第40卷，第11期
2020年11月

光谱学与光谱分析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 40, No. 11, pp3341-3352
November, 2020

地质材料稀土元素的X射线荧光分析文献评介

王祎亚[1]，高新华[2]，王毅民[1*]，邓赛文[1]，李　松[1]

1. 国家地质实验测试中心，北京　100037
2. 钢铁研究总院，北京　100081

摘　要　稀土元素分析一直是无机分析化学的热门课题，在相当长的一段时间内也是一大难题。20世纪六、七十年代白云鄂博多金属稀土矿物质组成的研究热潮和七、八十年代痕量稀土元素地球化学的研究热潮有力推动了我国地质材料稀土元素分析技术的发展。文章先从我国稀土元素分析专著、稀土矿石国家一级标准物质、国家标准分析方法和稀土元素分析评述论文等方面评介了我国稀土元素文献及稀土元素分析的基础条件概况。文章收集了国内1964年至2018年以来X射线荧光分析地质材料中稀土元素的部分文献，从矿石矿物中稀土元素和各类地质材料中的痕量稀土分析和矿石矿物中稀土元素的微区原位分析三方面对文献作了重点评介。简介了X射线荧光分析在早期稀土矿石矿物中稀土分量测定的历史贡献，最后讨论了X射线荧光在当今地质材料稀土元素分析中的现存问题并对未来发展提出建议。

关键词　地质材料；稀土矿石；稀土精矿；稀土元素；X射线荧光；原位微区分析
中图分类号：O657.34　　**文献标识码**：R　　**DOI**：10.3964/j.issn.1000-0593(2020)11-3341-12

引　言

稀土元素(REE)是元素周期表ⅢB族中钪、钇、镧系(15元素)共17种化学元素的总称。61号元素钷(Pm)没有稳定同位素(同位素统计规则)，实际上只有16种元素，在分析上稀土元素更多的是指镧系14个元素加上39号元素钇共15个元素。稀土元素的原子结构相似、离子半径相近、在自然界密切共生。

稀土元素在地壳中主要以三价(除Ce和Pr外)化合物形式存在于矿物中。以离子化合物构成矿物成分的称为稀土矿物(如独居石、氟碳铈矿等)；以类质同象分散于其他矿物的称为含稀土的矿物(如磷灰石、萤石等)；以离子吸附于矿物表面或颗粒间(如粘土、云母类矿物中)的为离子吸附型稀土矿。

已发现的稀土矿物约250种，有工业价值的只有50～60种，但目前具开采价值的只有10种左右，最重要是：氟碳铈矿、独居石矿、磷钇矿和风化壳淋积型矿。前两者以轻稀土为主，后者属重稀土矿。

中国是稀土资源大国，其储量曾达世界储量的70%和80%，现在已不到23%。如何保护与合理开发和管理稀土矿产资源是我国面临的一个严峻问题。

稀土元素在地壳中的克拉克值为0.011 2%，原生矿的边界品位(REO)为0.5～1，工业品位为1.5～2.0；离子吸附型矿的边界品位为0.03～0.1，工业品位为0.06～0.15。这些基本的数据，对分析者也是重要的。

稀土是重要的战略资源，特别是在高新技术领域中的应用，因此稀土矿产也是世界大国竞相争夺的重要矿产资源。中国的稀土矿产资源得天独厚，其储量曾占世界稀土总量的80%，是中国少有的优势矿产资源。但在近几十年间开采、消耗巨大，现储量只占世界储量的23%。保护、合理开发利用迫在眉睫[1-4]。

稀土元素的原子结构相似、离子半径相近、在自然界密切共生，这就决定了稀土元素分析在无机分析化学中的特殊地位，特别是在传统的化学分析领域。中国是稀土资源大国，白云鄂博铁-稀土-铌等特大型综合性矿床世界瞩目，该矿资源的开发和综合利用已经上升到国家层面。中国科学院、高校和相关部委的顶尖研究机构和专家都被吸引到相关项目中来。矿产资源的勘查、评价、矿石选、冶、开发利用以及单个稀土元素的分离提取，步步都离不开分析测试技术，而且相应的稀土分析测试技术首当其冲。这大大推动了我国稀土元素分离与分析技术的发展，并在相当长的时间内成为

收稿日期：2019-10-31，**修订日期**：2020-03-02
基金项目：国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ050076)，国家自然科学基金项目(41371212，40902055)资助
作者简介：王祎亚，1978年生，国家地质实验测试中心高级工程师　　e-mail：yiyawang@163.com
*通讯联系人　　e-mail：wym7852@126.com

无机分析的热门课题，各门新技术都竞相投入，并取得大量重要成果[5-12]。

从国家角度，最为突出的举措就是：我国在 20 世纪 50 年代末引进 XRF 技术的直接推动力，就是为解决稀土、Nb/Ta、Zr/Hf 等化学方法难以解决的分析问题：1958 年—1959 年中国科学院应用化学研究所、地质研究所，北京大学、地质部地质科学院和有色金属工业地质研究院先后派人赴苏联相关研究机构学习 X 射线光谱技术，同时从苏联、飞利浦、日本等引进 X 射线光谱仪器，1960 年初就由中科院应用化学研究所开办首期全国性 X 射线光谱培训班，由苏联专家讲课。因此，XRF 最早、最成功的应用就是稀土元素分析，最早的应用成果集中反映在 1964 年由国家科委组织在北京科学会堂召开的全国稀有元素测试基地第一届年会(俗称“531”会议)上[13]。

1 我国稀土元素分析文献和基础条件概况

我国稀土元素分析文献丰富，基础条件雄厚，这是其他金属元素(或元素组)分析难以相比的。以下从相关专著、标准物质、标准方法和评述论文几个方面予以简介。

1.1 专著

从 1981 年—2009 年先后出版《稀土元素分析化学》(上、下)、《稀土元素分析化学》(第 2 版)和《稀土元素及其分析化学》三部专著[14-16]，其他分析化学专著、岩石矿物分析专著和高校分析化学类教材中也有稀土元素分析的专门章节。这些专著全面总结了当时稀土元素分析已经取得的成就，是稀土分析最基本的经典著作，其中分析方法部分大多也有 XRF 方法的内容。另有两本稀土元素地球化学专著也是稀土分析方法研究重要的参考资料[17-18]。

1.2 标准物质

对于地质材料中的稀土元素分析，相关标准物质也是重要的基础条件。沈阳综合岩矿测试中心已研制了两批共 6 个稀土矿石的国家标准 GBW0715—161，GBW07187—188。稀土氧化物总量($\sum R_xO_y$)在 0.085%～4.30%，定值组分除 16 个稀土元素外，还包括主次痕量近 20 个组分[19]。样品粒度为 74 μm(200 目)，该批标准物质采用了 XRF 分析技术进行均匀性(La，Pr，Nd，Er，Y，Dy，Yb，Mn，Cu，Nb，Rb，Zr 共 12 种元素)和稳定性检验，参加定值的实验室共有 8 家单位，他们分别采用了 XRF、ICP-AES/MS、AAS、NAA、重量及比色等分析技术进行了合作定值。

2016 年中国国家标准化委员会发布了包头稀土研究院等单位研制的 3 个白云鄂博稀土精矿标准样品：GSB 04-3309-3311-2016(REO 30，40，50)。样品成分参考了氟碳铈矿-独居石混合精矿现行产品标准 XB/T102—2007 中规定的含量及市场常见稀土精矿各元素含量范围选配，加工至全部通过标准筛 74 μm(200 目)，定值项目包括：REO 采用国家标准方法：GB/T18114.1—2010(重量法)，其余 8 种氧化物(La_2O_3/REO，CeO_2/REO，Pr_6O_{11}/REO，Nd_2O_3/REO，Sm_2O_3/REO，Eu_2O_3/REO，Gd_2O_3/REO，Y_2O_3/REO)采用 GB/T18114.8—2010(ICP-AES 法)，由包头、江西和湖南的 9 个实验室参加了合作定值，3 个样品的 REO 分别为：29.09%，39.78%和 51.85%。这些标准物质为稀土矿石、精矿及其产品分析的仪器校准、方法研究与评价和分析质量监控提供了计量标准[20-22]。白云稀土原矿和尾矿的标准样品亦在研制中。

除稀土矿石外，还有 130 个岩石、土壤、沉积物标准，25 个有色金属矿石标准，6 个海底锰结核和海山富钴结壳，37 个环境、生物、食品标准物质的定值组分中也都有全部稀土元素的值[23-24]。这不仅为制定地质材料中痕量稀土元素的分析方法奠定了基础，也反应了已有的方法已相当成熟。

1.3 标准方法

标准分析方法是在比较成熟有效的日常分析方法的基础上总结制定的，也反应了这些方法在所应用领域的成熟程度。1998 年由地矿部武汉岩矿测试中心熊采华、舒朝滨、方金东、邹骏城起草制定了首个稀土矿石的国家标准方法(GB/T 17417.1—1998)，采用化学富集-ICP-AES 测定稀土分量，测定范围 0.X～2×10^5 $\mu g\cdot g^{-1}$，2010 年湖北地质实验研究所赵志飞、方金东、唐兴敏等对前方法进行了修订(GB/T 17417.1-2—2010)以替代原标准[25]。2002 年由赣州有色冶金研究所等单位钟道国、邱春等起草制定了离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法 XRF 测定 15 个稀土元素氧化物的分量(GB/T18882.2—2002)，2008 年该标准被新标准 GB/T18882.1—2008 所替代[26]。新标准分两部分：(1)稀土分量测定，(2)Al_2O_3 的测定。第 1 部分又有：①XRF 方法，②ICP-AES 方法。XRF 方法由钟道国、潘建忠等起草，采用酸溶-滤纸片法制样-XRF 测定，测定范围 0.20%～99.00%。2002 年由包头稀土研究院等单位的张桂梅、杨春红、曹俊杰等起草制定了稀土精矿的化学分析方法(GB/T 18114.1-11—2010 以替代 GB/T 18114—2000)，其中稀土分量采用碱熔提取沉淀再溶解后 ICP-AES 测定[27]。

1.4 评述文献

截至 2018 年，检索到稀土元素分析评述论文 27 篇。可分为两大类：年度评述 11 篇，综合和专题评述 16 篇。其中地质材料稀土元素分析专题 4 篇，稀土元素的 XRF 分析专题 4 篇。

《分析试验室》从 1988 年起到 2002 年，每两年一次“稀土元素分析”年度评述，其后每 5 年一次。虽说是年度评述，但综合性很强，内容广泛，引文多在 300 篇以上；将 1982 年至今的 10 篇跨度 30 多年的评论联起来，应该说是我国最全的稀土元素分析文献库了。文献概况列于表 1。

综合和专题评述中侧重分离与测定方法文献 5 篇，标准方法专题评述 3 篇，地质材料稀土元素分析专题 4 篇，稀土元素 XRF 分析专题 5 篇。文献概况列于表 2。

(1)年度评述引文很多，但 XRF 方法占比很少(约 3%)，而在 XRF 文献中，地质材料文献占比较大(约 30%)；分析方法及标准方法专题评述文献中，XRF 文献更少(1.6%)；即使在地质样品中稀土元素分析专题中，XRF 文献占比也只有 8%。

表 1　“稀土元素分析”年度评述论文概况

Table 1　Overview of annual review papers on “rare earth element analysis”

作者，年	文献年度	引文总数	XRF 文献数*	XRF 地质应用	文献
程介克等，1988	1982—1986	1 184(508)	26(12)	5	[28]
程介克等，1990	1987—1989	685(254)	16(11)	1	[29]
程介克，1991	1980—1989	23(8)	0	0	[30]
刘文华等，1992	1990—1991	705(214)	15(1)	4	[31]
刘文华等，1994	1992—1993	305(12)	18	3	[32]
白光弼，1996	1994—1995	305(109)	8(1)	3	[33]
白光弼，1998	1996—1997	343(92)	7(2)	3	[34]
刘文华等，2002	1998—2000	660(230)	25(12)	5	[35]
刘文华，2011	2001—2005	301	14	4	[36]
刘文华，2012	2006—2010	251	4	2	[37]
田春霞等，2018	2011—2015	323	9	4	[38]
文献总数		3 658(1 427)	112	34	
占比			3%	30%	

注：()内为国外文献数

表 2　“稀土元素分析”的综合和专题评述论文

Table 2　Comprehensive and special review papers on “rare earth element analysis”

作者，年	基本内容	文献总(外)	XRF 文献数*	文献
雷剑泉，1985	低量分析方法：NAA，IDMS，MS，ICP-AES	3	0	[39]
雷剑泉，1991	分解、富集和测定：ICP-AES，ICP-MS，IDMS，XRF	12	1	[40]
江祖成，1995	1990 年—1993 年分离测定方法：ICP-AES，ICP-MS，AAS，AFS，XRF	102(57)	2(2)	[41]
周仕林，2014	测定方法：ICP-MS，ICP-AES，AAS，荧光光度，紫外-可见光度，HPLC，电化学，常规化学及线联用技术，应用主要在化妆品	37	0	[42]
卓秀英，2015	分离和检测	5	0	[43]
国家标准方法及标准样品				
伍星，2006	回顾稀土化学分析方法标准化工作历史，介绍进展，包括：GB/T 18114—2000 独居石精矿化学分析方法	11	0	[44]
高兰，2009	稀土标准体系结构，按基础标准、产品标准、分析方法标准、稀土标准样品四大类说明标准制修订及发展规划	0	0	[45]
程明焱，2012	从稀土矿、稀土精矿、稀土金属及其氧化物、稀土深加工产品等概述我国稀土分析国家标准体系。包括稀土矿石、离子型稀土矿和稀土精矿国家标准分析方法	16	1	[46]
		128	2，1.6%	
地质材料 REEs 分析				
伊丽莹，1992	1983 年—1990 年地质材料痕量 REEs 方法：ICP-AES，电弧 AES，AAS，XRF，ICP-MS，NNA，COL 及富集	60	4	[47]
孙朝阳，2015	评述近年地质样品 REEs 方法：分光光度法，AAS，XRF，ICP-AES，NAA，重点介绍了 ICP-MS	46	5	[48]
花海隆，2013	LA-ICP-MS 在碳酸盐岩矿物 REEs 分析应用	5	0	[49]
王雪艳，2017	LA-ICP-MS 在碳酸盐岩矿物 REEs 分析应用	4	0	[50]
		115	9，8%	
XRF 方法专题				
许春才，1988	评介 XRF 在稀土分析中的应用和进展：仪器、原理、样品制备、基体校正，具体应用评介较少	41(未给出文献目录)	未给出	[51]
张启超等，1992	评介了预富集，制样，仪器条件，谱线干扰及基体校正等	89(44)	地质材料 12	[52]
陆少兰等，1995	研究了 XRF 在 REO 和高纯 REO 分析中的应用，探讨了影响分析准确度和精度的主要因素，最后指出：XRF 对混合稀土分析是其他分析手段难以媲美的，分析范围宽(0.1%～99.0%)，适用于原料、中控、中间和部分产品分析	9(2)	无地质样品内容	[53]

续表 2

WU Wenqi et al，2010	综述了近 20 年来 XRF 在稀土分析方面的应用。总结了环境、矿物、稀土富集物、单一稀土化合物、稀土金属、合金、稀土功能材料以及过程分析中稀土元素的 XRF 分析方法、检测方法。涉及钢铁、有色金属、石油化工、地质、生物、电子材料等领域，展望了 XRF 在稀土行业的应用前景	85(0)	地质材料 12	[54]
吴文琪等，2011	对 20 年来 XRF 稀土分析应用进行了全面评述，涉及环境和矿物、富集物、化合物、金属及合金、功能材料、过程分析和其他方面分析应用，展望了 XRF 在稀土行业的应用前景	111(17)	环境与地质 15	[55]
		335	37，12%	

注：()内为国外文献数；* 百分数代表 XRF 文献数在文献总数中的百分比。

(2) 5 篇 XRF 专题评述是更接近本文内容的：赣州有色冶金研究所许春才最早评介了 X 射线荧光在稀土分析中的应用和进展，只是对具体应用的评介较少，遗憾的是刊文未能给出文献 41 篇引文文献[51]；就技术方法来说，中国科学院长春应用化学研究所张启超等的评述是一篇很全面的评述文献，包括样品制备、仪器条件、谱线干扰消除和基体校正，但文中没有在各方面应用的集中介绍[52]；北京有色金属研究总院陆少兰等研究了 XRF 在混合稀土氧化物和高纯稀土氧化物分析中的应用，指出：XRF 对混合稀土分析是其他分析手段难以媲美的，分析范围宽(0.1%～99.0%)，基本没涉及地质材料方面的内容[53]；与前述 3 篇相比，包头稀土研究院吴文琪等的评述更多的是一篇方法应用评介。这是一篇 XRF 分析技术在稀土各领域应用的最全面的评述，其中环境和地质样品分析应用占了较大篇幅。尽管该评述已过去 10 来年，但这已是涉及这一专门领域最近、最全面的评述文献了。

本文收集了国内 1964 年—2018 年以来 X 射线荧光分析地质材料中稀土元素的文献 63 篇，其中稀土矿石矿物分析文献 32 篇，用于其他地质材料中痕量稀土元素分析文献 31 篇。以下将分别予以介绍。

2 稀土矿石矿物分析文献

白云鄂博矿复杂的物质成分成为当时国内最热的研究课题，中国科学院应用化学、地质、地球化学研究所，中国地质科学院，北京大学、武汉大学，冶金、有色研究院所等单位都参与了相关研究，取得很多重要成果，其中稀土元素分析占有重要地位。

如前所述，矿石矿物中 15 个稀土元素的 X 射线荧光光谱分析是我国开发最早的 XRF 方法(我国 XRF 仪器及技术引进的主要推动力)，XRF 也是能解决稀土矿石(高含量)全部稀土元素分量测定的最早技术方法，在 20 世纪六、七十年代也是唯一的实用方法。1964 年由国家科委组织，由中国科学院新技术局负责编印出版的全国稀有元素测试基地第一届年会会议文集中就有 3 篇化学-XRF 法测定矿石矿物稀土元素的文献[56-58]。

本文收集了 1964 年—2018 年间 XRF 分析矿石矿物中稀土元素的文献 31 篇，其中有 24 篇文献采用化学-XRF 方法，采用原样直接测定的文献只有 7 篇。

我国测定稀土矿石矿物(较高稀土含量)，特别是稀土精矿中的稀土早期大多采用化学-XRF 方法：即先用化学方法提取混合稀土氧化物，再用 XRF 进行稀土分量测定。这样虽然使 XRF 测定变得较为简单，但却失去了 XRF 制样简单、快速，特别是“环境友好”的最大优势。现代 XRF 技术性能已有了大幅度的提高，可直接对地质材料中主次量组分(包括全部稀土)进行高精度测定，而无需化学分离。因此，化学-XRF 方法只集中列入文献目录[57-79]，不再进一步介绍。这里只将直接测定稀土矿石稀土分量的 7 篇文献的方法要点列于表 3，要点包括：作者和文献年代，所用仪器，制样方法，校准样品和校正方法，测定组分，主要组分测量精密度和引文数量。

虽然早在 20 世纪 60 年代初就有了 XRF 测定矿石矿物中稀土元素的方法，但实际上都是化学-XRF 方法。直到 1972 年在我国第一次 XRF 专业学术会议上(俗称 XRF 峨眉会议)，地质科学院地质矿产研究所八室赵宗玲等才报道了用 XRF 分析技术直接测定稀土矿石矿物中稀土元素的分析方法。采用焦磷酸钾熔融、粉碎压片制样，以高纯稀土氧化物人工配制的校准样分析了原矿中的 La－Lu＋Y＋Th 共 16 种元素，并发现了直接测定比化学-XRF 结果稍高的原因是化学分离不完全所致。

1989 年湖南矿产测试利用研究所荆照政等利用现代化的 ARL8680 型 X 射线荧光光谱仪，原样研磨至 300 目，薄试样法制样，以两个轻、重精矿原始混合标准，以 Al_2O_3 为稀释剂制备校准系列(每元素校准线 8 个点)，分析了稀土矿石、精矿中的 La－Lu＋Y＋Sc 共 16 种元素。检出限 0.5 $\mu g \cdot g^{-1}$，测定范围 0.000 1%～80%，精密度 0.1%～10%。

包头钢铁公司稀土研究院郭成才等采用飞利浦 PW1400 现代化 X 荧光仪器，直接粉末压片制样，以稀土精矿标样 B-1、B-2、包头矿标样标-3、m Eu Gd 富集物标样 y-9 四种标样，按不同比例混合，总量为 1 g，分别加入 100 mg V_2O_5 研磨，压片制备校准样，测定了包头矿和其他稀土精矿中的 La，Ce，Pm，Nd，Sm，Gd 和 Y 元素。La，Ce 和 Y 氧化物含量(%)分别为：25.92，49.61 和 0.27 时的精密度(RSD%)分别为：0.04，0.19 和 2.6。

内蒙古矿产实验研究所程泽等用 3080 E3，粉末压片制样，人工合成校准样品，直接测定了东北 801 矿石中的 Ce 和 Y 含量，再将其转换为轻、重稀土总量。对于 CeO_2，Y_2O_3 含量(%)分别为：3.06，0.248 时的方法精密度(RSD%)分别为：1.43%和 1.11%。

包钢冶金研究所德喜等采用 MXF-2100，硼酸盐混合熔

融制样，按包钢稀土精矿配制 12 个校准样，用自洽校正法测定稀土精矿中 La，Ce，Pr，Nd 和 Sm 共 5 个轻稀土及 TFe，CaO，P，BaO，ThO_2 五个非稀土组分，稀土总量范围为 47%～50.5%。5 个稀土氧化物总量为 48.04%时的 RSD 为 0.50%，16.36%的 CaO 的 RSD 为 0.80%。

包头稀土研究院蒋天怡等采用硼酸盐混合熔剂熔融制样，以包头稀土研究院研制的稀土精矿标样 GSB 04-3309-11-2016 及部分生产实际稀土精矿试样作校准，直接测定了轻稀土精矿中 La，Ce，Pm，Nd，Sm，Eu，Gd 和 Y 共 8 个元素氧化物总量。总量在 39.46%时的 RSD 为 0.41%。

表 3　稀土矿石中稀土元素 XRF 直接分析方法文献要点简表

Table 3　Key points of XRF direct analysis method of rare earth elements in rare earth ores

No	矿石	作者，年	仪器型号	制样：原样压片，熔融	校准样品与基体校正	测定组分（个数）	主要组分精密度*	引文数	文献
1	稀土原矿	地质矿产研究所，1973	PW1212	原样 焦磷酸钾熔融，粉碎压片	11 个人工标准 Y_2O_3，0.3～70 CeO_2，0.1～52	La－Lu＋Y＋Th (16)	直接测定结果比化学-XRF 法稍高(试验证明富集有损失)	13	[80]
2	稀土精矿、原矿	荆照政等，1989	ARL8680	300 目原样 薄样，10 mg	配制校准，每元素校准曲线 8 个点	La－Lu＋Y＋Sc (16)	检出限 0.5 $\mu g \cdot g^{-1}$，测定范围 0.000 1%～80%，精密度 0.1%～10%	1	[81]
3	稀土精矿	郭成才等，1996	PW1400	原样压片，加 V 内标，总量 1 g	B-1，2，包头矿标-3，Y-9 为基础混合配制	La，Ce，Pm，Nd，Sm，Gd，Y (7)	CeO_2：49.61(0.19) Y_2O_3：0.27(2.6)	2	[82]
4	稀土精矿	德喜等，1999	MXF-2100	试样预烧，混合熔剂 1∶8	按包钢稀土精矿配制 12 校准样	RExOy，TFe，CaO，P，BaO，ThO_2(6)	RExOy：48.08 (0.50) TFe：3.01 (1.33) CaO：16.36 (0.8)	2	[83]
5	稀土稀有元素矿	程泽等，2005	3080E3	原样 粉末压片	合成校准样 CeO_2：0.071%～4.886%； Y_2O_3：0.064%～0.405%	Ce，Y 并以此换算轻、重稀土总量 (2)	CeO_2：3.06 (1.43) Y_2O_3：0.248 (1.11)	4	[84]
6	稀土精矿	蒋天怡等，2017	Axios	原样 混合熔剂 1∶10	包头稀土研究院精矿标样 GSB-04-3309-11 ＋ 实际精矿样，经验系数	La，Ce，Pm，Nd，Sm，Eu，Gd，Y (8)	稀土总量：39.46 (0.41)	12	[85]
7	稀土矿石	周伟等，2018	Axios	原样 混合熔剂 1∶10	6 稀土国标＋2 人工标准＋其他国标共 33，理论 α 系数，经验系数	SiO_2，FeO，Al_2O_3，TFe_2O_3，TiO_2，CaO，MgO，K_2O，Na_2O，P_2O_5，MnO，∑RExOy 分量 (26)	CeO_2：0.77 (2.3) Y_2O_3：2.16 (0.71) SiO_2：66.9 (0.19)	19	[86]

注：* 括号外数值为质量分数(单位%)，括号内数值为相对标准偏差(以 RSD 表示，单位为%)。

国家地质实验测试中心周伟等采用硼酸盐混合熔剂熔融制样，以 6 个国家稀土标准样品和 8 个人工标准样品以及以造岩元素为主的其他国家标准样品共计 33 个标准作校准，理论 α 和经验系数进行基体校正，直接测定了稀土矿石类样品中包括主次量造岩元素和全部稀土元素在内的 25 个组分，并进行了全部测量组分的百分加合。稀土总量的分析范围：0.085%～13.92%，稀土元素氧化物的检出限在 4.52～58.19 $\mu g \cdot g^{-1}$；SiO_2 含量为 66.9%和对应的百分加和的 RSD%分别为 0.19 和 0.12，对应稀土分量(0.03%～2.16%)的 RSD%在 0.7%～6.9%之间。这是我国首个用 XRF 方法测定了稀土矿石中包括 10 个造岩组分和 15 个稀土元素，并进行了百分加和的方法。该方法可用于稀土矿石的标准物质定值。

荆照政等和周伟等两文献所获得的结果基本代表了现代 XRF 仪器和技术方法在解决稀土矿石、精矿中全部稀土元素和主要造岩元素等多元素分析的能力和达到的技术水平(稀土和主要组成元素的精度、准确度、检出限水平等)。当然，两种方法也都还有较大的提升空间：像荆照政等法改用更普通的直接压片制样有利于检出限的降低和精密度的提高，采用更多国家标准校准来提高准确度，同时测定其中的主要造岩组分和重要伴生元素以扩展分析结果的更广应用；周伟等法改用直接粉末压片制样有利于检出限降低，也使方法更方便更广泛应用，还可增测更多与稀土伴生的有益、有害元素(特别是 Th 和 U)。

3 地质材料中痕量稀土元素分析文献

随着微(痕)量元素地球化学的发展，稀土元素在各地质体中的分配，特别是稀土元素球粒陨石标准化分布模式成为研究许多地学基本问题的金钥匙，在地学研究及矿产资源预测中发挥着重要作用。这就成为推动地质材料痕量稀土分析发展的基本动力。

XRF 分析稀土矿石矿物中的高含量稀土元素具有绝对优势，但由于灵敏度低对于痕量稀土分析没有什么明显优势。早期大多要采用化学预富集后，再用 XRF 测量(化学-XRF 法)；随着 ICP-AES、ICP-MS 迅速发展和成熟，20 世纪 90 年代中期之后，这类方法的文献就很少见了。

本文收集了地质材料中痕量稀土元素 XRF 分析文献 22 篇，其中采用化学-XRF 方法的文献 12 篇，直接测定方法文献 10 篇。同前本文不再对化学-XRF 方法介绍，只在文献目录中单列[87-100]。10 篇直接测定文献方法要点列于表 4。另外还需说明，这里提到的痕量稀土是指全部稀土元素，主要以其他痕量元素为主而捎带测定个别或少数稀土元素的方法将不在此介绍。

表 4 XRF 直接测定地质材料痕量稀土元素文献方法要点

Table 4 Key points of XRF direct determination of trace rare earth elements in geological materials

No	样品	作者，年	仪器	制样	校准与校正	测定组分	代表性元素检出限/精密度*	引文	文献
1	岩石	王毅民等，1984	PW1212	粉末压片	由主要造岩化合物纯试剂合成基体，由纯元素试剂合成几组元素混合基准，再按不同比例合成校准样品	∑ REEs，Ti，V，Cr，Mn，Fe_2O_3，Co，Ni，Cu，Zn，Ba，Rb，Sr，Zr，Hf，Nb，Mo，W，Pb，Th，U(共 35 个)	采用 Au 靶测得镧系各元素检出限为 ≤7.1 $\mu g \cdot g^{-1}$	3 15 18 12	[99] [100] [101] [102]
2	地质样	张仕定等，1992	3080E3	粉末压片	国家标准	测 La，Ce，Nd，Y 转换总量	—	—	[103]
3	岩石，土壤沉积物	梁述廷，1993	3080E3	粉末压片	国家标准＋省管理样 RD36-37	测 Ce、Y 转换总量	L_D：0.001 7% RSD：2%	4	[104]
4	地质样	梁述廷，1997	3080E3	粉末压片	40 个国家标准	测 Ce 转换总量	—	2	[105]
5	岩石	张淑华等，2003	PW2400	粉末压片	相关国家标准物	稀土 14 元素	—	5	[106]
6	岩石，土壤沉积物	李小莉等，2013	Axios max	粉末压片	相关国家标准物	稀土 15 元素	RSD：0.37～68 $\mu g \cdot g^{-1}$ (0.74～17) L_D：0.09～7.8	10	[107]
7	岩石，土壤沉积物	石慧等，2015	Axios	粉末压片	35 个相关国家标准物	稀土 15 元素	RSD：0.39～68 $\mu g \cdot g^{-1}$ (0.67～14) L_D：0.01～8.65	4	[108]
8	岩石，土壤沉积物	刘菊琴等，2018	Zetium 波长/能散复合型	粉末压片	45 个相关国家标准物	稀土 15 元素	RSD：0.78～115 $\mu g \cdot g^{-1}$ (0.1～6.1) L_D：0.01～2.8	11	[109]
9	地质样	袁静等，2018	Epsilon 偏振能散	粉末压片	59 相关国家标准物	稀土 15 元素	RSD：0.19～105 $\mu g \cdot g^{-1}$ (0.81～8.35) L_D：0.03～4.09	14	[110]
10	海洋沉积物	张颖等，2019 船载	Epsilon 3 EDXRF	<74 μm 粉末压片	8 海洋沉积物国标	Nd，Y 换算成稀土总量	Nd：91.8 (4.08) Y：104 (0.57)	33	[111]

注：* 检出限采用符号 L_D 表示，单位为 $\mu g \cdot g^{-1}$，精密度通过相对标准偏差(RSD)体现，单位为%。

由表 4 可知：所有都采用了粉末压片制样，20 世纪 90 年代之后的方法都使用了高性能的现代 XRF 仪器，获得了相当高的精密度和比之前低得多的检出限，使用更多的国家一级标准物质作校准保证了方法的准确度。

20 世纪 80 年代初，王毅民等用改进后的 PW1212 对低含量稀土和其他痕量元素的分析进行了系列研究，包括低含量稀土元素测定条件的选择、基体校正和背景问题，完成了测定岩石中包括全部稀土在内共 35 个痕量元素的方法[99-102]。由于当时仪器性能测定条件所限，方法检出限、精密度与当今的现代化仪器已难以相比。

20 世纪 80 年代中期以后，采用性能更好的现代 XRF 仪器，痕量稀土的 XRF 分析也有了更大进展。早期孙平蕙、张仕定、梁述廷等用某一或少数稀土元素与稀土总量的关系先间接快速确定稀土总量，再转换各稀土分量[103-105]。本世纪

以来，采用粉末压片，直接测定岩石、土壤和各类沉积物等地质材料中痕量稀土元素的文献迅速增长：张淑华等采用直接粉末压片制样测定了松辽盆地深层火山岩中的稀土元素(镧系 14 元素)，为地学研究提供了重要数据[106]；李小莉、石慧等用粉末压片 XRF 直接测定了土壤、水系沉积物和岩石样品中的 15 个稀土元素，对 0.X～XX $\mu g \cdot g^{-1}$ 含量水平稀土的 RSD 分别在 0.7%～17%和 0.67%～14%，检出限分别为 0.1～7.8 和 0.01～8.65 $\mu g \cdot g^{-1}$[107-108]；刘菊琴等用近年来才出现的波长与能量色散复合型 X 荧光仪器，粉末压片制样，直接测定了海洋沉积物、水系沉积物、岩石和土壤样品中 15 种稀土元素，对 0.X～110 $\mu g \cdot g^{-1}$ 含量水平稀土的 RSD 在 0.1%～6.1%，检出限达 0.01～2.8 $\mu g \cdot g^{-1}$[109]，袁静等用高能偏振能量色散 XRF 仪器，粉末压片制样，直接测定了地质样品中的 15 稀土元素，对 0.X～XX $\mu g \cdot g^{-1}$ 含量水平稀土的 RSD 在 0.81%～8.35%，检出限达 0.03～4.09 $\mu g \cdot g^{-1}$[110]。后 4 篇文献代表了当前 XRF 仪器的性能水平，特别是复合型和高能偏振能量色散仪器显示了测定稀土具有了更好的性能。这些方法虽然还很难与 ICP-AES/MS 的检出限水平相比，但对于测定含量在 0.X-XX $\mu g \cdot g^{-1}$ 水平的岩石、土壤和沉积物中的稀土元素却具有制样简单、快速、经济和“环境友好”优势。

张颖等以粉末压片制样，采用小型台式 EDXRF 以快速准确进行深海沉积物中稀土元素 Nd，Y 的现场测定。借助深海沉积物中 Nd 和 Y 含量与稀土总量、Nd 与轻稀土量、Y 与重稀土量之间存在的良好相关性，建立起 3 种相关关系方程，从而可据 Nd 与 Y 的现场分析值推算出样品中轻、重稀土量及稀土总量。经太平洋和印度洋不同类型深海沉积物样品的验证，用转换关系推算出的轻、重稀土量和稀土总量与实验室 ICP-MS 测定值基本吻合，相对偏差基本小于 20%。这就为我国大洋资源勘察提供了一种现场快速评价海底沉积物稀土分布规律的手段和方法，大大提高了大洋资源勘查工作的效率[111]。用 XRF 方法完成痕量稀土的现场分析，这在我国属于首次。当然从现代 XRF 仪器的发展，特别是高能偏振 EXRF 性能的快速提高，这方面的进展应该仍是很快的。

4　矿石矿物中稀土元素的微区原位分析

马鑫培等应用加拿大皇后大学的质子激发 X 射线(PIXE)和质子激发丫射线(PIGE)，分析了取自不同地质环境的 14 个磷灰石样品中包括全部稀土元素在的 25 元素，各样品元素含量总和除一个样品为 89.32%外，其余均在 96.00%～101.01%之间，稀土总量 0.2%～15%。磷灰石中稀土元素含量对于球粒状陨石的标绘表明，绝大多数磷灰石样品对于轻稀土元素有富集现象。磷灰石本身并不表现出特别富集轻稀土的特性。因此这种元素的分布可成为磷灰石结晶过程所处的地质学环境中化学和物理条件的指证[112]。

安庆骧等用北京同步辐射中心的同步辐射 XRF 微探针扫描分析了氟碳饰矿物中的轻稀土元素(La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu)的分布。样品采自四川省冕宁县耗牛坪稀土矿床的氟碳铈矿，产于伟晶状霓辉石-重晶石-氟碳铈矿脉和重晶石-方解石中。方法采用 K 系线激发，谱线重叠干扰少，也大大简化了分析校正程序[113]。

5　结　论

(1)稀土元素的化学特性主要源于镧系元素特有的电子层结构，致使 10 多个元素难以化学分离，这在众多化学元素中是独有的，从而成为分析化学中一大难题。

(2)稀土金属是重要的高端战略资源，应用领域又广阔；稀土元素在地壳广泛分布，而我国又是稀土矿产资源大国。这都有力促进了我国稀土分析技术的广泛应用与发展。

(3)中国稀土元素分析化学和稀土地球化学专著之多，分析方法类型和文献总数之多，国家标准物质定值数量之多，都是其他金属难以企及的，这为分析质量监控和分析方法研究与评价奠定了坚实基础。

(4)在稀土元素分析方法的发展中，各种原理的方法竞相竞技，但至今能比较彻底解决全部单个稀土元素测定、而又方便普通实验室应用的方法不多，XRF，ICP-AES 和 ICP-MS 是当今最广泛实用的。它们都可无需富集完成主次痕量稀土各元素的分析，这是其他方法目前还难以做到的。前者的优势是制样简单、快速而又无污染，对主次组分高精度的非破坏多元素分析，后两者优势是可对包括 REEs 在内的痕量多元素分析，特别是后者更是超痕量多元素分析最佳手段，还可同时进行同位素测定[114]。

(5)现代的 XRF 分析稀土矿石(特别是精矿)的最大优势是可高精度地直接测定样品中包括造岩组分和全部稀土元素在内的主次元素含量，而无需化学富集。直接测定可取两种制样方法：直接粉末压片和硼酸盐熔融制片。前者保持了 XRF 分析的主要和最大优势，是第一选择；后者可获得对轻元素的高精度测量，但这是以失去前述优势为代价的，只在对轻元素精密度要求很高时才不得不采用(像参与标样定值或仲裁分析等)。

(6)XRF 分析稀土元素最重要 3 个环节：

①高质量的校准样品系列：我国已有包括 6 个稀土矿石、6 个稀有稀土矿石、3 个白云鄂博稀土精矿、31 个有色金属矿石、6 个海底多金属结核、富钴结壳、130 个岩石，土壤，沉积物和 37 个环境生物食品等 200 多个不同类型标准物质中的 16 个稀土元素和数十个不等的其他组分的标准值(稀土总量含量范围 X.0 $\mu g \cdot g^{-1}$～4.3%)，为稀土矿石和其他地质材料(多为痕量)的稀土分析提供了丰富的校准标准和方法评价依据。当然，如能再研制一些包括全部稀土元素和我国南方稀土类型的精矿标准就更完善了，对构成我国稀土矿产的标准物质系列具有重要意义。

②基体校正方法：稀土元素虽然相邻，但地质材料系氧化物系统其吸收/增强效应远比金属体系小得多，现代仪器的强大软件解决吸收/增强影响都不会存在困难，只是选取校正元素时注意共存高含量 Ca-Zn 元素的影响。

③谱线重叠校正：常规 WDXRF 测定稀土元素一般以其 L 系线为分析线，L 线系谱线多，相互重叠严重，特别是有较高含量的 Ti 到 Co 六元素共存时，确定重叠谱线是件很头

痛的事。建议参阅“X 射线谱线图和表”一书中的 X 射线谱线图[115]。该书虽为英文版，但书后有较清楚的中文说明。在谱线图中使各元素间复杂的吸收/增强和谱线重叠关系比传统波长/能量数字表展示得清晰、简单。

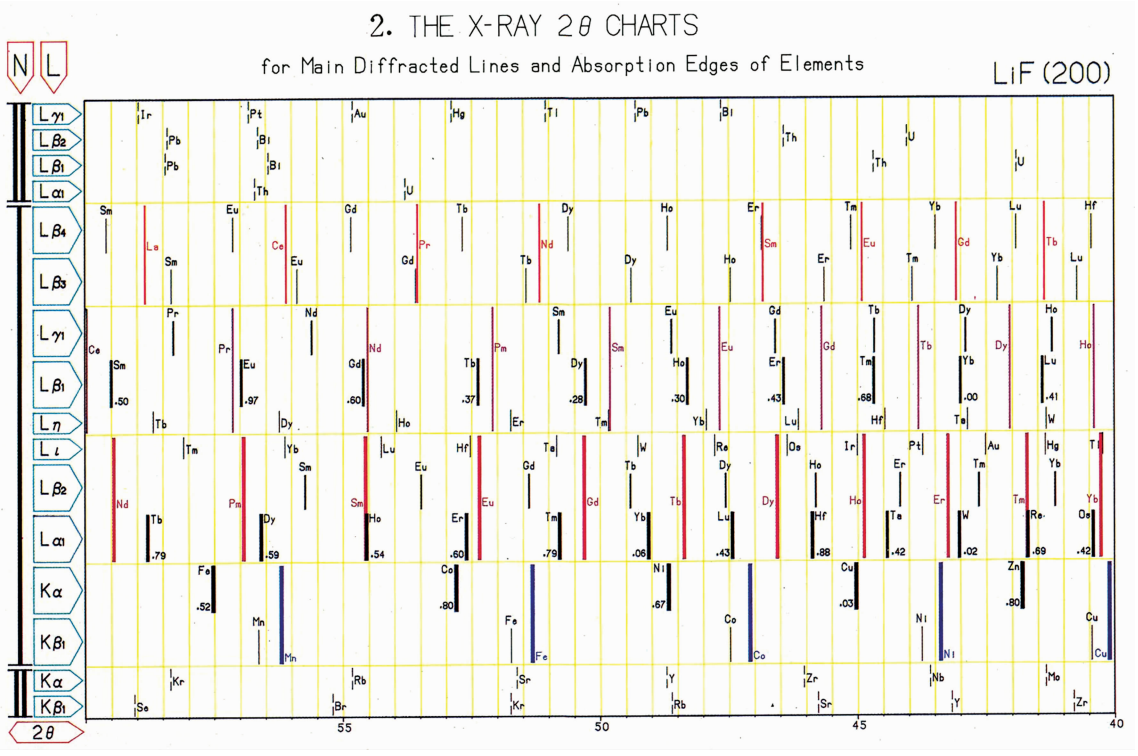

图 1

Fig. 1

(7)可喜的是稀土矿石的国家标准方法已确立了一个好的框架：ICP-AES 和 XRF 已成为稀土矿石分析中 15 个稀土分量的基本方法。当然据方法特点和矿石稀土氧化物总量，选用方法还可做进一步调整：如具有较低稀土氧化物总量的稀土原矿石(多在 5%以下)采用 ICP-AES 是合适的，而稀土氧化物总量达 50%以上的稀土精矿或混合稀土氧化物之类采用 XRF 方法应是更好的选择(测定精密度更高)，而且制样更简单、经济、快速，特别是更“环境友好”。

(8)放射性元素 Th、U 常与稀土元素共生，在开发利用稀土资源的过程应十分关注放射性元素的环境影响，而这在以前的开发利用中关注是不够的。建议分析工作者在制定稀土元素分析方法时都应提供 U、Th 含量，而无论送捡者是否要求，这对经手样品的所有工作者都是有益的，因而也是需要的。同时也建议分析实验室在接收样品时首先进行放射性检测！特别是对于稀土矿石样品，以便进行必要的放射性防护，这不仅有利于样品分析也有利于样品分析后的处理。

(9)稀土元素其来源是稀土矿产资源，地质材料稀土元素分析是最早开发的稀土元素分析方法之一；XRF 是最早解决、现在仍是高含量全稀土分量测定的最重要分析手段。然而从已有文献看，目前用于地质材料稀土元素分析的 XRF 方法并不完善，方法研究和应用与其他应用领域和其他分析方法相比都相对薄弱。显然，稀土精矿国家标准物质研制、稀土精矿主次痕量元素(包括造岩组分和 Th，U)粉末压片 XRF 方法、稀土矿石主次痕量元素(包括造岩组分和 Th，U)粉末压片 XRF 方法及相应的国家标准方法等都是最具吸引力的研究课题。

致谢：感谢包头稀土研究院吴文琪教授级高工提供的重要信息、资料和所做的有益讨论。

References

[1] CHENG Jian-zhong，CHE Li-ping(程建忠，车丽萍). Chinese Rare Earths(稀土)，2010，31(2)：65.

[2] ZHANG Xiao-mo(张小陌). Natural Resource Economics of China(中国国土资源经济)，2018，31(12)：22.

[3] SUN Jian-cheng(孙健程). China Nonferrous Metals(中国有色金属)，2017，(11)：60.

[4] ZOU Jun-yu，WANG Jian-ping，LIU Zhen-jiang，et al(邹君宇，王建平，柳振江，等). Mining Research and Development(矿业研究与开发)，2014，34(2)：119.

[5] Laboratory of Rare Element Mineral Chemistry，Guiyang Institute of Geochemistry，Chinese Academy of Sciences(中国科学院贵阳地球化学研究所稀有元素矿物化学实验室). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)，1972，(1)：37.

[6] Guiyang Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences(中国科学院贵阳地球化学研究所). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1973, (4): 86.

[7] Department of Analytical Chemistry, Wuhan University(武汉大学化学系分析化学教研室). Journal of Wuhan University · Natural Science(武汉大学学报·自然科学版), 1974, (1): 51.

[8] Analysis room of Metallurgical Research Institute of Baotou Steel(包钢冶金研究所分析室). Chinese Rare Earths Niobium(稀土与铌), 1976, (2): 27.

[9] NI Jia-zan, SU Qiang, YAO Ke-min, et al(倪加缵, 苏　锵, 姚克敏, 等). Chemistry(化学通报), 1979, (6): 1.

[10] YAO Xiu-ren, ZHOU Ji-xing, YIN Ming(姚修仁, 周继兴, 尹　明). Analytical Chemistry(分析化学), 1981, (1): 22.

[11] GAO Xiao-xia(高小霞). Chinese Rare Earths(稀土), 1981, (2): 44.

[12] YANG Rui-ying, HUANG Zhong-xiang, JIANG Yong, et al(杨瑞英, 黄忠祥, 江　泳, 等). Nuclear Techniques (核技术), 1982, (4): 36.

[13] Professional Group of Rare Element Ore and Mineral Analysis and Testing Base of National Science and Technology Commission(国家科委稀有元素矿石、矿物分析测试基地专业组), Report Collection of 1964 National Test Base Annual Meeting(1964 全国测试基地年会报告集(上、下集), 1964, 1: 1.

[14] Department of Chemistry, Wuhan University(武汉大学化学系). Analytical Chemistry of Rare Earth Elements (Volume Ⅰ and Volume Ⅱ)(稀土元素分析化学(上、下)). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1981, 1983. 499, 350.

[15] JIANG Zu-cheng, CAI Ru-xiu, ZHANG Hua-shan(江祖成, 蔡汝秀, 张华山). Analytical Chemistry of Rare Earth Elements, Second Edition(稀土元素分析化学, 第 2 版). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2000. 495.

[16] LI Mei, LIU Zhao-gang, WU Jin-xiu (李　梅, 柳召刚, 吴锦绣). Rare Earth Elements and their Analytical Chemistry(稀土元素及其分析化学). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2009. 240.

[17] WANG Zhong-gang, YU Xue-yuan, ZHAO Zhen-hua(王中刚, 于学元, 赵振华). REE Geochemistry(稀土元素地球化学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1989. 595.

[18] CHEN De-qian, CHEN Gang(陈德潜, 陈　刚). Practical REE Geochemistry(实用稀土元素地球化学). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 1990. 268.

[19] FENG Jing(冯　静). Chemical Analysis and Metrology(化学分析计量), 2005, 14(4): 1.

[20] China National Standardization Management Committee(中国国家标准化管理委员会). Certified Standard Sample Certificate(有证标准样品证书) GSB 04-3309-2016, 2016, 1.

[21] China National Standardization Management Committee(中国国家标准化管理委员会). Certified Standard Sample Certificate(有证标准样品证书) GSB 04-3310-2016, 2016, 1.

[22] China National Standardization Management Committee(中国国家标准化管理委员会). Certified Standard Sample Certificate(有证标准样品证书) GSB 04-3311-2016, 2016, 1.

[23] National Standard Material Management Committee(全国标准物质管理委员会). List of Reference Materials(标准物质目录). Beijing: China Measurement Press(北京: 中国计量出版社), 2003. 174.

[24] WANG Yi-min, GU Tie-xin, WANG Xiao-hong, et al(王毅民, 顾铁新, 王晓红, 等), Practical Handbook of Reference Materials for Geoanalysis (Chinese-English, Second Edition)(实用地质分析标准物质手册(汉-英对照, 第 2 版)). Beijing: Geological Publishing House(北京: 地质出版社), 2013. 589.

[25] GB/T 17417.1—1998 Method for Chemical Analysis of Rare Earth Ores-Determination of Separated Rare Earth Content-Preconcentration and Separation by Cation Exchange Resin, ICP-AES Method(《稀土矿石化学分析方法 阳离子交换树脂分离富集 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土分量》).

[26] GB/T 18882.1—2008 Chemical Analysis Methods of Mixed Rare Earth Oxide of Ion-Absorpted Type RE Ore-Determination of Fifteen REO Relative Content(离子型稀土矿混合稀土氧化物 化学分析方法 十五个稀土元素氧化物配分量的测定).

[27] GB/T 18114.1—2010 Chemical Analysis Methods of Rare Earth Concentrates(稀土精矿化学分析方法).

[28] CHENG Jie-ke, LIU Jin-chun, JIANG Zu-cheng(程介克, 刘锦春, 江祖成). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1988, (Z1): 54.

[29] CHENG Jie-ke, LIU Jin-chun, JIANG Zu-cheng(程介克, 刘锦春, 江祖成). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1990, (4): 54.

[30] CHENG Jie-ke(程介克). University Chemistry(大学化学), 1991, (6): 1.

[31] LIU Wen-hua, WANG Chang-qing, CAO Xiang-jiu(刘文华, 王长庆, 曹相九). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1992, (6): 51.

[32] LIU Wen-hua, WANG Chang-qing, CAO Xiang-jiu(刘文华, 王长庆, 曹相九). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1994, (5): 77.

[33] BAI Guang-bi, YUAN Li, YANG Wu(白光弼, 袁　莉, 杨　武). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1996, (5): 89.

[34] BAI Guang-bi, YUAN Li, YANG Wu(白光弼, 袁　莉, 杨　武). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1998, (6): 55.

[35] LIU Wen-hua, LIU Peng-yu(刘文华，刘鹏宇). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2002, (3): 89.
[36] LIU Wen-hua(刘文华). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2011, 30(6): 106.
[37] LIU Wen-hua(刘文华). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2012, 31(7): 111.
[38] TIAN Chun-xia, LIU Wen-hua, LIU Jing(田春霞，刘文华，刘 璟). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2018, 37(2): 222.
[39] LEI Jian-quan, WANG Zheng-zhen(雷剑泉，王正珍). Geology-Geochemistry(地质地球化学), 1985, (S1): 89.
[40] LEI Jian-quan(雷剑泉). Geology-Geochemistry(地质地球化学), 1991, (1): 59.
[41] JIANG Zu-cheng, HU Cheng(江祖成，胡 诚). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 1995, 11(2): 62.
[42] ZHOU Shi-lin, LIU Fang, GAO Ming-hui, et al(周仕林，刘 芳，高明慧，等). Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis)(理化检验-化学分册), 2014, 50(3): 392.
[43] ZHUO Xiu-ying(卓秀英). Guangzhou Chemical Industry(广州化工), 2015, 43(16): 63.
[44] WU Xing(伍 星). Journal of Rare Earths(中国稀土学报), 2006, (24): 137.
[45] GAO Lan, KANG Jin-wen(高 兰，亢锦文). China Nonferrous Metals(中国有色金属), 2009, 19: 72.
[46] CHENG Ming-yan, LIU He-lian, WU Wei-ming, et al(程明焱，刘和连，吴伟明，等). Nonferrous Metals Science and Engineering(有色金属科学与工程), 2012, 3(4): 108.
[47] YI Li-ying(伊丽莹). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 1992, Z1: 173.
[48] SUN Chao-yang, HE Ying-ting, GONG Zu-xing, et al(孙朝阳，贺颖婷，龚祖星，等). Shangdong Land and Resources(山东国土资源), 2015, 31(11): 63.
[49] HUA Hai-long (花海隆). Technology Innovation and Application(科技创新与应用), 2013, (22): 293.
[50] WANG Xue-yan(王雪艳). Scientific and Technological Innovation(科学技术创新), 2017, 31: 74.
[51] XU Chun-cai(许春才). Jiang Xi Nonferrous Metals Information Network(江西有色金属), 1988, 4: 54.
[52] ZHANG Qi-chao, HE Chun-fu, REN Hong-xing(张启超，贺春福，任红星). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1992, 12(1): 89.
[53] LU Shao-lan, LI Shi-zhen, HAO Gong-zhang, et al(陆少兰，李世珍，郝贡章，等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1995, 14(1): 66.
[54] WU Wen-qi, XU Tao, HAO Qian, et al. Journal of Rare Earths, 2010, 28(S): 30.
[55] WU Wen-qi, XU Tao, HAO Qian, et al(吴文琪，许 涛，郝 茜，等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2011, 31(3): 33.
[56] XIE Zhong-xin, LI Jun-ling, TIAN Shu-gui, et al(谢忠信，李君龄，田淑贵，等). Report Collection of Annual Meeting of National Test Base (Part Ⅰ), Beijing: State Scientific and Technological Commission (全国测试基地年会报告集(上集)，北京：国家科委), 1964, 257.
[57] XIE Zhong-xin, LIU Yi-kuan(谢忠信，刘益宽). Report Collection of Annual Meeting of National Test Base (Part Ⅰ), Beijing: State Scientific and Technological Commission(全国测试基地年会报告集(上集)，北京：国家科委), 1964, 265.
[58] ZHAO Zong-ling, MA Guang-zu, LIANG Guo-li(赵宗玲，马光祖，梁国立). Report Collection of Annual Meeting of National Test Base (Part Ⅰ), Beijing: State Scientific and Technological Commission(全国测试基地年会报告集(上集)，北京：国家科委), 1964, 272.
[59] ZHU Fu-sheng, LUO Jin-xin(祝甫生，罗津新). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验(化学分册)), 1979, 6(6): 25.
[60] CHEN Yuan-pan(陈远盘). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1981, 9(1): 61.
[61] JIANG Jing-kan, WANG Tao-zhen, WANG Hou-guang, et al(蒋敬侃，王桃珍，王厚光，等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1982, (1): 23.
[62] LU Shao-lan, HAO Gong-zhang, BU Sai-bin, et al(陆少兰，郝贡章，卜赛斌，等). Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属), 1982, (6): 45.
[63] LU Shao-lan, XU Pei-zhen, LI Shi-zhen, et al(陆少兰，许佩珍，李世珍，等). Journal of the Chinese Society of Rare Earths(中国稀土学报), 1984, (1): 88.
[64] DING Shan-bao, LI Xian-zhong(丁善宝，李献忠). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1983, (3): 54.
[65] WANG Zi-yao, HE Chun-fu, LIN Jing-xiang, et al(王子尧，贺春福，林景祥，等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1985, (2): 105.
[66] WANG Zi-zhen(王子箴). Jiang Xi Nonferrous Metals Information Network(江西有色金属), 1987, (3): 55.
[67] HE Chun-fu, LIU Xue-dong, REN Hong-xing(贺春福，刘学东，任红星). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1987, (10): 931.
[68] MAO Zhen-wei(毛振伟). Chinese Rare Earths(稀土), 1987, (1): 55.
[69] ZHAO Gui-wen, TANG Yu-qi, MAO Zhen-wei(赵贵文，唐予奇，毛振伟). Journal of University of Science and Technology of China(中国科学技术大学学报), 1987, 17(3): 419.
[70] LE Qun(乐 群). Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis)(理化检验-化学分册), 1991, 27(4): 207.
[71] XIAO De-ming(肖德明). Uranium Geology(铀矿地质), 1992, 16(4): 242.

[72] CHEN Yong-jun(陈永君). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1993, 13(1): 151.
[73] MAO Zhen-wei, et al(毛振伟, 等). Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis)(理化检验-化学分册), 1993, 29(4): 239.
[74] ZHU Bi-ru, XIONG Chao-dong, YANG Ge, et al(朱碧如, 熊朝东, 杨　戈, 等). Environment and Exploition(环境与开发), 1997, 4: 45.
[75] ZHANG Shu-ying, BU Sai-bin, CUI Feng-hui, et al(张淑英, 卜赛斌, 崔凤辉, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2000, 5: 22.
[76] GB/T 18882.2—2002 Chemical Analysis Methods for Mixed Rare Earth Oxide of Ion-Absorpted Type RE Ore Determination of Fifteen REO Relative Content X-ray Fluorescence Spectrometric Method(离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法 X-射线荧光光谱法测定—十五个稀土元素氧化物的配分量).
[77] LI Ping(李　萍). Journal of the Chinese Rare Earths Society(中国稀土学报), 2002, 20(S1): 199.
[78] ZHANG Shu-ying, BU Sai-bin(张淑英, 卜赛斌). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2003, (1): 37.
[79] LU Yi(逯　义). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2012, 31(2): 277.
[80] Institute of Geology and Mineral Resources(地质矿产研究所), Chinese Journal of Geology(地质科技), 1973(Supplement 增刊), 68.
[81] JING Zhao-zheng, ZHANG Bo-yi(荆照政, 张博仪). Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis)(理化检验-化学分册), 1989, 25(6): 355.
[82] GUO Cheng-cai, CHEN Yan(郭成才, 陈　艳). Chinese Rare Earths(稀土), 1996, (3): 70.
[83] DE Xi, WANG Shi-wu(德　喜, 王世武). Metallurgical Analysis(冶金分析), 1999, (01): 26.
[84] CHENG Ze, LIU Xiao-guang, TAN Yu-juan, et al(程　泽, 刘晓光, 谭玉娟, 等), Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2005, 24(1): 79.
[85] JIANG Tian-yi, WU Wen-qi, ZHANG Shu-jie, et al(蒋天怡, 吴文琪, 张术杰, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2017, 37(12): 27.
[86] ZHOU Wei, ZENG Meng, WANG Jian, et al(周　伟, 曾　梦, 王　健, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2018, 37(3): 298.
[87] FENG Liang-yuan, LI Ruo-ling, ZHANG Ya-wen,(丰梁垣, 李若龄, 张亚文, 等). Geochimica(地球化学), 1982, 1: 35.
[88] YI Wei-xi, ZHANG Zai-quan, YU Song-hua, et al(易惟熙, 张在权, 余松华, 等). Nuclear Technique(核技术), 1982, 4: 111.
[89] DIAO Gui-nian, CHEN Pi-tong, LI Jin-xun, et al(刁桂年, 陈丕通, 李锦勋, 等). Metallurgical Analysis and Test · Metallurgical Analysis Volume)(冶金分析与测试·冶金分析分册), 1983, 4: 224.
[90] AN Qing-xiang(安庆骧). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 1984, 3(2): 162.
[91] XIAO De-ming, ZHANG Hong-wen, GAN Xuan-xian, et al(肖德明, 张鸿文, 甘漩现, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1985, 4(2): 1.
[92] HE Chun-fu, LIU Xue-dong, REN Hong-xing(贺春福, 刘学东, 任红星). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1987, 15(10): 933.
[93] ZHENG Hou-lin, LIU He-wu, JIN Xin-di(郑厚琳, 刘鹤武, 靳新娣). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 1987, (4): 245.
[94] GAN Xuan-ji, ZHU Ning(甘璇玑, 朱　宁). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 1989, (4): 178.
[95] LI Hua, HE Chun-fu, YUAN Xiu-shun(李　华, 贺春福, 袁秀顺). Chinese Rare Earths(稀土), 1989, 10(1): 14.
[96] SUN Ping-hui, WU Xiao-ling(孙平蕙, 武小玲). Mineral Resources and Geology(矿产与地质), 1989, (1): 76.
[97] FENG Liang-yuan, BAO Hui-lan, LI Ruo-ling, et al(丰梁垣, 鲍蕙兰, 李若龄, 等). Geochimica(地球化学), 1990, 9(1): 77.
[98] JIANG Gui-lan, CAO Shu-qin, WANG Duo-xi, et al(姜桂兰, 曹淑琴, 王多禧, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1994, (1): 47.
[99] WANG Yi-min, LIANG Guo-li(王毅民, 梁国立). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 1984, 3(1): 58.
[100] WANG Yi-min, LIANG Guo-li(王毅民, 梁国立). Atomic Spectroscopy(原子光谱分析), 1981, (5): 10.
[101] WANG Yi-min, LIANG Guo-li(王毅民, 梁国立). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 1984, 3(4): 354.
[102] LIANG Guo-li, WANG Yi-min(梁国立, 王毅民). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 1984, 3(3): 262.
[103] ZHANG Shi-ding, LIANG Shu-ting, NIE Quan-xin, et al(张仕定, 梁述廷, 聂全新, 等). Geological Laboratory(地质实验室), 1992, 8(6): 335.
[104] LIANG Shu-ting(梁述廷). Trace Analysis(痕量分析), 1993, 9(1-2): 48.
[105] LIANG Shu-ting(梁述廷). Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 1997, (1): 117.
[106] ZHANG Shu-hua, ZHANG Jian(张淑华, 张　建). Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing(大庆石油地质与开发), 2003, (3): 22.
[107] LI Xiao-li, ZHANG Qin(李小莉, 张　勤). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2013, 33(7): 35.
[108] SHI Hui, LAI Wan-chang, LIN Hong-jian, et al(石　慧, 赖万昌, 林宏健, 等). Technology Innovation and Application(科技创新与应用), 2015, (3): 43.
[109] LIU Ju-qin, LI Xiao-li(刘菊琴, 李小莉). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2018, (5): 7.
[110] YUAN Jing, SHEN Jia-lin, LIU Jian-kun, et al(袁　静, 沈加林, 刘建坤, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分

析)，2018，38(2)：582.
[111] ZHANG Ying，WANG Hong-min，ZHANG Hui，et al(张 颖，汪虹敏，张 辉，等). Advances in Marine Science(海洋科学进展)，2019，37(1)：32.
[112] MA Xin-pei，Palmer G R，MacArthur J D(马鑫培，Palmer G R，MacArthur J D). Journal of Nuclear and Radiochemistry(核化学与放射化学)，1991，(3)：183.
[113] AN Qing-xiang，WANG Rui-bing，DENG Sai-wen，et al(安庆骧，王锐兵，邓赛文，等). Journal of the Chinese Rare Earths Society(中国稀土学报)，1996，14(3)：280.
[114] LI Bing，ZHOU Jian-xiong，ZHAN Xiu-chun(李 冰，周剑雄，詹秀春). Acta Geologica Sinica(地质学报)，2011，85(11)：1878.
[115] WANG Yi-min，GAO Yu-shu(王毅民，高玉淑). Practical X-Ray Spectral Line Charts and Tables(X 射线谱线图和表). Beijing：Geological Publishing House(北京：地质出版社)，1994，155.

Review on the Literature of X-Ray Fluorescence Analysis of Rare Earth Elements in Geological Materials

WANG Yi-ya[1]，GAO Xin-hua[2]，WANG Yi-min[1*]，DENG Sai-wen[1]，LI Song[1]
1. National Research Center of Geoanalysis，Beijing 100037，China
2. Central Iron & Steel Research Institute，Beijing 100081，China

Abstract The analysis of rare earth elements had been a hot topic in inorganic analytical chemistry，and it was also a big problem for a long time. In the 1960s and 1970s，the research upsurge in the composition of complex polymetallic rare earth minerals in Bayan Obo and the research upsurge in the geochemistry of trace rare earth elements in the 1970s and 1980s greatly promoted the development of rare earth element analysis technology of geological materials in China. In this paper，the literature of rare earth elements in China and the basic conditions of rare earth element analysis were reviewed from the aspects of Monographs on rare earth element analysis，national standard reference materials for rare earth ores，national standard analysis methods and review papers on rare earth element analysis. In this paper，63 papers on XRF analysis of rare earth elements in geological materials from 1964 to 2018 in China were collected. The papers were mainly reviewed from three aspects：analysis of rare earth elements in ore minerals，trace rare earth elements in various geological materials and micro area in situ analysis of rare earth elements in ore minerals. In this paper，the historical contribution of XRF to the determination of REE in early rare earth ores and minerals was briefly introduced. Finally，the existing problems of XRF in the analysis of rare earth elements in geological materials are discussed and suggestions for future development were put forward. There were 126 citations in this paper.

Keywords Geological materials；Rare earth ores；Rare earth concentrate；Rare earth element；X-ray fluorescence；In situ Microanalysis

(Received Oct. 31，2019；accepted Mar. 2，2020)

* Corresponding author