

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

通常将镧系元素和钪称为稀土元素，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、钆而言，也比铋、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 的钪 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 1.877~1.735 Å，离子半径为 1.061~0.848 Å），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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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 $\text{La} \rightarrow \text{Ce} \rightarrow \text{Pr} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Eu} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Tb} \rightarrow \text{Dy} \rightarrow \text{Ho} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Tm} \rightarrow \text{Yb} \rightarrow \text{Lu}$ 。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： $\text{La} \rightarrow \text{Ce} \rightarrow \text{Pr} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Eu} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Tb} \rightarrow \text{Dy} \rightarrow \text{Ho} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Tm} \rightarrow \text{Yb} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Lu}$ 。可见，重稀土元素（ $\text{Gd} \sim \text{Lu}$ ）比轻稀土元素（ $\text{La} \sim \text{Eu}$ ）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： $\text{La} \rightarrow \text{Ce} \rightarrow \text{Pr} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Eu} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Tb} \rightarrow \text{Dy} \rightarrow \text{Ho} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Tm} \rightarrow \text{Yb} \rightarrow \text{Lu}$ 。稀土元素非水合离子半径从 $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$ 逐渐减少，但水合离子半径从 $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$ 逐渐增大，稀土元素水合离子吸附强度按下列顺序递增： $\text{Lu} \rightarrow \text{Yb} \rightarrow \text{Tm} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Ho} \rightarrow \text{Dy} \rightarrow \text{Tb} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Pr} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Eu} \rightarrow \text{Ce}$ 。

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、钽 24t、钼 67t、钨 260t、钽 860t、稀土 1.25 万 t、锂 1.6 万 t、铀 39 万 t。Арбузов(1997)对库兹巴斯煤中的稀土元素和钽作了报道；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，如钽、稀土元素、钽、镓、锗、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钽和重稀土元素。

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

第二章 稀土元素地球化学的研究方法

第一节 稀土元素含量的分析测试

由于稀土元素在天然物质中通常含量很低，所以人们发现较晚；同时，由于测试手段的限制，使人们对它的研究很难深入。20世纪60年代中期，中子活化分析技术及同位素稀释质谱法的建立，使得有可能测定含量很低的稀土元素。随着分析技术的发展，不仅能测出地质体中的稀土元素总含量，还能测出单个的稀土元素含量。这些测试技术的广泛应用，使人们从各种地质体中获取了大量的稀土元素数据，为研究其中规律奠定了基础（雷剑泉，1985；王中刚，1989）。

目前，国内外用于稀土元素研究的测试方法较多，主要有中子活化法、等离子体光谱法、同位素稀释质谱法、火花源质谱法、X荧光光谱法等，等离子体质谱法的应用也越来越多。本书中，岩石样品的测试方法为等离子体光谱法，煤样、煤灰样的测试方法为仪器中子活化分析，这两种都是常用的测试方法。下面简介这两种方法。

一、仪器中子活化分析

仪器中子活化分析，即 INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis) 是中子活化法的一种。此法是以原子核反应为依据的分析方法。在反应堆里，以热中子照射样品，使稳定的原子核经过 (n, γ) 反应转变为放射性原子核，同时放射出 γ 射线，用能谱测出 γ 射线的强度，将测试样品与标样进行比较来进行定量分析。

此法灵敏度很高，能分析 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb、Lu，还能同时分析 Co、Sc、Cr、Rb、Ni、Th、U、Hf 等许多微量元素，样品不被破坏，而且无需进行繁杂的处理。但测试费用较高，分析周期较长，只能分析 8~9 个稀土元素含量，其余未测出的稀土元素用内插法或外推法来求出。

当煤中稀土元素含量较高时，可直接用煤样测试；当煤中稀土元素含量较低时，为确保测试精度，可采取灰化方法释放有机质，使稀土元素富集，然后再测试。Eskenazy (1987a, 1987b)、Birk (1991) 采用 500℃ 进行灰化，经检测未发现稀土元素的损失；Kortenski (1993)、Арбузов (1996, 1997) 采用 800~830℃ 进行灰化来研究。本书对微山湖一带矿区的 4 个样品（浣城矿 20 煤、枣庄矿 14 煤、浣城矿 7 煤、柴里矿 3 煤），测试了煤和高温灰分中的稀土含量，见表 2-1；煤的 ΣREE 平均为 $55.957\mu\text{g/g}$ ，灰分平均为 13.72%，计算得灰分中的稀土元素浓度为 $(55.957\mu\text{g/g}) / (13.72\%) = 407.92\mu\text{g/g}$ ；实测煤灰的 ΣREE 平均为 $410.82\mu\text{g/g}$ ；灰分中稀土元素浓度的计算值与实测值十分接近，表明稀土元素在灰化后无明显损失，可以用煤灰的 ΣREE 与煤的灰分来研究煤的 ΣREE 。

对送样的要求：一般样品需几克就行，磨碎至 200 目，测试的量一般为 100mg。本书

表2-1 煤和高温灰分中的稀土元素含量 ($\mu\text{g/g}$)

样 品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Chai-3 煤	16.07	31.17	2.91	10.63	2.02	0.465	2.367	0.332
Chai-3 灰	88.966	178.642	17.858	69.919	10.60	2.591	14.254	2.141
Cha-7 煤	18.10	37.30	3.64	13.90	2.61	0.573	2.929	0.402
Cha-7 灰	130.459	270.859	26.753	103.498	16.276	4.610	22.618	3.454
Zao-14 煤	9.22	17.50	1.77	6.98	1.49	0.299	2.096	0.322
Zao-14 灰	108.805	202.084	19.758	75.658	16.758	2.994	19.842	2.797
Cha-20 煤	4.02	8.50	0.95	4.19	0.995	0.233	1.356	0.205
Cha-20 灰	19.884	40.136	4.358	18.534	4.394	1.006	5.378	0.771
样 品	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	A_d (%)
Chai-3 煤	1.929	0.426	1.148	0.169	0.912	0.151	70.697	16.88
Chai-3 灰	12.108	2.60	6.823	0.978	5.134	0.862	413.476	.
Cha-7 煤	2.357	0.529	1.446	0.216	1.180	0.201	85.392	12.95
Cha-7 灰	20.647	4.688	13.001	1.970	10.934	1.789	631.555	
Zao-14 煤	1.889	0.421	1.145	0.170	0.927	0.158	44.382	9.56
Zao-14 灰	16.703	3.788	10.497	1.589	8.810	1.269	491.353	
Cha-20 煤	1.187	0.261	0.701	0.103	0.553	0.099	23.356	15.48
Cha-20 灰	4.689	1.083	3.058	0.471	2.663	0.469	106.894	

中的煤样、煤灰样由中国科学院高能物理研究所采用 INAA 测试。

二、等离子体光谱分析

等离子体光谱分析的全称是“电感耦合等离子体原子发射光谱分析”，即 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrography)。这是一种以电感耦合等离子体为激发光源的发光分析方法。由于这种光源的温度高 ($4000\sim 10000^{\circ}\text{C}$)，激发能量大，能激发大量的原子和离子谱线，光谱仪把样品的光谱和所储存的线性校正系统联系起来，根据发射光谱谱线强度来测定其含量。

此法灵敏度很高，可以分析 16 个稀土元素 (La~Lu, Y)，测试费用较低，测试周期较短，且可同时作多元素测定。此法缺点是测定前需对样品进行分解及化学处理，以及干扰谱线较多，如 Ca 对 Gd 的干扰，Ti 对 Dy 的干扰等，在解释数据时应予以注意。一般岩石样品中有较高含量的稀土元素，不需要富集就可以直接测试。

对送样的要求：一般样品需几克就行，磨碎至 200 目，测试的量一般为 500mg。本书中岩样由中国地质大学 (北京) 化学分析室采用 ICP-AES 测试。

第二节 稀土元素地球化学图解

稀土元素特征主要是通过稀土元素地球化学图解和稀土元素地球化学参数这 2 个途径来反应。

出于研究对象和研究目的不同，地球化学研究者采用或设计了不同的稀土元素地球化学图解，如稀土元素球粒陨石标准化图解、稀土元素的戈尔德施密特图解、稀土元素北美页岩标准化图解、La/Yb 与 REE 关系图解等。其中应用最广的是增田彰正-科勒尔(Masuda-Coryell)图解，即稀土元素球粒陨石标准化图解(王中刚，1989；陈德潜，1990)。

一、稀土元素的戈尔德施密特图解

这是最早表示稀土元素含量特征的一种图解，由戈尔德施密特提出，故称为稀土元素的戈尔德施密特图解。此图解的纵坐标是岩石或矿物中稀土元素的相对含量(稀土元素总量为 100%)，横坐标是稀土元素或原子序数，如图 2-1 所示。此图解明显地显示出稀土元素分布服从奥多-哈金斯法则，即偶数规则(原子序数为偶数的稀土元素，其浓度普遍大于与其相邻的奇数元素的浓度)，图形呈现锯齿状。此图解虽然在稀土矿物研究中应用较广，但总的来说，此图解在许多情况下不能很好地区分出不同样品的稀土元素地球化学特征：如图 2-1 中 3 条曲线的特征十分相似，因而应用较少。

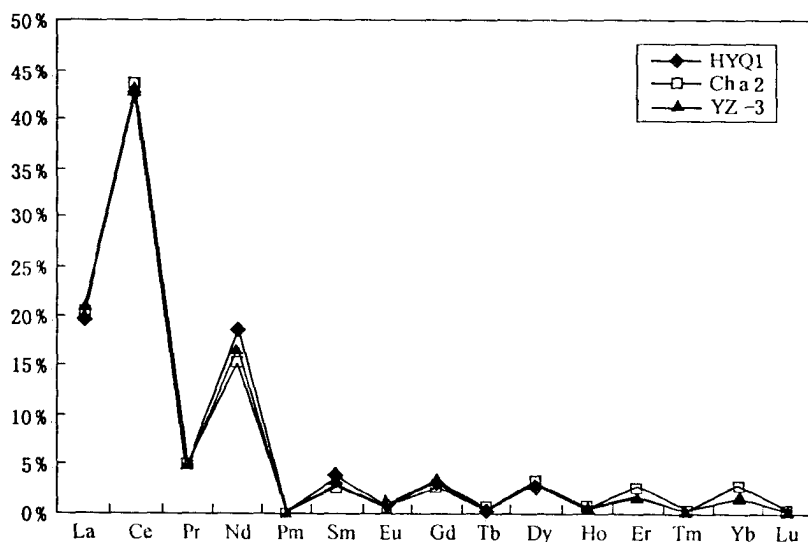


图 2-1 稀土元素的戈尔德施密特图解

二、稀土元素球粒陨石标准化图解

稀土元素球粒陨石标准化图解的纵坐标是稀土元素含量的球粒陨石标准化值的对数坐标，横坐标是稀土元素或原子序数，如图 2-2 所示。Masuda (1962) 和 Coryell (1963) 发现，稀土元素含量经球粒陨石标准化后的对数值与其原子序数呈函数关系，所获得的稀土

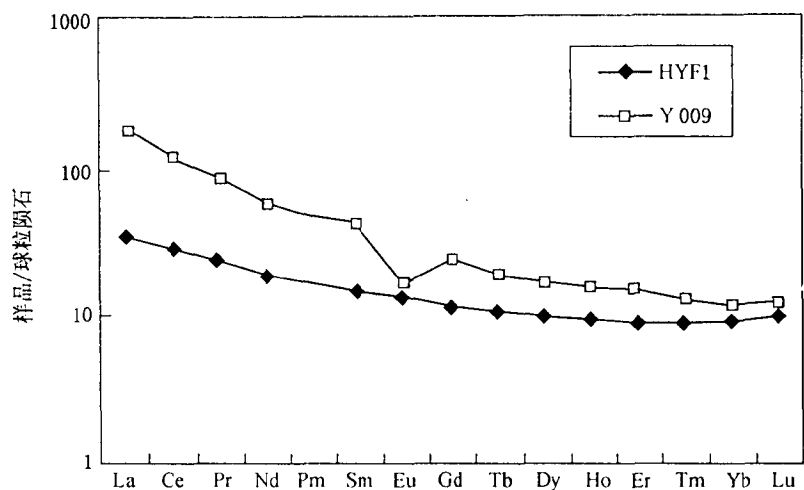


图 2-2 稀土元素球粒陨石标准化图解

元素分布模式几乎近于一条直线。稀土元素球粒陨石标准化图解消除了直接用稀土元素含量或含量的百分比作图时，由于偶数规则的影响，图形呈锯齿状的缺点。稀土元素球粒陨石标准化图解提供了直观地表示稀土元素分布特征的方法，因而被广泛地应用于稀土元素地球化学的研究中（王中刚，1989）。

三、稀土元素北美页岩标准化图解

稀土元素北美页岩标准化图解的纵坐标是稀土元素含量的北美页岩（North American shale composite, 简称为 NASC）标准化值的对数坐标，横坐标是稀土元素或原子序数，如图 2-3 所示。

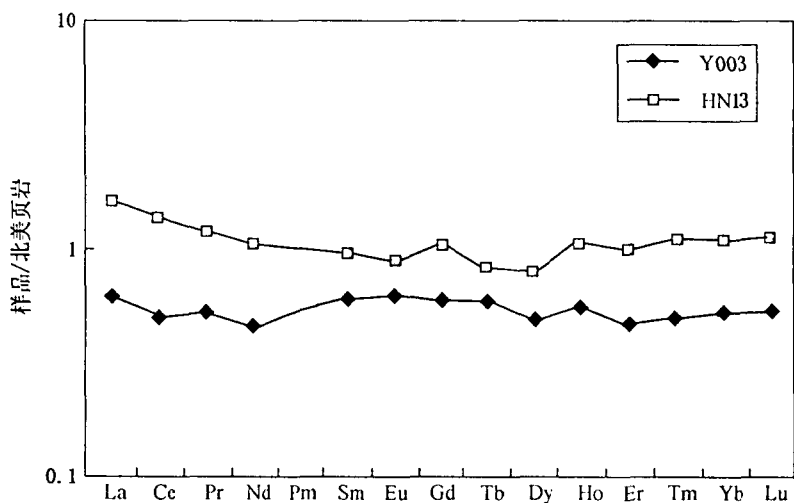


图 2-3 稀土元素北美页岩标准化图解

由于沉积页岩或粘土的稀土元素丰度可以看作是地壳的丰度值，因此在研究沉积岩样品时，许多研究者采用有关地区的粘土或页岩的稀土元素平均值进行标准化，此图解也能较好地反映样品的稀土元素分馏特征。Haskin 测定的北美页岩 40 个组合样的稀土元素平均值已广泛被人们引用。另外，A. B. 罗诺夫等用其所测定的俄罗斯地台粘土的平均值，研究了俄罗斯地台沉积岩中稀土元素的分布特点，探讨了时代、构造及气候等因素对稀土元素分馏的影响。

第三节 稀土元素地球化学参数

稀土元素的地球化学参数是反映稀土元素特征的主要手段之一。稀土元素地球化学参数较多，最常用的有 ΣREE 、LREE、HREE、LREE/HREE、 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 、 δ_{Eu} 、 δ_{Ce} 等（赵振华，1985；王中刚，1989；陈德潜，1990）。

一、 ΣREE

ΣREE 指稀土元素的总含量，一般含量单位为 $\mu\text{g/g}$ 。在不同文献中，含义有些差异，有的指从 La~Lu 的 15 个元素的含量总和，有的指 La~Lu+Y 的 16 个元素的含量总和，本书中指从 La~Lu 的 15 个元素的含量总和。 $\Sigma\text{REE}=\text{La}+\text{Ce}+\text{Pr}+\text{Nd}+\text{Sm}+\text{Eu}+\text{Gd}+\text{Tb}+\text{Dy}+\text{Ho}+\text{Er}+\text{Tm}+\text{Yb}+\text{Lu}$ ，Pm 一般检测不到；同时也是 LREE 和 HREE 之和。采用 ICP-AES 测试样品时，可以获得所有稀土元素的含量，从而可直接计算出 ΣREE 。当采用 INAA 测试样品时， ΣREE 为近似值，因为 INAA 只能分析 8~9 个稀土元素含量，其余的稀土元素含量不是实际测得的，而是用与其相邻的 REE 的含量，采用内插法或外推法通过计算得出的。 ΣREE 大，说明稀土元素含量高。

ΣREE 是重要的稀土元素地球化学参数，它能明显反映出各类岩石的特征。如对于沉积岩、砂岩、泥岩中的 ΣREE 较高，而碳酸盐岩尤其是比较纯净的碳酸盐岩中的 ΣREE 较低。

二、LREE

根据稀土元素原子的电子层结构和物理、化学、地球化学性质等的差异以及分离工艺的要求，一般把稀土元素分成 2 组：镧系元素中原子序数较小的轻稀土元素组和镧系元素中原子序数较大的重稀土元素组。轻稀土元素与 Ce 的性质相近，所以又称为铈族稀土；重稀土元素与 Y 的性质相似，所以又称为钇族元素。

LREE (Light Rare Earth Element) 指轻稀土元素的含量。在有些文献中用 ΣCe 表示。本书中，LREE 指 La~Eu 各元素的含量总和，即 $\text{LREE}=\text{La}+\text{Ce}+\text{Pr}+\text{Nd}+\text{Sm}+\text{Eu}$ 。LREE 大，说明轻稀土元素含量高。

三、HREE

HREE (Heavy Rare Earth Elements) 指重稀土元素的含量。在有些文献中用 ΣY 表示。不同文献中，HREE 的含义有些差异，有的指 Gd~Lu 各元素的含量总和，有的指 Gd~Lu 和 Y 各元素的含量总和，本书中指 Gd~Lu 各元素的含量总和，即 $\text{HREE}=\text{Gd}+\text{Tb}+\text{Dy}+\text{Ho}+\text{Er}+\text{Tm}+\text{Yb}+\text{Lu}$ 。HREE 大，说明重稀土元素含量高。

四、LREE/HREE

LREE/HREE 指 LREE 与 HREE 的比值。这个参数在一定程度上反映稀土元素的分异程度，如这个参数大，则表明 LREE 相对富集，HREE 相对亏损。

五、 $(La/Yb)_N$

$(La/Yb)_N$ 指 La、Yb 经球粒陨石标准化的比值，反映 REE 分异程度；此比值越大，LREE 越富集，而 HREE 越亏损。同时，此比值还是稀土元素球粒陨石标准化图解中分布曲线的斜率，反映曲线的倾斜程度。当 $(La/Yb)_N > 1$ 时，曲线右倾斜；当 $(La/Yb)_N \approx 1$ 时，曲线近水平；当 $(La/Yb)_N < 1$ ，曲线为左倾斜。

六、 δ_{Eu}

δ_{Eu} 表示 Eu 元素的异常程度。一般稀土元素大多呈正三价状态，但是 Eu 特殊，既可以呈三价，也可以呈二价。在三价状态下，Eu 和其他稀土元素性质相似，但 Eu 在二价状态下的性质不同，因而容易与其他三价的稀土元素发生分离，出现异常行为，体现在稀土元素球粒陨石标准化图解上，曲线在 Eu 处呈现“峰”或“谷”，“峰”称为 Eu 正异常；“谷”称为 Eu 负异常。若 $\delta_{Eu} > 1$ ，则 Eu 正异常；若 $\delta_{Eu} \approx 1$ ，则 Eu 无异常；若 $\delta_{Eu} < 1$ ，则 Eu 负异常。它的计算是以稀土元素球粒陨石标准化图解为依据的，计算公式为：

$$\delta_{Eu} = \frac{Eu}{Eu^*} = \frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N \times Gd_N}}$$

公式中 Eu_N 、 Sm_N 、 Gd_N 指 Eu、Sm、Gd 元素球粒陨石标准化值， Eu^* 指 Eu 的内差值。

δ_{Eu} 在稀土元素地球化学参数中占有较重要的地位，它常常作为划分同一大类岩石的亚类和讨论成岩成矿条件的重要参数之一。例如，斜长岩的典型特征是具有 Eu 正异常，玄武岩多为无 Eu 异常，而花岗岩类大多数为 Eu 负异常。花岗岩类可分为壳型、壳幔型和富碱侵入体型，壳型花岗岩的 Eu 为中等亏损， δ_{Eu} 平均值为 0.46，壳幔型花岗岩的 Eu 为弱亏损， δ_{Eu} 平均值为 0.84；碱性花岗岩 Eu 则强烈亏损， δ_{Eu} 小于 0.30。

七、 δ_{Ce}

δ_{Ce} 表示 Ce 元素的异常程度。Ce 除三价状态外，在氧化条件下还可呈四价状态，从而与其他稀土元素发生分离。在岩石风化过程中，在弱酸性条件下 Ce^{4+} 极易水解而在原地停留下来，使淋出的溶液中贫 Ce 。在海水中，Ce 的停留时间最短，仅为 50a，而其他稀土元素为 200~400a。在某些海相沉积物和现代海水中强烈亏损 Ce，为 Ce 负异常，海洋褐色粘土为中等 Ce 负异常，而锰结核则为明显 Ce 正异常。

δ_{Ce} 计算方法类似于 δ_{Eu} ：若 $\delta_{Ce} > 1$ ，则 Ce 正异常；若 $\delta_{Ce} \approx 1$ ，则 Ce 无异常；若 $\delta_{Ce} < 1$ ，则 Ce 负异常。它的计算也是以稀土元素球粒陨石标准化图解为依据的，计算公式为：

$$\delta_{Ce} = \frac{Ce}{Ce^*} = \frac{Ce_N}{\sqrt{La_N \times Pr_N}}$$

公式中 Ce_N 、 La_N 、 Pr_N 指 Ce、La、Pr 元素球粒陨石标准化值， Ce^* 指 Ce 的内差值。