



Rare Earth Catalytic Materials
Applications in Environmental Protection

稀土催化材料 在环境保护中的应用

赵卓 彭鹏 傅平丰 编著



化学工业出版社



Rare Earth Catalytic Materials
Applications in Environmental Protection

稀土催化材料 在环境保护中的应用

赵卓 彭鹏 傅平 丰 编著
常州大学图书馆
藏书章



化学工业出版社
· 北京 ·

稀土元素因其特有的催化性能在多种催化材料中发挥着重要的作用。本书系统讲述了稀土催化材料在环境保护中的应用。简要介绍了稀土元素及其环境化学行为,探讨了稀土催化剂的作用机制,重点突出了稀土催化剂在光催化环境净化、汽车尾气净化、工业废气和工业废水处理以及在催化燃烧方面的广泛应用。本书可供从事环境科学、稀土资源开发与应用、化学工程与工艺、应用化学、材料科学与工程等方面科技人员参考,也可作为高等院校环境科学、应用化学、化学工程与工艺、稀土化学及相关专业的本科生和研究生的教科书和教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

稀土催化材料——在环境保护中的应用/赵卓, 彭鹏,
傅平丰编著. —北京: 化学工业出版社, 2013. 1
ISBN 978-7-122-15578-8

I. 稀… II. ①赵…②彭…③傅… III. 稀土-金属催
化剂-应用-环境保护 IV. TQ426.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 244207 号

责任编辑: 李晓红

文字编辑: 丁建华

责任校对: 吴 静

装帧设计: 杨 北

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 193 千字 2013 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.80 元

版权所有 违者必究

前 言

我国是世界上稀土资源最丰富的国家，资源总量、工业储量、稀土产品都居世界领先地位，我国稀土的探明储量占世界稀土总量的 80% 以上。稀土元素特殊的电子结构决定了其功能独特，稀土金属活泼，几乎可与所有的元素发生作用形成化合物，从而具备独特的催化作用和性质，将其加入催化组分，会大大提高贵金属催化剂的抗毒性、高温稳定性和催化活性。研究发现，稀土代替部分贵金属制成的催化剂不仅成本低，而且能获得良好的净化效果，对于开拓稀土资源的综合利用，治理我国环境污染都有着至关重要的意义。

稀土元素因其特有的催化性能在多种催化材料中发挥着重要的作用。本书系统地讲述了稀土催化材料在环境保护领域中的应用。全书共分为 7 章，第 1 章稀土元素及其环境化学行为概述，介绍了稀土元素的概念、分类、资源分布及其环境化学行为，并提出了今后需要进一步在稀土催化材料研究方面开展的几项工作，以便合理利用资源，保护环境；第 2 章稀土催化剂，阐述了稀土元素的性质及其在催化剂中的作用机理，以及稀土在催化中的应用；第 3 章稀土催化剂在光催化环境净化中的应用，论述了稀土修饰提高光催化剂活性的途径、机理及其在催化净化气相污染物、水体中有机污染物等方面的应用；第 4 章稀土催化剂在汽车尾气净化中的应用，研究了汽车尾气排放状况及危害、稀土材料在汽车尾气净化催化剂中的应用；第 5 章稀土催化剂在工业废气净化中的应用，介绍了稀土氧化物在烟气脱硫过程的应用及稀土在工业废气和人居环境净化中的作用；第 6 章稀土催化剂在工业废水处理中的应用，探讨了稀土在工业废水处理中的强化催化机理及稀土催化剂在处理各种工业废水中的应用；第 7 章稀土催化剂在催化燃烧中的应用，研究了催化燃烧的特点、应用，稀土在燃烧催化剂中的作用以及稀土钙钛矿化合物在催化燃烧中的应用。

本书为北京市属高等学校人才强教深化计划创新团队项目（项目编号：PHR201107150）成果，由北京联合大学赵卓教授，中国人民解放军防化学院彭鹏博士，北京科技大学傅平丰博士共同完成。本书在编写过程中，参考

或引用了很多文献资料，在此，对书中所引用文献的中外作者致以诚挚的谢意！

稀土催化材料这一新兴学科所涉及的内容比较广泛，且是多学科的交叉渗透，其发展也非常迅速，加之作者水平所限，书中不妥之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

作 者

2012 年 7 月于北京

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 稀土元素的概念	1
1.2 稀土元素的分类	2
1.3 稀土元素资源的分布	3
1.4 稀土元素的环境化学行为	8
1.4.1 稀土元素在土壤中的环境化学行为	8
1.4.2 稀土在自然水体中的环境化学行为	11
1.4.3 稀土在生物体内的循环及其生物效应	15
1.5 展望	20
参考文献	21
第 2 章 稀土催化剂	25
2.1 催化作用机理	25
2.2 催化剂的性能及分类	27
2.2.1 催化剂的性能	27
2.2.2 催化剂的主要分类	28
2.3 稀土元素的性质	30
2.3.1 稀土元素的物理性质	30
2.3.2 稀土元素的化学性质	31
2.4 稀土元素在催化剂中的作用机理	34
2.4.1 用作汽车尾气净化催化剂	34
2.4.2 提高催化剂的活性和储氧能力	35
2.4.3 提高催化剂载体的热稳定和机械强度	36
2.4.4 提高催化剂的抗毒能力	36
2.4.5 提高氧传感器的性能	37
2.5 稀土在催化中的应用	37
2.5.1 稀土氧化物	38
2.5.2 稀土金属间化合物	40
2.5.3 稀土分子筛	41

2.5.4 稀土改性纳米环境催化材料	42
参考文献	47
第3章 稀土催化剂在光催化环境净化中的应用	51
3.1 稀土修饰提高光催化剂活性的途径与机理	52
3.1.1 纳米光催化剂的单一稀土掺杂	52
3.1.2 纳米光催化剂的稀土与其他元素共掺杂	56
3.1.3 稀土掺杂提高光催化剂的抗失活性能的机理	57
3.2 稀土修饰纳米光催化剂的制备方法	60
3.2.1 溶胶-凝胶法	60
3.2.2 水热合成法	61
3.2.3 均匀沉淀法	61
3.2.4 水解法	62
3.2.5 微乳液法	62
3.3 稀土修饰纳米光催化剂在气相污染物光催化净 化中的应用	62
3.4 稀土修饰纳米光催化剂光催化氧化水体中的有 机污染物	66
3.4.1 稀土在降解水污染物中的催化作用	66
3.4.2 稀土对吸滤材料的辅助强化作用	69
3.4.3 稀土型复合絮凝剂的作用	69
3.5 稀土修饰纳米光催化剂在灭菌杀毒中的应用	71
3.5.1 纳米 TiO_2 光催化剂灭菌原理	71
3.5.2 提高 TiO_2 光催化剂催化活性的方法	72
3.5.3 稀土修饰纳米光催化剂在杀菌中的应用	73
参考文献	74
第4章 稀土催化剂在汽车尾气净化中的应用	79
4.1 汽车尾气排放状况、主要成分及危害	79
4.1.1 汽车尾气排放状况	79
4.1.2 汽车尾气的主要成分及危害	80
4.2 汽车尾气净化技术发展概况	81
4.3 稀土材料应用于汽车尾气净化的发展现状	85
4.4 汽车尾气净化催化剂的研究	89
4.4.1 汽车尾气净化催化剂的作用原理及效果	89
4.4.2 汽车尾气净化催化剂的种类	90

4.4.3	汽车尾气净化稀土催化剂的性能	97
4.5	钙钛矿型稀土氧化物的催化机理	98
4.5.1	表面催化	98
4.5.2	晶内催化	99
4.5.3	铂族金属在 B 位的作用	100
4.6	钙钛矿型稀土氧化物催化剂的制备	100
4.6.1	机械混合法	100
4.6.2	共沉淀法	101
4.6.3	溶胶-凝胶法	101
4.6.4	水热合成法	101
4.6.5	微乳液法	102
4.6.6	燃烧合成法	102
4.6.7	纳米技术方法	102
	参考文献	103
第 5 章	稀土催化剂在工业废气净化中的应用	107
5.1	排放的工业废气状况及危害	107
5.1.1	排放的工业废气的状况	107
5.1.2	排放的工业废气的危害	108
5.2	稀土烟气脱硫、脱硝催化剂	110
5.3	稀土氧化物在烟气脱硫过程的应用	113
5.3.1	烟气脱硫方法简介	113
5.3.2	稀土氧化物作为吸收剂用于烟气脱硫	113
5.3.3	稀土氧化物作为催化剂用于烟气脱硫	115
5.4	稀土催化材料在工业废气和人居环境净化中应用	119
5.4.1	稀土催化在挥发性有机废气治理方面的研究及应用	121
5.4.2	稀土催化在烟气脱硫脱氮方面的研究及应用	121
5.4.3	稀土催化在光催化空气净化化的研究与应用	122
5.4.4	稀土催化在焦化废水净化中的应用	124
	参考文献	125
第 6 章	稀土催化剂在工业废水处理中的应用	129
6.1	工业废水的种类及危害	129
6.2	稀土在工业废水处理中的强化催化机理	132
6.2.1	稀土强化对工业废水的催化湿式氧化能力	132
6.2.2	稀土催化提高 H_2O_2 氧化处理工业废水能力	133

6.3 稀土在制备水处理复合絮凝剂中的应用	133
6.3.1 稀土复合絮凝剂的混凝机理	134
6.3.2 稀土-甲壳素复合絮凝剂	134
6.3.3 稀土复合混凝剂	135
6.3.4 稀土渣絮凝剂	135
6.3.5 稀土硝酸盐催化型聚氯化硫酸铁	136
6.4 稀土吸附剂处理工业废水	136
6.4.1 稀土作为磷吸附剂	137
6.4.2 稀土作为氨氮吸附剂	138
6.4.3 稀土作为砷吸附剂	139
6.4.4 稀土作为氟吸附剂	139
6.4.5 稀土作为铬、镉吸附剂	141
6.5 稀土复合混凝剂处理工业废水	144
6.5.1 稀土复合混凝剂处理印染废水	144
6.5.2 稀土复合混凝剂处理制革废水	144
6.5.3 稀土复合混凝剂处理其他废水	144
6.6 稀土催化剂处理工业废水	145
6.6.1 稀土催化剂处理染料废水	145
6.6.2 稀土催化剂处理表面活性剂废水	146
6.6.3 稀土催化剂处理化工废水	146
参考文献	147
第7章 稀土催化剂在催化燃烧中的应用	151
7.1 催化燃烧的特点	151
7.2 催化燃烧的应用	153
7.2.1 天然气等燃气的催化燃烧	153
7.2.2 煤的催化燃烧	154
7.3 稀土在燃烧催化剂中的作用	155
7.3.1 助催化剂	156
7.3.2 稳定剂和分散剂	158
7.4 稀土钙钛矿化合物在催化燃烧中的应用	159
参考文献	161

第 1 章 概 述

1.1 稀土元素的概念

稀土元素是指周期表中ⅢB族，原子序数 21 的钪(Sc)、原子序数 39 的钇(Y)和原子序数为 57~71 的镧(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) 共 17 个元素^[1~3]。

其中原子序数为 57~71 的镧(La)至镥(Lu) 共 15 个元素称为镧系元素。Sc 和 Y 的化学性质和地球化学性质与镧系元素相似且密切伴生，所以把 Sc 和 Y 元素与镧系元素归为一个系列而统称为稀土元素。

由于镧系元素原子的基组态(如表 1.1 所示)中只有镧原子不含 f 电子，

表 1.1 稀土元素原子和离子的电子组态及半径^[5,6]

原子序数	名称	符号	相对 原子质量	原子半径 /Å	电子组态				离子半径 (+3)/Å
					原子	RE ²⁺	RE ³⁺	RE ⁴⁺	
57	镧	La	138.905	1.877	5d ¹ 6s ²	5d ¹	[Xe]	—	1.061
58	铈	Ce	140.12	1.824	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ²	4f ¹	[Xe]	1.034
59	镨	Pr	140.9077	1.828	4f ³ 6s ²	4f ³	4f ²	4f ¹	1.013
60	钕	Nd	144.2	1.821	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²	0.995
61	钷	Pm	144.9	1.810	4f ⁵ 6s ²	4f ⁵	4f ⁴	—	0.979
62	钐	Sm	150.3	1.802	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	—	0.964
63	铕	Eu	151.96	2.042	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶	—	0.950
64	钆	Gd	157.2	1.802	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁸	4f ⁷	—	0.938
65	铽	Tb	158.925	1.782	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹	4f ⁸	4f ⁷	0.923
66	镝	Dy	162.5	1.773	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰	4f ⁹	4f ⁸	0.908
67	钬	Ho	164.930	1.766	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹	4f ¹⁰	—	0.894
68	铒	Er	167.2	1.757	4f ¹² 6s ²	4f ¹²	4f ¹¹	—	0.881
69	铥	Tm	168.9342	1.746	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²	—	0.869
70	镱	Yb	173.0	1.940	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	—	0.858
71	镥	Lu	174.96	1.734	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	—	4f ¹⁴	—	0.848
21	钪	Sc	44.9559	1.641	3d ¹ 4s ²	—	[Ar]	—	0.68
39	钇	Y	88.9059	1.801	4d ¹ 5s ²	—	[Ar]	—	0.88

注：1Å=10⁻¹⁰m。

其余 14 个元素均含有 f 电子，因此有人把镧以后的铈至镥的 14 个元素称作镧系元素。但是因为镧和铈至镥的 14 个元素的化学性质、物理性质和地球化学性质上的相似性和连续性，人们更多地还是把镧至镥的 15 个元素统称为镧系元素。这里值得注意的是，在镧的 5p, 6s 轨道填满电子后，镧系 (L_n) 的 15 个稀土原子的内层 4f 轨道从 $4f^0 \sim 4f^{14}$ 逐一填充电子。由于电子的内层填充，镧系元素随着从镧到镥原子序数的增加，电子层数及最外层所含的电子数目总是保持不变，所以核对外电子壳层的吸引力增强，这样就造成了随着原子序数的增加，其原子半径和离子半径逐渐减小，这种现象称作“镧系收缩”^[4~6]。

从表 1.1 中发现，Eu 和 Yb 的原子半径表现出异常大，这是由于 Eu 和 Yb 具有半充满和全充满的电子层，对核电荷的屏蔽效应比较强，从而导致 4f 电子层上的 2 个 6s 电子距离原子核比较远。三价镧系元素离子 (L_n^{3+}) 从 f^0 到 f^{14} 逐个地增加 1 个电子，有效核电荷也依次增加，使离子半径有规律地收缩。

镧系收缩后造成稀土间晶体化学性质相似，这是稀土元素在自然界经常共生，以及具有相近的地球化学性质和相似的地球化学行为的一个主要原因。随着原子序数的增加，各稀土元素的性质也出现一些规律性的变化，各元素间也存在一定的差异，从而引起稀土元素在自然界中的分离。

稀土元素的特征价态是 +3 价^[7]，镧系元素中的某些元素还有 +2 和 +4 价。4f 电子轨道全空，半充满和全充满电子的离子为稳定态，如 La^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Lu^{3+} 比较稳定，而在 La 和 Gd 右侧的三价离子 (Ce^{3+} ， Pr^{3+} 和 Tb^{3+}) 的 4f 轨道中比稳定态多 1 或 2 个电子，为趋于稳定态，它们很容易失去一个电子而被氧化为 +4 价；在 Gd 和 Lu 左侧的 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} 比稳定态少 1 或 2 个电子，为趋于稳定态，它们容易被还原成 +2 价。钇和镧系元素在化学性质上非常相似，有共同的特征氧化态 (+3 价)，钇(III)的离子半径在镧系元素铈(III)和铈(III)的离子半径附近，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。铪和镧系元素也有共同的特征氧化态，在某些方面有共同点，人们也把它与钇和镧系元素放在一起，称为稀土元素。不过铪的化学性质不像钇那样相似于镧系元素，在镧系元素中很少发现铪，因此在一般的生产工艺中不把铪放在稀土元素中。

1.2 稀土元素的分类

“稀土”一词是 18 世纪沿用下来的名称，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^[8]。因当时提取少，其氧化物难熔化，也难溶于水，很难分离，外观酷似土壤而得名。稀土元素分为轻重两类。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，通常把它们划分为轻稀土元素和重稀土元素两组。轻稀土元素指原子序数较小的钪(Sc)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)。重稀土元素指原子序数较大的钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)。即以钆为分界，镧至钕为轻稀土元素，钆及以后至镱为重稀土元素，钇属于重稀土元素一组。根据元素在矿物中的分布情况，一般铈在轻稀土矿物中的含量较高，钇在重稀土矿物中的含量较高，所以又将轻稀土元素一组称为铈组稀土，把重稀土元素一组称为钇组稀土。

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，但稀土元素在地壳中储藏量约占地壳的 0.016%，约 153g/t。其中丰度最大的铈在地壳中占 0.0046%，其次是钇(Y)、钕(Nd)、镧(La)等。镧系稀土元素的外层电子构型为 $4f^{0\sim 14} 5d^{0\sim 16} s^2$ ，正常状态下大多数稀土元素的 5d 轨道是空的，空轨道可用作“催化作用”的电子转移站^[9]，因此稀土元素及其氧化物具有较高的催化活性。稀土催化剂是一种稳定性好、选择性高、加工周期短的活泼催化剂。它的性质活泼，地壳中尚未发现它的天然金属或硫化物，最常见其复杂氧化物、含水或无水硅酸盐、磷酸盐、磷硅酸盐、氟碳酸盐以及氟化物等形式。稀土元素的应用日趋广泛和深入，尤其在催化剂中的应用得到了化学工作者越来越多的重视。

1.3 稀土元素资源的分布

目前，已经发现的稀土矿物大约有 250 多种，但是其中具有工业价值的稀土矿物只有 50~60 种，而具有开采价值的只有 10 种左右。在稀土矿物中稀土以化合物状态存在，化合物的类型如表 1.2 所示，其中最重要的矿物是碳酸盐和磷酸盐矿物，分别分布于碳酸盐和磷酸盐矿床。碳酸盐矿床主要出现在美国的加利福尼亚、南非和我国的内蒙古自治区。磷酸盐矿床主要出现在澳大利亚、巴西、印度、南非和美国等。除了我国外，世界的稀土资源将近一半分布在美国，其次在印度、巴西等国。

我国是稀土矿产资源最丰富的国家，稀土矿藏遍及全国二十个省（自治区），是世界上稀土储量和产量最多的国家。储量大，稀土品位高，矿点分布合理，矿种和稀土元素比较齐全。基础储量 8900 万吨（以稀土氧化物 REO 计，下同），资源量 6780 万吨，约占世界 55%。据 1989 年美国矿务局出版的

表 1.2 含稀土的矿物

矿物类型	化合物
碳酸盐	铈矿 $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
氟碳酸盐	氟碳铈矿 $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{F}$ 、水菱
氟化物	钇萤石、氟铈矿 CeF_3
氧化物	铈铈矿 $(\text{Fe}, \text{RE}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ 、褐铈铈矿 $(\text{RE}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ 、 方铈石 $(\text{Ce}, \text{Th})\text{O}_2$
磷酸盐	磷铈矿 $[\text{Y}]\text{PO}_4$ 、独居石 $(\text{RE}, \text{Th})\text{PO}_4$
砷酸盐	砷铈矿 $[\text{Y}]\text{AsO}_4$
硅酸盐	硅铈铈矿 $\text{BeFeY}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ 、淡红硅铈矿 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 铈硅石 $(\text{Ca} + \text{Mg})_2\text{RE}[(\text{SiO}_4)_{7-x}(\text{FCO}_3)_x][(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{3-x}]$
硫酸盐	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{RE}(\text{SO}_4)\text{F}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
钒酸盐	钒铈矿
硼酸盐	水铈钙硼石

注：RE 表示稀土元素；[Y] 表示钇组稀土。

《矿产品概览》，世界稀土工业储量为 4500 万吨，中国稀土资源储量为 3600 万吨，占世界储量的 80%。是一个名副其实的稀土资源大国。包头白云鄂博矿是世界最大的铁、稀土、铈等元素的共生矿，其稀土资源以轻稀土为主，基础储量占全国的 87.2%，超过世界总储量的 40%；分布于江西、广东、福建、湖南、广西等南方省区的离子型稀土矿，是我国独有的中、重稀土资源，已列为国家实行保护性开采的特定矿种。四川和山东也有丰富的轻稀土资源，云南、贵州、湖北等省也相继发现稀土资源。

在稀土矿物中具有重要开采价值的有独居石 $(\text{RE}, \text{Th})\text{PO}_4$ 和氟碳铈矿 $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{F}$ ，均以铈族为主，全世界稀土的生产绝大部分都是从这两种矿物中提取的。独居石中由于含有钍(Th)、铀(U)等放射性元素，对环境造成污染，不便于“三废”处理，所以逐步被氟碳铈矿所取代。以钇组稀土为主的矿物储量比较少，具有开采价值的有磷铈矿 $[\text{Y}]\text{PO}_4$ 和中国特有的离子吸附型矿(其中的[Y]代表钇组稀土)，也有从提取铀以后的残渣中回收钇组稀土的。

目前提取铈族稀土的主要矿物是氟碳铈矿，它的主要产地是我国内蒙古包头的白云鄂博矿和美国的蒙顿帕斯(Mountain Pass)矿。我国的氟碳铈矿储量很丰富，包括分布在内蒙古包头的白云鄂博矿，山东微山湖矿和四川的冕宁矿等。其中包头的白云鄂博矿最大，在蒙古语中，“白云鄂博”是“宝贝石堆”的意思，是一个含稀土、铁、铈和萤石的综合大型矿床，现在以炼铁为主、同时回收稀土和铈。综合利用这个宝贵的白云鄂博矿资源，提高利用率，具有重大的经济意义。

独居石曾经是世界上提取稀土的主要矿物，独居石的密度比较大(4.829～5.4178g/cm³)，常常以重砂的形式与钙铁矿、锆石等重矿砂共存于海岸沙中，呈黑色；或者与锡石或沙金共存。主要产地有印度、斯里兰卡、泰国、澳大利亚、俄罗斯、巴西、美国、加拿大、南非和马达加斯加等。在我国，主要的产地有广东、台湾等沿海地区的海岸沙。

世界上钇组稀土的资源很稀少，过去主要有马来西亚的磷钇矿。我国广东等沿海地区的海岸沙中也有含磷钇矿的，但是此种矿的储量不多，而且具有放射性。从20世纪60年代末和70年代初在我国江西龙南等地发现了稀土离子吸附矿以来，随后又在广东、福建、湖南等南岭地区发现这类矿体，目前已成为世界上主要的钇组稀土来源。离子吸附型矿存在于火成岩和花岗岩的风化壳中，其中大部分稀土离子被埃洛石和高岭石等黏土矿物所吸附。不同类型岩石形成的离子吸附型矿的稀土组成不同，有的含钇组丰富，有的钇含量中等而铈含量丰富，有的含铈组为主、但钇组稀土含量高于氟碳铈矿和独居石。现把稀土在几种矿物中的含量列于表1.3和表1.4^[10]。

世界稀土资源储量非常丰富，除了我国已探明资源量位居世界之首外，澳大利亚、俄罗斯、美国、加拿大、巴西和印度等国的稀土资源也很丰富，近年来在越南发现具有大型稀土矿床。此外，印度尼西亚、马来西亚、阿富汗、沙特阿拉伯、南非、斯里兰卡、蒙古、朝鲜、挪威、土耳其、尼日利亚、格陵兰、坦桑尼亚、肯尼亚、布隆迪、马达加斯加、埃及、莫桑比克等国家和地区

表 1.3 几种以钇组稀土为主的工业矿物的组成百分比 单位：%

以稀土氧化物表示	包头白云鄂博的 氟碳铈矿	四川的 氟碳铈矿	美国蒙顿帕斯的 氟碳铈矿	澳大利亚的 独居石
La ₂ O ₃	23.0	29.49	32.0	20.2
CeO ₂	50.7	47.56	49.0	45.3
Pr ₆ O ₁₁	6.20	4.42	4.4	5.4
Nd ₂ O ₃	19.5	15.13	13.5	18.3
Sm ₂ O ₃	1.20	1.24	0.5	4.6
Eu ₂ O ₃	0.2	0.23	0.1	0.1
Gd ₂ O ₃	0.5	0.56	0.3	2.0
Tb ₄ O ₇	0.1	0.12	0.01	0.2
Dy ₂ O ₃	0.2	0.21	0.03	1.15
Ho ₂ O ₃	<0.01	0.05	0.01	0.05
Er ₂ O ₃	<0.01	0.06	0.01	0.40
Tm ₂ O ₃	<0.01	0.14	0.02	微量
Yb ₂ O ₃	<0.01	0.05	0.01	0.20
Lu ₂ O ₃	<0.01	0.007	0.01	微量
Y ₂ O ₃	0.03	1.99	0.10	2.1

表 1.4 几种以钇组稀土为主的工业矿物的组成百分比

单位: %

以稀土氧化物表示	离子吸附型矿	马来西亚的磷钇矿	加拿大的铀残渣
La ₂ O ₃	2.18	0.5	0.8
CeO ₂	1.09	5.0	3.7
Pr ₆ O ₁₁	1.08	0.7	1.0
Nd ₂ O ₃	3.47	2.2	4.1
Sm ₂ O ₃	2.34	1.9	4.5
Eu ₂ O ₃	0.10	0.2	0.2
Gd ₂ O ₃	5.69	4.0	8.5
Tb ₄ O ₇	1.13	1.0	1.2
Dy ₂ O ₃	7.48	8.7	11.2
Ho ₂ O ₃	1.60	2.1	2.6
Er ₂ O ₃	4.26	5.4	5.5
Tm ₂ O ₃	0.60	0.9	0.9
Yb ₂ O ₃	3.34	6.2	4.0
Lu ₂ O ₃	0.47	0.4	0.4
Y ₂ O ₃	64.10	60.8	51.4

也发现具有一定规模的稀土矿床。世界稀土资源的重要来源是主要稀土资源国中的一批大型甚至超大型稀土矿床的发现与开发。我国内蒙古白云鄂博铁、铌、稀土矿床,四川冕宁“牦牛坪式”单一氟碳铈矿矿床,我国南方风化淋积型稀土矿床;澳大利亚韦尔德山碳酸岩风化壳稀土矿床,澳大利亚东、西海岸的独居石砂矿床;美国蒙顿帕斯碳酸岩氟碳铈矿矿床;俄罗斯托姆托尔碳酸岩风化壳稀土矿床,希宾磷霞岩稀土矿床;巴西阿腊夏、寨斯拉估什碳酸岩风化壳稀土矿床;越南茂塞碳酸岩稀土矿床等,其稀土资源量都在100万吨以上,有的甚至达到上千万吨,个别矿床超过1亿吨,构成世界稀土资源的主体。根据相关资料统计,我国稀土资源在20世纪70年代占世界总量的74%,80年代下降到69%,到90年代末已下降到45%左右,原因主要是澳大利亚、俄罗斯、加拿大、巴西、越南等国家近年来在稀土资源的勘查与研究方面取得了重大进展,先后发现了一批大型与超大型的稀土矿床,如澳大利亚的韦尔德山、俄罗斯的托姆托尔、加拿大的圣霍诺雷、越南的茂塞等稀土矿床。但是我国稀土资源仍然位居世界首位,而且资源潜力很大,所以在今后相当长的时间内不会改变中国是世界上稀土资源大国的地位。

我国的稀土资源在资源质量方面有许多优势,不同的稀土矿床具有不同的优势。如白云鄂博矿是铁、铌、稀土共生的矿床,不但稀土储量占世界之最,而且稀土元素的含量高,种类多,稀土矿物中轻稀土占79%左右,钇、铈的含量比美国蒙顿帕斯稀土矿高一倍,特别是铈、钕等稀土元素的含量丰富,具有非常重要工业价值。从稀土氧化物的构成明显反映出富铈贫钇,高富集钇、

铈、钕等特点。其中镧、铈、镨、钕、钐占稀土氧化物总量的 97%，以 CeO_2 为最高，达到 48.7%， $m_{\text{Ce}} : m_{\text{La}} : m_{\text{Nd}} = 50 : 30 : 15$ 。钐、铈多富集在易解石矿物中，其含量为氟碳铈矿的 1.25 倍，是独居石的 3~4 倍，这是国内外其他稀土矿床很少具有的稀土氧化物的组成特征。白云鄂博稀土随着铁矿大规模开采、浮选，生产成本低，市场竞争力强，同品级稀土精矿售价比国外大约低 60%。

我国四川凉山地区“牦牛坪式”单一氟碳铈矿矿床，矿物粒度粗，有害杂质的含量低，容易浮选和冶炼，可以直接入炉冶炼中间合金，工艺简单易行、成本低，拥有资源质量优势。我国山东微山湖稀土矿，是一个典型的氟碳铈镧矿，稀土元素 La、Ce、Pr、Nd 的和占稀土总量的 98%，稀土矿物粒度粗，有害杂质含量较低，稀土精矿易于深加工分离成单一稀土元素，也具有明显的资源质量优势。

位于我国南方的江西、广东、广西等七省（自治区）风化淋积型中重稀土资源十分丰富，且品位高，类型齐全，易于采选。如江西寻乌等地风化淋积型稀土矿中 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 分别比美国蒙顿帕斯氟碳铈矿中含量高 10 倍、5 倍、12 倍和 20 倍；世界上钇资源主要分布在我国，江西龙南县等地的磷钇矿储量为 16 万吨，是国外钇工业储量的 4 倍，是美国钇工业储量的 47 倍。由此可见，我国南方风化淋积型中重稀土资源不论其资源量还是元素种类与配分形式都是世界上其他国家无法比拟的。

概括起来，我国稀土资源有以下五大特点。

① 储量大。现已探明工业储量超过世界各国的工业储量的总和，我国的内蒙古自治区的白云鄂博矿区稀土氧化物储量十分可观。

② 分布广。稀土矿物遍及我国二十个省、自治区，北方有内蒙古自治区包头白云鄂博的大型矿床，南方有我国特有的离子吸附型的稀土矿和独居石矿，还有一些星罗棋布的小型稀土矿床，为我国稀土工业合理布局提供了有利条件，我国稀土矿床数目远远超过国外矿床最多的美国。

③ 类型多。我国矿床类型众多，从矿床成因看，有内生、变质、外生等类型，有规模较大的花岗岩矿床，我国独特的新型稀土矿床——离子吸附型矿床，还有罕见的沉积变质-热液交代型铈-稀土-铁矿床等。它们不但为我国提供稀土资源，而且为稀土成矿规律和地球化学研究增加了新内容。

④ 矿种全。我国矿物品种齐全，具有重要工业意义的矿物均有发现。轻、重稀土为主的矿物均有，轻稀土矿物有独居石、氟碳铈矿等。重稀土矿物有磷钇矿、离子吸附型的重稀土矿等。有些矿物如易解石和褐钇铈矿在国外几乎无工业价值，但是在我国却形成了相当规模的工业矿床，具有一定的工业价值。

⑤ 综合利用价值高。我国多种的稀土矿物，除了含有稀土元素外，还含

有 Nb、Ta、Ti、Th、U 等稀有元素，所以矿床具有较高的综合利用价值。

1.4 稀土元素的环境化学行为

随着稀土资源的广泛开发和应用，特别是近年来农业领域中的广泛应用，使外源稀土元素大量进入环境，然后通过食物链进入人体、动物体和植物体内，对生态环境和人体健康会产生一定的影响，人们对稀土元素的环境效应问题越来越重视^[11,12]。Cossa 在 1878 年首先在大麦、烟草、葡萄等植物叶子中发现了微量稀土元素的存在^[2,13]，但直到 20 世纪初人们才开始稀土元素对农作物活性的研究，我国学者钱崇澎和美国的 Ostenhout 在 1917 年首次发表了 Ba, Sr, Ce 对水绵生理作用的研究成果^[13,14]，认为铈能使水绵产量提高 30% 以上。1933 年前苏联利学家研究了 La, Ce, Sm 等稀土元素对小麦、豌豆、萝卜、黄瓜、亚麻、橡胶等作物的影响，研究结果表明，稀土元素有增产作用，但剂量过大时则对作物的生长有抑制作用^[14]。20 世纪 30 年代以来大量的科学家对稀土微肥进行研究，结果发现，稀土农用存在剂量-效应关系，即微量时促进作物增产并改变其品质，而超过一定的剂量时则对作物生长产生抑制作用^[15~17]。我国稀土农用范围比较广，1993 年我国 30 个省、市和解放军农垦部门大面积推广施用稀土元素微肥面积达 2.5 亿亩（次），到 1997 年底累计有 4.2 亿亩农田和林业用田使用了稀土，消费稀土约为 1.4 万吨（REO）^[18]。稀土施用的农作物有水稻、小麦、大豆等 20 余种农作物，其中，稻谷或小麦增产率达 7%~9%，大白菜、苹果增产率达 10% 以上，成为世界上绝无仅有的一项开创性的大型农业生物学工作。

稀土农用的生物效应机理已经取得了很大的进展，国内外许多学者研究表明，在一定条件下，施用适量稀土元素能够提高种子萌发率、促进种子出芽、生根以及生长发育，增加叶片中叶绿素 a 的含量而使叶绿素总量增加，增加光合面积，提高光合效率，改善某些酶的活性，提高作物抗逆性，增加作物产量和改善品质等^[19~21]。研究认为，稀土元素对植物的生物效应机理主要表现在以下三方面^[22]：①对作物体内生长激素的合成或激活起催化作用；②稀土元素可能作为酶的辅基或激活剂而起着促进生化反应的作用；③稀土元素在某些生化过程中可以取代某些金属而起作用。研究稀土进入环境后的行为及其产生的环境效应具有重要意义。

1.4.1 稀土元素在土壤中的环境化学行为

(1) 我国土壤中稀土元素的分布与含量

我国土壤中的稀土元素总体的分布趋势是由南到北、由东到西逐渐减少。