO 存在。宇宙中钪的丰度为 0.18 原子 Sc/10<sup>4</sup> 原子 Si,而钪、镧、铈和镨的丰度分别为 0.1, 0.021, 0.23 和 0.015 原子 Sc/10<sup>4</sup> 原子

Si<sup>[5]</sup>。钪在银河系中对于氢(通常取氢原子为  $10^{12}$ )的相对丰度平均值的对数为  $2.85^{[10]}$ 。钪在陨石中的丰度为 20.87 原子 Sc/ $10^6$  原子 Si<sup>[10]</sup>。在无缝光谱(slitless spectral)中观察到包围太阳的色球层(chromosphere)起始几百公里中有 Sc(II)强光谱线,太阳表面和黑子中有 ScO。阿波罗 11—15 号和卢纳(Luna)16 号宇宙飞船从月球表面取回的各类样品中含钪  $10 \times 10^{-4}\%$ — $170 \times 10^{-4}\%$ ,大多数小于  $100 \times 10^{-4}\%$ <sup>[4]</sup>。阿波罗 11,12 和 14 号取回的月球样品含钪量的比较分别为( $\times 10^{-4}\%$ ):玄武岩 96.5,40.0 和 22.5;角砾岩 68,35 和 23;尘岩 56.0,40.0 和 26.7<sup>[7]</sup>。

### 1.2.2 在大气、地壳、土壤和水中的存在<sup>[7]</sup>

美国芝加哥地区含尘  $70\,000\text{ng}/\text{m}^3$  的空气中平均含钪  $0.5\text{ng}/\text{m}^3$ 。日本某重工业区大气的沉积物中含钪  $0.017$ — $0.03\mu\text{g}/\text{mg}$  灰尘;悬浮颗粒试样中含钪  $0.0002$ — $0.005\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

钪在地壳中的平均丰度为  $36 \times 10^{-4}\%$ ,它比银、金、铅、铋、铊、汞和铷更丰富,而与铍、硼、镉、锡、锗、砷、硒和钨的丰度相当<sup>[1-7,10,11]</sup>。因其存在很分散,故给人以“稀少”的印象。

在地球的土壤中含钪  $3 \times 10^{-4}\%$ — $10 \times 10^{-4}\%$ ,平均为  $7 \times 10^{-4}\%$ ,它比 As, Be, Cd, Cs, Mo, Se 和 Th 的含量高,但 Y, La 含量比 Sc 高 4—7 倍。由于基性岩和超基性岩含钪量高于酸性岩,其风化形成的土壤中含钪量也相应地不同。

在英国取 6 个河水样品其平均含钪  $17 \times 10^{-7}\%$ ,苏联西伯利亚西北地表和地下水平均含钪  $5 \times 10^{-8}\%$ ,注入美国密执安湖的天然水含钪  $4 \times 10^{-9}\%$ ,英国河流沉积物中含钪  $3 \times 10^{-4}\%$ — $26 \times 10^{-4}\%$ 。

世界海洋水中平均含钪小于  $4 \times 10^{-9}\%$ <sup>[10]</sup>。表层 2000m 的海水中平均含钪  $64 \times 10^{-11}\%$ ,在 2000m 以下深海水含钪略高,为  $92 \times 10^{-11}\%$ 。

由于 Sc<sup>3+</sup> 离子碱度低,在溶液中多半不是简单的离子,而有形成  $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  等水合络离子,以及与  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NCO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$  和胺等形成络合物的明显倾向,所以大陆的水中有些地方含钪高达  $10\text{mg}/\text{L}$ ;且由于这些络离子与碱金属形成的可溶性化合物易水解和形成不溶化合物,使钪沉积在水底,深海锰结核中含钪  $6 \times 10^{-4}\%$ — $25 \times 10^{-4}\%$ ,这表明钪在海水中富集了  $3 \times 10^6$  倍。钪也可以吸附的状态迁移,核反应堆废水中的放射性核素<sup>46</sup>Sc 很快吸附在水中粒子(无机和有机化合物、微生物体)上。用各种容器贮存海水时,钪也有被容器吸附的现象。

### 1.2.3 在生物体中的存在<sup>[6,7]</sup>

土壤中的钪被植物吸收,并作为动物和人的食料进入机体。陆地植物平均含

钪  $8 \times 10^{-7} \%$ ，低级植物含钪  $2.9 \times 10^{-5} \%$ ，高级植物含钪  $9.17 \times 10^{-5} \%$ 。某些棕色海藻富集钪为海水中的 1500—2600 倍，海底藻富集钪为海水中的 2200—3600 倍。我国谷物的根部含钪较多，叶茎中含钪较少<sup>[12]</sup>。

无脊椎动物平均含钪  $1.46 \times 10^{-4} \%$ ，而脊椎动物含钪  $4.5 \times 10^{-6} \%$ ，各种蠕虫和某些软体动物含钪高达  $2 \times 10^{-3} \%$ ，某些动物组织中例如羊肺中含钪较高，鱼骨中比其肉中含钪量高 10 倍。人体大脑中约含钪  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，齿龈中含钪高达  $6 \times 10^{-3} \%$ ，非癌组织中含钪高于肝、肾和肠的癌组织。

#### 1.2.4 地球化学<sup>[1-7,10,11]</sup>

地球上的钪主要存在于基性岩和超基性岩的铁—镁矿物中，一般含  $5 \times 10^{-4} \%$ — $100 \times 10^{-4} \%$   $\text{Sc}_2\text{O}_3$ <sup>[11]</sup>，其浓度随矿脉的酸度增加而降低。钪在岩石中的丰度（克拉克值），见表 21.1。它在岩石和矿物中多以氧化物、硅酸盐和磷酸盐的形式存在，没有发现硫化物、砷化物或自然金属的钪矿物。

表 21.1 钪在岩石中的丰度<sup>[10]</sup>（克拉克值）

	重量(%)	Sc 原子/ $10^6$ Si 原子
石陨石(球粒陨石)	$6 \times 10^{-6}$	20.9
超基性岩(纯橄榄石等)	$5 \times 10^{-6}$	16.4
基性岩(玄武岩、辉长岩等)	$2.4 \times 10^{-3}$	62.3
中性岩(闪长岩、安山岩)	$2.5 \times 10^{-4}$	5.97
酸性岩(花岗岩、花岗闪长岩)	$3 \times 10^{-4}$	5.77
沉积岩(黏土岩、页岩)	$1 \times 10^{-3}$	26
两份酸性岩和一份基性岩	$1 \times 10^{-3}$	24.6

在 20 世纪 30 年代，Goldschmidt 等<sup>[13]</sup>广泛地研究过钪的地球化学，并建立了钪在地球上分配的一些理论，认为  $\text{Sc}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的类质同晶置换极其重要。后来 Ringwood 补充了此理论，认为是生成含氧和羟基络合物，尤其是钪在伟晶岩和云英岩中的富集更是如此。两种理论并不矛盾，钪离子地球化学的主要行为，取决于它对其他共存大量元素的某些性质的综合相似性。钪的离子半径和配位数，以及电负性等特性使得它可与许多其他离子进行类质同晶置换。

在火成岩中钪主要富集在辉石、闪石和黑云母中，含量高达  $0.5 \%$   $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 。在辉石  $[(\text{M}_2)_1(\text{M}_1)_1(\text{Tet})_2\text{O}_6]$  中  $\text{Sc}^{3+}$  与其他三价离子以及  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  占据 6 配位  $\text{M}_1$  的位置。闪石的一般化学式为  $\text{X}_{2-3}\text{Y}_5(\text{Si}, \text{Al})_8(\text{OH})_2$ ，其中  $\text{X}=\text{Ca}, \text{K}, \text{Na}, \text{Mn}$  等相当于  $\text{M}_4$  和 A 位置中半径较大的阳离子； $\text{Y}=\text{Mg}, \text{Fe}(\text{II}), \text{Fe}(\text{III}), \text{Al}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Li}, \text{Sc}$  等相当于  $\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3$  位置中半径较小的阳离子，而  $\text{Sc}^{3+}$  进入  $\text{M}_3$  位置。在双八面体和三八面体云母的八面层中钪取代  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ 。铁白云母和铁

锂云母中  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  含量高达 0.6%，石榴石是钪的重要赋存矿物，含量高达 0.4%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Sc}^{3+}$  占据  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$  式中 6 配位 B 位置，而非 8 配位 A 位置。 $\text{Sc}^{3+}$  取代  $\text{Al}^{3+}$  比取代  $\text{Fe}^{3+}$  较少见，但在纤磷钙铝石、磷铝石和其他铝的磷酸盐中钪含量高达 0.8%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 。绿柱石含钪高达 1.2%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ，但钪不一定占据结构中铝的位置。钇和稀土矿物含钪大约达 1%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ，例如硅铍钇矿、磷钇矿、褐帘石和铀钪磁铁矿等。在某些钇化合物中 Sc 可取代 Y。稀土矿物中，钪占据含  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  或  $\text{Ti}^{4+}$  的 6 配位位置，而非占据较高配位稀土元素的位置。在某些钪矿物中，尤其是在它们含  $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  时，钪显著富集，例如黑金红石、铀钪磁铁矿、铈铁矿、钪铀矿、黑稀金矿、褐钇铈矿和铈钪矿，而且锡石中也是如此。云英岩矿脉的锡石含钪高，伟晶岩和硫化物-锡石型矿脉的锡石几乎不含钪。黑钨矿中  $\text{Sc}^{3+}$  和  $(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$  将部分取代  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{W}^{6+}$ ，其含钪量高达 1%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ，且与形成过程有关，云英岩和高温矿脉伴生的黑钨矿含钪较高(可达 0.4%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )，而云英岩化的围岩和低温石英脉的黑钨矿含钪低至 0.07%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ <sup>[11]</sup>。再者，钨矿中钪多富集在钨铁矿中，钨锰矿含钪较低。这些矿物中  $\text{Sc}^{3+}$  置换  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  或  $\text{W}^{4+}$ ，可能是为了化合价的平衡而伴随有  $\text{Nb}^{5+}$  和  $\text{Ta}^{5+}$  进入晶格。例如金红石中的  $\text{Ti}_{1-2x}\text{Sc}_x^{3+}(\text{Nb}, \text{Ta})_x\text{O}_2$ 。 $\text{Sc}^{3+}$  与  $\text{In}^{3+}$  的地球化学行为相似，都趋向于置换辉石、闪石和云母中的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ ，但  $\text{Sc}^{3+}$  不能置换橄榄石中的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ <sup>[5]</sup>(表 21.2)。

表 21.2 某些元素的地球化学常数<sup>[1.8.9]</sup>

	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sc}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Y}^{3+}$	$\text{Zr}^{4+}$	$\text{La}^{3+}$
原子序数	12	13	20	21	26	39	40	57
原子量	24.305	26.98154	40.08	44.9559	55.847	88.9059	91.22	138.905
配位数	4,5, 6,8	4,5,6	6,7,8, 9,10,12	6,8	4,5, 6,8	6,7, 8,9	4,5,6, 7,8,9	6,7,8, 9,10,12
离子半径 <sup>1)</sup> (Å)	0.720	0.535	1.00	0.745	Ls0.61 Hs0.780	0.900	0.72	1.032
离子势 <sup>2)</sup>	2.78	5.60	2.00	4.02	3.28 2.57	3.34	5.55	2.91
电负性	1.23	1.47	1.04	1.2	1.64	1.11	1.22	1.08
离子置换系数		0.23	0.09	0.20	0.14	0.14	0.20	0.12
晶格能系数		1280	477	1075	580	967	1980	900

1) 离子半径为配位数 6 时的值，Ls——低自旋状态，Hs——高自旋状态；

2) 离子势(ionic potential)为电荷  $z$  与离子半径  $r$  的比( $z/r$ )。

在岩浆分异作用的过程中，钪多半富集在结晶过程的早期，偶尔发现在岩浆过程的晚期进一步富集。因此，伟晶岩和气成-热液过程形成的某些矿物约含 0.  $x$ %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ，其主要赋存矿物是钪矿物，例如硅铍钪矿、铈钪矿、黑稀金矿、褐钇铈矿和



磷钇矿,以及钛铁矿、金红石、锡石、黑钨矿、石榴石、锆石、褐帘石、绿柱石和电气石等。极少数情况下形成钇钇石或钇钇钇石等单独钇矿物。在岩浆后期过程中,通常只有在较高温度下形成的岩脉、云英岩和夕卡岩含钇浓度较高;低温热液矿床一般含钇较贫。

钇在岩矿风化时的行为与赋存的矿物有关。锡石、磷钇矿、锆石和某些其他矿物的含钇基团不发生崩解,而与这些矿物一起留在砂矿中。但主要成岩矿物如辉石、闪石和橄榄石中的钇,则从矿物的晶格中分出,随之迁移和再沉积或吸附在黏土矿物上。在酸性介质中呈易溶络硫酸盐或卤化物迁移,而在碱性介质中呈络碳酸盐形式迁移。在普通沉积岩中钇与铝和铁富集在泥质岩中,某些氧化铁矿含钇达 0.001%—0.01%。含镍红土矿、含钛磁铁矿等也发现有较富的钇。水磷钇石(sterrittite)含较富的钇,铝土矿的鳞绿泥石和绿泥石也富集少量钇。磷铝石和纤维磷铝石等磷酸盐矿物中约含 0.01%—0.8%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ <sup>[11]</sup>。页岩、黏土和硬砂岩大多含钇较富。碳酸盐岩和非泥质砂岩通常含钇很低。钇在变质作用中的行为人们目前了解得相当少,变质岩中钇深度一般情况下超过岩石层的丰度。某些煤和沥青中钇常与锆、镓和其他元素共存。褐煤和炼焦变质煤中含钇达 0.002%—0.003%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ <sup>[16]</sup>。烟煤含 0.003%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,煤灰含 0.04%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ <sup>[13]</sup>。

### 1.2.5 钇的矿物<sup>[7]</sup>

以钇为主要成分的矿物只有几种。

#### 1. 钇钇石(thortveitite)

天然钇钇石含 33.8%—42.3%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  和大约 15%  $(\text{Y}, \text{Ln})_2\text{O}_3$  (Ln——稀土),通式为  $(\text{Sc}, \text{Y}, \text{Ln})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  颜色为灰绿到近黑色,莫氏硬度 6—7,相对密度 3.58。它属单斜晶系,与独居石等矿物共存于伟晶岩中,只产于挪威、马达加斯加、日本和苏联很少几个国家。马达加斯加出产的钇钇石,含 8.4%  $\text{ZrO}_2$  而不含钇,称为钇钇钇石或钇石  $(\text{Sc}, \text{Zr})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,属斜方晶系,相对密度 3.492<sup>[16]</sup>。

#### 2. 水磷钇石(sterrittite)[ $\text{Sc}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]

此矿物含 39.22%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , 40.35%  $\text{P}_2\text{O}_5$  和 20.43%  $\text{H}_2\text{O}$ ,相对密度为 2.35,硬度为 4,颜色为深蓝到铅灰色,属单斜晶系。其变体是硅磷钇石(kolbeckite),钇被铍和钙部分置换,产于美国和德国,但很稀少。

#### 3. 铁硅钇矿(bazzite)[ $\text{Be}_3\text{Sc}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ]

又作  $\text{Be}_3(\text{Sc}, \text{Al})_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ <sup>[8]</sup>,实际含约 14.5%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , 13%  $\text{BeO}$ 。它是绿柱石的变体,含钇、铁及稀土元素等,呈蓝色六角形结晶,硬度为 6.5—7,相对密度为