

PRILOG ISTRAŽIVANJU ELEMENATA RIJETKIH ZEMALJA U SEDIMENTNIM STIJENAMA

Josip CRNIČKI

Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Viša geotehnička škola,
Hinkovičeva 7, YU — 42000 Varaždin

Ključne riječi: Elementi rijetkih zemalja, Sedimentne stijene, Geokemija, Mineralogija.

U radu su opisane osnovne karakteristike geokemije elemenata rijetkih zemalja (ERZ), mineralogije ERZ, te sadržaja i distribucije ERZ u sedimentnim stijinama. Uvedena je i objašnjena nova sistematizacija minerala ERZ, kao i sistematizacija ponašanja ERZ u sedimentacijskom ciklusu.

Key-words: Rare Earth Elements, Sedimentary rocks, Geochemistry, Mineralogy.

The main features of the geochemistry of rare earth elements (REE), REE mineralogy and the REE contents and distributions in sedimentary rocks are presented. A new classification of REE minerals as well as a new systematic order of the REE behaviour in sedimentology is introduced and explained.

Uvod

Od početka 1960-tih godina geolozi su počeli intenzivnije istraživati elemente rijetkih zemalja (simbol: ERZ), odnosno lantanide. Pojačano zanimanje za ERZ javilo se zbog dva razloga: (1) Razvoj fizikalno-kemijskih analitičkih metoda omogućio je brzo i relativno jeftino određivanje elemenata u tragovima, pa tako i lantanida, s donjim granicama detekcije u području između 0,1 i 10 ppm. (2) Istraživanje lantanida u geološkim uzorcima, zbog njihovih specifičnih kemijskih i geokemijskih svojstva pružila su jasniji uvid u genezu minerala, stijena i ruda.

U Jugoslaviji je glavna pažnja poklonjena elementima rijetkih zemalja u boksitima. Maksimović (1968—1987) je objavio više radova o lantanidima u boksitima iz Bosne, Srbije, Crne Gore i mediteranskih zemalja. Vukotić i Dragović (1982—1986) objavili su nekoliko radova o lantanidima u boksitima i magmatskim stijinama Crne Gore, Čatović (1979) u boksitima Hercegovine. Istraživanja ERZ u Hrvatskoj počela su nešto kasnije (Crnički, 1987a i 1987b, Crnički i Jurković, 1988). Istraženi su lantanidi u uzorcima boksita i terra rossa-e iz Istre, Like i Dalmacije.

U ovom radu autor daje vlastite priloge za: (a) novu sistematizaciju minerala ERZ, i (b) sistematizaciju ponašanja ERZ u sedimentacijskom krugu, o čemu do sada nema podataka u svjetskoj literaturi.

Elementi rijetkih zemalja (ERZ)

Grupu elemenata rijetkih zemalja, pronašao je 1794. godine finski kemičar Gadolin. Od jednog kemijskog elementa u početku, grupa je narasla na 17 kemijskim elemenata. Oni nisu ni rijetki, a niti su zemlje (poput kalcija ili magnezija). Naziv »elementi rijetkih zemalja« zadržan je zbog tradicije. Najrjeđeg lantanida Lu ima 0,5 ppm u litosferi, ali ga ima više od srebra (0,07 ppm u litosferi), zlata (0,004 ppm), žive (0,08 ppm). Lantan i cerij su najrasprostranjeniji ERZ u litosferi (30 i 60 ppm) i češći su čak od kobalta (25 ppm), molibdena (1,5 ppm), kositra (2 ppm), volframa (1,5 ppm), torija (9,6 ppm) i urana (2,7 ppm).

U ovom radu koristimo oznake propisane od Komisije za nomenklaturu kod Intern. Union of Pure and Applied Chemistry (Encyclopaedia Britannica, 1975):

ERZ = elementi rijetkih zemalja (svih 17 elemenata, tj. Sc, Y, La i 14 lantanida). Obzirom što se prometij ne nalazi u prirodi, a skandinavski obično ne analizira, to ovdje pod ERZ razmatramo 15 elemenata, tj. bez Sc i Pm.

ΣREE = suma ili zbroj elemenata rijetkih zemalja (na engleskom jeziku: *rare earth elements*), predstavlja zbroj svih dostupnih količina ERZ u g/t (ili ppm). $\Sigma LREE$ = suma laganijih (*light*) elemenata La-serije (La, Ce, Pr, Nn, Sm) u g/t (ppm) ili %. $\Sigma HREE$ = suma teških (*heavy*) lantanida (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) u g/t (ppm) ili %.

Geokemijska svojstva elemenata rijetkih zemalja

Vanjske elektronske ljuske atoma elemenata rijetkih zemalja su slične, ionski radiusi su bližih dužina, pa se zbog toga javljaju u mineralima međusobne zamjene pojedinih elemenata iz skupine ERZ. Međutim, postoji velika razlika između pojedinih ERZ i svaki od njih ima svoje vlastite karakteristike.

Povećanjem rednog broja elementa povećava se i naboj i privlačna snaga jezgre. Pošto se broj elektrona povećava samo u unutrašnjoj ljuski (4f) to dolazi do postepenog smanjenja ionskog radiusa u La-seriji, od La do Lu, što nazivamo *kontrakcijom lantanida*. Ona je značajna kod ionske zamjene, formiranja kompleksnih spojeva, i kod ponašanja ERZ u različitim pH i Eh uvjetima. Normalno stanje svih elemenata rijetkih zemalja je 3+ stupanj oksidacije. U prirodi se također javlja Ce^{4+} , koji u kiseloj sredini ima jak oksidacijski učinak. U mineralima i vodenim otopinama ima i Eu^{2+} iona.

Bazičnost hidroksida lantanida se smanjuje od La do Lu. Hidroksidi se talože pri pH 6,0 do 8,4 i nerastvorljivi su u višku alkalija, ali se otapaju u kiselinama, i to lakše porastom rednog broja. Elementi rijetkih zemalja rado ulaze u kompleksne spojeve s kalijem, natrijem, amonijakom, fluorom, fosforom i karbonatima, pri čemu se stabilnost kompleksnih spojeva povećava sa smanjenjem ionskog radiusa (Merisov i Smanenkova, 1983).

Prijedlog nove sistematizacije minerala ERZ

Prilikom istraživanja ERZ u boksitima Hrvatske (Crnićki, 1987a) utvrđeno je da postoji 38 osnovnih kombinacija kationa i aniona u mineralima ERZ. Većina od njih su tipični kompleksni spojevi. Najčešći su minerali s po dva kompleksna aniona karbonata i fluora. Njih ima 8 od 38 (ili 21%). Slijede minerali koji sadrže fluor, ali bez karbonatne grupe. Njih ima još 8 (21%). To znači da 16 (ili 42%) minerala ERZ sadrži fluor-anion.

Po učestalosti slijede minerali s OH^- anionskom grupom, kojih ima 12 (ili 32%). Ovi minerali se razlikuju od prethodne fluor-karbonatne skupine, jer sadrže uz OH^- redovito i neke od ovih elemenata: fosfor, silicij, aluminij, željezo ili titan.

Autor je uočio postojanje dvije različite skupine ERZ minerala (uz nekoliko iznimaka): (1) U mineralima prve skupine uz elemente rijetkih zemalja glavni kemijski element je fluor. Uz fluor minerali ove skupine u oko 50% slučajeva sadrže karbonatne anione. Minerali ove skupine u pravilu ne sadrže fosfor, silicij, aluminij, željezo, titan, niobij i tantal, a također nemaju OH^- ili H_2O grupu, uz iznimku hidroksilbastnezita. (2) U mineralima druge skupine

uz elemente rijetkih zemalja glavna je OH^- anionska grupa, ili H_2O , a onda fosfor. Minerali ove skupine u pravilu ne sadrže fluor i karbonatnu grupu. U ovoj skupini minerala ERZ česti su Si, Al, Fe, Ti, Nb i Ta. Minerala koji su anomalni, koji pripadaju jednoj i drugoj skupini istovremeno ima samo 4. Podjela minerala ERZ na dvije skupine razlikuje se od drugih sistematika. Potpun značaj ovakve podjele još nije jasan, ali da postoji genetska veza ovako podijeljenih minerala s koncentracijom ERZ u ležištima boksita dokazano je kod istraživanja ERZ u boksitima Hrvatske.

Sistematizacija ponašanja ERZ u sedimentacijskom ciklusu

Istraživanjem elemenata rijetkih zemalja u krškim boksitima, koristeći istodobno poznate podatke o istraživanjima ERZ u stijenama litosfere i posebno u sedimentacijskim procesima, autor je sistematizirao ponašanje elemenata rijetkih zemalja u sedimentacijskom ciklusu. Usprikoš i nekih kontradiktornih stavova u literaturi bilo je moguće formulirati jednu opću misao koja se logički uklapa u ono što je poznato o elementima rijetkih zemalja s jedne strane, te o sedimentnim stijenama i procesima s druge strane (Fleet, 1986; Humphris, 1986; Gavrilenko i Sahonenok, 1986; Solodov i dr., 1987).

ERZ u sedimentnim u odnosu na magmatske i metamorfne stijene

Ponašanje elemenata rijetkih zemalja u sedimentnim stijenama razlikuje se u odnosu na njihovo ponašanje kod magmatskih i metamorfnih stijena. U sedimentnom ciklusu ERZ su prilično pokretni, dok se geokemijska istraživanja ERZ u magmatskim i metamorfnim stijenama temelje na skoro potpunoj nepokretljivosti ERZ u uvjetima koji su karakteristični za magmatske i metamorfne procese u litosferi. Promjene količine i spektra distribucije ERZ u tim stijenama mogu se javiti samo kod frakcije kristalizacije magme ili djelomičnog taljenja stijena, ili kod najviših stupnjeva metamorfizma.

ERZ i uloga vode

U sedimentnom ciklusu elementi rijetkih zemalja su vrlo pokretljivi u vodi, bilo otopljeni kao ioni i kompleksni ioni, ili adsorbirani na koloidnim česticama gline. Za vrijeme metamorfnih procesa gotovo nema migracije ERZ u vodenim otopinama, bez obzira na njihovu visoku agresivnost. Kod magmatskih procesa uloga vode spominje se samo kod migracije ERZ u hidrotermalnim otopinama, pogotovo ako po-

stoje uvjeti za formiranje kompleksnih spojeva ERZ, tj. ako su prisutni ioni hidrokarbonata, fluora, fosfora, kalija, natrija ili kompleksni ioni aluminija i željeza.

ERZ i uloga vlažne ili suhe klime

U sedimentnom ciklusu ERZ imaju dva oblika ponašanja: (a) U uvjetima suhe (aridne) klime elementi rijetkih zemalja su stabilni i nepokretni, skoro kao u magmatskom i metamorfnom ciklusu. (b) U vlažnoj (humidnoj) klimi, posebno tamo gdje se izmjenjuju vlažne i suhe tople sezone, dolazi nakon intenzivnog kemijskog trošenja stijena i do snažne migracije elemenata rijetkih zemalja.

pH i migracija laganih i teških ERZ

Kod migracije elemenata rijetkih zemalja u sedimentacijskom ciklusu različito se ponašaju lagani u odnosu na teške lantanide, zbog toga što lagani ERZ imaju veće ionske radiuse i bazičniji su u odnosu na teške lantanide (Homjakov, 1963; Maksimović, 1976a; Podporina, 1985): (a) Lagani ERZ u kiseloj sredini brzo odlaze u otopinu kao samostalni ioni, ili lako grade topive kompleksne spojeve s ionima hidrokarbonata, fluora, fosfora, kalija, natrija, humusnim ionima, pa slobodno migriraju u kiseloj vodi. S druge strane, u bazičnoj sredini lagani ERZ su slabo pokretni, ne odlaze u otopinu, a oni koji su u otopini brzo se adsorbiraju na koloidnim česticama gline, pa mogu migrirati samo s glinom. (b) Teški ERZ su u kiseloj sredini teško pokretljivi, pogotovo što u kiseloj vodi ne mogu ući u pokretne kompleksne spojeve, a ako su u otopini u ionskom ili kompleksnom obliku brzo će biti adsorbirani na koloidnim česticama gline. S druge strane, u bazičnoj sredini teški ERZ lako odlaze u otopinu, bez teškoća grade u vodi topive kompleksne spojeve i brzo migriraju vodom.

ERZ u fazama od kemijskog trošenja do boksitizacije

U procesu stvaranja ležišta boksita mineralni materijal i njegov sadržaj ERZ može proći kroz nekoliko slijedećih faza, ili kroz sve nabrojene faze, a neke od njih mogu se i više puta ponoviti: (a) Kemijsko trošenje stijena, (b) Lateritizacija I, (c) Boksitizacija I, (d) Transport, (e) Sedimentacija, (f) Lateritizacija II, (g) Boksitizacija II.

Odlučujući utjecaj na kretanje ERZ u svim ovim fazama ima pH vodene otopine. Kad se promatra geneza boksita, sve nabrojene faze odvijaju se u toploj klimi s vlažnim sezonama.

ERZ i kemijsko trošenje stijena

(a) Kemijsko trošenje magmatskih i drugih alumosilikatnih stijena, pod djelovanjem oborinskih voda i CO_2 iz zraka, odvija se u površinskom dijelu litosfere u slabo kiselim uvjetima. Formiran profil trošenja u gornjem dijelu sadrži kaolinske gline i u tom dijelu je kiseo, a niže prema zoni dezintegracije (koja je neposredno iznad ishodišnih stijena) postupno prelazi u bazični. (b) U početku kaolinske gline zone trošenja sadrže toliko ERZ (tj. ΣREE) kao što je suma ERZ u glavnim mineralima ishodišne stijene, dakle, bez sadržaja ERZ u akcesornim mineralima. Djelovanjem kiselih voda lagani elementi rijetkih zemalja odlaze iz gline, a sakupljaju se teški, pa se $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ kaolinske gline postepeno smanjuje. Lagani ERZ međutim, dijelom se skupljaju u nižoj bazičnoj zoni dezintegracije, ali pretežno odlaze s vodom iz sistema.

ERZ i laterizacija

(a) Do laterizacije alumosilikatnog mineralnog materijala može doći: (I) istovremeno (in situ) s kemijskim trošenjem (laterizacija I), ili (II) nakon transporta i sedimentacije (laterizacija II). (b) Uz ostale promjene koji se događaju pri lateritizaciji kod procesa lateritizacije formirani hidroksidi željeza selektivno adsorbiraju lagane ERZ, pa na lateritnom profilu postoji pozitivna korelacija između % Fe i $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ (Podporina, 1985). (c) Kod laterizacije u potpunosti vrijede zaključci opisani za proces boksitizacije.

ERZ i boksitizacija

(a) Do boksitizacije mineralnog materijala (slično kao kod laterizacije) može doći: (I) istovremeno s kemijskim trošenjem stijene (boksitizacija I), ili nakon transporta i sedimentacije (boksitizacija II). Kriterij za raspoznavanje boksitizacije I od boksitizacije II naveden je u posljednjoj točki. (b) U toku procesa boksitizacije, kada se otapa silicij otapaju se i ERZ, koji mogu migrirati kod nižih pH kao otopljeni hidroksidi, a kod viših pH kao hidrokarbonati i kompleksni spojevi i to prema podini ležišta, pa ako se tamo nalazi geokemijska barijera (npr. vapnenac) doći će do akumulacije ERZ (Maksimović, 1968, 1976a, 1976b; Maksimović i Papastamatiou, 1973; Maksimović i Roaldset, 1976; Valetton, 1985; Maksimović i Buser, 1986; Trubelja i dr., 1986). Utvrđeno je da postoji pozitivna korelacija između intenziteta boksitizacije (kvalitete boksita) i stupnja obogaćenja lantanida (Maksimović i Dangić, 1984). (c) Koncentracija ERZ u podinskom dijelu ležišta je dokaz da se boksitizacija odvijala u sadašnjoj poziciji ležišta (in situ) (Maksimović, 1976a, i drugi auto-

ri navedeni kod točke b). (d) Boksitizacija i kretanje ERZ prema podini ležišta može potrajati do prekriivanja ležišta krovinskim naslagama, kada se znatno smanjuje količina cirkulirajuće vode u ležištu, a smanjuje se i vodopropusnost boksita (Maksimović, 1976a). (e) ERZ akumulirani u najdonjem dijelu ležišta krškog boksita su adsorbirani na česticama gline (ili mineralima boksita), ili čine nove autigene minerale ERZ, a nikako nisu u sastavu detritičnih minerala. Ovu problematiku obradili su slijedeći autori: Jurković i Sakač (1964), Šinkovec (1976), Bardossy i Panto (1973), Maksimović i Roaldset (1976), Maksimović i Panto (1981, 1983), Maksimović (1980). (f) Utvrđeno je da sekundarni procesi u ležištima boksita, poput piritizacije, deferitizacije, resilifikacije ne mogu poremetiti primarnu vertikalnu distribuciju ERZ i njihov spektralni odnos nastao za vrijeme boksitizacije. Ni snažna tektonska aktivnost neće imati utjecaj na distribuciju ERZ u ležištu krškog boksita (Maksimović, 1976a; Maksimović i De Weisse, 1979). (g) Ako su elementi rijetkih zemalja koncentrirani u krovinskom dijelu ležišta boksita onda se radi o prevrnutom ležištu (Maksimović i De Weisse, 1979).

ERZ za vrijeme transporta

Mineralni materijal koji sadrži ERZ, može se transportirati vodom i vjetrom, a elementi rijetkih zemalja u obliku običnih i kompleksnih iona mogu biti transportirani vodom. (a) Kod transporta vjetrom elementi rijetkih minerala se prenose u sastavu mineralnih zrna rezistentnih minerala i koloidnih čestica gline i sitnog praha. Prilikom eolskog transporta ne dešava se nikakva promjena u ukupnoj količini ERZ ili u odnosu $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$. (b) Prilikom transporta vodom dolazi do intenzivnog akumuliranja ERZ na koloidnim česticama gline i praha, pa ΣREE u glini može porasti nekoliko puta. U kiselim vodama akumuliraju se teški lantanidi na česticama gline, a u bazičnim vodama lagani ERZ. Ovu problematiku su opisali: Cullers i dr. (1979), Maksimović i Panto (1981), Vukotić i Dragović (1982), Podporina (1985) i Humphris (1986). (c) Elementi rijetkih zemalja mogu biti transportirani vodom kao samostalni ioni ili u sastavu kompleksnih iona. Ioni laganih ERZ prenose se u kiselim vodama, a u bazičnim vodama krškog područja pokretni su ioni teških lantanida (Ronov i dr., 1967; Krajanov, 1968; Maksimović, 1976a; Guichard i dr., 1979; Humphris, 1986). (d) U prvom transportnom ciklusu ΣREE i spektar distribucije ERZ u glinama bit će prilično sličan količini i distribuciji ERZ u ishodišnoj stijeni. Nakon nekoliko ciklusa transporta, pretaloživanja i međusobnog miješanja sedi-

menata različitog izvora i sastava, raspored ERZ u sedimentima će izgubiti sličnost s matičnom stijenom, jer postoji tendencija da se elementi rijetkih zemalja po količini ERZ i njihovom spektru distribucije homogeniziraju i približe prosjeku šejlova u gornjem dijelu litosfere (npr. kompozitu evropskih šejlova). Ovo pitanje su obradili: Ronov i dr. (1967), Balašov i Kazanov (1968), Cullers i dr. (1975. i 1979), Graf (1977) i Fryer (1977).

ERZ za vrijeme sedimentacije na kopnu

Sedimentacija ERZ u morskim uvjetima je specifično pitanje koje ovdje neće biti razmatrano. Situacija u kopnenim prilikama je slijedeća: (a) U suhim i dobro dreniranim depresijama na kontinentu može se taložiti mineralni materijal donešen vjetrom ili vodom. Za vrijeme sedimentacije u takvim prilikama kod eolskih sedimenata neće biti nikakvih reakcija i promjena u sadržaju ili spektru distribucije ERZ. Ako se sedimentacija odvija u kiselim vodama istaložene gline bit će bogate teškim lantanidima, a lagani će biti odnešeni vodom kroz prirodne drenažne kanale (pukotine, rasjede i sl.). Kod sedimentacije na kršu, gdje su vode bazične, u depresijama će zaostati gline s mnogo laganih ERZ, a teški lantanidi bit će odneseni vodom kroz razne prirodne drenažne kanale. Viša numerička vrijednost $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ za istaložen materijal iz istog ishodišnog područja ukazuje na duži vremenski interval kroz koji je mineralna materija bila izložena bazičnim površinskim vodama, odnosno na veću dužinu transporta u kršu (Vukotić i Dragović, 1982). (b) Kod sedimentacije u močvarama postoji nekoliko mogućnosti frakcioniranja elemenata rijetkih zemalja, ovisno o pH dolazeće vode i pH vode u depresiji. Spomenut ćemo slučaj kad u depresiju koja je ispunjena kiselom vodom uđe bazična voda, poput vode u kršu, koja nosi ione i kompleksne ione teških lantanida i lagane ERZ adsorbirane na koloidnim česticama gline. Dolaskom bazične vode u kiselu močvaru javlja se neutralizacija, dio laganih ERZ napustit će glinu, ali će još veći dio teških lantanida biti adsorbiran na česticama gline. Glina koja se sedimentira bit će bogata i laganim i teškim lantanidima, pa će hondritski normalizirana krivulja za ERZ takve gline imati neobičan konkavan U oblik (Maksimović, 1976b i 1976c; Vukotić i Dragović, 1982. i 1983).

Kriterij

za ocjenu mineralnog materijala »in situ« pomoću elemenata rijetkih zemalja

(a) Alumosilikatne stijene u sedimentnom ciklusu mogu biti obogaćene ERZ samo za vrijeme transporta vodom, ili za vrijeme sedimen-

tacije u močvarnim prilikama, kada se intenzivno vrši adsorpcija ERZ na koloidnim česticama gline i praha. Prema tome povećan sadržaj ERZ u boksitu u odnosu na ishodišnu stijenu ukazuje da je alumosilikatna stijena bila transportirana do mjesta boksitizacije (i obogaćena s ERZ za vrijeme transporta vodom).
(b) Boksiti nastali in situ ili pretaloženi vjet-

rom ne mogu imati u prosjeku za cijelo ležište viši koeficijent koncentracije za lantan ili neki lantanid od koeficijenta koncentracije za titan. Ako je koeficijent koncentracije za La veći od onog za Ti onda je boksit donesen vodom i pretaložen, a do povećanja količine La je došlo zbog adsorpcije lantana (donesenog vodom iz drugog područja) na česticama gline ili boksita.

Primljeno: 29. XI. 1988.

Prihvaćeno: 6. II. 1989.

LITERATURA

- Balašov, J. A. i Kazakov, G. A. (1968): Faktory frakcioniranja redkozemeljnyh elementov v glaukonitah. *Geohimija*, 6, 722—726, Moskva.
- Bardossy, G. and Panto, G. (1973): Trace mineral and element investigation in bauxites by electron probe. 3eme Congres ICSOBA, 47—53, Nice.
- Crnički, J. (1987a): Raspodjela lantanida u boksitima Hrvatske i njihovo značenje za genezu boksita. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, p. 176, Zagreb.
- Crnički, J. (1987b): Rare earth elements in terra rossa from Istria and Dalmatia (Yugoslavia). Meeting of European Geol. Soc., Dubrovnik.
- Crnički, J. and Jurković, I. (1988): Rare earth elements in Triassic bauxites of Croatia (Yugoslavia). VI International congress of ICSOBA, Sao Paulo.
- Cullers, R., Chaudhuri, S., Arnold, B., Lee, M. and Wolf, C. W. Jr. (1975): Rare earth distributions in clay minerals and in the clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geoch. et cosmoch. acta*, 39, 1691—1703, Oxford.
- Cullers, R., Chaudhuri, S., Kilbane, N. and Koch, R. (1979): Rare earths in size fractions age sedimentary rocks of Pennsylvanian-Permian age from the mid-continent of the U. S. A., *Geoch. et cosmoch. acta*, 43, 1285—1301, Oxford.
- Čatović, F. (1979): Rijetki elementi u boksitima Hercegovine. Doktorska disertacija, Univerzitet u Sarajevu, p. 138, Sarajevo.
- Encyclopaedia Britannica (1975): Micropaedia, vol. VIII, Chicago.
- Fleet, A. J. (1986): Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. Iz knjige: Henderson, P. (editor): Rare earth element geochemistry. Elsevier, 343—374, Amsterdam.
- Fryer, B. J. (1977): Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states. *Geoch. et cosmoch. acta*, 41, 361—367.
- Gavrilenko, V. V. i Sahonenok, V. V. (1986): Osnovy geohimii redkih litofilnyh metallov. Izd. Leningrad. universitet, 170, Leningrad.
- Graf, J. L. (1977): REE as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks. *Econ. geol.*, 72, 527—548, El Paso.
- Guichard, F., Church, T. M., Treuil, M. and Jaffrezic, H. (1979): Rare earths in barites. *Geoch. et cosmoch. acta*, 43, 983—997, Oxford.
- Homjakov, A. P. (1963): O vzajmosvjazi među soderžanjem i sastavom redkih zemelj v mineralah. *Geohimija*, 2, 115—121, Moskva.
- Humphris, S. E. (1986): The mobility of the rare earth elements in the crust. Iz knjige: Henderson, P. (editor): Rare earth element geochemistry. Elsevier, 317—342, Amsterdam.
- Jurković, I. and Sakač, K. (1964): Stratigraphical, paragenetical and genetical characteristics of the bauxite in Yugoslavia. Sympos. ICSOBA, v. I, 253—263, Zagreb.
- Krajnov, S. R. (1968): Osobnosti rasprostranjenja i formi migraciji redkih elementov-gidrolizatov (Nb, Tr, Be) v prirodnyh vodah s ščeločnoj reakcijej. *Geohimija*, 3, 342—354, Moskva.
- Maksimović, Z. (1968): Distribution of trace elements in bauxite deposits of Hercegovina, Yugoslavia. *Travaux du ICSOBA*, 5, 31—36, Zagreb.
- Maksimović, Z. (1976a): Genesis of some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Travaux du ICSOBA*, 13, 1—14, Zagreb.
- Maksimović, Z. (1976b): Mikroelementi u nekim našim ležištima boksita i njihov značaj. IV jugosl. simp. o istraživanju i eksploataciji boksita, Hercegovini.
- Maksimović, Z. (1976c): Geochemical and mineralogical study of »white bauxites« from Bijele Poljane, Montenegro, Yugoslavia. 7th conf. on clay mineralogy and petrology, 253—261, Karlovy Vary.
- Maksimović, Z. (1980): The origin of yttrium and lanthanides in karstic bauxites of the Grebnik mountain, Yugoslavia. *Bull. de l'Academie Serbe, Classe des sciences naturelles*, 20, 1—6, Beograd.
- Maksimović, Z. i Buser, A. (1986): Geohemijske karakteristike nekih boksita Slovenije. XI kongres geologa Jugoslavije, Tara. Knj. 3 — Petrologija, geohemija, tektonika, 33—43, Beograd.
- Maksimović, Z. i Dangić, A. (1984): Geohemijski aspekti porekla i geneze boksita Vlasenice. *Akademija nauka i umetnosti B. i H., Radovi LXXV, odelenje tehn. nauka, knj. 8*, 139—151, Sarajevo.
- Maksimović, Z. and De Weisse, G. (1979): Geochemical study of an overturned bauxite deposits in Les Codouls (S. France). *Travaux du ICSOBA*, 15, 109—120, Zagreb.
- Maksimović, Z. and Panto, G. (1981): Synchisite-(Nd) from Grebnik bauxite deposit, Yugoslavia. *Acta geologica, Acad. Sci. Hungaricae*, 24 (2—4), 217—222, Budapest.
- Maksimović, Z. and Panto, G. (1983): Mineralogy of yttrium and lanthanide elements in karstic bauxite deposits. *Travaux ICSOBA*, 18, 191—200, Zagreb.
- Maksimović, Z. et Papastamatiou, J. (1973): Distribution d'oligoelements dans les gisements de bauxite de la Grece centrale. III Intern. Congress ICSOBA, 33—46, Nice.
- Maksimović, Z. and Roaldset, E. (1976): Lanthanide elements in some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Travaux du ICSOBA*, 13, 199—220, Zagreb.
- Merisov, J. I. i Šmanenkova, G. I. (1983): Redkozemelnye elementy. Iz: Opređenje redkih i radioaktivnyh elementov v mineralnom syrje. Nedra, 13—37, Moskva.
- Podporina, E. K. (1985): Redkozemelnye elementy v korah vyvetrivanja. Nauka, 126, Moskva.
- Ronov, A. B., Balašov, J. A. i Migdison, A. A. (1967): Geohimija redkozemeljnyh elementov v osadočnom ciklu. *Geohimija*, 1, 3—19, Moskva.

- Sodolov, N. A., Semenov, E. I. i Burkov, V. V. (1987): Geologičeskij spravočnik po tjaželjim litofilnijim redkim metallom. Nedra, p. 439, Moskva.
- Šinkovec, B. (1976): Sadržaj nekih mikroelemenata u boksitima SR Hrvatske. Zbornik IV jugosl. simpozij istr. i eksploat. boksita, 33—40, Hercegnovi.
- Trubelja, F., Papeš, J. i Maksimović, Z. (1986): Ležište trijaskog glinovitog boksita u selu Bjelaj kod Bosanskog Petrovca. XI kongres geologa Jugoslavije. Tara. Knj. 4, 219—226, Beograd.
- Valeton, I. (1985): Alpine orogeny and genesis of nickel laterites and bauxites during Jurassic and Cretaceous in Greece. *Travaux du ICSOBA*, 14—15, 33—51, Zagreb.
- Vukotić, P. and Dragović, D. (1982): The contribution of intermediate igneous rocks to the source material of Montenegrin red bauxites. *Travaux du ICSOBA*, 17, 283—291, Zagreb.
- Vukotić, P. and Dragović, D. (1983): Distribution of rare earth elements in samples from Bijele Poljane white bauxite deposits. *Travaux du ICSOBA*, 18, 181—190, Zagreb.

A Contribution to the Research on Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks

J. Crnički

Sensitive and precise analytical instruments have appeared during the last twenty years and now the content of individual rare earth elements (REE) can be measured in rock samples as low as 0.1 to 10 ppm. A classification of REE behavior in sedimentary processes is reported in this paper, and it is based on many published data, and on some conclusions written by Fleet (1986), Humphris (1986), Podgorina (1985), Gavrilenko and Sahonenok (1986), (1986), Solodov et al. (1987), Crnički (1987a) and many others.

The REE have a specific significance for interpretations in the sedimentary petrology due to their regular behaviour in continuous order from La (low atomic number = light, large ions; precipitation of hydroxides at pH 8.4) gradually to Lu (higher atomic number = heavy, smaller ions; precipitation of hydroxides at pH 6.0). These facts are the main reason for one by one weathering of REE (selectively light or heavy ones), as well as for successive differences in ion exchange activity of REE, and for gradual formation of complex REE compounds together with ions of sodium, potassium, ammonia, fluorides, phosphates or carbonates.

A new classification of REE minerals is introduced. The possible geochemical significance of the classification is pointed out.

The classification of behavior of REE in the sedimentary cycle is described and documented in the following sections of the paper (with only brief and general remarks reported here):

(1) The content of REE in sedimentary rocks versus their contents in igneous and metamorphic rocks. The main difference: The REE content in the sedimentary rocks is changeable, as the REE are generally mobile in the sedimentary cycle.

(2) REE and water: In the sedimentary cycle the REE are very mobile, as these metals could be dissolved in water as ions or complex ions. The REE could be carried by water together with clay particles, as REE ions are easily adsorbed by clay minerals. In metamorphic cycle water is not carrying the REE. In igneous processes the REE could be moved within hydrothermal stage only if there are present complex ions of certain cations.

(3) REE and climatic factors: In an arid climate the REE are not mobile at all. In a humid climate the REE are easily weathered, could be moved by water, and easily precipitated and accumulated.

(4) pH and REE mobility: Different mobility of light REE (LREE = from La to Sm) and heavy REE (HREE = from Gd to Lu) is reported. Because the LREE have larger ionic radiuses and they are more alkaline than the HREE, the LREE are quickly moved from rocks to water in acid conditions (pH < 7), but at pH > 7 they are immovable. The HREE could move at pH > 7, but in acid water they are immovable.

(5.1) REE and weathering: Rain water is carrying an amount of atmospheric CO₂ and it is slightly acid. At the top part of a weathered rock section the acid rain water is dissolving LREE. Water with REE ions is penetrating down the weathered section, and as there is usually pH > 7 at the bottom of the weathered zone, the LREE will precipitate as complex minerals, or they could be adsorbed by clay minerals.

(5.2) REE and laterization: The general behaviour of the REE in the laterization zone is the same as described in section (5.1). In addition the LREE are selectively adsorbed by iron hydroxides, and there is a high positive correlation of Fe versus Σ LREE/ Σ HREE in laterites.

(5.3) REE and bauxitization: The same as (5.1) and (5.2), but at the footwall side of bauxite layers there are limestones, and they are acting as a strong geochemical barrier having alkaline pH. Intense precipitation of LREE always occur at the barrier (Maksimović, 1968 and 1976b). A high positive correlation between degree of bauxitization (quality of bauxite) and Σ REE, especially Σ LREE has been reported. Concentration of the REE at the lowest part of bauxite deposit occurs only if bauxites had been bauxitized in situ.

The following sections of the paper are dealing with: (5.4) the REE and transport of weathered products, (5.5) behaviour of REE in places of sedimentation, and (5.6) the REE pattern as a criterion for in situ mineral material.