

RE RE RE

RE

# 实用稀土元素地球化学

陈德潜 陈刚 编著

冶金工业出版社

RE

# 实用稀土元素地球化学

陈德潜 陈刚 编著

冶金工业出版社

## 序

稀土元素是地球乃至宇宙中一组至关重要的元素。稀土元素具有优异的物理化学性能，可广泛应用于国防工业、尖端技术以及国民经济的许多部门，并且还由于该类元素具有独特的地球化学学习性，在各种地质作用过程中能起到“示踪剂”的作用，因而受到地质界的重视。近20年来，由于准确灵敏的质谱同位素稀释法、中子活化法等分析方法的广泛应用，从各种地质体内获取了大量的稀土分析数据，以及增田-科勒尔型式与加斯特-肖模型的建立，都有力地促进了稀土元素地球化学研究的发展。

诚然，稀土元素及其同位素的丰度与分配等数据对研究岩石与矿物的成因及分类、成岩成矿作用的物理化学条件，成矿物质来源，沉积与变质作用，地壳与地幔乃至月球、太阳系的起源和演化等起了十分重要的作用。但目前应用中尚存在不少问题，如因不了解稀土分析数据的可靠性及稀土元素地球化学特性而盲目地计算、作图并作出所谓的“成因”解释；或因不熟悉稀土参数与图解的应用范围而机械地套用等等。本书将为解决稀土元素地球化学应用中所涉及的各种问题提供参考与借鉴。

在本书的编著过程中，曾得到学部委员宋叔和教授和赵振华等同志的支持、指导与帮助，在此谨转达作者对他们的深切谢意。

陈 正

1987年于北京

## 书中所用符号说明

$L_n$  镧系元素

REE 稀土元素

$RE^{3+}$  三价稀土元素

LREE =  $\Sigma Ce = \Sigma(La \sim Eu)$  轻稀土合量 (二分法)

HREE =  $\Sigma(Gd \sim Lu + Y)$  或  $\Sigma(Gd \sim Lu)$  重稀土合量

$\Sigma Y = \Sigma(Gd \sim Lu + Y)$  重稀土合量

MREE (三分法中的)  $\Sigma(Sm \sim Ho)$  中稀土合量, 这时

LREE =  $\Sigma(La \sim Nd)$ , HREE =  $\Sigma(Er \sim Lu)$

$\Sigma REE = \Sigma(La \sim Lu + Y)$  或  $\Sigma(La \sim Lu)$  稀土总量

$\Sigma O = \Sigma(La + Pr + Eu + Tb + Ho + Tm + Lu)$  奇数稀土合量

$\Sigma E = \Sigma(Ce + Nd + Sm + Gd + Dy + Er + Yb)$  偶数稀土合量

$N$  标准化

$C_n$  球粒陨石标准化

$(La/Yb)_N$  经球粒陨石或北美页岩等标准化后的  $La/Yb$

$(La/Lu)_{c_n}$  经球粒陨石标准化后的  $La/Lu$

$\delta Eu$  (或  $Eu'$ 、 $Eu/Eu^*$ ) 铕异常系数

$\delta Ce$ 、 $\delta Y$ 、分别为铈、钇的异常系数

$\epsilon Nd$  样品中  $^{143}Nd/^{144}Nd$  对球粒陨石均一源  $^{143}Nd/^{144}Nd$  的偏离程度参数

$K$  (或  $Kd$ ) 分配系数

$D$  (或  $D_0$ 、 $P$ ) 总体分配系数

$C$  元素浓度

$L$  液体或液相

$S$  固体或固相

ICP (或 ICP-AES) 等离子体光谱法 (全称为“电感耦合等离子体原子发射光谱分析”, 即 inductively coupled plasma-atomic emission spectrography)

NAA (neutron activation analysis) 中子活化法  
IDMS (isotope dilution mass spectrometry) 同位素稀  
释质谱法  
SSMS (spark source mass spectrometry) 火花源质谱法  
XRFS (X-ray fluorescence spectrometry) X射线荧光  
光谱法  
CWP (catalytic wave polarography) 催化波极谱法  
AAS (atomic absorption spectrography) 原子吸收光  
谱法  
ppm 百万分之几 ( $10^{-6}$ )  
ppb =  $10^{-3}$  ppm, 十亿分之几 ( $10^{-9}$ )  
 $fO_2$  氧逸度  
 $D_i$  分异指数

# 目 录

|                                     |         |
|-------------------------------------|---------|
| <b>第一章 稀土元素的一般概念</b> .....          | ( 1 )   |
| 一、稀土元素名称的由来 .....                   | ( 1 )   |
| 二、稀土元素的归属与分组 .....                  | ( 1 )   |
| 三、稀土元素的发现简史、性质和用途 .....             | ( 5 )   |
| <b>第二章 稀土元素地球化学通论</b> .....         | ( 10 )  |
| 一、稀土元素的晶体化学特征 .....                 | ( 10 )  |
| 二、稀土元素的矿物学特征 .....                  | ( 22 )  |
| 三、稀土矿床类型及其分布特征 .....                | ( 36 )  |
| 四、稀土元素在太阳系、陨石、月球及地球中的分布<br>特征 ..... | ( 47 )  |
| <b>第三章 稀土元素地球化学各论</b> .....         | ( 59 )  |
| 一、岩浆作用中的稀土元素地球化学 .....              | ( 59 )  |
| 二、风化作用中的稀土元素地球化学 .....              | ( 115 ) |
| 三、沉积作用中的稀土元素地球化学 .....              | ( 135 ) |
| 四、变质作用中的稀土元素地球化学 .....              | ( 144 ) |
| 五、海洋环境中的稀土元素 .....                  | ( 152 ) |
| 六、土壤中的稀土元素 .....                    | ( 158 ) |
| 七、生物圈中的稀土元素 .....                   | ( 163 ) |
| <b>第四章 稀土元素在地质领域内的应用</b> .....      | ( 173 ) |
| 一、测定岩石与矿物的年龄 .....                  | ( 173 ) |
| 二、研究岩石、矿石、矿物的成因与分类 .....            | ( 178 ) |
| 三、研究岩浆演化 .....                      | ( 179 ) |
| 四、研究成岩成矿的物理化学条件 .....               | ( 180 ) |
| 五、研究成岩成矿的物质来源 .....                 | ( 183 ) |
| 六、研究地球、月球的形成和演化 .....               | ( 184 ) |
| 七、研究灾变事件 .....                      | ( 185 ) |
| <b>第五章 稀土元素的分析测试方法</b> .....        | ( 186 ) |
| 一、等离子体光谱法 (ICP) .....               | ( 187 ) |
| 二、中子活化法 (NAA) .....                 | ( 190 ) |

|                                       |              |
|---------------------------------------|--------------|
| 三、同位素稀释质谱法 (IDMS) .....               | (192)        |
| 四、火花源质谱法 (SSMS) .....                 | (192)        |
| 五、X 荧光光谱法 (XRFS) .....                | (193)        |
| 六、催化极谱法 (CWP) .....                   | (193)        |
| 七、其它方法 .....                          | (194)        |
| <b>第六章 稀土元素分析结果的计算与作图方法 .....</b>     | <b>(195)</b> |
| 一、球粒陨石标准化的计算与作图 .....                 | (195)        |
| 二、稀土元素的分配系数及其影响因素 .....               | (198)        |
| 三、稀土元素的定量模式及其计算方法 .....               | (209)        |
| 四、稀土数据的 (电子) 计算机处理 .....              | (219)        |
| <b>第七章 各种稀土参数与图解的地质内涵 .....</b>       | <b>(223)</b> |
| 一、稀土参数 .....                          | (223)        |
| 二、稀土图解 .....                          | (232)        |
| 三、稀土参数图解 .....                        | (242)        |
| <b>附录 1 各种稀土与钨产品的价格表 .....</b>        | <b>(259)</b> |
| <b>附录 2 各种稀有金属与其氧化物含量的换算系数表 .....</b> | <b>(262)</b> |
| <b>参考文献 .....</b>                     | <b>(265)</b> |

# 第一章 稀土元素的一般概念

## 一、稀土元素名称的由来

众所周知，稀土元素是稀有元素类的一部分。“稀有元素”这一名称是历史原因造成的，并不十分科学。大约从19世纪中叶起，人们将某些发现较晚且应用有限的元素称之为“稀有元素”，以后就一直沿用下来。稀有元素的定义是：克拉克值低或极低，并且不易富集成矿的，而为现代工业、国防与尖端技术所必需的金属或非金属元素。各国对稀有元素分类的标准稍有不同，如很多国家将钨、锡、钼、铋划归稀有元素，还有一些国家将钛、硼、锶、钡等也列为稀有元素。根据我国的情况，作者将五十三种元素划归稀有元素类<sup>[1]</sup>，并依据各元素的特性分为以下四组：

主体稀有元素组：包括锂 (Li)、铷 (Rb)、铯 (Cs)、铍 (Be)、铌 (Nb)、钽 (Ta)、锆 (Zr)、铪 (Hf) 8 个元素；

稀土元素组：包括镧系加钇共16个元素；

分散元素组：包括铟 (In)、镓 (Ga)、锗 (Ge)、镉 (Cd)、硒 (Se)、碲 (Te)、铊 (Tl)、铼 (Re)、钪 (Sc) 9 个元素；

放射性元素组：包括钋 (Po)、砹 (At)、氡 (Rn)、钫 (Fr)、镭 (Ra) 与锕系共20个元素。

镧系加钇这16个元素，在地壳中的丰度并不低，就以其中丰度最低的铈、镨、铽、铈、钆而言，也比铋、银、汞都高，但因当初对其冶炼与分离较困难，其氧化物又多呈土状，故称之为“稀土元素”。

## 二、稀土元素的归属与分组

所谓“稀土元素”究竟应包括哪些元素？各家的说法不一。主



要存在着三种认识。一些学者（如P.亨德森〔2〕、刘英俊〔3〕等）认为稀土元素仅指门氏元素周期表中原子序数从57到71的镧系15个元素，即镧（La）、铈（Ce）、镨（Pr）、钕（Nd）、钷（Pm）、钐（Sm）、铕（Eu）、钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、铥（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、镱（Yb）与镱（Lu）；另一些人（如B.И.КOΓaH〔4〕、栾世伟等）认为除镧系外还应包括原子序数为39的钇（Y）和21的钪（Sc），总共17个元素；持第三种认识者（如E.И.谢苗诺夫〔5〕、中国科学院贵阳地球化学研究所〔6〕与作者等）认为REE应指镧系加钇共16个元素。尽管各位学者有不同看法，但并未从理论上提出各种归属的依据。作者认为稀土元素应为16个元素，主要有三方面的依据：①是原子结构相似（原子的电子构型十分相仿）；②是离子半径相近（ $Ln^{3+} = 1.061 \sim 0.848 \text{ \AA}$ ， $Y^{3+} = 0.893 \text{ \AA}$ ）；③是在自然界紧密共生（从宇宙到地球的各种岩石、矿物、矿床中，Ln和Y常共同存在）。因此，自然地形成了一个特定的元素组。而Sc与REE虽然同属于门氏周期系的ⅢB族和在原子结构上有些相似，但离子半径相差较大（ $Sc^{3+} = 0.732 \text{ \AA}$ ）。由于 $Sc^{3+}$ 与 $Mg^{2+}$ （0.66）、 $Fe^{2+}$ （0.74）相近，从而决定其间的类质同象关系较密切。另外，REE在自然界常形成独立的矿物与矿床，而Sc则一般不形成自己的独立矿物与矿床，多作为伴生组分赋存于其它金属矿床中。根据Sc的上述特点，作者将其归入分散元素组。

在实际工作中，国内外多数同行都已承认， $REE = La \sim Lu + Y$ ，在讨论宇宙各个星体、地球各圈层以及岩石和矿物中的稀土丰度时，大都是指上述16个元素的含量（ $\Sigma REE$ ），在计算轻、重稀土比值（ $\Sigma Ce / \Sigma Y$ ）时也包括Y。当然，在作某些图解（如球粒陨石标准化REE型式图等）时一般仅用La~Lu，而未提及Y，但这并不意味着稀土元素组中不包括Y。由于各人的认识不同，所使用的 $\Sigma REE$ 、HREE等符号的含意也不相同，因而给REE资料的使用带来不便。作者认为有关的国际组织似应考虑对此作出统一规定，使其规范化，这对稀土元素的科研与生产将是有利

的。

稀土元素的分组有多种分法，人们普遍采用的是将La到Eu划归轻稀土组，将Gd到Lu和Y划归重稀土组的二分法。Y为什么归入重稀土组？Y的原子量（88.906）比轻稀土中最轻的La（138.906）还要小得多，这主要是考虑其离子半径（ $Y^{3+} = 0.893$ ）与重稀土（如 $Ho^{3+} = 0.894$ ）相近，化学性质与重稀土相似，并在自然界常与重稀土密切共生的缘故。另一种二分法是将La到Gd划归铈组，将Tb到Lu及Y和Sc划归钇组。此外，还有两种三分法与一种四分法（参见表1）。

表1 稀土元素的分组

| 分组法 |   | La      | Ce | Pr | Nd        | Pm      | Sm | Eu | Gd      | Tb      | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y | Sc |
|-----|---|---------|----|----|-----------|---------|----|----|---------|---------|----|----|----|----|----|----|---|----|
| 二分法 | 1 | 铈组（轻稀土） |    |    |           |         |    |    | 钇组（重稀土） |         |    |    |    |    |    |    |   |    |
|     | 2 | 铈组      |    |    |           |         |    |    |         | 钇组      |    |    |    |    |    |    |   |    |
| 三分法 | 1 | 铈组（轻稀土） |    |    |           | 铥组（中稀土） |    |    |         | 钇组（重稀土） |    |    |    |    |    |    |   |    |
|     | 2 | 铈组      |    |    | 过渡组（中稀土组） |         |    |    |         |         | 钇组 |    |    |    |    |    |   |    |
| 四分法 |   | 铈组      |    | 钐组 |           |         | 铥组 |    |         | 钇组      |    |    |    |    |    |    |   |    |

上述的各种分组法主要是依据稀土元素的物理化学性质与地球化学性质的相似性和差异性以及分离工艺上的某些要求。对花岗岩中REE的因子分析和相关分析为稀土元素以Gd为界的二分法提供了依据。如吴思本同志曾对广东贵东岩体中55个岩石样品的REE分析数据进行因子分析与相关分析<sup>①</sup>，结果表明REE的化学性质既有逐渐过渡的现象，又有明显的分界，说明以Gd为界划分 $\Sigma Ce$ 与 $\Sigma Y$ 是比较合理的（参见图1）。E. 阿列克谢耶夫认为，从Gd开始在4f亚层上新增加电子的反向旋转是以Gd为界划分 $\Sigma Ce$ 组与 $\Sigma Y$ 组的物理根据<sup>[8]</sup>，张若桦等也指出，三价镧系

①据吴思本，1985，广东省贵东花岗岩体的地质地球化学特征及其构造定位。

离子的基组态、基谱项和基支谱项在镧系中从La至Gd(或Eu)和从Gd至Lu的周期性变化的这种离子内部结构的特征,正是镧系元素分为轻镧系元素(La至Gd)和重镧系元素(Gd至Lu)的内在原因<sup>[86]</sup>。近年来,通过红外光谱与化学萃取等实验研

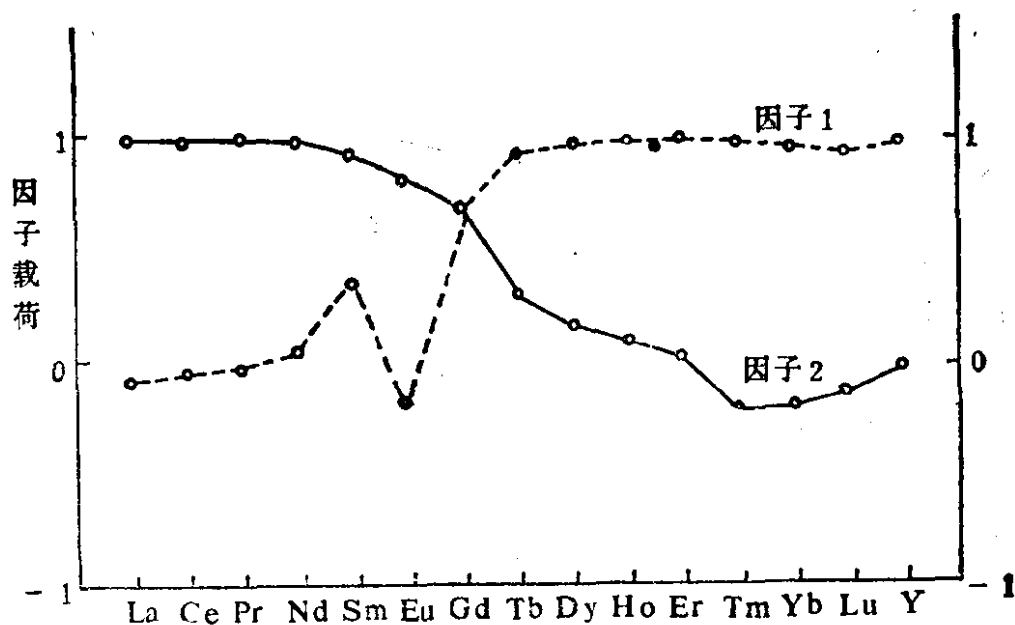


图1 对应于各因子的REE载荷(据吴思本, 1985)

究还发现了REE的“四分组”效应。施肅等<sup>[87]</sup>指出, RE-O伸缩力常数与镧系原子序数的变化关系明显呈“四分组”效应(见图2)。

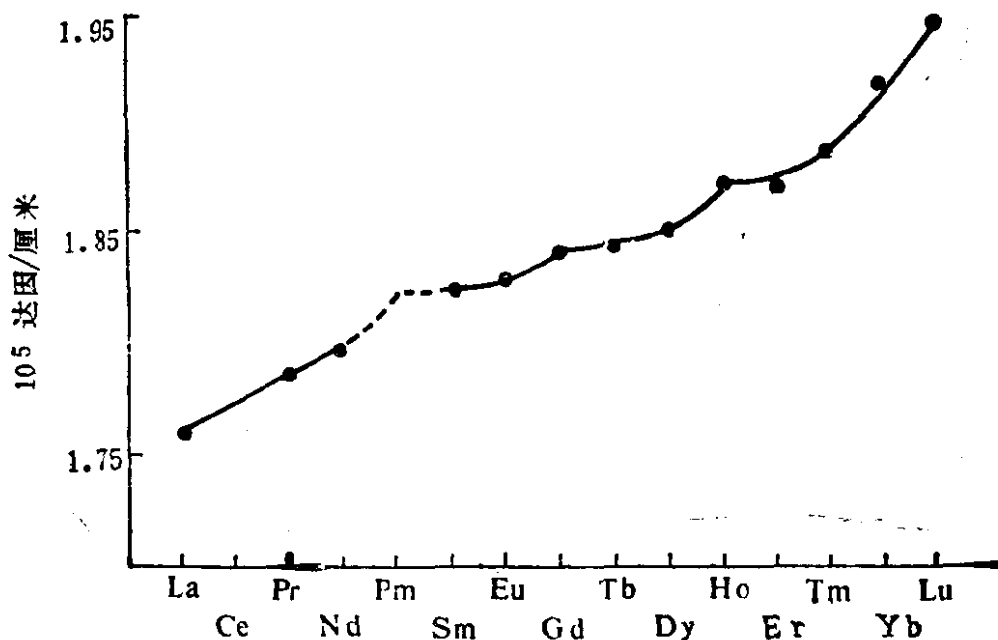


图2 RE-O伸缩力常数随原子序数的变化曲线(据施肅等, 1984)

### 三、稀土元素的发现简史、性质和用途

稀土元素的发现是近200年内的事。从1794年发现钇,到1947年发现铽,历时153年,17个稀土元素全部被发现。各个元素的发现时间、发现者与发现经过等情况参见表2。

表2 稀土元素的发现简史

| 元素 | 发现时间(年) | 发现者          | 发现经过                            |
|----|---------|--------------|---------------------------------|
| La | 1839    | 瑞典C.G.莫桑德尔   | 用稀硝酸处理硝酸铈而获得铈土与镧土               |
| Ce | 1803    | M.H.克拉普罗兹等   | 从硅铈石中发现铈土                       |
| Pr | 1835    | 德国A.威斯巴克     | 从几种元素的混合物中发现                    |
| Nd | 1835    | 同上           | 同上                              |
| Pm | 1947    | 马林斯基等        | 在铀的分裂产物中发现人造元素,1964年从磷灰石中发现天然元素 |
| Sm | 1879    | L.布瓦普德朗      | 用氢氧化铵沉淀时发现钐土(Sm与Eu的混合物)         |
| Eu | 1896    | 法国E.A.德马塞    | 同上                              |
| Gd | 1880    | 法国J.C.G.马利纳克 | 从铈钇矿中发现                         |
| Tb | 1843    | C.G.莫桑德尔     | 用发现镧土的方法研究钇土时发现                 |
| Dy | 1886    | L.布瓦普德朗      | 在分出的沉淀物中发现铽土(Ho与Dy)             |
| Ho | 1878    | 瑞典M.德拉芳登等    | 同上                              |
| Er | 1843    | C.G.莫桑德尔     | 同Tb                             |
| Tm | 1879    | 瑞典P.T.克利夫    | 从铈土中发现                          |
| Yb | 1907    | 法国G.乌班       | 从铈土中发现钇土                        |

续表 2

| 元素 | 发现时间<br>(年) | 发现者       | 发现经过               |
|----|-------------|-----------|--------------------|
| Lu | 1907        | 同上        | 从钇土中发现             |
| Y  | 1794        | 芬兰J.加多林   | 从硅铍钇矿中发现钇土         |
| Sc | 1879        | 瑞典L.F.尼尔逊 | 从硅铍钇矿与黑稀金矿中提取稀土时发现 |

稀土元素的主要物理化学性质见表 3。

表3 稀土元素的主要物理化学性质

| 原子<br>序数 | 元素<br>符号 | 原子量     | 原子<br>半径<br>(Å) | 熔点<br>(°C) | 沸点<br>(°C) | 比重<br>(20°C<br>时) | 布氏<br>硬度 | 热中子<br>吸收截<br>面(靶/<br>原子) | 金 属 的         |           |
|----------|----------|---------|-----------------|------------|------------|-------------------|----------|---------------------------|---------------|-----------|
|          |          |         |                 |            |            |                   |          |                           | 颜色与<br>光泽     | 刚、柔性      |
| 39       | Y        | 88.906  | 1.803           | 1523 ± 8   | 3337       | 4.34              | 20~30    | 1.38                      | 灰色, 银白<br>色光泽 | 有延<br>展性  |
| 57       | La       | 138.906 | 1.877           | 920 ± 5    | 3454       | 6.15              | 同上       | 8.9                       | 灰色            | 同上        |
| 58       | Ce       | 140.12  | 1.824           | 798 ± 3    | 3257       | 6.8               | 同上       | 0.73                      | 同上            | 同上        |
| 59       | Pr       | 140.908 | 1.828           | 931 ± 4    | 3212       | 6.75              | 同上       | 11.2                      | 同上            | 同上        |
| 60       | Nd       | 144.24  | 1.822           | 1010       | 3127       | 7.0               | 同上       | 46                        | 同上            | 同上        |
| 61       | Pm       | (145)   |                 | 1020       | 2460       | 7.26              | 同上       |                           | 同上            | 同上        |
| 62       | Sm       | 150.4   | 1.802           | 1072 ± 5   | 1778       | 7.7               | 同上       | 5500                      | 灰色            | 性脆、<br>质坚 |
| 63       | Eu       | 151.96  | 1.983           | 822 ± 5    | 1597       | 5.24              | 同上       | 4600                      | 同上            |           |
| 64       | Gd       | 157.25  | 1.801           | 1311 ± 1   | 3233       | 7.94              | 同上       | 46000                     | 同上            | 有延<br>展性  |
| 65       | Tb       | 158.925 | 1.783           | 1360 ± 4   | 3041       | 8.33              | 同上       | 44                        | 同上            | 同上        |
| 66       | Dy       | 162.50  | 1.775           | 1409       | 2335       | 8.56              | 同上       | 1100                      | 同上            | 同上        |
| 67       | Ho       | 164.93  | 1.767           | 1470       | 2720       | 8.76              | 同上       | 64                        | 同上            | 同上        |
| 68       | Er       | 167.26  | 1.758           | 1522       | 2510       | 9.16              | 同上       | 166                       | 同上            | 同上        |
| 69       | Tm       | 168.934 | 1.747           | 1545 ± 15  | 1727       | 9.34              | 同上       | 118                       | 同上            | 同上        |
| 70       | Yb       | 173.04  | 1.939           | 824 ± 5    | 1193       | 7.01              | 同上       | 36                        | 同上            | 延展性<br>良好 |
| 71       | Lu       | 174.97  | 1.735           | 1656 ± 5   | 3315       | 9.74              | 同上       | 108                       | 同上            | 有延<br>展性  |

注: 此表据参考文献[1]、[7]编写。

稀土元素的用途广泛。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、农业直至生活中常用的打火石都要用到稀土。

在原子能工业中，稀土可作为控制、结构与减速材料以及用于压力水反应堆等。70年代以来，冶金工业中稀土用量急剧增长，稀土可作为合金的添加剂、还原剂与脱氧、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。如美国在几种型号的不锈钢中，每吨加入0.68~2.27千克稀土氧化物，使浇铸钢锭的数量增加5倍，轧钢成品率提高10%。在每吨镍铬钢中加入0.9千克的稀土氧化物后，其作用与加入20千克的镍相当。含稀土的银镁合金质轻坚固，是飞机、导弹、火箭的良好结构材料。

其次，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%，汽油产率增长13%，并能分离出高级汽油。

稀土与钴的合金可制造新型永磁体，用于行波管及各种微波通讯器材、高频管、电子控制天线、原子钟、航空及宇航仪器的自动控制系统。钕-铁-硼永磁体是近两年才研制成的第三代永磁材料，其磁能达300千焦耳/立方米，比第二代永磁材料（钕-钴永磁体）的磁能高一倍。

一些稀土元素的同位素具有放射性，可用于探伤、医疗和科研中。如铀的同位素可用于制造轻便的手提X光机，仅2千克重，且不需要电源，携带方便。镨和钷的同位素可用于制造微型原子电池，其应用范围甚广，如高空或洋底测量用的半导体仪表，精微的助听器等都可用其作电源。钷与铈的同位素可用于测定岩石的地质年龄。

玻璃工业对稀土抛光粉、脱色剂和着色剂的需求量也迅速增加。平板玻璃和显象管荧光屏抛光需要氧化铈抛光粉；玻璃脱色需要氧化铈、氧化钕、氧化镨、氧化钷和氧化钆；玻璃着色需要氧化钕、氧化铈、氧化镨和氧化钷；高级照相机镜头需要氧化

镧，有时镜头中含氧化镧高达40%。陶瓷工业对锆黄的需求量也较大。

钇、铽、铕等可用于制造最新式电子计算机中存储数码的记忆装置。铕和钇的氧化物发光效率高，色彩鲜艳稳定，可用于制造彩色电视与高强度照明用的红色荧光粉。

此外，稀土还是重要的激光材料。几乎所有的稀土金属都可作激光材料，其中最重要的是钕。具有代表性的稀土激光材料是钕-钇铝石榴石，由钕玻璃和钇铝石榴石合成。钕-钇铝石榴石激光器是目前外科手术中所用的标准固体激光器。五聚磷酸钕( $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ )是最新的细微激光晶体。苏联最近研制出一种新的激光晶体— $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 掺杂钆、铈、镱石榴石，其效率为钕-钇铝石榴石激光材料的三倍半。

1977年，苏联学者И.И.费沃费洛夫曾发现了一个新现象——红外线在含REE杂质的晶体中可改变为可见光（新的“协同感光力增大发光”效应）。

在轻纺方面，稀土可作为助染剂用于毛线、纯毛提花毯、精纺丝毛织品的染色。另外，稀土还可作助鞣剂用于皮毛鞣革。

在农业上，合理地施用稀土“微肥”，能促进植物种子生根发芽，增强光合作用，使叶绿素增加，促进植物对磷的吸收和运转，从而提高农作物的产量和品质。

以上概述了REE的主要应用领域，说明REE对人类是一组很有用的元素。当然，也有人怀疑REE是否有毒害性？北京大学刘元方等曾以梨形四膜虫为对象做了REE对动物细胞功能的促进作用与抑制作用的试验<sup>①</sup>，在一定浓度范围内，REE对动物生长有促进作用，但超过一定浓度后便起抑制作用而使动物致死（见表4）。就LREE与HREE比较而言，前者的营养作用优于后者，毒害作用随离子半径的减小而增加，其毒性增加顺序为：

---

①刘元方等，1985，生物微量元素与化学元素周期律。

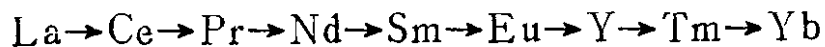


表4 RE<sup>3+</sup>对四膜虫生长的影响

| 作用            | La    | Ce    | Pr    | Nd    | Sm   | Eu   | Y     | Tm   | Yb    |
|---------------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|
| 促进浓度<br>(ppm) | 15~50 | 10~60 | 10~50 | 10~25 | 5~20 | 5~20 | 10~20 | 5~10 | 0.8~2 |
| 抑制浓度<br>(ppm) | 200   | 200   | 200   | 200   | 200  | 50   | >20   | >20  | 10    |

但根据全国稀土农用协作网<sup>①</sup>十多年来的深入研究,认为稀土氧化物(主要为 $\text{La}_2\text{O}_3$ 与 $\text{CeO}_2$ )无毒,其可溶性化合物属于低毒物质,微量稀土对植物、环境、动物和人类均无害。经过多年来毒理学、卫生学的研究和放射性检测证明使用“农乐”安全可靠(所谓“农乐”即通常说的“稀土微肥”,据研究认为REE不具有肥料的性状,也不像标准的刺激素,故称“稀土微肥”是不恰当的,现改称“农乐益植素”,简称“农乐”)。

上述情况说明,REE确是人类的宝贵财富之一。而我国拥有得天独厚的稀土资源,随着其应用领域的逐步扩大和各类资源的不断开发,稀土必将进一步造福于人类。

正因为REE具有广泛而重要的用途,某些稀土产品(如金属铈和金属铕等)在国际市场上奇缺,其价格昂贵(与黄金的价格相当)。有关各种稀土产品在国际市场上的最新价格可参见本书附录1。

<sup>①</sup>据北京有色金属研究总院等60多个单位协作项目“农用稀土化合物的应用研究”,1986年。



## 第二章 稀土元素地球化学通论

### 一、稀土元素的晶体化学特征

稀土元素包括钇和镧系共16个元素，它们属于门氏元素周期系的第五、六周期、第三副族（表5）。Sc和镧系元素与稀土属于同族元素，与稀土相邻的元素还有Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、U、Th等。上述元素之间的类质同象置换关系如图3所示。REE进入某些矿物的可能置换方式是：

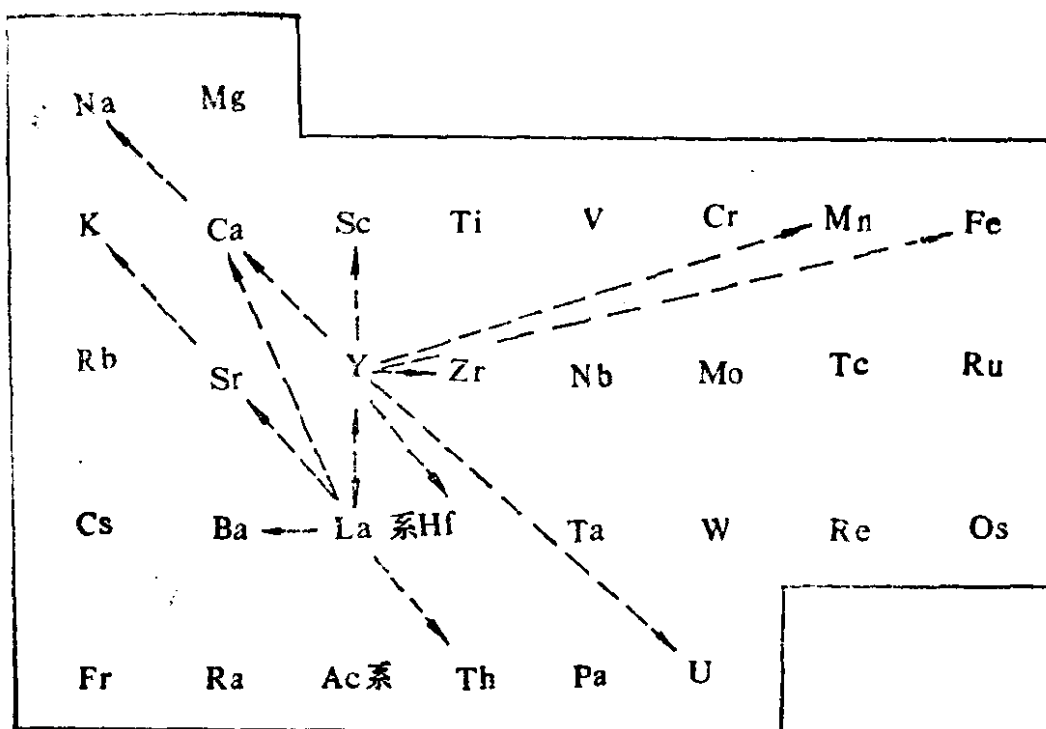


图3 稀土元素的类质同象星

