

Geokemijske karakteristike boksita Strmendolca kraj Trilja

Balukčić, Dragana

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:791407>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geologije

**GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE BOKSITA STRMENDOLCA KRAJ
TRILJA**

Diplomski rad

Dragana Balukčić

G 277

Zagreb, 2017.

ZAHVALA

Od srca zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Vesnici Garašić na ponovno pruženoj pomoći, vremenu, strpljenju te svim ljubaznim i poučnim savjetima prilikom pisanja rada. Nadam se da ću Vam ostati u dobrom sjećanju.

*Posebno se zahvaljujem **prof. dr. sc. Davoru Paveliću** koji je svoja vlastita financijska sredstva dao za kemijske analize i time omogućio izradu ovog rada.*

Hvala asistentu Šimi Biliću na ugodnom druženju na terenu i pomoći prilikom slikanja i prikupljanja uzoraka.

Hvala prof. dr. sc. Vlasti Čosović na pomoći u određivanju fosila, zaista ste učinili ovaj rad još boljim.

Prof. dr. sc. Dunji Aljinović također hvala na ugodnom razgovoru i pruženoj pomoći u opisivanju stijena.

Hvala akademiku prof. dr. sc. Goranu Durnu na posuđenoj literaturi.

Zahvaljujem se timu iz labosa kem. teh. Branki Prši i kem. teh. Vinku Baranašiću na nezamjenjivoj pomoći sa laboratorijskim istraživanjima bez čega rada ne bi ni bilo.

Posebno hvala stručnom suradniku dipl. ing. geol. Nevenu Tadeju koji uvijek našao vremena za obradu podataka, pružao podršku i svojim šalama (koje na kraju nisu bile šale) olakšao brojne sate provedene u uredu. Sljedeći put možda dođem na vrijeme! 😊

Hvala kolegi asistentu Ivici Pavičiću na literaturi.

Na kraju hvala mojoj obitelji i prijateljima na strpljenju i podršci sve ove godine koja se na kraju isplatila, kao i mom zaručniku Dariu Babiću koji je uvijek na sve gledao pozitivno i time meni olakšao sve ove godine studiranja.

GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE BOKSITA STRMENDOLCA KRAJ

TRILJA

DRAGANA BALUKČIĆ

Rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Cilj ovog rada je prikazati geokemijske karakteristike miocenskih glinovitih boksita Strmendolca, s posebnim naglaskom na raspodjelu REE-a, te usporedbom sa geokemijskim karakteristikama netopivog ostatka podine i krovine boksita razviti model o genezi boksita. Prikupljeno je četiri uzorka boksita, 4 uzorka vapnenaca, jedan uzorak lapora, a detaljno su analizirana 3 uzorka boksita, 2 uzorka vapnenaca i jedan uzorak lapora.

Mineralni sastav analiziranih uzoraka je utvrđen XRD metodom, a petrografske karakteristike svih uzoraka pomoću polarizacijske mikroskopije. Atomskom emisijskom i masenom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom određen je kemijski sastav analiziranih uzoraka. Prema petrografskim karakteristikama vapnenci su klasificirani kao biomikriti, a prema fosilnom sadržaju je utvrđena gornjokredna starost. Struktura boksita je glinovita/afanitna. Glavni minerali boksita su gibbsit, kaolinit, hematit, getit i akcesorni mineral anatas.

Geokemijska istraživanja su pokazala genetsku povezanost boksita i njihovih podinskih vapnenaca. Genetska povezanost je utvrđena omjerom Zr/Hf, Nb/Ta, oblikom krivulje raspodjele koncentracija elemenata u tragovima normaliziranih na hondrit u spider dijagramu, oblikom krivulje raspodjele koncentracija elemenata rijetkih zemalja normaliziranih na hondrit, ΣREE , omjerom $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ i negativnom Eu anomalijom. Ce anomalija nije jednaka za sve analizirane uzorke.

Zaključeno je da su analizirani miocenski boksiti Strmendolca kraj Trilja najvjerojatnije nastali „in situ“ trošenjem vapnenaca, pri čemu je karakter siliciklastičnog materijala donesen rijekama u sedimentacijski bazen bio prilikom taloženja vapnenca različit.

Ključne riječi: boksiti, Strmendolac, gornjokredni vapnenci, miocenski lapor, elementi rijetkih zemalja (REE), Ce anomalija, Eu anomalija

Rad sadrži: 86 stranica, 45 slike, 6 tablica i 96 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Knjižica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Doc. dr. sc. Vesnica Garašić

Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Vesnica Garašić, RGNF

Akademik prof. dr. sc. Goran Durn, RGNF

Prof. dr. sc. Vlasta Čosović PMF

Datum obrane: 17. studeni 2017.

**GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE BAUXITES OF
STRMENDOLAC, NEAR TRILJ**

DRAGANA BALUKČIĆ

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Deposits,
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The aim of this Thesis is to represent geochemical characteristics of the Miocene clayey bauxites of Strmendolac including the distribution of the REE, and develop the model of bauxite genesis in comparison to geochemical characteristics of the insoluble residue of the bauxite footwall and hanging wall rocks. Four samples of the bauxite, four samples of the limestones and one sample of the marl were collected, while the three samples of the bauxite, two of the limestones and one of the marl were thoroughly analysed.

Mineral composition of the analysed samples was determined by XRD analysis and petrographic characteristics of all the samples were specified by polarised microscopy. The chemical analyses were carried out using inductivity coupled plasma atomic emission and mass spectrometry (ICP-AES and ICP-MS). According to their petrographic characteristics limestones were classified as biomicrites and the Upper Cretaceous age is determined on the basis of their fossil record. The bauxites are characterized by clayey or aphanitic texture. Major mineral components in the bauxites are gibbsite, kaolinite, hematite, goethite and accessory mineral anatase.

The geochemical examination revealed genetic relationship of bauxite and their footwall limestones. This is proved by their similar Zr/Hf and Nb/Ta ratios, chondrite normalized trace element patterns, chondrite normalized REE patterns, ΣREE , $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ ratio and negative Eu anomaly. Ce anomaly is not equal for all the analysed samples.

It's concluded that the Miocene bauxites of Strmendolac, near Trilj were probably formed in situ by weathering of the limestones, while the nature of the siliciclastic material being transported by rivers to the sedimentary basin is presumed to be different during sedimentation of the limestones.

Keywords: bauxite, Strmendolac, Upper Cretaceous limestone, Miocene marl, rare earth element, Ce and Eu anomaly

Thesis contains: 86 pages, 45 figures, 6 tables and 96 references

Original in: Croatian

Thesis stored at: The Library of the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Supervisor: Doc. dr. sc. Vesnica Garašić

Reviewers: Doc. dr. sc. Vesnica Garašić, RGNF

Academician prof. dr. sc. Goran Durn, RGNF

Prof. dr. sc. Vlasta Čosović PMF

Date of defense: 17th of November, 2017.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. GEOGRAFSKE ZNAČAJKE TRILJA	3
3. GEOLOŠKE ZNAČAJKE TRILJA	4
3.1 Građa terena	4
3.2 Mineralne sirovine	10
4. OPĆENITO O BOKSITIMA	11
5. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	14
6. METODE ISTRAŽIVANJA	16
6.1 Terenska istraživanja	16
6.2 Metoda polarizacijske mikroskopije	18
6.3 Laboratorijske metode	18
6.3.1 Usitnjavanje uzorka	18
6.3.2 Općenito o metodi rendgenske difrakcije u prahu (XRD)	19
6.3.2.1 Općenito o selektivnom otapanju karbonatnih minerala	20
6.3.2.2 Snimanje difrakcijskih slika na istraživanim uzorcima	22
6.3.2.2.1 Difrakcijske slike lapora	22
6.3.2.2.2 Difrakcijske slike vapnenaca	22
6.3.2.2.3 Difrakcijske slike boksita	23
6.3.3 Metode kemijske analize	24
7. REZULTATI ISTRAŽIVANJA	25
7.1 Petrografske značajke stijena	25
7.2 Rendgenska difrakcija u prahu (XRD)	40
7.2.1 Lapor i vapnenci	40
7.2.1.1 Lapor	40
7.2.1.2 Vapnenci	45
7.2.1.3 Boksiti	47
7.3 Geokemija	52
7.3.1 Uvod	52
7.3.2 Koncentracije glavnih elemenata	57
7.3.3 Koncentracije elemenata u tragovima	58
7.3.3.1 Spider dijagrami	60
7.3.4 Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE)	63
7.3.4.1 REE dijagrami	64

8. DISKUSIJA.....	66
8.1 Podina boksita.....	66
8.2 Krovina boksita.....	66
8.3 Boksiti.....	67
8.3.1 Tekstura, struktura i mineralogija boksita	67
8.3.2 Klasifikacija boksita	68
8.3.3 Stupanj trošenja boksita.....	68
8.4 Geneza boksita.....	69
8.5 Raspodjela elemenata rijetkih zemalja	72
9. ZAKLJUČAK	77
10. LITERATURA	79

POPIS SLIKA:

Slika 2-1. Prikaz istraživanog područja (Google karte)	3
Slika 3-1. Isječak Osnovne geološke karte 1:100 000 lista Omiš.	5
Slika 3-2. Legenda isječaka Osnovne geološke karte 1:100 000 lista Omiš.....	6
Slika 3-3. Geološka karta područja Trilja	9
Slika 6-1. Boksit na lokalitetu u blizini Strmendolca kraj Trilja.	16
Slika 6-2. Prikaz terena s označenim mjestima uzorkovanja.....	16
Slika 6-3. Vapnenac TR-8 s fosilima, rudistima	17
Slika 6-4. Limonitna kora na uzorku vapnenca	18
Slika 6-5. Stvaranje mjehurića ugljikovog dioksida	21
Slika 6-6. Ispiranje taloga uzoraka boksita	23
Slika 7-1. Mikrofotografija uzorka lapora TR-1 (N).	25
Slika 7-2. Mikrofotografija uzorka lapora TR-1 (+N).	26
Slika 7-3. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-2. foraminifere iz roda Discorbidae.....	27
Slika 7-4. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-2. s geopetalnom strukturom	28
Slika 7-5. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-4. foraminifera Dicyclina Schlumbergeri..	29
Slika 7-6. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-4. foraminifera Pseudolituonella reicheli .	29
Slika 7-7. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-4. Foraminifera Pseudonummoloculina	30
Slika 7-8. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-4a. foraminifere iz roda Rotalida.....	31
Slika 7-9. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-4a. vidljive šupljine otapanja.....	32
Slika 7-10. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-8. Aeolisaccus cotori (RADOIČIĆ),	33
Slika 7-11. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-8. Rubovi ljuštura školjke.....	34
Slika 7-12. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-8. foraminifera Montcharmontia ap	34
Slika 7-13. Mikrofotografija uzorka boksita TR-3. Kriptokristalasta crvena masa.....	35
Slika 7-14. Mikrofotografija uzorka boksita TR-3.	36
Slika 7-15. Mikrofotografija uzorka boksita TR-5. Kriptokristalasta crvena masa.....	37
Slika 7-16. Mikrofotografija uzorka boksita TR-6. kriptokristalasta crvena masa s	38
Slika 7-17. Mikrofotografija uzorka boksita TR-6. Izrazita svijetlija područja.....	38
Slika 7-18. Mikrofotografija uzorka boksita TR-7. Kriptokristalasta crvena masa boksita. ...	39
Slika 7-19. Difrakcijske slike lapora TR-1, vapnenca TR-4, vapnenca TR-8 i netopivog ostatka istih uzoraka TR-1 N.O., TR-4 N.O. i TR-8 N.O.....	41
Slika 7-20. Difrakcijske slike uzorka netopivog ostatka lapora TR-1:	42
Slika 7-21. Difrakcijske slike neotopivog ostatka uzorka vapnenaca TR-8, TR-4, lapora TR-1 te uzoraka boksita TR-6, TR-5, TR-3	46

Slika 7-22. Difrakcijske slike uzorka boksita TR-3:.....	49
Slika 7-23. Difrakcijske slike uzorka boksita TR-5:.....	50
Slika 7-24. Difrakcijske slike uzorka boksita TR-6:.....	51
Slika 7-25. Podjela REE prema atomskom broju elemenata	52
Slika 7-26. Spider dijagrami.	61
Slika 7-27. Spider dijagrami.	62
Slika 7-28. REE dijagrami.	65
Slika 8-1. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ trokomponentni dijagram	68
Slika 8-2. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{- SiO}_2\text{- Fe}_2\text{O}_3$ trokomponentni dijagram	69
Slika 8-3. Dijagram koncentracija Cr-Ni.	70
Slika 8-4. Dvokomponentni dijagram korelacije između Hf i Zr	71
Slika 8-5. Dvokomponentni dijagram korelacije između Nb i Ta	71
Slika 8-6. REE dijagrami..	73
Slika 8-7. Odnos La/Y za sve analizirane uzorke	75

POPIS TABLICA:

Tablica 7-1. Mineralni sastav uzoraka lapora, vapnenaca i njihovih netopivih ostataka određen metodom rendgenske difrakcije u prahu.....	44
Tablica 7-2. Mineralni sastav uzoraka boksita određen metodom rendgenske difrakcije u prahu..	48
Tablica 7-3. Koncentracije glavnih elemenata	57
Tablica 7-4. Koncentracije elemenata u tragovima	58
Tablica 7-5. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja	63
Tablica 8-1. Koeficijent korelacije glavnih oksida i REE	76

1. UVOD

Boksit pripada grupi lateritskih stijena/tala, a koje nastaju procesom trošenja alumosilikatnih minerala. S obzirom na podlogu ili stijenu domaćin na kojoj boksiti leže postoji podjela na lateritni tip i krški tip boksita. Boksiti lateritnog tipa leže na silikatnim stijenama i smatra se da su nastali njihovim trošenjem „in situ“, dok boksiti krškog tipa leže na karbonatnoj podlozi. Ishodišni materijal krških boksita mogu biti netopivi ostatak karbonatnih stijena ili laporoviti prosljoci u karbonatnim stijenama, pri čemu se radi o trošenju „in situ“, ali se može raditi i o produktima trošenja neutralnih i kiselih stijena deponiranih ili pretaloženih u krške depresije (**Bardossy, 1979**), ili eolskom materijalu bilo terigenog ili vulkanogenog porijekla nanesenog na karbonatnu podlogu. Boksiti Hrvatske, kao i većina europskih, pripadaju krškom tipu boksita (**Bardossy, 1982**). Ne postoji univerzalna hipoteza o postanku krških boksita. Ovisno o geološkim uvjetima krški boksiti mogu nastati na bilo koji od opisanih načina, ali i njihovom kombinacijom, pri čemu je tada riječ o poligenetskim boksitima. O poligenetskim tipovima krških boksita u Hrvatskoj su pisali **Šinkovec (1974)**, **Durn i dr.(1992)** te **Durn i Aljinović (1995)**.

Boksiti su, osim što predstavljaju glavnu rudu za dobivanje aluminija, u zadnje vrijeme postali dodatno zanimljivi zbog u njima otkrivenog povišenog sadržaja elemenata rijetkih zemalja (REE), koji se uobičajeno koriste u proizvodnji elektronskih uređaja, a za kojima je u zadnja dva desetljeća dramatično porasla potražnja. S druge strane, raspodjela koncentracija REE u boksitima omogućuje razvijanje modela o njihovoj genezi i ishodišnim stijenama.

Miocenski glinoviti boksiti sinjskog područja u Srednjoj Dalmaciji zadnji put su istraživani u radu **Šušnjara i dr. (1990)**, pri čemu su autori zaključili da su boksiti autohtoni, formirani procesom boksitizacije „in situ“. To je skladu sa zaključcima ranijih istraživanja miocenskih boksita iz šireg područja Sinja (**Šušnjara i Ščavničar, 1976, 1978**) te miocenskih boksita iz šireg područja Tounja (**Šinkovec i dr., 1985**), a koji ističu da se radi o tvorbi boksita „in situ“ ali iz ishodišnog materijala koji je dijelom nastao trošenjem karbonatne podloge, a dijelom trošenjem eolskog materijala porijeklom iz metamorfnih kompleksa i tufova. Budući ni u jednom od ovih radova nije napravljena analiza sadržaja elemenata rijetkih zemalja u boksitima, a koja bi olakšala genetska razmatranja, pristupljeno je uzorkovanju miocenskih glinovitih boksita na lokalitetu Strmendolac, kraj Trilja.

Cilj ovog rada je prikazati geokemijske karakteristike miocenskih glinovitih boksita Strmendolca, s posebnim naglaskom na raspodjelu REE-a, te usporedbom sa geokemijskim karakteristikama podine boksita (gornjokredni vapnenci) i krovine boksita (miocenski lapori) razviti model o genezi boksita na ovom lokalitetu i njegovim ishodišnim stijenama.

2. GEOGRAFSKE ZNAČAJKE TRILJA

Grad Trilj se prostire na 267 km² i pripada Splitsko-dalmatinskoj županiji. Nalazi se na jugu Republike Hrvatske u kotlini jugoistočnog dijela Sinjskog polja (**Slika 2-1**). Kotlinu okružuju planine Kamešnica na sjeveroistoku i Mosor na jugu.

Hidrografska mreža je dobro razvijena, a najveći značaj ima rijeka Cetina čiji je tok miran sve do Trilja, zatim ulazi u kanjon.

Zbog specifičnog položaja izmjenjuju se kontinentalna i submediteranska klima.

Gradu pripada 26 naselja, a jedno od njih je i Strmendolac. Prema popisu stanovništva iz 2011. godine s užom okolicom ima 9.108 stanovnika, a u samom gradu živi oko 2 046 stanovnika.



Slika 2-1. Prikaz istraživanog područja (Google karte)

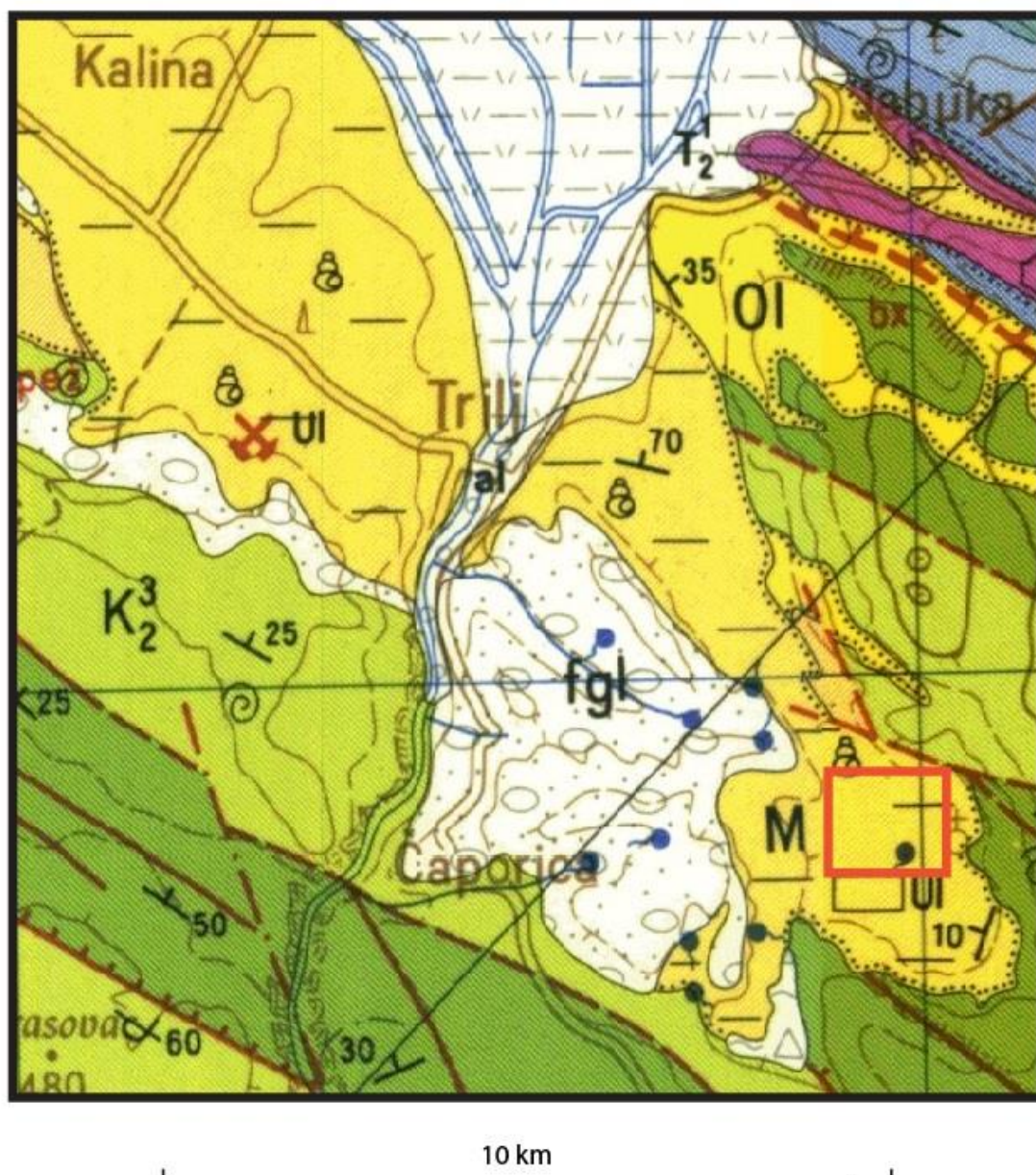
3. GEOLOŠKE ZNAČAJKE ŠIRE OKOLICE TRILJA

3.1 Građa terena

Predneogenska podloga Sinjskog bazena može se podijeliti u tri glavne jedinice: Podloga Jadranske karbonatne platforme, Jadranska karbonatna platforma (JKP) i dezintegracijski produkti Jadranske karbonatne platforme (**Vlahović i dr., 2005**). Do srednjeg trijasa, podloga JKP bila je dio sjeveroistočnog priobalnog ruba Gondwane gdje se odvijala karbonatna i mješovita siliciklastična-karbonatna sedimentacija u okviru epikontinentalne karbonatne platforme. Tijekom srednjeg trijasa (ladinika) intenzivna tektonska aktivnost kulminirala je njezinim razlamanjem uz stvaranje riftova na sjevernom rubu Gondwane kao posljedica otvaranja mezozojskog Tetisa (**Pamić i Hrvatović, 2003**). Dominirajuće stijene predneogenske podloge Sinjskog bazena su plitkomorski karbonati JKP, na kojoj je taloženje trajalo od srednje jure do kraja krede. Emerzija na granici krede i paleogena označava kraj taloženja na JKP i početak njene dezintegracije. Paleogenska transgresija odigrala se uglavnom u eocenu s taloženjem jezerskih Liburnijskih naslaga (**Vranjković, 2011**). Produbljivanjem bazena na vapnencima se talože klastično-karbonatne prijelazne i flišne naslage, a izrazita tektonska aktivnost i sužavanje akomodacijskog prostora tijekom oligocena doveli su do jakog mehaničkog trošenja i taloženja molasnih sedimenata „foreland“ bazena i formiranja tzv. Prominskih naslaga (**Vranjković, 2011**).

U nastavku slijedi litostratigrafski prikaz istraživanog terena temeljen uglavnom na podacima tumača listova Sinj i Omiš Osnovne geološke karte M 1:100.000 (**Papeš i dr., 1982; Raić i dr., 1984; Marinčić i dr., 1977**). Navedene naslage su prikazane na isječku Osnovne geološke karte 1:100 000 lista Omiš (**Slika 3-1**).

Najstarije stijene istraživanog područja su predstavljene naslagama donjeg trijasa (T_1) u kojima se izmijenjuju tinjčasti škriljavci i sivozeleni laporoviti vapnenci i pješčenjaci, te naslagama rekristaliziranih anizičkih vapnenaca sa lećama dolomita (T_2^1), u kojima pronađene alge dazikladaceje ukazuju na plitkomorsku sredinu (**Marinčić i dr., 1977**).



Slika 3-1. Isječak Osnovne geološke karte 1:100 000 lista Omiš (Marinčić i dr., 1977) s crveno okonturenim područjem istraživanja.

	Glaciofluvijalni sedimenti		Istraživano područje
	Lapori		Rasjed bez oznake karaktera: utvrđen, prekriven ili nesigurno lociran; fotogeološki utvrđen rasjed
	Slabosortirane vapnenačke polimiktne breče		Erozijske granice: normalna (s padom) i prevrnuti
	Slabouslojeni foraminiferski vapnenci		Čelo navlake: utvrđeno i prekriveno ili nesigurno locirano
	Slabouslojeni bioakumulirani vapnenci-senon		Pojave i ležišta kaustobiolita (Ul-lignit; a-asfalt; bi-bitumen)
	Vapnenci s tanjim lećama dolomita- turon, senon		Napušteni površinski kop i jamski rad
	Tankouslojeni vapnenci s tanjim lećama dolomita-turon		Slatkovodna i marinska makrofauna
	Debelouslojeni i gromadasti vapnenci-gornji dio dogera		
	Dobrouslojeni vapnenci i dolomiti-g. lijas i donji dio dogera		
	Kalkarenit i kalcilutit-srednji lijas		
	Dobrouslojeni vapnenci-d. lijas		
	Slabouslojeni rekristalizirani vapnenci-anizik		

Slika 3-2. Legenda isječaka Osnovne geološke karte 1:100 000 lista Omiš (Marinčić i dr., 1977).

Jurske naslage su karakterizirane karbonatnim razvojem i transgresivnim položajem u odnosu na anizičke naslage trijasa (**Marinčić i dr., 1977**). Prisutni su lijaski vapnenci s lećama dolomita (J_1), grumulozni vapnenci i dolomiti ($J_{1,2}$), debelo uslojeni i gromadasti vapnenci dogera (J_2) i debelo uslojeni oolitični vapnenci malma (J_3). Smanjenje terigenog detritusa i pojava oolitičnih vapnenaca i dolomitizacija vapnenih taloga upućuju na uvjete sedimentacije na širokom i relativno plitkom submarinskom pragu udaljenom od kopna (**Marinčić i dr., 1977**).

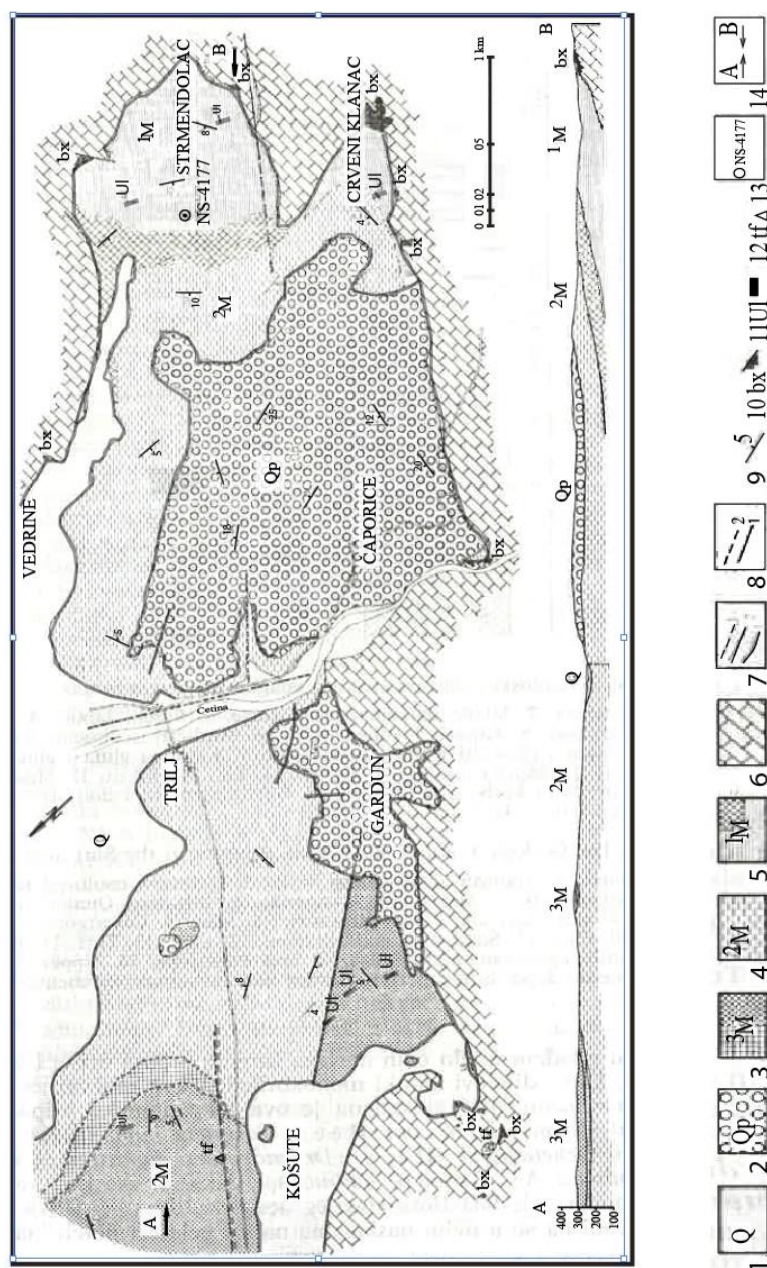
Najveći dio područja lista Omiš izgrađen je od karbonatnih stijena kredne starosti. Naslage donje krede (K_1) su karakterizirane kalcilutitom i grumuloznim vapnencom, a starost određuje prisutnost fosila *Orbitolina discoidea* i *Salpingoporella dinarica* (**Marinčić i dr., 1977**). Gornjokredne naslage cenomana (K_2) karakterizirane su vapnencima i dolomitima, a starost im je određena mnogobrojnim provodnim fosilima (ihtiosarkoliti, foraminifere, alge itd.). Na njima su jugozapadno od Trilja rasprostranjeni tanko uslojeni vapnenci s tanjim lećama dolomita turonske starosti (K_2) u kojima su od fosila najzastupljeniji rudisti (**Marinčić i dr., 1977**). Sedimentacija se odvijala u turbulentnoj relativno plitkoj marinskoj sredini. Od krednih naslaga najveće rasprostranjenje pokazuju rudistni vapnenci „senona“ (K_2) sa sporadičnim ulošcima dolomita koji kontinuirano slijede na turonskim naslagama (**Marinčić i dr., 1977**). Krajem gornje krede ponovno se mijenjaju uvjeti sedimentacije i na „senonske“ naslage transgresivno naliježu najstariji „tercijarni“ sedimenti, liburnijske naslage (Pc, E) sastavljene od breča i tanko uslojenih vapnenaca, karakteriziranim gastropodima i algama u donjem dijelu te gornjopaleocenskim alveolinsko miliolidnom asocijacijom s primitivnim numulitima u gornjem dijelu (**Marinčić i dr., 1977**). Kontinuirano na liburnijskim naslagama leže slabo uslojeni foraminiferski vapnenci ($E_{1,2}$), izgrađeni od brojnih alveolina i numulita. Na njih u neprekinutom slijedu naliježu gomoljasti glaukonitski vapnenci i lapori (E_2) u kojima od fosila dolaze planktonske foraminifere „globigerine“. Pojava breča s fragmentima foraminiferskog vapnenca sa čestim ulošcima rožnjaka i vapnenog ili vapneno-laporovitog veziva ($^1E_{2,3}$) označava početak taloženja fliša i produbljivanje „tercijarnog“ sedimentacijskog bazena (**Marinčić i dr., 1977**). Tanko uslojeni kalkareniti ($^2E_{2,3}$) markiraju neposredni prijelaz iz breča u fliš. Zatim slijede flišni pješčenjaci i vapnenci u izmjeni s laporima ($^3E_{2,3}$), pri čemu približna debljina fliša iznosi oko 800 m (**Marinčić i dr., 1977**). U krovini fliša su razvijene Prominske breče (1E_3) sastavljene od krhotina biokalkarenita s foraminiferama, kvarc-kalkarenita, vapnenih lapora, dolomitičnih vapnenaca i vapnenaca koji potječu iz krednih

naslaga, a vezane su pjeskovitim kalkarenitom. Prominske breče prema **Marinčić i dr. (1977)** prelaze u lapore s lećama brečokonglomerata (2E_3). Paleogenske naslage završavaju oligocenskim slabo sortiranim vapnenačkim polimiktnim brečama (Ol) povezane vapnenačkim cementom zelenkaste boje, a koje transgresivno naliježu na različite kronostratigrafske jedinice od trijasa do eocena (**Marinčić i dr., 1977**).

Miocenski lapori naliježu transgresivno na oligocenske brečokonglomerate, gornjokredne, jurske i trijaskne vapnence. U miocenu u široj okolini Sinja, taloženi su različiti pretežno laporoviti sedimenti. Mjestimično ima glina, tufova, te silta i pješčenjaka, a u bazi su im na više mjesta boksitične gline i glinoviti boksiti. Prema litološkim karakteristikama i fosilnom sadržaju ovi lapori su dosta slični slatkovodnim neogenskim naslagama.

Miocenske naslage okolice Sinja mogu se prema **Šušnjara i Sakač (1988)** ovisno o superpozicijskom slijedu, litološkom sastavu, fosilnom sadržaju i okolišu taloženja podijeliti na tri dijela, to su: 1M – Bazalne naslage, 2M – Vapnenački lapori i glinoviti vapnenci te 3M – ugljenonosne naslage (**Slika 3-2**). Bazalne naslage (1M) se sastoje od šarenih, modrosivih, crvenkastih i žućkastih lapora mjestimice prisutnih starijih ugljenonosnih naslaga i lapora s kongerijama (**Šušnjara i Sakač, 1988**). Raznovrsnost litološkog sastava starijih ugljenonosnih naslaga i fosilifernost (ostrakode, alge, inkrustirano biljno korijenje, polen i puževi) glavna su obilježja ovih sedimenata. Glina je vrlo važan sastojak bazalnog dijela miocenskih naslaga u kojoj je montmorilonit glavni mineral (49 %). Lapori s kongerijama u Strmendolcu postupno prelaze u vapnenačke lapore i glinovite vapnence srednjeg dijela miocenskih naslaga (2M), a karakterizirani su mnogobrojnim vrstama gastropoda i školjkašima (**Šušnjara i Sakač, 1988**). Vapnenački lapori i glinoviti vapnenci su slabo uslojeni ili debelo uslojeni, relativno tvrdi, jednoličnog izgleda, na svježem prijelomu sivkaste boje, a na trošnim površinama izdanaka blijedožućkasti i bjeličasti te sadrže 85 do 95 % $CaCO_3$. Karakterizirani su nedostatkom fosila (**Šušnjara i Sakač, 1988**). Najmlađe miocenske naslage (3M) u području Sinja čine kongerijski lapori i ugljenonosne naslage. Naslage kongerijskih lapora su dobro uslojene i fosiliferne od kojih su najbrojnije kongerije, ali i alge, puževi te močvarno bilje poput lišća listopadnog drveća i lopoča. Ugljenonosne naslage izgrađuju bjeličasti, sivi i smeđasti lapori, vapnenački lapori, ugljevito-glinoviti slojevi, ugljevito-vapnenački slojevi i tanki slojevi tufa (**Šušnjara i Sakač, 1988**). Ove su naslage vrlo fosiliferne, sadrže mnogobrojne gastropode i ostrakode. Na osnovi ostataka vertebrata ove su naslage uvrštene u gornji sarmat (**Takšić, 1968**). Na srednjemiocensku starost sinjskog neogena upućuju i

palinološke analize (Jović, 1987, neobjavljeni rad). Jurišić-Polšak (1979) navodi razvoj srednjemiocenskih oblika neritida, a u radu o fusunulidama (1984) je utvrdila postupni razvoj karakterističnog miocenskog oblika vrste *F. Tricarinatus* (Brusina) u slojevima miocenskih naslaga Sinja.



Slika 3-3. Geološka karta područja Trilja (Šušnjara i Sakač, 1988). Tumač oznaka: 1. Različiti sedimenti kvartara – Q; 2. Konglomerati i pješčenjaci u izmjeni s laporima – Qp; 3. Ugljenonosne naslage ³M; 4. Vapnenački lapori i glinoviti vapnenci ²M; 5. Bazalne naslage – ¹M; 6. Stijene različitog sastava i starosti u podlozi neogenskih naslaga; 7. Geološka granica; 8. Rasjedi; 9. Položaj sloja; 10. Glinoviti boksiti i boksitična glina; 11. Izdanak ugljena; 12. Izdanak tufa; 13. Istražna bušotina; 14. Položaj geološkog profila

Pleistocenski sedimenti su karakterizirani spiljskim sedimentima s ostacima pleistocenskih sisavaca i glaciofluvijalnim sedimentima (fgl), koji su rasprostranjeni na obalama rijeke Cetine u području Trilja. Radi se o konglomeratima s loše sortiranim valuticama krednog i paleogenskog vapnenca slabo vezanim glinovito-laporovitim cementom. čiji položaj slojeva u odnosu na miocenske lapore u podlozi ukazuje na diskordantni odnos (**Marinčić i dr., 1977**).

3.2 Mineralne sirovine

Prema autorima Tumača za list Omiš, **Marinčiću i dr. (1977)**, od mineralnih sirovina prisutne su na ovom području pojave i ležišta boksita, asfalta, fosforita, lignita, cementnog lapora, pijeska i građevnog kamena. S obzirom na boksit, kao temu ovog rada, treba istaknuti da su u navedenom Tumaču, spomenuti samo srednje eocenski boksiti, za koje je ustanovljeno da uz kaolinit, hidrargilit i bemit sadrže i dosta hematita. Novija istraživanja (**Šušnjara i dr., 1990**) pokazala su da u širem području Sinja postoje i donjokredni glinoviti boksiti, starijepaleogenski boksiti, mlađepaleogenski boksiti, miocenski glinoviti boksiti te boksiti nesigurnog stratigrafskog položaja, a najvjerojatnije kredni (?) boksiti i boksiti srednjeg eocena (?).

4. OPĆENITO O BOKSITIMA

Boksit je glavna ruda za dobivanje elementa aluminija u okviru tzv. Bayerovog postupka. Sam naziv „boksit“ uveo je Berthier još 1821. godine za glinoviti sediment koji je proučavao na krškom reljefu južne Francuske, Les Baux, a sastavljen uglavnom od aluminijevih i željezovih oksida te osiromašen silicijem. Ovim nazivom se danas označavaju litificirani ili nelitificirani rezidualni produkti trošenja stijena obogaćeni aluminijem, a osiromašeni alkalijskim, zemnoalkalijskim elementima i silicijem (**Gow, 1993**).

Boksit pripada grupi lateritskih stijena/tala. Laterit je produkt intenzivnog površinskog trošenja stijene, a sastoji se prvenstveno od Fe-hidroksida (getit, hematit) i Al-hidroksida (gibsit, bemit i dijaspor), s nešto kaolinita i kvarca. U lateritu je omjer $\text{SiO}_2 : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ niži od onoga u kaolinitiziranoj ishodišnoj stijeni u kojoj je sav aluminij vezan u kaolinitu, željezo u Fe-hidroksidu, a silicij u kaolinitu $\pm$ kvarcu. Boksitizacija predstavlja ekstremni slučaj lateritizacije s potpunijim izluživanjem silicija i jačim obogaćenjem aluminijem. Proces lateritizacije se odvija u jakim oksidacijskim uvjetima ($E_h > 0.4 \text{ V}$), a boksitizacije kod $E_h < 0.4 \text{ V}$ (**Guilbert i Park, 1986**). Za boksitizaciju su potrebni određeni klimatski preduvjeti poput srednje godišnje temperature više od 22°C te godišnja količina padalina viša od 1200 mm distribuirana preko 9 do 11 kišnih i 1 do 3 relativno suha mjeseca (usmeno predavanje, Durn, G). Uz tropsku monsunsku klimu, ključni faktori koji determiniraju nastanak boksita su dobra drenaža i ispiranje koji ovise o propusnosti izvorišne stijene, hidrogeološkim uvjetima i biološkoj aktivnosti, zatim geomorfologija, obogaćenost ishodišne stijene aluminijem i tektonski uvjeti, pri čemu je osobito važan dugi period tektonskog mira, koji onemogućava eroziju novo formiranog boksita.

Kako je već spomenuto u Uvodu, postoje dva genetska tipa boksita: (1) lateritni tip – odnosno boksiti koji neposredno leže na magmatskim, metamorfnim i drugim silikatnim stijenama, a nastali su u toku procesa lateritizacije; (2) krški tip – boksiti krških područja koji u pravilu leže na vapnencima i dolomitima, a koji su nastali u procesu boksitizacije. Boksiti lateritnog tipa leže na silikatnim stijenama i smatra se da su nastali njihovim trošenjem „in situ“, dok boksiti krškog tipa leže na karbonatnoj podlozi. Ishodišni materijal krških boksita mogu biti netopivi ostatak karbonatnih stijena ili laporoviti proslojci u karbonatnim stijenama, pri čemu se radi o trošenju „in situ“, ali se može raditi i o produktima trošenja neutralnih i kiselih stijena deponiranih ili pretaloženih u krške depresije (**Bardossy, 1979**), ili eolskom materijalu bilo terigenog ili vulkanogenog

porijekla nanesenog na karbonatnu podlogu. Boksiti Hrvatske, kao i većina europskih, pripadaju krškom tipu boksita (**Bardossy, 1982**). Ne postoji univerzalna hipoteza o postanku krških boksita. Ovisno o geološkim uvjetima krški boksiti mogu nastati na bilo koji od opisanih načina, ali i njihovom kombinacijom, pri čemu je tada riječ o poligenetskim boksitima. O poligenetskim tipovima krških boksita u Hrvatskoj su pisali **Šinkovec (1974), Durn i dr.(1992) te Durn i Aljinović (1995)**.

U mineralnoj paragenezi boksita značajna su tri minerala boksita: gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), bemit ($\gamma\text{-AlOOH}$) i dijaspor ($\alpha\text{-AlOOH}$). Uobičajeni jalovinski minerali su hematit, getit, kaolinit, anatas i rutil. A prema **Maksimović i Panto (1978)** najčešći minerali elemenata rijetkih zemalja u boksitima su sinhizit bogat s Nd ($\text{CaNd}(\text{CO}_3)_2$), bastnezit bogat sa La, Ce i Nd ($(\text{REE})\text{CO}_3\text{F}$), monacit bogat Ce i La ($(\text{Ce,La})\text{PO}_4$) i gojazit bogat Nd ($(\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$). Općenito su boksiti, a posebno krški, obogaćeni 2 do 4 puta s elementima rijetkih zemalja u odnosu na njihov prosječni sastav u Zemljinoj kori, a gotovo su podjednako obogaćeni lakim lantanidima (LREE) i teškim lantanidima (HREE) (**Bronevoj i dr., 1985**). Količina elemenata rijetkih zemalja u boksitima se smanjila od paleozoika do kenozoika, a paleozojski boksiti su dvostruko bogatiji s LREE u odnosu na HREE (**Bronevoj i dr., 1985**).

Najsitnije čestice minerala boksita su koloidnih dimenzija, pa se u boksitima javljaju vrlo različite jednostavne i složene strukture i teksture. **Bardossy (1982)** navodi da je struktura laterita uglavnom reliktna, a zatim koloidomorfna. Kod krških boksita reliktna struktura se uopće ne javlja, a koloidomorfna je jako rijetka. Najčešće strukture krških boksita su pelitomorfna, ooidno-pizolitska, mikroznasta **Bardossy (1982)**. Topljivost pojedinih minerala u procesu trošenja i ponašanje njihovih elemenata u vodenim otopinama ovisi o mnogim faktorima, ali može se predvidjeti na temelju njihovih ionskih potencijala (omjer naboja i radiusa iona). Tako elementi s niskim ionskim potencijalom ($\text{IP} < 3$) spremno tvore hidratizirane katione, a oni sa visokim ionskim potencijalom ($\text{IP} > 10$) anionske komplekse, pri čemu su i kationi i anionski kompleksi mobilni u vodenoj otopini, dok elementi sa intermedijarnim ionskim potencijalom ($\text{IP} = 3\text{-}10$) spremno u vodenoj otopini formiraju netopljive hidrokside. Međutim i prisutnost glinenih čestica u vodenoj otopini utječe na mobilnost pojedinih elementa, budući su površine glinenih čestica karakterizirane negativnim nabojem, uglavnom kao posljedicom zamjene Si^{4+} sa Al^{3+} , pri čemu se negativni naboj neutralizira adsorpcijom prisutnih kationa u vodenoj otopini na površinu glinenih čestica. Eh i pH su dodatne varijable koje utječu na topljivost minerala u

procesima trošenja i mobilnost pojedinih elemenata u vodenim otopinama. Npr. uobičajena pH vrijednost većine podzemnih voda je 5 do 9, i u takvim uvjetima je Si više mobilan nego Al, stoga će kemijsko trošenje rezultirati ispiranjem Si, a koncentracijom imobilnih aluminijskih i željeznih oksida (**Robb, 2005**). Iz Eh-pH dijagrama o topivosti aluminijskih, željeza i silicija vidljivo je da je Fe_2O_3 topiv pri $\text{pH} < 3$, dok SiO_2 ima najveću topivost kod $\text{pH} > 5$, a aluminij kod $\text{pH} < 4$ i $\text{pH} > 9$ (**Smirnov, 1976**). Kod različitih Eh i pH uvjeta pri procesu boksitizacije javlja se značajno separiranje elemenata rijetkih zemalja zbog njihove različite sposobnosti migriranja. U bazičnim uvjetima HREE su mobilniji od LREE (**Ronov i dr., 1967**). Gibbsit je stabilniji kod pojačanih oksidativnih uvjeta, a bemit kod nižeg Eh. Prema tome u području uzdignutog krškog reljefa, gdje se oborinske vode brzo dreniraju, a gdje je Eh visok, a pH relativno nizak, formira se prvenstveno gibbsit. U nižim predjelima reljefa vode postaju alkalne i imaju niži Eh, pa je stabilniji bemit. Migracijska sposobnost elemenata rijetkih zemalja ovisi o klimi. U aridnoj klimi nema migracije, a u uvjetima tople humidne klime s izmjenama kišnih sezona migracija elemenata rijetkih zemalja je najintenzivnija (**Balašov i dr., 1964**).

Boksiti Hrvatske pripadaju tipu krških boksita. Za krške boksite su karakteristična dva geomorfološka procesa: (a) intenzivno stvaranje depresija i (b) zapunjavanje depresija s materijalom koji će boksitizacijom dati boksit (**Jurković i Sakač, 1964**). Stvaranje depresija u najvećoj mjeri je vezano za procese karstifikacije, ali treba naglasiti da su mnoge depresije nastale tektonskim spuštanjem manjih ili većih blokova terena, te u procesu denudacije.

Tektonsku situaciju u području Dinarida objasnio je **Herak (1986, 1987)** s četiri paleodinamička pojasa: Supradinarik, Dinarik, Epidinarik i Adrijatik, koja se kontinuirano pružaju od Južnih Alpi do grčkog Peloponeza. Općenito vrijedi da su boksiti mezozoika smješteni u Dinariku, a boksiti kenozoika u Adrijatiku. Iznimka su jurski boksiti Istre, koji po općem tektonskom sklopu Istre pripadaju najstarijim stijenama Adrijatika (**Crnički, 1987**).

5. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

U široj okolici Sinja je utvrđen najveći broj stratigrafskih boksitonosnih horizonata s raznovrsnim tipovima boksita. Njihova eksploatacija je omogućena pogodnim geografskim položajem, odnosno blizinom mora, ali do značajnije eksploatacije u sinjskom području nije nikada došlo jer su ležišta kvalitetne rude malih dimenzija ili s povišenim sadržajem kaolinita (**Šušnjara i dr., 1990**).

Iako je utvrđen najveći broj boksitonosnih horizonata objavljeno je relativno malo podataka o miocenskim glinovitim boksitima. U okolici Trilja nalaze se brojne pojave miocenskih glinovitih boksita i to u području sela Košute, Čaporica, Strmendolac, Vedrine, Jabuka i Grab. Opisali su ih **Schubert (1908)**, **Kerner (1916, a, b)**, **Mladinov (1958)**, **Katavić (1979) i dr.**

Jurković i Sakač (1964) su uvrstili krške boksite bivše Jugoslavije u geosinklinalni tip. Autori navode da je unutar mediteranske geosinklinale, koja se počela razvijati u trijasu, došlo do formiranja boksita. Krški boksiti najčešće leže u depresijama na vapnencima koji su vrlo čisti i imaju samo 0.2 do 0.5 % netopivog ostatka, a dolomiti su rijetko podina boksita. Prevladavaju plitkomorski vapnenci nastali u uvjetima tropske i subtropske klime, s bogatom vegetacijom, dosta visokom koncentracijom CO₂ i s mnogo humusne kiseline u tlu.

U bivšoj Jugoslaviji je najveća pažnja poklonjena elementima rijetkih zemalja u boksitima. **Maksimović** je objavio više radova (**1968-1987**) o elementima rijetkih zemalja u boksitima Bosne, Srbije, Crne Gore i mediteranskih zemalja.

O genezi miocenskih boksita pisano je u nekoliko radova. **Trubelja (1971)** za neogenske boksite kod Baraća smatra da su nastali pretaloživanjem starijih boksita.

Šušnjara (1974) prvi iznosi više podataka o neogenkim boksitima kod Sinja.

Po **Sakaču (1972)** i **Grubiću (1975)** neogenki boksiti su tip pretaloženih boksita koji su nastali erozijom i denudacijom starijih boksita, a rastrošeni materijal je prenesen u nove taložne bazene.

Šušnjara i Šćavničar, (1976. i 1978) su detaljno istražili i opisali akcesorne minerale koji su zastupljeni u miocenskim boksitima i boksitičnim glinama. Utvrđeni su kalcit, kvarc, klorit, anatas, ilmenit, cirkon, turmalin, rutil, disten, staurolit, andaluzit, granat, korund,

epidot, coisit, amfibol, titanit, brukit, apatit, kromspinel, feldspati i visokotemperaturne modifikacije SiO_2 , tridimit i kristobalit.

Šušnjara i Ščavničar (1976. i 1978) smatraju da su miocenski boksiti iz šireg područja Sinja, nastali „in situ“ boksitogenim procesima ishodišnog materijala koji je poligenetskog porijekla. Jedan dio ishodišnog materijala nastao je trošenjem karbonatne podloge, ali drugi dio čine eolski materijali koji su porijeklom iz metamorfnih kompleksa i tufova. Ležišta starijepaleogenskih boksita u području Trilja su vrlo mala, pa se njihovim pretaloživanjem i ne bi mogla dobiti velika masa boksita koliko sadrže miocenska ležišta. U miocenskim boksitima Sinja nisu utvrđeni ni fragmenti starijepaleogenskih boksita. Na autohtonost ukazuju i akcesorni minerali koji nedostaju u starijepaleogenskim boksitima dok su bogato zastupljeni u miocenskim boksitima. Prema tome miocenski boksiti sinjskog područja su nastali boksitogenim procesima „in situ“, s vrlo kratkim prenosom materijala iz viših dijelova terena u niže i to za vrijeme boksitizacije ishodišnog materijala.

Prema **Šinkovec i dr. (1985)** miocenski boksiti šireg područja Tounja su autohtoni, nastali boksitogenim procesima „in situ“.

Sakač i dr. (1984. i 1987) i **Šinkovec i dr. (1989)** su za miocenske boksite kod Lištice i Posušja utvrdili da potječu od pretaloženih boksita i djelomično boksitizirane terra rosse.

Neobjavljena disertacija **Crnički (1987)** je usmjerena na ispitivanje mogućnosti korištenja elemenata rijetkih zemalja o porijeklu mineralnog materijala iz kojeg su nastali krški boksiti na području Hrvatske, kao i kod tumačenja drugih geokemijskih i genetskih pojava. Opisana je genetska interpretacija za neogensko ležište Igralište kod Trilja koje se razlikuju od interpretacije (**Sakač, 1972, Grubić, 1975**), jer prikazana migracija boksita prema podini ležišta jasno pokazuje boksitizaciju „in situ“. Obrađeni su uzorci boksita od podine, koju čine konglomerati prominskih naslaga gornjeg eocena, do krovine vapnenaca neogena.

Šušnjara i Sakač (1988) su proveli brojna istraživanja slatkovodnih miocenskih naslaga Sinjskog polja, Petrovog polja i područja uz gornji tok rijeke Cetine u Dalmaciji. U okviru tih istraživanja su opisali mineralne sirovine vezane uz miocenske naslage poput pojava i ležišta glinovitih boksita i boksitičnih glina, te tufova i ugljena. Podina su im karbonatne stijene različite mezozojske i paleogenske starosti, a najčešće su to gornjokredni rudistni vapnenci. Isključivo miocenske naslage su krovina ovih boksita. Prema kemijskom sastavu su to visokosilicijski boksiti jer sadrže više od 17 % komponente SiO_2 .

6. METODE ISTRAŽIVANJA

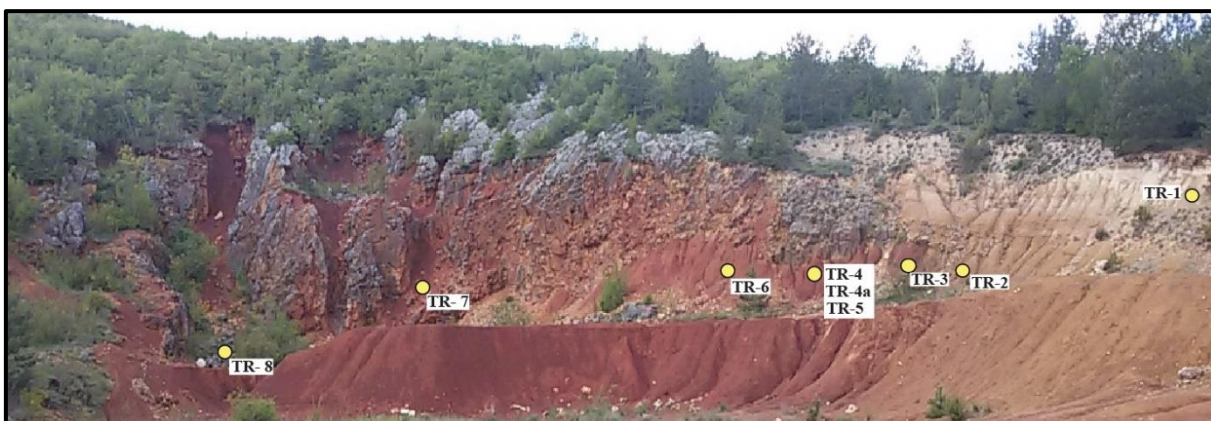
6.1 Terenska istraživanja

Terenska istraživanja izvršena su u svibnju 2017. godine u trajanju od jednog dana na lokalitetu u blizini Strmendolca kraj Trilja (**Slika 6-1**) i obuhvatila uzimanje uzoraka boksita te uzoraka podine i krovine boksita.



Slika 6-1. Boksit na lokalitetu u blizini Strmendolca kraj Trilja.

Prikupljeno je četiri uzorka boksita označenih kao TR-3, TR-5, TR-6, TR-7 četiri uzoraka vapnenca TR-2, TR-4, TR-4a i TR-8 te jedan uzorak lapora TR-1 (**Slika 6-2**).



Slika 6-2. Prikaz terena s označenim mjestima uzorkovanja

Uzorak miocenskog lapora TR-1 je mekana stijena svijetle boje i predstavlja krovinu boksita, vidljivu u gornjem desnom dijelu **Slike 6-1**. Uzorak vapnenca TR-2 je uzet na kontaktu s krovinom i uzorkom boksita TR-3. Direktno na kontaktu s boksitom TR-5 su uzeta dva uzorka vapnenaca TR-4 i TR-4a. Uzorak boksita TR-6 je kompaktniji od ostalih uzoraka boksita, uzet je na udaljenosti od približno 2 m od kontakta vapnenca i boksita. Nešto dalje je uzet uzorak boksita TR-7. A uzorak TR-8 je vapnenac karakteriziran mnogobrojnim fosilima (**Slika 6-3**).



***Slika 6-3.** Vapnenac TR-8 s fosilima, rudistima*

Boksiti su izrazito crvene boje i rastresiti. Karbonatne stijene podine su jako okršene, drugim riječima, krški reljef je vrlo izražen (**Slika 6-1**). Također se zapažaju limonitne kore na brojnim izdancima karbonata (**Slika 6-4**). Tamnija boja, tamnoljubičasta do crna, ukazuje i na prisutnost mangana koja se također uočava na više izdanaka vapnenaca.



Slika 6-4. Limonitna kora na uzorku vapnenca

6.2 Metoda polarizacijske mikroskopije

Za detaljno promatranje uzoraka stijena polarizacijskim mikroskopom izrađeni su mikroskopski preparati (izbrusci). Izrađeni su i promatrani izbrusci svih uzoraka. Mikroskopska istraživanja provedena su na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Prilikom istraživanja je korišten polarizacijski mikroskop Leica Microsystem 020-522 101 DM/LSP sa kamerom Leica DC100. Program Leica IM50 korišten je za izradu mikrofotografija uzoraka.

6.3 Laboratorijske metode

6.3.1 Usitnjavanje uzorka

Nakon mikroskopskih istraživanja za detaljnije proučavanje izabrani su uzorci stijena krovine boksita (TR-1), podine (TR-4, TR-8) te uzorci boksita (TR-3, TR-5, TR-6).

U istraživanju ovih uzoraka primijenjene su kemijske i rendgenske analize. U tu svrhu uzorci su usitnjeni u prah. Uzorci su zdrobljeni na vrlo sitne komadiće čekićem i stavljeni u

ahatni tarionik. Tarionik se okretao u mlinu na 710 okretaja/min između 5-10 minuta sve dok uzorak nije potpuno samljeven u prah. Za usitnjavanje je korišten mlin proizvođača Siebtechnik u vlasništvu Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Uzorci boksita su prije usitnjavanja sušeni na 60 °C zbog visoke vlažnosti.

Uzorci praha odabranih uzoraka su odvojeni za analizu mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu, analizu glavnih kemijskih elemenata i elemenata u tragu pomoću emisijske spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES) te analizu elemenata rijetkih zemalja pomoću masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS).

6.3.2 Općenito o metodi rendgenske difrakcije u prahu (XRD)

Za potrebe analize uzorka rendgenskom difrakcijom uzorak stijena se melje u prah kako bi svi minerali bili obasjani snopom rendgenskih zraka. Uzorak praha biva oblikovan u tanku pločicu površine $\approx 2 \text{ cm}^2$ i orijentiran simetrično prema upadnom i difraktiranom snopu rendgenskih zraka. Zrake zbog svoje prodornosti prolaze kroz kristal, a dio zraka se reflektira na mrežnim ravninama. Prema Braggovom zakonu, do refleksa na nekom skupu mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom dolazi samo uz onaj kut za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cjelobrojnom višekratniku valne duljine zračenja i interferencijom dolazi do pojačavanja intenziteta zraka (**Slovenec, 2011**). Mijenjanjem orijentacije minerala prema upadnom snopu mineral će doći u niz položaja za koje je zadovoljen Braggov zakon. Pojačavanje intenziteta zraka se registrira kao difrakcijski maksimum koji se razlikuju po smjeru i intenzitetu i bilježe se na difrakcijsku sliku. Difrakcijska slika je dijagram koji prikazuje intenzitet zračenja u odnosu na dvostruki kut upada pomoću proporcionalnog ili scintilacijskog brojača. Intenzitet difrakcijske linije se može izraziti visinom difrakcijske linije. Za dobro kristalizirane uzorke difrakcijske linije su oštre zbog urednosti rešetke (**Slovenec, 2011**).

Prilikom identifikacije, difrakcijska slika se uspoređuje sa difrakcijskim slikama pojedinačnih standarda, najčešće silicija, germanija i kvarca. Svaki mineral ima svoju karakterističnu difrakcijsku sliku praha te se slike razlikuju karakterističnim međumrežnim razmacima i intenzitetima difrakcijskih maksimuma (**Slovenec, 2011**).

Uzorak polimineralne stijene sastoji se od difrakcijskih maksimuma svih minerala u stijeni. Njihovi intenziteti variraju prema udjelu svakog minerala u smjesi. Kod analize difrakcijske slike potrebno je odrediti udjele pojedinih minerala. Ako je udio minerala malen bit će izraženi samo najjači difrakcijski maksimumi, a ukoliko je jako malen (npr. < 1 tež. %) njegove linije neće biti izražene i neće biti identificiran. Prema tome najjače difrakcijske maksimume pokazivati će minerali kojih ima najviše u smjesi (**Slovenec, 2011**).

Interpretacija može biti otežana preklapanjem difrakcijskih maksimuma stoga se kvantitativni podaci rendgenske analize moraju usporediti i uskladiti s podacima drugih analiza.

6.3.2.1 Općenito o selektivnom otapanju karbonatnih minerala

Analizom rendgenograma originalnih uzoraka vapnenaca TR-4, TR-8 i originalnog uzorka lapora TR-1 utvrdilo se prisustvo karbonata koje je potrebno ukloniti prije daljnjih tretmana. Selektivno otapanje karbonatne frakcije neke karbonatne stijene radi dobivanja netopivog ostatka, tj. nekarbonatne frakcije povezana je: a) s tipom karbonata (vapnenac, dolomit), b) s udjelom netopivog ostatka u stijeni (tež.%), c) s mineralnim sastavom netopivog ostatka, d) s izborom otapala i pH otopine (**Durn, 1996**).

Kalcit se lakše i brže otapa od dolomita zbog čega tip karbonatnog minerala kao i njegov udjel u nekoj karbonatnoj stijeni utječe na vrijeme potrebno za selektivno otapanje karbonatne frakcije.

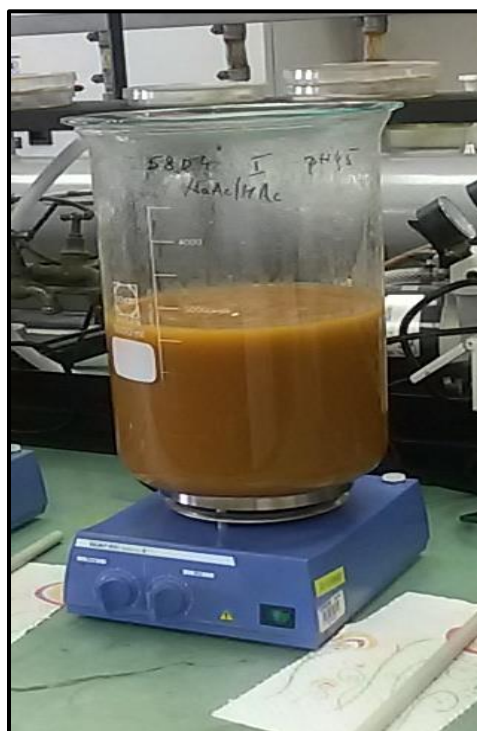
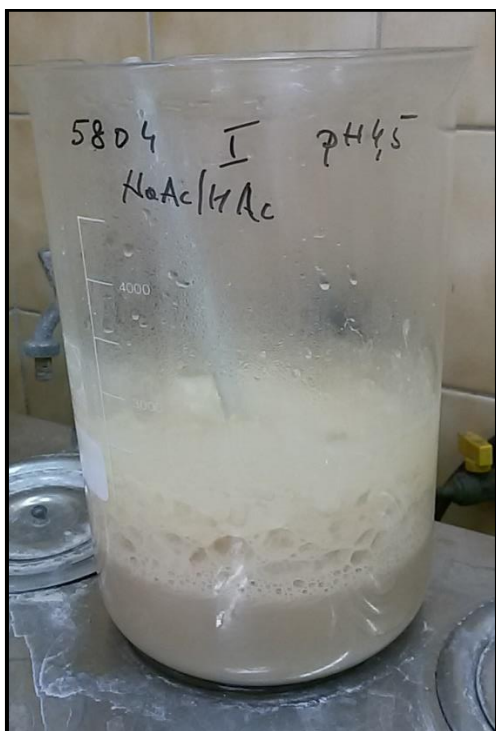
Što je udjel netopivog ostatka u karbonatnoj stijeni veći to je potrebno otopiti manju količinu stijene, kako bi se dobila određena količina netopivog ostatka potrebna za kemijske i mineraloške analize. U slučaju kad je udjel netopivog ostatka vrlo mali potrebno je otopiti veliku količinu uzorka.

O izboru otapala i pH otopine ovisi u kojoj mjeri će se otopiti i drugi minerali osim karbonata. Za otapanje karbonatne frakcije i ekstrakciju netopivog ostatka koriste se: a) kationski izmjenjivači sa smolom, b) razrijeđene vodene otopine kiselina, c) natrijev acetat puferiran na pH = 5 s octenom kiselinom, d) komplekson II (EDTA)

U ovom istraživanju karbonatne stijene su otapane natrijevim acetatom puferiranim s octenom kiselinom na pH = 4,5. Otapanje bi bilo učinkovito i kod pH = 5 budući da su

ispitivani uzorci vapnenci, ali zbog velike količine uzorka otapani su kod $\text{pH} = 4,5$, budući se smatra da taj pH ne utječe na minerale glina (Durn, 1996).

Napravljena je otopina ledene octene kiseline i natrijevog acetata puferirana na $\text{pH} = 4,5$. U laboratorijskim posudama od 5000 ml, usitnjeni uzorci TR-1, TR-4 i TR-8 su zaliveni reagensom, a koje su stavljene na vodenu kupelj, pri čemu je vršeno povremeno miješanje. Kod dodavanja pufera, u uzorku dolazi do endotermne reakcije s karbonatima (Slika 6-5). Nakon dodatka pufera dodaje se 1 M HAc kiselina. Otapanje karbonata je gotovo kada više ne dolazi do stvaranja mjehurića CO_2 te se ne osjeti miris octene kiseline. Dodatkom kiseline, došlo je do promjene boje otopina u žutosmeđu nijansu (Slika 6-5). Radi ubrzavanja same reakcije, uzorci su stavljeni na magnetnu mješalicu.



Slika 6-5. Stvaranje mjehurića ugljikovog dioksida nakon dodatka pufera uzorku vapnenca TR-4 (lijevo) te vidljiva promjena boje istog uzorka nakon dodatka acetatne kiseline (desno).

Kada je otapanje završeno, suspenzija je ostavljena preko noći da se istaloži. Sljedeći dan su dekantirane bistre otopine iznad istaloženih uzoraka, a uzorci su kvantitativno preneseni u kivete i isprani. U kivete je dolivena destilirana voda, centrifugirana 10 minuta i nakon

toga su dekantirane bistre otopine. Postupak ispiranja se ponavljao sve dok pH bistrih otopina nakon centrifugiranja nije postao neutralan ($\text{pH} = 7$). Tada je svaki uzorak kvantitativno prenesen na foliju i stavljen na kupelj u cilju sušenja. Osušeni uzorci su izvagani te spremljeni za daljnje tretmane.

6.3.2.2 Snimanje difrakcijskih slika na istraživanim uzorcima

6.3.2.2.1 Difrakcijske slike lapora

Pomoću rendgenske difrakcije snimljeni su na zraku sušeni, uzorak lapora TR-1 te tretirani s natrijevim acetatom puferiranim s octenom kiselinom na $\text{pH} = 4,5$.

Najveća količina netopivog ostatka nakon tretmana je dobivena iz uzorka lapora TR-1 i na istom su provedeni slijedeći tretmani: a) tretiranje s glicerinom, b) tretiranje s etilenglikolom, c) žarenje na $650^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, d) otapanje u vrućoj 18% HCl (1:1) i e) žarenje na $650^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ nakon otapanja u vrućoj 18% HCl (1:1)

Nakon svakog od navedenih tretmana snimljene su difrakcijske slike na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Za snimanje je korišten Philipsov difraktometar s brojačem, $\text{CuK}\alpha$ zračenje ($U=40\text{kV}$, $I=20\text{mA}$), a obrada i interpretacija snimaka obavljena je pomoću programa X'Pert HighScore.

6.3.2.2.2 Difrakcijske slike vapnenaca

Pomoću rendgenske difrakcije snimljeni su na zraku sušeni, uzorci vapnenaca TR-4 i TR-8, te tretirani s natrijevim acetatom puferiranim s octenom kiselinom na $\text{pH} = 4,5$.

Dobivena je mala količina netopivog ostatka te na istim uzorcima nisu provedeni dodatni tretmani.

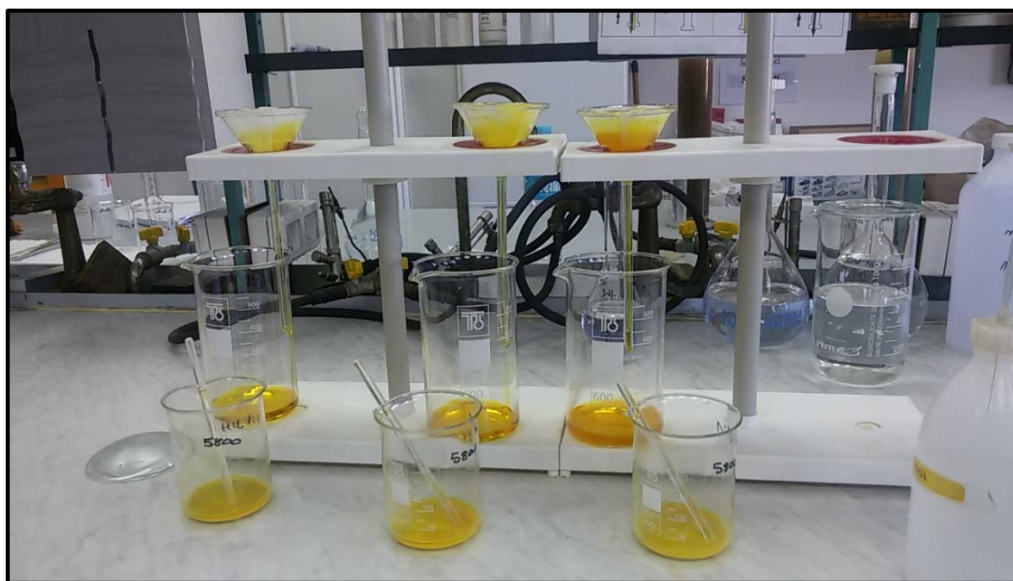
Nakon sušenja i nakon tretiranja uzoraka TR-4 i TR-8 s natrijevim acetatom puferiranim s octenom kiselinom na $\text{pH} = 4,5$ snimljene su difrakcijske slike na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Za snimanje je korišten Philipsov difraktometar s brojačem, $\text{CuK}\alpha$ zračenje ($U=40\text{kV}$, $I=20\text{mA}$), a obrada i interpretacija snimaka obavljena je pomoću programa X'Pert HighScore.

6.3.2.2.3 Difrakcijske slike boksita

Uzorci boksita TR-3, TR-5 i TR-6 snimljeni su metodom rendgenske difrakcije nakon: a) sušenja na 60°C, b) otapanja u vrućoj 18% klorovodičnoj kiselini kroz 24 sata, c) žarenje na 650°C/2h nakon otapanja u vrućoj 18% HCl (1:1) d) tretiranja s glicerinom originalnog uzorka, e) tretiranja s etilenglikolom originalnog uzorka i f) žarenja na 650 °C/2h originalnog uzorka.

Snimanja su provedena na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Za snimanje je korišten Philipsov difraktometar s brojačem, CuK α zračenje (U=40kV, I=20mA), a obrada i interpretacija snimaka obavljena je pomoću programa X'Pert HighScore.

Približno 20 grama svakog pojedinog uzorka boksita, TR-1, TR-4 i TR-8, otapano je u vrućoj 18% klorovodičnoj kiselini (HCl 1:1) kroz 24 sata. U čašu od 250 ml s uzorkom je dodano približno 100 ml 18% klorovodične kiseline, a koja je potom stavljena na vodenu kupelj. Reakcija je bila brza i zapažena je promjena boje iz tamnocrvene u narančastožutu boju. Nakon 24 sata talozi svakog pojedinog uzorka su preneseni na filter papir bijela vrpca. Boje taloga su bile žute boje, te je kiselina ispirana vrućom demineraliziranom vodom sve do gubitka žute boje (**Slika 6-6**). Talozi su zatim stavljeni na sušenje na vodenu kupelj. Nakon sušenja talozi su izvagani i snimljeni.



Slika 6-6. *Ispiranje taloga uzoraka boksita TR-3, TR-5 i TR-6 nakon otapanja u vrućoj 18% klorovodičnoj kiselini.*

6.3.3 Metode kemijske analize

Kemijske analize glavnih elemenata i elemenata rijetkih zemalja te ostalih elemenata u tragu uzoraka TR-1, TR-4, TR-8, te uzoraka boksita TR-3, TR-5, TR-6 napravljene su u Bureau Veritas Minerals laboratoriju u Kanadi. Analize elemenata rijetkih zemalja napravljene su metodom masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS; engleska kratica od Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer), a analize glavnih elemenata i ostalih elemenata u tragu metodom emisijske spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES, engleska kratica od Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer).

ICP-AES i ICP-MS su destruktivne metode prilikom kojih dolazi do razaranja strukture minerala unutar uzorka (**Slovenec, 2011**). U okviru ovih metoda uzorak se provodi u tekućinu te se uvodi u plazmu u stanju vodenog aerosola. Plazma je na vrlo visokim temperaturama, dobro provodi električnu struju te je pod utjecajem magnetnog polja. Plin nosilac je argon koji se uvodi u plazmu gdje atomizira, ionizira i pobuđuje elektrone iz vanjske ljuske slobodnih atoma i iona. Pobuđeni elektron emitira fotone svjetlosti čija je energija karakteristična za određeni element. Rešetka spektrometra raspršuje fotone prema njihovoj energiji ili valnoj duljini. Emitirana svjetlost prelazi u električni signal preko fotomultiplikatora koji se nalazi iza izlazne pukotine gdje se uspoređuje intenzitet mjerenog signala sa prethodno izmjerenim intenzitetom standarda čija je koncentracija elemenata poznata. Istovremeno se može odrediti četrdesetak elemenata, no to ovisi o samom instrumentu i kompatibilnosti elemenata za zajedničko određivanje (**Vrkljan, 2000**).

U cilju kalibracije instrumenta obje metode koriste referentne standarde koji su po mineralnom sastavu, koncentracijama glavnih elemenata i elemenata u tragovima bliski analiziranim uzorcima.

Za analizu je pripremljeno oko 5 g uzorka boksita TR-3, TR-5, TR-6, 5 g netopivog ostatka uzoraka lapora TR-1, vapnenca TR-4 i oko 1.5 g netopivog ostatka uzorka vapnenca TR-8.

7. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

7.1 Petrografske značajke stijena

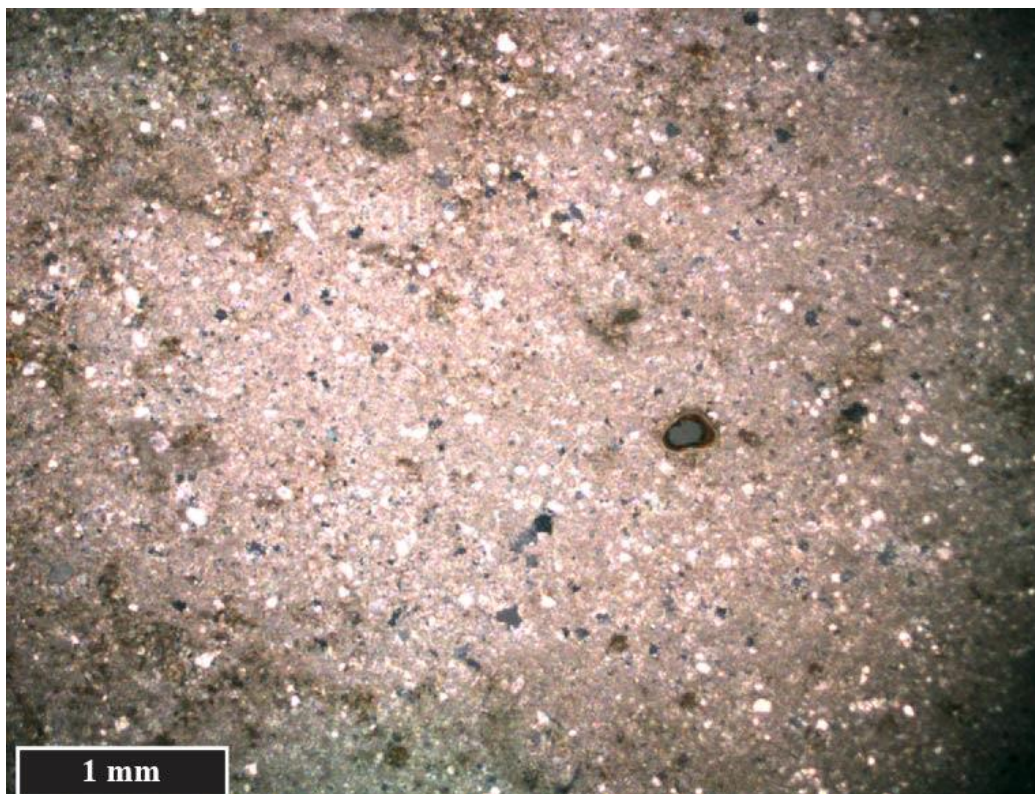
Uzorak lapora TR-1

Uzorak TR-1 se sastoji od kriptokristalastog do mikrokristalastog kalcita, (promjenjivog međusobnog udjela) i minerala glina koji su u mikroskopskom preparatu bez uklopljenog analizatora vidljivi kao smeđkasta masa (**Slika 7-1, 7-2**).



Slika 7-1. Mikrofotografija uzorka lapora TR-1 (N). Kalcit je predstavljen bijelo obojenim zrnima, a smeđkasto obojena masa odgovara kriptokristalastim mineralima glina.

Stijena je determinirana kao lapor i čini krovinu boksita.

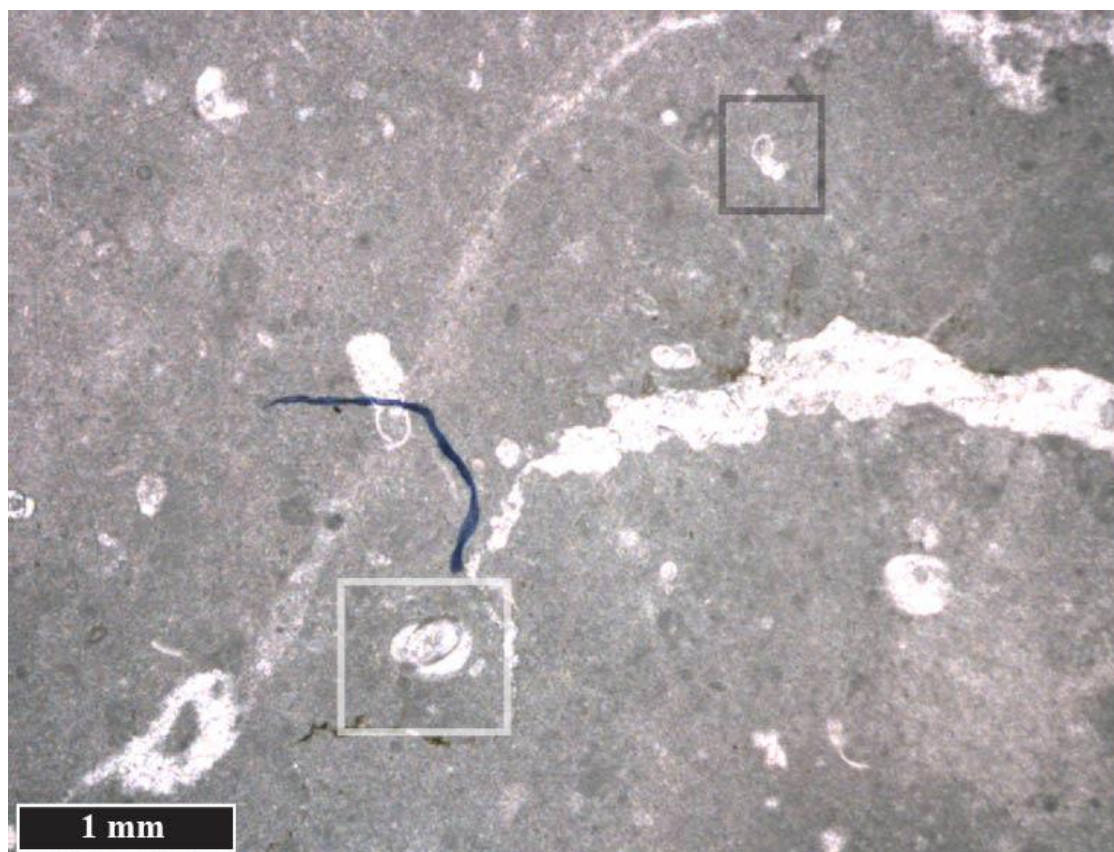


***Slika 7-2.** Mikrofotografija uzorka lapora TR-1 (+N). Kalcit je predstavljen bijelo obojenim zrnima i zrnima visokointerferencijskih boja, a smeđkasto obojena masa odgovara kriptokristalastim mineralima glina.*

Uzorak vapnenca TR-2

Ovaj uzorak stijene je uzet na kontaktu s boksitom i laporom. Radi se o vapnencu bogatom fosilima, ispresijecanom pukotinama i karakteriziranom šupljinama otapanja.

Od fosila se ističu foraminifere iz skupina/podreda *Rotaliida* i *Miliolidae* koje u okviru ovog rada nisu detaljnije određivane, budući da su za određivanje vrsta potrebni orijentirani presjeci odnosno za miliolide izoliranje jedinke. Uočena je i foraminifera iz porodice *Discorbidae* i ostrakodi (**Slika 7-3**). Navedeni fosili ne pripadaju provodnim fosilima.



Slika 7-3. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-2. U mikritu su vidljive foraminifere iz porodice *Discorbidae* (tamno uokvireno područje) i foraminifere iz porodice *Miliolidae* (bijelo uokvireno područje).

Pukotine su najvećim dijelom ispunjene krupnije kristaliziranim kalcitom (**Slika 7-4**), iako ima i tanjih pukotina ispunjenih boksitičnim materijalom.

Zapažene su šupljine otapanja koje sadrže kristalni silt i krupnokristalasti kalcitni cement. Takve šupljine ukazuju na otapanje u subaerskim uvjetima prilikom izranjanja karbonatnog taloga iznad razine mora (**Tišljar, 2001**). Kristalni silt je najvjerojatnije nastao mehaničkim putem, usipavanjem sitnog karbonatnog materijala pri otapanju vapnenačkog taloga. Silt oblaže donje dijelove šupljina, pokazuje gradaciju te moguće više generacija zapunjavanja pora, dok se u gornjem dijelu šupljine nalazi kalcitni cement. Na taj način nastaje geopetalna struktura (**Slika 7-4**).



Slika 7-4. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-2. Uz krajnji lijevi rub slike vidljiv je dio pukotine zapunjene boksitom. Mikrit je karakteriziran geopetalnom strukturom, što je osobito vidljivo u desnom dijelu slike (bijeli okvir), a koja je karakterizirana prisustvom nepravilnih šupljina otapanja ispunjene u donjem dijelu kristalnim siltom i kalcitnim cementom u gornjem dijelu (bijeli okvir).

Vezivo čini karbonatni mulj. Prema Folku stijena je determinirana kao **mikrit s fosilima**, a prema Dunhamu **madston** taložena u plimnom okolišu ili *intertidal*.

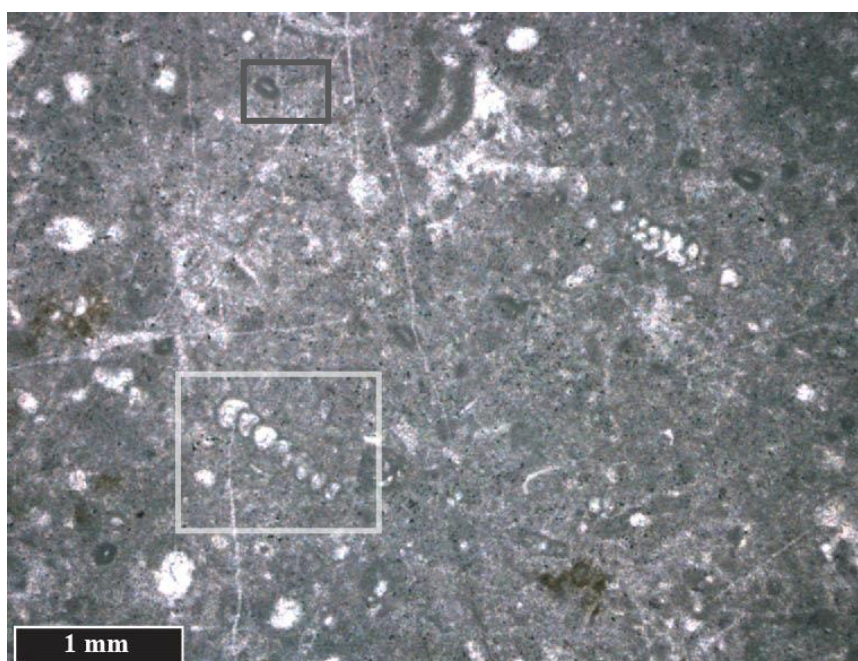
Uzorak vapnenca TR-4

Uzorak vapnenca TR-4 je uzorkovan direktno na kontaktu s boksitom. I on je karakteriziran velikim brojem fosila, ali i pukotina. U fosilnom sadržaju najviše se ističu kućice foraminifera. Značajna je foraminifera *Dicyclina schlumbergeri* MUNIER-CHALMAS koja je provodni fosil gornje krede od turona do kampana (**Slika 7-5**).



Slika 7-5. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-4. U bijelo uokvirenom području vidljiva je foraminifera *Dicyclina schlumbergeri* MUNIER-CHALMAS, koja je provodna za razdoblje turon-kampan.

Za isto razdoblje je karakteristična i foraminifera *Pseudolituonella* sp., a prisutni su ostaci *Decastronema* (*Aeolisaccus*) sp. ostaci (**Slika 7-6**).



Slika 7-6. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-4. U bijelo uokvirenom području vidljiva je foraminifera *Pseudolituonella* sp., koja je tipična za gornju kredu kao i *Decastronema* (*Aeolisaccus*) sp. u tamno uokvirenom području).

U uzorku se uočene i foraminifere iz skupine *Miliolidae* determinirane kao rod *Pseudonummoloculina* sp. (Slika 7-7). Navedena foraminifera je iste starosti kao i prethodno opisane foraminifere. Ljušturice miliolida s porculanskom mikrostrukturom su izgrađene od kriptokristalastog Mg-skog kalcita, pa su u prolaznom svjetlu potpuno neprozirne – tamne. Za detaljno određivanje ostalih foraminifera, uglavnom se radi o miliolidnim i bentičkim foraminiferama, potrebni su orijentirani presjeci.



Slika 7-7. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-4. Foraminifera iz skupine *Miliolidae* determinirana kao rod *Pseudonummoloculina* sp.

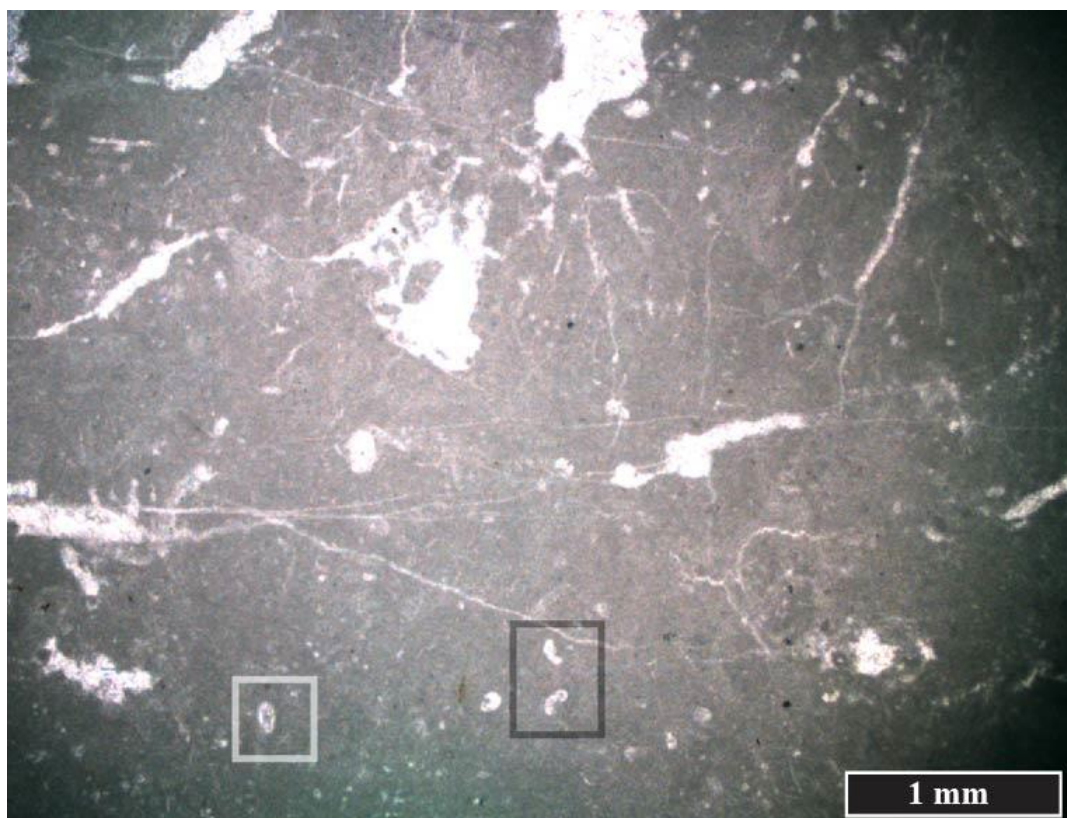
U vapnencu su dodatno prisutni i fragmenti zelenih algi iz porodice *Dasycladaceae* koje ukazuju na jako plitke okoliše s niskom energijom vode i muljevitim dnom. Moguće je pronaći i ljušturice školjki i ostrakoda.

U pukotinama koje presjecaju vapnenac nalazi se krupnije iskristaliziran kalcit, ali i mjestimice željezoviti minerali.

Vezivo čini karbonatni mulj. Prema Folku stijena je determinirana kao **mikrit s fosilima**, a prema Dunhamu **vekston**. Facijesno pripada potplimnom okolišu ili *subtidal*.

Uzorak vapnenca TR-4a

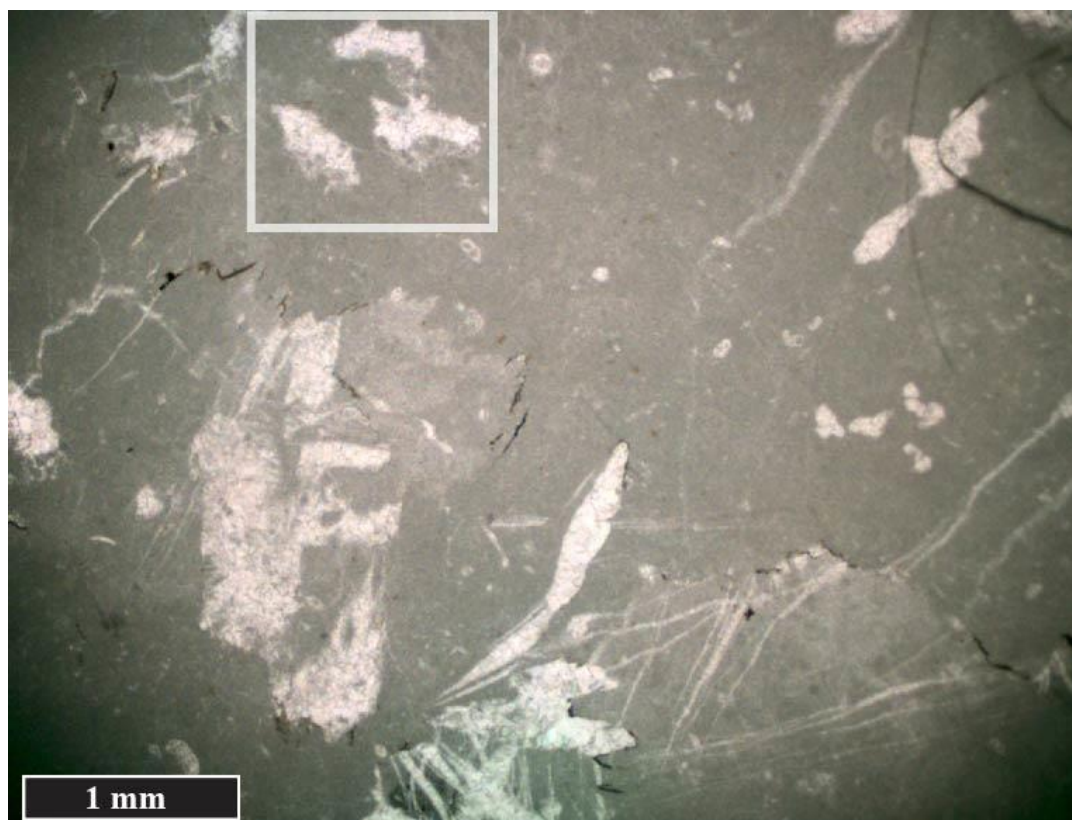
Uzorak vapnenca TR-4a je uzet neposredno uz uzorak vapnenca TR-4. Bogat je fosilima, isprecijecan pukotinama i karakteriziran šupljinama otapanja. Od fosila se ističu neodredive bentičke foraminifere iz skupine *Rotaliidae*, rijetke, staklaste foraminifere s vrlo tankom stijenkom te ostrakode (**Slika 7-8**).



Slika 7-8. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-4a. U tamnom uokvirenom području vidljive su foraminifere iz skupine *Rotaliidae*, a u bijelom uokvirenom području ostrakodi.

Pukotine su uobičajeno ispunjene krupnije kristaliziranim kalcitom.

Stijena ima geopetalnu strukturu zbog šupljina otapanja koje sadrže kristalni silt te su ispunjene kalcitnim cementom (**Slika 7-9**).



Slika 7-9. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-4a. U bijelo uokvirenom području su vidljive šupljine otapanja koje su ispunjene kalcitnim cementom.

Vezivo čini karbonatni mulj. Prema Folku stijena je determinirana kao **mikrit s fosilima**, a prema Dunhamu **madston**. Facijesno je sličan uzorku TR-2 tj. odgovara plimnom okolišu ili *intertidal*.

Uzorak vapnenca TR-8

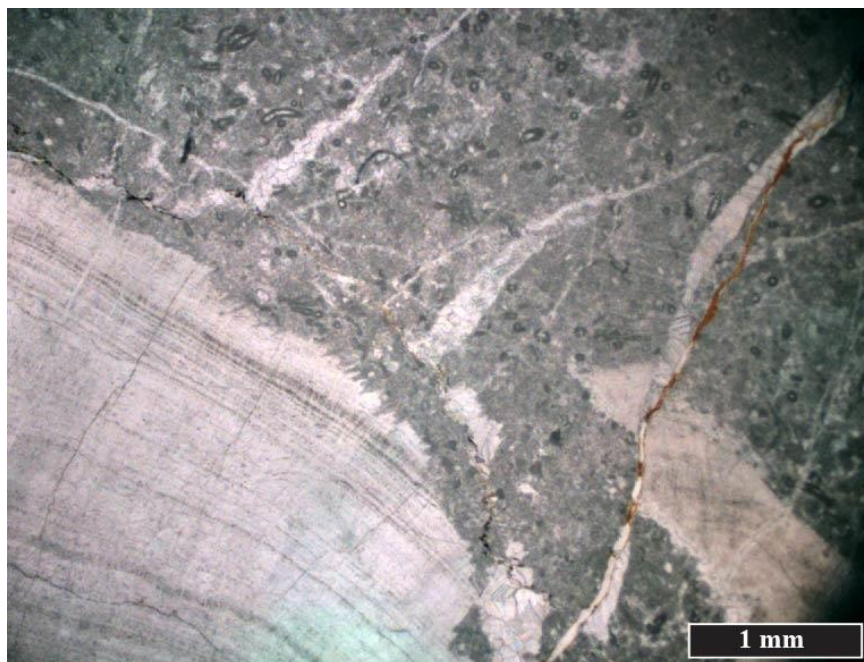
Uzorak vapnenca TR-8 obiluje sitnim fosilima, kružnih i izduženih oblika, koje čine cijanobakterije vrste *Decastronema (Aeolisaccus) kotori* (RADOIČIĆ). Te cijanobakterije su brojne u krednim facijesima od cenomana pa nadalje. Imaju mineralni skelet od kalcita (Slika 7-10).



Slika 7-10. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-8. Karakteriziran je cijanobakterijama vrste *Decastronema*(*Aeolisaccus*) *kotori* (RADOIČIĆ), sitni fosili kružnih i izduženih oblika, ljušturama školjkaša i fragmentima alge *Thaumotoporella parvovesiculifera* (RAINERI) vidljivim u tamno uokvirenom području.

Fragmenti algi *Thaumotoporella* (RAINERI) nemaju provodnu vrijednost, ali ukazuju na izrazito plitko more (**Slika 7-10**). U mikroskopskom preparatu vidljivi su plitkovodni školjkaši čiji su rubovi ljuštura izjedeni djelovanjem cijanobakterija što je također pokazatelj jako plitke vode (**Slika 7-11**). Najvjerojatnije se radi o rudistima obzirom i na terenska opažanja.

Vezivo čini karbonatni mulj. Prema Folku stijena je determinirana kao **biomikrudit**, a prema Dunhamu **floutston**. Facijesno odgovara potplimnoj zoni ili *subtidal*.



Slika 7-11. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-8. Rubovi ljuštura školjke su izjedeni djelovanjem cijanobakterija što ukazuje na jako plitku vodu.

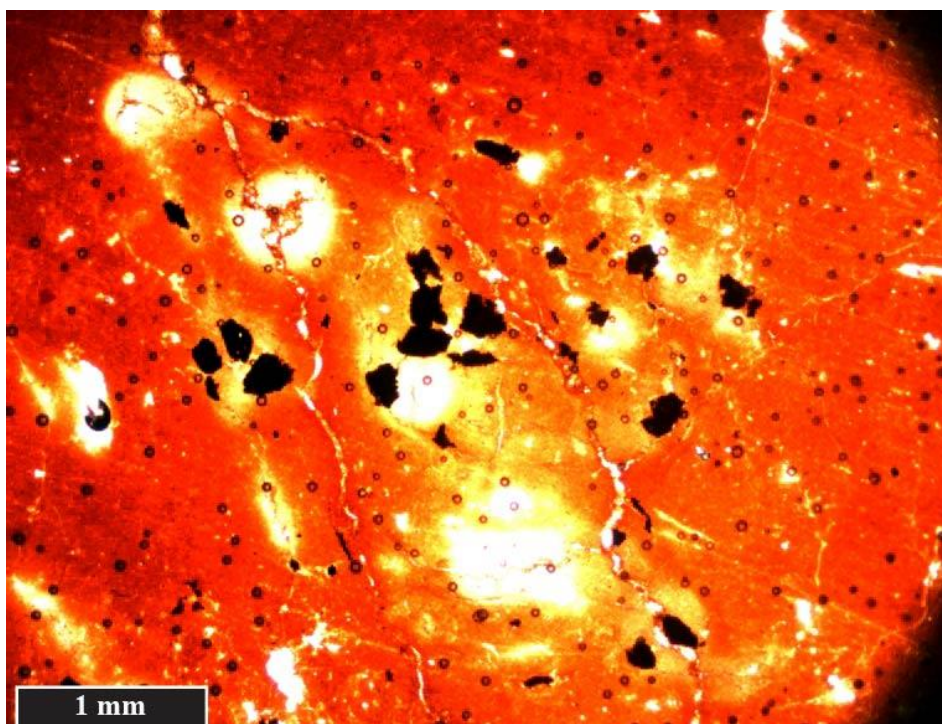
Foraminifera *Montcharmontia apenninica* (DE CASTRO) predstavlja provodni fosil, a karakteristična je za razdoblje gornje krede od cenomana do kampana (**Slika 7-12**).



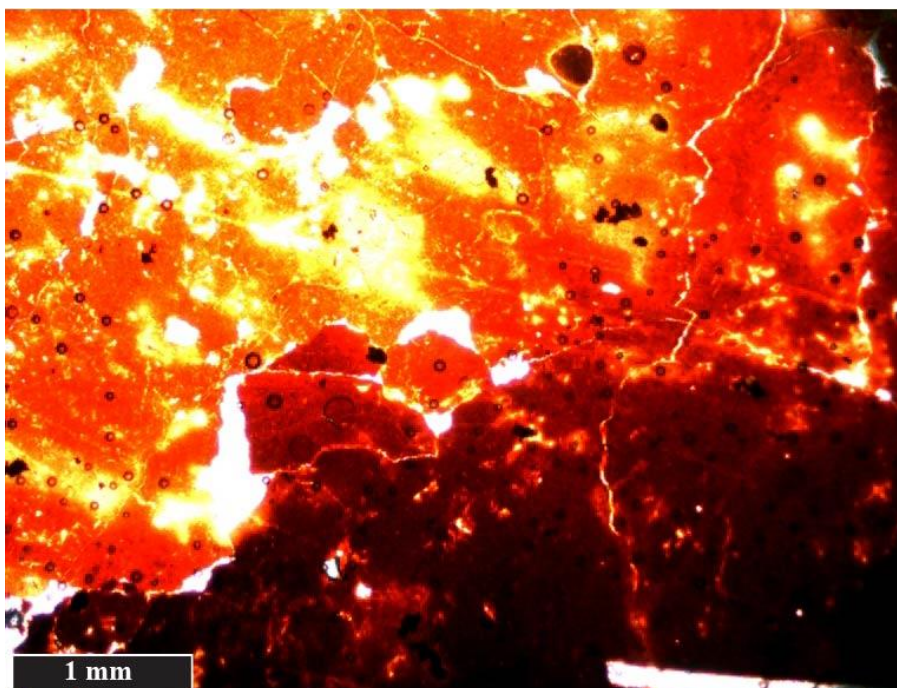
Slika 7-12. Mikrofotografija uzorka vapnenca TR-8. U tamno uokvirenom području vidljiva je foraminifera *Montcharmontia apenninica* (DE CASTRO), te brojni ostaci *Aeolisaccus* kotori (RADOIČIĆ), provodna za razdoblje cenoman-kampan.

Uzorak boksita TR-3

Uzorak boksita TR-3 je uzet neposredno uz uzorak vapnenca TR-2 na početku profila. Karakterizira ga kriptokristalasta crvena masa te pojava minerala hematita koji se jasnije izdvaja (**Slika 7-13**). U preparatu se zapažaju mjesta promjene boje od tamno crvene do žućkasto-bijele boje (**Slika 7-14**). Tamnija boja predstavlja veći udio željezovitih minerala, dok svjetlija područja karakterizira veći udio minerala glina poglavito kaolinita. Struktura boksita je glinovita odnosno afanitna.



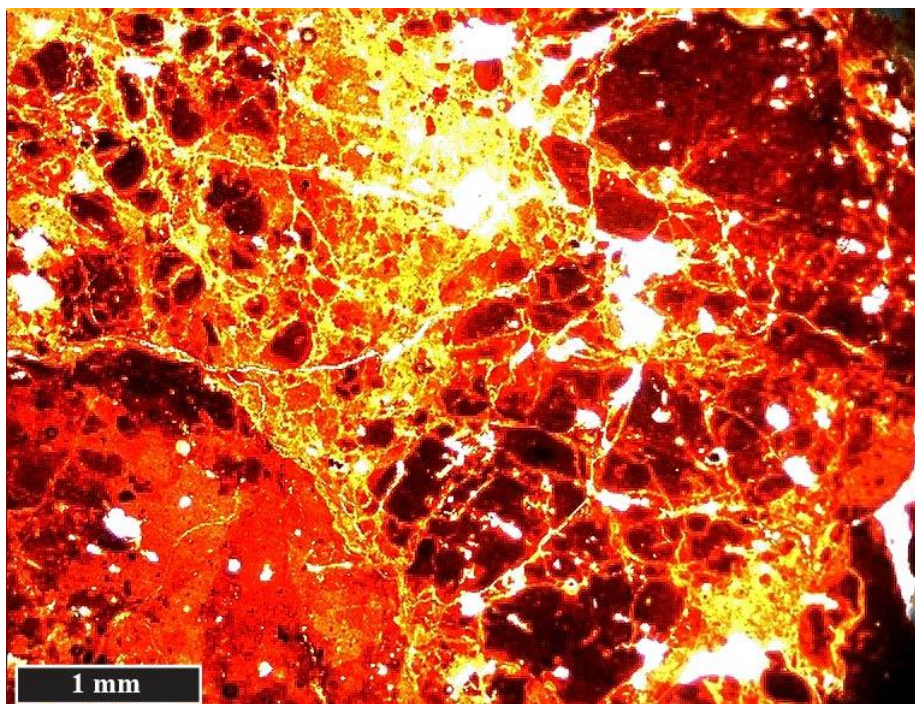
Slika 7-13. Mikrofotografija uzorka boksita TR-3. Kriptokristalasta crvena masa boksita s tamnim mineralima hematita.



***Slika 7-14.** Mikrofotografija uzorka boksita TR-3. U tamnije obojenom dijelu uzorka prisutno je više željezovitih minerala, a u svjetlijem dijelu veći udio minerala glina, kaolinita.*

Uzorak boksita TR-5

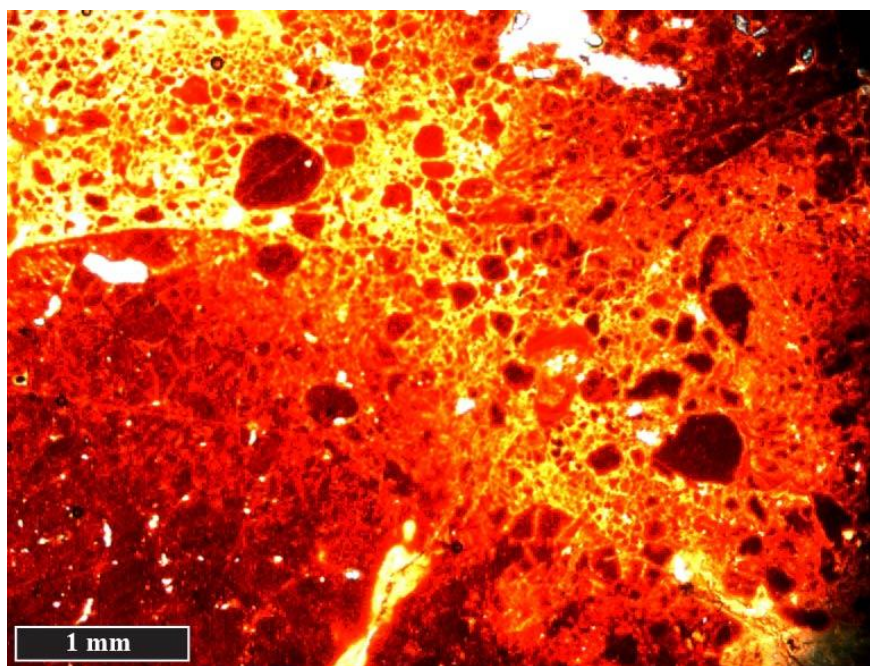
U uzorku boksita TR-5 se nalazi puno manje izdvojenih minerala hematita u usporedbi sa prethodnim uzorkom boksita TR-3. I ovaj uzorak se sastoji od kriptokristalaste crvene mase s izdvojenim manjim i većim tamnijim dijelovima zbog razlike u udjelima minerala glina i željezovitih minerala (**Slika 7-15**). Ima glinovitu ili afanitnu strukturu.



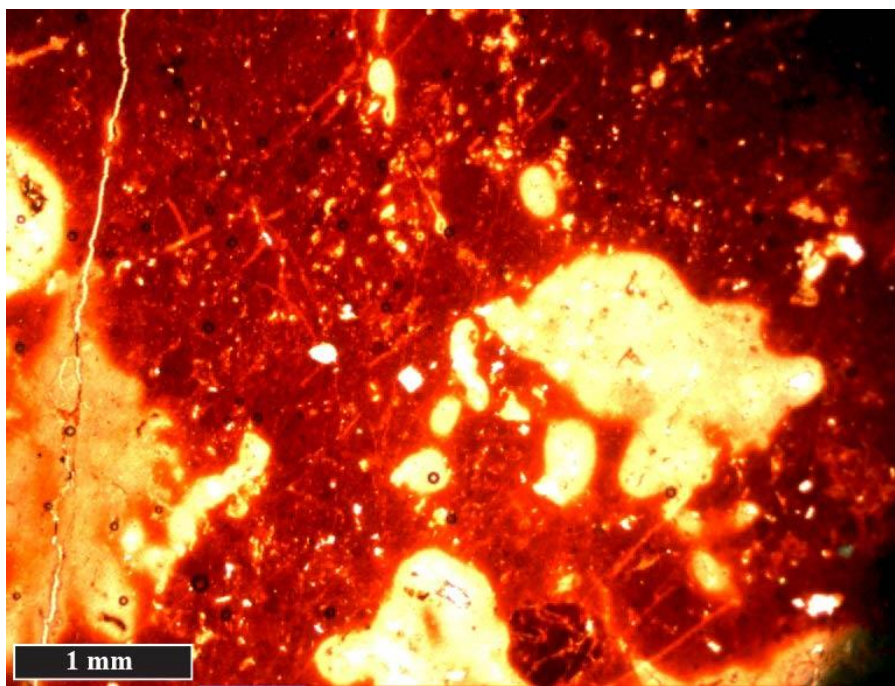
***Slika 7-15.** Mikrofotografija uzorka boksita TR-5. Kriptokristalasta crvena masa s izdvojenim manjim i većim tamnijim dijelovima zbog razlike u udjelima minerala glina i željezovitih minerala.*

Uzorak boksita TR-6

Uzorak boksita TR-6 je sastavljen od kriptokristalaste crvene mase s izdvojenim nakupinama željezovitih minerala varijabilnih veličina (**Slika 7-16**). Takve nakupine imaju tamnocrvenu do crnu boju. Svjetlija područja ukazuju na povećani udio minerala glina poglavito kaolinita (**Slika 7-17**). I ovaj uzorak je karakteriziran glinovitom ili afanitnom strukturom.



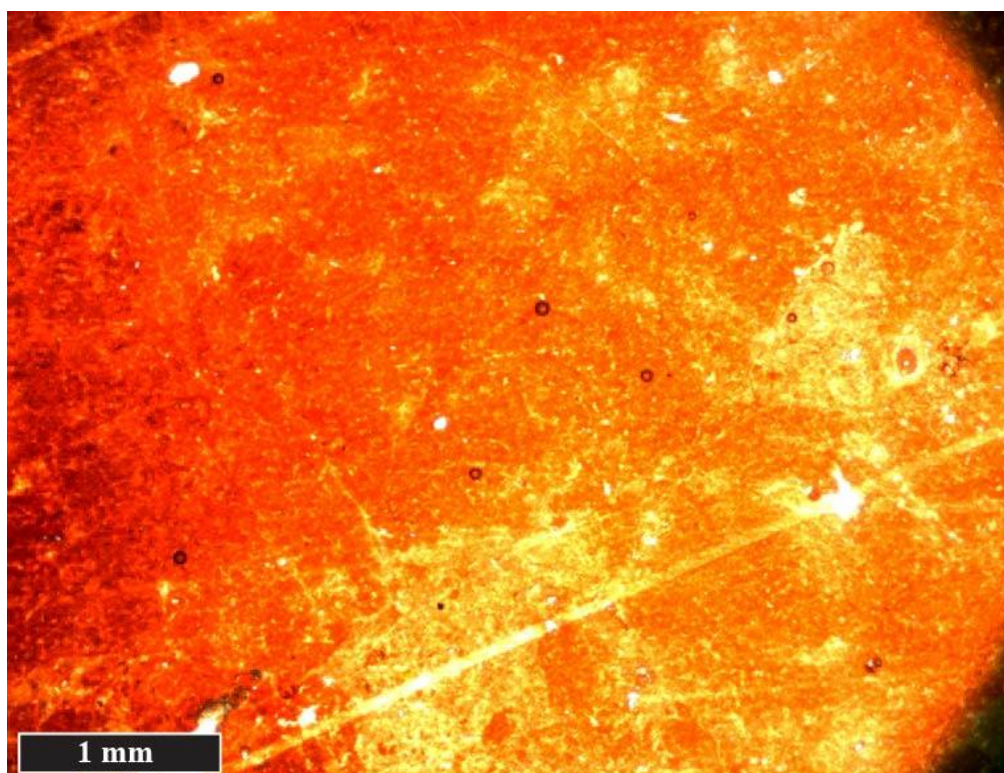
Slika 7-16. Mikrofotografija uzorka boksita TR-6. Kriptokristalasta crvena masa s izdvojenim nakupinama željezovitih minerala varijabilnih veličina.



Slika 7-17. Mikrofotografija uzorka boksita TR-6. Izrazita svijetlija područja zbog povećanog udjela minerala glina poglavito kaolinita.

Uzorak boksita TR-7

U preparatu uzorka boksita TR-7 se ne zapažaju veće nakupine željezovitih minerala kao što je to u prethodno opisanim uzorcima. Karakterizira ga kriptokristalasta crvena masa s različitim udjelima minerala glina i željezovitih minerala što se raspoznaje po boji od svijetlo žute – bijele do tamno crvene boje (**Slika 7-18**). Struktura ovog uzorka je također glinovita ili afanitna.



Slika 7-18. Mikrofotografija uzorka boksita TR-7. Kriptokristalasta crvena masa boksita.

7.2 Rendgenska difrakcija u prahu (XRD)

Rezultati rendgenske difrakcije na prahu prikazani su u **Tablici 7-1 i Tablici 7-2** te na **Slikama 7-19, 7-20, 7-21, 7-22, 7-23, 7-24**.

7.2.1 Lapor i vapnenci

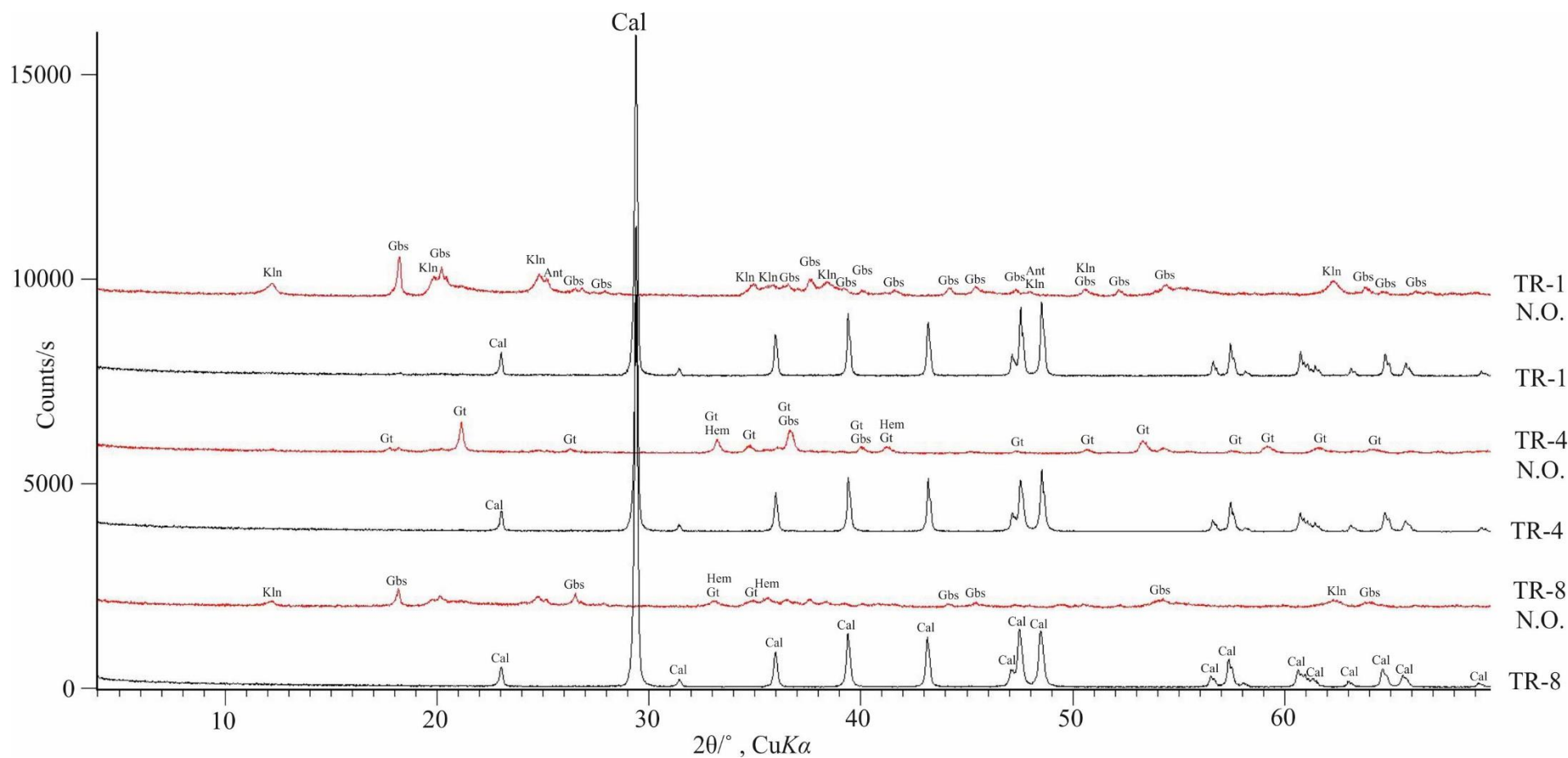
Rendgenski snimci uzoraka lapora TR-1 i vapnenaca TR-4 i TR-8 su pokazali prisutnost velike količine kalcita (**Tablica 7-1, Slika 7-19**) te su u daljnjem postupku uzorci otopljeni natrijevim acetatom puferiranim s octenom kiselinom na pH = 4,5, a u cilju uklanjanja kalcita i uočavanja difrakcijskih maksimuma eventualno prisutnih drugih minerala. Nakon 7 do 9 dana otapanja kalcit je otopljen u svim uzorcima koji su zatim ponovno podvrgnuti rendgenskoj difrakciji.

Rezultati rendgenske difrakcije na uzorcima prije otapanja kalcita prikazani su u crnoj boji, a nakon otapanja kalcita u crvenoj boji (**Slika 7-19**). Pri tome treba istaknuti da je uzorak lapora TR-1 u cilju što kvalitetnijeg razlikovanja ostalih prisutnih minerala podvrgnut dodatnim tretmanima, a što za uzorke vapnenaca TR-4 i TR-5 nije bilo moguće učiniti zbog male količine dobivenog netopivog ostatka preostalog nakon otapanja kalcita.

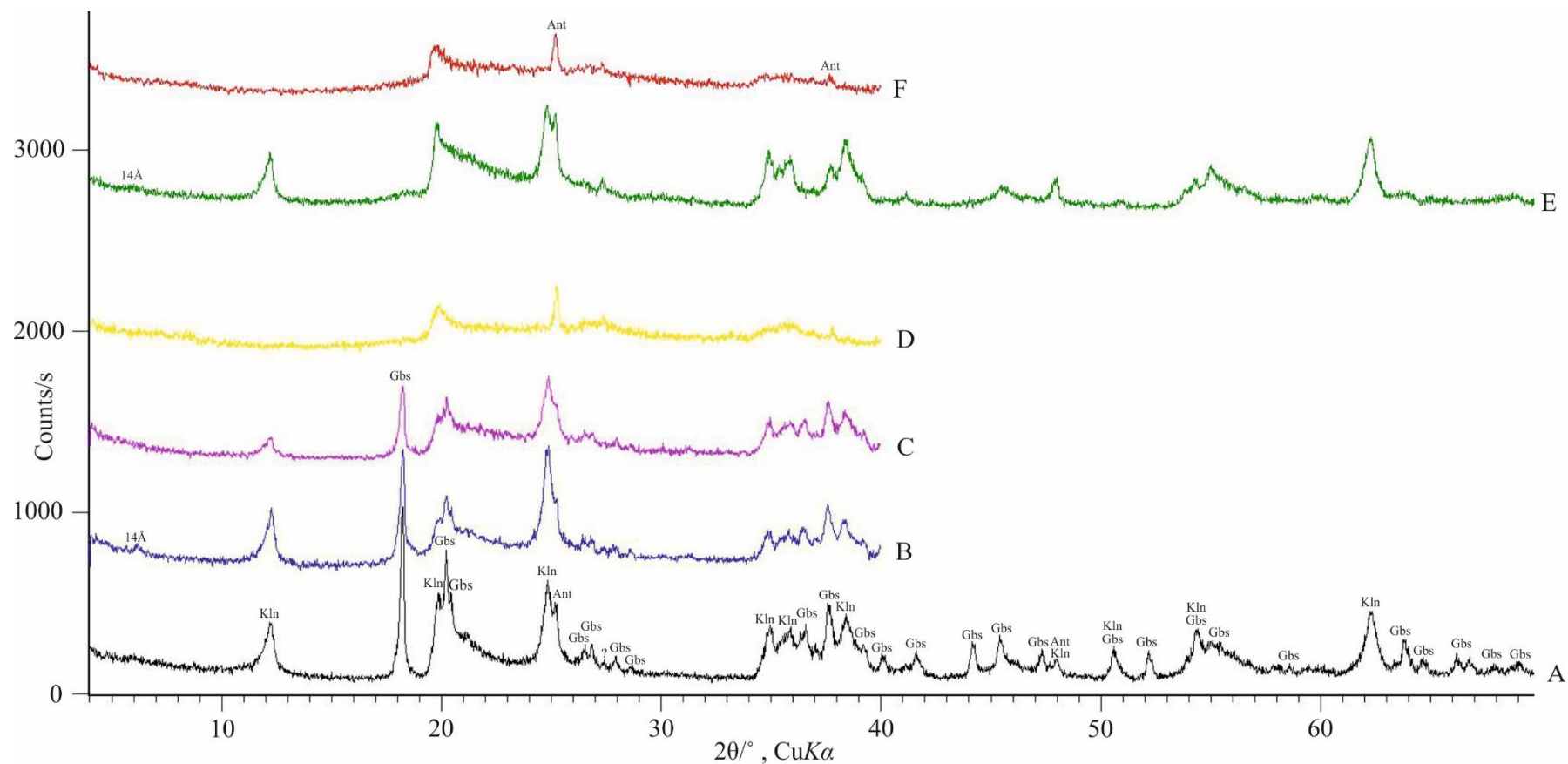
7.2.1.1 Lapor

Nakon otapanja kalcita u uzorku lapora TR-1 je dobiven netopivi ostatak lapora (**krivulja A crne boje, Slika 7-20**), a koji je potom 2 sata žaren na 650 °C (**krivulja D žute boje, Slika 7-20**). Netopivi ostatak lapora dodatno je 24 sata otapan u vrućoj 18%-tnoj HCl (**krivulja E zelene boje, Slika 7-20**), a potom 2 sata žaren na 650 °C (**krivulja F crvene boje, Slika 7-20**). Netopivi ostatak lapora je i tretiran glicerinom (**krivulja B plave boje, Slika 7-20**) i etilenglikolom (**krivulja C ljubičaste boje, Slika 7-20**). Navedenim tretmanima se utvrđivalo da li je došlo do promjene položaja difrakcijskih maksimuma karakterističnih za određene minerale glina.

Otapanje u klorovodičnoj kiselini (HCl 1:1) je provedeno radi uočavanja prisutnosti klorita i/ili kaolinita u uzorku netopivog ostatka lapora te uklanjanja eventualno postojećih Fe oksida. Klorit i kaolinit su mineralne faze koje imaju različite strukture i uvjete postanka, ali često dolaze zajedno u uzorcima te zadaju poteškoće pri njihovom utvrđivanju. Teško razlikovanje njihovih difrakcijskih linija je posljedica njihovog preklapanja, odnosno druga difrakcijska linija klorita je na istoj poziciji kao prva difrakcijska linija kaolinita.



Slika 7-19. Difrakcijske slike lapora TR-1, vapnenca TR-4, vapnenca TR-8 prikazani u crnoj boji i netopivog ostatka istih uzoraka TR-1 N.O., TR-4 N.O. i TR-8 N.O. prikazani u crvenoj boji. Tumač kratica: Kln – kaolinit, Gbs – gibbsit, Ant – anatas, Cal – kalcit, Gt – getit, Hem – hematit



Slika 7-20. Difrakcijske slike uzorka netopivog ostatka lapora TR-1: A – uzorak nakon otapanja kalcita, B – uzorak tretiran s glicerinom, C – uzorak tretiran s etilenglikolom, D – uzorak žaren na 650 °C na 2 sata nakon otapanja kalcita, E – uzorak otapan u HCl 1:1 (24 sata), F – uzorak žaren nakon otapanja u HCl (1:1). Tumač kratica: Gbs – gipsit, Kln – kaolinit, Ant – anatas, 14 Å – filosilikati sa d_{001} na 14 Å.

Tretiranje uzorka sa HCl (1:1) kiselinom dovodi do uklanjanja Fe klorita (ne i Mg klorita), a to, u slučaju da je Fe-klorit prisutan u uzorku, dovodi do smanjenja difrakcijske linije na poziciji 7 Å. Povećanje intenziteta linije na 7 Å u ispitivanom uzorku nakon što je uzorak otapan u klorovodičnoj kiselini, znači da je dominantno prisutan kaolinit (**krivulja E zelene boje, Slika 7-20**). Nakon tretiranja uzorka sa klorovodičnom kiselinom (HCl 1:1), žarenjem uzorka TR-1 na 650°C dodatno je potvrđena prisutnost kaolinita, jer je nakon žarenja prva difrakcijska linija kaolinita na difrakcijskim slikama nestala (**krivulja F crvene boje, Slika 7-20**). Treba istaknuti da je ista difrakcijska linija kaolinita nestala i nakon žarenja netopivog ostatka lapora prije dodatnih tretmana (**krivulja D žute boje, Slika 7-20**). Anatas je jasno uočen nakon žarenja netopivog ostatka lapora, a prije dodatnih tretmana (**krivulja D žute boje, Slika 7-20**), ali i nakon postupka žarenja provedenog nakon tretmana s HCl (1:1) (**krivulja F crvene boje, Slika 7-20**).

Tretiranje uzorka glicerinom i etilenglikolom (EG) služi za razlikovanje vermikulita i smektita. Tretiranjem glicerinom vermikulit zadržava međumrežni razmak $d_{001}=14$ Å dok se smektit pomiče na $d_{001}=16-17$ Å. Tretiranjem etilenglikolom dolazi i kod vermikulita i kod smektita do pomicanja difrakcijskog maksimuma. Stoga ako dolazi do pomicanja tretiranjem glicerinom i etilenglikolom (EG) najvjerojatnije se radi o smektitu, a ako je tretiranjem glicerina pik ostao, a tretiranjem sa EG se pomaknuo onda se radi o vermikulitu. Ako ostaje u oba slučaja, upućuje nas na fazu koja ne ekspandira tj. najvjerojatnije se radi o kloritu. U uzorku netopivog ostatka lapora nakon tretiranja sa glicerinom (**krivulja B plave boje, Slika 7-20**) i tretiranja sa etilenglikolom (**krivulja C ljubičaste boje, Slika 7-20**) pojavio se 14 Å pik, koji ukazuje na prisutnost minerala iz grupe vermikulita i/ili smektita, ali se ne može sa sigurnošću odrediti o kojem se od navedenih minerala točno radi. Moguća je prisutnost tinjčastih minerala koji mogu biti ilitični materijali (illit, miješanoslojni illit-smektit) s prisustvom ili odsustvom muskovita (**Tablica 7-1**).

Zaključno, na temelju difrakcijskih slika netopivog ostatka lapora TR-1 utvrđen je dominantni udio kaolinita i gibbsita, zatim mala količina anatasa i 14 Å minerala (vermikulit i/ili smektit) te moguće miješanoslojni/nepravilno interstratificirani minerali (illit-smektit, klorit-vermikulit) koji nisu sa sigurnošću definirani (**Tablica 7-1, Slika 7-20**). Ovaj uzorak sadrži i amorfnu komponentu, što je vidljivo zbog difuznih linija na difrakcijskoj slici (**Slika 7-20**).

Tablica 7-1 Mineralni sastav uzoraka lapora, vapnenaca i njihovih netopivih ostataka određen metodom rendgenske difrakcije u prahu. Udjeli su prikazani u tež. %.

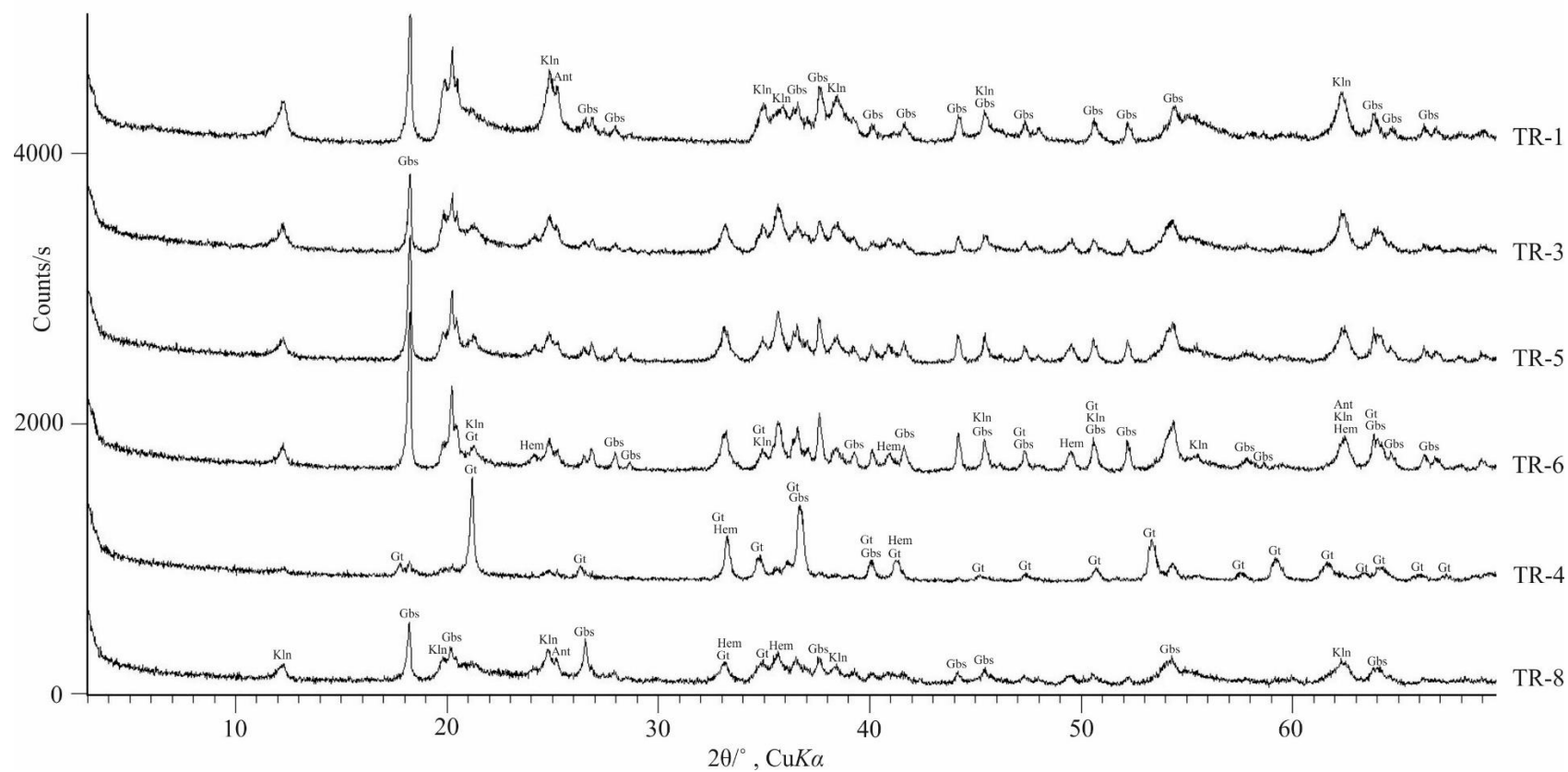
Uzorak	Kalcit Cal	Kvarc Qtz	Anatas Ant	Gibbsit Gbs	Getit Gt	Hematit Hem	X	Tinjčasti minerali T	Kaolinit Kln	14Å	MM/NIM	AC
TR-1	92	-	+	+	-	-	?	?	+	+	?	+
TR-4	99	-	+	+	+	+	-	?	+	-	?	+
TR-8	99	?	+	+	+	+	-	?	+	-	-	+
TR-1 N.O.		-	+	+++	-	-	?	?	+++	+	?	+ / +++
TR-4 N.O.		-	+	+ / +++	+++	+	-	?	+ / +++	-	?	+
TR-8 N.O.		?	+	++	+	++	-	?	++ / +++	-	-	+ / +++

+ = mali udio minerala u uzorcima; ++ = znatan udio minerala u uzorcima; +++ = visoki udio minerala u uzorcima; ? = prisutnost mineralne faze u uzorku nije pouzdano utvrđena; - = prisutnost mineralne faze nije utvrđena u uzorku; T = tinjčasti minerali; 14Å = filosilikati sa d001 na 14Å; MM = miješanoslojni minerali glina; NIM = nepravilno interstratificirani minerali glina; AC = amorfna komponenta; X = neidentificirani mineral. N.O. = netopivi ostatak

7.2.1.2 Vapnenci

U uzorku netopivog ostatka vapnenca TR-4 na temelju difrakcijskih slika nakon otapanja kalcita, su utvrđeni anatas, gibbsit, getit, hematit, kaolinit i amorfna komponenta (**Tablica 7-1, Slika 7-19, Slika 7-21**). Postoji mogućnost prisustva tinjčastih, miješanoslojnih/nepravilno interstratificiranih minerala koji nisu definirani. U netopivom ostatku getit je dominantni mineral vjerojatno zbog prisutnosti limonitnih kora koje su na mjestima prekrivale uzorak. Približno isti udio je gibbsita i kaolinita, dok je najmanji udio hematita. Kaolinit nije sa sigurnošću utvrđen zbog nedostatka materijala za dodatne tretmane.

U uzorku netopivog ostatka vapnenca TR-8 na temelju difrakcijskih slika su utvrđeni anatas, gibbsit, getit, hematit, kaolinit, amorfna komponenta te moguća prisutnost tinjčastih minerala i kvarca (**Tablica 7-1, Slika 7-19, Slika 7-21**). U netopivom ostatku prevladava kaolinit koji bi dodatnim tretmanima (otapanje u HCl (1:1) i žarenjem na 650 °C/2h) trebalo razlikovati od moguće prisutnog klorita. Za razliku od uzorka netopivog ostatka vapnenca TR-4 udio getita je u ovom uzorku puno manji, a hematita veći. Udio gibbsita je manji nego u uzorku netopivog ostatka vapnenca TR-4. Prisutni su i tinjačasti minerali (10 Å) koji mogu biti ilitični materijali (illit, miješanoslojni illit-smektit) s prisustvom ili odsustvom muskovita, međutim zbog nedostatka materijala nije sigurna odredba, te nisu ni označeni na slikama. Iz istog razloga nije označen niti kvarc. Ovaj uzorak sadrži povećanu količinu amorfne komponente određene zbog difuzne linije na difrakcijskoj slici (**Slika 7-21**).



Slika 7-21. Difrakcijske slike neotopivog ostatka uzorka vapnenaca TR-8, TR-4, lapora TR-1 te uzoraka boksita TR-6, TR-5, TR-3 poredanih prema redoslijedu uzorkovanja. Tumač kratica: Gbs – gipsit, Kln – kaolinit, Ant – anatas, Hem – hematit, Gt – getit.

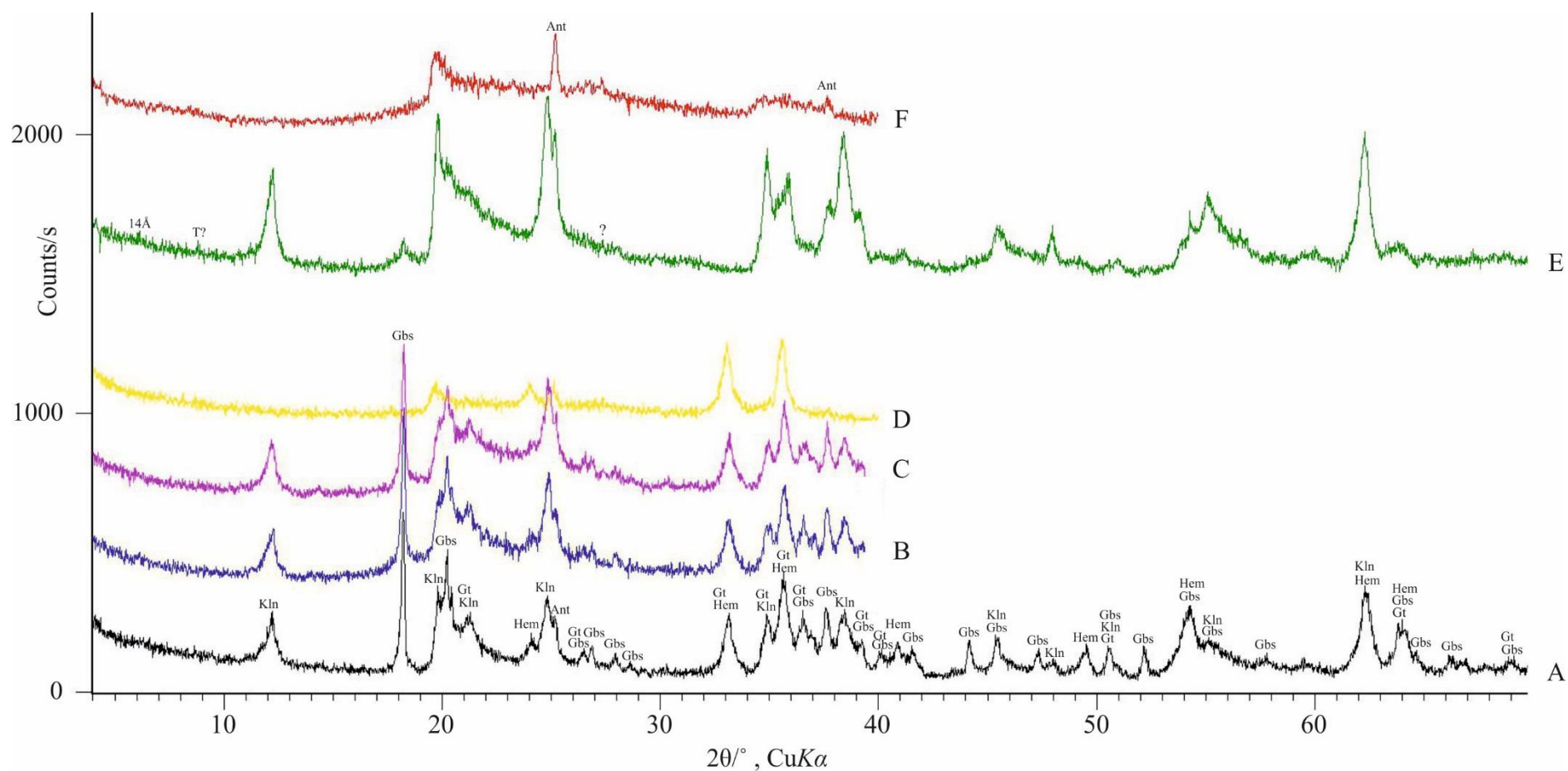
7.2.1.3 Boksiti

Mineralni sastav u svim uzorcima boksita (TR-3, TR-5, TR-6) je isti, razlikuju se samo po različitim udjelima određenih minerala. Od minerala sadrže gibbsit, getit, hematit, kaolinit, anatas, 14 Å minerale (vermikulit i/ili smektit) i miješanoslojne/nepravilno interstratificirane minerale (moguće ilit-smektit), a prisutna je i amorfna komponenta (**Tablica 7-2, Slika 7-22**). U uzorku TR-3 uočena je prisutnost neidentificiranog minerala (**Slika 7-22**), a u uzorcima TR-5 i TR-6 (**Slika 7-23, Slika 7-24**) moguće prisustvo tinjčastih minerala koji nisu definirani. Uzorak TR-3 za razliku od preostala dva uzorka ima smanjen udio getita, ali povećan udio kaolinita. Udjeli ostalih minerala u svim uzorcima su približno jednaki. Neidentificirani mineral označen upitnikom na **Slici 7-22**, nakon tretiranja netopivog ostatka s klorovodičnom kiselinom (HCl 1:1), nije mogao biti sa sigurnošću određen.

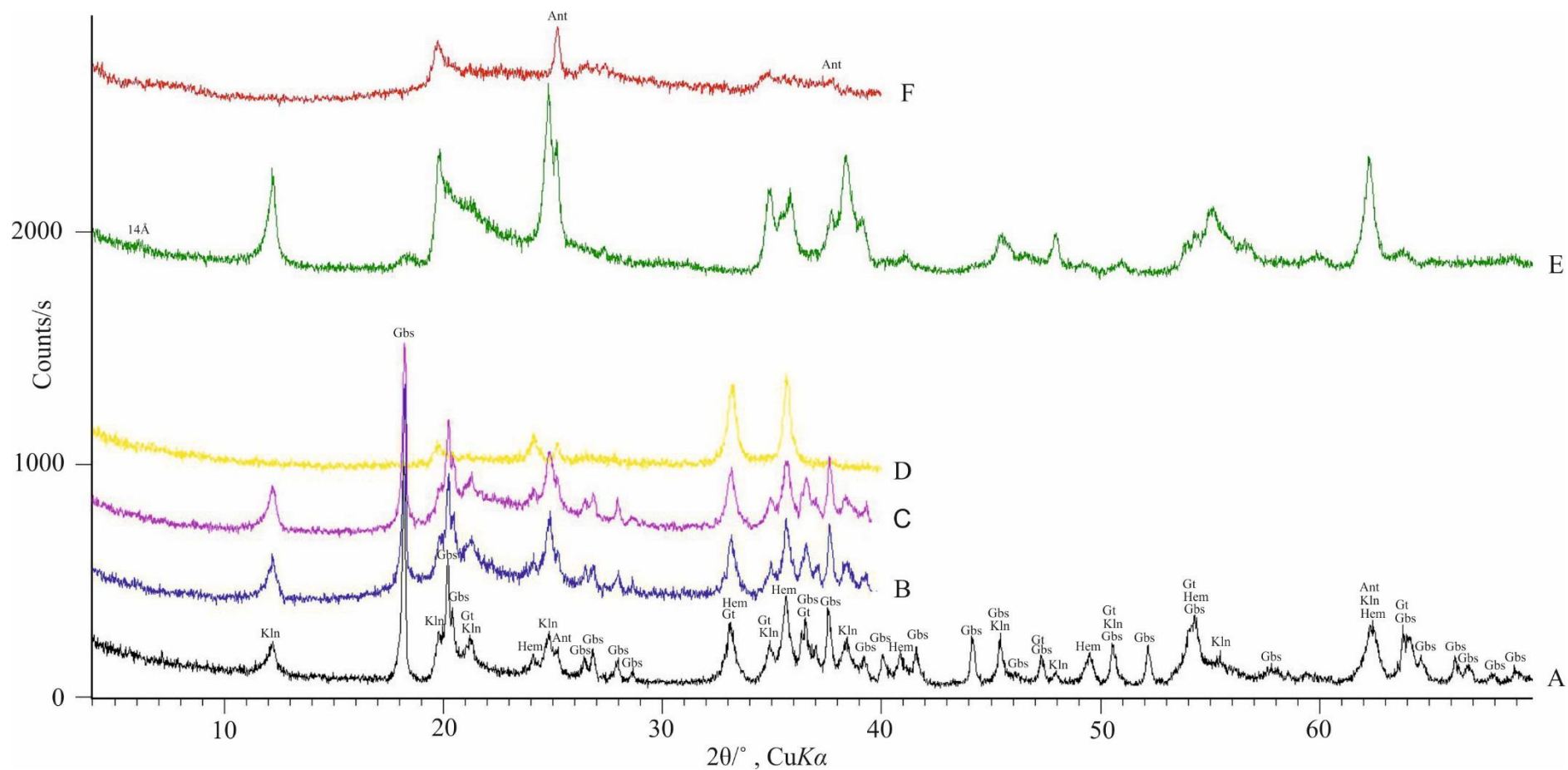
Tablica 7-2. Mineralni sastav uzoraka boksita određen metodom rendgenske difrakcije u prahu. Udjeli su prikazani u tež. %.

Uzorak Teren. oznaka	Kvarc Qtz	Anatas Ant	Gibbsit Gbs	Getit Gt	Hematit Hem	X	Tinjčasti minerali T	Kaolinit Kln	14Å	MM/NIM	AC
TR-3	-	+	+++	+	+ / ++	?	?	+++	+	?	+
TR-5	-	+	+++	+ / ++	+ / ++	-	-	++ / +++	+	?	+
TR-6	-	+	+++	+ / ++	+ / ++	-	?	++ / +++	+	?	+

+ = mali udio minerala u uzorcima; ++ = znatan udio minerala u uzorcima; +++ = visoki udio minerala u uzorcima; ? = prisutnost mineralne faze u uzorku nije pouzdano utvrđena; - = prisutnost mineralne faze nije utvrđena u uzorku; T = tinjčasti minerali; 14Å = filosilikati sa d001 na 14Å; MM = miješanoslojni minerali glina; NIM = nepravilno interstratificirani minerali glina; AC = amorfna komponenta; X = neidentificirani mineral

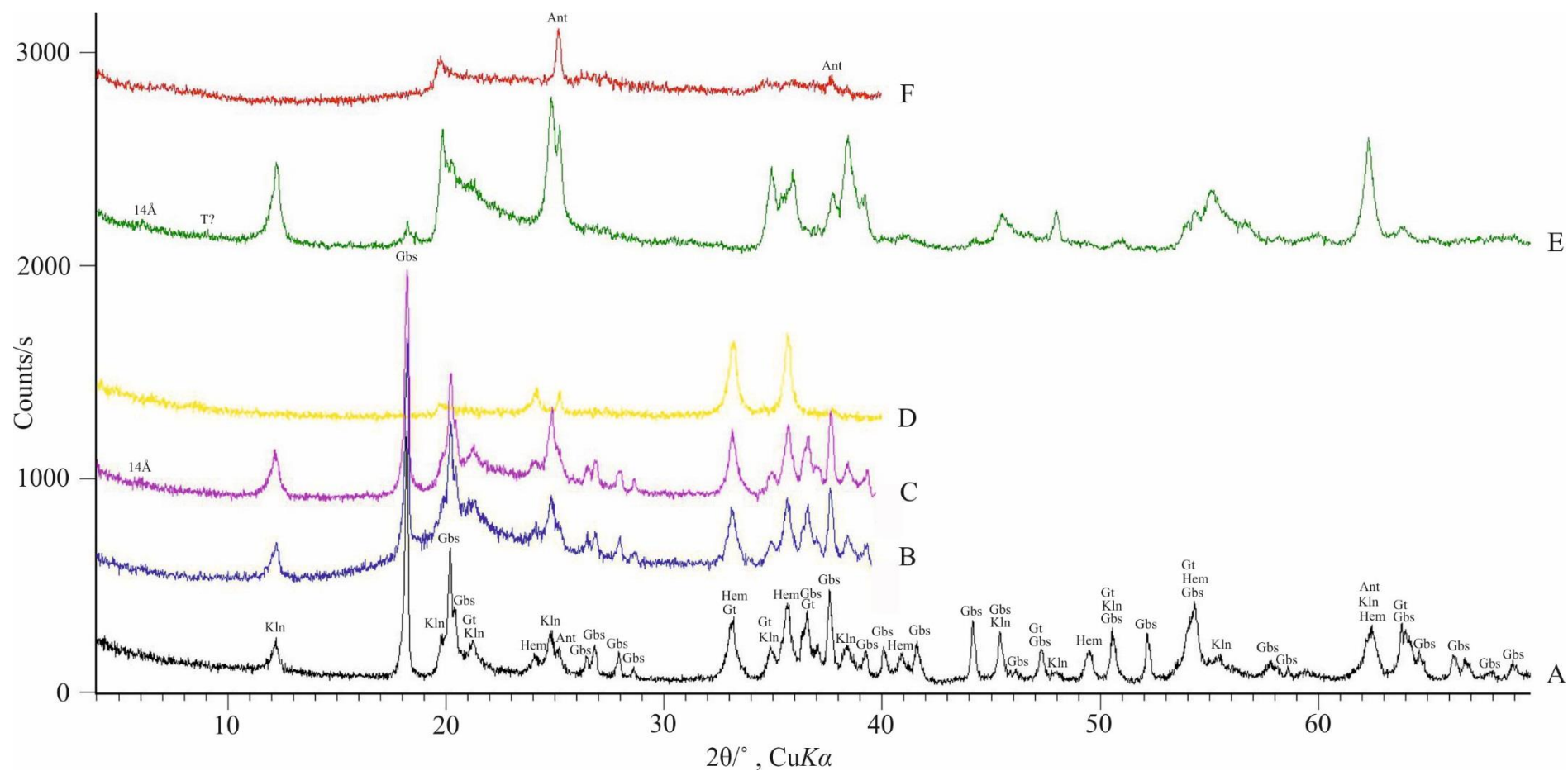


Slika 7-22. Difrakcijske slike uzorka boksita TR-3 : A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s glicerinom, C – uzorak tretiran s etilenglikolom, D – uzorak žaren na 650 °C na 2 sata, E – uzorak otapan u HCl 1:1 (24 sata), F – uzorak žaren nakon otapanja u HCl (1:1). Tumač kratica: Gbs – gipsit, Kln – kaolinit, Ant – anatas, ? – neidentificirani mineral, Hem – hematit, Gt – getit, T? – moguće tinjčasti minerali, 14 Å – filosilikati sa d_{001} na 14 Å.



Slika 7-23. Difrakcijske slike uzorka boksita TR-5: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s glicerinom, C – uzorak tretiran s etilenglikolom, D – uzorak žaren na 650 °C na 2 sata, E – uzorak otapan u HCl 1:1 (24 sata), F – uzorak žaren nakon otapanja u HCl (1:1).

Tumač kratica: Gbs – gipsit, Kln – kaolinit, Ant – anatas, Hem – hematit, Gt – getit, 14 Å – filosilikati sa d_{001} na 14 Å.



Slika 7-24. Difrakcijske slike uzorka boksita TR-6: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s glicerinom, C – uzorak tretiran s etilenglikolom, D – uzorak žaren na 650 °C na 2 sata, E – uzorak otapan u HCl 1:1 (24 sata), F – uzorak žaren nakon otapanja u HCl (1:1). Tumač kratica: Gbs – gipsit, Kln – kaolinit, Ant – anatas, Hem – hematit, Gt – getit, T? – moguće tinjčasti minerali, 14 Å – filosilikati sa d_{001} na 14 Å.

7.3 Geokemija

7.3.1 Uvod

U elemente rijetkih zemalja (Rare Earth Elements - REE) pripadaju elementi s atomskim brojem 57-71, tj. elementi od lantana (La) do lutecija (Lu). REE je moguće podijeliti prema atomskom broju na lake elemente rijetkih zemalja (Light Rare Earth Elements= LREE), srednje elemente rijetkih zemalja (Middle Rare Earth Elements = MREE) i teške elemente rijetkih zemalja (Heavy Rare Earth Elements = HREE), što je zorno prikazano na **Slici 6-25.**

													3 21 Sc 44.956	
													39 Y 88.906	
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
LREE					MREE			HREE						

Slika 7-25. Podjela REE prema atomskom broju elemenata, (<http://www.periodni.com/>).

Raspodjela koncentracija elemenata rijetkih zemalja se prikazuje na posebnim dijagramima a koji bivaju uobičajeno korišteni za interpretaciju petroloških procesa.

Elementi rijetkih zemalja (REE) imaju vrlo slična kemijska i fizikalna svojstva iz razloga što formiraju stabilne ione sličnih veličina s nabojem 3+. Uslijed povećanja atomskog broja, unutar periode dolazi do malog postupnog smanjivanja ionskog radijusa. Takve razlike u ionskim radijusima uzrokuju male varijacije u geokemijskom ponašanju različitih REE.

Zbog visoke stabilnosti i vrlo male mobilnosti elementi rijetkih zemalja čuvaju informaciju o svojoj originalnoj raspodjeli u stijeni (**Crnički, 1987**).

Od svih REE najznačajnija odstupanja u geokemijskom ponašanju pokazuju europij i cerij. Iako elementi svih rijetkih zemalja tvore 3+ ione, europij i cerij mogu egzistirati i u dodatnim valencijama poput Ce^{4+} i Eu^{2+} . Ti ioni imaju vrlo različite ionske radijuse, pa se specifično ponašaju u mineralnim strukturama prilikom ionske zamjene, apsorpcije, a naročito kod različitih Eh i pH uvjeta. Stoga vrijednosti za europij i cerij mogu jako

odskakati od uobičajne raspodjele koncentracija REE na hondritski normaliziranoj krivulji i pokazivati jasne anomalije koje mogu biti pozitivne (višak elemenata) ili negativne (manjak elemenata). Pozitivne anomalije su karakterizirane pozitivnim pikom na hondritski normaliziranoj krivulji, a njihova numerička vrijednost je veća od 1, dok su negativne anomalije karakterizirane negativnim pikom na toj krivulji, pri čemu je njihova numerička vrijednost manja od 1. Anomalije europija i cerija se uobičajeno kvantitativno izražavaju pomoću omjera Eu/Eu^* i Ce/Ce^* . Eu i Ce su normalizirane mjerene koncentracije europija i cerija, a Eu^* i Ce^* se dobivaju interpolacijom između normaliziranih mjerenih koncentracija elemenata koji imaju atomski broj za jedan viši i niži od elemenata koji uzrokuju anomaliju. Matematički izračuni (7.1, 7.2) za Eu/Eu^* i Ce/Ce^* korišteni u ovom radu su:

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2\text{Ce}_N / (\text{La}_N + \text{Pr}_N) \quad 7.1$$

$$\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2\text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N) \quad 7.2$$

gdje su Eu_N , Sm_N , Gd_N , Ce_N , La_N i Pr_N normalizirane mjerene koncentracije europija, samarija, gadolinija, cerija, lantana i praseodimija (**Wang, 2013**).

Ion Ce^{4+} je u odnosu na Ce^{3+} , zbog povećane hidrolitičke sposobnosti i mogućnosti stvaranja kompleksa, ili maksimalno mobilan ili maksimalno inertan u raznim prirodnim fizikalno-kemijskim uvjetima, što ga razlikuje od drugih elemenata rijetkih zemalja (**Ronov i dr., 1967**). Isti autor iznosi podatak da u aridnim klimatski uvjetima dolazi do manjka Ce u karbonatima jer glinene čestice na kopnu zadržavaju apsorbirani Ce. Ion Ce^{4+} se precipitira u obliku CeO_2 , te su koncentracije Ce u morskoj i riječnoj vodi manje od koncentracije ostalih REE i uzrokuje pojavu karakteristične negativne anomalije cerija. Ova anomalija je značajna u geokemijskim istraživanjima morske i riječne vode. Ion Ce^{4+} je kompatibilan s Zr^{4+} i rijede s Si^{4+} . Prisutnost cirkona u stijeni će uzrokovati povećanje koncentracije cerija i pojavljivanje pozitivne cerijske anomalije (**Rollinson, 1993**). **Helvaci (1984)** je zaključio da negativna anomalija cerija predstavlja dokaz da je sediment nastao u morskoj vodi, a da nepostojanje negativne Ce anomalije uz prisutnost visokog sadržaja elemenata rijetkih zemalja i negativne Eu anomalije ukazuje da stijena nije sedimentirana u morskoj vodi.

Smanjenjem naboja europij postaje geokemijski sličan Ca^{2+} te se može umjesto njega u malim količinama ugrađivati u petrogene minerale. Najveće količine Eu^{2+} ugrađuju plagioklasi. Dakle, koncentracija europija će biti veća od koncentracije ostalih REE ako su

u stijeni prisutni plagioklasi. Takvo obogaćivanje europijem uzrokovati će pozitivnu anomaliju Eu. Pozitivne Eu/Eu* anomalije su u nekim sedimentnim stijinama naslijeđene od matičnih magmatskih stijena. **Graf (1977)** smatra da neki sediment može poprimiti pozitivnu anomaliju europija, ako je otopina iz koje se Eu taloži obogaćena ovim elementom u odnosu na druge elemente rijetkih zemalja.

Negativna Eu/Eu* anomalija prenosi se u sedimentne stijene iz izvornih stijena za vrijeme kemijskog trošenja. Ako kaoliniti i montmoriloniti pokazuju velike negativne Eu/Eu* anomalije formirani su u površinskim oksidacijskim uvjetima, gdje je trovalentno stanje europija potpuno stabilno (**Cullers i dr., 1975**).

Uz navedene anomalije koriste se još dva parametra, apsolutna ΣREE i odnos $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$, za proučavanje udjela pojedinih ishodišnih komponenti pri procesu homogenizacije u sedimentnom, metamorfnom i magmatskom ciklusu, u procesu izdvajanja pojedine komponente kod magmatske diferencijacije, zatim koncentracije pojedinih minerala u ležištima mineralnih sirovina pa tako i koncentracije lantanida u podinskim dijelovima ležišta boksita (**Crnički, 1987**).

Nance i Taylor (1976) i **Ronov i dr. (1967)** ukazuju da mogu postojati značajne razlike u sumi elemenata rijetkih zemalja u kori trošenja, ovisno o tome da li je do trošenja došlo u bazičnim ili kiselim uvjetima. Poznato je da je pH značajan faktor frakcionacije REE u sedimentnom ciklusu (**Balashov i dr., 1964; Ronov i dr., 1967; Cullers i dr., 1975; Podporina, 1985; Humphris, 1986**). U bazičnim uvjetima ΣREE u kori trošenja raste, uz istovremeno odnošenje teških lantanida i koncentraciju laganih. Karbonatni kompleksi teških lantanida su lakše topivi i skloni migraciji. U kiseljoj sredini, gdje se troši samo najgornji dio kore, količina elemenata rijetkih zemalja se značajno smanjuje jer dolazi do odnošenja velike količine laganih REE. Istražujući profile trošenja bazičnih i ultrabazičnih stijena (**Cullers i dr., 1974**) pišu da se LREE selektivno udaljavaju iz gornje kisele zone i koncentriraju u donjoj bazičnoj zoni profila. Isti proces je čest i u ležištima boksita (**Maksimović, 1968, 1976a, 1976b, 1978; Valetton, 1985; Trubelja i dr., 1986**). Stoga možemo očekivati da će u krškom okolišu, gdje su vode slabo bazične do bazične, glinoviti materijal akumuliran u depresijama biti obogaćen sa LREE, a HREE će biti odnešen otopinama različitim kanalima krša (**Maksimović, 1991**).

Općenito, pH prirodne sredine u kojoj je nastao sediment može se odrediti pomoću koeficijenta (7.3):

$$K_z = La / Y \quad 7.3$$

Porast sadržaja lantana označava bazičnu sredinu, a porast itrija kiseliju sredinu. Omjer $La/Y > 1$ ukazuje da je sediment nastao u bazičnim uvjetima, a omjer $La/Y < 1$ o formiranju sedimenta u kiselim uvjetima (**Žuk-Počekutov i dr., 1986**).

Trošenje minerala ishodišne stijene uzrokuje mobilizaciju i frakcioniranje LREE i HREE te Ce i Eu anomalije (**Hill i dr., 2000; Karadag i dr., 2009; MacLean i dr., 1997**). Dodatno, REE oslobođeni iz primarnih minerala se apsorbiraju ili adsorbiraju na razne minerale i amorfne površine za vrijeme kaolinitizacije i lateritizacije (**Karadag i dr., 2009**). Kisele oborinske vode mogući će prijelaz LREE u otopinu i njihov vodeni transport u vidu iona ili kompleksnih ionskih grupa. Povećanje bazičnosti površinskih voda izazvat će jedan od sljedećih procesa: (a) precipitacija REE kao hidroksida ili karbonata, (b) ionska zamjena REE s H^+ u mineralima, (c) apsorpcija REE na površini glina (**Humphris, 1986**). U bazičnim sredinama se može odvijati i transport teških lantanida vodom u obliku njihovih kompleksnih spojeva ili transport teških lantanida apsorbiranih na česticama glina što su proučavali **Maksimović i Panto (1981)**.

Maksimović (1976a) je ustanovio da se elementi rijetkih zemalja otapaju u gornjem dijelu ležišta boksita pod djelovanjem oborinskih voda ili organskih kiselina i zatim migriraju prema karbonatnoj podini. Maksimalna koncentracija se javlja u boksitu ili glini neposredno iznad kontakta ležišta s podinom. Ovakva pojava se javlja kod svih krških boksita nastalih „in situ“. Vapnenci pri trošenju imaju $pH = 9,1$, a dolomiti $pH = 9,6$, te tvore vrlo efektanu geokemijsku alkalnu barijeru za metale koji se spuštaju prema podini u vodenim otopinama. Stoga se elementi koji tvore netopive hidrokside kod vrijednosti nižih od $pH = 9$ akumuliraju u donjem dijelu ležišta. Boksitizacija „in situ“ može potrajati do prekrivanja ležišta krovinskim naslagama kada dolazi do znatnog smanjenja količine cirkulirajuće vode u ležištu i do smanjenja vodopropusnosti boksita.

Minerali nosioci sadržani u boksitima mogu imati veliku ulogu u stupnju ispiranja elemenata rijetkih zemalja (**Jing i dr., 2003**). Prema **Clark (1986)** gline imaju veliku sposobnost koncentriranja elemenata rijetkih zemalja, pa predstavljaju glavne nosioce REE u sedimentnim stijenama. Apsorpcija raste s povećanjem specifične površine čestica glina ili minerala boksita, ovisi o temperaturi, stupnju hidratacije, koncentraciji elemenata koji se

apsorbiraju, te o prirodi apsorbenta. Montmorilonit ima veći kapacitet ionske zamjene od kaolinita, pa će stoga montmorilonit aktivno sudjelovati u ionskoj izmjeni REE s morskom vodom dok će kaolinit jače sačuvati izvorni sadržaj REE. Dodatno, nosioci REE mogu biti fosfati, npr. apatit (**Braun, i dr. 1993**), Mn-oksidi i hidroksidi (**Koppi i dr., 1996**), te Fe-oksidi i hidroksidi (**Pokrovsky i dr., 2006**).

Ulogu bakterija je važna u geokemijskim procesima, te je **Iljadetdinov (1984)**, dokazao da Y, La, Ce, Pr, Eu, Yb i Lu mogu biti pod utjecajem mikrobioloških transformacija. Glavnu ulogu ima mikroorganizam *Thiobacillus ferrooxidans* koji vrlo aktivno djeluje u kiseloj sredini između pH = 1 i pH = 6 te Eh od 0,0 do 0,9 V u uvjetima vlažne klime te na temperaturama od 20 °C. To su uvjeti najintenzivnijeg trošenja magmatskih stijena, najveće mobilnosti REE, ali to su također i optimalni uvjeti za lateritizaciju i boksitizaciju.

7.3.2 Koncentracije glavnih elemenata

Koncentracije glavnih elemenata u analiziranim uzorcima prikazani su u **Tablici 7-3**.

Tablica 7-3. Koncentracije glavnih elemenata u netopivom ostatku uzoraka lapora i vapnenaca te u uzorcima boksita (tež. %).

Uzorak	TR-1 netop. ost. lapora	TR-4 netop. ost. vapnenca	TR-8 netop. ost. vapnenca	TR-3 boksit	TR-5 boksit	TR-6 boksit
SiO ₂	32,14	15,46	-	27,69	21,32	17,57
Al ₂ O ₃	39,37	17,60	-	36,52	39,04	41,70
Fe ₂ O ₃	2,77	42,78	-	13,56	15,51	15,53
MgO	0,50	0,54	-	0,40	0,33	0,20
CaO	0,09	0,35	-	0,40	0,36	0,26
Na ₂ O	0,44	0,12	-	0,06	0,05	0,05
K ₂ O	0,37	0,68	-	0,32	0,37	0,18
TiO ₂	2,02	0,79	-	1,60	1,38	1,54
P ₂ O ₅	0,08	0,62	-	0,17	0,18	0,17
MnO	0,02	1,26	-	0,09	0,05	0,04
Cr ₂ O ₃	0,06	0,04	-	0,06	0,06	0,07
G.Ž*	21,90	19,00	-	18,80	21,00	22,30
Σ	99,78	99,45	-	99,69	99,67	99,70
TOT/C	1,58	2,32	-	0,20	0,15	0,16
TOT/S	0,02	0,03	-	<0.02	<0.02	<0.02

Oznake: * = gubitak žarenjem; netop. ost. = netopivi ostatak

Sadržaj glavnih elemenata u netopivom ostatku vapnenca TR-8 N.O. nije analiziran zbog nedovoljno prikupljenog netopivog ostatka. Dobivene kemijske analize glavnih elemenata u svim se uzorcima podudaraju sa mineraloškom identifikacijom određenom rendgenskom difrakcijom u prahu (**poglavlje 7.2**). Netopivi ostatak lapora TR-1 N.O. sadrži najviše SiO₂ (32,14 tež %), a povezuje se s prisustvom kaolinita koji je dominantan mineral u netopivom ostatku lapora. Povišeni udio SiO₂ u uzorcima boksita je također koreliran s prisustvom kaolinita. Sadržaj Al₂O₃ u netopivom ostatku lapora TR-1 N.O. i uzorcima

boksita TR-3, TR-5 i TR-6 varira od 36,52 do 41,70 tež. %. Netopivi ostatak vapnenca TR-4 N.O. ima značajno manje količine SiO_2 i Al_2O_3 u odnosu na netopivi ostatak lapora i boksita, ali je zato karakteriziran puno višim sadržajem Fe_2O_3 (42,78 tež. %) i MnO (1,26 tež %). To je u skladu s opažanjem na terenu gdje je na nekim vapnencima uočena kora trošenja i prisustvo minerala getita i hematita, a koji su pomoću XRD i određeni u ovom netopivom ostatku vapnenca kao dominantni minerali. Najviši udio TiO_2 sadrži netopivi ostatak lapora TR-1 N.O. (2,02 tež %), a najniži netopivi ostatak vapnenca TR-4 N.O. (0,79 tež %). Uzorci boksita imaju približno podjednaki sadržaj TiO_2 (1,38 do 1,60 tež %). Taj udio se može povezati s anatasom koji je jedini utvrđeni titanov mineral u boksitima. Alkalijski i zemnoalkalijski elementi u svim uzorcima pokazuju niske vrijednosti, budući se radi o izrazito mobilnim elementima, koji obično budu isprani tijekom kemijskog trošenja

7.3.3 Koncentracije elemenata u tragovima

Koncentracije elemenata u tragovima su prikazane u **Tablici 6-4**.

Tablica 7-4. Koncentracije elemenata u tragovima u netopivom ostatku uzoraka lapora i vapnenaca te u uzorcima boksita (ppm).

Uzorak	TR-1 netop. ost. lapora	TR-4 netop. ost. vapnenca	TR-8 netop. ost. vapnenca	TR-3 boksit	TR-5 boksit	TR-6 boksit
Ba	92,000	387	124,000	99,000	87,000	82,000
Ni	300,000	799	143,600	313,000	432,000	299,000
Sc	16,000	46,000	-	35,000	46,000	43,000
Be	3,000	9,000	3,000	6,000	9,000	9,000
Co	18,500	641,300	11,900	32,200	61,700	33,200
Cs	11,300	8,800	6,300	10,100	7,900	4,200
Ga	39,100	40,900	22,000	36,200	38,900	42,000
Hf	11,500	4,800	8,400	11,400	10,000	10,700
Nb	49,000	17,700	31,400	42,200	39,900	45,100
Rb	46,300	44,000	48,200	52,700	35,300	16,200
Sn	8,000	6,000	37,000	7,000	7,000	8,000

Sr	104,700	57,700	70,400	102,000	86,800	89,500
Ta	3,400	1,100	2,000	2,800	2,900	3,100
Th	13,600	18,300	14,700	31,200	34,300	38,000
U	5,700	4,700	5,400	5,900	8,700	10,600
V	200,000	1049,000	486,000	501,000	634,000	584,000
W	4,700	3,800	4,600	3,400	3,700	3,300
Zr	413,100	194,100	313,900	423,700	350,000	390,000
Y	32,800	123,500	26,400	64,400	57,100	55,400
Mo	0,700	31,800	29,000	5,000	6,000	5,300
Cu	70,300	331,700	98,800	35,300	46,800	29,400
Pb	12,000	270,400	25,300	60,000	77,300	54,100
Zn	70,000	445,000	87,000	70,000	91,000	57,000
Cr	431,047	301,049	143,600	376,311	417,363	492,625
Ti	12110,062	4736,113	-	9592,128	8273,210	9232,423
As	1,700	69,300	31,900	25,900	37,800	28,100
Cd	0,800	7,700	1,300	2,400	1,900	1,500
Sb	0,100	4,100	5,500	2,300	4,200	2,500
Bi	0,800	3,100	1,400	1,400	1,600	1,600
Ag	1,600	5,700	12,400	<0.100	<0.100	<0.100
Au (ppb)	45,200	91,800	81,400	<0.500	1,700	<0.500
Hg	1,470	6,320	22,330	0,880	0,760	0,600
Tl	1,100	9,700	0,300	0,900	0,400	0,300
Se	<0.500	2,600	1,400	0,700	<0.500	<0.500

Oznake: netop. ost. = netopivi ostatak

Netopivi ostatak vapnenca TR-4 N.O. sadrži značajno povišene koncentracije elementa u tragovima u usporedbi s drugim uzorcima, a osobito se to odnosi na Ni (799 ppm), Co (642 ppm), V (1049 ppm), Y (123,5 ppm), As (69,3 ppm), Mo (31,8 ppm), Cu (331,7 ppm), Pb (270,4 ppm), Zn (445 ppm). To su elementi koji su uglavnom imobilni pri visokim pH uvjetima, a vapnenci pri trošenju imaju pH = 9,1, te tvore vrlo efektanu geokemijsku alkalnu barijeru za metale (**Maksimović, 1976a**). Povišene koncentracije mogu biti

povezane i sa u tom uzorku prisutnim visokim udjelom Fe_2O_3 budući da navedeni elementi mogu zamjenjivati željezo u getitu, npr. Ni, Co i V, ili biti adsorbirani na korama trošenja. Netopivi ostatak lapora TR-1 pokazuje s druge strane značajno osiromašenje istim elementima što je vjerojatno posljedica izrazito niskog udjela Fe_2O_3 u istom uzorku. (**Tablica 7-4**). U odnosu na netopive ostatke vapnenaca i lapora uzorci boksita TR-3, TR-5 i TR-6 su generalno obogaćeni sa elementima kao što su Zr, V, Nb, Cr, Y, Ga, Th, Ni i Ti. Zr varira od 350-423 ppm, V od 501-634 ppm, Ti od 8273-9592 ppm. Cr, Ni imaju koncentracije od preko 300 ppm, a Nb, Y, Ga i Th preko 30 ppm.

7.3.3.1 Spider dijagrami

Prikazivanje koncentracije elemenata u tragovima (Spider dijagrami)

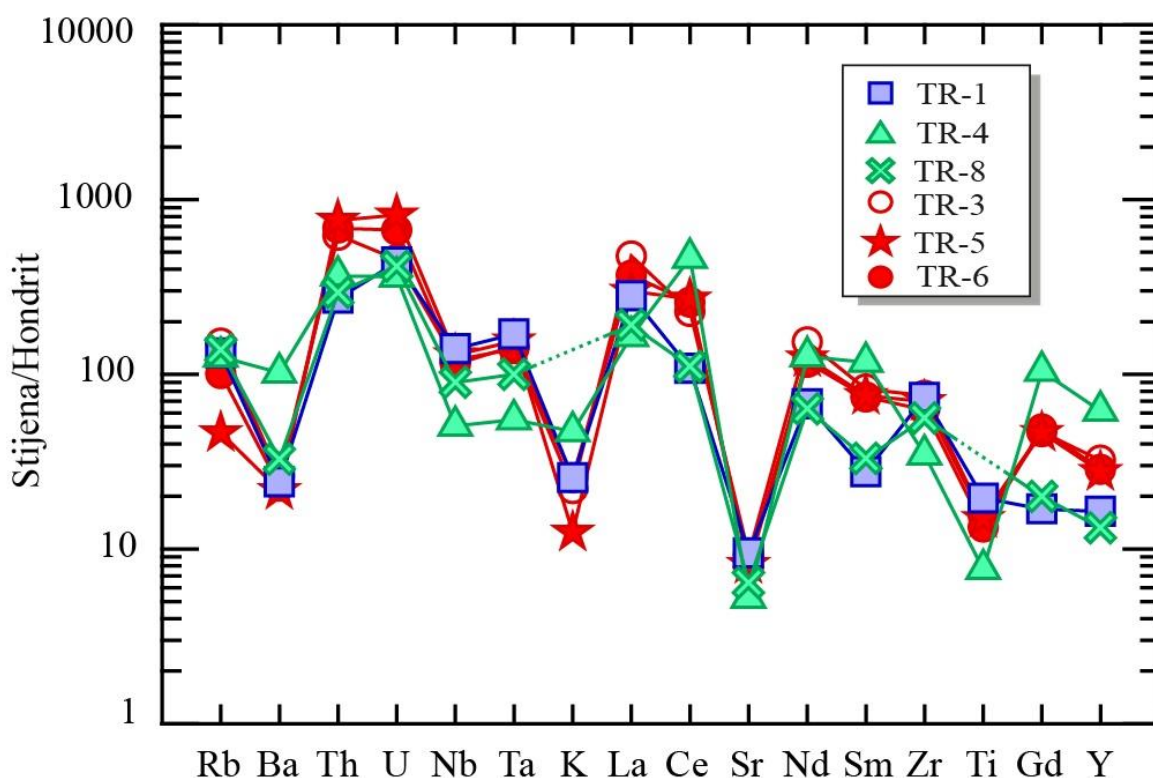
Spider dijagrami se najčešće koriste za prikazivanje raspodjele elemenata u tragovima. Na njihovoj x-osi su prikazani elementi u tragovima, a na y-osi se nalaze vrijednosti dekadskog logaritma normaliziranih koncentracija elemenata u tragovima (**Rollinson, 1993**).

U cilju normalizacije uzorka stijene koriste se različiti standardi kao što su prosječan sastav primitivnog plašta, hondritnog meteorita, bazalta srednjeoceanskih grebena odnosno MORB-a (Mid Ocean Ridge Basalt), prosječnog sastava kore i drugi, te je uvijek potrebno navesti koji je standard i kojeg autora korišten. Postoje spider dijagrami s različitim redoslijedom elemenata u tragu, no jedna od najčešćih je verzija u kojoj su mobilni elementi (Sr, K, Rb i Ba) smješteni na lijevoj strani dijagrama, pri čemu njihova inkompatibilnost raste s lijeva na desno, a imobilni elementi (Th, Ta, Nb, Ce, P, Zr, Hf, Sm, Ti, Y, Yb) su smješteni na desnoj strani dijagrama, dok njihova inkompatibilnost raste s desna na lijevo (**Rollinson, 1993**).

Rezultati

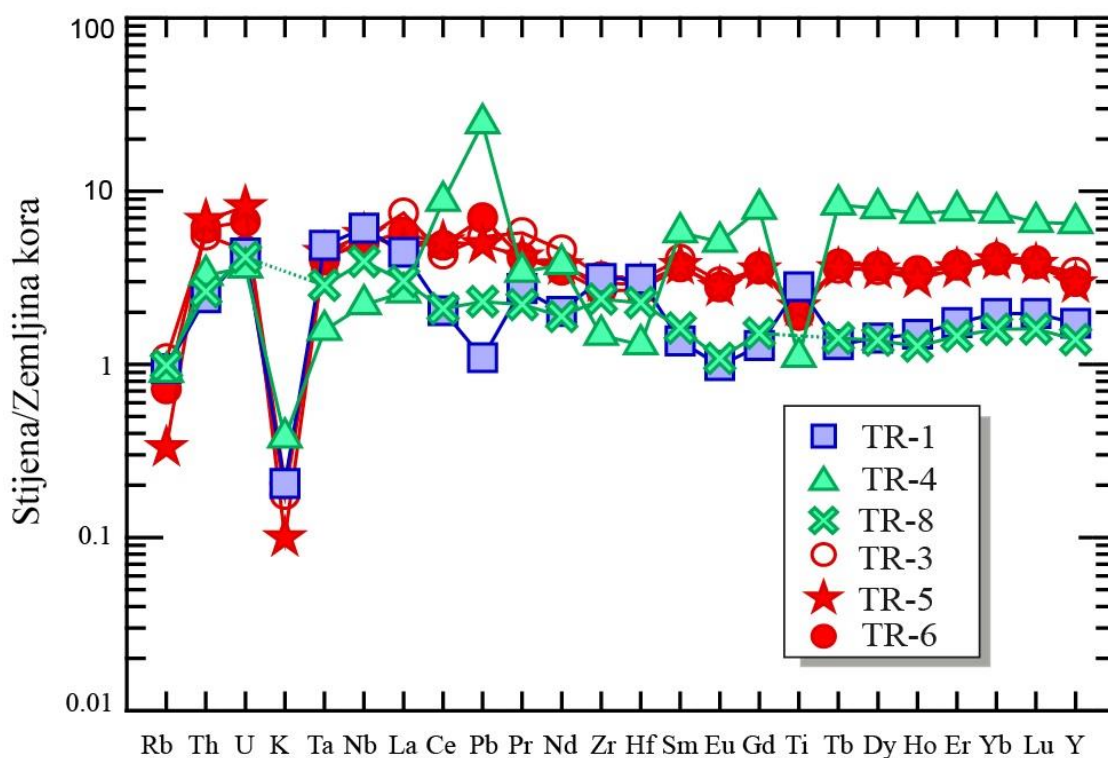
Za normalizaciju koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima netopivog ostatka lapora TR-1, netopivog ostatka vapnenaca TR-4 i TR-8, te boksita TR-3, TR-5 i TR-6 korišteni su podatci kemijskog sastava hondritnog meteorita prema **Sun (1980)** i podatci prosječne koncentracije elemenata u tragovima u Zemljinoj kori prema **Rudnick (2003)**

Raspodjela koncentracije elemenata u tragovima normalizirane na hondrit prikazane su u spider dijagramu na **Slici 7-26**. Općenito se za sve uzorke može reći da su njihovi elementi u tragovima u odnosu na hondrit obogaćeni između 5 do 900 puta. Oblik krivulje raspodjele koncentracije elemenata u tragovima za sve uzorke boksita je istovrsna. Isto se može utvrditi i za oba uzorka netopivih ostataka vapnenaca, imajući u vidu da za K i Ti ne postoji podatak za uzorak TR-8 (zbog male količine prisutnog uzorka), pa je dio krivulje koji spaja Ta i La, te dio krivulje koji spaja Zr i Gd, prikazan crtkanom linijom. Treba istaknuti da je oblik krivulje raspodjele koncentracija elemenata u tragovima isti i za netopivi ostatak lapora TR-1. Pri tome za sve ispitivane uzorke vrijede da je krivulja raspodjele koncentracija elemenata u tragovima karakterizirana s jakim negativnim pikom Ba, K, Sr i Ti, a pozitivnim Th-U i La-Ce pikovima, pri čemu je vidljiva razlika u koncentracijama Ce u dva netopiva uzorka vapnenca. Postoji velika podudarnost oblika krivulje raspodjele koncentracije elemenata u tragovima u svim ispitivanim uzorcima.



Slika 7-26. Spider dijagrami. Koncentracije elemenata u tragovima su normalizirane na hondritni meteorit. Normalizacijske vrijednosti su preuzete od **Sun (1980)**.

Raspodjela koncentracije elemenata u tragovima normalizirane na prosječnu koncentraciju elemenata u tragovima u Zemljinoj kori prema **Rudnick (2003)** prikazana je na **Slici 7-27**. Općenito se za sve uzorke može reći da su njihovi elementi u tragovima u odnosu na prosječnu koncentraciju elemenata u tragovima u Zemljinoj kori obogaćeni između 1 do 10 puta, izuzevši koncentracije Rb i K, koje su u njima osiromašene 2 do 10 puta, te izuzevši koncentraciju Pb u netopivom ostatku vapnenca TR-4 koji je obogaćen 30 puta.



Slika 7-27. Spider dijagrami. Koncentracije elemenata u tragovima su normalizirane na prosječnu koncentraciju elemenata u tragovima u Zemljinoj kori. Normalizacijske vrijednosti su preuzete od **Rudnick (2003)**

7.3.4 Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE)

Koncentracije elemenata rijetkih zemalja prikazane su u **Tablici 7-5**.

Tablica 7-5. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u netopivom ostatku uzorka lapora i netopivom ostatku vapnenaca te u uzorcima boksita (ppm)

Uzorak	TR-1 netop. ost. lapora	TR-4 netop. ost. vapnenca	TR-8 netop. ost. vapnenca	TR-3 boksit	TR-5 boksit	TR-6 boksit
La	88,600	51,900	60,300	149,700	116,200	94,100
Ce	87,700	376,40	90,300	186,000	209,800	219,500
Pr	13,410	16,690	10,860	28,210	20,230	20,470
Nd	40,400	75,300	37,800	91,500	69,900	74,100
Sm	5,320	22,500	6,320	15,770	14,230	14,500
Eu	1,080	5,600	1,190	3,300	3,070	3,060
Gd	4,740	29,170	5,590	13,110	13,610	12,980
ΣLREE	241,250	577,560	212,360	487,590	447,040	438,710
Tb	0,780	5,000	0,850	2,150	2,280	2,140
Dy	5,100	28,550	4,960	12,670	13,310	12,640
Ho	1,150	5,750	0,980	2,560	2,670	2,390
Er	3,650	16,160	3,060	7,860	7,870	7,480
Tm	0,560	2,260	0,460	1,170	1,200	1,120
Yb	3,730	14,270	3,030	7,580	7,860	7,560
Lu	0,590	1,980	0,480	1,140	1,190	1,130
ΣHREE	15,560	73,970	13,820	35,130	36,380	34,460
ΣREE	256,800	651,500	226,200	522,700	483,400	473,200
LREE/HREE	15,504	7,808	15,366	13,880	12,288	12,731
Eu/Eu*	0,721	0,688	0,636	0,727	0,727	0,727
Ce/Ce*	0,556	3,171	0,822	0,667	1,129	0,972
La/Y	2,701	0,420	2,284	2,325	2,035	1,699

Oznake: netop. ost. = netopivi ostatak

Svi uzorci boksita TR-3, TR-5 i TR-6, kao i netopivi ostatak uzoraka lapora TR-1 i netopivi ostatci vapnenaca TR-4 i TR-8 sadrže značajnije višu količinu lakih lantanida ($\Sigma\text{LREE} = 212,36 - 577,56 \text{ ppm}$) u odnosu na teške lantanide ($\Sigma\text{HREE} = 13,85 - 73,97 \text{ ppm}$), a što je vidljivo u **Tablici 7-5**. Pri tome omjer $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ za netopivi ostatak lapora TR-1 iznosi 15,504, za netopivi ostatak vapnenca TR-8 odgovara 15,366, a za boksite (TR-3, TR-5 i TR-6) isti omjer varira od 12,288 do 13,880. Netopivi ostatak vapnenca TR-4 pokazuje znatno nižu vrijednost omjera $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ (7,808).

Svi uzorci imaju ujednačenu negativnu Eu anomaliju koja iznosi od 0,636 do 0,727 (**Tablica 7-5**). Negativnom anomalijom Ce/Ce* su karakterizirani netopivi ostatak lapora TR-1, netopivi ostatak vapnenca TR-8 te uzorci boksita TR-3 i TR-6, a koja varira od 0,556 do 0,972. Pozitivnu Ce/Ce* anomaliju pokazuju netopivi ostatak vapnenca TR-4 (3,171) i uzorak boksita TR-5 (1,129). Omjer La/Y u svim ispitivanim uzorcima varira između 1,699 i 2,701, s izuzetkom netopivog ostatka vapnenca TR-4 čija je vrijednost La/Y= 0,42 (**Tablica 7-5**).

7.3.4.1 REE dijagrami

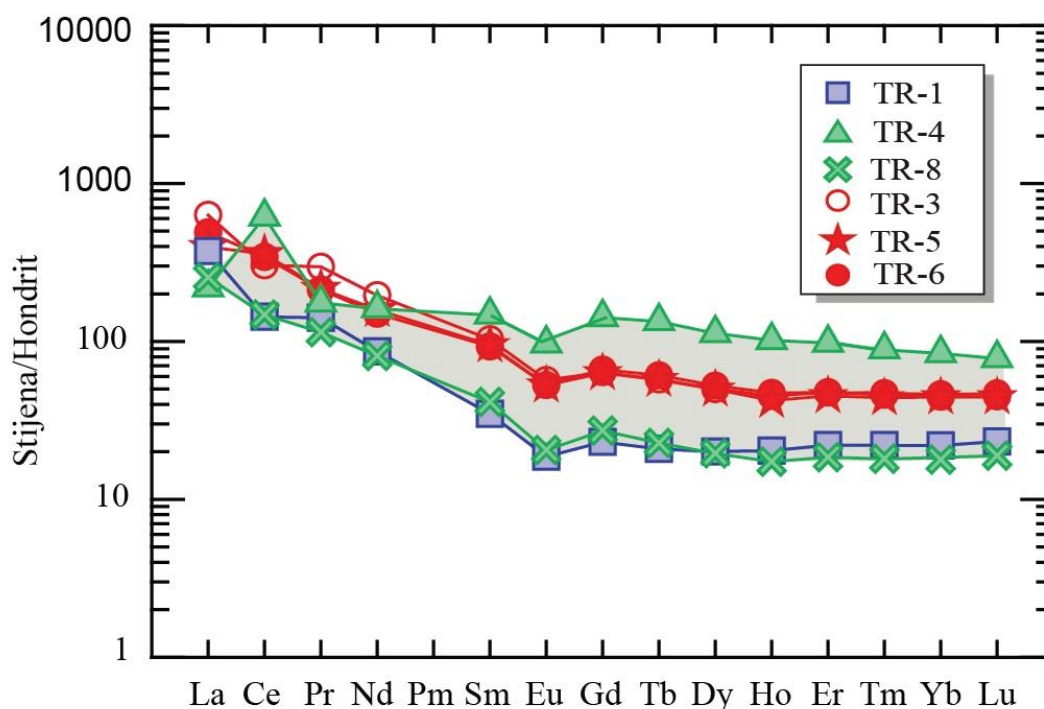
Prikazivanje podataka na REE dijagramima

Koncentracije REE uobičajeno se prikazuju na tzv. REE dijagramima u kojima su na x-osi prikazani elementi od La do Lu poredani prema rastućem atomskom broju s lijeva na desno, a na y-osi su vrijednosti dekadskog logaritma omjera koncentracija elemenata u istraživanom uzorku i koncentracije tih istih elemenata u standardu (**Rollinson, 1993**).

Poznato je da su elementi rijetkih zemalja s parnim atomskim brojevima stabilniji u prirodi od REE s neparnim atomskim brojevima. Stoga na dijagramu raspodjele koncentracija uzastopnih REE njihove vrijednosti skokovito variraju pa je potrebno provesti normalizaciju u odnosu na neki standard, najčešće hondritni meteorit. Budući se koncentracije pojedinih elemenata rijetkih zemalja u različitim standardima međusobno razlikuju, uvijek je potrebno navesti koji je standard korišten prilikom normalizacije i kojeg autora (**Rollinson, 1993**).

Rezultati

Koncentracije REE su normalizirane prema podacima kemijskog sastava hondritnog meteorita preuzetim od **Sun i McDonough (1989)** i njihova raspodjela je prikazana na **Slici 7-28**.



Slika 7-28. REE dijagrami. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u odnosu na hondritni meteorit. Normalizacijske vrijednosti su preuzete od **Sun i McDonough (1989)**.

Na hondrit normalizirane koncentracije elemenata u tragovima u uzorcima boksita TR-3, TR-5 i TR-6 izuzetno su slične, a karakterizirane obogaćenjem LREE u odnosu na HREE i negativnom Eu-anomalijom. Vrlo sličan oblik krivulje raspodjele koncentracija REE pokazuju i netopivi ostatak vapnenca TR-8 i netopivi ostatak lapora TR-1, osim što su njihove koncentracije REE-a nešto niže, i netopivi ostatak vapnenca TR-4, čije su koncentracije nešto više u odnosu na boksit te dodatno karakterizirane pozitivnom Ce anomalijom, za razliku od svih ostalih uzoraka (**Slika 7-28**).

8. DISKUSIJA

U području Sinjskog bazena nalaze se brojne pojave i ležišta miocenskih glinovitih boksita. Smješteni su uz južni rub slatkovodnog bazena u okolici Trilja i uz dolinu rijeke Cetine, a njima pripada i pojava boksita u Strmendolcu (**Šušnjara i dr., 1990**).

8.1 Podina boksita

Podinu boksita čine gornjokredni vapnenci (**Šušnjara i dr. 1990**), a čija je starost dodatno dokumentirana i potvrđena fosilnim sadržajem u okviru ovog diplomskog rada. Tako su mikroskopskim istraživanjem u uzorku vapnenca TR-4 određene foraminifere *Dicyclina schlumbergeri* i *Pseudolituonella* sp. Ove foraminifere su provodni fosili gornje krede (turon – kampan). Foraminifera *Montcharmontia apenninica* je uočena u uzorku vapnenca TR-8 i karakteristična je za razdoblje gornje krede od cenomana do kampana. Uzorak vapnenca TR-8 obiluje i sitnim fosilima, cijanobakterija roda *Decastronema* (*Aeolisaccus*) *kotori*, kružnih i izduženih oblika, a koje su karakteristične za cijeli gornjokredni facijes. Navedene foraminifere i cijanobakterije su karakteristične za plitko more, stoga je zaključeno da se radi o plitkomorskim vapnencima, klasificiranim kao biomikrit do biomikrudit

Vapnence karakterizira geopetalna struktura, tj. šupljine otapanja ispunjene kristalnim siltom koji pokazuje gradaciju vjerojatno zbog nekoliko prekida sedimentacije. Do značajnijeg prekida sedimentacije došlo je krajem gornje krede tzv. laramijskim boranjem (**Marinčić i dr., 1977**). Podinske karbonatne stijene istraživanih boksita mjestimice su karakterizirane limonitno-hematitnim prevlakama i korama.

8.2 Krovina boksita

Krovinu boksita čine miocenski lapori, a za koje je u okviru ovog diplomskog rada utvrđeno da se sastoje od mikrokristalastog do kriptokristalastog kalcita i smeđih minerala glina, a u netopivom ostatku lapora na temelju rendgenske difrakcije utvrđen je dominantni udio kaolinita i gibbsita, mala količina anatasa, prisustvo vermikulit i/ili smektita te moguće prisustvo miješanoslojnih, nepravilno interstratificiranih minerala poput illit-smektita odnosno klorit-vermikulita (**Tablica 7-1, Slika 7-20**). Dodano u ovom uzorku je nađena i amorfna komponenta.

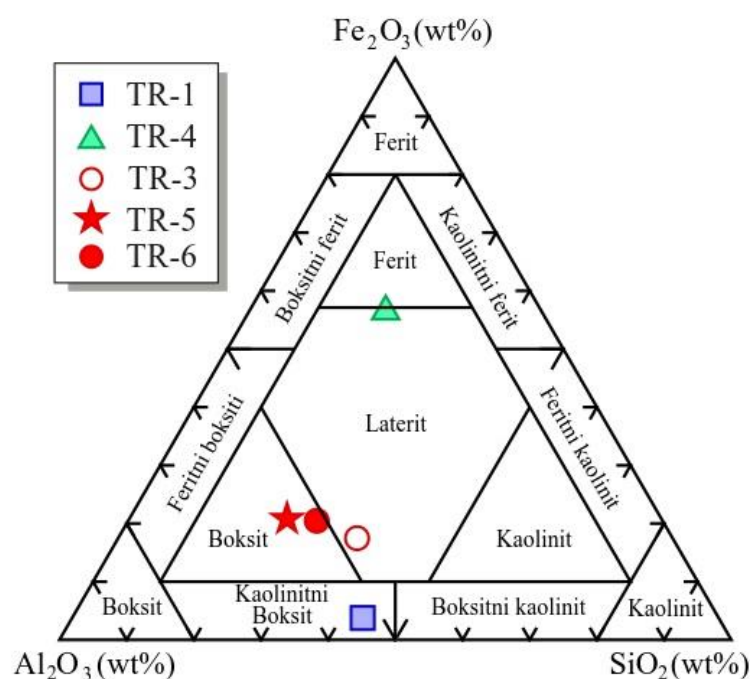
8.3 Boksiti

8.3.1 Tekstura, struktura i mineralogija boksita

Boksiti su izrazito crvene boje, mekani su i lako se drobe. Tekstura boksita je masivna. Struktura boksita je glinovita odnosno afanitna koju čini uglavnom jednolična, kriptokristalasta crvena masa. U okviru ovog diplomskog rada su u istraživanim boksitima metodom rendgenske difrakcije determinirani gibbsit, kaolinit, hematit, getit i akcesorni mineral anatas. Oni se pojavljuju u različitim međusobnim omjerima i submikroskopskih su dimenzija. Po različitom stupnju obojanosti uzoraka vidljivo je da su minerali željeza nejednoliko raspoređeni.

8.3.2 Klasifikacija boksita

Oksidi glavnih elemenata koriste se u klasifikaciji boksita. Tako su u trokomponentnom dijagramu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Aleva, 1994) uzorci boksita TR-5 i TR-6 projicirani u područje boksita, a uzorak boksita TR-3 u područje laterita, s obzirom na njegov nešto niži sadržaj Fe_2O_3 i viši sadržaj SiO_2 (Slika 8-1). U istom dijagramu dodatno su projicirani i uzorak netopivog ostatka lapora TR-1 i to u područje kaolinitnih boksita (TR-1) te netopivog ostatka vapnenca TR-4 u prijelazno područje ferita i laterita.

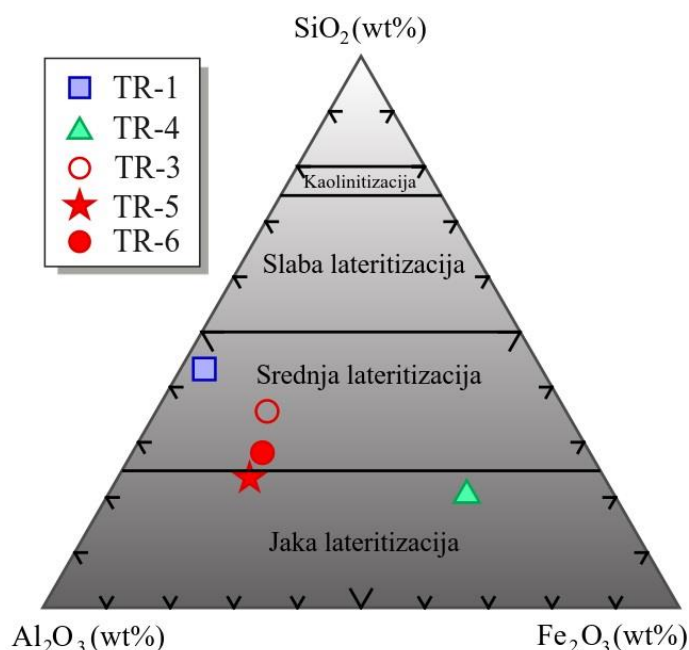


Slika 8-1. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ trokomponentni dijagram baziran na mineraloškoj klasifikaciji boksita prema Aleva (1994). Projicirani su analizirani uzorci netopivog ostatka lapora TR-1, netopivog ostatka vapnenca TR-4 i uzoraka boksita TR-3, TR-5 i TR-6.

8.3.3 Stupanj trošenja boksita

Za određivanje tipa i stupnja trošenja npr. lateritizacije i boksitizacije, najčešće se koristi trokomponentni dijagram $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prema Schellmannu (1986). Analizirani uzorci boksita ukazuju na srednju do jaku lateritizaciju. Uzorak netopivog ostatka lapora TR-1 je projiciran u polje srednje lateritizacije, dok se netopivi ostatak vapnenca TR-4

nalazi u polju jake lateritizacije (**Slika 8-2**). Prema tome obogaćenje uzoraka s Al_2O_3 je posljedica višeg stupnja lateritizacije dok povećani sadržaj SiO_2 indicira na slabi stupanj lateritizacije (**Meyer i dr., 2002**).



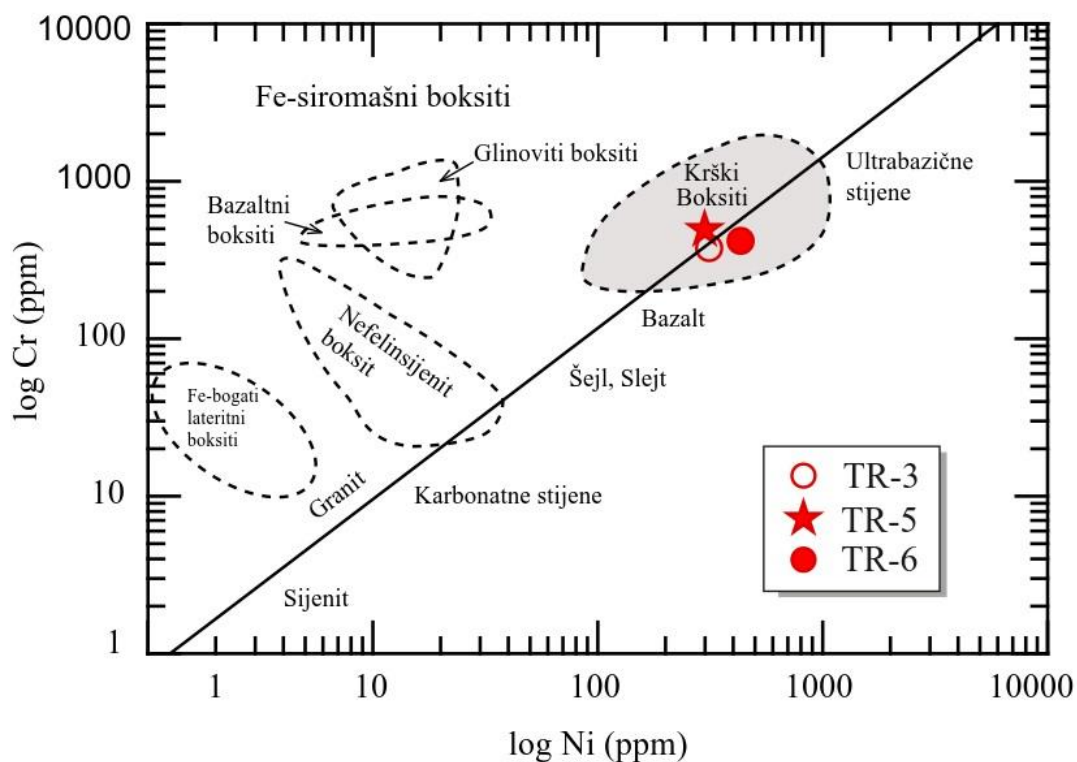
Slika 8-2. Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 trokomponentni dijagram koji pokazuje stupanj lateritizacije. Projicirani su uzorci netopivog ostatka lapora TR-1, netopivog ostatka vapnenca TR-4 i uzorci boksita TR-3, TR-5 i TR-6.

8.4 Geneza boksita

O genezi miocenskih boksita pisali su različiti autori. Neki autori smatraju da miocenski boksiti potječu od pretaloživanja starijih boksita (**Šinkovec i dr., 1989**), dok su drugi mišljenja da su nastali „in situ“ boksitogenim procesima ishodišnog materijala koji je poligenetskog porijekla (**Šušnjara i Šćavničar, 1976; 1978**).

Već dugo vremena istraživači boksita nastoje na temelju omjera pojedinih elemenata, imobilnih prilikom trošenja stijene, utvrditi ishodišnu stijenu čijim je trošenjem došlo do akumulacije netopljivog aluminijskog hidroksida i formiranja boksita. Tako su **Schroll i dr. (1968)** utvrdili koncentracije Cr i Ni specifične za određene stijene, stoga je moguće poznavanjem koncentracija Cr i Ni u boksitima zaključiti trošenjem koje ishodišne stijene

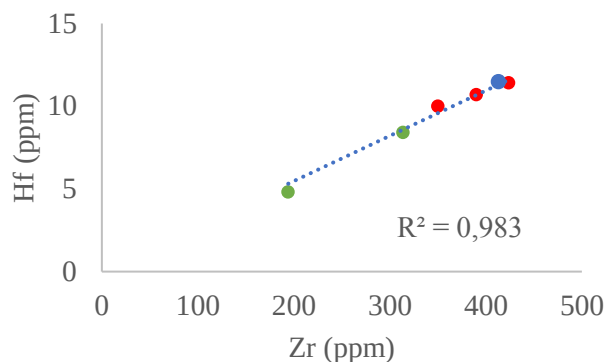
je nastao boksit. Koncentracije Cr i Ni u istraživanim miocenskim boksitima u Cr-Ni dijagramu prema **Schroll i dr. (1968)** projicirale su se jednoznačno u područje krških boksita (**Slika 8-3**).



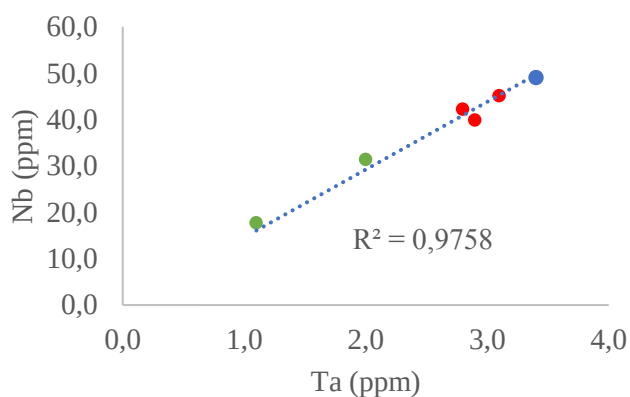
Slika 8-3. Dijagram koncentracija Cr-Ni za različite tipove boksita u odnosu na ishodišne stijene prema **Schroll i Sauer (1968)**. Projicirani su analizirani uzorci boksita TR-3, TR-5 i TR-6.

Omjeri imobilnih elemenata (npr. Zr/Hf, Nb/Ta) u boksitima su slični onima u ishodišnoj stijeni te se koriste u određivanju različitih vrsta ishodišnih stijena. Većina boksita može izravno, strukturom i sastavom, biti povezana s ishodišnom stijenom (**Bardossy i Aleva 1990; Mameli i dr., 2007**). Potencijalne ishodišne stijene za istraživane boksite su gornjokredni plitkovodni vapnenci, uzorci TR-4 i TR-8. Omjeri Zr/Hf i Nb/Ta u netopivom ostatku navedenih vapnenaca su vrlo slični onima u uzorcima boksita. Oni su pozitivno korelirani ($R^2 = 0,98$) što upućuje na to da su uzorci boksita genetski povezani sa netopivim ostacima vapnenca (**Slika 8-4, Slika 8-5**). Činjenica da i netopivi ostatak lapora

pokazuje iste karakteristike upućuje da je geneza miocenskog lapora vezana za boksitični materijal i vapnence.



Slika 8-4. Dvokomponentni dijagram korelacije između koncentracija Hf i Zr sadržanih u uzorku netopivog ostatka lapora TR-1 (plavi kružić), u netopivim ostatcima uzoraka vapnenaca TR-4 i TR-8 (zeleni kružići) i u uzorcima boksita (crveni kružić).



Slika 8-5. Dvokomponentni dijagram korelacije između koncentracija Nb i Ta sadržanih u uzorku netopivog ostatka lapora TR-1 (plavi kružić), u netopivim ostatcima uzoraka vapnenaca TR-4 i TR-8 (zeleni kružići) i u uzorcima boksita (crveni kružić).

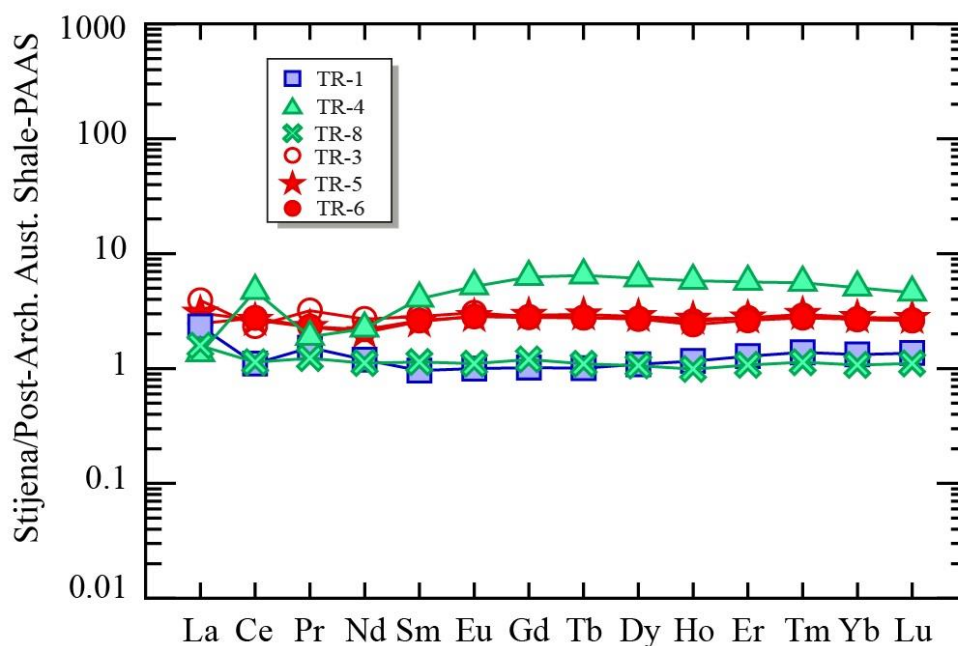
Općenito, izuzetno sličan oblik krivulje raspodjele elemenata u tragovima normaliziranih na hondrit u boksitima i netopivim ostatcima vapnenaca u spider dijagramu (**Slika 7-26**) ukazuje na njihovu genetsku povezanost.

8.5 Raspodjela elemenata rijetkih zemalja

Dugo vremena se vjerovalo da zbog visoke stabilnosti i vrlo male mobilnosti elementi rijetkih zemalja čuvaju originalnu raspodjelu svojih koncentracija u stijeni (**Crnički, 1987**). Međutim u procesu trošenja minerala ishodišne stijene dolazi do mobilizacije i frakcionacije LREE i HREE te formiranje Ce i Eu anomalija, (**Hill i dr., 2000; Karadag i dr., 2009; MacLean i dr., 1997**), iako spomenute anomalije mogu nastati i na druge načine.

Velika sličnost oblika krivulja raspodjele koncentracija REE-a normaliziranih na hondrit u boksitima i netopivim ostatcima vapnenaca (podina) ukazuje na njihovu genetsku povezanost (**Slika 7-28**). Pri tome treba istaknuti da se na hondrit normalizirane koncentracije REE-a za boksit gotovo u potpunosti nalaze u području varijacija koncentracija analiziranih netopivih ostataka dvaju vapnenaca, a što je na **Slici 7-28** osjenčano sivom bojom. Dodatno, oblik krivulje raspodjele koncentracije REE-a u netopivom ostatku lapora (krovina) istovjetan je onima u boksitima, a i normalizirane koncentracije REE-a u netopivom ostatku lapora su istovjetne sa onima u netopivom ostatku vapnenca TR-8, što se može tumačiti utjecajem boksita pri nastanku materijala krovine.

Oblik krivulje raspodjele koncentracije elemenata u tragovima normaliziranih na Post Archaean Australian Shale (PAAS) prema **Talylor i McLennan (1985)** u uzorku netopivog ostatka TR-8, miocenskih lapora i boksita je gotovo identičan onome u PAAS-u, s time što su REE u boksitima obogaćene 2 do 3 puta (**Slika 8-6**). U odnosu na PAAS uzorak netopivog ostatka TR-4 je karakteriziran jačim obogaćenjem REE-a od 4 do 7 puta (**Slika 8-6**). Ovaj dijagram sugerira da je analizirani netopivi ostatak u uzorku TR-8 tipični siliciklastični materijal koji rijekama biva donosan u sedimentacijske plitkomorske bazene, dok je netopivi ostatak vapnenca TR-4 karakteriziran višim sadržajem HREE-a i pozitivnom Ce-anomalijom.



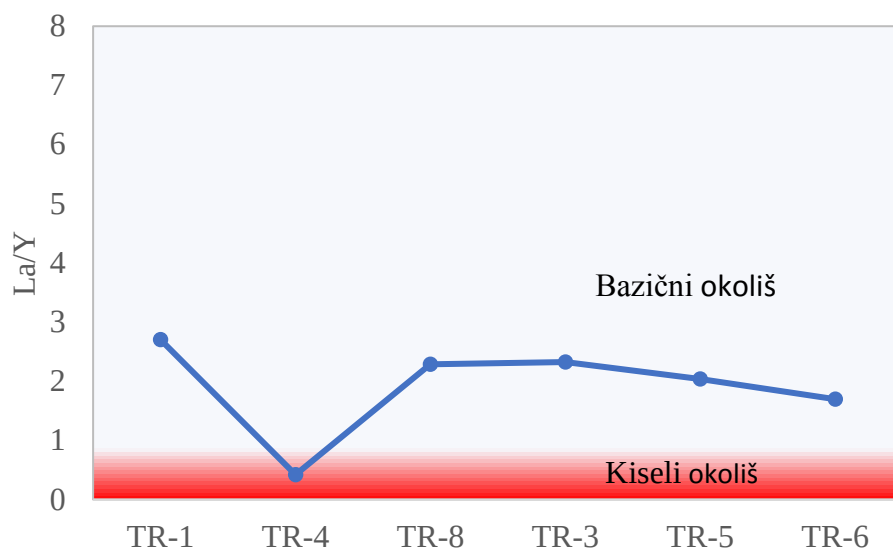
Slika 8-6. REE dijagrami. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u odnosu na Post Archaean Australian Shale (PAAS). Normalizacijske vrijednosti su preuzete od **Talylor i McLennan (1985)**.

Sve analizirane uzorke karakteriziraju izražene negativne Eu/Eu^* anomalije (**Tablica 7-5**), što bi se moglo interpretirati formiranjem boksita u površinskim oksidacijskim uvjetima, gdje je trovalentno stanje europija potpuno stabilno (**Cullers i dr., 1975**), ali budući se radi o vrlo malim varijacijama vrijednosti (0,636 do 0,727) najvjerojatnije se radi o naslijeđenoj karakteristici ishodišnog materijala.

Međutim Ce anomalije u svim analiziranim uzorcima nisu ujednačene (**Slika 7-28**). Za razliku od većine analiziranih uzoraka koji su karakterizirani negativnom Ce anomalijom, pozitivnu Ce anomaliju pokazuje netopivi ostatak vapnenca TR-4 (3,171) i uzorak boksita TR-5 (1,129), uzet na kontaktu s vapnencom TR-4. Pozitivna Ce anomalija kao i povišene koncentracije HREE te drugih elemenata u tragovima (Ni, Mo, V, Cd, Cu, Pb, Zn) ukazuje na različite uvjete taloženja vapnenca TR-4 u odnosu na vapnenac TR-8, gdje je siliciklastični materijal donasan rijekama u sedimentni bazen očigledno imao bazičniji karakter.

Sličnost ukupnih suma ΣREE i omjera $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ u boksitima i netopivim ostatcima vapnenaca ukazuje na njihovu genetsku povezanost. Svi istraživani uzorci pokazuju visoke vrijednosti $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ (**Tablica 7-5**). To ukazuje na selektivno obogaćenje LREE u bazičnoj sredini budući da u bazičnim uvjetima ΣREE raste, uz istovremeno odnošenje teških lantanida (karbonatni kompleksi teških lantanida su lakše topivi i skloni migraciji) i koncentraciju lakih REE (**Ronov i dr. 1967**). Međutim, omjer $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 7,808$ u netopivom ostatku vapnenca TR-4 iako visok je značajno niži od onog u netopivom ostatku vapnenca TR-8 (15,366), što može ukazivati na različiti karakter siliciklastičnog materijala prilikom taloženja vapnenaca, ali može ukazivati i na kiseli pH uvjete trošenja vapnenca TR-4.

Izračunate su vrijednosti omjera La i Y u boksitima i netopivim ostatcima vapnenaca i lapora, koje se uobičajeno koriste za određivanje pH uvjeta tijekom trošenja (**Slika 8-7**). Uzorak netopivog ostatka vapnenca TR-4 ima omjer $\text{La}/\text{Y} = 0,42$ (**Tablica 6-5**) i prema **Žuk-Počekutov i dr. (1986)** koji su pokazali da vrijednosti $\text{La}/\text{Y} < 1$ upućuju na kisele uvjete tj. niske vrijednosti pH, a $\text{La}/\text{Y} > 1$ na bazične uvjete prilikom procesa trošenja, ovaj uzorak se projicira u područje kisele sredine. Ostali analizirani uzorci se sa svojim omjerima La/Y (1,69-2,7) projiciraju u područje bazičnog okoliša (**Tablica 6-5, Slika 8-7**). Izračunate La/Y vrijednosti u uzorcima mogu biti povezane s varijacijama LREE indicirajući da ispiranje LREE ovisi o pH uvjetima (**Elahhi i dr., 2016**). Prema tome, kiseli uvjeti mogu biti obrazloženje za nizak omjer $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ u uzorku TR-4 jer pri tim uvjetima dolazi do odnošenja LREE što je utvrdio i **Maksimović (1991)**. Međutim, budući je uzorak TR-4 karakteriziran i sa prisustvom drugih elemenata u tragovima koji ukazuju na različiti ishodišni siliciklastični materijal prilikom taloženja vapnenaca TR-4 i TR-8, najvjerojatnije omjer La/Y koji je u uzorku TR-4 manji od 1 nije uzrokovan uvjetima trošenja.



Slika 8-7. Odnos La/Y za sve analizirane uzorke

Suma elemenata rijetkih zemalja ($\Sigma LREE$) u boksitima je pozitivno korelirana (prema Pearsonu) s glavnim oksidima tj. SiO_2 ($R = 0,984$), MgO ($R = 0,879$), CaO ($R = 0,842$), Na_2O ($R = 0,981$), K_2O ($R = 0,448$), TiO_2 ($R = 0,559$) i MnO ($R = 1,000$), a što je prikazano u **Tablici 8-1**. Iz navedenog je moguće pretpostaviti da je prisustvo REE kontrolirano mineralima glina. Iz **Tablice 9-1** je također vidljivo da je ΣREE negativno korelirana s Al_2O_3 ($R = -0,942$) što sugerira da se sadržaj elemenata rijetkih zemalja generalno smanjuje sa stupnjem boksitizacije (**Boulang i dr., 1990; Jing i dr., 2003**). Uočena je i negativna korelacija ΣREE sa glavnim oksidima Fe_2O_3 ($R = -0,982$), P_2O_5 ($R = -0,321$) i Cr_2O_3 ($R = -0,880$), što znači da prisutnost REE nije povezana sa Fe oksihidroksidima niti fosfatnim mineralima. Gledajući koeficijent korelacije svakog elementa zasebno s glavnim oksidima u boksitima, uglavnom Ce pokazuje suprotne vrijednosti (**Tablica 8-1**). U analiziranim uzorcima boksita cerij je pozitivno koreliran s glavnim oksidima Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 i nešto slabije s P_2O_5 (**Tablica 8-1**). Uobičajeno cerij ostaje u gornjim dijelovima ležišta boksita zbog oksidacije Ce (III) u Ce (IV). Oksidacija i precipitacija minerala cerijanita CeO_2 se događa pri $pH = 5 - 6$ (**Mongelli, 1997**). Ostali trovalentni REE se posredstvom cirkulirajućih otopina spuštaju i koncentriraju na alkalnoj barijeri stvarajući na dnu profila boksita negativnu Ce anomaliju i obogaćenje s REE^{3+} (**Braun i dr., 1990**).

Tablica 8-1. Koeficijent korelacije glavnih oksida i REE u analiziranim uzorcima boksita TR-3, TR-5 i TR-6 izračunat prema Pearsonu.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃
La	1,000	-0,936	-0,986	0,870	0,832	0,984	0,431	0,574	-0,338	1,000	-0,871
Ce	-0,996	0,968	0,962	-0,917	-0,887	-0,960	-0,525	-0,484	0,236	-0,995	0,918
Pr	0,920	-0,844	-0,999	0,751	0,702	1,000	0,238	0,729	-0,523	0,977	-0,753
Nd	0,847	-0,749	-0,981	0,638	0,581	0,983	0,082	0,828	-0,650	0,931	-0,640
Sm	0,858	-0,762	-0,985	0,652	0,597	0,986	0,102	0,817	-0,635	0,938	-0,655
Eu	0,943	-0,876	-1,000	0,791	0,746	0,999	0,299	0,684	-0,468	0,988	-0,793
Gd	0,048	-0,211	0,313	0,360	0,425	-0,321	0,829	-0,894	0,981	-0,136	-0,357
Tb	-0,084	-0,080	0,436	0,233	0,302	-0,444	0,748	-0,946	0,998	-0,266	-0,230
Dy	-0,109	-0,055	0,457	0,210	0,278	-0,465	0,731	-0,953	0,999	-0,290	-0,206
Ho	0,478	-0,615	-0,132	0,730	0,777	0,123	0,990	-0,611	0,798	0,308	-0,728
Er	0,768	-0,863	-0,488	0,931	0,954	0,480	0,973	-0,276	0,519	0,637	-0,929
Tm	0,496	-0,631	-0,152	0,744	0,789	0,143	0,992	-0,595	0,786	0,327	-0,741
Yb	-0,089	-0,075	0,440	0,229	0,298	-0,447	0,745	-0,947	0,998	-0,270	-0,226
Lu	0,008	-0,171	0,351	0,322	0,388	-0,359	0,805	-0,912	0,988	-0,176	-0,319
ΣREE	0,984	-0,942	-0,982	0,879	0,842	0,981	0,448	0,559	-0,321	1,000	-0,880

Prisutnost gibbsita u netopivom ostatku vapnenaca, analiziran rendgenom, najvjerojatnije potječe iz pukotina, čije je prisustvo uočeno i mikroskopskim istraživanjima. Stoga postoji mala mogućnost da je analizirani netopivi ostatak vapnenaca zapravo boksit iz pukotina vapnenaca. Međutim, analiziran niži sadržaj SiO₂ u netopivom ostatku vapnenca u odnosu na onaj u boksitu, kao i više koncentracije nekih imobilnih elemenata u tragu u netopivim ostacima vapnenaca (Se, Hg, Au, Ag) u odnosu na boksit ne idu u prilog ovoj pretpostavci. U svakom slučaju, za sigurnu interpretaciju geneze boksita na ovom lokalitetu nužno je potrebno kemijske analize napraviti na puno većem broju uzoraka.

9. ZAKLJUČAK

Miocenski glinoviti boksiti su razvijeni na karbonatnoj podlozi koju čine plitkomorski vapnenici gornjokredne starosti, a krovinu boksita čine lapori miocenske starosti. Starost vapnenaca je utvrđena prema fosilnom sadržaju, i u skladu je rezultatima dosadašnjih istraživanja (Šušnjara i dr. 1990).

Struktura boksita je glinovita odnosno afanitna koju čini jednolična kriptokristalasta crvena masa. Glavni minerali utvrđeni rendgenskom difrakcijom na prahu su gibbsit, kaolinit, hematit, getit i anatas. Različit raspored željezovitih minerala uzrokuje varijacije u obojenju boksita.

U trokomponentnom klasifikacijskom dijagramu boksita $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dva istraživana uzorka boksita su projicirani u područje boksita, a jedan uzorak u područje laterita.

U trokomponentnom dijagramu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ koji se koristi za određivanje stupnja trošenja istraživani uzorci boksita pokazuju srednju do jaku laterizaciju.

Vezano za određivanje ishodišnih stijena čijim trošenjem boksiti nastaju analizirane koncentracije Cr i Ni u boksitima ukazuju da se radi o krškim boksitima. Na isti zaključak upućuju i omjeri imobilnih elemenata poput Zr/Hf i Nb/Ta u boksitima i netopivom ostatku vapnenaca podine budući pokazuju jaku pozitivnu korelaciju ($R^2 = 0.98$), tj. genetski su povezani.

Na genetsku povezanost boksita i njihovih podinskih vapnenaca dodatno ukazuju izuzetno sličan oblik krivulje raspodjele koncentracija elemenata u tragovima normaliziranih na hondrit u spider dijagramu, oblik krivulje raspodjele koncentracija elemenata rijetkih zemalja normaliziranih na hondrit, ΣREE i omjer $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$. Svi istraživani uzorci pokazuju negativnu Eu anomaliju, uskog raspona (0,636 do 0,727), iz čega se može pretpostaviti da je ona najvjerojatnije naslijeđena iz ishodišnih stijena. Ce anomalija je u većini uzoraka negativnog karaktera, izuzevši uzorak netopivog ostatka vapnenca TR-4 i uzorka boksita TR-5, u njegovom neposrednom kontaktu, gdje je pozitivna. Iako omjer $\text{La}/\text{Y} < 1$ za uzorak TR-4, ukazuje na trošenje u kiseloj sredini, a svih ostalih uzoraka u bazičnoj sredini ($\text{La}/\text{Y} > 1$), vjerojatnije je da je niži La/Y omjer u TR-4, u odnosu na TR-8, zbog povišenih sadržaja ΣREE , HREE i drugih elemenata u tragovima, karakterističnih za bazičnije stijene, posljedica donosa drugog tipa siliciklastičnog materijala u sedimentni bazen prilikom taloženja ovih vapnenaca.

Zaključno, analizirani miocenski boksiti Strmendolca kraj Trilja su nastali „in situ“ trošenjem vapnenaca, pri čemu je karakter siliciklastičnog materijala rijekama donesen u sedimentacijski karbonatni bazen bio prilikom taloženja uzorak TR-4 i TR-8 različit. Prisutnost gibbsita u netopivom ostatku vapnenaca, analiziran rendgenom, najvjerojatnije potječe iz pukotina, čije je prisustvo uočeno i mikroskopskim istraživanjima.

10. LITERATURA

- AL-ANI, T. (2017): Mineralogy, geochemistry, and ore formation of Nuwaifa bauxite deposit, western desert of Iraq. Arab J Geosci. 10, 72
- ALEVA, G.J.J., (1994): Laterites: Concepts, Geology, Morphology and Chemistry. International Soil Reference and Information Centre, Wageningen, the Netherlands, 169 s.
- BALASHOV, Y.A., RONOVI, A.B., MIGDISOV, A.A. i JURAN SKAYA, N.Y. (1964): The effect of climate and facies environment on the fractionation of the rare earths during sedimentation.- Geochem. No. 10 995-1014.
- BARDOSSY, G. (1979): The role of tectonism in the formation of bauxite deposits. Travaux du ICSOBA, No. 15, 15-34
- BÁRDOSSY, G. (1982): Karst Bauxites.- Akadémiai Kiadó, Budapest, 441s.
- BARDOSSY, G., ALEVA, G.J.J., (1990): Lateritic bauxites: Amsterdam. Elsevier pp.624.
- BOULANGE, B., MULLER, J.P., SIGOLO, J.B., (1990): Behaviour of the rare earth elements in a lateritic bauxite from syenite (Bresil). Geochimistry of the Earth's Surface and of Mineral Formation, 2 350–351.
- BRAUN, J.J., PAGEL, M., HERBILLON, A., ROSIN, C., 1993. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: a mass balance study. Geochimica et Cosmochimica Acta 57, 4419–4434.
- BRAUN, J.J., PAGEL, M., MULLER, J.P., BILONG, P., MICHARD, A., GUIHET, B., 1990. Ce anomalies in lateritic profiles. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 781–795.
- BRONEVOJ, V. A., EILJBERMINC, A. V. i TENJAKOV, V.A. (1985): Srednj himičeskij sostav boksitov i ego evoljucija vo vremeni. Geohimija, No. 4, 435-446.
- CLARK, A. M. (1986): Mineralogy of the rare earth elements. Iz knjige: Henderson, P. (editor): Rare earth element geochemistry, Elsevier, Amsterdam, 33-62.
- CRNIČKI, J. (1987): Raspodjela lantanida u boksitima Hrvatske i njihovo značenje za genezu boksita.- Doktorska disertacija, 180 s.
- CULLERS, R. L., YEH, L.T., CHAUDHURI, S. i GUIDOTTI, C. (1974): Rare earth elements in Silurian pelitic schists from N. W. Maine. Geoch. et. Cosmoch. acta, v. 38, 389-400.

- CULLERS, R., CHAUDHURI, S., ARNOLD, B., LEE, M. i WOLF, C. W. JR. (1975): Rare earth distributions in clay minerals and in clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geoch. et cosmoch. acta*, v. 39, 1691-1703
- D'ARGENIO, B.; MINDSZENTY, A. (1995): Bauxites and related paleokarst: Tectonic and climatic event markers at regional unconformities. *Eclogae Geol. Helv.*, 88, 453–499.
- DURN, G. (1996): Podrijetlo, sastav i uvjeti nastanka terra rosse Istre. Doktorska disertacija, Zagreb, 204 str.
- DURN, G. i ALJINOVIĆ, D. (1995): Teška mineralna frakcija u terra rossama istarskog poluotoka, Hrvatska.- 1. Hrvatski geološki kongres, Opatija, Knjiga sažetaka, 31.
- DURN, G., SLOVENEK, D. i ŠINKOVEC, B. (1992): Eolian influence on terra rossa in Istria. 7th International congress of ICSOBA, Balatonalmádi - Tapolca, Hungary, Abstracts, 89.
- ELLAHI, S. S., TAGHIPOUR, B., ZARASVANDI, A., BIRD, M. I., i SOMARIN, A. K., (2016): Mineralogy, Geochemistry and Stable Isotope Studies of the Dopolan Bauxite Deposit, Zagros Mountain, Iran. *Minerals*, 6, 11 str. 1-21
- GOW, N.N., LOZEJ, G. P., (1993): Bauxite. *Geoscience Canada*, Vol. 20, Br. 1., 9-16
- GRAF, J. L. (1977): REE as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks. *Econ. Geol.*, v.72, 527-548.
- GRUBIĆ, A. (1975): Geologija jugoslavenskih boksita. Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd, Odelj. priro-mat. Nauka, knj. 44, 144.
- GUILBERT, J. M. i PARK, C.F. (1986): The geology of ore deposits. Freeman and Co., New York, 800.
- HELVACI, C. (1984): Apatite-rich iron deposits of the Avnik region, Turkey. *Econ. Geol.*, v. 79, 354-371.
- HERAK, M. (1986): A new concept of geotectonics of the Dinarides. *Prirodoslovna istraž.*, 53, *Acta geol.*, 16/1, 1-42, Zagreb.

- HILL, I.G., WORDEN, R.H., MEIGHAN, I.G., (2000): Geochemical evolution of a palaeolaterite: the Interbasaltic Formation, Northern Ireland. *Chemical Geology* 166, 65–84.
- HUMPHRIS, S. E., (1986): The mobility of the rare earth elements in the crust. Elsevier, Amsterdam, 317-342.
- ILJADETDINOV, A. N. (1984): Mikrobiologičeskie prevraščeniya metallov. Nauka, Alma Ata, 268.
- JING, G., HUANG, Z., FAN, H., JIN, Z., YAN, Z., ZHANG, J., (2003): Mineralogy, geochemistry, and genesis of lateritic bauxite deposits in the Wuchuan–Zheng'an–Daozhen area, Northern Guizhou Province, China. *J. Geochem. Explor.*, 130, 44-59
- JOVIĆ, B. (1978): Palinološke analize neogenskih ugljenonosnih naslaga srednje Dalmacije. Fond struč. dokum. Geol. zavod, Zagreb. (Neobjavljeno – Unpublished) Zagreb.
- JURIŠIĆ-POLŠAK, Z. (1979): Miocenske i pliocenske neritide u Hrvatskoj. *Paleont. Jugosl.*, 22, 1 – 50. Zagreb.
- JURIŠIĆ-POLŠAK, Z. (1984): Novi fosarulusi u slatkovodnom neogenu Dalmacije (južna Hrvatska). *Rad Jugosl. akad. znan. umjetn.*, 411, Razr. prir. znan., 20, 197 – 208. Zagreb.
- JURKOVIĆ, I. i SAKAČ, K. (1964): Stratigraphical, paragenetical and genetical characteristics of the bauxite in Yugoslavia. *Sympos. ICSOBA, Zagreb*, v. I, 253-263.
- KARADAG, M.M., KUPELI, S., ARYK, F., AYHAN, A., ZEDEF, V., DOYEN, A., (2009): Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas bauxite deposit (Seydisehir/Konya —Southern Turkey). *Chemie Der Erde —Geochemistry* 69, 143–159.
- KATAVIĆ, V (1979): Mineralna sirovina na području općine Sinja. *Privreda Dalmacije*, 16/1-2, 13-16, Split.
- KERNER, F. (1916a): Die Bauxitlagerstätten des südlichen Tethes der Öster.-Ungar. Monarchie. *Berg und Hüttenmänn Jahrb.*, 64. 139-170. Wien-Leoben.
- KERNER, F. (1916b): Erläuterungen zur Geologischen Karte Öster.-Ungar. Monarchie, Sinj und Spalato, M 1:75 000, p. 116, Verl. Geol. Reichsanst, Wien.

KOPPI, A.J., EDIS, R., FIELD, D.J., GEERING, H.R., KLESSA, D.A., COCKAYNE, D.J.H., (1996): Rare earth element trends and cerium–uranium–manganese associations in weathered rock from Koongarra, northern territory, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1695–1707.

MACLEAN, W.H., BONAVIA, F.F., SANNA, G., (1997): Argillite debris converted to bauxite during karst weathering: evidence from immobile element geochemistry at the Olmedo Deposit, Sardinia. *Mineralium Deposita* 32, 607–616.

MAKSIMOVIĆ i PANTO, GY., 1978. Minerals of the rare-earth elements in karstic bauxites: syn-chysite-(Nd), a new mineral from Grebnik deposit. IV. Int. Congr. ICSOBA, Athens, 1: 540-552.

MAKSIMOVIĆ, Z. i PANTO, G. (1981): Synchisite – (Nd) from Grebnik bauxite deposit, Yugoslavia. *Acta geologica, Acad. Sci. Hungaricae*, v. 24 (2-4), 217-222

MAKSIMOVIĆ, Z. (1968): Distribution of trace elements in bauxite deposits of Herzegovina, Yugoslavia. *Travaux du ICSOBA*, No. 5, 31-36.

MAKSIMOVIĆ, Z. (1976a): Genesis of some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Travaux du ICSOBA*, No. 13, 1-14.

MAKSIMOVIĆ, Z. (1976b): Mikroelementi u nekim našim ležištima boksita i njihov značaj. IV jugosl. simp. o istraživanju i eksploataciji boksita, Hercegnovi.

MAKSIMOVIĆ, Z. (1978): Nickel in karstic environment: in bauxites and in karstic nickel deposits. *Bulletin du B.R.G.M*, section II, No. 3, 173-183.

MAKSIMOVIĆ, Z. i PANTO, G.(1991): Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. *Geoderma*, 51, 93–109

MAMELI, P., MONGELLI, G., OGGIANO, G., DINELLI, E., (2007). Geological, geochemical and mineralogical features of some bauxite deposits from Nurra (Western Sardinia, Italy): insights on conditions of formation and parental affinity. *International Journal of Earth Sciences* 96, 887–902.

MARINČIĆ, S., KOROLJA, B., MAMUŽIĆ, P., MAGAŠ, N., MAJCEN, Ž., BRKIĆ, M i BENČEK, D. (1977): Tumač za list Omiš, OGK M 1:100 000, p. 51. Izd. Savezni geol. Zavod, Beograd.

- MAYLOR, S. R. i McLENNAN, S. M. (1985): The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific Publication, Carlton, 312 str.
- MEYER, F.M., HAPPEL, U., HAUSBERG, J., WIECHOWSKI, A., (2002): The geometry and anatomy of the Los Pijiguas bauxite deposit, Venezuela. *Ore Geology Reviews* 20, 27–54.
- MLADINOV, D. (1958): Splitsko gravitaciono područje razmatrano s geološko-rudarskog stajališta. *Zbornik društ. Inž. Tehn.*, 419-436, Split.
- MONGELLI, G., (1997): Ce-anomalies in the textura components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy). *Chemical Geology* 14, 69–79.
- NANCE, W.B. i TAYLOR, S.R. (1976): REE patterns and crustal evolution. I-Australian post-Arhean sedimentary rocks.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 1539-1551
- ONAC, B.P., ETTINGER, K., KEARNS, J., BALASZ, I.I., (2005): A modern, guano-related occurrence of foggite, $\text{CaAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and churchite-(Y), $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Cioclovina Cave, Romania. *Mineralogy and Petrology* 85, 291–302.
- PAMIĆ, J. i HRVATOVIĆ, H. (2003): Main large thrust structures in the Dinarides – a proposal of their classification. *Nafta*, 54, 12, 443-456, Zagreb
- PAPEŠ, J., MAGAŠ, N., MARINKOVIĆ, R., SIKIRICA, V. i RAIĆ, V. (1982): Osnovna geološka karta SFRJ, 1:100 000, list Sinj. Izd. Savez. geol. zavod. Beograd.
- PODPORINA, E. K. (1985): Redkozemeljnje elementy v korah vyvetriranija.- Nauka, Moskva 226 s.
- POKROVSKY, O. S., SCHOTT, J., DUPRE, B., (2006): Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3239–3260.
- RAIĆ, V., PAPEŠ, J., SIKIRICA, V. i MAGAŠ, N. (1984): Tumač za list Sinj, OGK M 1:100 000, p. 52. Izd. Savezni geol. Zavod. Beograd.
- ROBB, L. (2005): Introduction to ore forming processes. Blackwell publishing, 386 str.
- ROLLINSON, H. R. (1993): Using geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Edinburgh Gate: Longman Scientific i Technical.

RONOV, A.B., BALASHOV, Y.A. i MIGDISOV, A.A. (1967): Geochemistry of the rare-earths in sedimentary cycle. *Geochem. Int.*, 4, 1-17.

RUDNICK, R.L i GAO, S. (2003): Composition of the continental crust: In: Holland, H. D. And Turkian, K. K., Eds., *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3, The Crust, Elsevier-Pergamon, Oxford, 1-64

SAKAČ, K. (1972): A new survey of stratigraphic bauxite-bearing horizons in Croatia (Yugoslavia). *Bull. Sci. Acad. Yugosl. sci. et arts.* 17/7-8, 221-223, Zagreb.

SAKAČ, K., ŠINKOVEC, B., BABIĆ, LJ., SESAR, T., DROBNE, K. i ZUPANIĆ, J. (1987): O tektonici, sedimentima paleogena i ležištima boksita područja Lištica u Hercegovini. *Geol. vjesnik*, 40, 351-378, Zagreb.

SAKAČ, K., ŠINKOVEC, B., JUNGWIRTH, E. i LUKŠIĆ, B. (1984): Opća obilježja geološke građe i ležišta boksita područja Imotski. *Geol. vjesnik*, 37, 153-174, Zagreb.

SARTORIO, D. i S. VENTURINI (1988): Southern Tethys biofacies. Agip S.p.a., S. Donato Milanese. 235 str.

SCHELLMANN, W (1986) A new definition of laterite. In: Banerji, P.K. (Ed.), *Lateritization Processes*, Geological Survey of India, Memoir, 120: 11–17.

SCHROLL E. i SAUER, D., (1968) Beitrag zur Geochemie von Titan, Chrom, Nickel, Cobalt, Vanadium und Molyb din in bauxitischen Gesteinen und das Problem der stofflichen Herkunft des Aluminiums. *Travaux du ICSOBA* 5:83–96

SCHUBERT, R. (1908): Die nutzbaren Minerallagerstätten Dalmatiens. *Zeitschr. Prakt. Geol.*, 16H2, 19-56. Berlin.

SLOVENEČ, D. (2011): Opća mineralogija. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

SMIRNOV, V. I. (1976): *Geology of mineral deposits*. Mir, Moskva, 520.

SUN, S. S. i McDONOUGH, W. F. (1989): Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Magmatism in the ocean basins*. Geological Society, Special Publication, 42, 313-345.

SUN, S. S. (1980): Lead isotopic study of young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arcs. Philosophical Transaction, Royal Society of London., A297, 409-445

ŠINKOVEC, B. (1974): Jurski glinoviti boksiti zapadne Istre, Geološki vjesnik, 27, 217 – 226

ŠINKOVEC, B., SAKAČ, K., PALINKAŠ, I. i MIKO, S. (1989): Geology of bauxite deposits in the Listica (Herzegovina) and Imotski (Dalmatia) regions, Yugoslavia. Travaux ICSOBA, 19, 459-477, Zagreb.

ŠINKOVEC, B., ŠUŠNJARA, A i SAKAČ, K. (1985): Boksiti Korduna i susjednih područja. Geol. vjesnik, 38, 215-233, Zagreb.

ŠUŠNJARA, A. i SAKAČ, K. (1988): Miocenski slatkovodni sedimenti područja Sinja u Srednjoj Dalmaciji. Geol. Vjesnik, 41, 51-74, Zagreb.

ŠUŠNJARA, A. i ŠČAVNIČAR, B. (1976): Akcesorni teški minerali u boksitima i karbonatnim stijenama podine boksita. IV jugosl. simp. istraž. eksploat. boksita. 53 – 66. Hercegnovi.

ŠUŠNJARA, A. i ŠČAVNIČAR, B. (1978): Heavy minerals as provenance indices of tertiary bauxites in Dalmatia (Yugoslavia). 4th Intern. Congress for the Study of Bauxites, Alumina und Aluminium. ICSOBA, 2, 822 – 837. Athens

ŠUŠNJARA, A. (1974): Clayey bauxites in Central Dalmatia. Bull. sci. cons. acad. Yougosl., A, 19, 7 – 8. Zagreb.

ŠUŠNJARA, A., SAKAČ, K., GABRIĆ, A. i ŠINKOVEC, B., (1990): Boksiti područja Sinja u Srednjoj Dalmaciji. Geološki vjesnik, Vol. 43, 169-179.

TAKŠIĆ, A. (1968): Die Vertebratenfauna aus dem Goručicatal bei Sinj. Bull. Sci. Cons. Acad. Yougosl., A, 13/3 – 4, 74 – 75. Zagreb.

TIŠLJAR, J., (2001): Sedimentologija karbonata i evaporita. Institut za geološka istraživanja, Zagreb

TRUBELJA, F. (1971): Two different bauxite types in the area of Jajce, Bosnia. Proceed. Second Intern. Sympos. ICSOBA, 2. 53-62, Budapest.

TRUBELJA, F. (1978): Uvod u mineralogiju. Univerzitet u Sarajevu, 401.

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 – Mineralne sirovine, 219-226.

VALETON, I. (1972): Bauxites. Elsevier, Amsterdam, 216.

VALETON, I. (1985): Alpine orogeny and genesis of nickel laterites and bauxites during Jurassic and Cretaceous in Greece. Travoux du ICSOBA, v. 14-15, 33-51.

VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIĆ, I. I MATIČEĆ, D. (2005): Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Paleogeography, main events and depositional dynamics. Paleogeography, 220, 333-360

VRANJKOVIĆ, A. (2011): Klimatski zapisi u miocenskim slatkovodnim naslagama Sinjskog bazena. Doktorski rad, Zagreb, 154 str.

VRKLJAN, M. (2006): Optička mineralogija. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

WANG, X., JIAO, Y., DU, Y, LING, W, WU, L., CUI, T., Zhou, Q., JIN, Z, LEI, Z., WENG, S. (2013): REE mobility and Ce anomaly in bauxite deposit of WZD area, Northern Guizhou, China, J. Geochem. Explor.

ZHUK-POCHEKUTOV, K.A., SERDOBOVA, L.I., KATAEVA, Z.T., ANDREEVA, I.P., RYABOVA, T.V. and LAGUNOVA, E.V. (1986): Rare earth elements in anhydrites from Kacharskoe iron-ore deposits. Geochemistry (USSR), 5: 1796-1800.

<http://www.periodni.com/>

<http://www.visittrilj.com/hr/trilj/geografski-polozaj>

<https://www.google.hr/maps/place/21240,+Trilj>