

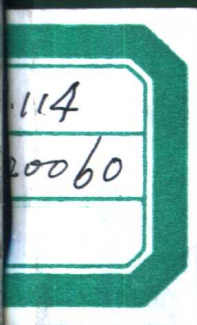
Research on Rare-earth
Elements Geochemistry
of Coal-bearing Strata

含煤岩系稀土元素
地球化学研究

赵志根 著



含煤岩系稀土元素地球化学研究



煤炭工业出版社

Coal Industry Publishing House

p618.114
C20020060

含煤岩系稀土元素地球化学研究

Research on Rare-earth Elements Geochemistry of
Coal-bearing Strata

赵志根 著

煤炭工业出版社

内 容 提 要

含煤岩系稀土元素地球化学是一个相对薄弱的研究方向。本书在总结和讨论稀土元素地球化学的理论基础和研究方法的基础上,主要以华北东南部含煤岩系为例,通过对煤样、岩石样的 INAA、ICP-AES 测试,配合其他相关实验,对含煤岩系稀土元素地球化学进行了研究;主要内容包括沉积岩中稀土元素的含量特征、煤中稀土元素的来源和赋存、稀土元素特征的指相意义、稀土元素特征与构造背景之间的关系、稀土元素特征与变质作用之间的关系等;这些内容既是对以往研究工作的总结,也可以为煤地质学、稀土元素地球化学的后续研究提供参考和借鉴。

本书可供煤地质学、地球化学有关的科研、教学和生产技术人员以及研究生、高年级大学生参考、使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

含煤岩系稀土元素地球化学研究/赵志根著. —北京:
煤炭工业出版社, 2002
ISBN 7-5020-2192-2

I. 含… II. 赵… III. 煤系-稀土元素矿藏-地球
化学-研究 IV. P618.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 040390 号

含煤岩系稀土元素地球化学研究

赵志根 著

责任编辑:李振祥

*

煤炭工业出版社 出版发行
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)
北京房山宏伟印刷厂 印刷

*

开本 787×1092mm¹/₁₆ 印张 7⁵/₈
字数 175 千字 印数 1—500
2002 年 7 月第 1 版 2002 年 7 月第 1 次印刷
社内编号 4963 定价 18.00 元



版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换

前 言

稀土元素具有优异的物理化学性能,是一种有远景的矿产资源,在工业、农业和国防等部门有重要用途。同时,稀土元素具有独特的地球化学特征,被看作是地质作用过程的指示剂,被广泛地应用于地球科学的许多方面。稀土元素地球化学是一门新兴的地球化学分支学科;Haskin (1984) 在评价稀土元素地球化学的发展时写到:“目前,稀土元素地球化学已成为地球化学研究中的一个有力的工具。”

国内外诸多学者对稀土元素地球化学的研究积累了丰富的研究成果,为本书提供了坚实的研究基础,其中Henderson (1984) 主编的《Rare earth element geochemistry》、王中刚等 (1989) 的《稀土元素地球化学》、陈德潜等 (1990) 的《实用稀土元素地球化学》是具有代表性的研究成果。在以往的研究中,含煤岩系稀土元素地球化学是一个相对薄弱的研究方向。针对以往研究的薄弱环节,本书在总结、吸收前人研究成果的基础上,主要以华北东南部上古生界含煤岩系为例,对稀土元素地球化学的理论基础和研究方法、沉积岩中稀土元素的含量特征、煤中稀土元素的来源和赋存、稀土元素特征的指相意义、稀土元素特征与构造背景之间的关系、稀土元素特征与变质作用之间的关系等作了研究,得出了相应的结论。本书既是对以往研究工作的总结,也可以为以后煤地质学、稀土元素地球化学的研究提供参考和借鉴。

本书的研究工作是在李宝芳教授、唐修义教授的亲切关怀和精心指导下进行的,同时得到杨起院士、张本仁院士、甘克文教授、任德贻教授的关怀和爱护。中国地质大学马文璞教授、温显端教授、肖建新副教授、黄文辉副教授、张惠良博士、张运东博士、李贵东博士、廖永萍等,以及淮南工业学院赵继尧副教授、杨宜春副教授、胡多朝高工、冯仕安高工等,在样品、实验、资料等方面给予作者指导和帮助。数据处理、分析得到杨瑞英研究员、王英斌博士的指导;刘桂建博士、杨陆武博士、刘惠永博士、李天福博士、孟繁聪博士、曹永清博士、邢军博士、陈纯芳博士、许光泉博士、殷勇博士、李贤庆博士、孟海涛硕士等对论文中的某些具体问题给予了指导和讨论,对以上专家、学者一并致以谢意。

限于作者水平,书中可能存在不少缺点和错误,恳请各位前辈、老师、学长和同行们给予批评指正,以此共同推动含煤岩系稀土元素地球化学理论的丰富、发展和完善。

作 者

2002年5月5日于淮南

目 录

前 言

第一章 稀土元素地球化学的理论基础	1
第一节 稀土元素的概念	1
第二节 稀土元素的晶体化学特征	3
第三节 稀土元素的性质与用途	8
第二章 稀土元素地球化学的研究方法	12
第一节 稀土元素含量的分析测试	12
第二节 稀土元素地球化学图解	14
第三节 稀土元素地球化学参数	16
第四节 稀土元素测试数据的处理	18
第三章 沉积岩中稀土元素含量特征	30
第一节 不同类型沉积岩中的稀土元素含量特征	30
第二节 碎屑岩的稀土元素特征与碎屑粒级的关系	32
第三节 煤的稀土元素含量	35
第四章 煤中稀土元素的来源和赋存	40
第一节 以往研究概况	40
第二节 研究的基础工作	42
第三节 关于稀土元素来源和赋存的有关实验	43
第四节 煤中稀土元素的来源	61
第五节 煤中稀土元素的赋存	62
第五章 稀土元素特征与沉积环境的关系	66
第一节 微量元素指示沉积环境的研究概况	66
第二节 煤的稀土元素特征	68
第三节 讨 论	75
第四节 煤的稀土元素特征的指相意义	76
第五节 关于岩石的稀土元素特征指相意义的讨论	76

第六章 稀土元素特征与构造背景之间的关系	81
第一节 地质概况	81
第二节 样品与测试	86
第三节 样品的稀土元素特征	87
第四节 讨 论	93
第五节 小 结	95
第六节 对二峪河煤系稀土元素特征的初步研究	96
第七章 稀土元素特征与变质程度的关系	98
第一节 引 言	98
第二节 哈密矿区煤的稀土元素特征	99
第三节 淮北煤田煤的稀土元素特征	100
第四节 讨 论	103
第五节 小 结	107
第八章 全书总结	108
参考文献	111

第一章 稀土元素地球化学的理论基础

第一节 稀土元素的概念

通常将镧系元素和钇称为稀土元素，英文为 Rare Earth Elements，可以简称为 REE，见表 1-1。镧系的 15 个元素，位于元素周期表的第六周期的第三副族，见表 1-2，除 Pm 主要为人工放射性产物外，其余的在自然界均有产出。位于元素周期表第五周期第三副族的钇，性质与镧系元素非常相近，在自然界紧密共生，故常将它们放在一起进行研究。

表 1-1 稀土元素名称及符号表

原子序数	英文名称	中文名称	读音	元素符号
39	Yttrium	钇	乙 (yi)	Y
57	Lanthanum	镧	栏 (lan)	La
58	Cerium	铈	市 (shi)	Ce
59	Praseodymium	镨	普 (pu)	Pr
60	Neodymium	钕	女 (nu)	Nd
61	Promethium	钷	颇 (po)	Pm
62	Samarium	钐	杉 (shan)	Sm
63	Europium	铕	有 (you)	Eu
64	Gadolinium	钆	轧 (zha)	Gd
65	Terbium	铽	特 (te)	Tb
66	Dysprosium	镝	滴 (di)	Dy
67	Holmium	铥	火 (huo)	Ho
68	Erbium	铒	耳 (er)	Er
69	Thulium	铥	丢 (diu)	Tm
70	Ytterbium	镱	意 (yi)	Yb
71	Lutecium	镥	鲁 (lu)	Lu

在 200 多年前的 1794 年，芬兰人加多林 (Gadolin) 在硅铍钇矿中发现和分离出钇 (Y)，从此开始了发现和分离稀土元素的历史；直到 1907 年法国人乌班 (Urbain) 发现和分离出镥 (Lu)，才完成全部天然稀土元素的发现和分离工作；到 1947 年，马林斯基等在铀的分裂产物中发现人造元素钷 (Pm)；至此 16 个稀土元素全部被发现 (亨德森, 1984; 陈德潜, 1990)。

稀土元素属于稀有元素类的一部分，“稀土”一词是从18世纪沿用下来的，由于稀土元素发现比较晚，当时认为提取这类元素的矿物比较稀少，故谓之“稀”；而且当初对其冶炼与分离较困难，只能获得稀土金属的氧化物，而不溶于水的金属氧化物又多呈土状，故谓之“土”；由于这些历史上的原因，所以就有了“稀土”这个名称。事实上，稀土元素属于过渡类元素，紧靠金属类元素，稀土元素的金属性是很强的；所以，稀土并不是土，而是典型的金属，具有良好的导电性、延展性和金属光泽，能制造出高纯度的单一的稀土金属；稀土也并不稀少，在自然界约有200多种含有稀土元素的矿物，例如氟碳铈镧矿、独居石、磷钇矿、褐钇铈矿、硅铈钇矿等，稀土在地壳中的总量甚至比常见的金属铅、锌、锡还多；以稀土中丰度最低的铈、镧、铽、镱而言，也比铍、银、汞的丰度高（高粱，1998；陈德潜，1990）。

所谓的“稀土元素”究竟应包括哪些元素，目前尚存在不同的认识。主要有3种认识：第一种认识是稀土元素仅指元素周期表中原子序数从57到71的镧系15个元素；第二种认识是稀土元素指镧系元素和原子序数为39的钇，共16个元素；第三种认识是稀土元素指镧系元素、原子序数为39的钇和原子序数为21的铈，共17个元素。在这3种认识中，比较广泛地被接受的是第二种认识，即包括镧系和钇的16个元素，本书采用此方案。对于侧重稀土元素地球化学的研究者来说，更为关注的是镧系的15个元素。本书侧重于稀土元素地球化学的研究，因而在本书后续的稀土元素参数计算（如 ΣREE 、 HREE 等）和稀土元素图解（如稀土元素球粒陨石标准化图）时，出于统一研究方法、资料相互对比的需要，主要研究镧系的15个元素而很少提及元素钇（Y），但这并不意味着稀土元素中不包含钇（Y）。

第二节 稀土元素的晶体化学特征

一、稀土元素原子的电子构型

科学实验证明：原子核外绕行的电子有不同的层次，并各有其自己的运行轨道；距核最近的为第1层，也称K层，依此为第2~7层，即L~Q层；每一个主层又划分为一个或几个亚层，各亚层用s、p、d、f等字母表示。

稀土元素的性质与稀土元素的原子结构是密切相关的；镧系元素原子的电子构型可用以下通式表示： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{0\sim14} 5s^2 5p^6 5d^{0\sim1} 6s^2$ （见表1-3）。从表中可以看出，随着原子序数增加，所增加的电子主要排布在4f亚层上，而其他各层的结构基本保持不变。这是决定稀土元素一系列地球化学特征的重要原因（陈德潜，1990）。

表 1-3 稀土元素原子的电子排布

原子序数	元素符号	电 子 层														
		K		L			M			N			O			P
		电 子 亚 层														
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2				

续表

原子序数	元素符号	电 子 层														
		K	L			M			N				O			P
		电 子 亚 层														
1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s		
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2	
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2	
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2	
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2	
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2	
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2	
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2	
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2	
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2	
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2	
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2	
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2	
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2	
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2	
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2	

二、稀土元素晶体化学特征的相似性

电子层数和最外电子层所含电子数目保持不变决定了镧系元素的原子大小相似(从La到Lu, 原子半径为1.877~1.735Å, 离子半径为1.061~0.848Å)。而随着原子序数的增加, 镧系元素的原子半径不但没有增大反而稍有减少, 这就是所谓的“镧系收缩”。这是由于随着原子序数增大, 所增加的电子充填于较内层(4f亚层), 使电子与原子核之间的吸引力不断增加, 并且压缩原子而造成的特殊现象。

尽管稀土元素的原子量变化范围较大(88.906~174.97), 但“镧系收缩”的结果使稀土元素之间的晶体化学性质十分相似, 如离子半径、离子电位等参数, 这是它们在自然界密切共生的主要原因之一。

电子层的2个最外层(O层和P层)的电子结构相同, 决定镧系元素的离子形式一致, 在自然界与其他元素作用时, 稀土元素的原子最容易失去2个最外层(5d亚层和6s亚层)上结合较弱的电子, 而呈现其特征的3价离子形式。在一般情况下, 仅La、Ce、Gd和Lu具有第三个(5d)电子, 其他稀土元素的三级电离是在电子从4f亚层预先转到5d亚层后实现的, 稀土元素呈2价或4价的情况较少见, 这是稀土元素具有共同地球化学行为的另一主要原因(陈德潜, 1990)。

稀土元素的原子结构、晶体化学性质的相似性, 使得稀土元素成为一个特殊的“元素族”, 它们在自然界密切共生。一般情况下, 在各类岩石矿物中, 只要有其中一个稀土元素

出现，其余的就会同时存在。

三、稀土元素晶体化学特征的差异性

尽管稀土元素的原子结构、化学和晶体化学性质非常相似，但各个稀土元素之间仍然存在一定的差异，这是稀土元素在自然界发生分馏的内因。各种稀土元素之间的差异性主要体现在以下方面（陈德潜，1990）：

1. 晶体化学性质的差异

各种稀土元素的离子半径、离子电位等虽然很近似，但还是有一定的差别。尽管差异很小，却能引起它们以类质同像形式进入其他矿物的能力及物质迁移的能力各不相同，从而使稀土元素产生一定的分离。

2. 元素碱性的不同

由于电负性低，稀土元素具有明显的碱性。按其碱度，稀土元素氢氧化物的碱性介于 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 之间，并与碱土金属的氢氧化物的碱性最接近。但是由于离子电位的不同，各种稀土元素的碱性有差别；总的来说，随着离子半径的减少，稀土元素的碱性逐渐降低，其序列为 $La \rightarrow Ce \rightarrow Pr \rightarrow Nd \rightarrow Sm \rightarrow Eu \rightarrow Gd \rightarrow Tb \rightarrow Dy \rightarrow Ho \rightarrow Y \rightarrow Er \rightarrow Tm \rightarrow Yb \rightarrow Lu$ 。各种稀土元素氢氧化物溶解与沉淀的 pH 值也按此顺序降低，这就决定了其迁移能力与沉淀顺序的不同。

3. 元素电价的差别

稀土元素主要呈 3 价，还以 4 价和 2 价离子的形式存在。4 价（如 Ce^{4+} ）的特点是离子半径小、离子电位高，因此碱性最弱；而 2 价（如 Eu^{2+} ）的离子半径大、离子电位低，具有强碱性；它们易与 3 价稀土离子发生分离。总的来说， RE^{3+} 在自然界发生变价的情况是很有限的，一旦发生，其分馏效应便具有地球化学意义。

4. 形成络合物的能力不同

各种稀土元素形成络合物的能力按下列顺序递增： $La \rightarrow Ce \rightarrow Pr \rightarrow Nd \rightarrow Sm \rightarrow Eu \rightarrow Gd \rightarrow Tb \rightarrow Dy \rightarrow Ho \rightarrow Er \rightarrow Tm \rightarrow Yb \rightarrow Y \rightarrow Lu$ 。可见，重稀土元素（ $Gd \sim Lu$ ）比轻稀土元素（ $La \sim Eu$ ）形成络合物的能力大，因而在自然界中重稀土元素比轻稀土元素的迁移能力强。

5. 元素的离子吸附强度不同

就稀土元素的 3 价离子来说，离子半径小的稀土元素比离子半径大者容易被吸附，因而稀土元素 3 价离子的吸附强度按下列顺序递增： $La \rightarrow Ce \rightarrow Pr \rightarrow Nd \rightarrow Sm \rightarrow Eu \rightarrow Gd \rightarrow Tb \rightarrow Dy \rightarrow Ho \rightarrow Y \rightarrow Er \rightarrow Tm \rightarrow Yb \rightarrow Lu$ 。稀土元素非水合离子半径从 $La \rightarrow Lu$ 逐渐减少，但水合离子半径从 $La \rightarrow Lu$ 逐渐增大，稀土元素水合离子吸附强度按下列顺序递增： $Lu \rightarrow Yb \rightarrow Tm \rightarrow Er \rightarrow Y \rightarrow Ho \rightarrow Dy \rightarrow Tb \rightarrow Gd \rightarrow Sm \rightarrow Nd \rightarrow Pr \rightarrow La \rightarrow Eu \rightarrow Ce$ 。

由于上述各种差异，稀土元素在自然界外部条件发生改变时会发生分离（或分馏）。

四、稀土元素之间相似性和差异性的实例

稀土元素之间既存在很大的相似性，又存在一些差异性，这从稀土元素之间的相关系数可以明显地看出这一点。

以下是本书中主要样品所反映的相关系数资料。表 1-4 为用 INAA 测试的淮南矿区煤样 8 个稀土元素之间的相关系数；表 1-5 为淮北煤田煤样 8 个稀土元素之间的相关系数；表

1-6 为微山湖一带矿区煤样 8 个稀土元素之间的相关系数。表 1-7 为用 ICP-AES 测试的淮南矿区煤系砂泥岩样品 14 个稀土元素之间的相关系数；表 1-8 为大别山北麓杨山煤系砂泥岩样品 14 个稀土元素之间的相关系数。

表 1-4 淮南矿区煤样稀土元素之间的相关系数

元 素	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
La	1	0.9865	0.9796	0.9647	0.9371	0.8727	0.8034	0.7635
Ce		1	0.9810	0.9659	0.9460	0.8921	0.8393	0.8044
Nd			1	0.9809	0.9495	0.8922	0.8375	0.8110
Sm				1	0.9731	0.9273	0.8853	0.8452
Eu					1	0.9805	0.9450	0.9100
Tb						1	0.9765	0.9540
Yb							1	0.9865
Lu								1

表 1-5 淮北煤田煤样稀土元素之间的相关系数

元 素	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
La	1	0.9893	0.9699	0.9543	0.90080	0.9197	0.8651	0.8061
Ce		1	0.9891	0.9821	0.9371	0.9441	0.9004	0.8526
Nd			1	0.9843	0.9365	0.9371	0.9016	0.8590
Sm				1	0.9618	0.9545	0.9210	0.8841
Eu					1	0.9628	0.8972	0.8480
Tb						1	0.9652	0.9326
Yb							1	0.9855
Lu								1

表 1-6 微山湖一带矿区煤样稀土元素之间的相关系数

元 素	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
La	1	0.9925	0.9811	0.9715	0.9839	0.9703	0.9159	0.8694
Ce		1	0.9776	0.9629	0.9878	0.9782	0.9180	0.8567
Nd			1	0.9963	0.9849	0.9635	0.9167	0.9076
Sm				1	0.9823	0.9592	0.9041	0.8997
Eu					1	0.9828	0.9117	0.8561
Tb						1	0.9424	0.8678
Yb							1	0.9585
Lu								1

表 1-7 淮南矿区煤系砂泥岩样品稀土元素之间的相关系数

元素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1	0.9626	0.9535	0.9738	0.8768	0.9792	0.9714	0.9548	0.9544	0.9476	0.9466	0.8066	0.8789	0.8364
Ce		1	0.9911	0.9959	0.9088	0.9809	0.9776	0.9528	0.9673	0.9569	0.9498	0.8540	0.8715	0.8856
Pr			1	0.9961	0.9511	0.9737	0.9763	0.9662	0.9745	0.9648	0.9677	0.8833	0.9170	0.9210
Nd				1	0.9310	0.9862	0.9854	0.9698	0.9786	0.9707	0.9693	0.8737	0.9084	0.9060
Sm					1	0.9045	0.9226	0.9500	0.9327	0.9088	0.9316	0.8527	0.9353	0.8952
Eu						1	0.9982	0.9840	0.9910	0.9813	0.9736	0.8612	0.8922	0.8649
Gd							1	0.9919	0.9962	0.9858	0.9803	0.8775	0.9089	0.8788
Tb								1	0.9946	0.9816	0.9840	0.8835	0.9360	0.8837
Dy									1	0.9931	0.9895	0.9022	0.9287	0.8984
Ho										1	0.9947	0.9342	0.9445	0.9255
Er											1	0.9390	0.9629	0.9380
Tm												1	0.9432	0.9771
Yb													1	0.9612
Lu														1

表 1-8 大别山北麓杨山煤系砂泥岩样品稀土元素之间的相关系数

元素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1	0.9942	0.9911	0.9913	0.9662	0.9291	0.9522	0.9460	0.9182	0.9215	0.9045	0.8841	0.8939	0.8688
Ce		1	0.9966	0.9885	0.9591	0.9287	0.9496	0.9498	0.9212	0.9303	0.9270	0.9020	0.9118	0.8958
Pr			1	0.9935	0.9734	0.9431	0.9537	0.9644	0.9393	0.9475	0.9421	0.9192	0.9275	0.9106
Nd				1	0.9861	0.9491	0.9695	0.9689	0.9489	0.9481	0.9325	0.9192	0.9259	0.9077
Sm					1	0.9801	0.9848	0.9787	0.9648	0.9566	0.9350	0.9320	0.9388	0.9096
Eu						1	0.9794	0.9729	0.9583	0.9524	0.9423	0.9445	0.9525	0.9145
Gd							1	0.9944	0.9864	0.9815	0.9585	0.9555	0.9628	0.9188
Tb								1	0.9954	0.9924	0.9796	0.9788	0.9807	0.9498
Dy									1	0.9922	0.9763	0.9825	0.9810	0.9518
Ho										1	0.9881	0.9827	0.9888	0.9605
Er											1	0.9917	0.9927	0.9842
Tm												1	0.9949	0.9806
Yb													1	0.9774
Lu														1

从表 1-4~表 1-8 可以看出：一是各稀土元素之间的相关系数较大，且相关系数都大于 0，反映稀土元素之间都高度正相关，这表明稀土元素之间存在很大的相似性；二是随着 2 个稀土元素的原子序数差值的增大，稀土元素之间的相关系数呈现减小的趋势。如：表 1-

5 的淮北煤田煤样稀土元素之间的相关系数中, La 与 Ce 的原子序数相差 1、Lu 与 Yb 的原子序数也相差 1, 它们之间的相关系数分别为 0.9893、0.9855; 而 La 与 Lu 的原子序数相差很大, 两者之间的相关系数较小, 为 0.8061。又如: 表 1-8 的杨山煤系样品稀土元素之间的相关系数中, La 与 Ce 的原子序数相差 1、Lu 与 Yb 的原子序数也相差 1, 它们之间的相关系数分别为 0.9942、0.9774; 而 La 与 Lu 的原子序数相差很大, 两者之间的相关系数较小, 为 0.8688。这些数据表明, 稀土元素之间存在一些差异性。

五、稀土元素作为地球化学指示剂的理论依据

稀土元素在原子结构、晶体化学性质上的相似性, 使得稀土元素在自然界密切共生; 同时, 由于稀土元素在晶体化学性质、元素碱性、元素电价 (Ce^{4+} 、 Eu^{2+})、形成络合物的能力、离子吸附强度等仍存在差异, 造成稀土元素在自然界发生分异; 它们的运动与组合规律是一定的地质与物理化学条件的反映。反之, 可以根据地质体中稀土元素的组成特征来解释地质过程的物理化学条件, 这是稀土元素作为地球化学指示剂的理论依据, 从而使得稀土元素被广泛地应用于地球科学的许多方面 (Henderson, 1984; 王中刚, 1989; 陈德潜, 1990)。

稀土元素还具有化学性质稳定、均一化程度高、不易受变质作用干扰的性能, 一旦“记录”于地质体中, 就容易被保存下来。所以稀土元素是一个良好的地球化学指示剂。

第三节 稀土元素的性质与用途

一、稀土元素的主要物理化学性质

稀土元素的主要物理化学性质见表 1-9 (陈德潜, 1990)。

表 1-9 稀土元素的主要物理化学性质

原子序数	元素符号	原子量	原子半径 (Å)	熔点 (°C)	沸点 (°C)	密度(20°C, g/cm ³)	布氏硬度	热中子吸收截面 (靶/原子)	金属的颜色与光泽	金属的刚性、柔性
39	Y	88.906	1.803	1523±8	3337	4.34	20~30	1.38	灰色银白色光泽	有延展性
57	La	138.906	1.877	920±5	3454	6.15	20~30	8.9	灰色	有延展性
58	Ce	140.12	1.824	798±3	3257	6.8	20~30	0.73	灰色	有延展性
59	Pr	140.908	1.828	931±4	3212	6.75	20~30	11.2	灰色	有延展性
60	Nd	144.24	1.822	1010	3127	7.0	20~30	46	灰色	有延展性
61	Pm	(145)		1080	2460	7.26	20~30	—	灰色	有延展性
62	Sm	150.4	1.802	1072±5	1778	7.7	20~30	5500	灰色	性脆 质坚
63	Eu	151.96	1.983	822±5	1597	5.24	20~30	4600	灰色	—
64	Gd	157.25	1.801	1311±1	3233	7.94	20~30	46000	灰色	有延展性
65	Tb	158.925	1.783	1360±4	3041	8.33	20~30	44	灰色	有延展性

续表

原子序数	元素符号	原子量	原子半径 (Å)	熔点 (°C)	沸点 (°C)	密度(20°C, g/cm ³)	布氏硬度	热中子吸收截面 (靶/原子)	金属的颜色与光泽	金属的刚性、柔性
66	Dy	162.50	1.775	1409	2335	8.56	20~30	1100	灰色	有延展性
67	Ho	164.93	1.767	1470	2720	8.76	20~30	64	灰色	有延展性
68	Er	167.26	1.758	1522	2510	9.16	20~30	166	灰色	有延展性
69	Tm	168.934	1.747	1545±15	1727	9.34	20~30	118	灰色	有延展性
70	Yb	173.04	1.939	824±5	1193	7.01	20~30	36	灰色	延展性良好
71	Lu	174.97	1.735	1656±5	3315	9.74	20~30	108	灰色	有延展性

二、稀土元素的应用

稀土元素除了作为地球化学指示剂方面的应用外，还普遍受到重视。稀土元素具有优异的物理化学性能，因而用途广泛，从原子能、冶金、石油、航空、航天、电子与电气工业、化学纺织、照明、照相、玻璃、陶瓷、医药、农业甚至生活中的打火石都要用到稀土(陈德潜, 1990)。我国稀土储量居世界首位，已探明的工业储量为 3900 万 t，约占世界已探明储量的 80%，稀土产量也已跃居世界第一位(高粱, 1998)。

丰富的稀土资源，为稀土的广泛应用提供了可靠的物质保证。如：在原子能工业中，稀土可作为控制、结构和减速材料以及用于压力水反应堆等；在冶金工业，稀土可作为合金的添加剂、还原剂和脱氧、脱硫剂，只要在钢中加入很少一点稀土，就可显著改善其物理化学性能；在石油工业，稀土分子筛大量用作裂化石油的催化剂，只要在石油中加入少量的稀土，就能加速裂化，处理能力可提高 24%，汽油产率增加 13%，并能分离出高级汽油；一些稀土元素的同位素具有放射性，可用于探伤、医疗和科研等方面，等等。

国外早在 20 世纪 30 年代起就陆续进行了 La、Ce、Sm 等稀土元素对小麦、豌豆、萝卜、黄瓜、亚麻和橡胶草等生长影响的研究，结果表明稀土元素有增产作用，但剂量大时对这些作物生长有抑制作用(杨元根, 1996)。我国稀土农业施用面积近数年来每年已约达 330 万 ha (约 5000 万亩)，在林业、橡胶树等热带作物及果树、蔬菜上，已经推广使用稀土，在畜禽及水产养殖等方面也已经逐步推广使用稀土。也就是说，稀土不仅在农业、种植业有较大的施用面积，而且已经向林业、畜牧业及家禽饲养业和水产养殖业等方面延伸(高粱, 1998)。合理地施用稀土，小麦、水稻等粮食作物约增产 8%，花生、烟草、甜菜增产 8%~12%，水果、蔬菜等作物增产 10%~15%，橡胶增产 8%~15%，甘蔗增产 8%~15%；合理施用稀土还改善了农产品的品质，甘蔗、甜菜、西瓜含糖量增加，葡萄、荔枝、苹果等提高了维生素 C 的含量，烤烟的上等烟产出率得到提高等。对稀土农用原理及应用的研究表明：稀土既不属于植物的大量营养元素，也不属于微量营养元素，从这个意义上讲，稀土并不是肥料，而是属于生理生化上的金属激活剂。合理施用稀土促使作物增产的原因，主要是因为稀土属于植物生理活性物质，具有调节植物体内生理活动的功能，能促进植物对磷、氮、钾等的吸收和增加植物的叶绿素含量，促进酶活性。稀土在农业上绝不是“万能”物质，应做到有针对性地施用稀土。在稀土农用是否会造成环境污染或有

害人体健康方面,只要严格做到农用硝酸稀土质量完全符合国家标准和科学地施用稀土,是不会污染环境,也不会对人体产生危害的。

三、从煤中提取稀土元素

稀土元素由于化学性质稳定,熔点和沸点较高,所以通过煤的燃烧,元素被浓集在煤灰中,这将有可实现从煤灰中开发稀土产品;而且,这一浓集过程不需或仅需很少投入额外资金。

吴传荣(1987)报道了我国南方石煤资源丰富,稀土等元素在局部地区或层位含量高,具有综合利用价值。吴海欧(1994)对湘桂粤地区不同时代、不同煤种的煤进行了研究,大部分煤灰中的稀土总量为 $350\sim 2000\mu\text{g/g}$,平均为 $968.68\mu\text{g/g}$,比大多数无机岩石的稀土元素丰度高得多,也明显高于原地质矿产部规定的“风化壳离子吸附型稀土矿”的工业品位($500\mu\text{g/g}$)。Торникова(1996)报道:各热电站贮灰场堆放的煤燃烧产物实际上是综合稀土金属矿床;仅在诺沃莫斯科夫国营地区发电站贮灰场的灰渣中(灰渣总量2500万t),金含量750kg、银含量18t、钇24t、钽67t、铪260t、钨860t、稀土1.25万t、锂1.6万t、铍39万t。Арбузов(1997)对库兹巴斯煤中的稀土元素和钨作了报道;按动力煤和炼焦煤的产量,库兹涅茨煤田是世界上最大的、开发程度最高和最有远景的煤田之一,每年从地下采出6000万t以上的煤,在它们的利用过程中堆积了大量的废渣,如炉渣、煤灰、选煤矸石等,它们对环境造成强烈污染,对人类健康产生负面影响;有远景的方向之一是对煤灰作综合处理,以提取有益的组分;为此,可选用煤灰来分选有用金属,特别是那些昂贵的金属,如钨、稀土元素、钽、镓、锆、贵金属等。Seredin(1996)报道:在俄罗斯远东、库兹涅茨和其他一些煤田中发现有高含量稀土元素的煤,检测到的煤中最高含量的稀土元素达到 $1000\mu\text{g/g}$;目前正在积极进行研究,将这些煤作为稀土元素的新的资源;有一定的依据认为这些含稀土元素的煤是一种新的有远景的原料,在其燃烧后可以获得钇和重稀土元素。

四、稀土元素潜在的环境危害

随着稀土矿山的开发和稀土的广泛应用,进入环境中的稀土元素含量增加,可能引起潜在的稀土元素环境污染。

杨元根(1996)报道:火力发电、燃烧煤炭可排出大量的稀土元素,形成稀土粉尘;欧共体1988年由此排放出的La、Ce、Nd的数量高达1840t,使环境中的稀土元素积累和污染。人体吸入稀土粉尘后,上呼吸道及皮肤疾病明显增多,肺通气功能降低,尿NAG含量增高,并有频繁头痛、恶心、白细胞异常、血小板和血色素含量下降的现象出现。过量的稀土元素还可引起老鼠的细胞染色体畸变,使细胞合成的DNA减少,并抑制有丝分裂;稀土核素还可诱发骨髓细胞突变,形成多畸变细胞;对原生动物的四膜虫能诱发其产生微核,并影响其生殖过程。这些毒性作用除了与稀土核素本身的放射性致畸作用有关外,还可能与稀土元素干扰钠离子的生理功能和代谢有关,以及干扰与钙代谢有关的磷代谢有关。

不少学者通过研究总结出稀土元素的卫生指标:稀土粉尘的最高允许浓度为 $4\sim 6\text{mg/m}^3$,人体从食物中摄入稀土硝酸盐的允许量为 $12\sim 120\text{mg}/(\text{d}\cdot\text{人})$ 。目前,我国人类食用的植物性食品中的稀土限量的国家标准(GB13107—1991)已正式公布执行,见表1-10,

这表明我国对稀土元素的卫生毒理控制已纳入规范化轨道（杨元根，1996）。

表 1-10 植物性食品中的稀土限量标准
(以 REO 计)

植物品种	指标 (mg/kg)	植物品种	指标 (mg/kg)
稻米、玉米	≤2.0	花生仁、马铃薯	≤0.5
蔬菜 (以鲜样计)	≤0.7	绿豆	≤1.0
水果类 (以鲜样计)	≤0.7	茶叶	≤2.0