

Mineraloška obilježja eocenskih lapora na području Slanog potoka, Vinodolska dolina

Kovačić, Tamara

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:485147>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Tamara Kovačić

**MINERALOŠKA OBILJEŽJA EOCENSKIH
LAPORA NA PODRUČJU SLANOG
POTOKA, VINODOLSKA DOLINA**

Seminar III
Preddiplomski studij geologije

Mentor:
prof. dr. sc. Nenad Tomašić

Zagreb, 2022.

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, Tamara Kovačić, student/ica Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na adresi Prelošćica 173, OIB 40883048646,

JMBAG 0119051891, ovim putem izjavljujem pod materijalnom i kaznenom

odgovornošću da je moj završni/diplomski/doktorski rad pod naslovom:

Mineraloška obilježja eocenskih lapora na području Slanog potoka, Vinodolska dolina

Mineralogical properties of Eocene marl in the area of Slani potok, Vinodol valley

_____, isključivo moje autorsko djelo, koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu.

U Zagrebu, 19.rujna 2022.

Tamara Kovačić

Potpis

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Seminar III

MINERALOŠKA OBILJEŽJA EOCENSKIH LAPORA NA PODRUČJU SLANOG POTOKA, VINODOLSKA DOLINA

Tamara Kovačić

Rad je izrađen: Mineraloško-petrografski zavod, Geološki odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

Sažetak: Cilj ovog rada bilo je određivanje mineraloških značajki četiri uzorka donjoeocenskih lapora na uzorcima prikupljenim na području Slanog potoka u Vinodolskoj dolini. Korištena je metoda kalcimetrije i rendgenska difrakcijska analiza. Prema udjelu karbonatne komponente uzorci su lapor ili kalcitični glinjak. Rendgenskom difrakcijskom analizom, orijentiranih preparata, utvrđen je sastav glinovite frakcije: klorit, illiti, illit-smektit, dioktaedrijski illit-vermikulit i kaolinit. Utvrđeni mineralni sastav sugerira dominaciju fizičkog trošenja na okolnom kopnu, no i ograničeno kemijsko trošenje te sezonalnost klime.

Ključne riječi: minerali glina, lapor, kalcimetrija, rendgenska difrakcijska analiza, donji eocen, Slani potok, Vinodolska dolina

Rad sadrži: 25+IVstranica, 18 slika, 5 tablica, 9 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor: prof. dr. sc. Nenad Tomašić

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Nenad Tomašić
izv. prof. dr. sc. Đurđica Pezelj
mr. sc. Dražen Kurtanjek

Datum završnog ispita: 19.rujna 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Seminar III

MINERALOGICAL PROPERTIES OF EOCENE MARL IN THE AREA OF SLANI POTOK, VINODOL VALLEY

Tamara Kovačić

Thesis completed in: Division of Mineralogy and Petrology

Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb
Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

Abstract: The aim of this seminar was to determine mineralogical properties of Lower Eocene marl on the samples collected in the area of Slani potok, Vinodol Valley. The methods used in this seminar were calcimetry and X-ray diffraction analysis. By proportion of the carbonate component, the samples are marl or calcitic claystone. Clay mineral assemblage was determined from oriented samples using X-ray diffraction analysis. The clay minerals present in the samples are: chlorite, illite, illite-smectite, dioctahedral illite-vermiculite, and kaolinite. The determined mineral composition suggests the dominance of physical weathering on the adjacent mainland, but also limited chemical weathering and seasonality of the climate can be assumed.

Keywords: clay minerals, marl, calcimetry, X-ray diffraction analysis, Lower Eocene, Slani potok, Vinodol valley

Seminar contains: 25+VI pages, 18 figures, 5 tables, 9 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Department of Geology, Faculty of Science

Supervisor: Prof. Nenad Tomašić, PhD.

Reviewers: Prof. Nenad Tomašić, PhD.

Prof. Đurđica Pezelj, PhD.

M.Sc. Dražen Kurtanjek

Date of the final exam: September 19., 2022.

Sadržaj

Sadržaj

1.	UVOD.....	1
1.1.	Geografski položaj i geološka građa istraživnog područja	2
1.2.	Lapor	4
1.3.	Minerali glina.....	4
2.	MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA	6
2.1.	Uzorkovanje.....	6
2.2.	Određivanje udjela karbonata	7
2.3.	Metoda rendgenske difrakcije	10
2.3.1.	Priprema orijentiranih preparata.....	11
3.	REZULTATI.....	16
3.1.	Rezultati kalcimetrije.....	16
3.2.	Rezultati rendgenske difrakcije	16
4.	RASPRAVA.....	22
5.	ZAKLJUČAK	23
6.	POPIS LITERATURE	24

1. UVOD

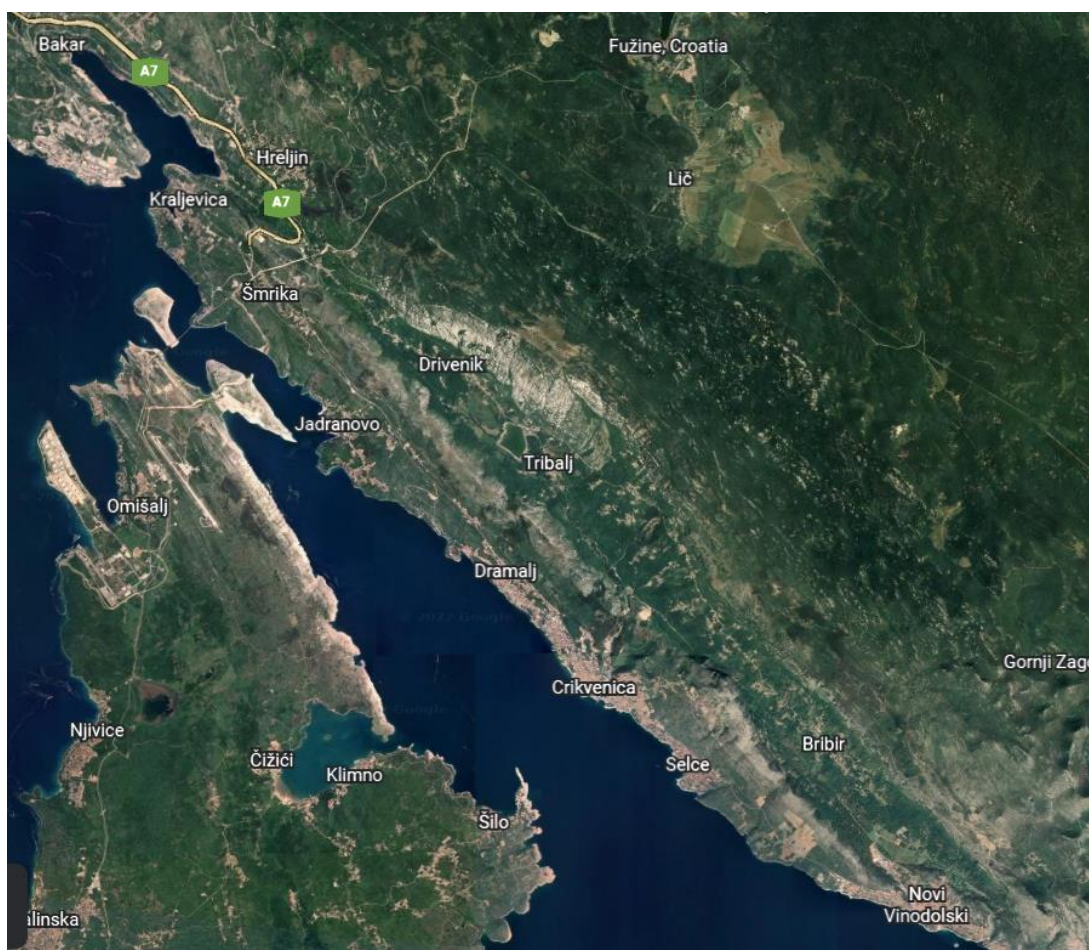
Lapor je sedimentna stijena izgrađena od karbonata, uglavnom kalcita, i siliciklastične komponente, koja je najvećim dijelom sastavljena od minerala glina. Minerali glina su hidratizirani silikati aluminijski te mogu sadržavati različite količine magnezija, željeza i zemnoalkalijskih metala. Ono što ih najviše karakterizira je veličina čestica manja od 0,002 mm. Razvojem metode rendgenske difrakcije, 20-ih godina prošlog stoljeća, omogućeno je određivanje kristalne prirode minerala glina, tada proučavanje minerala glina postaje zastupljenije u geologiji.

Ovaj rad fokusirat će se na određivanje mineraloških značajka donjoeocenskih lapora, koji pripadaju tzv. prijelaznim naslagama, na primjeru četiri uzorka (K3, K5, K9 i K12) uzorkovanih na području sa Slanog potoka. Slani potok smješten je u Vinodolskoj dolini, flišnoj dolini u Hrvatskom primorju. Svaki uzorak izuzet je iz istraživanih geoloških profila na navedenoj lokaciji, s najstarijim K-3 i najmlađim K-12.

Cilj rada je određivanje mineraloškog sastava uzoraka te povezivanje s uvjetima taloženja tokom donjoeocenskog klimatskog optimuma. Ovaj završni rad je izrađen u okviru HRZZ projekta "Dinaridski predgorski bazen između dva eocenska termalna optimuma: mogući scenarij za sjevernojadranski bazen", BREEMECO (IP-2019-04-5775).

1.1. Geografski položaj i geološka građa istraživanog područja

Istraživano područje, Vinodolska dolina, predstavlja usku flišnu dolinu nepravilnog eliptičnog oblika. Vinodolska dolina smještena je u zaleđu Crikvenice, prostire se od Bakarskog zaljeva na sjeverozapadu do Novog Vinodolskog na jugoistoku (Slika 1.) , duljine 23 km i širine 4 km. Sa sjeveroistočne strane dolina je okružena strmim liticama, koje dosežu visine do 700 m, sa jugozapadne strane nalaze se padine nešto manjih visina. Središnjim dijelom Vinodolske doline protječe rijeka Dubračina s brojnim pritocima. Slani potok pripada lijevim pritocima rijeke.

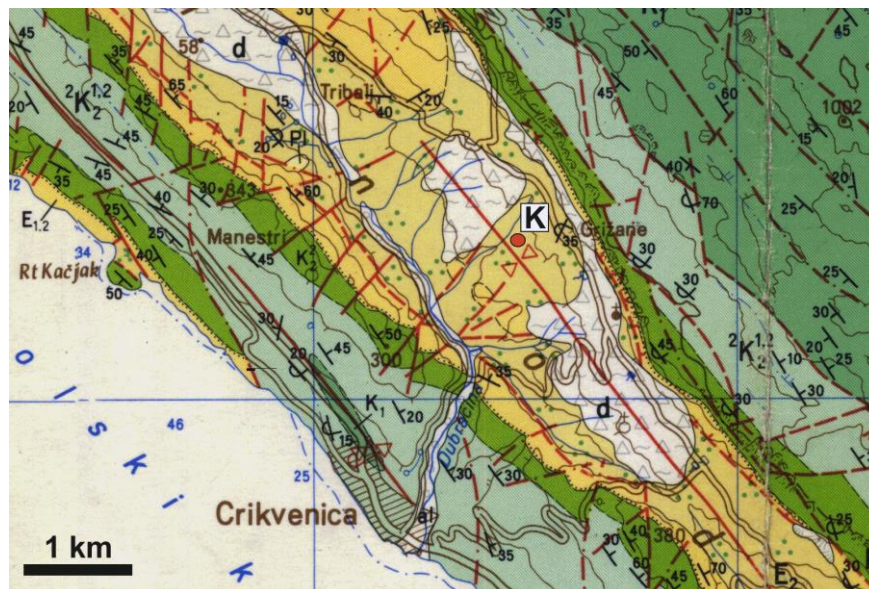


Slika 1. Satelitski prikaz Vinodolske doline

Područje Vinodolske doline formirano je procesima kontinentalne subdukcije prilikom koje su formirane tangencijalne borane i rasjedne strukture. Dolina je s obje strane ograničena rasjedima, reversni rasjedi uz SI rub tektonski su transportirani prema JZ, a oni

uz JZ tektonski su transportirani prema SI (Palenik et al.,2019). Tektonski procesi, presudni za konačan izgled doline, dogodili su se tijekom kvartara. Gornjopaleogenski fliš nalazi se u sinklinalnom položaju te je stisnut karbonatima donjeg paleogena i gornje krede.

Takvi procesi su zaduženi za uzak i eliptičan izgled doline (Balašković et al. 1999.). Sjeveroistočni dijelovi padine i dno doline izgrađeno je od flišnih naslaga eocenske starosti (Slika 2.). Starije flišne naslage sastavljene su od tipiče izmjene siltita i pješčenjaka uz lapor, breče, konglomerate i vapnenac. U vapnencima se javlja brojna foraminiferska fauna od kojih dominiraju lagenide i globigerinide. Mlađe naslage čine konglomerati, biokalkareniti i kalkareniti. Flišnu podlogu prekrivaju kvartarne naslage, koje većinom potječu sa stijenskih padina izgrađenih od karbonata. Flišni sedimenti, iako podložni eroziji, na području Slanog potoka imaju obilježja pretjerane erozije pri čemu se formiraju klizišta.



Slika 2. Vinodolska dolina- isječak iz OGK

Točka K-mjesto uzorkovanja

Područje Vinodola od mora odvojeno je karbonatnim stijenama koje čine asimetričnu antiklinalu gdje je sjeveroistočno krilo strmije nagnuto. Jezgra antiklinale izgrađena je od gornjokrednih vapnenaca i dolomita, dok su krila izgrađena od foraminiferski vapnenaca paleogenske starosti.

1.2. Lapor

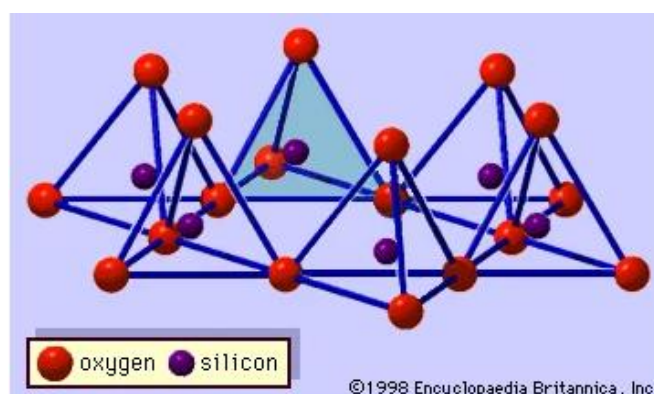
Lapor je definiran kao sedimentna stijena izgrađena od karbonata i glina. Udio karbonatne komponente je 20-80 %, a prema Babić et al. (1991) odnos lapora i glinovite komponente je 75% - 25%. Karbonati su morskog podrijetla, dok je glinovita komponenta lapora terigenog podrijetla.

Na području Vinodolske doline lapori su donjo- do srednjoeocenske starosti te sadrže foraminifersku faunu. Laporu su zastupljeni u gornjem dijelu donjo- i donjem dijelu srednjoeocenske serije. Udio glinovite komponente u njima varira te se javljaju proslojci pješčenjaka.

1.3. Minerali glina

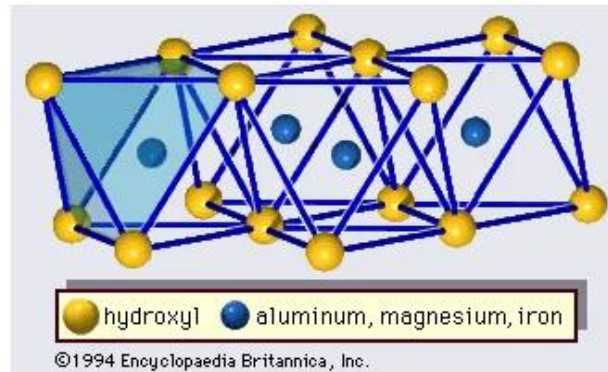
Glina se definira kao prirodni materijal izgrađen od sitnozrnatih minerala koji se u kontaktu s vodom ponaša plastično. U sedimentologiji, glina predstavlja sediment veličine čestica manjih od 0,004 mm. Plastičnost gline uzrokovana je mineralima glina, koji nakon žarenja ili sušenja postaju kruti. Minerali glina su hidratizirani silikati aluminijski te su sličnog kemijskog sastava kao primarni minerali Zemljine kore.

Minerali glina uglavnom su filosilikati s SiO_4^{4-} tetraedrom kao osnovnom gradbenom jedinicom (Barton & Karathanasis, 2002). Struktura minerala glina sastoji se o tetraedarskih slojeva koji su preko O^{2-} atoma povezani sa oktaedarskim slojevima (Slika 4.). SiO_4^{4-} tetraedri međusobno su povezani preko tri zajednička vrha u beskonačnu ravninu sastavljenu od heksagonskih prstenova te tako tvore tetraedarski sloj (Slika 3.). Atomi silicija unutar tetraedara mogu biti zamijenjeni aluminijem ili željezom.



Slika 3. Prikaz tetraedarskog sloja

Oktaedarsku mrežu čine oktaedri, koji su za razliku od tetraedara, povezani preko zajedničkih bridova. U središtu oktaedra nalazi se kation, najčešće Al^{3+} ili Mg^{2+} , koji se nalazi u oktaedarskoj koordinaciji s O^{2-} ili OH^- ionima.



Slika 4. Prikaz oktaedarskog sloja

Minerali glina klasificirani su u dvije velike grupe : amorfne i kristalizirane gline. Ovisno o načinu slaganja paketa, grupa kristaliziranih, dijeli se u četiri skupine:

- Grupa kaolin- serpentina
- Grupa tinjaca
- Grupa smektita
- Grupa klorita

Grupa kaolin-serpentina je predstavljena dvoslojnom strukturom bez ili s vrlo malo naboja. Minerali ove grupe imaju savršenu kalavost, a najvažniji ove skupine je kaolinit. Grupa tinjaca izgrađena je od troslojne strukture, a većina minerali ove grupe su krupnozrnati. Grupa smektita i grupa klorita također imaju troslojnu strukturu. Smektiti imaju svojstvo adsorpcije vode, pa se nazivaju „bubreće gline“, najvažniji predstavnik je montmorillonit. Uz opisane grupe postoje još i grupa vermikulita, talk-pirofillita te minerali sepiolit i paligorskit.

2. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

2.1. Uzorkovanje

Uzorkovanje je provedeno u dolini Slanog potoka (Slika 5.), na području Vinodolske doline 2021. godine. Uzorci K3, K5, K9 i K12 su uzeti iz četiri različita horizonta geološkog profila, koji predstavljaju različite starosti, s tim da K3 predstavlja najstariji horizont.



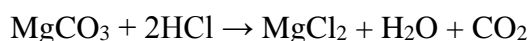
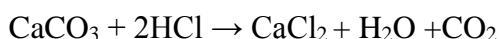
Slika 5. Slani potok- područje uzorkovanja

Nakon uzorkovanja uzorci su pohranjeni u označene plastične vrećice. Prije provođena laboratorijskih analiza uzorke je bilo potrebno usitniti u ahatnom tarioniku.

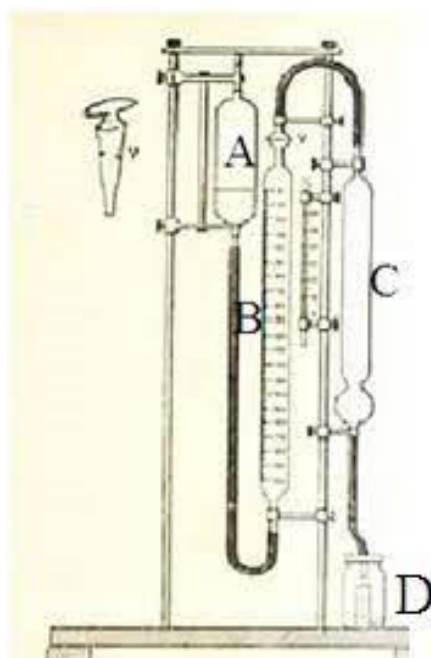
2.2. Određivanje udjela karbonata

Karbonati u laporima su uglavnom skeletne čestice morskog porijekla ili su kemijski taloženi.

Sadržaj, odnosno udio karbonata u uzorcima, određen je volumerijskim mjerenjem CO₂ koji se iz karbonata oslobađa djelovanjem kloridne kiseline. Razaranje zemnoalkalnih karbonata u tlu, djelovanjem solne kiseline, opisano je jednadžbom:



Kvantitativno određivanje karbonata u uzorku izvodi se postupkom kalcimetrije, pri čemu se koristi Scheiblerov kalcimetar.



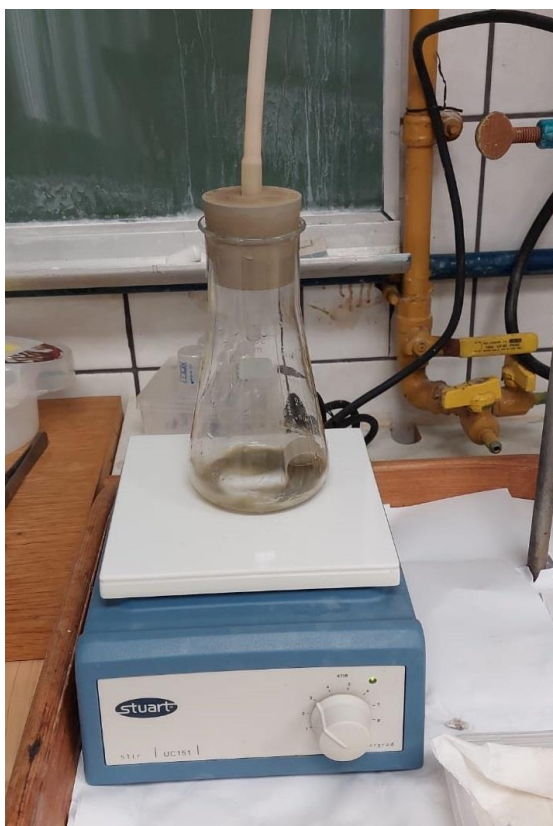
Slika 6. Dijelovi Scheiblerovog kalcimetra

Scheiblerov kalcimetar (Slika 6.) sastoji se od tri staklene cijevi (A, B i C) koje su međusobno spojene gumenim cijevima. Cijev A je pokretna i sadrži zakiseljenu vodu. Voda je zakiseljena s H₂SO₄ radi sprječavanja adsorpcije CO₂. Pokretna cijev služi za izjednačavanje tlaka tijekom rada. Cijev B je graduirana i sadrži istu zakiseljenu vodu kao i cijev A. Graduirana cijev na vrhu ima ventil V koji regulira komunikaciju s cijevi C i okolinom. Cijev C je fiksna te spojena sa posudom D u koju se stavlja uzorak tla i solna

kiselina. Razvijeni CO_2 hvata se i mjeri u graduiranoj cijevi kalcimetra i preračunava u postotak CaCO_3 .

Od laboratorijskog pribora, uz Scheiblerov kalcimetar, potrebni su : zrakosuhi uzorci, tehnička vaga, laboratorijska žličica, termometar, barometar i klorovodična kiselina (1:1 HCl).

Na tehničkoj vagi odvagalo se 0,3 g zrakosuhog uzorka. Takav uzorak se zatim, zajedno sa 5 ml HCl (1:1), prenio u posudu D. HCl (1:1) nije odmah izliven u posudu nego je pažljivo prenesen u epruveti. Ventil V postavljen je u položaj tako da povezuje graduiranu i fiksnu cijev. Pomicanjem pokretne cijevi razina tekućine u pokretnoj i graduiranoj cijevi poravnava se na „0“. Ventil V postavlja se u položaj tako da povezuje fiksiranu cijev s okolinom, zatim se posuda D zatvori čepom kalcimetra kojim završava gumeni nastavak fiksirane cijevi. Ventil V se vraća u položaj tako da povezuje graduiranu i fiksiranu cijev. Uključuje se miješalica tako da se HCl izlije po uzorku (Slika 7.), razvijeni CO_2 zatim potiskuje vodu u graduiranoj cijevi. Tijekom rada posuda D povremeno se promućka, a razine tekućine u pokretnoj i graduiranoj cijevi se poravnaju. Nakon 5-10 minuta volumen razvijenog CO_2 očitava se na skali graduirane cijevi.



Slika 7. Posuda D sa uzorkom i HCl

Količina kalcijeva karbonata izračunava se pomoću formule:

$$\% \text{CaCO}_3 = (\text{ml CO}_2 \times F \times 2.274 \times 100) / \text{mg tla}$$

Za preračunavanje ugljikovog dioksida u kalcijevom karbonatu koristi se faktor 2,274 dok faktor F predstavlja težinu 1 ml CO₂ pri temperaturi i tlaku provođenja analize, a iščitava se iz tablice. Za analizu odvagano je ≈300 mg uzorka, a faktor F je bio između 1,807-1,787. Svaki uzorak je analiziran dva puta te je uzeta prosječna vrijednost.

2.3. Metoda rendgenske difrakcije

Rendgensko zračenje predstavlja vrstu elektromagnetskog zračenja valnih duljina 0,1- 100 Å. Rendgenska difrakcija na prahu XRD (eng. X-Ray Diffraction) je nedestruktivna analitička metoda koja daje podatke o kristalnoj strukturi, faznom sastavu i fizičkim osobinama materijala. Temelji se na difrakciji rendgenskih zraka na mrežnim ravninama kristala. Ovisno o vrsti uzorka difrakcijske metode dijele se na: difrakciju rendgenskih zraka na monokristalu (eng. single-crystal X-ray diffraction SCD) i difrakciju rendgenskih zraka na prahu (eng. X-ray powder diffraction XRPD). Instrument za rendgensku difrakciju sastoji se od rendgenske cijevi, kamere u kojoj je smješten uzorak i detektora difraktiranog zračenja. Rendgenske cijevi predstavljaju najčešći izvor rendgenskog zračenja.

Da bi na nekoj mrežnoj ravnini došlo do difrakcije moraju biti zadovoljeni određeni geometrijski uvjeti koji se mogu izraziti pomoću Braggovog zakona:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl}$$

Gdje je: n = cijeli broj koji označava red difrakcije

λ = valna duljina rendgenskog zračenja

d = međumrežni razmak

θ = kut upadne i difraktirane zrake

Braggov zakon govori kako će doći do difrakcije rendgenskih zraka na skupu mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom d_{hkl} pri kutu θ_{hkl} za koji vrijedi da je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cjelovitom broju valnih duljina korištenog rendgenskog zračenja. Ako je Braggov uvjet zadovoljen, na difrakcijskoj slici pojavljuje se difrakcijski maksimum. Prikazan je kao intenzitet difraktiranih rendgenskih zraka u odnosu na 2θ kuteve, a označava se sa I_{hkl} .

U ovom radu rendgenskom difrakcijom na prahu su snimljene dvije serije uzoraka: 1. neorijentirani uzorci (preparati) za određivanje faznog sastava cijelostijenskih uzoraka, te 2. orijentirani preparati za određivanje sastava izdvojene glinovite frakcije istraživanih uzoraka. Neorijentirani preparati pripremljeni su standardnim postupkom drobljenja

uzoraka u ahatnom tarioniku i umetanjem dobivenog praškastog uzorka u standardne aluminijske nosače. Postupak pripreme orijentiranih preparata opisan je u sljedećem poglavlju.

2.3.1. Priprema orijentiranih preparata

Obzirom da je cilj ovog rada određivanje minerala glina, izrađeni su i snimljeni orijentirani preparati. Orijetirani preparati sadrže čestice koje su preferirane orijentacije, odnosno poslagane su na isti način. Čestice minerala glina orijentiraju se tako da su njihove bazalne plohe paralelne s preparatom. Za izradu orijentiranih preparata iz uzoraka su uklonjeni karbonati, organska tvar i Fe-Al-Mn oksidi/hidroksidi, a zatim je izdvojena glinovita frakcija $< 2\mu\text{m}$.

Prvotno je iz uzorka uklonjena karbonatna faza. Karbonatna faza uklonjena je 5% octenom kiselinom. Reakcija octene kiseline i karbonata je burna, stoga je kiselina oprezno dodana u čaše od 600 ml u kojima se nalaze prethodno odvagani uzorci (Slika 8.). Svaki je uzorak zatim promiješan staklenim štapićem, dok se karbonati nisu u potpunosti otopili.

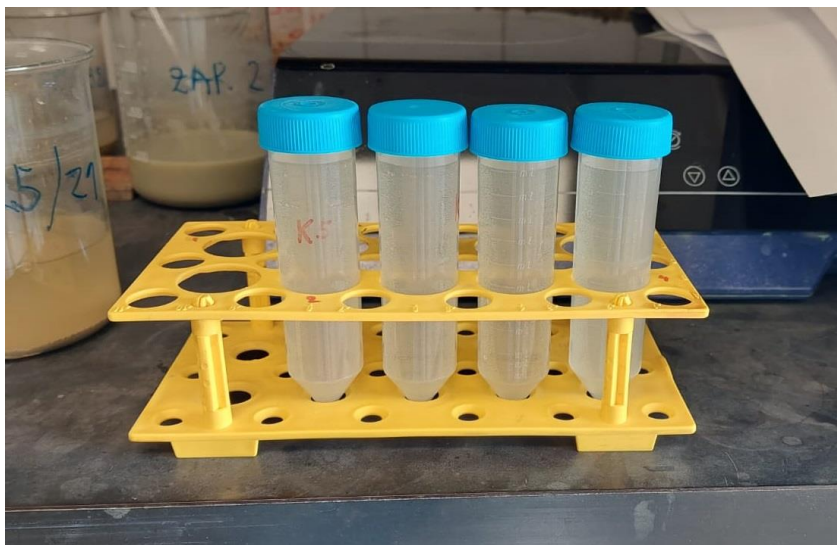


Slika 8. Uklanjanje karbonatne faze

Organska tvar uklonjena je pomoću 15 % vodikovog peroksida. Vodikov peroksid dodan je u uzorke iz kojih je prethodno izdvojena karbonatna komponenta. Svaki uzorak povremeno je pomiješan staklenim štapićem.

Nakon uklanjanja karbonata i organske tvari, a prije uklanjanja Fe-Al-Mn oksida i hidroksida, uzorak je bilo potrebno isprati od vodikovog peroksida. To se postiglo ispiranjem s vodom i dekantiranjem, gdje dekantiranje nije bilo moguće, uzorci su

centrifugirani. Svaki uzorak je uliven u kivete od 50 ml (Slika 9.) te je centrifugiran 5 minuta, brzinom od 2500 rpm. Uzorci su centrifugirani tri do četiri puta, sve dok na dnu nije ostao glinoviti talog.



Slika 9. Priprema uzorka za centrifugiranje

Fe-Al-Mn oksidi i hidroksidi uklonjeni su Tammovim reagensom. Tammov reagens je kiseli amonijev oksalat, a priprema se tako što se otopi 16,15 g amonij oksalata $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ i 10,90 g oksalatne kiseline $\text{COOH-COOH} \times \text{H}_2\text{O}$. Otopina je dobivena tako da se amonij oksalat i oksalatna kiselina otapaju u zasebnim čašama te se nadolijevaju u odmjernu tikvicu od 1000 ml. Zatim je do oznake dolivena destilirana voda, a smjesa u tikvici je izmiješana kako bi se dobila homogena otopina. Potrebna je provjera pH otopine koji bi trebao iznositi 3, ako je pH manji od 3 dodaje se koncentrirani amonijak, a ukoliko je pH veći od 3 dodaje se 0,2 M oksalatna kiselina.

U čaše sa uzorkom iz kojih su prethodno uklonjeni karbonati i organska tvar, uliveno je 200 ml Tammovog reagensa. Svaki uzorak je promiješan i ostavljen preko noći, a otopina je drugi dan poprimila zelenkastu boju (Slika 10.).

Nakon toga uzorci su dekantirani i pripremljeni za izdvajanje glinovite frakcije $< 2\mu\text{m}$, separacijom čestica na temelju veličine, u svrhu izrade orijentiranih preparata.



Slika 10. Uklanjanje Fe-Al-Mn oksida/hidroksida Tammovim reagensom

Separacija čestica na temelju njihove veličine odvija se na principu Stokesovog zakona. Prema Stokesovom zakonu sedimentacije čestice u vodenom stupcu tonu pod utjecajem gravitacije, dok im tekućina u kojoj dolazi do sedimentacije pruža otpor. Zbog sila u ravnoteži nema akceleracije pa čestice tonu stalnom brzinom V_T :

$$V_T = g (d_p - d_t) D^2 / 18\eta$$

Gdje je : V_T - brzina tonjenja; g - gravitacija; d_p – gustoća čestica; d_t – gustoća tekućine;
 D – promjer čestice; η – viskoznost tekućine

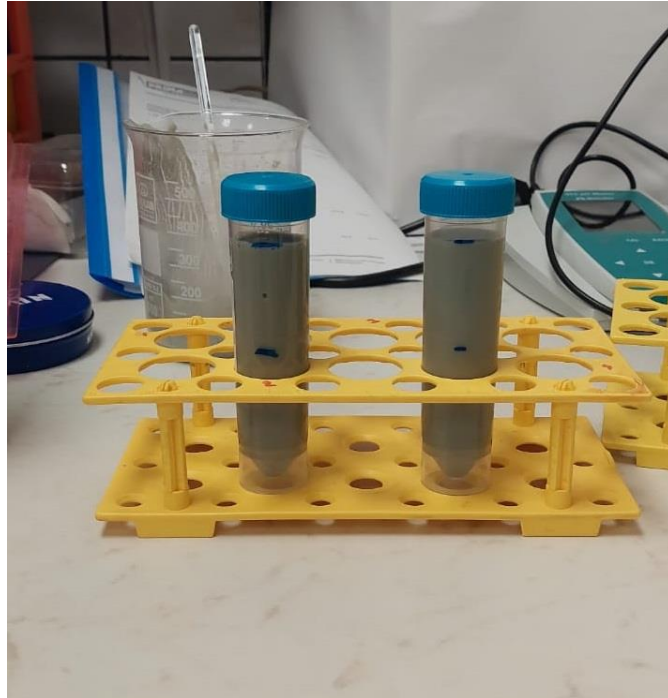
Za izračunavanje vremena koje je potrebno da čestica potone koristi se oblik formule:

$$t = 18\eta h / g (d_p - d_t) D^2$$

Gdje je: t - vrijeme potrebno da čestica potone; h - visina stupca tekućine

U laboratoriju su prirodni uvjeti ubrzani centrifugiranjem. Prije centrifugiranja na plastične kivete od 50 ml flomasterom je označena visina 6 i 10 cm od dna (Slika 11.). To je potrebno jer se u stupcu od 4 cm nalazi frakcija manja od dva mikrona. U kivete su zatim dodani uzorci iz kojih su prethodno uklonjeni karbonati, organska tvar i Fe-Al-Mn oksidi/hidroksidi. U svaku kivetu uliveno je 15 ml uzorka, a do oznake „10 cm“ je dolivena destilirana voda. Kivete su zatim dobro promiješane mućkanjem kako bi se postigla homogenost.

Uzorci u kivetama stavljeni su na centrifugiranje (Slika 12.) 2 minute i 45 sekundi u polju centrifuge 1000 rpm. Vrijeme centrifugiranja određeno je pomoću Stokesovog zakona. Nakon centrifugiranja špricom se izdvaja vodena suspenzija unutar stupca od 4 cm i premješta u laboratorijsku čašu. U kivete se nadoda voda do oznake te se postupak ponavlja barem četiri puta.



Slika 11. Kivete sa uzorcima



Slika 12. Centrifugiranje uzoraka

Nakon što se suspenzija u čaši istaložila, ostatak tekućine je dekantiran te su pripremljeni orijentirani preparati. Za svaki uzorak pripremljena su dva predmetna stakalca, dobivena tako da se predmetno stakalce 26×76 mm prereže po pola. Stakalca su zatim matirana sa prahom finoće 500, što je potrebno radi boljeg prianjanja čestica gline na površinu. Sa druge strane u uglu pomoću dijamantne olovke napisana je oznaka uzorka. Na predmetna stakalca pomoću kapaljke nakapavana je vodena suspenzija u kojoj se nalazi frakcija gline manja od dva mikrona (Slika 13.).



Slika 13. Priprema orijentiranih preparata nakapavanjem

Preparati su prvo snimani bez tretiranja. Zatim su radi provjere svojstva bubrenja tretirani su u parama etilen-glikola 24 sata. Drugi preparat je sniman nakon žarenja na 400°C, a zatim nakon žarenja na 550°C, u oba slučaju po pola sata.

3. REZULTATI

3.1. Rezultati kalcimetrije

Metoda kalcimetrije provedena je u svrhu određivanja udjela karbonatne komponente u uzorcima. Utvrđen je postotak karbonatne komponente $\approx 17-27\%$ (Tablica 1.). Uzorci K-3, K-9 i K-12 imaju nešto manje karbonatne komponente pa pripadaju kalcitičnim glinjacima dok K-5 predstavlja lapor.

Tablica 1. Rezultati kalcimetrije

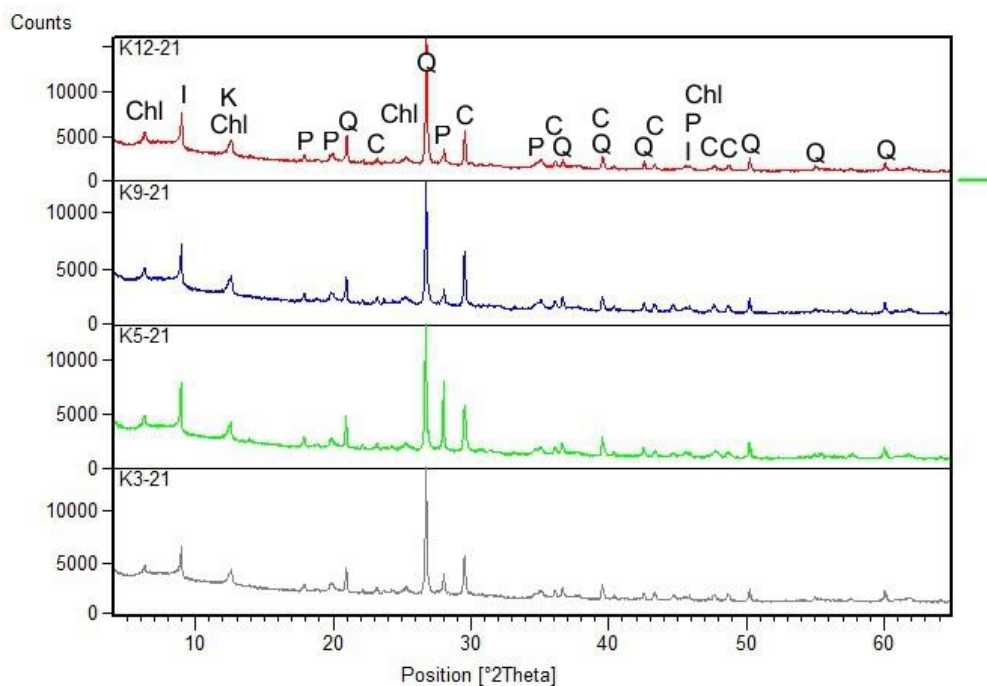
UZORAK	UDIO CaCO_3 (%)
K3/21	17,2%
K5/21	27,28%
K9/21	18,55%
K12/21	15,82%

3.2. Rezultati rendgenske difrakcije

Rendgenska difrakcija analiza provedena je na neorijentiranim uzorcima u svrhu određivanja mineralnog sastava uzoraka te na orijentiranim uzorcima za određivanje minerala glina u izdvojenoj glinovitoj frakciji. U neorijentiranim uzorcima (Slika 14.) identificirani su kvarc, kalcit, plagioklas i minerali glina. Rezultati su prikazani kao usporedni rendgenogrami prije tretiranja, bubrenih etilen-glikolom, žarenih na 400°C , a potom i na 550°C (Slika 15.,16.,17.,18). Vrijednosti međumrežnih razmaka prikazani su tablično (Tablica 2.,3.,4.,5.).

Uzorci K-3, K-5, K-9 i K-12 daju gotovo identični sastav minerala glina, uz nedostatak dioktaedarskog illit-vermikulita u uzorku K-3. Iako nije određivan kvantitativan sastav uzoraka, iz promjenjivih intenziteta difrakcijskih maksimuma može se zaključiti da je i sastav promjenjiv. Prisutni minerali glina u uzorcima su klorit, illit, illit-smektit, dioktaedrijskih illit-vermikulit i kaolinit. Klorit je prepoznat prema difrakcijskim

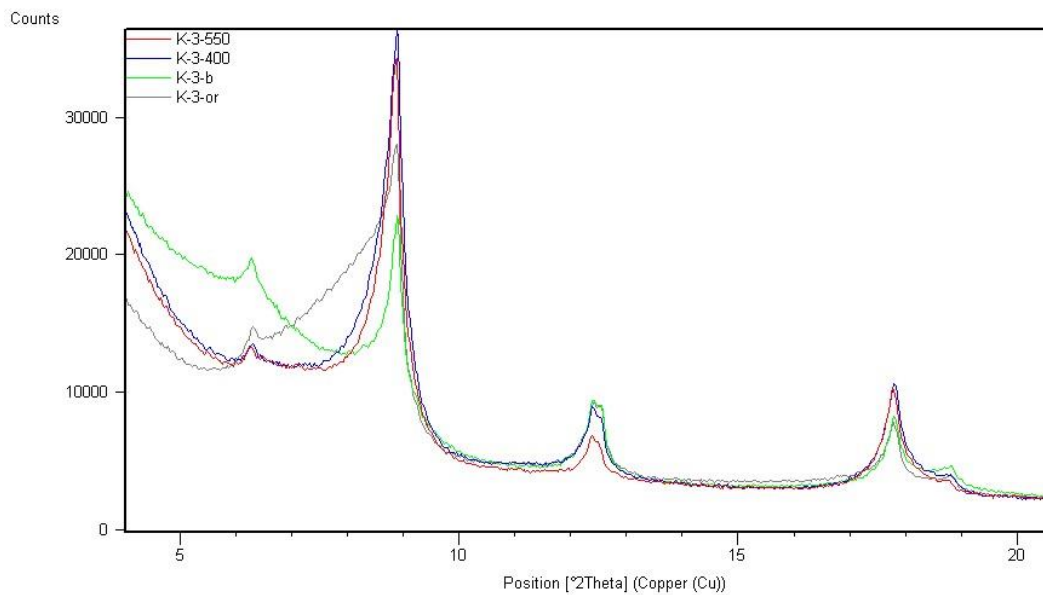
maksimumima u vrijednostima od 13.98-14.07 Å i oko 7 Å koji se bitno ne mijenjaju tijekom tretmana.



Slika 14. Prikaz rendgenograma neorijentiranih preparata (Q – kvarc, C- kalcit, P – plagioklas, Chl – klorit, I – illit, K – kaolinit).

Tablica 2. Prikaz međumrežnih razmaka minerala glina u uzorku **K-3**

d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14.02964	14.07910	14.02756	14.15422	klorit
~11.5	18.94208 13.30984?			illit-smektit
10.00346	9.94713	9.93987	9.96557	illit
7.14874	7.14496	7.14443	7.15862	kaolinit
7.05199	7.04887	7.05567	7.07682	klorit

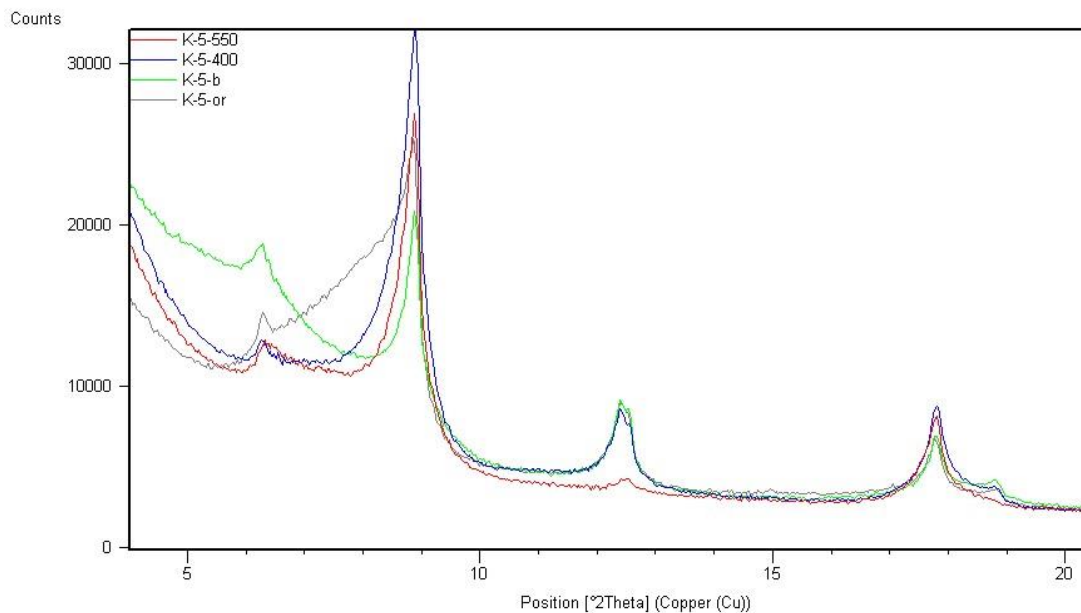


Slika 15. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak **K-3**

Illit-smektit je prepoznat po difrakcijskom maksimumu između 10 i 14 Å, koji se pomiče na oko 18 Å kod bubrenja, dok se zagrijavanjem urušava prema 10 Å (porast intenziteta maksimuma na 10 Å kod grijanih uzoraka). Dioktaedrijskih illit-vermikulit pak ima 001 maksimum na sličnim vrijednostima kao i illit-smektit, no ne bubri značajno te mu se zagrijavanjima taj maksimum ne pomiče do 10 Å, već do otprilike 11 i 12 Å.

Tablica 3. prikaz međumrežnih razmaka minerala glina u uzorku **K-5**

d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14.07656	14.08922	14.12201	14.00606	klorit
~11.5	18.32951	13.62965	12.16800	illit-smektit, dioktaedrijski illit-vermikulit
9.95538	9.94926	9.93776	9.94298	illit
7.14116	7.14702	7.13943		kaolinit
7.05251	7.05349	7.04905	7.08828	klorit

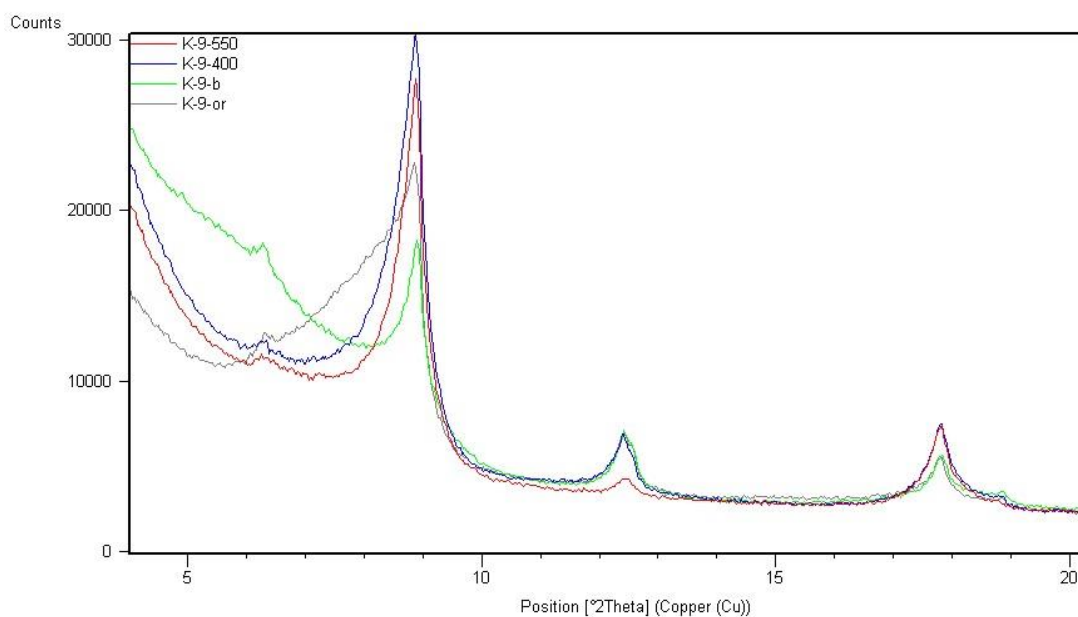


Slika 16. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak **K-5**

Zatim svi uzorci pokazuju difrakcijske maksimume u vrijednostima između 9.93 Å i 10.00 Å, koji se bitnije ne mijenjaju tijekom tretmana uzoraka, a što ukazuje na illit. U uzorcima je još određeno prisustvo kaolinita koji je prepoznat prema difrakcijskom maksimumu u vrijednostima između 7.13 Å do 7.15 Å, a koji u pravilu nestaje u uzorcima žarenim na 550°C. Dodatno, klorit i kaolinit su razlikovani u bubrenim uzorcima prema difrakcijskom maksimumu 002 kaolinita na približno 3.57 Å te 004 klorita na oko 3.54 Å.

Tablica 4. prikaz međumrežnih razmaka minerala glina u uzorku **K-9**

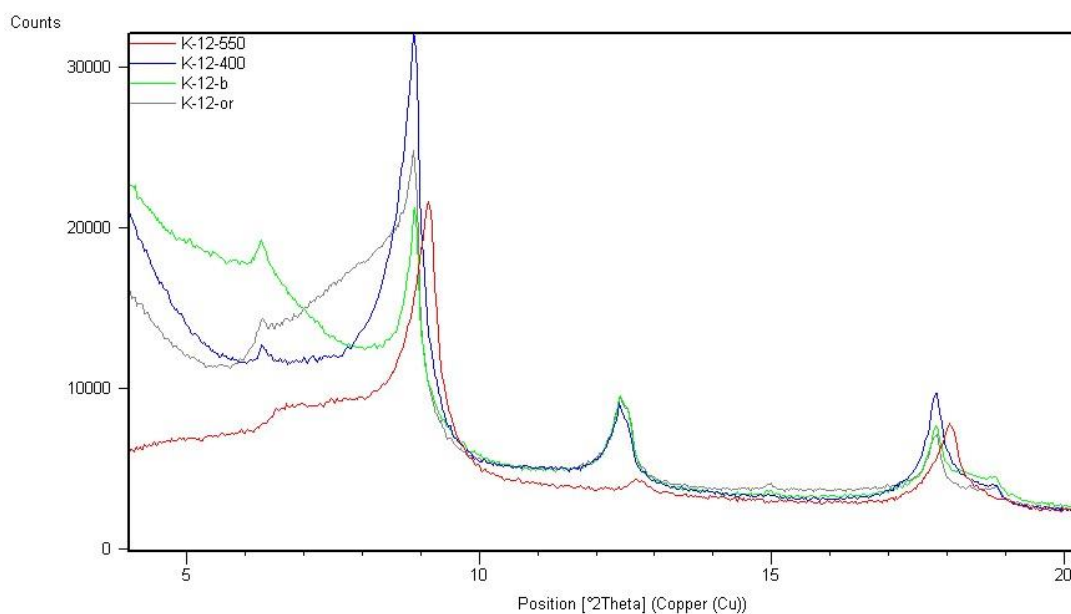
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
13.98144	14.01900	14.09473	14.13168	klorit
~11.5	18.13404	13.46784	12.16800	illit-smektit, dioktaedrijski illit- vermikulit
9.94762	9.92843	9.93592	9.94210	illit
7.13818	7.13086	7.13938		kaolinit
7.04446	7.04017	7.07808	7.08308	klorit



Slika 17. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak **K-9**

Tablica 5. prikaz međumrežnih razmaka minerala glina u uzorku **K-12**

d (Å)	bubreno	400°C	550°C*	mineral
14.04074	14.04747	14.04993	13.48400	klorit
~11.5	17.84853	11.09736?	11.43262?	illit-smektit dioktaedrijski illit-vermikulit
9.94153	9.93267	9.93340	9.65424	illit
7.13750	7.14151	7.14230		kaolinit
7.04909	7.05489	7.05451	6.96312	klorit



Slika 18. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak **K-12**

4. RASPRAVA

U ovom radu proučavani su uzorci prikupljeni na geološkom profilu na lokalitetu u dolini Slanog potoka u Vinodolskoj dolini. Uzorci pripadaju starijem eocenu (lutetu), uzorak je K-3 najstariji, a K-12 najmlađi. Tokom eocena na proučavanom području dolazi do izdizanja Dinarida i stvaranja sustava karbonatnih rampi u tzv. Dinarskom predgorskom bazenu, koji se pod utjecajem tektonike produbljuje, te se na donjoeocenske vapnence počinju taložiti sitnozrnati sedimenti. Eocen se odlikuje kao razdoblje tople klime te su zabilježena dva klimatska optimuma: EECO (Early Eocene Climatic Optimum)- u starijem eocenu i MECO (Middle Eocene Climatic Optimum)- u srednjem eocenu. Minerali glina su dobri indikatori paleoklime jer nisu često značajno promjenjeni dijagenozom te je moguće identificirati njihova izvorišna područja.

Rendgenskom difrakcijom utvrđena je prisutnost klorita, illita, kaolinita te miješanoslojnih illit-smektita i dioktaedrijskog illita-vermikulita. Pojava klorita i illita veže se uz suhe i hladne periode u kojima je izraženo fizičko trošenje sijena. Trošenje primarnih silikatnih minerala dovodi do formiranja novih minerala kao što su smektit ili miješanoslojni illit-smektit. Smektit se javlja u područjima s izraženom promjenom godišnjih doba, odnosno ukazuje na klimatske promjene. S druge strane, kaolinit ukazuje na humidnu klimu (Singer, 1984.).

Kalcimetrijom je u uzorcima utvrđen udio karbonata. Udio karbonata u svim uzorcima je $\approx 17-27\%$, uzorci K-3, K-9 i K-12 imaju nešto manje karbonata od pretpostavljene granice za lapore (20%) te ih se može smatrati kalcitičnim glinjacima (Tišljar, 2004.). To može upućivati na značajno trošenje i spiranje siliciklastičnog materijal sa susjednog kopna te zbog toga smanjenu produkciju karbonata u vodenom stupcu, kao i produbljenje morskog okoliša što je omogućilo taloženje glinovitog materijala. Ipak, manja zastupljenost kaolinita i značajna prisutnost illita i klorita, upućuje više na prevladavajuće procese fizičkog trošenja na kopnu u vrijeme starijeg eocena. S druge strane, prisutnost miješano slojnih glina može se tumačiti i ograničenim spiranjem i kemijskim trošenjem, budući da ovakvi minerali često predstavljaju prijelazne faze prilikom kemijskog trošenja primarnih i sekundarnih silikata, dok prisutnost bubrećih glina sugerira i sezonalnost klime (Singer, 1984; Fagel, 2007).

5. ZAKLJUČAK

Cilj istraživanja bio je određivanje mineraloških značajki, prije svega zajednice minerala glina, u uzorcima donjoeocenskog lapora s područja Slanog potoka u Vinodolskoj dolini. Glavne metode korištene u ovom radu su kalcimetrija i rendgenska difrakcijska analiza.

Kalcimetrijom, pomoću Scheiblerov kalcimetra utvrđen je udio karbonata. Utvrđeno je kako su uzorci dijelom lapor dijelom kalcitični glinjak, što upućuje je značajno trošenje i spiranje siliciklastičnog materijala s kopna, kao i produbljenje taložnog bazena.

Metodom rendgenske difrakcijske analize snimljeni su neorijentirani i orijentirani preparati. U neorijentiranim uzorcima utvrđen je kvarc, kalcit, plagioklas i minerali glina. U orijentiranim uzorcima izdvojene glinovite frakcije određena je prisutnost klorita, illita, illita-smektita, dioktaedrijskog illit-smektita i kaolinita. Sastav zajednice minerala glina upućuje na prevladavajuće fizičkog trošenje na kopnu, iako prisutnost miješanoslojnih i bubrećih glina upućuje na ograničeno kemijsko trošenje i sezonalnost klime.

6. POPIS LITERATURE

Aljinović D., Jurak V., Mileusnić M., Slovenec D., Presečki F.,(2010).: The origin and composition of flysch deposits as an attribute to the excessive erosion of the Slani Potok Valley; *Geologia Croatica* 63/3, 313-322

Balašković, I. (1999.): Tectonics of Part of the Vinodol Valley Within the Model of the Continental Crust Subduction; *Geologia Croatica* 52/2, 153-189

Fagel, N. (2007): Clay Minerals, Deep Circulation and Climate. In: *Proxies in Late Cenozoic Paleoceanography* (eds. Claude Hillaire–Marcel, Anne De Vernal). *Developments in Marine Geology, Volume 1*, Elsevier, pp. 139-184

Palenik D., Matičec D., Fuček L., Matoš B., Herak M., Vlahović I. (2019).: Geological and structural setting of the Vinodol Valley (NW Adriatic, Croatia): insights into its tectonic evolution based on structural investigations; *Geologia Croatica* 72/3, 179-193

Paradžik, A. (2017.): Mineraloška obilježja panonskih lapora i pripadajućih tala na području između Bačuna i Kašine, Medvednica; *Diplomski rad*

Singer, A. (1984.) : The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments -a review; *Earth-Science Reviews* 251-293

Šušnjar M., Bukovac J., Nikler I., Crnolatac I., Milan A., Šikić D., Grimani I., Vulić Ž., Balašković I.(1973.): Tumač za list Crikvenica; Savezni geološki zavod, Beograd

Tibljaš, D.: Predavanja iz Osnova elementarne i fazne analize

Tišljar, J. (2004): Sedimentologija klastičnih i silicijskih taložina. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, str. 426

MREŽNI IZVORI:

- **Hrvatska enciklopedija**

URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=64731> (Pristupljeno 5-8-'22)

- **Britannica**

URL: <https://www.britannica.com/science/clay-mineral> (Pristupljeno 5-8-'22)

POPIS SLIKA:

Slika 2. Isječak iz osnovne geološke karte list Crikvenica

Slika 3. i Slika 4. URL: <https://www.britannica.com/science/clay-mineral>

Slika 6. URL: <https://images.app.goo.gl/BHW87Xk7edCrJunF6>

