

## REE v zgornjih delih tal, nastalih na granodioritu

### REE in the upper soil developed on granodiorite

MAJA PLASKAN<sup>1</sup>, NINA ZUPANČIČ<sup>2</sup>, MIHA MIŠIČ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Brilejeva 16, 1000 Ljubljana; e-mail: maja.plaskan@siol.net

<sup>2</sup>Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana;  
e-mail: nina.zupancic@ntfgeo.uni-lj.si

<sup>3</sup>Geološki zavod Slovenije, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana; e-mail: miha.misic@geo-zs.si

Received: June 5, 2003    Accepted: September 15, 2003

**Izvleček:** V razmerah humidne klime kamnine hitro in globoko preperevajo. Vzorce svežih kamnin zato ni lahko dobiti. V pričujoči raziskavi smo zato ugotavljali možnost petrološke interpretacije pohorskega granodiorita iz vzorcev tal. V hondritno normaliziranih vzorcih tal so se prvotne oblike REE kamnin bolj ali manj ohranile, najbolj očitno pa so se vzorci kamnin in tal ločili v osiromašitvi REE (predvsem MREE) v tleh. Po normalizaciji s Ti, smo z masno bilanco ugotovili, da so se REE mobilizirale pri preperevanju. REE so se lahko sprostile bodisi zaradi preperevanja glavnih kamninotvornih silikatov, kot je rogovača, preperevanja nekaterih akcesornih mineralov, kot so epidot, ortit in sfen, ali tudi zaradi preperevanja glinenih mineralov, v katere se sekundarno vključujejo. Možno je, da je bila osiromašitev z MREE posledica prednostnega odstranjevanja plagioklazov ter apatita pri preperevanju. Vermikulit, ostanki rogovače in biotita so morda prednostno vezali HREE. Rezultati rentgenske analize večinoma potrjujejo ugotovitve masne bilance. Ujemanje vzorcev REE kamnin in tal potrjuje tudi statistična analiza (t-test). Ugotovili smo, da se velik delež informacije o matični kamnini ohrani v porazdelitvenem vzorcu redkih zemelj kljub temu, da so tla osiromašena v njihovi vsebnosti.

**Abstract:** In humid conditions rocks weather rapidly and intensively, so fresh samples are not always available. Therefore in this study we try to find out if petrological interpretations of Pohorje granodiorite is possible from the soils developed on it. The chondrite-normalised REE pattern of bedrock remains similar in soil samples. Obvious differences are in a depletion in REE (especially MREE) in the soil. After Ti normalisation mass balance showed REE mobilization during weathering. REE could be released by weathering of rock-forming silicate minerals such as hornblende, weathering of some accessory minerals such as epidote, allanite, titanite or because of clay minerals weathering in which they are secondarily bonded. It is possible that depletion in MREE was a consequence of advanced releasing of plagioclases and apatite during weathering. Vermiculite, and remains of hornblende and biotite might preferably bound HREE. X-ray diffraction results mostly confirm conclusions of mass balance. Matching of rock and soil samples is confirmed also by statistical analysis (t-test). We found out that REE are mobilised during rock weathering and soil formation, but their fractionation patterns are not significantly influenced by these processes.

**Ključne besede:** preperevanje, granodiorit, tla, REE, mobilizacija, Pohorje

**Key words:** weathering, granodiorite, soil, REE, mobilization, Pohorje

## UVOD

Petrološke raziskave temeljijo na predpostavki, da kamnine kažejo na magmatski izvor ter petrogenetske procese<sup>[1,2]</sup>. Glavne in številne sledne prvine so mobilne tako pri kopenskem in podmorskem preperevanju kot tudi pri različnih višjetemperaturnih procesih<sup>[3]</sup>. V teh primerih omenjenih prvin ni mogoče uporabiti za petrološke interpretacije. V primeru spremenjenih in metamorforiziranih kamnin se je zato za modeliranje procesov delnega taljenja in frakcionirane kristalizacije kot tudi določanje tektonskih okolij povečala uporaba nemobilnih slednih prvin (večinoma Ti, Hf, Th, Ta, Y, Zr in Nb) in prvin redkih zemelj (v nadaljevanju REE). V sedimentih, tleh in drugih materialih zato z njimi ugotavljajo njihov izvor. Pri tem je pomembno, da lahko napovemo vedenje REE v različnih okoljih<sup>[3-5]</sup>.

Vendar so številni avtorji<sup>[2,6-19]</sup> ugotovili, da so REE mobilne tako pri preperevanju v različnih klimatskih območjih, kakor tudi pri preperevanju hidrotermalnih spremenjenih granitoidnih kamnin. REE se lahko mobilizirajo znotraj profila celo pri zelo nizki stopnji kemičnega preperevanja<sup>[18]</sup>. Profili preperevanja niso zaprti sistemi. Masni transport v in iz talnega horizonta poteka s padavinami in podtalnico<sup>[6,16-19]</sup>. Pridobitve in izgube REE med preperevanjem naj bi bile funkcija relativne pomembnosti naslednjih dejavnikov<sup>[3,7]</sup>: (a) količine REE v matični kamnini, njihove porazdelitve, vrste mineralov, v katerih se v kamnini koncentrirajo, pa tudi relativne stabilnosti mineralov v stiku s tekočino (morska voda, podtalnica, metasomatske ali hidrotermalne raztopine), (b) koncentracije REE v tekočini,

porazdelitve REE med minerali in tekočino ter sposobnosti tekočine za transport REE iz sistema in (c) sposobnosti sekundarnih mineralov, da vključijo REE, sproščene iz primarnih mineralov.

Nekateri avtorji<sup>[6,8,10-13,15,17-19]</sup> menijo, da pri preperevanju ne prihaja samo do mobilizacije, ampak večinoma tudi do frakcionacije REE.

Magmatske kamnine hitro preperevajo. Pri tem običajno nastane debel talni profil. Zato pogosto težko najdemo tako izdanek kakor tudi svež vzorec kamnine. V raziskavi smo zato na primeru pohorskih magmatskih kamnin želeli ugotoviti, koliko za petrološko interpretacijo pomembne informacije se ohrani med preperevanjem kamnine v tla. Pri tem smo uporabili literaturne podatke o kemični ter mineraloški sestavi kamnin in podatke o vzorčenih tleh iz sedanje raziskave.

## MATERIALI IN METODE

### Lokacija in vzorčevanje

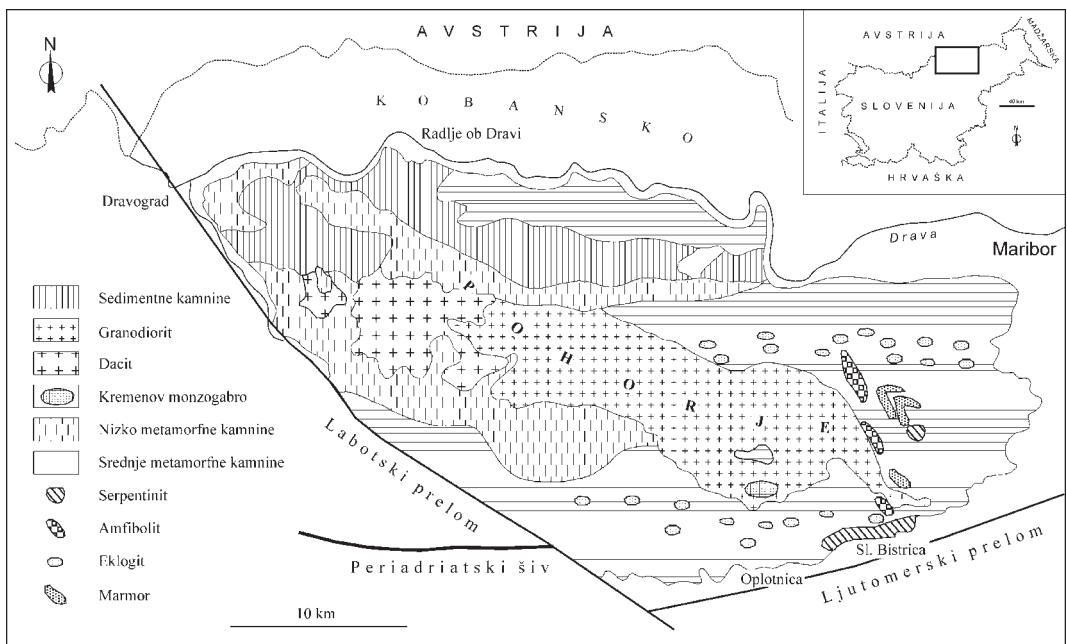
Pohorje je predalpski sredogorski masiv v severovzhodni Sloveniji. Leži sredi severnega zmernege pasu, ki mu vremenske in klimatske razmere ustvarjajo prodori hladnega zraka s severa in toplega zraka z juga. Za Pohorje je značilno prehodno klimatsko območje, kjer se srečujeta in mešata omiljena alpska in omiljena panonska klima kot specifični modificirani obliki srednjeevropske klime. Povprečna letna temperatura znaša 7,6 °C, padavine pa 1390 mm<sup>[21]</sup>. Pripada Vzhodnim Alpam. Sestavljajo ga metamorfne kamnine, v katere

je prodrlo magmatsko telo (slika 1). Prevladujoča kamnina je granodiorit, katerega sestavljajo predvsem salični minerali kremen, K-glinenci in plagioklazi, ki jih je po modalni sestavi med 80 in 98 %. Preostanek pripada mafičnim mineralom, h katerim prištevamo biotit in rogovačo (5 - 20 %). Od značilnih kamninotvornih mineralov so v posameznih vzorcih še muskovit in piroksen, od akcesornih pa apatit, sfen, ortit, epidot, cirkon, granat in neprozorni minerali. Sekundarni minerali so klorit, epidot, sfen, limonit, kalcit in sericit<sup>[20]</sup>.

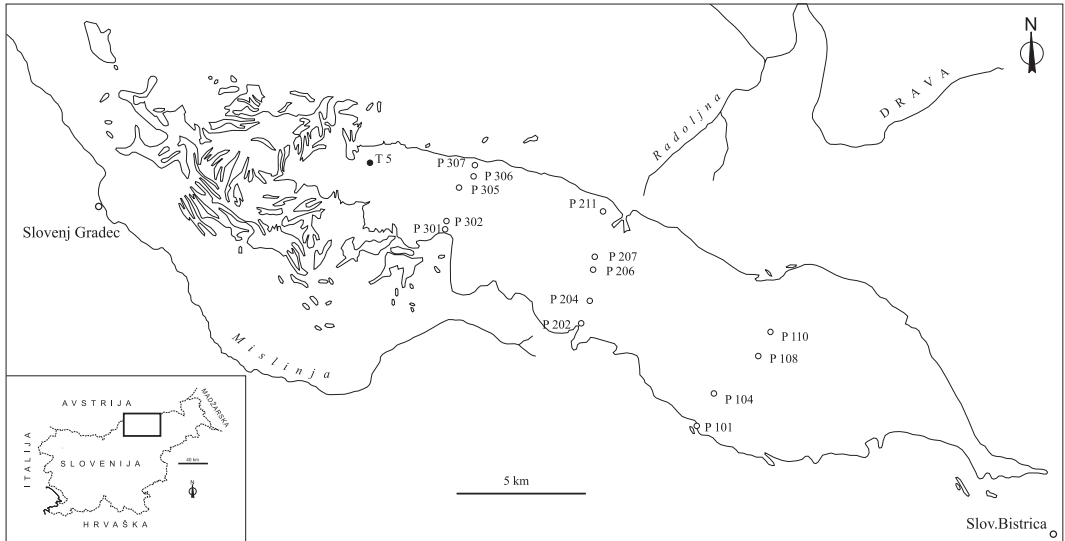
Prevladujejo tla, značilna za nekarbonatne kamnine. Najmlajši in najplitvejši je ranker, ki se pojavlja na večjih strminah. Pogostejša je njegova različica rjavi ranker z večjo

globino in deležem humusa. Rjava tla so prav tako globoka, primanjkuje pa jim kalcija in magnezija. Na nekaterih mestih se pojavljajo tudi pravi podzol in barjanska tla<sup>[22]</sup>.

Vzorci tal smo vzeli na nekaterih istih vzorčnih točkah, kjer je ZUPANČIČ<sup>[20]</sup> vzela vzorce kamnin (slika 2). Zaradi danih razmer je bilo vzorčenje mogoče predvsem ob cestnih povezavah. Tla smo vzorčili v treh približno vzporednih profilih, med seboj oddaljenih največ 10 km in najmanj 5 km. Na vsaki vzorčni točki smo iz zgornjih 15 - 20 cm tal vzeli 0,5 - 1,5 kg vzorca. Vzorci, vzeti s pobočij ob cestnih usekih, imajo lahko alohtone komponente. Pri vseh smo poprej odstranili organski horizont.



**Slika 1.** Poenostavljena geološka karta Pohorja  
**Figure 1.** Geological sketch map of the Pohorje



**Slika 2.** Vzorčne točke tal in granodiorita  
**Figure 2.** Soil and granodiorite sampling sites

## Priprava vzorcev

Vzorke tal smo posušili na zraku. Najprej smo material presejali na situ v razred zrnivosti 2 cm. Tako smo odstranili večje kose kamnin in rastlinskih ostankov. Grudice tal smo pretrli z roko. Presevek smo z obročastim mlinom zmleli do analizne zrnivosti pod 0,063 mm. Končno količino vzorca tal smo dobili z metodo četrтинjenja. Za kontrolo pravilnosti analitike smo uporabili standarda AGV-1 (andezit iz Guano Valley, Lake County, Oregon) in RGM-1 (riolit iz Glass Mountain, Siskiyou County, California).

Za določitev kvantitativne mineralne sestave vzorcev z rentgensko difrakcijo smo uporabili enako pripravljene vzorce.

## Analitika

Določitev REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 20 vzorcev tal in 7 vzorcev kamnin (nekateri vzorce iz prejšnje raziskave smo dali ponovno analizirati) so opravili v laboratoriju ACME v Kanadi. Za analizo so 0,2 g vzorca talili z 1,2 g  $\text{LiBO}_2$  in raztopili v 100 ml 5 %  $\text{HNO}_3$ . Vsebnosti REE so izmerili z metodo ICP-MS (induktivno vezana plazma – masna spektrometrija) (tabela 1)

Vsebnosti prvin REE 15 vzorcev kamnin so določili v laboratoriju XRAL v ZDA. REE so določili z metodo ICP-MS. Vzorce so pred tem razklopili s  $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$  [20] (tabela 1)

**Tabela 1.** Rezultati analize REE, vsebnosti so v ppm  
**Table 1.** REE concentrations in ppm

a. *Tla - Soil*

vzorec	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
P99	62,80	112,50	11,31	38,80	7,20	1,47	4,88	0,76	4,24	0,78	2,37	0,29	2,08	0,31
P99p	51,00	97,30	9,79	35,00	5,70	1,25	4,01	0,57	3,31	0,63	1,89	0,28	1,86	0,26
P101	48,60	99,60	10,87	39,10	7,80	1,56	5,94	0,81	4,71	0,97	2,75	0,38	2,54	0,38
P104	57,10	105,10	10,45	36,30	5,80	1,24	3,87	0,56	3,00	0,55	1,68	0,24	1,65	0,24
P108	51,80	94,20	9,46	31,80	5,00	1,07	3,52	0,50	2,57	0,45	1,32	0,17	1,32	0,24
P108p	46,00	82,20	8,18	27,60	4,40	0,97	3,41	0,45	2,52	0,42	1,33	0,18	1,23	0,23
P110	36,70	65,70	6,60	22,30	3,50	0,86	2,72	0,35	2,11	0,38	1,24	0,16	1,22	0,20
P202	43,00	79,40	7,88	25,80	4,40	0,77	2,90	0,35	2,19	0,40	1,25	0,18	1,44	0,22
P204	33,10	59,90	6,21	21,20	3,80	0,81	3,41	0,53	2,98	0,64	1,89	0,26	1,83	0,30
P206	32,90	60,60	5,87	19,30	3,30	0,78	2,29	0,32	1,92	0,39	1,11	0,17	1,25	0,21
P207	43,30	79,30	7,76	25,40	3,80	0,76	2,39	0,29	1,98	0,37	1,13	0,14	1,04	0,20
P207p	33,60	61,00	5,84	19,10	3,20	0,59	2,28	0,34	1,77	0,34	1,08	0,14	1,08	0,21
P211	21,40	40,50	3,63	11,70	1,60	0,34	1,01	0,14	0,86	0,18	0,70	0,11	1,01	0,24
P301	39,40	74,20	6,94	23,80	3,50	0,75	2,34	0,36	2,16	0,42	1,42	0,21	1,49	0,22
P301L	39,50	74,50	7,10	24,70	3,70	0,76	2,55	0,41	2,35	0,47	1,61	0,26	1,82	0,27
P302	37,70	70,80	6,94	23,40	3,60	0,75	2,53	0,40	2,30	0,43	1,42	0,22	1,52	0,21
P305	25,70	53,10	4,46	15,20	2,30	0,56	1,45	0,24	1,37	0,29	0,95	0,16	1,12	0,18
P306	32,80	64,20	5,83	19,70	3,00	0,63	2,25	0,32	1,93	0,36	1,20	0,15	1,21	0,22
P307	37,20	67,80	6,54	22,80	3,50	0,72	2,65	0,37	2,45	0,43	1,40	0,19	1,51	0,24
T5	34,90	60,60	5,78	18,90	2,60	0,57	1,84	0,30	1,91	0,37	1,29	0,21	1,53	0,24
AGV-1	39,80	72,30	8,52	31,00	6,00	1,64	4,71	0,63	3,47	0,62	1,93	0,23	1,69	0,24
RGM-1	23,20	48,60	5,33	20,00	4,20	0,63	3,50	0,59	3,62	0,73	2,36	0,36	2,50	0,35

b. *Kamnina - Rock*

vzorec	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
P99	44,80	81,60	8,22	28,20	4,20	1,08	3,55	0,45	3,00	0,54	1,65	0,21	1,47	0,26
P99p	41,90	74,80	7,49	26,60	4,60	1,08	3,47	0,47	2,83	0,51	1,61	0,22	1,42	0,25
P104	56,50	99,80	9,99	33,40	5,60	1,27	4,45	0,59	3,72	0,69	2,05	0,27	1,74	0,29
P110	50,00	89,00	8,76	29,60	4,70	1,14	3,44	0,54	3,05	0,55	1,74	0,26	1,75	0,24
P204	26,50	50,50	5,05	18,00	3,30	0,79	2,70	0,46	2,70	0,53	1,65	0,26	1,70	0,25
P302	43,10	80,20	8,09	28,90	4,50	1,10	3,50	0,54	3,22	0,65	2,07	0,31	2,17	0,30
P305	43,20	78,50	7,68	25,80	4,80	1,03	3,23	0,48	2,84	0,48	1,62	0,22	1,61	0,26

Količinsko mineralno sestavo nekaterih vzorcev smo določili z rentgensko difrakcijsko metodo (tabela 2). Difraktogrami so bili posneti z rentgensko napravo Philips na Oddelku za geologijo, Univerze v Ljubljani. Snemanje vzorcev je potekalo pri naslednjih pogojh. Uporabljena je bila bakrova cev

(PW2233 Cu NF) s  $K\alpha$  žarkovjem pri napetosti 40 kV in toku 30 mA ter s sekundarnim grafitnim monokromatorjem. Kontrolna enota je bila PW3710, snemanje pa je bilo zvezno. Vzorci so bili snemani v kotnem območju  $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$  s korakom 0,02 in časom snemanja na korak 0,4 sekund.

**Tabela 2.** Mineralna sestava vzorcev, ugotovljena z rentgensko difrakcijo. Vrednosti so v masnih odstotkih. Bt – biotit, M/I – muskovit/illit, Stp – stilplomelan, Loj – lojevec, Klo – klorit/vermikulit in ?klorit/montmorillonit, Ca-M – Ca-montmorillonit, Kre – kremen, Pla – plagioklazi, Mik – mikroklin in ponekod ortoklaz, Rog – tremolit, aktinolit, Piro – avgit, Kal – kalcit, Rod – rodohrozit

**Table 2.** Mineral composition of soil samples determined by X-ray. Values are expressed in mass percentages. Bt – biotite, M/I – muscovite/illite, Stp – stilplomelane, Loj – talc, Klo – chlorite/vermiculite and ?chlorite/montmorillonite, Ca-M – Ca-montmorillonite, Kre – quartz, Pla – plagioclases, Mik – microcline and somewhere orthoclase, Rog – tremolite, actinolite, Piro – augite, Kal – calcite, Rod - rodochrosite

### a. Kamnina - Rock

	Bt	M/I	Sti	Loj	Klo	Ca-M	Kre	Pla	Mik	Rog	Piro	Kal	Rod
<b>P99p</b>	21	0	0	0	5	0	13	50	3	8	0	0	0
<b>P104</b>	22	0	0	0	6	0	14	48	10	0	0	0	0
<b>P204</b>	8	0	0	0	3	0	11	63	15	0	0	0	0
<b>P302</b>	19	0	0	0	7	0	22	38	10	4	0	0	0

### b. Tla - Soil

	Bt	M/I	Sti	Loj	Klo	Ca-M	Kre	Pla	Mik	Rog	Piro	Kal	Rod
<b>P99</b>	12	0	11	0	20	0	18	34	5	0	0	0	0
<b>P99p</b>	6	0	8	0	17	6	18	28	7	3	7	0	0
<b>P104</b>	14	0	9	0	24	0	13	34	6	0	0	0	0
<b>P110</b>	0	0	0	0	18	0	16	38	19	0	0	2	7
<b>P204</b>	0	15	10	0	11	0	21	28	9	6	0	0	0
<b>P302</b>	0	0	0	5	22	0	19	36	10	0	7	1	0
<b>P305</b>	0	0	9	0	26	0	18	37	9	0	0	1	0

Za grafično primerjavo REE kamnin smo s pomočjo računalniškega programa Minpet 2000 uporabili normalizacijo po Nakamuri iz leta 1977.

Pravilnost analitike, ki pokaže, koliko se analizirane vrednosti razlikujejo od dejanskih vsebnosti prvin v vzorcu, je bila zelo dobra. Natančnost analitike, ki smo jo ocenili z razmerjem vrednosti posameznih ponovitev istega vzorca, pa je bila zadovoljiva.

## REZULTATI IN DISKUSIJA

### Statistika

Kljub majhnemu številu vzorcev smo s testom enakosti populacijskih povprečij skušali ugotoviti, kako in koliko se vzorci kamnin in tal med seboj razlikujejo v geokemičnih lastnostih. Granodiorit in ustrezna tla se statistično značilno razlikujejo samo po vsebnosti Eu, vendar pa koeficient obogatitve v kamninah ni posebno visok (tabela 3). Pri tem smo primerjali povprečne vsebnosti prvin v kamninah s povprečnimi vsebnostmi prvin v tleh.

**Tabela 3.** Izidi testa hipoteze, da sta populacijski povprečji enaki.  $t$  – rezultat testa enakosti populacijskih povprečij,  $x$  – populacijsko povprečje,  $s$  – standardni odklon,  $F$  – rezultat testa enakosti populacijskih varianc,  $K/T$  – razmerje med povprečnimi vsebnostmi posamezne prvine v kamnini in tleh, \* - vrednosti so na ravni zaupanja 95 % statistično značilno različne

Primerjava granodiorita ( $n = 23$ ) in pripadajočih tal ( $n = 20$ );  $t_{0,025; 41} = 2, 02$

**Table 3.** The results of the tested hypothesis that mean values are equal.  $t$  – test results,  $x$  – population mean,  $s$  – standard deviation,  $F$  – the results of the test of equality population variants,  $K/T$  – ratio of mean of an element in rock to mean in soil

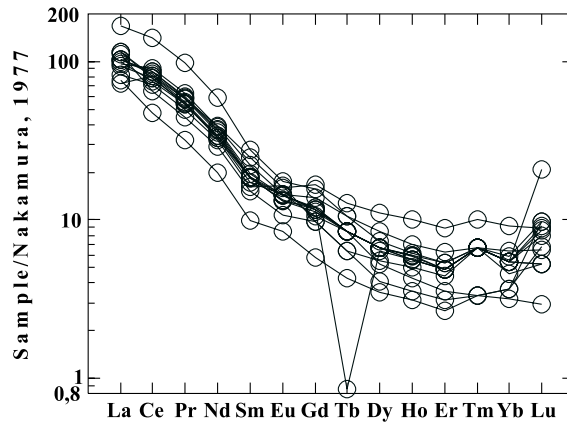
Comparison granodiorite ( $n=23$ ) and soil developed on it ( $n = 20$ );  $t_{0,025; 41} = 2, 02$

	$t$	$xT$	$xK$	$ST$	$sK$	$F$	$K/T$
<b>La</b>	0,976	40,425	37,400	10,2357	9,3465	1,199	-1,08
<b>Ce</b>	0,231	75,125	73,810	18,7151	17,2199	1,181	-1,02
<b>Pr</b>	0,770	7,372	6,904	2,0972	1,7283	1,472	-1,07
<b>Nd</b>	0,493	25,095	24,050	7,6322	5,6331	1,836	-1,04
<b>Sm</b>	0,025	4,085	4,075	1,5527	0,8699	3,186	-1,00
<b>Eu</b>	-2,670 *	0,861	1,072	0,3134	0,1653	3,593	1,24
<b>Gd</b>	-1,342	2,912	3,312	1,1503	0,6734	2,918	1,14
<b>Tb</b>	0,000	0,419	0,419	0,1645	0,1329	1,532	1,00
<b>Dy</b>	-0,385	2,432	2,528	0,8935	0,6766	1,744	1,04
<b>Ho</b>	0,151	0,464	0,456	0,1777	0,1328	1,790	-1,02
<b>Er</b>	0,770	1,452	1,340	0,4800	0,4396	1,192	1,08
<b>Tm</b>	-0,129	0,205	0,208	0,0647	0,0580	1,243	1,01
<b>Yb</b>	1,089	1,488	1,353	0,3897	0,3911	1,007	-1,10
<b>Lu</b>	-1,167	0,241	0,274	0,0460	0,1178	6,567	1,14

### Hondritno normalizirani vzorci kamnin

Vzorci REE granodiorita so prikazani na sliki 3. Vsi so glede na vsebnosti povprečnega hondrita obogateni z REE. Pri tem so vsebnosti LREE glede na HREE povišane, kar se kaže v negativnem naklonu krivulje. Ponekod imajo krivulje konkavno obliko, kar je posledica nizkih vsebnosti MREE (srednje

REE: Sm – Ho). Frakcionacijo REE izražamo s hondritno normaliziranim razmerjem  $(La/Lu)_N^{[4]}$  ali  $(Ce/Yb)_N^{[9]}$ , ki je merilo nagiba krivulje. Za večino analiziranih vzorcev je vrednost  $(Ce/Yb)_N$  okrog 15. Značilnost vseh je, da nimajo niti pozitivne ne negativne Eu anomalije. Podobne vzorce REE granitoidnih kamnin opisujejo številni avtorji<sup>[4,23]</sup>.



Slika 3. Oblike vzorcev REE granodioritov  
 Figure 3. REE patterns of the granodiorite

Opazovani vzorec REE je le deloma posledica kristalizacije in frakcionacije glavnih mineralnih faz. Ti običajno prispevajo pod 20 % vseh REE. Na vsebnost REE med taljenjem ali kristalizacijo bistveno vplivajo akcesorni minerali. Čeprav zavzemajo v kamnini le en volumski odstotek ali manj, so lahko nosilci 50 % vseh LREE in celo 90 % HREE. Akcesorni minerali, ki se izločajo zgodaj v kristalizacijskem zaporedju, lahko določajo obliko vzorca REE celotne kamnine<sup>[7,9,10,24,25]</sup>. Del REE, ki ni vključen v nobeni od mineralnih faz, je nakopičen na mejah med zrnji. Če se minerali, nosilci REE, po kristalizaciji izločijo iz magme, je vzorec, ki ga opazujemo v kamnini, ravno obraten vzorcu, značilnemu za mineral. Če pa se takšni minerali v kamnini kopičijo, opazovani vzorec kamnine ustreza vzorcu minerala<sup>[9]</sup>.

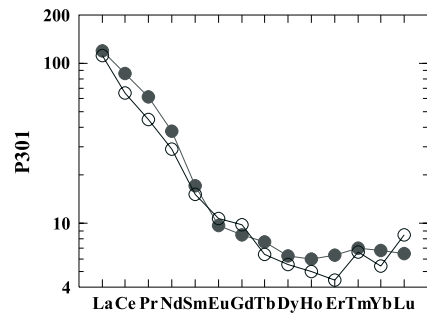
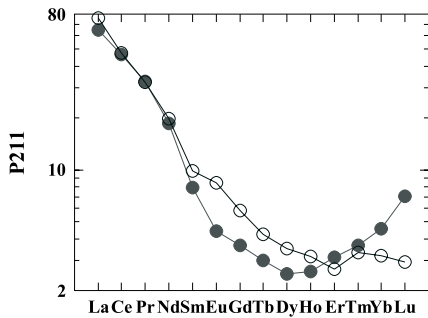
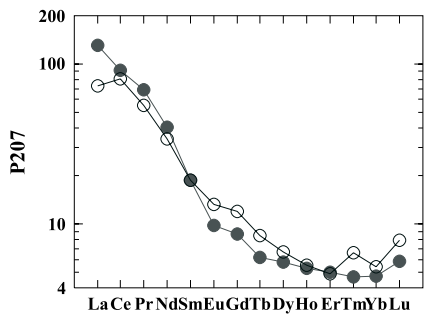
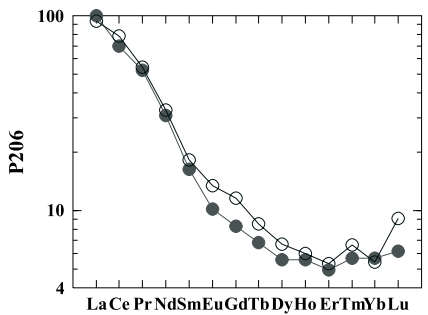
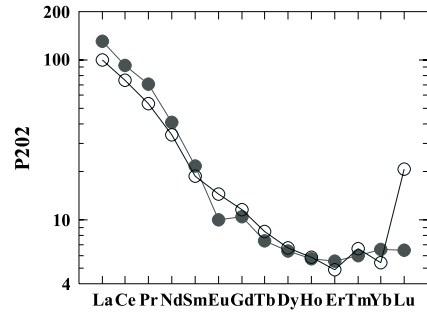
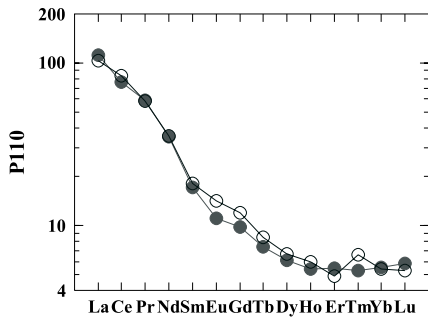
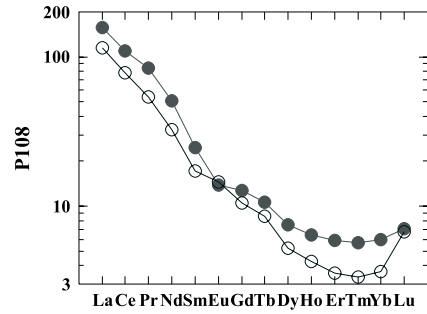
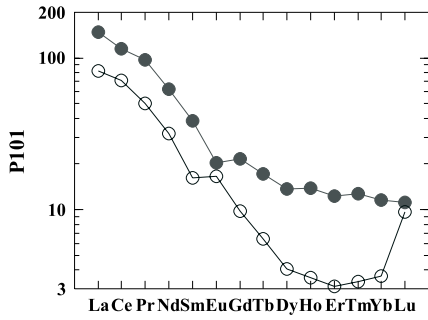
Najverjetneje vključujejo v granodioritu HREE rogovača, biotit in cirkon, MREE rogovača in apatit, LREE pa so v ortitu, sfenu, apatitu in plagioklazih<sup>[9,20]</sup>.

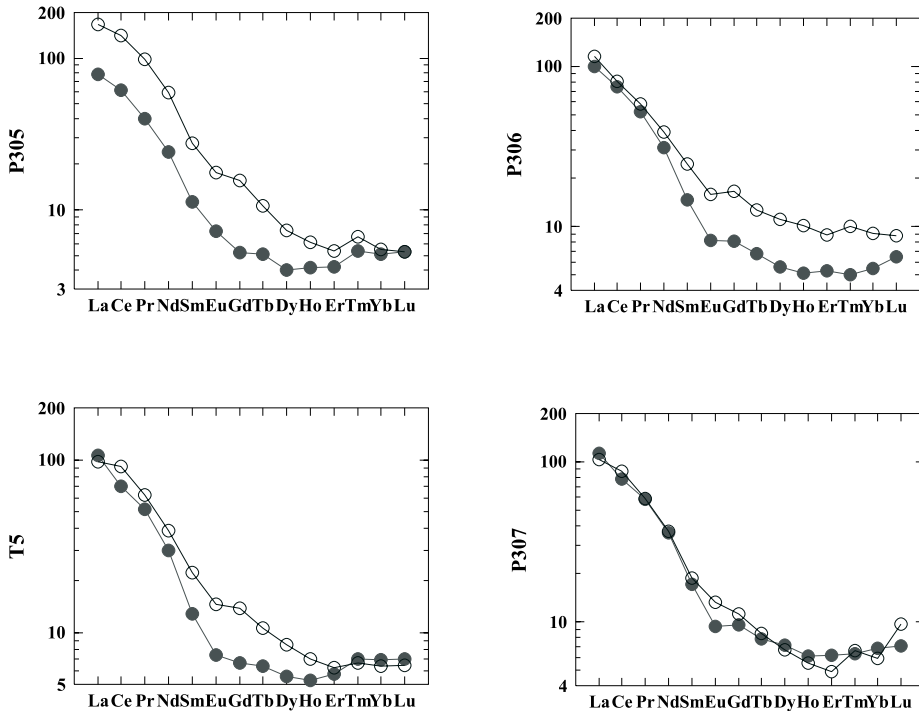
### Hondritno normalizirani vzorci tal

Vzorci REE tal (polni krogi) in pod njimi ležečih kamnin (prazni krogi) so prikazani na sliki 4. Razvidno je, da so v tleh prvotne oblike REE kamnin dovolj ohranjene. Zlasti dobro sovpadajo LREE. Tudi frakcionacijsko razmerje  $(Ce/Yb)_N$  je podobno in je v povprečju 14. Majhna odstopanja v primerjavi frakcionacij so v vzorcih P101, P305, P306 in T5. Najočitneje se vzorci REE kamnin in tal ločijo v osiromašitvi REE (predvsem MREE) v tleh. Izjeme so le vzorci P99, P101 in P108, kjer so obogatene vse REE. Nasprotno pa kažeta vzorca P305 in P306 vsesplošno osiromašitev tal z REE. Pri drugih vzorcih so vsebnosti približno enake. Čeprav je v pripadajoči kamnini ni, se je rahla negativna Eu anomalija pojavila pri vzorcih P101, P202 in P307. Vzorci P104, P204 in P302 so iz obdelave izključeni, ker zanje niso bile narejene analize REE v kamninah.

Večina REE v tleh je z absorpcijo oziroma adsorpcijo vezana v glinenih mineralih (tabela 2). Vermikulit je morda prednostno







**Slika 4.** Oblike vzorcev REE posameznih vzorcev granodioritov in pripadajočih tal. Prazni krogi – kamnine, polni krogi – tla; normalizirano po NAKAMURI (1977)

**Figure 4.** REE patterns of samples of granodiorite and soil developed on it. Empty circles – rocks, full circles – soil; chondrite normalization after NAKAMURA (1977)

vezal HREE, kaolinit in illit pa LREE. Nekaj HREE je najverjetneje tudi v ostankih biotita in rogovače, LREE pa v ostankih ortita, sfena in apatita.

### Masna bilanca

Za kvantitativno oceno izgub oziroma obogatitev med preperevanjem moramo podatke normalizirati na konstantno osnovo. Običajno uporabljamo metodo, pri kateri izhajamo iz predpostavke, da je izbrana prvina za preperevanje nedovzeta oziroma ni mobilna<sup>[6]</sup>. Pri tem uporabljajo eno od naslednjih prvin: Zr, Hf, Ti, Nb, Th in Al. Uporabili smo Ti, ker ga večina že omenjenih

avtorjev (kolikor so ugotavljali tudi masno bilanco) ima za najmanj mobilno prvino pri preperevanju. Ugotovili so, da so vse našete prvine lahko mobilne v različnih pogojih. Običajna oblika Ti v tleh je v obliki ostankov rutila ali kot novonastali anataz, zlasti v vrhnjih delih profila<sup>[26]</sup>. Pri preperevanju biotita in rogovače sproščeni Ti takoj precipitira<sup>[15]</sup>. Vendar so dokazali tudi, da je Ti lahko mobilan znotraj profila v tropskih pogojih preperevanja in na splošno v kislih pogojih v vrhnjih delih talnega profila, kjer je veliko organske snovi, to je, organskih komponent v talni raztopini. Le-te imajo značilno kompleksacijsko sposobnost glede na kovine, in takšni pogoji lahko vodijo do

raztapljanja anataza. Zaključimo lahko, da je tudi uporaba Ti za referenco včasih vprašljiva.

Če je določena prvina N nemobilna, potem je odstotek obogatitve ali osiromašitve katerekoli prvine X v vzorcu tal (t), glede na njene koncentracije v matični kamnini (k), izražen z naslednjo enačbo<sup>[6]</sup>:

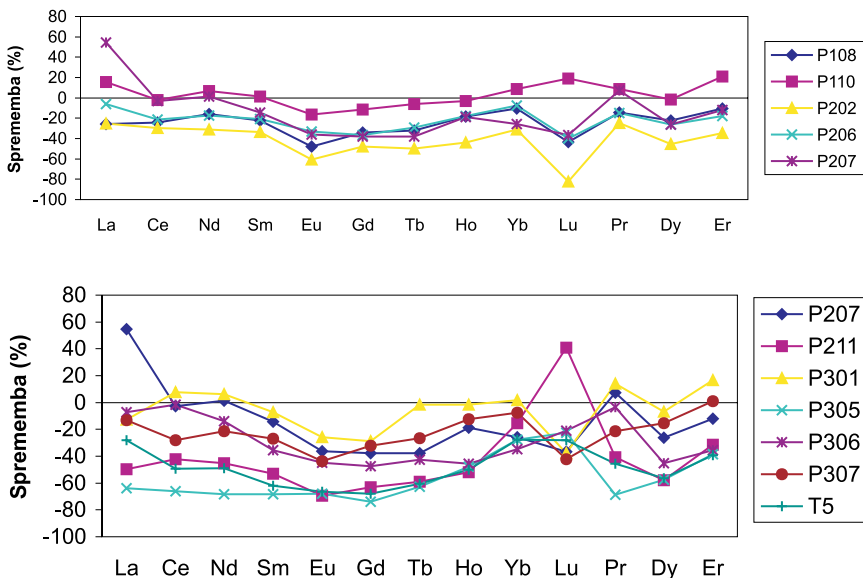
$$\% \text{ Spremembe} = ((X^t/N^t)/(X^k/N^k) - 1) \times 100 \%$$

Značilnost izračunanih odstotnih vrednosti sprememb je odvisna od analitskih in vzorčevalnih napak ter od mineraloške in kemične homogenosti kamnine<sup>[14]</sup>. Pri spremembah kamnine se običajno spremeni tudi njena mineralna sestava. Interval zaupanja masne bilance, ki temelji na nemobilnem indeksu, je zato širok<sup>[11]</sup>. Verjetno velja enako tudi za tla.

Finozrnati delci se s slednimi prvini lahko obogatijo s sorpcijo. Zato lahko njihov transport ali akumulacija povzročata osiromašitev ali obogatitev vzorcev s slednimi prvini. Tega starejše študije večinoma ne upoštevajo, v novejših raziskavah pa zaradi tega upoštevajo samo vrednosti zunaj razpona od -20 % do +20 %<sup>[14]</sup>. Slednje smo upoštevali v nadaljnji obdelavi.

Porazdelitev REE v zgornjih delih talnega horizonta je zaradi njegovega kompleksnega nastanka težko razložiti; interpretacijo še dodatno otežijo razne alohtone komponente in posledice različnih bioloških aktivnosti.

Iz slike 5 je razvidno, da so bile pri preperovanju pohorskega granodiorita REE mobilne. Glede na kamnino so se vrednosti REE v vzorcih tal večinoma znižale, kar je v skladu z raziskavam drugih avtorjev<sup>[2,6-17,19]</sup>.



**Slika 5.** Diagrami osiromašenja/obogatenja REE v tleh, nastalih na pohorskemu granodioritu. Vsebnost REE v kamninah ustreza vrednosti 0 %

**Figure 5.** Plots of REE enrichment/depletion in soil derived from granodiorite. REE in rocks are equal to 0 %

Pomembno vlogo pri razporeditvi REE ima pH. Kislost deževnice, uravnotežene z atmosferskim CO<sub>2</sub>, je 5.7. Znižanje pH pospeši vstop REE v raztopino in njihov transport v obliki kompleksov ali prostih ionov. Povišanje pH lahko povzroči enega ali vse tri naslednje procese: precipitacijo REE v obliki hidroksidov ali karbonatov, izmenjavo REE z H<sup>+</sup> v dostopnih mineralih in adsorpcijo na površine (glinenih) mineralov<sup>[3]</sup>.

Nekateri avtorji<sup>[6,8,11,15,17,19]</sup> so ugotovili, da so v profilih preperevanja cone osiromašitve REE v vrhnjih delih profila, cone njihovega akumuliranja pa globlje v profilu. Talni profil, nastal na granitoidnih kamninah, na splošno vsebuje glineno-mineralne rezidualne produkte matične kamnine in razpadajoči organski material. Slednji povzročajo, da je delni tlak CO<sub>2</sub> v tleh za enkrat do dvakrat večji od atmosferskega. Voda ob pronicanju odvzema tlem CO<sub>2</sub>, kar povzroči znižanje vrednosti pH na 4 ali 5. Če so v vodi prisotne še organske kisline, je ta še bolj agresivna. Rezidualni glineni minerali, prvotno kaolinit in illit, imajo omejeno sposobnost nevtralizacije nizkega pH vode. Tako se ob pronicanju kisle vode skozi tla ne odnašajo samo topne glavne in sledne prvine, ampak tudi del REE. Nekaj te kisle raztopine, ki nosi tudi majhne količine REE, migrira navzdol po profilu do stika z že delno spremenjeno kamnino, to je do stika s plagioklazi, biotitom in ostalimi reaktivnimi fazami. Nastanejo glineni minerali, obenem pa se pri tem pH zviša in pride do enega ali vseh treh v prejšnjem odstavku omenjenih procesov.

Iz navedenega lahko sklepamo, da so REE med preperevanjem mobilne, vendar večinoma znotraj profila. NESBITT in

MARKOVICS<sup>[15]</sup> zagovarjata mnenje, da se REE v profilih sčasoma nedvomno kopičijo in da se kopičenje nadaljuje, kjerkoli nastajajo zreli, conirani profili preperevanja. Pri transportu fino-znatih glinenih mineralov iz cone osiromašitve v cone z manj intenzivnim preperevanjem globlje v profilu sodelujejo fizikalni procesi. FLEET<sup>[27]</sup> meni, da je manj verjetno, da bi prišlo do znatne mobilizacije med erozijo in transportom.

Potencialna mobilnost REE je odvisna predvsem od nastanka magmatske kamnine, ker ta vpliva na prvotno porazdelitev REE<sup>[3]</sup>. Akcesorni minerali, kot so ortit, apatit, cirkon in sfen, imajo zelo pomembno vlogo, ker vežejo REE. Če preperijo, se lahko spremeni oblika vzorca REE kamnine. To je toliko bolj pomembno pri kisljih magmatskih kamninah, ker so glede na druge magmatske kamnine obogatene z akcesornimi minerali in pogosto tudi vsebujejo širok spekter teh mineralov<sup>[3]</sup>.

Izguba MREE in obenem obogatitev z HREE sta lahko posledici prednostnega preperevanja plagioklazov in apatita pri preperevanju<sup>[14,17]</sup>, pri čemer mobilizacijo in prerazporeditev lahko pospešijo reakcije s kompleksnimi ioni, ki so prisotni v talni in površinski vodi<sup>[16]</sup>. Ker so talne raztopine bogate z raztopljenim organskim ogljikom (zlasti vrhnji deli profila vsebujejo velike količine organske snovi), nižanje pH proti površju profila verjetno prispeva k raztapljanju fosfatov med preperevanjem, kot tudi k temu, da raztopina z organskimi ligandi pospeši izgubo MREE in HREE v trdni fazi<sup>[11,19]</sup>. Del izgube HREE je lahko posledica razpada cirkona<sup>[19]</sup>. Pri vzorcih z Zr v razponu ± 20 % sprememb je možno, da ves cirkon ni razpadel.

Obogatitev z LREE je mogoče razložiti kot posledico ostankov ortita (to velja zlasti za La) in sfena. Ni nujno, da se pri preperevanju posamezne REE v raztopini vedejo podobno. To pomeni, da lahko pride do diferenciacije. Pri preperevanju granita in granodiorita v kaolinit se REE, zlasti LREE, mobilizirajo<sup>[6,29]</sup>. Kaolinit ni sposoben značilnega zadrževanja kationov<sup>[8]</sup>.

Anomalije, opažene po hondritni normalizaciji, se pokažejo tudi pri elementni normalizaciji. ALDERTON<sup>[7]</sup>, CONDIE ET AL.<sup>[13]</sup> in PANAHI ET AL.<sup>[17]</sup> so ugotovili, da lahko negativna Eu anomalija nastane med kemičnim preperevanjem. Ponavadi se ob preperevanju Eu sprosti v dvovalentni obliki in se nato takoj oksidira v trovalentno stanje. Možno je, da se ga nekaj medtem izgubi iz sistema (Eu<sup>2+</sup> ima podoben radij kot Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> in Sr<sup>2+</sup>). Deloma je to lahko tudi posledica razpada plagioklazov, kar sovpada z izgubo Na<sub>2</sub>O in CaO. Slednje je manj verjetno, ker so vsi vzorci osiromašeni s tema prvinama in bi potem anomalija morala biti bolj pogosta, in ker glinenci prispevajo samo okoli 8 % Eu v kamnini. Večina Eu verjetno izvira iz razpada sfena in ortita. Možno je tudi, da nastane Eu anomalija pod redukcijskimi pogoji ali tam, kjer je profil preperevanja dovolj izoliran od oksidacijske atmosfere .

Eden izmed osiromašitvenih procesov je lahko povezan z odnašanjem najfinejše frakcije tal (0 – 20 μm). V njej sta medsebojno se izmenjujoča illit in montmorillonit, ki imata relativno visoko sposobnost kationske izmenjave glede na bolj debelozrnate frakcije, zato lahko adsorbirata in nosita pomemben del REE, ki izhajajo iz razpadlih mineralov ali iz delcev,

ki jih prenašajo atmosferski depoziti<sup>[19]</sup>. Nekateri raziskave ugotavljajo, da je najfinejša talna frakcija najbolj obogatena z REE<sup>[19]</sup>. Horizonti, bogati z glineno frakcijo, vsebujejo tudi do 5-krat več REE kot horizonti z meljasto ali peščeno frakcijo<sup>[16]</sup>. Vendar v raziskavi AUBERT ET AL.<sup>[19]</sup> kažejo štiri različne frakcije enake oblike REE vzorcev, ki so si tudi podobne v celotni obliki REE. To kaže, da so minerali z REE enaki v vseh frakcijah, in da noben izmed njih ni bil prednostno obogaten v določeni frakciji.

Frakcionacija pri preperevanju lahko povzroči v različnih delih profila nastanek različnih vzorcev porazdelitve REE tudi v primeru ko vsi izhajajo iz iste izvorne kamnine<sup>[8]</sup>. Lahko je posledica adsorpcije in/ali reprecipitacije REE iz talne raztopine na fino zrnate delce, ki so bili izprani iz tal<sup>[19]</sup>. Različna stopnja mobilizacije je lahko posledica različne stabilnosti in količine mineralov, ker različni minerali različno frakcionirajo REE. Nastanek nekaterih mineralov, njihov razpad in količinske spremembe se kažejo v nastanku, izginotju ali spremembi števila mest, ki prednostno vključujejo lahke ali težke REE. Zato lahko nastanejo različno frakcionarne oblike, ki so popolnoma odvisne od sorazmerne količine mineralov. Vermikulit, Fe-Ti-oksihidroksidi, ostanki rogovače in biotita lahko prednostno vežejo oziroma vsebujejo HREE, medtem ko kaolinit in illit lahko prednostno vežeta LREE<sup>[6]</sup>. Neobstoječi minerali (na primer apatit) bodo hitreje sprostili REE v raztopino kakor pa kemično odporni minerali, kot je na primer cirkon<sup>[18]</sup>.

Znani so primeri, ko se frakcionacija ni zgodila. V raziskavi SHARMAJA & RAJAMANIA<sup>[18]</sup> so hondritno-normalizirane

oblike REE vzorcev kamnine, saprolita, tal in glinene frakcije med seboj zelo podobne. Izjema je rahla izravnava naklona HREE zaradi njihove večje mobilnosti med preperevanjem. KOPPI ET AL.<sup>[28]</sup> so ugotovili, da so oblike REE prepereelih in neprepereelih vzorcev podobne razen v področjih z večjim izpiranjem in v zelo prepereelih vzorcih blizu površja. Tudi v profilu preperevanja granitnega masiva Řičani med vzorci tal iz različnih globin zasledimo zelo nizko stopnjo frakcionacije<sup>[16]</sup>.

Kompleksacija REE z anorganskimi in organskimi ligandi, ki so prisotni v pronicajoči vodi, lahko povzroči spremembe v topnosti REE. V njihovi odsotnosti se dovzetnost za adsorpcijo zvišuje od LREE proti HREE, v njihovi prisotnosti pa je ravno obratno<sup>[6,14,19]</sup>.

Sekundarne mineralne faze in organska snov imajo lahko pomembno vlogo v zadrževanju REE v tleh in lahko preprečijo vstop REE v vodni cikel<sup>[19]</sup>. Organska snov v vrhnjih delih profila prednostno zadržuje Yb; težje kot so REE, rajši jih zadržijo<sup>[29]</sup>. Organski in organo-mineralni koloidi v površinski vodi pospešujejo mobilizacijo in transport REE<sup>[11]</sup>. Sposobnost sekundarnih mineralov, da zadržijo REE bodisi z adsorpcijo ali absorpcijo, je pomemben dejavnik pri določanju oblike REE kamnin v preperelem vzorcu. Sposobnost minerala, da sprejme REE, je odvisna od ionskih polmerov REE in izmenljivih kationov. Vplivata še koordinacijsko število in vsebnost REE<sup>[3]</sup>. O porazdelitvi REE v sekundarnih mineralih je zelo malo podatkov. Najbolj znana sta sekundarna LREE-fosfatna minerala

florencit  $(La, Ce, Nd)Al_3(PO_4)_2(OH)_6$  in rhabdofan  $(La, Ce, Nd)PO_4 \cdot nH_2O$ . Možni so tudi Ce-Nd françoisite  $(Ce, Nd)(UO_2)_3(PO_4)_2O(OH) \cdot 6H_2O$  in crandallitova skupina  $(REE)Al_2 3(PO_2)_2(OH)_6$ . Od U-mineralov lahko nastaneta coffinit (U-silikat) ali U-fosfatni hidrat.

TAUNTON ET AL.<sup>[25]</sup> so proučevali geomikrobiološke vplive na porazdelitev LREE med preperevanjem granita in nastankom tal. Rezultati kažejo, da na obarjanje in topnost aktinidnih fosfatov poleg anorganskih lahko zelo vplivajo tudi biološki faktorji. V vrhnjih delih talnega profila so sekundarni lantanidni fosfati (kot sta rhabdofan in florencit) zelo redki. Mikrobiološka razlaga pove, da lahko mikroorganizmi vežejo fosfor ob preperevanju apatita in tako preprečijo sekundarno fosfatno precipitacijo. Druga možnost je, da lahko mikroorganizmi vplivajo na topnost sekundarnih fosfatov, nastalih pred kolonizacijo bakterij in gliv. Vendar pa mikrobiološko razkrajanje sekundarnih fosfatov do danes še ni dovolj raziskano.

Gozdna vegetacija nima vpliva na porazdelitev REE. Vsebnosti REE v rastlinah so običajno med  $10^{-2}$  in  $10^{-4}$   $\mu\text{g/g}$ ; lantanidni osiromašitveni faktor rastlin glede na celotno vsebnost v tleh je  $10^{-4}$ <sup>[16]</sup>. Iz navedenega sledi, da rastline vzamejo zelo malo REE in niso vzrok osiromašitve talnih vzorcev z REE.

Povzamemo lahko, da mobilnost REE med preperevanjem kontrolirajo klimatski pogoji in stabilnost primarnih mineralov, nosilcev REE.

## Mineralna sestava

Spremembe mineralne sestave pri preperevanju smo ugotavljali z rentgensko analizo. Rezultati rentgenske analize (tabela 2) bolj ali manj potrjujejo ugotovitve masne bilance. Podobne rezultate, in sicer veliko kremena in nastanek vermikulita v horizontu blizu površja, so ugotovili tudi SCHROEDER ET AL.<sup>[30]</sup>. Vermikulit je pogost produkt sprememb biotita in klorita<sup>[8,31]</sup>. Za pohorski granodiorit pa je značilna velika vsebnost biotita, in tudi kloritizacija je bila najpogostejša sprememba mafičnih mineralov pri kamninah<sup>[20]</sup>. Vedenje HREE v naših vzorcih, ki se večinoma razlikuje od tistega v drugih raziskavah, lahko razlagamo tudi s tem, da so v vermikulitu in ostankih rogovače ter biotita mesta, ki prednostno vežejo HREE<sup>[6,8]</sup>. Montmorillonit je morda nastal s preperevanjem rogovače, illit pa s preperevanjem glincev. Kremen naj bi bil pri preperevanju obstojen.

## ZAKLJUČKI

Pri preperevanju so se REE mobilizirale. REE so se lahko sprostile bodisi zaradi preperevanja primarnih silikatov, kot so rogovača, epidot, apatit, ortit in sfen, ali tudi zaradi preperevanja glinenih mineralov, v katere se sekundarno vključujejo. Možno je, da je bila osiromašitev z MREE posledica prednostnega odstranjevanja plagioklazov ter apatita pri preperevanju. Vermikulit ter ostanki rogovače in biotita so morda prednostno vezali HREE. Kompleksacija REE z organskimi in anorganskimi ligandi je lahko povzročila spremembe v njihovi topnosti. Rezultati rentgenske analize

večinoma potrjujejo ugotovitve masne bilance. Vermikulit je najverjetneje nastal pri preperevanju biotita in klorita.

V raziskavi smo poskušali ugotoviti, ali lahko za petrološko interpretacijo uporabljamo vzorce tal, če nam sveža kamnina ni na razpolago. Čeprav smo ugotovili, da jih lahko bolj ali manj uporabljamo, pa menimo, da samo uporaba tal zaenkrat še ni zadostna, vsaj dokler ne bomo točno poznali vseh dogajanj pri preperevanju. Verjetno jih pri interpretacijah lahko uporabljamo, kadar so v te vključene tudi kamnine, vendar bolj kot pomožno metodo.

Na splošno lahko zaključimo, da za nedvomno uporabo vzorcev porazdelitve REE preperelih vzorcev kamnin in tal v petroloških interpretacijah potrebujemo dodatne raziskave. Razen mobilizacije pa lahko pride tudi do frakcionacije REE. Pri tem se vzorec REE lahko dovolj spremeni, da značilno vpliva na petrološko interpretacijo. Zato bi za nadaljnje raziskave potrebovali več podatkov o mineraloški sestavi tako sveže kamnine kot spremenjene kamnine in tal. Preden lahko povezave med REE vzorci porazdelitve kamnin in preperelih vzorcev kvantitativno analiziramo, potrebujemo tudi informacije o porazdelitvah REE v sekundarnih mineralih. Preveriti je treba vsebnost REE v različnih frakcijah, vpliv tekočine (vodne, hidrotermalne in metasomatske raztopine) na primarne in sekundarne minerale, ki vključujejo REE, ter vpliv organske snovi na REE. Zelo priporočljivo je, da v raziskave vključimo še izotope (na primer Sr, Sm in Nd) in analize potočnega ali rečnega sedimenta.

## SUMMARY

### REE in the upper soil developed on granodiorite

During weathering processes REE are mobilized. REE could be released by weathering of primary minerals such as hornblende, epidote, apatite, allanite and titanite or by weathering of clay minerals in which they were secondary bounded. It was possible that advanced release of plagioclases and apatite has led to the observed MREE depletion during the weathering. It is also possible that vermiculite, and remains of hornblende and biotite preferably bounded HREE. The complexing of REE with organic and inorganic ligands might have enhanced changes in their solubility. X-ray diffraction results mostly confirmed conclusions of mass balance. Most probably vermiculite was derived from biotite and chlorite.

In the study we have tested the possibility of using soil samples for petrological interpretations in case when primary rock was not available. Although we have found out that we could more or less use them, soil should

not be used as provenance indicator at least until we better understand all processes during weathering. Probably we can use them for interpretations when rocks are also included, but more as a assistant method. General conclusion is that for undoubtably use of REE patterns of samples of weathered rocks and soils in petrological interpretations further researches are required. Beside mobilization a fractionation can occur as well. It can significantly change REE pattern. So, for further investigations more mineralogical content data of fresh and altered rock and soil are required. Before we can quantitatively analyse the relations between REE distribution in rocks and weathered samples, we need more informations about REE distribution in secondary minerals. The REE content in different fractions, the influence of fluid (natural and groundwater, hydrothermal and metamorphic solutions) on primary and secondary minerals which included REE, and the influence of organic matter on REE are needed to be researched. It is recommended to include into researches also isotopes (for example Sr, Sm and Nd) and analyses of stream and river sediments.

## REFERENCE

- [1] HASKIN, L. A. (1984): Petrogenetic modelling – use of rare earth elements. V: *Rare Earth Element Geochemistry*. Edited by PAUL HENDERSON. Amsterdam: *Elsevier*, pp. 275-316.
- [2] PRICE, R. C., GRAY, C. M., WILSON, R. E., FREY, F. A., in TAYLOR, S. R. (1991): The effects of weathering on rare earth elements, Y and Ba abundances in Tertiary basalts from southeastern Australia. *Chem. Geol.*, 93, pp. 245-265.
- [3] HUMPHRIES, S. E. (1984): The mobility of the REE in the crust. V: *Rare earth element geochemistry*. Edited by P. HENDERSON. Amsterdam: *Elsevier*, pp. 317-341.
- [4] HENDERSON, P. (1984): General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. V: *Rare Earth Element Geochemistry*. Edited by P. HENDERSON. Amsterdam: *Elsevier*, pp. 1-32.
- [5] CULLERES, R. L., in GRAF, J. L. (1984): Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks – ore petrogenesis. V: *Rare Earth Element Geochemistry*. Edited by PAUL HENDERSON. Amsterdam: *Elsevier*, pp. 275-316.



- [6] NESBITT, H. W. (1979): Mobility and fractionation of REE during weathering of a granodiorite. *Nature* 279, pp. 206-210.
- [7] ALDERTON, D. H. M. (1980): Rare earth mobility during granite alteration: evidence from southwest England. *Earth Planet. Sci. Lett.*, No. 1, pp. 149-165.
- [8] DUDDY, I. T. (1980): Redistribution and fractionation of Rare-earth and other elements in a weathered profile. *Chem. Geol.*, Vol. 30, No. 4, pp. 363-381.
- [9] EXLEY, R. A. (1980): Microprobe studies of REE-rich accessory minerals: Implications for Skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 48, No. 1, pp. 97-110.
- [10] WARD, C. D., MCARTHUR, J. M., in WALSH, J. N. (1991): Rare earth element behaviour during evolution and alteration of the Dartmoor granite, SW England. *J. Petrol.*, Vol. 33, No. 4, pp. 785-815.
- [11] BRAUN, J. J., VIERS, J., DUPRÉ, B., POLVE, M., NDAM, J., in MULLER, J. P. (2001): Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochim. Cosmochim. Acta* [online], Vol. 62, No. 2 [citirano 13. 4. 2001]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/2/1/2/index.htm>>.
- [12] PRUDÊNCIO, M. I., BRAGGA, M. A. S., in GOUVEIA, M. A. (1993): REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalt. *Chem. Geol.*, Vol. 107, pp. 251-254.
- [13] CONDIE, K. C., DENGATE, J., in CULLERS, R. L. (2001): Behaviour of rare earths elements in a paleoweathering profiles on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, [online], Vol. 59, No. 2 [citirano 10. 4. 2001]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/2/1/2/index.htm>>.
- [14] VAN DER WEIJDEN, C. H., in VAN DER WEIJDEN, R. D. (2001): Mobility of major, minor and some redox-sensitive trace elements and rare-earth elements during weathering of four granitoids in central Portugal. *Chem. Geol.* [online], Vol. 125, No. 3-4 [citirano 10. 4. 2001]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/3/3/2/4/index.htm>>.
- [15] NESBITT, H. W., in MARKOVICS, G. (2001): Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* [online], vol. 61, no. 8 [citirano 11. 4. 2001]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/2/1/2/index.htm>>.
- [16] MINAŘÍK, L., ŽIGOVÁ, A., BENDL, J., SKŘIVAN, P., in ŠTASTNÝ, M. (1998): The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia. *Sci. of the Total Environment*, Vol. 215, No. 1-2, pp. 101-111.
- [17] PANAH, A., YOUNG, G. M., in RAINBIRD R. H. (2001): Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Québec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* [online], Vol. 64, No. 13 [citirano 11. 4. 2001]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/2/1/2/index.htm>>.
- [18] SHARMA, A., in RAJAMANI, V. (2001): Weathering of gneissic rocks in the upper reaches of Cauvery river, south India: implications to neotectonics of the region. *Chem. Geol.* [online], Vol. 166, No. 3-4 [citirano 12. 4. 2001]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/3/3/2/4/index.htm>>.
- [19] AUBERT, D., STILLE, P., in PROBST, A. (2001): REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* [online], Vol. 65, No. 3 [citirano 11. 4. 2001]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/2/1/2/index.htm>>.
- [20] ZUPANČIČ, N. (1994): *Petrološke in geokemične značilnosti pohorskih magmatskih kamnin: Doktorska disertacija*. Ljubljana , 178 p.
- [21] LEŠNIK, J. (1994): *Podnebne značilnosti občine Maribo: raziskovalno delo*. Maribor, 49 p.
- [22] SMOGAVC-KLINC, L. (1998): *Naravno-geografske značilnosti Oplotnice in njene okolice: diplomsko delo*. Maribor.
- [23] CONDIE, K. C. in HUNTER, D. R. (1976): Trace elements geochemistry of archaic granitic rocks from the Barberton region, South Africa. *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 29, pp. 389-400.
- [24] GROMET, L. P., in SILVER, L. T. (1987): Rare earth distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 47, pp. 925-939.

- [25] TAUNTON, A. E., WELCH, S. A., in BANFIELD, J. F. (2000): Geomicrobiological controls on light rare earth element, Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation. *J. of Alloys and Compounds*, Vol. 303-304, pp. 30-36.
- [26] CORNU, S., LUCAS, Y., LEBON, E., AMBROSI, J. P., LUIZÃO, F., ROUILLER, J., BONNAY, M., in NEAL, C. (2001): Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma* [online], Vol. 91, No. 3-4 [citirano 14. 4. 2001]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/3/3/3/2/index.htm>>.
- [27] FLEET, A. J. (1984): Aqueous and sedimentary geochemistry of the Rare earth elements. V: *Rare earth element geochemistry*. Edited by P. HENDERSON. Amsterdam: *Elsevier*, pp. 343-373.
- [28] KOPPI A. J., EDIS, R., FIELD, D. J., GEERING, H. R., KLESSA, D. A., in COCKAYNE, D. J. H. (2001): Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koongarra, Northern Territory, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, [online], Vol. 60, No. 10 [citirano 14. 4. 2001]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/2/1/2/index.htm>>.
- [29] STEINMANN, M., in STILLE, P. (2001): Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. *Applied Geochemistry* [online], Vol.12, No. 5 [citirano 12. 4. 2001]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/7/6/8/index.htm>>.
- [30] SCHROEDER, P., NATHAN, M. M., LARRY, T. W., in HAMILTON, D. A. (2001): Meta-gabbro weathering in the Georgia Piedmont, USA : implications for global silicate weathering rates. *Chem. Geol.* [online], Vol. 163, No. 1-4 [citirano 14. 4. 2001]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/3/3/2/4/index.htm>>.
- [31] BURKINS, D. L., BLUM, J. D., BROWN, K., REYNOLDS, R. C., in EREL, Y. (2001): Chemistry and mineralogy of a granitic, glacial soil chronosequence, Sierra Nevada Mountains, California. *Chem. Geol.* [online], Vol. 162, No. 1 [citirano 14. 4. 2001]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/3/3/2/4/index.htm>>.