



普通高等教育“十三五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “13·5” GUIHUA JIAOCAI

稀土工艺矿物学

邱廷省 陈江安 主编



冶金工业出版社
www.cnmip.com.cn



普通高等教育“十三五”规划教材

稀土工艺矿物学

邱廷省 陈江安 主编

北京

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了稀土地质学和地球化学的概况、我国稀土地质情况及稀土矿物学方面的研究成果进展。另外，在稀土工艺矿物学的研究方法里介绍了稀土矿物的常用测试方法及研究方法。在实例分析中，介绍了内蒙古稀土矿、中南部稀土矿、南方离子型稀土矿、国外稀土及伴生稀土矿的工艺矿物学研究。

本书可作为大学本科生和研究生的专业教材，也可供相关矿山企业工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

稀土工艺矿物学 / 邱廷省, 陈江安主编. —北京：冶金工业出版社，2019. 4

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5024-8057-8

I. ①稀… II. ①邱… ②陈… III. ①稀土矿物—高等学校—教材 IV. ①P578

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 056721 号

出版人 谭学余

地址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网址 www.cnmip.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 张熙莹 美术编辑 彭子赫 版式设计 禹 慕

责任校对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8057-8

冶金工业出版社出版发行；各地新华书店经销；北京中恒海德彩色印刷有限公司印刷
2019 年 4 月第 1 版，2019 年 4 月第 1 次印刷

169mm×239mm；14 印张；272 千字；212 页

59.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题，本社营销中心负责退换)

前　　言

稀土，是化学元素周期表中镧系元素和钪、钇共 17 种金属元素的总称。稀土的自然储量超过 1.5 亿吨，可开采储量超过 0.88 亿吨。自然界中有 250 种稀土矿，矿物种类繁多，其中以氧化物、硅酸盐、磷酸盐、碳酸盐和氟碳酸盐矿物中的稀土矿物为最多，作为复杂氧化物矿物的钽铌酸盐和钛钽铌酸盐类稀土矿物，在经济价值和工艺矿物学理论方面也具有特殊意义。

稀土已广泛应用于钢铁冶金、军事、石油化工、玻璃陶瓷、农业、医药卫生等各个领域，更是重要的新型工业材料和高科技工业材料，如永磁材料、荧光材料、激光材料，尤其是当代科学技术的热点——超导材料。

对于稀土工艺矿物学的研究中，分析测试方法促进了矿物化学和分析化学的发展。对稀土有效的分析方法有：X 射线荧光光谱分析法、矿物自动分析系统（MLA）分析法、原子吸收光谱分析法、质谱分析法、电感耦合等离子发射光谱分析法（ICP）、质谱同位素稀释分析法等。矿物微区分析主要采用 SEM 及 EDS 能谱分析，还有电子探针分析等方法。

在稀土分布上，我国分为南方重稀土及北方轻稀土两大块。北方稀土主要是白云鄂博氟碳铈矿，南方稀土主要以江西赣州的风化壳离子型稀土矿石为主，但是随着时间推移，在湖南、湖北、福建、四川等地出现了大量的稀土矿，稀土工艺矿物研究将不断对矿石进行研究，继续阐明我国稀土矿石的结构特征、矿物特性等。

本书系统地介绍了稀土地质学和地球化学的概况、我国稀土地质情况及稀土矿物学方面的研究成果进展、稀土矿物的常用测试方法及

研究方法。并在实例分析中，介绍了内蒙古稀土矿、中南部稀土矿、南方离子型稀土矿、国外稀土及伴生稀土矿的工艺矿物学研究。本书可作为大学本科生和研究生的专业教材，也可供相关矿山企业工程技术人员阅读参考。

本书共分 10 章，邱廷省编写 1~4 章，陈江安编写 5~10 章，本书由邱廷省负责统稿修改。在本书的编写过程中，得到了江西理工大学地质工程、矿物加工工程等专业老师的鼎力相助，在此表示衷心的感谢！

由于编者水平所限，书中不足之处，敬请读者批评指正。

编 者

2019 年 1 月

本书在编写过程中参考了大量文献资料，但由于时间仓促，疏忽之处在所难免，敬请读者批评指正。本书在编写过程中得到江西理工大学地质工程系、矿物加工工程系、材料科学与工程系、环境工程系、机械工程系、电气工程系、土木工程系、化学工程与工艺系、计算机系、经济管理系、人文系、外国语系、理学院、基础部等许多老师的帮助和支持，在此表示衷心的感谢！

目 录

1 稀土地质学和地球化学概述	1
1.1 引言	1
1.2 稀土在陨石中的含量和赋存状态	1
1.3 稀土在月岩中的赋存状态	3
1.4 地球上的稀土含量	3
1.5 关于稀土铕的情况	5
1.6 地球上的稀土矿物和稀土在矿物中的形式	5
1.7 地球上岩石中的稀土与稀土矿化	6
1.8 小结	8
复习思考题	8
2 中国稀土地质概况	9
2.1 中国稀土的地质空间分布特征	9
2.2 中国稀土的地质时间分布特征	9
2.3 中国稀土矿床成因分类	11
2.3.1 花岗岩、碱性花岗岩、花岗闪长岩及 钠长石化花岗岩型稀土矿床	11
2.3.2 碱性岩型稀土矿床	12
2.3.3 火成碳酸岩型稀土矿床	13
2.3.4 砂卡岩型稀土矿床	13
2.3.5 伟晶岩型稀土矿床	13
2.3.6 变质岩型及沉积变质碳酸岩型稀土矿床	14
2.3.7 热液交代和热液脉型稀土矿床	14
2.3.8 沉积岩型稀土矿床	15
2.3.9 稀土砂矿	15
2.3.10 花岗岩风化壳型稀土矿床	16
2.4 小结	16
复习思考题	16

3 稀土矿物学概论	17
3.1 稀土元素在矿物中的赋存状态	17
3.2 稀土矿物晶体化学和稀土矿物分类	19
3.2.1 稀土矿物的晶体化学及其类别	19
3.2.2 稀土矿物分类	20
3.3 各类稀土矿物及其化学式	21
3.4 地壳中稀土矿物出现频率的讨论	30
复习思考题	33
4 中国稀土矿物种类及研究成果	34
4.1 中国稀土矿物种类	34
4.1.1 引言	34
4.1.2 中国稀土矿物特征	34
4.1.3 中国稀土矿物种、变种、系列、族和类	35
4.1.4 中国主要稀土矿物种类及其稀土含量	38
4.2 中国稀土矿物学研究主要成果述评	41
4.2.1 引言	41
4.2.2 中国稀土矿物学研究十大成果	42
复习思考题	44
5 矿物研究的常用测试技术	45
5.1 电子与固体物质的相互作用	45
5.1.1 电子与物质的作用过程	45
5.1.2 产生的各种物理信号及其作用	48
5.2 X射线衍射分析	52
5.2.1 X射线的产生和性质	53
5.2.2 X射线在晶体中的衍射	56
5.2.3 粉晶和多晶体的研究方法	59
5.2.4 X射线衍射定性物相分析	64
5.3 透射电子显微镜	68
5.3.1 电子光学基础	68
5.3.2 透射电镜的工作原理与结构	72
5.3.3 试样的制备	74
5.3.4 透射电镜电子显微像的形成	75

5.3.5 电子衍射花样的特点与分析	77
5.4 扫描电子显微镜	82
5.4.1 扫描电镜的工作原理及构造	82
5.4.2 扫描电镜的主要性能	84
5.4.3 样品的制备及图像分析	85
5.5 电子探针微区分析	86
5.5.1 原理及构造	86
5.5.2 波谱仪及能谱仪使用范围的比较	89
5.5.3 试样制备	89
5.5.4 电子探针的分析应用	89
5.6 俄歇电子能谱表面微区分析	91
5.6.1 基本分析原理	91
5.6.2 俄歇电子能谱仪的组成及俄歇电子能谱图	91
5.6.3 应用实例	93
5.7 热分析方法	94
5.7.1 差热分析法	95
5.7.2 热重分析法	98
复习思考题	98
6 稀土矿物的工艺矿物学研究	99
6.1 稀土元素在原料与产物中的存在形式	99
6.1.1 独立矿物	99
6.1.2 类质同象	100
6.1.3 离子吸附	101
6.2 元素赋存状态研究方法	102
6.2.1 重砂法	102
6.2.2 选择性溶解法	103
6.2.3 电渗析法	107
6.2.4 电子探针法	108
6.2.5 激光显微光谱法	109
6.2.6 数理统计法	111
复习思考题	116
7 内蒙古稀土矿物工艺矿物学研究实例	117
7.1 稀土氧化矿	117

7.1.1 研究方法	117
7.1.2 矿石的物质组成及含量	117
7.1.3 白云鄂博矿石的物相分析	118
7.1.4 白云鄂博矿石中主要矿物嵌布特征	119
7.2 铁矿石	123
7.2.1 矿石的成分	123
7.2.2 铁相态	124
7.2.3 主要矿物的嵌布特征	124
7.2.4 铁矿物的嵌布粒度分析	128
7.2.5 矿石的可选性分析	129
7.3 高温稀土矿物	129
7.3.1 稀土矿物灼烧后的变化	129
7.3.2 氟碳铈矿灼烧后性质的改变在工艺矿物学中的应用	130
7.4 稀土尾矿	131
7.4.1 矿石的组成	131
7.4.2 尾矿中主要矿物的性质及嵌布特征	132
7.5 富磷灰石稀土矿	136
7.5.1 矿石物质组成	136
7.5.2 主要矿物的嵌布特征	137
7.5.3 主要矿物的嵌布特性	138
7.5.4 原矿中稀土元素的赋存状态	140
7.6 包头稀土矿	141
7.6.1 在选取高品位稀土精矿试验中工艺矿物学研究的作用	141
7.6.2 工艺矿物学在分选氟碳铈精矿和独居石精矿中的实际应用	143
7.7 稀土-铌-铁矿床	144
7.7.1 MLA 对白云鄂博矿床中的矿物种属及成分的分析	144
7.7.2 MLA 在稀土矿物的元素赋存状态研究中的应用	146
7.8 稀有稀土矿	147
7.8.1 矿石的物质组成	147
7.8.2 稀有稀土元素矿物工艺矿物学性质及特征	148
7.8.3 稀有稀土矿物嵌布特征	149
7.8.4 有用成分的赋存状态	151
7.8.5 脉石矿物嵌布特征	153
7.8.6 矿石结构构造	153
复习思考题	154

8 中南部地区稀土工艺矿物学研究实例	155
8.1 四川氟碳铈矿稀土矿	155
8.1.1 试样性质研究	155
8.1.2 主要矿物的矿物学特性和嵌布状态	157
8.1.3 稀土在矿石中的赋存状态	158
8.2 德昌大陆槽稀土矿	159
8.2.1 矿石的物质组成	159
8.2.2 矿石的结构构造及工艺特征	160
8.2.3 主要矿物的工艺粒度	162
8.2.4 氟碳铈镧矿、天青石和重晶石的单体解离度	162
8.3 四川氟碳铈矿	163
8.3.1 矿石的化学性质	163
8.3.2 矿石的矿物组成及含量	164
8.3.3 矿石的结构与构造	165
8.3.4 主要矿物特征描述及共生关系	165
8.3.5 影响选矿工艺的矿物学因素	167
8.4 织金胶磷矿	168
8.4.1 主要有用矿物嵌布特征	170
8.4.2 脉石矿物的结构与嵌布关系	170
8.4.3 胶磷矿主要矿石粒度分布特征	170
8.5 湖北稀土矿石	171
8.5.1 矿区的地质概况	171
8.5.2 矿石的物质成分	171
8.5.3 矿石的矿物组成	172
8.5.4 稀土矿物的嵌布形式	173
8.5.5 主要稀土矿物的特征	175
8.5.6 稀土元素的赋存状态	176
8.6 湖南独居石型稀土矿	178
8.6.1 矿石化学成分	178
8.6.2 矿物组成及含量	179
8.6.3 主要矿物的产出形式	179
8.6.4 稀土矿物的嵌布粒度	183
8.6.5 稀土矿物的解离分析	183
8.7 云南稀土矿石	184

8.7.1 矿石成分分析	184
8.7.2 矿石的结构构造	185
8.7.3 主要矿物的嵌布特征	187
8.7.4 矿石的价值与可选性分析	190
复习思考题	191
9 南方离子型稀土工艺矿物学研究实例	192
9.1 实验	192
9.1.1 实验材料	192
9.1.2 实验仪器	192
9.1.3 分析方法	193
9.2 结果与讨论	193
9.2.1 矿石的多水性	193
9.2.2 吸附稀土离子的稳定性	194
9.2.3 原矿的缓冲性	194
9.2.4 吸附离子的可交换性	194
9.2.5 稀土在各粒级上的含量	196
复习思考题	197
10 国外稀土及伴生稀土工艺矿物学研究实例	198
10.1 加拿大稀土矿	198
10.1.1 材料与方法	198
10.1.2 结果与讨论	198
10.1.3 理论回收率的预测	203
10.2 土耳其稀土矿	204
10.2.1 实验部分	204
10.2.2 矿物构造及嵌布特征	206
复习思考题	210
参考文献	211

1

稀土地质学和地球化学概述

1.1 引言

稀土成矿是地球物质发展、演化的结果，要了解地球中稀土物质演化的详细过程，首先要了解类地行星中稀土地质演化的一般情况。

类似地球的行星称为类地行星，它们的发展、演化类似地球，研究它们有助于人们认识地球，研究它们中的稀土演化有助于人们认识地球中的稀土演化。

众所周知，陨石分为三大类，即石陨石、石铁陨石、铁陨石。稀土与石陨石关系密切。石陨石又分为两大类，即球粒陨石和无球粒陨石，每一稀土在球粒陨石中的丰度不足百万分之一，个别少者不足千万分之一。陨石中的含钙矿物，一般是作为稀土的赋有矿物。但作为稀土的独立矿物，在陨石中尚未发现。

月岩的研究晚于陨石，月岩的研究大大推进了当代矿物学、岩石学的发展，对于认识月球物质演化取得重要进展。水星、金星、火星的物质演化问题，虽然实物样品的获得较困难，但由于遥控探测技术的进步，也取得了一些成果。

研究陨石、月岩和地球岩石中的稀土及其含量变化，研究陨石、月岩和地球上各类地质体中的稀土矿物，将有助于人们认识稀土地质、矿物演化规律。

自然界中最活泼的金属是碱金属，其次是碱土金属，再其次便是稀土金属；了解碱金属和碱土金属在自然界的发生、发展和演化，对于了解稀土的发生、发展和演化也有重要的借鉴意义。火成岩岩石学中的碱性系列和钙碱性系列岩石分类，矿床学上的钠交代和钾交代成矿作用，都是了解地质体发展演化的重要方法。

陨石、月岩和地球岩石中的稀土，有的呈分散性杂质，有的在元素间以类质同象方式置换，有的则形成独立的稀土矿物，本书的范围则偏重于后两种形式之间的论述。

1.2 稀土在陨石中的含量和赋存状态

人们往往把陨石的物质组成比作地球的原始物质组成。关于陨石中的稀土，进行了大量分析，积累了许多资料，海尔曼取 22 个球粒陨石的 26 个样品分析和

9个球粒陨石的1个混合样的平均值，中村升则取10个普通球粒陨石的平均值，后来埃文森等都提出了各自的数值，代表球粒陨石中稀土的平均含量，由于所分析球粒陨石的种类、数量、部位以及所采用分析方法的不同，而出现了平均值的差异，但他们的数据都是可信的。将这些数据列于表1-1中。

表1-1 球粒陨石中的稀土丰度 (%)

稀土元素	海尔曼(1970年)	中村升(1974年)	埃文森等(1978年)
⁵⁷ La	3.2×10^{-5}	3.29×10^{-5}	2.36×10^{-5}
⁵⁸ Ce	9.4×10^{-5}	8.65×10^{-5}	6.16×10^{-5}
⁵⁹ Pr	1.2×10^{-5}		0.929×10^{-5}
⁶⁰ Nd	6.0×10^{-5}	9.30×10^{-5}	4.57×10^{-5}
⁶² Sm	2.0×10^{-5}	2.03×10^{-5}	1.49×10^{-5}
⁶³ Eu	0.73×10^{-5}	0.77×10^{-5}	0.56×10^{-5}
⁶⁴ Gd	3.1×10^{-5}	2.76×10^{-5}	1.97×10^{-5}
⁶⁵ Tb	0.5×10^{-5}		0.355×10^{-5}
⁶⁶ Dy	3.1×10^{-5}	3.43×10^{-5}	2.45×10^{-5}
⁶⁷ Ho	0.73×10^{-5}		0.547×10^{-5}
⁶⁸ Er	2.1×10^{-5}	2.25×10^{-5}	1.60×10^{-5}
⁶⁹ Tm	0.33×10^{-5}		0.247×10^{-5}
⁷⁰ Yb	1.9×10^{-5}	2.20×10^{-5}	1.59×10^{-5}
⁷¹ Lu	0.31×10^{-5}	0.339×10^{-5}	0.245×10^{-5}

稀土与石陨石关系密切。石陨石分为球粒陨石和无球粒陨石。稀土元素在球粒陨石中的含量见表1-1。关于无球粒陨石，贫钙的顽辉石无球粒陨石含总稀土 5.6×10^{-6} ，贫钙的紫苏辉石无球粒陨石中含总稀土为 $0.43 \times 10^{-6} \sim 2.6 \times 10^{-6}$ ，说明贫钙无球粒陨石中稀土含量甚微。而在富钙无球粒陨石中，稀土含量显著增加，在富钙的透辉石橄榄石无球粒陨石中，总稀土含量为 $18.3 \times 10^{-6} \sim 19.8 \times 10^{-6}$ ，在富钙的辉石斜长石无球粒陨石中，稀土总量为 $45.5 \times 10^{-6} \sim 79.2 \times 10^{-6}$ 。由此可以看出：在无球粒陨石中，稀土富集与钙含量的增长密切相关，也就是稀土与钙趋向相同。

下列陨石中的含钙矿物，可以作为稀土的赋存矿物：

硫化物 嶄硫钙石 CaS

碳酸盐 方解石 CaCO_3 ，白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

磷酸盐 磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ，白磷钙石 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，钠钙镁磷石 $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$ ，磷镁钠石 $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{PO}_4)_2$ ，磷镁钙石 $\text{Ca}_4(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{PO}_4)_6$

硅酸盐 透辉石 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ，普通辉石 $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ ，碱锰闪石 $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_3(\text{Mg}, \text{Mn})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ，斜长石 $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_8$

作为H5型球粒陨石的吉林陨石情况是这样的：中国科学院原子能研究所对吉林陨石进行的中子堆活化分析表明，每一稀土与球粒陨石中的平均值相近，有意义的是陨石的非磁性部分含稀土高，而磁性部分含稀土低，前者比后者约高出2.2倍。众所周知，磁性部分主要是铁镍，因此没有稀土的存在位置。非磁性部分为硅酸盐等造岩矿物，有稀土存在的场所。此外，铕在吉林陨石中的含量没有异常，这也从另一方面表明了类地行星的原始物质组成的情况。

陨石中金的挥发性最强，其次是铂族元素，再次是钴和镍，稀土是陨石中最难挥发的金属。

1.3 稀土在月岩中的赋存状态

稀土在月岩中的含量一般是球粒陨石中的数十倍至百余倍，仅在个别月岩中达数百倍，有的月岩和月壤中具轻稀土逐渐增多的趋势。铕在多数月岩中是亏损的，仅在个别月岩中富集（如高地玄武岩，斜长岩）。

下列月岩矿物中可以赋存稀土：

硅酸盐矿物	斜长石 $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_8$ ，含钙的各种辉石 ABSi_2O_6 ，透辉石、钙铁辉石、普通辉石，三斜铁辉石 $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ ，静海石 $\text{Fe}^{2+}_8(\text{Zr}, \text{Y})_2\text{Ti}_3\text{Si}_3\text{O}_{24}$
磷酸盐矿物	磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ，白磷钙石 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
氧化物矿物	钙钛矿 CaTiO_3 ，钛锆钍矿 $(\text{Ca}, \text{Th}, \text{Ce})\text{Zr}(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_7$

静海石结晶于月球玄武岩的晚期阶段，因而有稀土和锆的进入。钛锆钍矿在地球上也是稀有矿物，能够在月岩中产出，反映了月球物质演化的过程和阶段，具有重要指示意义。

1.4 地球上的稀土含量

稀土元素在原始地幔和超基性岩橄榄岩中含量甚微，在基性岩辉长岩和玄武岩中稍有富集，在地壳及地壳发育的酸性岩花岗岩中则较多富集，特别是碱性岩浆岩中更加富集（见表1-2）。

表1-2 稀土元素在各类地质体中的平均含量 (%)

稀土元素	地幔	橄榄岩	辉长岩	玄武岩	地壳	花岗岩
Y	4.47×10^{-4}	5.9×10^{-4}	30.4×10^{-4}	29.1×10^{-4}	33.0×10^{-4}	34.0×10^{-4}
La	0.70×10^{-4}	6.7×10^{-4}	16.1×10^{-4}	15.8×10^{-4}	30.0×10^{-4}	60.0×10^{-4}
Ce	1.80×10^{-4}	12.7×10^{-4}	31.9×10^{-4}	31.9×10^{-4}	60.0×10^{-4}	100.0×10^{-4}
Pr	0.27×10^{-4}	1.1×10^{-4}	5.1×10^{-4}	4.8×10^{-4}	8.2×10^{-4}	12.0×10^{-4}

续表 1-2

稀土元素	地幔	橄榄岩	辉长岩	玄武岩	地壳	花岗岩
Nd	1.34×10^{-4}	4.0×10^{-4}	17.7×10^{-4}	19.7×10^{-4}	28.0×10^{-4}	46.0×10^{-4}
Sm	0.44×10^{-4}	0.9×10^{-4}	3.7×10^{-4}	4.2×10^{-4}	6.0×10^{-4}	9.0×10^{-4}
Eu	0.17×10^{-4}	0.3×10^{-4}	1.3×10^{-4}	1.4×10^{-4}	1.2×10^{-4}	1.5×10^{-4}
Cd	0.58×10^{-4}	0.9×10^{-4}	4.0×10^{-4}	5.2×10^{-4}	5.4×10^{-4}	9.0×10^{-4}
Tb	0.11×10^{-4}	0.2×10^{-4}	0.8×10^{-4}	0.8×10^{-4}	0.9×10^{-4}	2.5×10^{-4}
Dy	0.72×10^{-4}	1.1×10^{-4}	4.1×10^{-4}	4.7×10^{-4}	3.0×10^{-4}	6.7×10^{-4}
Ho	0.16×10^{-4}	0.2×10^{-4}	1.1×10^{-4}	1.0×10^{-4}	1.2×10^{-4}	2.0×10^{-4}
Er	0.47×10^{-4}	0.5×10^{-4}	2.2×10^{-4}	2.9×10^{-4}	2.8×10^{-4}	4.0×10^{-4}
Tm	0.70×10^{-4}	0.07×10^{-4}	0.6×10^{-4}	0.5×10^{-4}	0.48×10^{-4}	0.3×10^{-4}
Yb	0.48×10^{-4}	0.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	2.7×10^{-4}	0.3×10^{-4}	4.0×10^{-4}
Lu	0.07×10^{-4}	0.6×10^{-4}	0.3×10^{-4}	0.4×10^{-4}	0.5×10^{-4}	1.0×10^{-4}
Sc		15.0×10^{-4}		30.0×10^{-4}	22.0×10^{-4}	14.0×10^{-4}

地壳中稀土含量约为地壳质量的 0.01%~0.02%，其中，镧、铈、钕、钇在火成岩和地壳上部的丰度，比钨、钼、钴、铅都多。花岗岩质岩浆岩中，原子序数小于铕的稀土，越趋向富集，而在玄武岩中，则无此趋向。页岩中，轻稀土富集。整个地壳中，原子序数小的稀土，趋向富集（表 1-3）。

表 1-3 稀土的陨石丰度和地壳丰度比较

稀土元素	球粒陨石平均值 ^① /%	吉林陨石 ^② /%	地壳克拉克值 ^③ /%	增长倍数（克拉克值/陨石）
⁵⁷ La	0.32×10^{-4}	0.46×10^{-4}	3×10^{-3}	106
⁵⁸ Ce	0.94×10^{-4}	1.41×10^{-4}	6×10^{-3}	156
⁵⁹ Pr	0.12×10^{-4}		8.2×10^{-4}	146
⁶⁰ Nd	0.60×10^{-4}	0.65×10^{-4}	2.8×10^{-3}	214
⁶² Sm	0.20×10^{-4}	0.32×10^{-4}	6×10^{-4}	333
⁶³ Eu	0.073×10^{-4}	0.10×10^{-4}	1.2×10^{-4}	608
⁶⁴ Gd	0.31×10^{-4}		5.4×10^{-4}	574
⁶⁵ Tb	0.05×10^{-4}	0.10×10^{-4}	9×10^{-5}	555
⁶⁶ Dy	0.31×10^{-4}	0.40×10^{-4}	3×10^{-4}	1033
⁶⁷ Ho	0.073×10^{-4}		1.2×10^{-4}	608
⁶⁸ Er	0.21×10^{-4}		2.8×10^{-4}	750
⁶⁹ Tm	0.033×10^{-4}		5×10^{-5}	660

续表 1-3

稀土元素	球粒陨石平均值 ^① /%	吉林陨石 ^② /%	地壳克拉克值 ^③ /%	增长倍数 (克拉克值/陨石)
⁷⁰ Yb	0.19×10^{-4}	0.32×10^{-4}	3×10^{-5}	6333
⁷¹ Lu	0.031×10^{-4}	0.04×10^{-4}	5×10^{-5}	620
³⁹ Y	1.96×10^{-4}		3.3×10^{-3}	593

①据 A. C. Hermann, 1970; ②据中国科学院原子能研究所, 1979; ③据 Taylor, 1964。

地幔物质中便没有这种情况, 库拉塔等研究了奥地利碧玄岩中超镁铁包体内辉石的稀土分配后表明, 无论是斜方辉石中, 还是单斜辉石中, 稀土分异均不明显。

稀土在地质体中, 一经存在便很少受地质作用所左右, 因此人们往往把稀土作为示踪元素对待。

在几次大的地质事件中, 除铱异常外, 表现出稀土的异常, 如二叠纪与三叠纪间的地层中, 白垩纪与第三纪间的地层中, 都发现有稀土异常。

1.5 关于稀土铕的情况

Eu^{2+} 与 Ca^{2+} 价态相等, 原子半径相近, 这为铕在造岩矿物中的存在提供了条件。铕在造岩矿物中呈类质同象置换关系, 而不是分散存在, 斜长石中铕的存在说明了这点。

下列钙的造岩矿物中, 都可能含铕, 如斜长石、钙辉石、钙角闪石、方解石、白云石、磷灰石等矿物。

铕的亏损和富集, 用来讨论类地行星物质的发展演化。在无球粒陨石中, 有的有铕亏损, 有的无亏损。在月岩中, 有铕的亏损。我国东部许多火山岩中, 有铕的亏损; 白云鄂博地区的花岗岩和变质岩中, 有铕的亏损。二价铕和三价铕的变化, 从化学热力学的角度做了说明和计算, 因而把铕作为地质热力学的指示剂, 矿物中铕的含量作为矿物形成时氧逸度的函数, 如斜长石中的铕就是这样。

1.6 地球上的稀土矿物和稀土在矿物中的形式

自然界中, 稀土矿物和含稀土的矿物有数百种之多, 含 RE_2O_3 0.1%以上的矿物有二三百种, 一般造岩矿物中均含有稀土元素。稀土的主要矿物类别是氟化物、氧化物和氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐, 个别呈硫酸盐或硼酸盐矿物出现。

稀土以离子化合物的形式出现于自然界的矿物中，稀土的出现受离子半径大小、价态和配位数等晶体化学法则的制约。

(1) 下列矿物的晶格中，稀土可以与之置换：

- 1) 与稀土离子半径大小相近者，如 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Tb^{4+} 、 U^{4+} ；
- 2) 大于稀土离子半径者，如 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 K^+ ；
- 3) 小于稀土离子半径者，如 Zr^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Li^+ 、 U^{6+} 、 Bi^{5+} 、 Pb^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Sn^{4+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} 、 Sb^{5+} 。

(2) 根据经验，下列一些矿物中往往含稀土，即钛、铌、钽、锆、锡、锰、镁、铁的矿物中往往含稀土。

(3) 层状硅酸盐矿物的层间是否会含有稀土，有待研究。

1.7 地球上岩石中的稀土与稀土矿化

稀土在火成岩和沉积岩中较之在普通球粒陨石中有较大增长，特别是镧、铈、镨、钕、钐，表现为稀土越轻越富集的趋势。吴利仁等人、王守信等人研究分析了中国东部的火山岩，王贤觉等人分析了东海沉积物，都是这一趋势。在碱性岩和碳酸盐岩中，较之在花岗岩中，镧更趋向富集。海洋玄武岩中则是另外一番情况，与球粒陨石趋势相似，仅多 10 倍含量，而镧和铈反而低，反映地幔的情况。

关于稀有元素和稀土元素矿物的演化问题，郭承基和王中刚做了探讨，认为大陆型地壳到白垩纪时代稀土矿物增多。稀土元素和稀土矿物的地质演化是十分有意义的问题。关于稀土矿床，从世界范围看，目前除独居石、磷钇矿砂矿外，蒙顿巴斯以氟碳铈矿为主，成矿与碱性岩浆热液有关。科拉半岛稀土矿床直接产于碱性岩体中。奥林匹克铜铀稀土矿与岩浆及岩浆期后热液关系密切。从现有资料看，各种地质作用过程中，都可能有稀土元素和稀土矿物的富集。

花岗岩中的磷钇矿、独居石、褐钇铌矿、褐帘石都是岩浆期稀土富集的形式，而碱性岩中大量稀土矿物的出现表明碱性岩浆作用与稀土富集的依赖关系，偏碱性花岗岩的内外接触带的硅钛铈矿和铈硅磷灰石等都显示出这种关系。

花岗伟晶岩中和碱性岩的伟晶岩中的稀土矿物种类繁多，稀土大量富集。

变质岩中和变质作用下稀土的富集，可用变质岩中的铁稀土矿床为例，以及变质岩中的独居石矿床，都反映了稀土在变质作用下的活动情况。

火山岩中褐帘石的富集，以及钇易解石等稀土矿物的富集，表明稀土在火山作用条件下的富集形式。

高温热液钨锡矿与稀土共生，热液交代铁稀土矿，铅锌矿氧化带中有氟碳钙钇矿，碱性岩浆期后热液碳酸盐稀土脉和重晶石稀土脉，都是热液作用下稀土富