

参 考 资 料

稀 土 元 素

A. Б. 戈 別 尔 柯*

已发现的各种稀土元素都属門捷列夫周期表上的第三組。它們大多都具有共同的化学特性和物理特性,但同时又都具有各不相同的性质。

对若干种稀土元素,例如对铈、镨或钕等,已进行过許多的研究和試驗,并已广泛地在工业上应用了。而其它一些元素目前还是一些稀見的元素,它們的特性还没有经过充分的研究,而且应用范围也很有限。另外,还有一些元素,例如钕組中的钆,曾在1945年利用人工方法获得过,但是,在自然界中目前还未曾发现,同样的,該組原子序数为61的钆元素,目前,在实际工作中还没有能肯定发现。

稀土組化学元素的主要特性都相似,在自然界中經常共生产出,因此,要分离或利用其中的某一种元素时,就必须同时研究和利用其它各种元素。

稀土組各种元素的含量极不相同,而且也极不均匀。釷、铈、镨、钕和部分的钆,算是钕組中常見的稀土元素,在天然共生矿中,每一种元素(钆除外)的含量自10至30%。钆組稀土元素的某些矿物的成分,以钆元素为主。其它的稀土元素和經常与其共同的钆,是比较稀見的元素,在天然矿物共生体中的含量自3%至万分之几。其中有:铈、钆、铽、镱、釷、铕和镱。然

而,在自然界中,即使稀見的稀土元素的含量也比許多种常見的金属要多得多。

根据 A. И. 維諾格拉多夫的統計,地壳中钕組元素的平均含量是 $11.3 \times 10^{-3}\%$, 其中: 铈— $4.5 \times 10^{-3}\%$, 镨— $2.5 \times 10^{-3}\%$, 釷— $1.8 \times 10^{-3}\%$; 钆組元素的平均含量为 $4.4 \times 10^{-3}\%$, 其中: 钆— $2.8 \times 10^{-3}\%$ 。为了对比起見,例如:地壳中鉛的含量等于 $1.6 \times 10^{-3}\%$, 錫的含量等于 $8.0 \times 10^{-3}\%$, 这一情况說明了,在自然界中稀有元素的分布情况,并不少于許多种常見的元素。由于稀有元素很难分离出来,而且,在工业上还很少利用,因此,对它們的研究还很差。此外,由于許多特性都很相近,很难将各种元素加工分离;又因它們在自然界中經常分二組共生产出,所以,这些稀土元素通常划分为钕組和钆組二組。

近来,由于科学和技术各方面取得了成就,对稀土元素特性的研究具有极为重要的意义,并大大地扩大了它們的用途。因而,根据現有資料对大部分稀土元素作出較全面的評述并說明它們的新用途。

稀土元素的种类及其化学、物理特性請参看下表資料:

元素名称	原子序数	原子量	氧化物类型	离子半径Å	比重 克/立方公分	熔点 °C	其 它 特 性
1	2	3	4	5	6	7	8
釷	21	45.10	M_2O_3	0.83	3.10	1550	抗磁性;
铈	39	88.92	"	1.06	5.51	1490	粉末状、結晶、松脆;
镨	57	138.92	"	1.22	6.19	920	在空气顏色变暗,稍能延長;
钕	58	140.18	MO_2	1.13	6.80	804	在空气中会变暗,能与鎂、鉄一起熔合;
铈	59	140.92	M_2O_3	1.16	6.78	940	在热水中顏色变暗,遇酸时产生H;
钆	60	144.27	"	1.15	7.00	1024	变暗,能与鎂、鉄、鋁一起熔合;
钆(銀)	61	146.00	"	"	"	"	順磁性;
钆	62	150.43	M_2O_3, MO	1.13	7.70	1052	与鉄同;
铈	63	152.00	"	1.13	5.24	1100	"
钆	64	156.90	M_2O_3	1.11	7.95	1350	"
铈	65	159.2	MO_2	1.09	8.38	1400	順磁性;
铈	66	162.46	M_2O_3	1.07	8.56	1475	"
铈	67	163.5	"	1.05	8.76	1500	"
铈	68	167.2	M_2O_3	1.04	9.16	1500	"
铈	69	169.4	"	1.94	9.35	1500	"
铈	70	173.04	"	1.00	7.01	824	"
铈	71	175.00	"	0.99	9.71	1700	"
钆	90	232.12	"	1.10	11.5—11.7	1700	因与稀土元素經常共生,故列入。

* 地質部苏联专家组长。

稀土元素含有70余种矽酸盐类、氟化物、碳酸盐类及磷酸盐类的矿物中。在矿物共生体中,他们往往与铀、钍和钽共生。目前,稀土元素主要从独居石和磷钇矿等铈、钍、钇的磷酸盐类矿物中提取。矽酸盐(褐帘石)、钽铌酸盐及钽铌酸盐(钽钙钽矿、钽钇钙钽矿、等轴钽钙石、复稀金矿、黑稀金矿、褐矽钽矿等)中的富集则为次;这些矿物主要都产在霞石正长伟晶岩内,偶而产在其它岩石内,通常都产在与碱性岩浆有关的高温产物中。复稀金矿和黑稀金矿在某些砂矿床上也可见到。

钽组稀土元素

钽组稀土元素通常都与许多碱性岩如霞石正长岩、矽酸很少的霞石正长伟晶岩及含褐帘石伟晶岩有成因上的关系,但钽组元素的主要来源却是独居石(Ce, La) PO_4 。另外,独居石中还含有铈、钍和钍三种元素。

独居石通常都产在伟晶岩内,偶而产在花岗岩和片麻岩内为副生矿物,而与长石、锆石、钽铁矿等矿物共生。原生岩和原生矿床经破坏后,独居石被带入海相及河流相的砂矿中,这种砂矿就成了开采独居石的主要来源。

钇组稀土元素

已发现的含钇组元素的矿物共有40余种,但其中主要的、分布广泛的矿物只有磷钇矿—磷酸钇矿物一种, Y_2O_3 的含量达61%。其中含有铈、钍、钍、钇、铈等附生的稀土元素。磷钇矿产于花岗岩及伟晶岩内,呈细粒星散晶状,常与锆石、磷灰石、褐帘石、独居石等矿物共生。围岩经破坏后,磷钇矿即被带入砂矿中,这种砂矿就成了磷钇矿主要的来源。除了磷钇矿以外,还有褐钇钇矿、黑稀金矿、易解石、钇易解石等钽铌酸盐矿物都值得注意;这些矿物都含有较多的铈、钇、铈、钽以及钍和铀等元素。这些矿物都产在主要与碱性伟晶岩有关的伟晶岩内及其经破坏后生成的砂矿内。除此之外,从烧绿石—复杂钽铌酸盐中也可以顺便提取稀土元素;烧绿石常含钍和铀,产于霞石正长岩的伟晶岩内。

另外又发现,在金矿、锡矿和钨矿的砂矿中,常常含有大量的独居石、磷钇矿等上述的稀土矿物(与锆石共生)。所以,在研究砂矿床时,必须特别注意研究全部的矿物,因为,附带提取含有稀土元素的矿物可以提高砂矿床的价值,并为提取这些有用矿产而提供来源。

从伟晶岩内开采陶瓷及玻璃工业原料的长石和石

英时,可以开采上述的稀土矿物以及锆石、绿柱石和钽铌酸盐矿物;在击碎并取出长石后的废石堆里,这些矿物堆积起来可以构成一种人工的重砂(具有工业意义),在进行检查工作和普查找矿时,对此应该加以注意。

资本主义国家内稀土元素的用途

在工业各部门中,稀土元素的用途正在日益扩展着。如今在最新型的机器制造业中,缺少了这许多化学、物理特性特殊的元素,有许多的工艺过程就不能够进行。因此,这就必须要对稀土元素的特性、生产的工艺过程以及稀土元素矿物原料新来源的普查等问题进行广泛的研究工作。从最近的文献资料看来,它们的用途可以分为如下几种:

1. 原子技术方面 广泛地采用稀土元素的氧化物特别是氧化钇来制造核子反应堆的控制棒,这种棒能够很迅速的吸收中子,效率比硼、镉和铅制造的控制棒要高得多。

钇、钐、镨和铈用来制造防止核子辐射作用的设备,更能制造原子能装置上的专门的陶瓷盖。

镧的盐类广泛地用来作为超铀元素(铀和钚)的载体和分离剂。

钐用来制造不受放射性影响的特种玻璃。钐的水化物和铈的同位素147和钇的同位素90除了用作燃料外,还可以与铍、锂和硼一起作为许多的其它用途。铈的同位素147和钇的同位素90更可以用来制“原子电池”,这种电池能使辐射能转变为电能,并可以在轻便半导体系统、能控制的实弹、小型接收机和助听器中使用。

由于钍被用作核子燃料,因此,必须从独居石这一主要的钍原料中顺便提取稀土元素(与铈及钐一起)。稀土元素还可以从其它来源获得。在原子技术方面,目前的任务是要保证获得大量的稀土组的各种元素。

2. 喷气技术方面 稀土元素,特别是钐,在冶金工业中用来冶炼具有特殊性的特种钢,这种钢可以在涡轮式喷气飞机、内燃机等方面加以利用。

3. 无线电技术和电子学方面 氧化钐与氧化钽的混合物以及氧化钽用来制造电子真空管和电子仪表中的电解质。

4. 黑色冶金方面 稀土元素的合金可以用作还原剂,冶制合金和耐热钢、不锈钢、磁性钢及其它牌号的钢,并且,冶炼具有钢的特性的“球墨”铁。在稀土元素添料后能改进钢的机械特性(特别是炮钢的特性),并提高不锈钢的柔性和改善其热处理的过程,以及提

高抗氧化的性能和延长使用年限。

在美国,镧工业每年生产 4000 万吨就需要 2 万 7 千吨的稀土化合物,每年就可以节省十万吨铈。每吨镧加入 0.3—2.5 公斤的铈或稀土元素合金后,就能提高镧的机械特性和抗蚀性。每吨镧中加入 0.9—1.4 公斤的镧铈合金添加剂(由 30% 的镧、20% 的铈和 20% 的钕组成)后,能使镧中的硫含量降至 0.008%,用马丁炉冶炼时,降至 0.014%。加入铈后能提高以铈为主的合金的耐热性能;在美国,这种合金用来制造喷气发动机和燃气涡轮上的螺旋桨。

5. 有色冶金方面 铈组稀土元素用来生产铝镁钎焊耐热合金,这种合金在航空方面的用途很广。在英国,1950 年时这种合金的生产量相当于全部镁合金的 3%,而到了 1955 年即达 57%。最近以来,又制成了加有钕及铈的更能耐热的合金,这种合金在火箭技术方面的用途很大。加入稀土元素后制造出来镁合金,在温度为 180—260° 时许多的特性仍旧稳定不变。有时,也使用由 90% 左右的铈、20% 左右的铈、5% 左右的铈和 5% 左右的钕组成的合金来配制合金。含铈 4% 的镁合金用来制作喷气发动机的某些部分。在技术上,膨胀系数很小的铈铁合金早已开始利用,这种合金适于制造冷却程度很差的活塞马达的零件。铈铁合金的高磁性是大家所熟知的,这一特性在技术中已被广泛地利用。

6. 电力技术方面 稀土元素(以铈为主)的氟化物用来制造光度较亮、照明长久的强力弧光灯和探照灯炭精棒。它们的光亮度仅次于太阳光。

7. 玻璃工业方面 稀土元素的盐类和氧化物其中包括铈、铈、镧、钕的盐类和氧化物,用来净化光学玻璃,去除玻璃的颜色和将玻璃染成各种颜色;用来制造航空测量仪、坦克望远镜及其它光学仪器上的透镜的反射性能高、抗蚀、无玻璃。利用铈的氧化物,可以制作不变暗并防止原子辐射伤害的特种玻璃。玻璃内加入铈系元素化合物后,能使特别装置和辐射屏的窗玻璃的滤光器能够吸收紫外线和红外线。铈玻璃乃是找寻锂的良好指示,这种玻璃能吸收除锂以外的各种元素的火焰颜色。氧化铈和氧化镧在陶瓷工业中用来制作各种绝缘系数的电容器。其它的稀土氧化物用来制造导电的陶瓷。有些稀土氧化物则用作瓷器上的颜料和制作彩色釉瓷。在炼油工业中,含铈和钕的水铈矿可以作催化剂。铈系元素化合物其中包括氧化铈和氧化钕是金属零件防止高温和侵蚀气体的陶瓷保护层的组成部分,也用来生产防蚀性很高的陶瓷,制造热的容器。氧化铈与钕一起以及其它稀土元素氧化物则用来制造耐辐射陶瓷制品、不会裂开的瓷釉

以及磨研光学玻璃和技术用玻璃的原料。

8. 化学工业方面 铈组稀土元素氧化物用于各种颜色的漆器方面。利用很纯的镧盐、铈盐、钕盐、钐盐、钆盐作活化剂,就能获得自红至红外线的发光成分。稀土元素的盐、氧化物和羧酸盐可以使纺织品具有防水性能。在合成氨时的催化过程中以及有机化学的氧化过程中稀土元素的用途也都很大。

9. 在医学方面 在制药方面,稀土元素盐类用来配制医治肺结核、癌肿瘤、皮肤病、湿疹等病的药物。

铈的同位素 170,性能柔软,具有辐射性能,在制造伽玛射线轻便 X 光机方面有用途。这种 X 光机的重量仅 3 公斤,结构简单精巧,不用电流。其中有一个重 0.1—0.2 克重的铈 170 装置,作为辐射源。这种装置也可以用来对金属的工业 X 光照相,以及对重金属精密制品进行伽玛射线测定。

关于资本主义各国稀土元素资源的某些资料

根据文献资料不完全的统计,资本主义各国稀土元素氧化物的总储量,估计约为 8 百万吨,其中美国约占 512 万吨。规模最大的稀土矿床在爱达荷州位于加里福尼亚州境内,估计储量有 5 百万吨,氟化铈矿石中的稀土氧化物平均含量为 5%。矿体产在碳酸盐重晶石石英岩体、岩脉和变质岩内的泥岩带内。矿床总面积为 33 平方公里,矿体中氟化铈的含量自 5 至 15% 不等,局部可达 60%。

1. 美国: 在南、北卡罗里纳州产有海相砂矿。金红石、钛铁矿、锆石与独居石共生一起。砂矿中稀土氧化物的平均含量为 0.2%。含矿沙层厚约 0.5—0.8 米,复盖层平均厚 1—2 米。

爱达荷州产有含金和独居石的冲积砂矿,佛罗里达州产有海相滨海砂矿。滨海砂矿厚 2.5 米,宽 150 米,其中也含有独居石、金红石、钛铁矿和锆石。上述三个砂矿床的总储量估计达有 12 万吨稀土的五氧化物或 20 万吨独居石。氧化物平均含量自 2—0.08% 不等。

2. 加拿大: 魁北克州奥卡区有一个碳酸盐型稀土矿床。稀土元素含于钙钛、独居石、钛铈矿中。矿石为铈铈稀土混合矿。矿石总储量估计有 1500 万吨,稀土氧化物含量为 0.3%。稀土氧化物储量共约 4 万 5 千吨。

3. 巴西: 巴西主要的稀土矿床与滨海海相砂矿有关,滨海砂矿沿大西洋沿岸延伸 1600 多公里。其中含有独居石、钛铁矿、金红石、锆石等重矿物。砂矿(沙层)中独居石含量自 2—5%。巴西全国稀土氧化物储

量共約 156 万吨,即 260 万吨独居石,其中巴伊亚、埃斯皮里托山托和里約热内卢各州的矿床的独居石儲量为 60 万吨。巴西另一类型的稀土矿床是河谷冲积砂矿,其中含有鋳石、金紅石、鈦鉄矿、磁鉄矿、独居石和黄金。但在稀土元素儲量平衡表內,这一类型的砂矿所占比重不大。这种砂矿的重物质大部为 12—15%,部分能达 20%。由此可見,这种砂矿虽然規模不大,但稀土矿却較富。与热液岩脉有关的原生矿床的意义最大。热液脉厚度可达 15—18 米,其中独居石含量为 12—15%,儲量共約 200 万吨独居石或 120 万吨稀土氧化物。

4. 澳洲: 昆士兰及下南威尔士等州产有滨海海相砂矿,其中含有鈦鉄矿、金紅石、鋳石和独居石。独居石平均含量約为 0.3%,儲量共为 1 万 2 千 5 百吨独居石,即 7500 吨稀土氧化物。

5. 印度: 特拉凡科尔、科欽、馬德拉斯諸省以及其它各处沿海地区都产滨海海相砂矿。砂矿自印度半島最南端的科摩林角沿海岸向二边延伸 160 公里。砂矿中有用矿物以鈦鉄矿为主,占重矿物总量的 80%。砂矿中可开采的其它矿物有砂鋳石、金紅石和独居石,独居石大都都集中在贫砂矿中。砂矿中的独居石含量自 0.3 至 0.55%,仅局部地区能达 3—5%。各砂矿床中的独居石儲量共約 200 万吨,即 120 万吨 稀土氧化物。

6. 錫兰: 与印度半島沿海相同。产有海相砂矿,其中含鈦鉄矿、金紅石、鋳石和独居石。独居石含量自 0.3 至 40% 不等,平均为 2%。独居石儲量共約 10 万吨,即为 6 万吨稀土氧化物。

7. 除了資本主义国家以外象中国的台湾沿岸: 产有独居石含量不高的滨海海相砂矿。总儲量約为 2200 吨。

由于資料不足,所以本报告中沒有談到有关非洲、印度尼西亚、馬达加斯加及其它国的稀土金属儲量,也沒有談到其它某些也一定能开采或具有潛力的各类稀土矿床。

資本主义各国稀土原料开采的变化情况
(独居石精矿換算成 T_2O_3 的比例为 60%)

本世紀初期,提取氧化鈰的独居石精矿大部分产量,主要都集中在巴西,美国从冲积金砂矿中順便提取的独居石产量共占 8%。二十年代間印度跃升首位,独居石产量占世界产量 60%,第二位为巴西,占 40%。

战争期間,巴西及印度中断了独居石的出口,美国在本国大力进行找矿工作。美国現在的独居石来量(其中鉍碳砂矿已換算为独居石)。

換成百分之六十的独居石的世界产量

1909 年为 3400 吨,其中美国占 300 吨

1911—1920 年为 2500 吨,其中美国沒有統計

1934—1944 年为 3800 吨

1956 年 30000 吨—32000 吨, 其中美国 20000 吨

根据現有的統計資料,1955 年南非联邦共开采了独居石 12000 吨。

从有关稀土原料的产量和需要量的某些間接資料可以看出: 最近美国由其它資本主义国家进口独居石的变化情况,其进口量一直在不断縮減,毫無疑問,这是与美国本国矿床开采量的增加有关。

美国的独居石進口量(以吨为单位)

年 份	由巴西进口	由印度进口	总 共
1939	54	1506	1560
1940	201	2766	2967
1941	734	2714	3448
1942	1346	3052	4398
1943	1740	2750	4490
1944	—	348	348
1945	396	102	498

进口量的減少的原因是由于战争,印度和巴西中断了供应。

稀土元素及其化物的价格表
(每公斤价格以美元及卢布为单位)

金属及其化合物	年 份	美 国 (单位: 美元)	英 国 (单位: 美元)	58年4月1日 的苏联暫定 价格(卢布)
金属鈰	1955—56	39.6	85.6	—
金属鈰		—	2100	—
氧化鈰		120000—350000	300000	—
氧化鈰		150—200	沒有統計資料	900
氧化鈰		40	”	3000
氧化鈰		110—160	”	5700
氧化鈰		500—750	”	14000
氧化鈰		2000	”	95000
氧化鈰		550—2000	”	5000
氧化鈰		3000—2000	”	65500
氧化鈰		10000—8000	”	237500
氧化鈰		20000—50000	”	112500
氧化鈰		30000—50000	”	—
氧化鈰		20000—145000	”	100000
氧化鈰	1955—56	100000—230000	”	500000
氧化鈰		100000—200000	”	610000
氧化鈰		100000—350000	”	500000
	1955—57	7.7	—	—

稀土元素現行暫定价格正在逐漸下降。