Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 55 (1975)

Heft: 2

Artikel: Lanthanidenfraktionierung in Tonen und einigen koexistierenden Mineralen

Autor: Roaldset, Elen / Christie, Olav H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-43069

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 55, 191–200, 1975

Lanthanidenfraktionierung in Tonen und einigen koexistierenden Mineralen

Von *Elen Roaldset*[1]) und *Olav H. J. Christie*[2])

Mit 2 Figuren und 3 Tabellen im Text

Abstract

The splitting of 4*f* orbitals in different crystal and ligand fields is suggested as an explanation to fractionation of elements of the lanthanide group between coexisting minerals and fluid phases. Some general trends of lanthanide fractionation of coexisting minerals and in some clays seem to confirm this hypothesis.

Einleitung

Die Elemente der Lanthanidengruppe lassen sich durch fraktionierte Kristallisation von wässerigen Lösungen schwer trennen. Diese Tatsache hat die Geochemie der Lanthaniden in den zwanziger und dreissiger Jahren offenbar stark beeinflusst. V. M. Goldschmidt (1937 a, b) hat behauptet, dass mit Ausnahme von Ce und Eu die Lanthaniden bei natürlichen geologischen Prozessen kaum fraktioniert werden. Diese Idee wurde, wenigstens unter angloamerikanischen Geochemikern, immer akzeptiert (z. B. Haskin und Korotev, 1973; Schnetzler und Philpots, 1970; Wildeman und Condi, 1973; Wildeman und Haskin, 1973).

Neuere Arbeiten haben gezeigt, dass die Lanthaniden in festen Stoffen mehrere Valenzstufen aufweisen. Alle können zwei- und dreiwertig sein; Ce, Pr und Tb, möglicherweise auch Nd und Dy sogar vierwertig (Johnson, 1969a; Johnson und Sandoe, 1969; Ramdas, Patil und Rao, 1970; Stezowski und Eick, 1970; Warmkessel, Lin und Eyring, 1969). Die Koordination kann 6- bis 12zählig sein (Cotton und Wilkinson, 1972), und der Elektronen-

[1]) Institut für Geologie, Universität Oslo, P.B. 1047 Blindern, Oslo 3, Norwegen.

[2]) Massenspektrometrisches Laboratorium, Universität Oslo, P.B. 1048 Blindern, Oslo 3, Norwegen.

übergang $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}\,5d$ führt grosse Änderungen in der Kristallfeldabhängigkeit mit sich (JOHNSON, 1969b; COTTON und WILKINSON, 1972; MCCLURE und KISS, 1963). Dank dieser Beiträge kann man theoretisch voraussagen, dass Lanthanidenfraktionierung in der Natur möglich ist.

Eine Reihe von Arbeiten zeigt, dass die chemischen Eigenschaften der Elemente der Lanthanidengruppe und der Transurane sich mit steigender Atomnummer unregelmässig ändern (CARNALL et. al., 1968; FIDELIS, 1970; FIDELIS und SIEKIERSKI, 1965, 1966, 1967; GUILLAMONT et al., 1974; HESFORD et al., 1959; MARCUS und ABRAHAMER, 1961; NUGENT, 1970; PEPPARD et al., 1969, 1970; SIEKIERSKI, 1970, 1971; SIEKIERSKI und FIDELIS, 1972; SURLS, 1956, und YOSHIDA, 1962). Eine vier-elementige Periodizität unter den schweren Lanthaniden wird Tetrad-Effekt genannt, und eine Diskontinuität bei Gd wird «Gd-break» bezeichnet. Einige Autoren beschreiben auch eine zwei-elementige Periodizität, die «Even-odd»-Effekt genannt wird und nicht mit der Oddo-Harkinschen Regel zu verwechseln ist.

Eine grosse Anzahl von geochemischen Verteilungen der Elemente lässt sich durch die bekannten Goldschmidtschen Regeln erklären. Jedoch bilden die Einschussmetalle eine Ausnahme. Entsprechend der Diskussion von BURNS (1970) ist die Verteilung der leichteren Einschussmetalle zwischen Silikat und Silikatschmelze auf ein Zusammenspiel zwischen Kristallfeld und $3d$ Orbitale der Elektronenhülle zurückzuführen. Wir vermuten, dass diese Beobachtungen auf die Elemente der Lanthanidengruppe übertragen werden können, und nehmen an, dass die $4f$ Elektronenstruktur und mögliche Übergänge bis $5d$ für die Verteilung der Lanthaniden zwischen Silikaten und koexistierenden fluiden Phasen von Bedeutung sind. Deshalb sollte man unter günstigen Umständen eine Fraktionierung der einzelnen Lanthanidenelemente in der Natur beobachten können.

Eine solche Fraktionierung ist schon von vielen Autoren beschrieben worden (ALEKSIYEV, 1970; BOWDEN und WHITLEY, 1974; HÖGDAHL, 1966; MINEYEV, 1963; NAGASAWA und SCHNETZLER, 1971; ROALDSET, 1973; ROALDSET und ROSENQVIST, 1971), jedoch nicht theoretisch behandelt. Von einigen Autoren aber wird sie bestritten oder stillschweigend ignoriert (z. B. HASKIN und KOROTEV, 1973; WILDEMAN und CONDI, 1973; WILDEMAN und HASKIN, 1973).

AAGAARD (1973) hat gezeigt, dass die Lanthaniden von Tonpartikeln bei niedriger Konzentration unter experimentellen Bedingungen effektiv adsorbiert wurden, dass bei zunehmender Konzentration eine Reduktion der Adsorbtionseffektivität eintrat und dass die Lanthaniden in hydratisiertem Zustand adsorbiert wurden. Ein hoher Lanthanidengehalt in Tonen und aufgeschlämmten Glimmerpartikeln hängt mit hohem Gehalt von anderen adsorbierten Metallionen zusammen (ROALDSET, 1973, 1974). In schwach saueren Gewässern werden die adsorbierten Lanthanidenionen von der Oberfläche

extrahiert, unter schwach alkalinen Verhältnissen auf der Oberfläche der Tonpartikeln adsorbiert.

Man hat also schon die Beobachtungen gemacht, dass der Gehalt von adsorbierten Lanthaniden von einer Reihe verschiedener Parameter abhängig ist, und zwar totaler Ionenkonzentration, Konzentration von Lanthaniden, möglicherweise auch von Komplexverbindungen und dem Vorhandensein von anderen aufgeschlämmten Mineralen. Tone wirken als Ionenaustauscher, und Lanthanidenfraktionierungen, die man schon mit synthetischen Ionenaustauschern beobachtet hat, sollten deshalb unter günstigen Bedingungen auch in Tonen gefunden werden.

Die Geochemie der Lanthaniden könnte durch Berechnungen der Verteilungskoeffizienten studiert werden. Dazu braucht man genaue Daten für das Verhältnis zwischen $4f$ $5d$ Orbitalaufspaltung und Kristallfeld in den aktuellen Mineralen. Solche Daten sind vorläufig nicht vorhanden, und deshalb bleiben derartige Berechnungen spekulativ. Ganz allgemein könnte man jedoch erwarten, dass die Fraktionierung von Elementen mit teilweise aufgefüllten $3d$ und $4f$ $5d$ Orbitalen temperaturabhängig sei, weil der Unterschied in der Stabilisierungsenergie des Kristallfeldes der einzelnen Lanthaniden mit steigendem thermischen Energiegeräusch weniger ausgeprägt wird. Entsprechend dieser Arbeitshypothese sollte die eventuelle Fraktionierung von Elementen der Lanthanidengruppe stärker werden, je niedriger die chemische Gleichgewichtstemperatur ist.

Um diese Hypothese zu überprüfen, haben wir den relativen Lanthanidengehalt einiger ausgewählter Mineralproben mittels funkenmassenspektrometrischer Analyse untersucht. Diese Analysenmethode hat folgende Vorteile, die sie für das vorliegende Problem geeignet machen: Die Nachweisgrenze 1 ppb ist ohne weiteres erreichbar, die Präzision der Bestimmung ist oberhalb 10 ppb von der Konzentration unabhängig, Relativbestimmungen können relativ rasch durchgeführt werden und die Probenbehandlung ist einfach.

Wir haben folgende Proben gewählt: Glimmer (Lepidomelan), Amphibol (Riebeckit) und Alkalifeldspat aus dem nephelinsyenitischen Hochtemperaturpegmatit bei Skreppestad/Larvik; Glimmer (Muskovit und Biotit epitaktisch zusammengewachsen), Pyroxen (Salit) und Albit des granitischen, rauchquarzführenden Tieftemperaturpegmatits auf der Insel Skåtö bei Kragerö (ANDERSEN, 1926), und eine Reihe von kontinentalen und marinen Tonen (ROALDSET, 1973). Als Kontrolle wurden vom Skåtö-Pegmatit Turmalin und Beryll und von dem Skreppestad-Pegmatit Nephelin analysiert.

Analysenmethode

Die bis < 200 mesh pulverisierten Mineralproben wurden mit RWO-Graphitpulver der Ringsdorffwerke im Verhältnis 2 : 3 in einem Turbula-Pulvermischer 20 Minuten in $^1/_3$ bis $^1/_2$ gefüllten Probengläsern homogenisiert. Das Pulver wurde in 2 mm Durchmesser

Ausbohrungen in Polyethylänzylindern eingefüllt und unter 130 MN pro cm² Druck zu Elektroden gepresst. Die Elektroden wurden in der Ionenquelle eines AEI MS 702 Massenspektrometers angebracht, und zwar mit Zentrum der Elektrodenspitze 7 mm ± 0,5 mm vor der Eintrittsspalte. Mittels eines Spezialmikroskops wurde der Funke in der ionenoptischen Achse mit einer Genauigkeit von besser als ± 0,1 mm zentriert. Die Exponierungen wurden so gemacht, dass wenigstens zwei Parallelbestimmungen per Probe gemacht werden konnten.

Die benützten Emulsionen waren Ilford Q2 und Kodak Pathé SC5. Die Massenspektren wurden mit einem Joyce-Loebl-Mark-III-Mikrodensitometer gemessen, und mittels der Ba-Isotopen wurde eine Gammakurve für jede Photoplatte konstruiert. Die erhaltenen Werte wurden mit einer Wurzelfunktion für Massenabhängigkeit der Emulsion

Tabelle 1. *Kontrollanalyse von USGS BCR 1, Konzentrationen in mg/kg (ppm)*

	A	B
La	26	23 – 29
Ce	52	45 – 57
Pr	7,3	7,2 – 7,4
Nd	29	26 – 33
Sm	6,9	6,6 – 7,2
Eu	2,1	2,0 – 2,1
Gd	6,7	6,3 – 7,0
Tb	0,87	0,92 – 0,82
Dy	6,2	5,9 – 6,4
Ho	1,32	1,23 – 1,40
Er	3,5	3,3 – 3,7
Tm	0,57	0,53 – 0,60
Yb	3,3	3,3 – 3,4
Lu	0,58	0,57 – 0,58

A. Eigene Daten.
B. Werte von Rey, Wakita und Schmitt (1970).

Tabelle 2. *Vergleiche von Analysenresultaten verschiedener Laboratorien, auf La = 100 umgerechnet*

	Ton E 9			Ton E 16		
	A	B	C	A	C	D
La	100	100	100	100	100	100
Ce	300	270	273/272	260	192/201	272/171
Pr	25	–	–	21	–	–
Nd	78	89	–	56	–	40
Sm	12,8	16,25	18,75/13,92	9,6	12,3/11,6	9,9
Eu	2,2	2,16	2,40/2,34	1,5	2,40/2,48	2,3/1,6
Gd	21	16,8	–	19	–	12,0/7,0
Tb	1,8	1,87	–	1,5	–	1,68/1,12
Dy	9,2	9,54	8,56/9,17	7,3	6,94/7,86	–
Ho	2,6	2,16	–	1,2	–	–
Er	4,9	4,8	–	3,7	–	–
Tm	0,33	–	–	0,26	–	–
Yb	4,17	4,2	3,88/3,86	1,67	3,13/3,41	–
Lu	0,65	0,66	0,79/0,96	0,22	0,64/0,69	–

A. Eigene Daten, Funkenmassenspektrometrie.
B. J. Jacobs in L. A. Haskins Laboratorium (Brief L. A. Haskins, 1973), Neutronenaktivierung.
C. E. Steinnes (1973), Neutronenaktivierung.
D. A. O. Brunfelt (1968), Neutronenaktivierung.

und mit experimentell erreichten relativen Empfindlichkeitsfaktoren geeicht und schliesslich auf La = 100 umgerechnet. Die Differenz zwischen den Parallelbestimmungen entspricht einer relativen Standardabweichung von 10% oder weniger. Die Kontrollwerte der USGS-Gesteinsprobe BCR 1 (REY et al., 1970) und einige vergleichende Analysen sind in den Tab. 1 und 2 aufgeführt. Bei sehr niedrigen Konzentrationen können die Werte für Tm von dem Molekül $^{12}C_{13}$ $^{13}C^{+}$ beeinflusst sein.

Ergebnisse und Diskussion

Die analytischen Daten sind in Tabelle 3 und den Fig. 1 und 2 gegeben. Die Analysen von epitaktisch zusammengewachsenem Muscovit und Biotit vom Skåtö-Pegmatit zeigen, dass die einzelnen Lanthanidenelemente zwischen den zwei Glimmertypen unter den gegebenen Gleichgewichtstemperaturen nur

Tabelle 3. *Relative Lanthanidenkonzentrationen, La = 100*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
La	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ce	125	150	200	140	230	300	168	360	260	300	180	160	160	250
Pr	64	56	20	11	36	54	19	22	21	23	22	21	18	21
Nd	74	95	25	31	190	220	69	55	56	61	71	53	87	64
Sm	170	130	60	6,8	48	62	15	9,3	9,6	9,7	15	10	12	11
Eu	200	190	77	2,0	12	11	18	3,8	1,5	1,4	2,1	1,9	1,9	2,1
Gd	470	370	160	17	25	43	18	15	19	25	17	14	16	18
Tb	39	28	91	2,3	5,3	6,1	3,1	1,3	1,5	2,2	1,8	1,5	1,2	1,6
Dy	330	270	86	17	30	27	17	6,5	7,3	11	9,6	6,9	6,9	8,1
Ho	45	39	21	4,0	3,2	5,1	1,5	1,2	1,2	2,9	1,5	1,4	1,1	1,6
Er	310	250	95	13	9,0	13	4,7	3,0	3,7	7,7	3,4	3,8	3,2	4,1
Tm	10	6,6	19	1,7	2,6	2,6	3,2	0,33	0,26	1,0	0,58	0,38	0,32	0,48
Yb	56	43	15	11	18	21	12	2,7	1,67	6,3	2,3	2,2	2,4	2,9
Lu	96	66	39	2,6	0,82	1,3	0,79	–	0,22	1,2	0,50	0,42	1,1	0,70

Tieftemperaturpegmatit, Skåtö

1. Biotit
2. Muscovit
3. Albit
4. Salit

Hochtemperaturpegmatit, Skreppestad/Larvi

5. Lepidomelan
6. Riebeckit
7. Alkalifeldspat

Moränentone

8. E 9 Nördlicher Teil des Numedal-Gebietes
9. E 16 Nördlicher Teil des Numedal-Gebietes
10. E 37 Nördlicher Teil des Numedal-Gebietes

Lakustrinton

11. E 78–79, Åserum-Gebiet bei Larvik

Marinton

12. Kaupang bei Larvik
13. Skagerrak
14. Durchschnitt der Tone

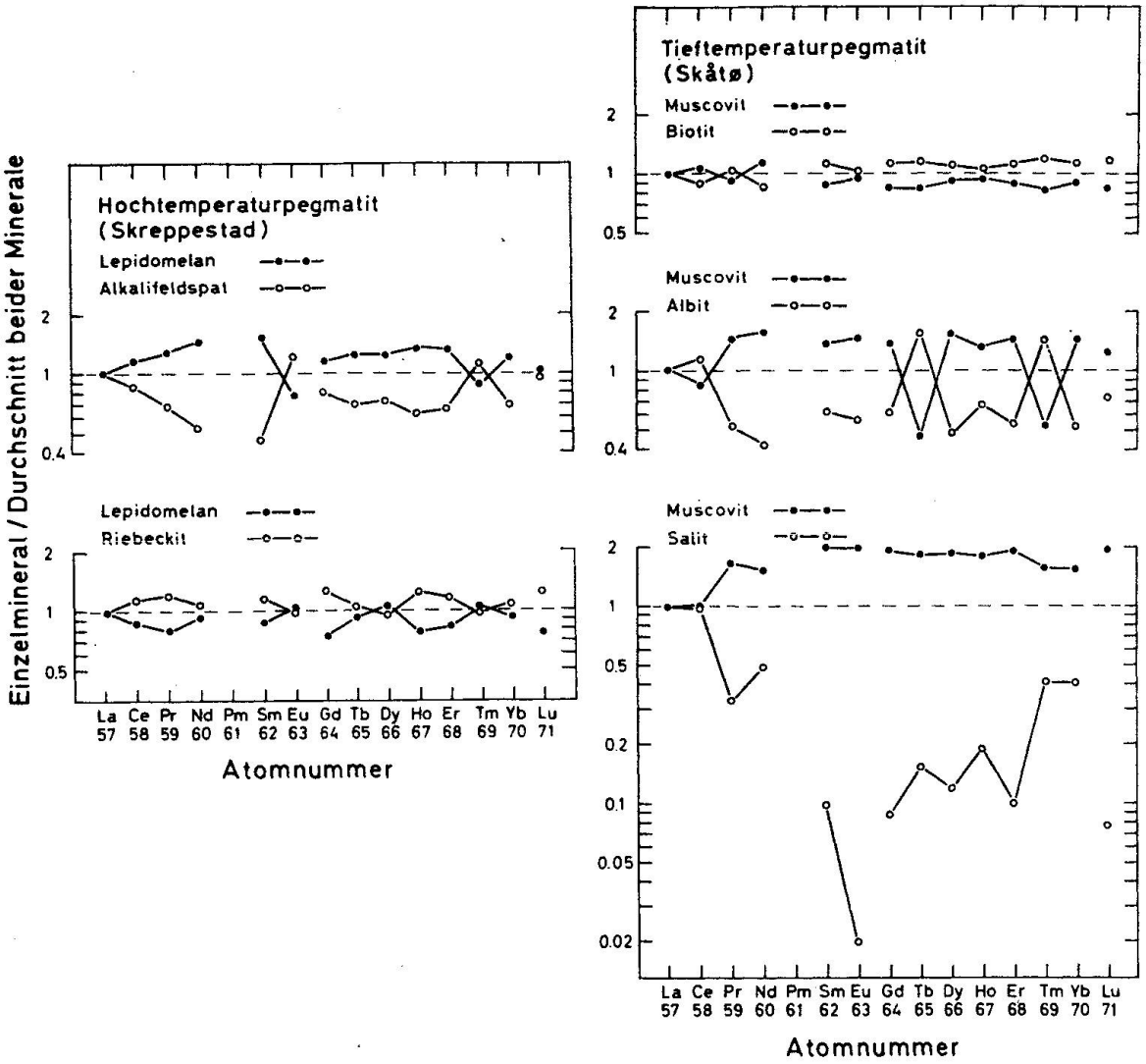

Fig. 1. Lanthanidenverteilung zwischen Paare von koexistierenden Mineralen.

in kleinem Ausmass fraktioniert werden. Man spürt einen Tetradeffekt unter den schweren Lanthaniden. Der Effekt ist aber ganz gering und müsste eventuell durch Analysen von anderen koexistierenden Glimmern überprüft werden.

Die Fraktionierung von Lanthaniden zwischen Glimmer und Feldspat ist stärker. Unter den leichteren Lanthaniden werden Nd und Sm in den beiden Paragenesen in Glimmer relativ angereichert, wohingegen Ce in der Hochtemperaturparagenese in Feldspat und in der Tieftemperaturparagenese in Glimmer angereichert wird. Dieses Ergebnis eröffnet neue, interessante Aspekte für das Studium der Einwirkung von Temperatur und chemischen Verhältnissen auf die Verteilung von leicht oxidierbaren und reduzierbaren Lanthaniden. Kontrollanalysen von den anderen koexistierenden Mineralen der beiden Pegmatite geben keine Anhaltspunkte dafür, dass dieser Unterschied auf den Lanthanidengehalt der anderen Minerale zurückzuführen ist. Eine

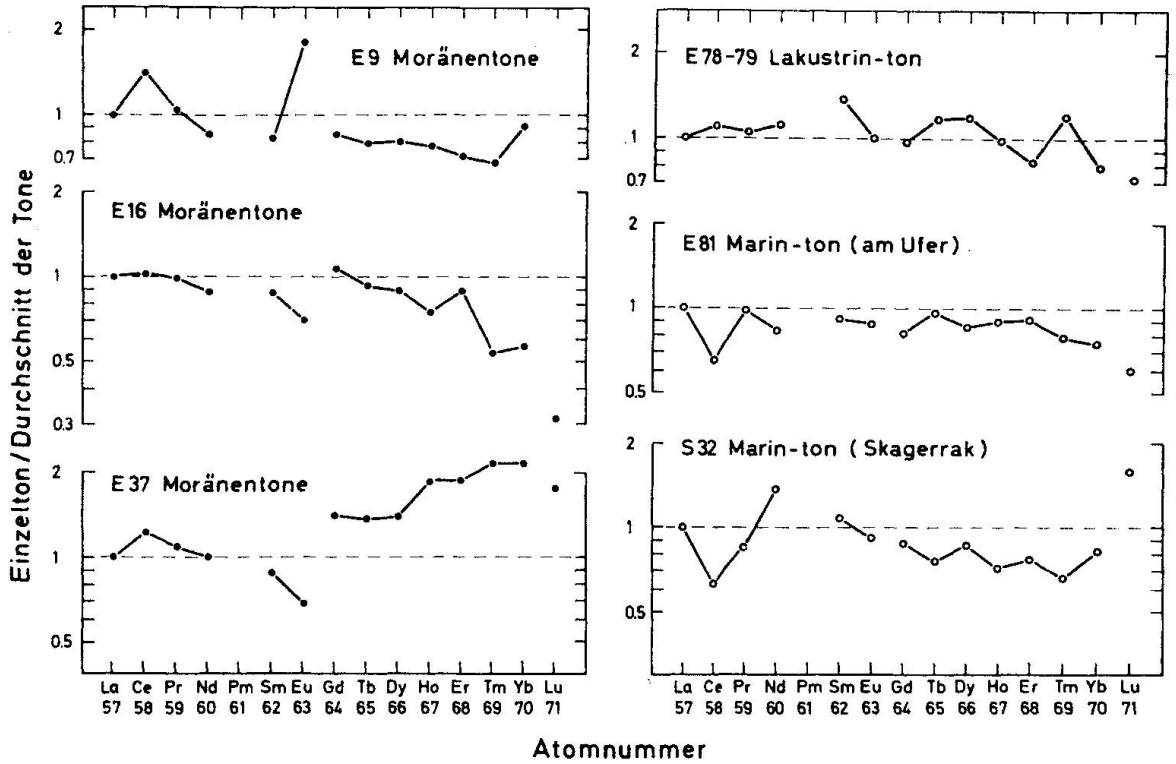

Fig. 2. Lanthanidenverteilung in Tonen von dem Numedal-Gebiet und von dem Seeboden in der Nähe von diesem Gebiet.

eventuelle Diskontinuität zwischen den leichten und den schweren Lanthaniden ist von der wohlbekannten «Eu-Anomalie» maskiert.

Der Fraktionierungsgrad scheint temperaturabhängig zu sein, was auch unsere Arbeitshypothese voraussagt. Regressionslinien (auf den Figuren nicht eingezeichnet) zwischen den Punkten der schweren Lanthaniden des Muskovits und des Albits im Tieftemperaturpegmatit (Skåtö) – Tb und Tm nicht mitgerechnet – haben einen durchschnittlichen Unterschied von 0,858. Der Unterschied zwischen den entsprechenden Regressionslinien für Lepidomelan und Alkalifeldspat im Hochtemperaturpegmatit (Skreppestad) – Tm nicht mitgerechnet – ist 0,523. Die Tb-Anomalie im Glimmer-Albit-Diagramm des Tieftemperaturpegmatits ist vielleicht auf die Vierwertigkeit dieses Elements zurückzuführen.

Die Lanthanidenfraktionierung zwischen Glimmer und Amphibol im Hochtemperaturpegmatit ist kleiner als zwischen Glimmer und Alkalifeldspat. Sehr stark aber ist die Fraktionierung von Lanthaniden zwischen Glimmer und Pyroxen in der Tieftemperaturparagenese. Man beobachtet auch einen gewissen «Even-Odd»-Effekt, und möglicherweise eine Gd-Diskontinuität im Glimmer-Pyroxen-Diagramm.

Beim Studium von Lanthanidenverteilung in Tonen treten neue Probleme auf. Die Tone sind aus einer wässerigen Lösung sedimentiert, der Lanthaniden-

gehalt ist meistens von der flüssigen Phase adsorbtiv fixiert, und die Konzentrationen können sich mehrmals ändern, bevor die Sedimentation abgeschlossen ist. Ferner muss der pH-Wert von ausschlaggebender Bedeutung sein.

Das vorliegende Probenmaterial zeigt nur die Änderungen, die man zwischen kontinentalen und marinen Tonen beobachten kann. In den kontinentalen Tonen ist Ce angereichert, was durch die vierwertige Oxidationsstufe des Ce erklärt werden kann. Der ozeanische Ton hat einen deutlichen «Even-Odd»-Effekt. Durch die Eu-Anomalie ist eine eventuelle Gd-Diskontinuität in den kontinentalen Tonen maskiert. In den untersuchten marinen Tonen ist eine Gd-Diskontinuität nicht vorhanden. Es ist durchaus möglich, dass die genannten Änderungen durch den Unterschied in pH zwischen Süsswasser und Meereswasser hervorgerufen sind.

Konklusion

Die Elemente der Lanthanidengruppe werden zwischen den untersuchten koexistierenden Mineralen fraktioniert. Die Fraktionierung wird stärker, je tiefer die chemische Gleichgewichtstemperatur ist. Auch Unterschiede in der Kristallstruktur der Minerale scheinen von Bedeutung zu sein. Es besteht deshalb die Möglichkeit, dass die Elemente der Lanthanidengruppe unter petrogenetischen Prozessen fraktioniert werden. In wässerigen Lösungen, in der Tonminerale als Ionenaustauscher funktionieren, darf der Einfluss von Ligandfeldverhältnissen auf der Oberflächenadsorbtion zu selektiver Lanthanidenfraktionierung führen.

Danksagung. Wir danken Herrn Professor Dr. Ivan Th. Rosenqvist für wertvolle Diskussionen und konstruktive Kritik. Die norwegische allgemeinwissenschaftliche Forschungsgemeinschaft (NAVF) hat die beiden Autoren finanziell unterstützt.

Literatur

Aagaard, P.: Adsorpsjon av lantan, dysprosium, holmium og ytterbium på leirmineraler. En eksperimentell undersøkelse. Cand. real. Arb., Univ. Oslo (1973).

Aleksiyev, E. I.: Genetic significance of the rare earth elements in the younger granites of northern Nigeria and the Cameroons. Geochem. Int., 127–132 (1970).

Andersen, O.: Feltspat I. Feltspatmineralenes egenskaper, forekomst og praktiske utnyttelse med særlig henblikk på den norske feltspatindustri. Norges geol. unders. 128A (1926).

Bowden, P., Whitley, J. E.: Rare-earth patterns in peralkaline and associated granites. Lithos 7, 15–21 (1974).

Burns, R. G.: Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge: Cambridge University Press 1970.

Carnall, W. T., Fields, P. R., Rajnak, K.: Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I–IV. Jour. Chem. Phys. 49, 4424–4455 (1968).

COTTON, A., WILKINSON, G.: Advanced Inorganic Chemistry, 3. Aufl. New York: Interscience Publishers 1972.

FIDELIS, I.: Temgerature effects on the extraction of lanthanides in the TBP–HNO_3 system. Jour. inorg. nucl. Chem. 32, 997–1003 (1970).

FIDELIS, I., SIEKIERSKI, S.: Use of 2-ethylhexyl phynylphosphonic acid in reversed phase partition chromatography. Jour. Chromatog. 17, 542–548 (1965).

FIDELIS, I., SIEKIERSKI, S.: The regularities in stability constants of some rare earth complexes. Jour. inorg. nucl. Chem. 28, 185–188 (1966).

FIDELIS, I., SIEKIERSKI, S.: The influence of enthalpy and entropy on the separation factor of the lanthanides in the HEHØP–HNO_3 system. Jour. inorg. nucl. Chem. 29, 2629–2635 (1967).

GOLDSCHMIDT, V. M.: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. IX Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten. Skr. Norske Videnskaps-Akademi i Oslo I. Mat.-Naturv. Kl. No. 4 (1937a).

GOLDSCHMIDT, V. M.: The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. Jour. Chem. Soc. (London), 655–673 (1937b).

GUILLAUMONT, R., DAVID, F.: Fonctions thermodynamiques d'hydration et d'oxydoreduction des ions M^{3+} des lanthanides. Radiochem. Radioanal. Letters 17, 25–39 (1974).

HASKIN, L. A., KOROTEV, R. L.: Determination of Rare Earths in Geological Samples and Raw Materials. In O. B. Michelsen (Ed.) Analysis and Application of Rare Earth Materials, Oslo: Oslo University Press, 183–211 (1973).

HESFORD, E., JACKSON, E. E., MCKAY, H. A. C.: Tri-n-butyl phosphate as an extracting agent for inorganic nitrates – IV Further results for the rare earth nitrates. Jour. inorg. nucl. Chem. 9, 279–289 (1959).

HÖGDAHL, O.: Distribution of the rare earth elements in sea water. Semiannual report No. 2. NATO Research Grant No. 203, Central Institute of Industrial Research, Oslo, Norway 1966.

JOHNSON, D. A.: Third Ionization Potentials and Sublimation Energies of the Lanthanides. Jour. Chem. Soc. A, 1525–1528 (1969a).

JOHNSON, D. A.: Stabilities of Lanthanide Dichlorides. Jour. Chem. Soc. A, 2578–2580 (1969b).

JOHNSON, K. E., SANDOE, J. N.: An Interpretation of the Spectra of Bivalent Rare-Earth Ions in Crystals. Jour. Chem. Soc. A, 1694–1697 (1969).

MARCUS, Y., ABRAHAMER, J.: Anion exchange of metal complexes. VII. The Lanthanides – Nitrate system. Israel Atomic Energy Commission 608 (1961).

MCCLURE, D. S., KISS, Z.: Survey of the Spectra of the Divalent Rare-Earth Ions in Cubic Crystals. Jour. Chem. Phys. 39, 3251–3257 (1963).

MINEYEV, D. A.: Geochemical differentiation of the rare earths. Geochemistry 12, 1129–1149 (1963).

NAGASAWA, H., SCHNETZLER, C. C.: Partitioning of rare earth, alkali and alkaline earth elements between phenocrysts and acidic igneous magma. Geochim. Cosmochim. Acta 35, 953–968 (1971).

NUGENT, L. J.: Theory of the tetrad effect in the lanthanide (III) and the actinide (III) series. Jour. inorg. nucl. Chem. 32, 3485–3491 (1970).

PEPPARD, D. F., MASON, G. W., LEWEY, S.: A tetrad effect in the liquid – liquid extraction ordering of lanthanides (III). Jour. inorg. nucl. Chem. 31, 2271–2272 (1969).

PEPPARD, D. F., MASON, G. W., LEWEY, S.: Analogous actinide (III) and lanthanide (III) tetrad effects. Jour. inorg. nucl. Chem. 32, 339–343 (1970).

RAMDAS, S., PATIL, K. C., RAO, C. N. R.: Thermodynamics and Kinetics of Oxidation of Pr_2O_3 and Tb_2O_3 to Nonstoicheiometric Oxides. Jour. Chem. Soc. A, 64–68 (1970).

REY, P., WAKITA, H., SCHMITT, R. A.: Radiochemical neutron activation analysis of indium, cadmium, yttrium and the 14 rare earth elements in rocks. Anal. Chim. Acta 51, 163–178 (1970).

ROALDSET, E.: Rare earth elements in Quaternary clays of the Numedal area, Southern Norway. Lithos 6, 349–372 (1973).

ROALDSET, E.: Rare earth element distributions in some Precambrian rocks and their phyllosilicates. Geochim. Cosmochim. Acta (im Druck).

ROALDSET, E., ROSENQVIST, I. TH.: Unusual lanthanide distribution. Nature Phys. Sci. 231, 153–154 (1971).

SCHNETZLER, C. C., PHILPOTTS, J. A.: Partition coefficients of rare earth elements between igneous matrix material and rockforming mineral phenocrysts – II. Geochim. Cosmochim. Acta 34, 331–340 (1970).

SIEKIERSKI, S.: Further observations on the regularities associated with the formation of the lanthanide and actinide complexes. Jour. inorg. nucl. Chem. 32, 512–529 (1970).

SIEKIERSKI, S.: The shape of the lanthanide contraction as reflected in the changes of the unit cell volumes, lanthanide radius, and the free energy of complex formation. Jour. inorg. nucl. Chem. 33, 377–386 (1971).

SIEKIERSKI, S., FIDELIS, I.: The existence of regularities, tetrad or double-double effect, in the changes in unit cell volumes of the compounds of the actinides in different oxidation states. Jour. inorg. nucl. Chem. 34, 2225–2231 (1972).

STEZOWSKI, J. J., EICK, H. A.: Nonstoichiometry in the Samarium (II) Fluoride – Samarium (III) Fluoride System. Inorg. Chem. 9, 1102–1105 (1970).

SURLS, J. P.: Report 3209, University of California Radiation Laboratory (1956).

WARMKESSEL, J. M., LIN, S. H., EYRING, L.: Optical Absorption Spectra of the Ordered Phases in the Praseodymium Oxide – Oxygen system. Inorg. Chem. 8, 875–882 (1969).

WILDEMAN, T. R., HASKIN, L. A.: Rare earths in Precambrian sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 419–437 (1973).

WILDEMAN, T. R., CONDIE, K. C.: Rare earths in Archean greywackes from Wyoming and from the Fig Tree Group, South Africa. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 439–453 (1973).

YOSHIDA, H.: Solvent extraction studies of thiocyanate complex of the lanthanides. Jour. inorg. nucl. Chem. 24, 1257–1265 (1962).

Manuskript eingegangen am 16. Dezember 1974.