

地球化学理论丛书

# 稀土元素地球化学

王中刚 于学元 赵振华 等 编著

科学出版社

1989

## 内 容 简 介

稀土元素地球化学是地球化学中的一门新兴分支学科。本书是编著者根据多年的研究成果和国内外大量文献资料而编写成的。

本书着重介绍稀土元素地球化学的基础理论和研究方法。第一部分(1—5章)介绍稀土元素的晶体化学性质、矿物种类、分析测试及研究方法；第二部分(6—12章)阐述稀土元素在天体及地球各部分,包括岩石圈、水圈、生物圈中的分布特征及所形成的矿床类型；第三部分(13—16章)介绍稀土元素同位素、地球化学模型和地球化学实验等理论及在地质、地球化学中的应用,论述地球演化过程中稀土元素的行为。因此,本书既是一本地球化学理论与研究方法的参考书,又是一本数据手册。

本书适用于地质、冶金、海洋、土壤及环境保护等部门的生产、科研及教学人员,并可供高等院校有关专业的高年级学生及研究生参考。

### 地球化学理论丛书

#### 稀土元素地球化学

王中刚 于学元 赵振华 等 编著

责任编辑 谢洪源

科学出版社 出版

北京市东黄城根北街16号

化工出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1989年3月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1989年3月第一次印刷 印张: 34

印数: 平1—1,600 插页: 平1 精3

精1—750 字数: 793,000

ISBN 7-03-001033-7/P·190 (平)

ISBN 7-03-001034-5/P·191 (精)

定价: 平装22.60元

布脊精装24.70元

# 前 言

每一门学科都应该有它的代表作，以阐明它的基本原理、方法、研究宗旨、对象、内容和成果，使读者能应用它来发展科学事业并服务于国家经济建设，这就是我们编写《稀土元素地球化学》的基本出发点。

本世纪60年代以来，稀土元素地球化学的研究有了极明显的进步，时至今日，它已成为地球化学领域的一个重要组成部分，在研究天体与地球的演化、研究成岩、成矿作用等各个方面广泛应用了稀土元素地球化学的原理和方法，尤其是目前稀土元素同位素地球化学的发展，其意义更为深远。

就在这样的形势下，我们中国科学院地球化学研究所稀土元素地球化学矿物化学研究室便应运而生了，历史赋予我们以新的使命。在近几年的研究工作中，大家感到在进行稀土元素地球化学研究时，没有一本得心应手的参考书，查数据、作对比都很不方便；我们也常收到同行们的来信，询问或讨论一些有关的问题，但是由于受时间和篇幅限制，我们的回答不够及时和详尽。通过几年工作，我们手头积累了资料，也有了研究心得，同时也看到了同行们的许多研究成果，因而确实感到编写一本《稀土元素地球化学》的时机成熟了，经过一番讨论，就很快地行动起来，每人写一点，便成了这本书。各章的执笔人如下：第一章，王中刚、于学元、赵振华；第二章，张静；第三章，雷剑泉，王正珍、钱志鑫；第四章，王中刚；第五章，赵振华；第六章，张哲儒；第七章，于学元、赵振华；第八章，赵振华；第九章，王中刚；第十章，王贤觉、吴明清；第十一章，沈丽璞、宋云华；第十二章，王一先；第十三章，林传仙；第十四章，白正华；第十五章，黄舜华、赵振华；第十六章，赵振华。

本书是编著性质，有文献资料的综合，也有我们自己的工作，力求全书能够具有丰富、全面、客观的实际资料，有基本理论、基本规律，也有具体的研究方法，以此贡献于我国地球化学事业，贡献于我国社会主义建设。

各章初稿完成后，由王中刚、于学元、赵振华进行审定和总编，由李友梅负责编辑加工。

我们深切感谢裘愉卓、宋云华、周玲棣、王道德、梅厚钧、朱炳泉、王玉荣及田淑贵等同志在百忙中审阅了各章节并提出了许多宝贵意见，陆宝林、王之瑜及黄万才等同志精心绘制了各种图件，宋云华同志协助编辑加工。

在这本书完成清稿之际，世界上正处在研制稀土超导材料的热潮中。我们希望，稀土元素地球化学的发展，也将会出现新的热潮。

王中刚

1987年7月27日

# 目 录

前言	
第一章 绪论	(1)
第二章 稀土元素的晶体化学	(5)
第一节 概述	(5)
第二节 稀土元素的原子结构	(5)
第三节 稀土元素的分组与价态变化	(7)
第四节 稀土元素配位数与离子半径	(10)
第五节 稀土元素与其他元素在矿物中的置换关系	(12)
第六节 稀土元素的化学性质	(13)
第七节 稀土元素的物理性质	(15)
第三章 稀土元素分析方法	(17)
第一节 概况	(17)
第二节 稀土总量分析	(18)
第三节 稀土元素的分组与测定	(22)
第四节 单一稀土元素分析	(25)
第五节 稀土元素矿物分析	(41)
第四章 稀土元素矿物学	(45)
第一节 稀土元素矿物	(45)
第二节 含稀土元素的造岩矿物	(69)
第三节 关于稀土配分	(73)
第五章 稀土元素地球化学研究方法	(76)
第一节 稀土元素地球化学资料图解法	(76)
第二节 某些常用稀土元素地球化学参数的计算方法及其地球化学意义	(88)
第六章 稀土元素宇宙化学	(94)
第一节 太阳系中的稀土元素的丰度	(94)
第二节 稀土元素在星云演化过程中的行为	(95)
第三节 球粒陨石中的稀土元素	(98)
第四节 球粒陨石包体中的稀土元素	(106)
第五节 无球粒陨石中的稀土元素	(112)
第六节 月球中的稀土元素	(122)
第七章 火成岩中的稀土元素	(133)
第一节 超镁铁质岩石	(133)
第二节 镁铁质岩石	(162)
第三节 中性岩类	(166)

第四节	花岗岩类	212
第八章	沉积岩中的稀土元素	247
第一节	不同类型沉积岩中的稀土元素分布特征	247
第二节	沉积作用过程中的稀土元素地球化学	262
第三节	沉积相与气候对稀土元素分布的影响	265
第四节	构造环境与沉积时代对沉积岩中的稀土元素分布的影响	269
第五节	影响沉积岩中的稀土元素分布的其他因素	271
第六节	沉积岩中的Eu和Ce异常	272
第七节	稀土元素在沉积矿床地球化学研究中的应用	276
第九章	变质岩中的稀土元素	279
第一节	各类变质岩中的稀土元素分布	279
第二节	变质作用过程中的稀土元素的行为	286
第三节	关于变质岩原岩的恢复	289
第十章	水圈和生物圈中的稀土元素分布	292
第一节	天然水中的稀土元素分布及其地球化学特征	292
第二节	海洋沉积物中的稀土元素地球化学	299
第三节	稀土元素生物地球化学	305
第十一章	土壤及风化壳中的稀土元素分布	321
第一节	土壤中的稀土元素的丰度	321
第二节	各类风化壳中的稀土元素分布	330
第三节	风化过程中的稀土元素地球化学	336
第十二章	稀土元素矿床	343
第一节	稀土元素矿床类型和分布	343
第二节	与花岗岩类有关的成矿系列	344
第三节	与碱性超基性岩、霞石正长岩和正长岩有关的成矿系列	349
第四节	与沉积变质岩有关的成矿系列	354
第五节	与外生作用有关的矿床	358
第六节	复合成因矿床	359
第十三章	稀土元素放射性同位素衰变体系及其地质应用	364
第一节	放射性衰变	364
第二节	地质年代学——岩石和矿物的年龄	365
第三节	铍模式年龄	368
第四节	铍同位素作为示踪剂	370
第五节	海水同位素组成的变化	378
第六节	地壳和地幔的演化模型	379
第七节	Lu-Hf 同位素	381
第八节	Ba-La-Ce 同位素	382
第十四章	岩浆作用过程中的稀土元素地球化学模型	384
第一节	某些基本概念	384
第二节	熔融和结晶作用模型	386
第三节	过程的鉴别	393
第四节	分配系数的实验资料	404

第五节	岩浆作用过程模拟计算实例.....	(406)
第十五章	稀土元素地球化学实验.....	(427)
第一节	表生条件下的稀土元素地球化学实验.....	(427)
第二节	内生成矿作用过程中的稀土元素地球化学实验.....	(435)
第三节	稀土元素矿物的合成实验.....	(439)
第四节	熔融体中的稀土元素地球化学实验.....	(449)
第十六章	地球形成和演化过程中的稀土元素.....	(463)
第一节	太阳星云演化过程中的稀土元素的行为.....	(463)
第二节	地球形成过程中的稀土元素.....	(464)
第三节	稀土元素与地幔的不均一性.....	(466)
第四节	地壳演化过程中的稀土元素.....	(467)
第五节	陆壳化学演化过程中的稀土元素.....	(477)
参考文献	.....	(496)

# 第一章 绪 论

稀土元素地球化学是一门新兴的地球化学分支学科。它不仅研究稀土这一族元素在自然界的分布及赋存形式,而且着重探讨它们在地球各部分、各种岩石类型以及各种矿物中的组合关系,从而根据各种地质体的稀土组成特征来反演地质作用过程及其物理、化学条件,为研究地球演化与岩石成因,为寻找能源与矿产资源提供科学依据。

只要浏览一下近几年来有关地球化学、宇宙化学以及岩石学等方面的杂志,就可以得到这样的信息——稀土元素地球化学在发展中。近几年来,不仅有许多关于稀土元素地球化学的专门论述发表,而且在许多研究岩石成因、成矿作用、前寒武纪地质、地壳演化、宇宙化学、海洋化学及年代学方面的论文也常引用稀土元素地球化学证据。因此,Haskin(1984)在评价稀土元素地球化学的发展时写道:“目前,稀土元素地球化学已成为地球化学研究中的一个有力的工具。”

稀土在英文中称作“rare earths”,法文为“terres rares”,德文为“seltene erden”,俄文为“редкие земли”。文献中常用RE及TR这两种符号来代表稀土,若用REE,则代表稀土元素。本书中采用RE及REE。REE包括La, Ce, Pr, Nd, (Pm), Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu及Y等16个元素,即 $REE=La-Lu, Y$ 。

稀土元素是一个特殊的“元素族”,只要有其中一个元素出现,其余的就都会同时存在。不过,自然物质的稀土总量不同,各个稀土含量比例也不尽相同,这是因为各个稀土元素虽有其共性但也有其差异性,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。因此,稀土元素不仅是一种有远景的矿产资源,在工业、农业和国防上有重要用途,而且被看作是地球化学作用的指示剂,被广泛地应用于固体地球科学的各个方面。

以60年代为界,可以大致将稀土元素地球化学的发展划分为两个阶段:之前,主要研究稀土元素在地壳中的分散与富集规律,寻找它的矿床,这个时期的代表作是苏联科学院Власов(1964)主编的《稀有元素地球化学、矿物学及矿床成因类型》(Геохимия минералогия и генетические типы, месторождений редких элементов)一书。我国对白云鄂博铁-铌-稀土元素矿床物质成分与成矿规律的研究,确立了世界一个最大的稀土元素矿床,发现了黄河矿及褐钨铌矿等多种新的稀土元素矿物,这可以说是这个时期的一项重要贡献。之后,稀土元素逐渐成为地球化学的示踪剂,用于探讨地壳演化历史,成岩成矿物质来源及形成过程等方面的问题,这在最近Henderson(1984)主编的《稀土元素地球化学》(Rare Earth Element Geochemistry)一书中有充分的反映。

近代稀土元素地球化学的发展有赖于以下几个方面的重要贡献:

1. 60年代初期,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

天然物质中含量很低的各个稀土含量。例如，球粒陨石中Eu的含量仅为 $\pm 0.073$ ppm，而贫Ca无球粒陨石中Eu的含量更低，为 $\pm 0.004$ ppm，这样低的含量，用别的方法是很难准确测定的。此外，在样品量极少的情况下，如实验样品，也必须采用高灵敏，高精度的测试方法。

2. 1963年前后，Coryell等(1963)及Masuda(1962)分别提出了一种表示样品中稀土组成特征的图解方法，即稀土元素球粒陨石标准化分布模式，或称科里尔模式或科里尔-增田模式，它解决了直观地表示稀土元素分馏程度的方法，目前已被广泛采用。

3. 定量描述岩浆过程微量元素的行为Gast-Shaw模型(部分熔融模型及分异结晶模型)的建立和不断完善，从而能够根据稀土元素在岩浆岩中的分布，追溯成岩物质来源及形成过程。

4. 由自然斑晶法和实验法获得了各类岩石中主要造岩矿物的各个稀土元素矿物/熔体间的分配系数，这为应用Gast-Shaw模型创造了条件。

5. Haskin等(1966)关于陨石、太阳及地球物质中稀土元素分布的专著问世，提供了可以对比的基础资料。

6. Семёнов(1963)及Минеев(1969)对稀土元素矿物作了系统研究。

7. 70年代初建立的Sm-Nd同位素及年代测定方法，对K-Ar，U-Th-Pb和Rb-Sr法是一个重要补充。Nd同位素分馏理论的建立更进一步扩大了稀土元素在探讨岩石成因及地球演化中的应用范围。

8. 1978年，Earth Planet.Sci.Lett.杂志为纪念对发展微量元素地球化学定量模型作出重大贡献的Gast，出版一本名为《火成岩中的微量元素》的专集，它在近代地球化学研究中有很大的影响，从而奠定了稀土元素地球化学发展的基础。

近十多年来，稀土元素地球化学的研究已渗透到各个领域：

1. 陨石、月岩及太阳系中的稀土元素的丰度资料是积累得相当多的，它对了解球外物质生成时和后期演化过程中发生事件的性质提供了重要的信息。关于玻璃陨石的冲击溅射成因之说，从稀土元素分布特征上也得到了有力的证据。

2. 对于地球各层次物质组成的探讨，稀土元素及其他微量元素的研究提出了许多有意义的数据。长期以来被认为是均匀的地幔，已被稀土元素等分布资料否定了。大洋中脊玄武岩和大洋岛屿玄武岩在Sr，Pb，稀土元素同位素组成上的显著差异证实了这种看法，从稀土元素的角度可以将地幔划分为亏损型及富集型。

3. 稀土元素对大陆地壳的演化提供了重要信息。Taylor(1979)在研究地球各类物质稀土元素分布的基础上，确定能够代表地球各层次的“岩石样品”，从而求出各个元素的丰度值。他根据沉积剖面中稀土元素分布特征所提出的地壳演化的两阶段模式也是极有见地的。Jahn等(1981)根据稀土元素资料对早期地壳演化提出了壳源的再循环模式。Frey(1977)根据不同时代沉积铁矿床稀土元素分布模式的迥然差异作出在800—1900 Ma左右游离氧进入大气圈的论断。

4. 对深源包体、超基性岩及基性岩类，应用稀土元素及其他微量元素讨论其物质来源及分异形成过程最有成效，而积累的数据最多。Gast(1968a)据此所确立的拉斑玄武岩及碱性玄武岩是地幔物质在不同温压条件下不同熔融程度的产物，这种解释普遍



为人们所接受。

5. 在花岗岩类方面积累的稀土元素分析数据甚多。对于太古代花岗岩的成因；花岗岩成岩物质来源及类型的划分；成矿花岗岩的判别等，从稀土元素分布资料得到不少新的启示。

6. 在变质岩方面的兴趣在于原岩的恢复，从而着眼于探讨不同程度变质作用过程中稀土元素的“活动性”问题，初步得出在角闪岩相变质程度以下（中—低级变质作用）稀土元素基本上没有迁移的结论，用稀土元素恢复原岩岩性是可能的。

7. 页岩的平均稀土含量可以被看作地壳的丰度值，Haskin等（1968）测定的“北美页岩组合样”的数据被广泛引用。Ронов等（1970）和Балашов（1976）曾系统地研究俄罗斯地台沉积岩中稀土元素分布的特点，探讨了时代、构造及气候等因素对稀土元素的行为的影响。

8. 关于风化壳中稀土元素性状的研究，近几年取得显著的进展。对稀土元素在风化壳中的赋存形式、迁移、分异及富集规律等有了较深刻的认识。

9. 研究稀土元素在成矿作用中的行为，有助于探讨成矿物质来源、氧化还原特征、形成过程及对岩石含矿性的判别等，国内外在这方面都取得了一些成功的实例。此外，稀土元素在区分某些成矿类型上也卓有成效。

10. 与稀土元素有关的测定矿物、岩石的年龄方法已发展有Sm-Nd, Lu-Hf及La-Ce法等。Nd同位素对区分年轻的玄武岩类型，对探讨地球的演化及岩石成因模式等亦是一个有力的工具。

我国稀土元素地球化学的研究工作起步较晚，在50年代到70年代还主要限于有关稀土矿产资源及矿物学的研究。稀土元素地球化学研究的关键在于稀土元素分析技术的突破。70年代末及80年代初，国内相继建立了离子交换薄膜-X射线荧光光谱法、仪器中子活化分析法及等离子体光谱法等，从而在花岗岩、火山岩、变质岩、沉积岩、陨石、地幔包体、海洋沉积物、黄土、土壤、环境及矿床等领域都开展了稀土元素地球化学研究，近几年来发表的有关文章也相当多，取得了许多有意义的成果。1985年11月举行的第一次全国稀土元素地球化学学术讨论会上收到了140余篇论文，这反映了我国稀土元素地球化学研究工作的蓬勃发展。与目前世界稀土元素地球化学研究的现状来比较，我们在花岗岩以及矿床方面积累的稀土元素资料是极其丰富的，我们研究的领域也是广阔的。但是，在有关稀土元素实验研究及同位素方面的工作却是相当薄弱。为了促进和推动这一学科的发展，似应加强和注意以下几方面的工作：

1. 改进分析方法，提高分析精度，要解决低含量( $\Sigma RE_2O_3 < 10 ppm$ )样品以及 $\Sigma Ce$ 与 $\Sigma Y$ 含量相差悬殊样品的稀土含量测定，必要时建立我们自己的稀土元素分析标准样。

2. 开展实验研究，广泛测定各种介质中各类矿物的稀土元素分配系数，不断完善与发展稀土元素分配理论。

3. 努力开展稀土元素同位素的研究，目前首先要建立稀土元素同位素的测定方法与技术设备，提供稀土元素同位素年代学数据，并将稀土元素同位素分馏理论应用在地质科学的各个方面。

4. 建立稀土元素数据库及信息系统。

5. 稀土元素地球化学的研究不能孤立地进行，首先要有坚实的基础地质工作，同时

亦要与同位素研究、实验以及其他微量元素的研究工作紧密结合，这样，它才有强大的生命力。

目前，国外已经出版了几种稀土元素地球化学的专著或系统资料。

Haskin, Schmitt和Smith在1966年发表的“Meteoritic, Solar and Terrestrial Rare Earth Distributions”，首先系统地给出各类自然物质的稀土元素分布数据，为类比研究创造了条件。

在Wedepohl (1970) 主编的“Handbook of Geochemistry”一书中，Herrmann (1970) 撰写了稀土元素一章，比较完整地给出了宇宙及地球各类岩石和矿物中的稀土组成，不失为一本数据手册，但从目前来看，数据已略嫌陈旧。

在60年代，郭承基 (1963) 编著了《稀土矿物化学》，将矿物的成因与化学组成紧密联系在一起。

保加利亚学者Алексиев (1974) 写出了第一本稀土元素地球化学专著“Геохимия Редкоземельных Элементов”，该书收集了各类岩石的稀土组成资料，在大量的统计基础上，划分了各种岩石类型。Алексиев(1974)的作图方法也比较特殊，但所用资料系早期的分析数据，难免欠精确。

随后，Баланов (1976) 亦编写了“Геохимия Редкоземельных Элементов”一书，着重讨论了各个地质作用过程中的稀土元素地球化学的行为，尤其对沉积作用过程中的稀土元素地球化学研究有其独到之处。

在Gschneidner(1979)主编的《稀土物理和化学手册》(Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths) 中，Haskin和Paster撰写了稀土地球化学与矿物学一章，是一篇综合论述的文章，但数据不多。

Henderson (1984) 主编的“Rare Earth Element Geochemistry”全面概括了稀土元素地球化学在各个方面的进展，说明了稀土元素在地球化学研究中的价值。

在当前稀土元素地球化学迅速发展的形势下，大家都希望有一本介绍稀土元素地球化学研究方法和能够方便查找数据的参考书。鉴于这种愿望，结合我们在近几年稀土元素地球化学研究中遇到的问题和取得的实际资料及成果，同时还参照国内外近年来取得的新进展和新数据，编写了这本《稀土元素地球化学》，我们希望它能成为地球化学理论参考书，又是研究方法与数据的手册，贡献于我国的稀土元素地球化学研究事业。

# 第二章 稀土元素的晶体化学

## 第一节 概述

稀土元素，包括镧系及钇，它们位于周期表上的IIIB族，同族元素还有铥及铪系（图2.1）。

IA												IIA															IIIA					IVA				VA				VIA				VIIA		0													
1	H											3		Li	4		Be											5		B	6		C	7		N	8		O	9		F	10		Ne														
11	Na	12		Mg	IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIII						IB		IIB		13		Al	14		Si	15		P	16		S	17		Cl	18		Ar																	
19	K	20		Ca	21		Sc	22		Ti	23		V	24		Cr	25		Mn	26		Fe	27		Co	28		Ni	29		Cu	30		Zn	31		Ga	32		Ge	33		As	34		Se	35		Br	36		Kr							
37	Rb	38		Sr	39		Y	40		Zr	41		Nb	42		Mo	43		Tc	44		Ru	45		Rh	46		Pd	47		Ag	48		Cd	49		In	50		Sn	51		Sb	52		Te	53		I	54		Xe							
55	Cs	56		Ba	57		La	72		Hf	73		Ta	74		W	75		Re	76		Os	77		Ir	78		Pt	79		Au	80		Hg	81		Tl	82		Pb	83		Bi	84		Po	85		At	86		Rn							
87	Fr	88		Ra	89		Ac											58		Ce	59		Pr	60		Nd	61		Pm	62		Sm	63		Eu	64		Gd	65		Tb	66		Dy	67		Ho	68		Er	69		Tm	70		Yb	71		Lu
																		90		Th	91		Pa	92		U	93		Np	94		Pu	95		Am	96		Cm	97		Bk	98		Cf	99		Es	100		Fm	101		Md	102		No	103		Lr

图 2.1 元素周期表

镧系元素又包括La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 及Lu, 可用Ln作为镧系的总体符号, 或写作La—Lu。此外, 因为第39号元素Y的性质也和它们十分相似, 所以把Y与Ln合在一起, 统称为稀土元素。

有些著作中将第21号元素(Sc)也划为稀土元素行列, 但从现代许多化学资料及地球化学研究表明, 它的性质和运动规律均与Y及Ln有较大的差异, 多数作者已不再将它归在稀土元素中了。值得指出的是, 近年来在稀土元素分离过程中发现, 镧系中的Ac与La的性质却有许多相似之处。

## 第二节 稀土元素的原子结构

镧系元素原子的电子壳层的构型如表2.1所示, 其中分别给出了它们的基态和三种不同的氧化态。La为一个处在 $5d^16s^2$ 基态的外电子层的构型, La失去 $5d^16s^2$ 电子后则呈惰性气体(Xe)型的电子分布, 而下一个元素Ce则因电子层能量的交错, 新增加的电子却充填在 $5s^25p^6$ 两亚层之内的4f亚层上, 这样一直到Lu把4f亚层充满为止。稀土元素离

子化的一般顺序是两个8s电子首先给出，然后是一个5d或4f电子，它们在能量上接近于3s电子，如再给出一个4f电子则要求的能量太高，使稀土难以成为四价状态，故镧系元素多呈三价，Y的情况与此类似不再另述。4f电子被5s<sup>2</sup>和5p<sup>6</sup>亚层上的8个电子所屏蔽，因此，它们在化学反应中没有显示。也就是说，因为4f亚层上电子数目的不同，不至于导致它们在化学性质上有多少差异和影响配位场的效应。所以在自然界稀土元素总是作为一个整体产出，而不是只出现其中某一个或几个元素。

表2.1 镧系元素基态与氧化态的电子构型  
(Henderson, 1984)

原子序数	元素符号	电 子 构 型			
		0	+1	+2	+3
57	La	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]5d <sup>2</sup>	[Xe]5d <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>
58	Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>
59	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>
60	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>
61	Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>
62	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>
63	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>
64	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>
65	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
66	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>
67	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>
68	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>
69	Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>
70	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>
71	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>

注：[Xe]=Xe的电子构型：1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup> 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup>。

稀土元素原子结构的特点是原子序数(Z)大而电子层结构复杂，因而使它们在自然界中含量低。此外，其原子核大，原子吸收慢中子能力特别强，并能转变为其他元素，这是它们在宇宙中的丰度低的原因。

偶数稀土元素都具有几种稳定的同位素，其中含有中子数为82和核子数为偶数的同位素(Ce, Nd, Sm)，其键能最高，为最稳定的一组核子。它们与La和Y是稀土元素在自然界中分布最广泛的元素。非偶数稀土元素多数只具有一种稳定的同位素，其核子数总是奇数(N+Z)，它们在自然界分布较少。这种奇、偶数元素在自然界的分布规律，即某一偶数元素在自然界的分布量总是大于与其相邻的两个奇数元素，被称作奥多-哈尔金斯规则，它在稀土元素上表现最明显(图2.2)。

镧系元素，从La到Lu的离子半径是随原子序数的增加而递减的，这种反常现象就是所谓的镧系收缩。

在稀土元素原子结构中，由于核电荷与未充满的4f亚层之间不完全的电子屏蔽，随着原子序数的连续增加，作用在每个4f电子上的有效核电荷增加了，导致4f亚层缩小，从而表现在从La到Lu，其原子序数逐渐增加而离子半径逐渐减小。图2.3表示这种有规律的变化。

镧系收缩进一步使各稀土元素之间的晶体化学性质非常相似，这是它们在自然界共存的又一个主要原因。

受镧系收缩的影响，在镧系以后的Hf和Ta，其离子半径分别与上一周期的Zr和Nb非常接近 ( $Hf^{4+}=0.78 \text{ \AA}$ ,  $Zr^{4+}=0.79 \text{ \AA}$ ,  $Ta^{5+}=0.68 \text{ \AA}$ ,  $Nb^{5+}=0.69 \text{ \AA}$ )，相应其化学性质的差别也就小，这解释了为什么自然界Zr与Hf，Nb与Ta总是密切共生的原因。

因为Y的位置在Dy与Ho之间，所以它们的地球化学性质很相近，在许多矿物与岩石中有同步的分布特征。

### 第三节 稀土元素的 分组与价态变化

从表 2.1 可见，电子在4f亚层上的充填，到Eu和Gd时刚好充填了一半，即半满状态，这是镧系元素特有的“惰性气体”结构。在4f亚层充满时的14个电子中，前7个电子与后7个电子的区别在于不同的自旋，即其方向相反。这就是将镧系分为轻稀土(LREE)与重稀土(HREE)的物理基础。LREE包括：La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu; HREE包括：Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu。可是从化学的观点来看，这个界限是不清晰的，例如，Eu的性质与Gd极相近，它也可以归在重稀土中。由于Y的性质与重稀土更为接近，它的离子半径处在Dy与Ho之间，因此将它归在重稀土中。另外还有分为铈族( $\Sigma Ce$ )和钇族( $\Sigma Y$ )的分类法： $\Sigma Ce = LREE$ ,  $\Sigma Y = HREE + Y$ 。4f亚层处在全满状态的最后一个元素Lu，它的结构也是极其稳定的惰性气体型。由于这种惰性气体型的结构特征，因此，La, Gd及Lu有其相似性，Meуеп将稀土元素排成两列，得出一个很有意义的稀土元素离子周期表(图2.4)(廖世明等译，1963)。

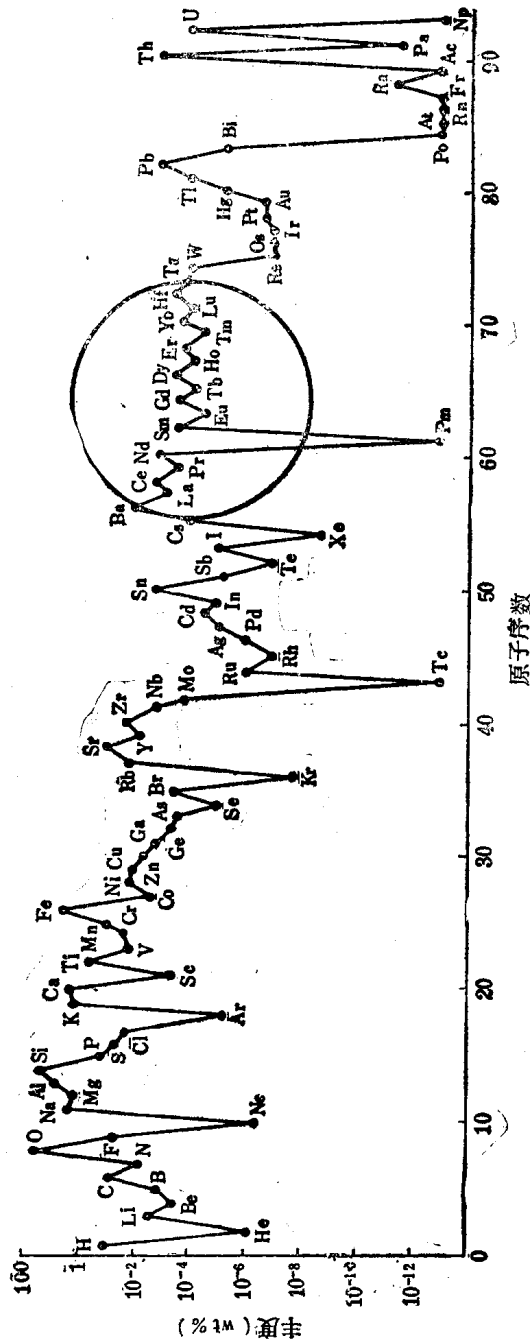


图 2.2 第1—93号元素在地壳中的丰度  
圆圈中的稀土元素具有最明显的奇偶数分布规律

这个离子周期表不仅解释了轻稀土与重稀土的分组问题，而且有助于说明各稀土元素价态的变化。例如，离子周期表的第 I 族是由 Ce 和 Tb 组成。Ce 原子具有最不稳定的 4f 亚层充填，Ce<sup>3+</sup> 有趋向于给出唯一的一个 4f 电子而成 Ce<sup>4+</sup>，并转为具有惰性气体型的 La<sup>3+</sup> 结构特征，因此，Ce 除呈 Ce<sup>3+</sup> 外，在自然界中常有 Ce<sup>4+</sup> 状态，在碱性岩氧化带中出现的方钨石 (CeO<sub>2</sub>)，就是一个很好的例证。以此类推，Tb<sup>3+</sup> 可因再丢失一个 4f 电子而成 Gd<sup>3+</sup> 结构，但是，在自然界，Tb<sup>4+</sup> 却远不如 Ce<sup>4+</sup> 那样突出，其理由可能与下面所述的 Pr 与 Dy 的情况一样。

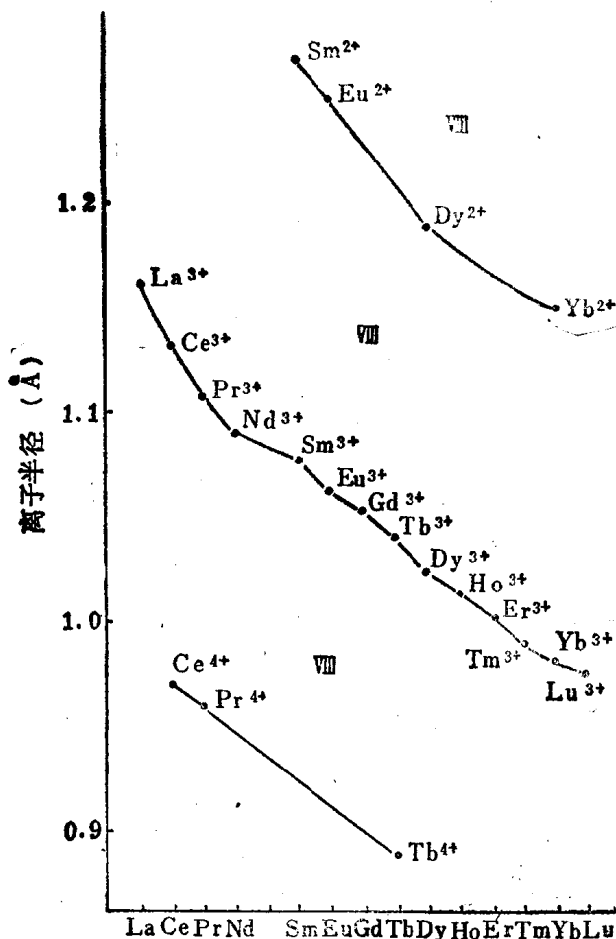


图 2.3 镧系收缩 (Ⅶ配位)

与第 I 族的情形相反，但却相似，即第 VI 族的 Eu<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 不是给出电子而是得到电子，它们得到电子后分别转变为 Gd<sup>3+</sup> 和 Lu<sup>3+</sup> 状态而被还原成 Eu<sup>2+</sup> 及 Yb<sup>2+</sup>。Eu<sup>2+</sup> 在

自然界分布较广，尤其是在火成岩及其矿物中。此外，菱锆矿、磷氯铅矿、热液形成的萤石及方解石中都有 Eu<sup>2+</sup> 存在。据推测，萤石中还可能含有 Yb<sup>2+</sup>。Sm<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 在理论

自 Pr 开始有两种倾向：一方面趋向于给出 4f 电子而具有 La<sup>3+</sup> 的结构，而另一方面由于核电荷增加与 4f 电子间的作用加强，不允许它将电子轻易给出，因此，Pr<sup>4+</sup> 的存在就比较困难，理论上还应有 Pr<sup>5+</sup>。Dy 的情况也与此类似，但 Dy<sup>4+</sup> 的存在更困难。

Ⅲ 和 Ⅳ 族元素，Nd 与 Ho，Pm 与 Er 更未发现变价，它们不可能达到 La<sup>3+</sup> 和 Gd<sup>3+</sup> 的结构。

I	II	III	IV	V	VI	VII
						La <sup>3+</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>
Ce <sup>3+</sup> 4f <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Pr <sup>3+</sup> 4f <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Nd <sup>3+</sup> 4f <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Pm <sup>3+</sup> 4f <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Sm <sup>3+</sup> 4f <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Eu <sup>3+</sup> 4f <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Gd <sup>3+</sup> 4f <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>
Tb <sup>3+</sup> 4f <sup>8</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Dy <sup>3+</sup> 4f <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Ho <sup>3+</sup> 4f <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Er <sup>3+</sup> 4f <sup>11</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Tm <sup>3+</sup> 4f <sup>12</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Yb <sup>2+</sup> 4f <sup>13</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Lu <sup>3+</sup> 4f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>

图 2.4 稀土元素“离子周期表” (I—VII 为分族号)

自然界分布较广，尤其是在火成岩及其矿物中。此外，菱锆矿、磷氯铅矿、热液形成的萤石及方解石中都有 Eu<sup>2+</sup> 存在。据推测，萤石中还可能含有 Yb<sup>2+</sup>。Sm<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 在理论

上也是如此，而实际上 $Tm^{2+}$ 则未被发现（图2.5），说明了稀土元素价态的变化情况。

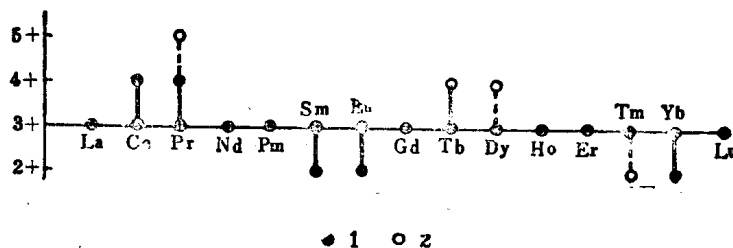


图 2.5 稀土元素价态的变化  
1. 实际存在的 2. 推断存在的

由于价态的变化影响离子半径 ( $R$ ) 和离子电位 ( $\frac{z}{r}$ ), 例如 $Ce^{3+}$ 离子半径为 $1.07 \text{ \AA}$ , 而 $Ce^{4+}$ 为 $0.88 \text{ \AA}$ ;  $Eu^{3+}$ 为 $0.98 \text{ \AA}$ , 而 $Eu^{2+}$ 则为 $1.32 \text{ \AA}$ , 从而影响其晶体的化学性质及地球化学的行为, 使它们之间发生分馏。在表生作用带, 由于 $Ce^{3+}$ 氧化成 $Ce^{4+}$ 与其他 $RE^{3+}$ 发生分离, 致使在表生带出现一些亏损Ce的岩石、土壤及矿物。 $Ce^{3+}$ 的氧化电位 ( $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ ) 在碱性介质中为 $0.3V$ , 在酸性介质中为 $+1.3-1.7V$ 。因此,  $Ce^{4+}$ 的化合物只有在碱性介质和高氧化电位的表生带中才能形成。在酸性介质中发生氧化是不太可能的, 因而要求高电位值已超过纯水分解的电位值 ( $+1.23V$ )。Tb $^{3+}$ 的情况可能类似。

$Eu^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ 及 $Sm^{3+}$ 的还原电位分别为 $+0.43$ ,  $+0.55$ 和 $+0.85V$ , 因此它们只有在酸性介质或强还原介质中才可能被还原, 这种情况在自然界是不多的, 尤其是对 $Yb^{3+}$ 和 $Sm^{3+}$ 来说。

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。由于 $Ce^{4+}$ 离子半径小、电位高, 因此碱性最弱。而由于 $Eu^{2+}$ 的离子半径在稀土元素中最大, 离子电位低并具强碱性, 因此它们在自然界演化过程中 (例如岩浆作用及表生作用条件下) 会与其他稀土元素发生分离。地球化学专家们则根据这种分异程度进一步讨论成岩成矿过程中的物理化学条件。

各个元素不同变价离子的比例取决于体系的成分、温度、压力以及氧化还原等因素:

### 1. 成分的控制

Morris和Haskin (1974) 指出, 在Ca, Mg, Al-硅酸盐液体中,  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ 比值随  $(Al+Si)/O$  的原子比值增加而增加, 即随熔体的聚合程度增加而增加。Drake和Weill (1975) 认为,  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ 比值可用来指示氧化还原条件, 而成分的变化对比值的影响不大。

### 2. 氧化还原条件的控制

许多学者 (Towell等, 1965; Philpotts, 1970; Drake, 1975) 都注意到矿物中  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  比值可能是矿物形成时氧逸度的指示剂。

Philpotts (1970) 提出, 如何求出 $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ 比值的办法, 他首先认为 $Sr^{2+}$ 的电荷及离子半径均与 $Eu^{2+}$ 一致或相近, 这两种离子在岩石体系中的分配系数也应该是一致的, 据此可用来计算 $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ 的比值并推出氧逸度。例如, 硅酸盐熔体及长石体系中,  $Eu^{2+}$ 与 $Eu^{3+}$ 在该两相 ( $\alpha$ 与 $\beta$ ) 中的分配是不一样的, 如果两相平衡, 那末 $Eu^{2+}$ 及 $Eu^{3+}$ 的

浓度可按以下程序求出：

$$\begin{aligned} \therefore & \quad [\text{Eu}]_a = [\text{Eu}^{2+}]_a + [\text{Eu}^{3+}]_a \\ & \quad [\text{Eu}]_\beta = [\text{Eu}^{2+}]_\beta + [\text{Eu}^{3+}]_\beta \\ \therefore & \quad [\text{Eu}]_\beta = D_{\beta/a}^{2+}([\text{Eu}]_a - [\text{Eu}^{3+}]_a) + D_{\beta/a}^{3+}[\text{Eu}^{3+}]_a \\ \text{或} & \quad [\text{Eu}^{3+}]_a = ([\text{Eu}]_\beta - D_{\beta/a}^{2+}[\text{Eu}]_a) / (D_{\beta/a}^{3+} - D_{\beta/a}^{2+}) \\ & \quad [\text{Eu}^{2+}]_a = [\text{Eu}]_a - [\text{Eu}^{3+}]_a \end{aligned}$$

式中  $D_{\beta/a}^{n+}$  是Eu的  $n^+$  状态在  $\beta$  相及  $\alpha$  相之间的分配系数。 $D_{\beta/a}^{3+}$  可以用 Sr 在  $\beta$  及  $\alpha$  相间的分配系数来替代，因此在应用本方法时必须具备以下条件：

- (1) Sr 在  $\beta$  与  $\alpha$  相之间的分配系数；
- (2) Eu 在  $\beta$  与  $\alpha$  相中的浓度；
- (3)  $D_{\beta/a}^{3+}$  的值，可根据其他三价稀土元素在  $\beta$  相和  $\alpha$  相中的分配系数对原子序数作图后用内插法求出。

这方法已成功地用在玄武岩、安山岩、英安岩中长石、辉石及基质相中Eu的分布的推导 (Philpotts, 1970)。

但必须指出，如果  $\text{Eu}^{2+}$  及  $\text{Eu}^{3+}$  在  $\alpha$  相中的分配相差不大，也许会导致本方法有较大的误差。

### 3. 温度与压力的控制

Morris和Haskin (1974) 研究表明，在淬火的Ca, Mg-硅酸盐及Ca, Al-硅酸盐液体中，作为温度函数的  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  比值变化表明， $\text{Eu}^{3+}$  被还原成  $\text{Eu}^{2+}$  是吸热反应， $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  比值随温度升高而增加。但是还不能轻易将此结果引伸到其他硅酸盐体系中，因为正如前面所述，体系的成分也会影响不同氧化态的比例，所以还需要进一步研究。

目前，还没有关于压力对岩浆中铕氧化态影响的实验数据。

## 第四节 稀土元素配位数与离子半径

矿物中稀土元素配位数有较大的变化范围，从6到12，甚至还会更高。较小的稀土离子可占据6次配位的位置，但这种情况不多，通常稀土元素配位数是比较大的。例如在榍石中为7；锆石中为8；独居石中为9；褐帘石中为11；钙钛矿中为12。稀土元素占位的多样性使得矿物化学问题复杂化。尽管如此，很多矿物还是被研究清楚了。

配位数与离子半径之间有一定的相关关系。较大的离子趋于占据较大的晶格位置及缺陷位置。离子半径也是配位数与电荷的函数。

Shannon和Prewitt (1969, 1970) 编制了一个氧化物及氟化物中元素离子半径的经验表。这个表Shannon (1976) 又作了修正，表2.2给出了修正的对氧离子半径为  $1.40 \text{ \AA}$  的稀土元素在不同配位数时的离子半径值。

稀土元素离子半径的这种规律性的变化，在矿物晶体结构中有明显的反映。例如，褐钇铋矿与褐钇铋矿族矿物，其晶胞大小与稀土组成呈函数关系 (图2.6)。此外，硅铍钇矿-硅铍钇矿族，铈硅磷灰石-钇硅磷灰石族矿物也有类似的情况。

稀土与其他阳离子的离子半径比较表明，与稀土元素离子半径大小相似的其他阳离子并不很多。 $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  与三价状态的轻稀土近似 (例如呈六次配位时， $\text{Na}^+ = 1.02 \text{ \AA}$ ；



表2.2 稀土元素及某些其他元素的离子在不同配位数时  
对 $O^{2-}=1.40 \text{ \AA}$ 的离子半径值( $\text{\AA}$ )  
(Shannon, 1976)

离子	配位数	离子半径 ( $\text{\AA}$ )	离子	配位数	离子半径 ( $\text{\AA}$ )	离子	配位数	离子半径 ( $\text{\AA}$ )	离子	配位数	离子半径 ( $\text{\AA}$ )		
La <sup>3+</sup>	VI	1.032	Sm <sup>3+</sup>	VIII	1.079	Er <sup>3+</sup>	VI	0.890	Sr <sup>2+</sup>	VI	1.18		
	VII	1.10		IX	1.132		VII	0.945		VII	1.21		
	VIII	1.160		XII	1.24		VIII	1.004		VIII	1.26		
	IX	1.216		Eu <sup>2+</sup>	VI		1.17	IX		1.062	IX	1.31	
	X	1.27			VII		1.20	Tm <sup>2+</sup>		VI	1.03	X	1.36
	XII	1.36			VIII		1.25			VII	1.09	XII	1.44
Ce <sup>3+</sup>	VI	1.01	Eu <sup>3+</sup>		IX	1.30	Tm <sup>3+</sup>	VI	0.880	Mn <sup>2+</sup>	IV <sup>a</sup>	0.66	
	VII	1.07		X	1.35	VIII		0.994	V <sup>a</sup>		0.75		
	VIII	1.143		VI	0.947	IX		1.052	VI <sup>a</sup>		0.830		
	IX	1.196		VII	1.01	Yb <sup>2+</sup>		VI	1.02		VII <sup>a</sup>	0.90	
	X	1.25		VIII	1.066			VII	1.08		VIII	0.96	
	XII	1.34		IX	1.120			VIII	1.14		Pb <sup>2+</sup>	IV	0.98
Ce <sup>4+</sup>	VI	0.87	Gd <sup>3+</sup>	VI	0.938		Yb <sup>3+</sup>	VI	0.868	VI		1.19	
	VIII	0.97		VII	1.09	VII		0.925	VII	1.23			
	X	1.07		VIII	1.053	VIII		0.985	VIII	1.29			
	XII	1.14		IX	1.107	IX		1.042	IX	1.35			
Pr <sup>3+</sup>	VI	0.99	Tb <sup>3+</sup>	VI	0.923	Lu <sup>3+</sup>	VI	0.861	X	1.40			
	VIII	1.126		VII	0.98		VIII	0.977	XI	1.45			
	IX	1.176		VII	1.040		IX	1.032	XII	1.49			
Pr <sup>4+</sup>	VI	0.85	Tb <sup>4+</sup>	IX	1.095	Na <sup>+</sup>	IV	0.99	Y <sup>3+</sup>	VI	0.900		
	VIII	0.96		VI	0.76		V	1.00		VII	0.96		
Nd <sup>3+</sup>	VIII	1.29	Dy <sup>2+</sup>	VII	0.88		VI	1.02	VIII	1.019			
	IX	1.35		VI	1.07		VII	1.12	IX	1.075			
Nd <sup>4+</sup>	VI	0.983	Dy <sup>3+</sup>	VII	1.13	Ca <sup>2+</sup>	VIII	1.18	Th <sup>4+</sup>	VI	0.94		
	VIII	1.109		VIII	1.19		IX	1.24		VIII	1.05		
	IX	1.162		VI	0.912		XII	1.39		IX	1.09		
	XII	1.27		VII	0.97		VI	1.00		X	1.13		
Sm <sup>2+</sup>	VII	1.22		VIII	1.027		VII	1.06		XI	1.18		
	VIII	1.27		IX	1.083		VIII	1.12		XII	1.21		
	IX	1.32		Ho <sup>3+</sup>	VI		0.901	IX		1.18	U <sup>4+</sup>	VI	0.89
Sm <sup>3+</sup>	VI	0.958	VIII		1.015	X	1.23	VII	0.95				
	VII	1.02	IX		1.072	XII	1.34	VIII	1.00				
			X		1.12			IX	1.05				
							XII	1.17					

Ca<sup>2+</sup>=1.00 $\text{\AA}$ )。Eu<sup>2+</sup>与Sr<sup>2+</sup>离子半径相似(六次配位时, Sr<sup>2+</sup>=1.18 $\text{\AA}$ ; Eu<sup>2+</sup>=1.17 $\text{\AA}$ )。K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>及Ba<sup>2+</sup>大于任何三价状态的稀土离子。过渡族元素离子, 除Mn<sup>2+</sup>, Th<sup>4+</sup>, 及U<sup>4+</sup>外, 离子半径都是比较小的。因此, 有利于稀土元素富集而形成自己的独立矿物。

稀土离子, 尤其是轻稀土离子较大, 而不利于形成稀土络合物。在地球化学上, 可能存在碳酸盐、硫酸盐、氟化物、氯化物等络合物, 已知稀土在富CO<sub>2</sub>的溶液中特别活泼。Wendlandt和Harrison(1979)的实验表明。稀土元素在不混溶的硅酸盐-碳酸盐熔体体系中进入碳酸盐熔体, 共存的富CO<sub>2</sub>蒸气进一步富集稀土元素。Flynn和Burnham