

Mineraloške i geokemijske značajke boksita na području Oklaja

Bedeković, Matija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:827693>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-12**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Matija Bedeković

**MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE
BOKSITA NA PODRUČJU OKLAJA**

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Matija Bedeković

**MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE
BOKSITA NA PODRUČJU OKLAJA**

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra geologije

Mentor:
doc. dr. sc. Andrea Čobić

Zagreb, 2020.

Zahvale:

doc. dr. sc. Andrei Čobić na mentorstvu, pomoći i velikom strpljenju pri izradi ovog diplomskog rada

tehničaru Dejanu Vončini na svim savjetima i pomoći prilikom pripreme preparata

dipl. inž. Štefci Kampić na pomoći i stručnim savjetima tijekom pripreme uzoraka u kemijskom laboratoriju

prof. dr. sc. Nenadu Tomašiću na savjetovanju i podršci prilikom pisanja rada

dr. sc. Nikolini Ilijanić na pomoći prilikom analiziranja uzoraka difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te na materijalima koji su pomogli u izradi ovog rada

dr. sc. Slobodanu Miki i dipl. ing. geol. Nikoli Gizdavcu na pomoći i stručnim savjetima tijekom terenskog rada

Hrvatskom geološkom institutu na materijalima bez kojih ovaj rad ne bi bio moguć

Kolegama i kolegicama s fakulteta koji su nakon toliko godina studiranja i druženja postali pravi prijatelji za cijeli život

Najviše bih zahvalio obitelji i djevojci Petri koji su mi bili podrška tijekom svih godina studiranja, a posebno tijekom pisanja ovog diplomskog rada

Ovaj rad izrađen je u sklopu projekta REEBAUX pod pokroviteljstvom EIT i EIT RawMaterials



TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE BOKSITA NA PODRUČJU OKLAJA

Matija Bedeković

Rad je izrađen: Mineraloško-petrografski zavod, PMF, Zagreb, Horvatovac 95

Sažetak:

Cilj diplomskog rada je odrediti mineraloški i kemijski sastav boksita te podinskih i krovinskih naslaga s dva lokaliteta na području Oklaja. Poseban naglasak je stavljen na udio elemenata u tragovima u boksitu (uključujući elemente rijetkih zemalja - REE), te mineraloške faze uz koje su navedeni elementi vezani. Prikupljeno je sedam uzoraka boksita i dva uzorka vapnenaca. Uzorci boksita su analizirani u izvornom obliku, te nakon otapanja u zlatotopci. Mineralni sastav analiziranih uzoraka je utvrđen difrakcijom rentgenskih zraka na prahu (XRPD) i polarizacijskom mikroskopijom, a kemijski sastav metodom masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS).

Struktura uzoraka boksita je glinovita/afanitna osim uzorka TOS-1-G u kojem je oolitična. Glavni minerali boksita su gibbsit, böhmit, hematit, goethit i kvarc. Kao akcesorni mineral se pojavljuje anatas, dok se u uzorku TOS-4 pojavljuje kaolinit (mineral glina). Nakon otapanja uzoraka u zlatotopci, identificirani su gibbsit, böhmit, kvarc, anatas i kaolinit. Udio REE, te pojedinih ostalih elemenata u tragovima (Ti) je značajno povišen u svim istraživanim uzorcima boksita. Rezultati kemijske analize nakon otapanja uzoraka pokazali su da je veći udio REE vezan na hematit i goethit, a manji na gibbsit i böhmit.

Ključne riječi: boksiti, područje Oklaja, elementi rijetkih zemalja (REE)

Rad sadrži: 69+V stranica, 45 slika, 5 tablica, 27 literaturnih navoda

Jezik izvornika: Hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF, Horvatovac 102A, Zagreb

Mentor: doc. dr. sc. Andrea Čobić

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Andrea Čobić, prof. dr. sc. Nenad Tomašić, prof. dr. sc. Damir Bucković

Datum završnog ispita: 28.02.2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL PROPERTIES OF BAUXITE IN THE OKLAJ AREA

Matija Bedeković

Thesis completed in: Division of mineralogy and petrology, PMF, Zagreb, Horvatovac 95

Abstract:

The aim of this master thesis is to determine the mineralogical and chemical composition of bauxite, hanging wall and footwall deposits from two localities in the Oklaj area. Particular emphasis will be placed on the proportion of trace elements in bauxite (including rare earth elements - REE) and mineralogical phase(s) with which the mentioned elements are bounded with. Seven bauxite samples and two limestone samples were collected. All samples were analyzed untreated and after dissolving in aqua regia. The mineral composition of the analyzed samples was determined by powder X-ray diffraction (XRPD) and polarization microscopy, and chemical composition by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

The structure of the bauxite samples is clay/afanitic except for the TOS-1-G sample in which it is oolitic. The main bauxite minerals are gibbsite, boehmite, hematite, goethite and quartz. Anatase appears as an accessory mineral, while kaolinite (clay mineral) appears in sample TOS-4. After dissolution of the samples in aqua regia; gibbsite, boehmite, quartz, anatase and kaolinite were identified. The proportion of REE and of other trace elements (Ti) was significantly increased in all bauxite samples studied. The results of the chemical analysis after dissolution of the samples showed that a higher proportion of REE was bound to hematite and goethite and less to gibbsite and boehmite.

Keywords: bauxites, Oklaj area, rare earth elements (REE)

Thesis contains: 69+V pages, 45 figures, 5 tables, 27 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Library of Geology, Horvatovac 102A, Zagreb

Supervisor: Andrea Čobić, PhD, Assistant Professor

Reviewers: Andrea Čobić, PhD, Assistant Professor; Nenad Tomašić, PhD, Full Professor; Damir Bucković, PhD, full professor

Date of the final exam: 28.02.2020.

Sadržaj

| | | |
|------|--|----|
| 1. | Uvod..... | 1 |
| 2. | Boksiti | 2 |
| 2.1. | Krški boksiti | 5 |
| 3. | Elementi rijetkih zemalja (REE) | 8 |
| 4. | REE u sedimentacijskom ciklusu | 12 |
| 5. | Pregled istraživanog područja | 15 |
| 5.1. | Geografske značajke | 15 |
| 5.2. | Geološke značajke..... | 16 |
| 5.3. | Tektonika područja..... | 19 |
| 5.4. | Lokaliteti boksitnih ležišta | 21 |
| 6. | Uzorci i metode istraživanja..... | 24 |
| 6.1. | Difrakcija rentgenskih zraka na prahu (XRPD) | 28 |
| 6.2. | Polarizacijska mikroskopija | 30 |
| 6.3. | Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) | 32 |
| 7. | Rezultati | 34 |
| 7.1. | Difrakcija rentgenskih zraka na prahu (XRPD) | 34 |
| 7.2. | Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) | 40 |
| 7.3. | Polarizacijska mikroskopija | 46 |
| 8. | Rasprava..... | 50 |
| 8.1. | Klasifikacija i stupanj trošenja boksita..... | 50 |
| 8.2. | Tekstura, struktura i mineralogija boksita..... | 53 |
| 8.3. | Udio REE i elemenata u tragovima u boksitima | 59 |
| 9. | Zaključak..... | 63 |
| 10. | Literatura | 64 |
| 11. | Popis slika u tekstu..... | 66 |
| 12. | Popis tablica u tekstu..... | 69 |

1. Uvod

U ovom radu obradit će se mineraloške i geokemijske značajke boksita s područja Oklaja općenito, te značaj elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja u boksitima. Krški boksiti bit će u fokusu jer se istraživanje odvijalo na karakterističnom krškom području Dalmatinske zagore. Uzorci boksita sakupljeni su na području Oklaja, jednom od mnogobrojnih, iako malih dimenzija, ležišta boksita u Hrvatskoj. Kroz nekoliko različitih analitičkih metoda (difrakcija rentgenskih zraka na prahu (XRPD), masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS), polarizacijska mikroskopija), utvrdit će se mineraloški i kemijski sastav boksita. Elementi rijetkih zemalja dobili su na važnosti zbog razvoja tehnologije, a posebno u posljednjih desetak godina kada je potreba za čistom energijom na vrhuncu. Cilj ovog rada je utvrditi zastupljenost elemenata rijetkih zemalja te ostalih elemenata u tragovima koji danas predstavljaju kritične elemente u krškim boksitima, te primarne mineralne faze u kojima su oni zastupljeni.

2. Boksiti

Boksit je naziv za sedimentnu stijenu koja nastaje kao produkt kemijskog trošenja u uvjetima vlažne tropske i suptropske klime i koja se sastoji od aluminijevih hidroksida, željeznih oksida i hidroksida, minerala glina, titanijevog oksida, kvarca te različitih drugih minerala. Glavni minerali od kojih se sastoji boksit su: aluminijevi hidroksidi (gibbsit - $\text{Al}(\text{OH})_3$, böhmit - $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, dijaspor - $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), željezni oksihidroksid (goethit - $\text{FeO}(\text{OH})$), željezni oksid (hematit - Fe_2O_3), titanijev oksid (anatas - TiO_2), te kaolinit - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

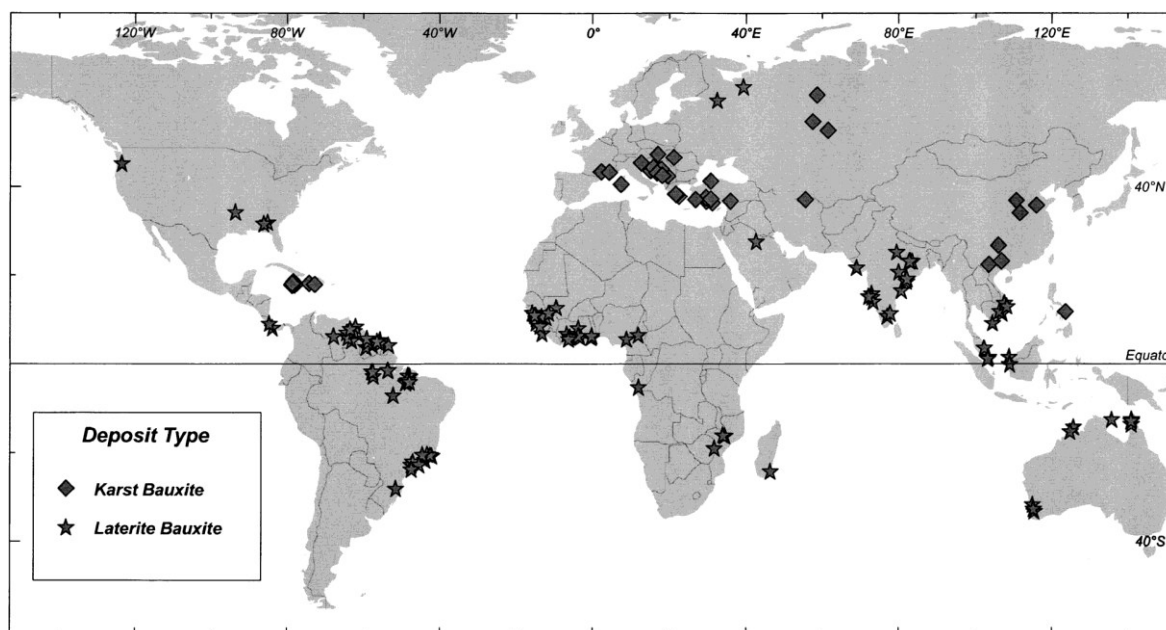
Najčešća podjela boksita je (Bardossy et al., 1995):

- a) lateritne boksite nastale *in situ* kemijskim trošenjem kojima je podloga sastavljena od alumosilikatnih stijena
- b) krške boksite nastale kemijskim trošenjem na karbonatnoj podlozi
- c) Tikhvin-tip boksita koji su produkt erozije laterita

Prema Bardossy (1982) čak 88% ležišta boksita u svijetu pripada lateritnim boksitima, 11% krškim boksitima, a Tikhvin-tipu boksita samo 1%.

Većina svjetskih ležišta krških boksita nalazi se u ovih 7 područja (Bardossy, 1982) (Slika 1):

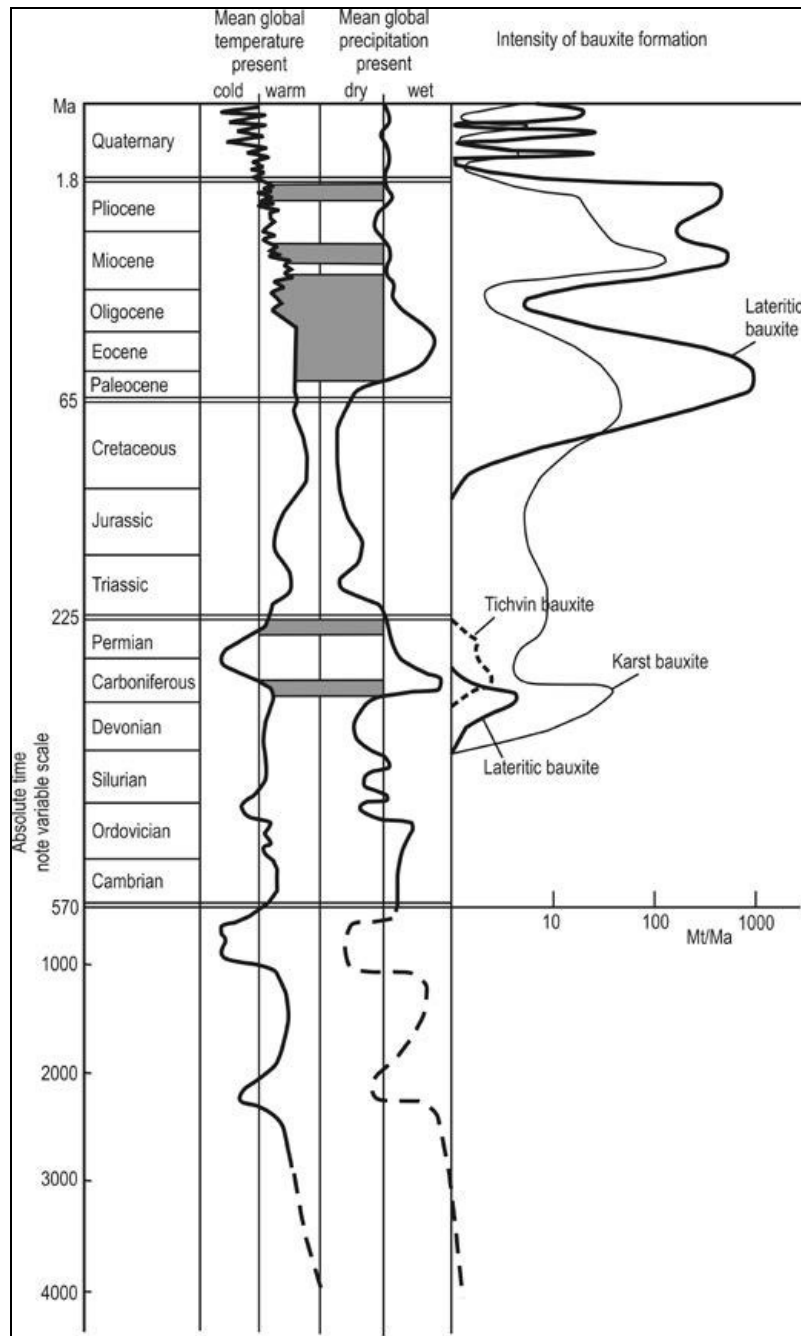
1. Karipski otoci (Jamajka, Dominikanska republika, Haiti)
2. sjeverni dio Sredozemlja (Francuska, Italija, Mađarska, Hrvatska, BiH, Grčka i Turska)
3. središnja Azija i područje Urala (Rusija, Kazahstan)
4. istočna Azija (Kina, Vijetnam)
5. područje od Irana do Himalaje (Iran, Pakistan, Afganistan)
6. jugozapadni dio Tihog oceana (Solomonski otoci, Filipini)
7. jugoistočni dio SAD-a



Slika 1. Rasprostranjenost ležišta krških i lateritnih boksita (preuzeto iz Meyer, 2004)

Razlika između krških i lateritnih boksita očituje se u mineraloškom sastavu: lateritni boksiti pretežno imaju gibbsit kao glavni mineral dok se krški sastoje od gibbsita, böhmita i dijaspora. Također kod krških boksita postoje prijelazni tipovi gdje se uz gibbsit ili dijaspor javlja böhmit. Boksiti su stijene s najvećim udjelom vode kemijski vezane u strukturi minerala pa tako udio H_2O u gibbsitu može biti do 30%, a u böhmitu i dijasporu 11-14%. Pravi krški boksiti sadrže manje od 10% SiO_2 (u obliku minerala glina, većinom kaolinita) dok se kod laterita SiO_2 javlja u relativno visokom postotku u obliku rezidualnih zrna kvarca (Bardossy et al., 1995).

Lateritni boksiti uglavnom se pojavljuju u tektonski stabilnim područjima unutar kratona uz povoljne klimatske uvjete, dobru drenažu i ishodišne stijene kao izvor materijala. S druge strane, krški boksiti pojavljuju se u tektonski nestabilnim pojasevima koje karakterizira rasprostranjena pojava karbonatnih platformi gdje se boksiti mogu akumulirati u raznim udubljenjima, krškim depresijama i ponorima (Bardossy et al., 1995). Prema Bardossy (1982), Bardossy et. al (1990), a nedavno i Retallack (2010) učestalost intenziteta stvaranja boksita kroz geološku povijest povezana je s razdobljima globalne tople i vlažne klime (Slika 2).



Slika 2. Prikaz relativnog intenziteta stvaranja boksita kroz geološku povijest (preuzeto iz Bardossy et al., 1990)

2.1. Krški boksiti

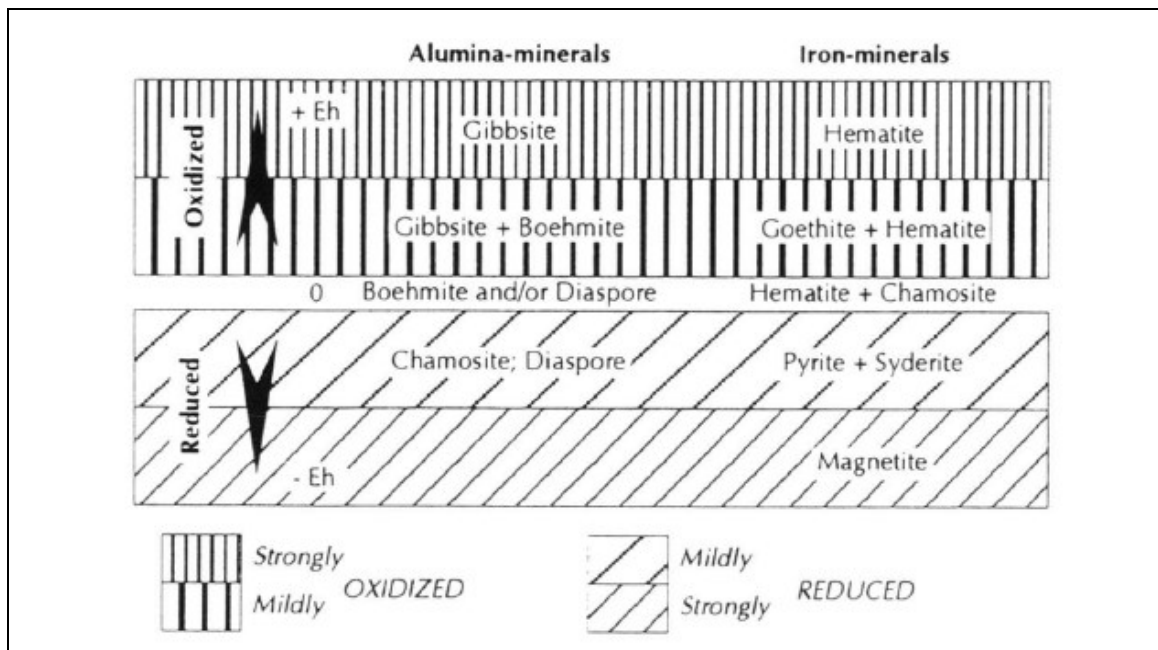
Izvor materijala kod krških boksita vjerojatno je, prema većini autora, poligenetski što znači da se produkti trošenja bilo koje stijene (magnetska, metamorfna, sedimentna) pod utjecajem tople i vlažne klime mogu pretvoriti u boksit. Materijal se može transportirati vodom ili vjetrom ili nastati *in situ* kemijskim trošenjem karbonatne stijene. Boksitizacija može započeti već prilikom transporta i nastaviti se nakon taloženja (Bardossy, 1982; Crnički, 1989; D'Argenio et al., 1995).

Na temelju intenziteta post-taložne boksitizacije, boksiti se mogu kvalificirati kao pretežno autohtoni ili alohtoni (D'Argenio et al., 1995). Kod alohtonih boksita naslage su prošle proces boksitizacije na nekom drugom području, a zatim su transportirane i istaložene. Suprotno tome, kod autohtonih boksita naslage su istaložene *in situ* kao rezultat kemijskog trošenja, a zatim i boksitizacije. Primarne taložne teksture takvih boksita često su prikrivene zbog značajnih geokemijskih i tektonskih promjena koje se odvijaju tijekom procesa boksitizacije. Također, krški teren sa svojom karakterističnom topografijom omogućuje pretaložavanje nekonsolidiranog materijala i njegov transport u kratkom dometu (tzv. *paraautohtonija*) što rezultira teksturama sličnim primarnim te često nije moguće razlikovati autohtoni od paraautohtonog boksita (D'Argenio et al., 1995).

Mineraloške značajke krških boksita sadrže informacije o redoks uvjetima u kojima su se taložili ovisno o relativnoj razini paleovodenog stupca (visoka razina podzemne vode - reduktivni uvjeti; niska razina podzemne vode - nesmetana drenaža i oksidacijski uvjeti). Prema D'Argenio et al. (1995) postoje dva tipa krških boksita ovisno o njihovim uvjetima taloženja:

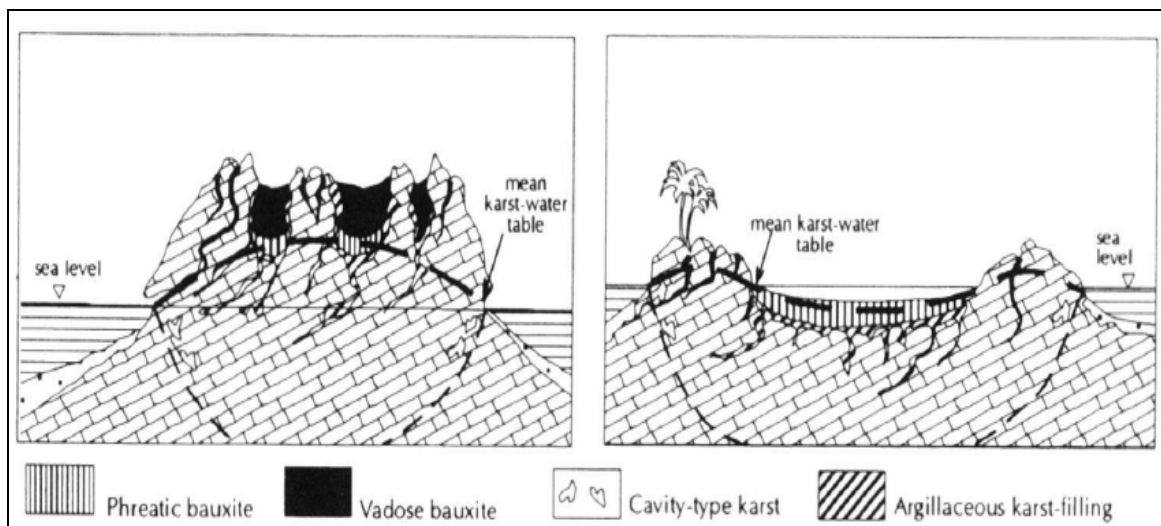
- a) vadozni boksiti kod kojih su ooidi/intraklasti i matriks jednako oksidirani, sadrže hematit i/ili goethit kao primarne željezne minerale te gibbsit i/ili böhmit (Slika 3). Bogati su „boksitofilnim“ elementima u tragovima poput V, Co, Ni, Cr, Zr i u nekim slučajevima REE koji su najčešće koncentrirani na dnu vertikalnog profila (Maksimović et al., 1979; Maksimović et al., 1991)
- b) freatski boksiti koji imaju slabije oksidirani (ili čak reducirani) blijedo obojeni matriks i ponekad isto tako blijedo obojene ootide i/ili intraklaste. Sadrže goethit, siderit i/ili pirit kao primarne željezne minerale te dijaspor i/ili böhmit (Slika 3). Također mogu sadržavati više ili manje istrunule biljne ostatke. Kemijska analiza

pokazala je da freatski boksiti imaju karakteristično slabo očitavanje elemenata u tragovima te se njihova raspodjela u vertikalnom profilu ne može pratiti.



Slika 3. Karakteristična mineralna parageneza boksita u odnosu na redoks uvjete u taložnom okolišu (preuzeto iz D'Argenio et al., 1995)

Taložni i dijagenetski facijes ne moraju nužno biti identični. Boksiti taloženi u vadoznim uvjetima (neometana drenaža vode) mogu prijeći u freatske uvjete (otežana drenaža vode) tijekom i nakon početnog taloženja te se može promijeniti njihov mineraloški i geokemijski sastav. Koliko će se promijeniti sastav ovisi o stupnju litifikacije naslaga (D'Argenio et al., 1995) (Slika 4).



Slika 4. Shematski prikaz nastanka vadoznih i freatskih boksita (preuzeto iz D'Argenio et al., 1995)

3. Elementi rijetkih zemalja (REE)

Elementi rijetkih zemalja (tzv. REE (Rare Earth Elements)) sastoje se od elemenata grupe IIIA (lantanidi), itrija (Y) i skandija (Sc), ali skandij se zbog svojih kemijskih svojstava najčešće izostavlja (Slika 5).

| Rare Earth Elements | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|----|----|--------------------------|----|----|----|----|--------------------------|----|----|----|-----|----|-----|----|-----|-----|--|--|--|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | |
| Cs | Ba | * | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | |
| Fr | Ra | ** | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Fl | Uup | Lv | Uus | Uuo | | | |
| | | * | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | |
| | | ** | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | |
| | | | Light Rare Earth Element | | | | | Heavy Rare Earth Element | | | | | | | | | | | | |

Slika 5. Položaj REE u periodnom sustavu elemenata

Najčešća podjela elemenata rijetkih zemalja je na lake (LREE) i teške (HREE). U LREE grupu spadaju elementi od La (atomski broj 57) do Gd (atomski broj 64), a u HREE grupu spadaju elementi od Tb (atomski broj 65) do Lu (atomski broj 71) (Tablica 1). Itrij se također ubraja u HREE grupu zbog sličnog ionskog radijusa i kemijskih svojstava (Henderson, 1996).

REE s parnim atomskim brojevima stabilniji su u prirodi od REE s neparnim atomskim brojevima. Zbog toga na dijagramu raspodjele koncentracija uzastopnih REE njihove vrijednosti skokovito variraju pa je potrebno provesti normalizaciju u odnosu na neki standard, najčešće na hondritni meteorit ili gornju koru (Henderson, 1996).

Tablica 1. Podjela REE, naziv, kemijski simbol, atomski broj

| Podjela | Naziv | Simbol | Atomski broj |
|-------------|-------------|--------|--------------|
| LREE | Lantan | La | 57 |
| | Cerij | Ce | 58 |
| | Praseodimij | Pr | 59 |
| | Neodimij | Nd | 60 |
| | Prometij | Pm | 61 |
| | Samarij | Sm | 62 |
| | Europij | Eu | 63 |
| | Gadolinij | Gd | 64 |
| HREE | Terbij | Tb | 65 |
| | Disprozij | Dy | 66 |
| | Holmij | Ho | 67 |
| | Erbij | Er | 68 |
| | Tulij | Tm | 69 |
| | Iterbij | Yb | 70 |
| | Lutecij | Lu | 71 |
| | Itrij | Y | 39 |

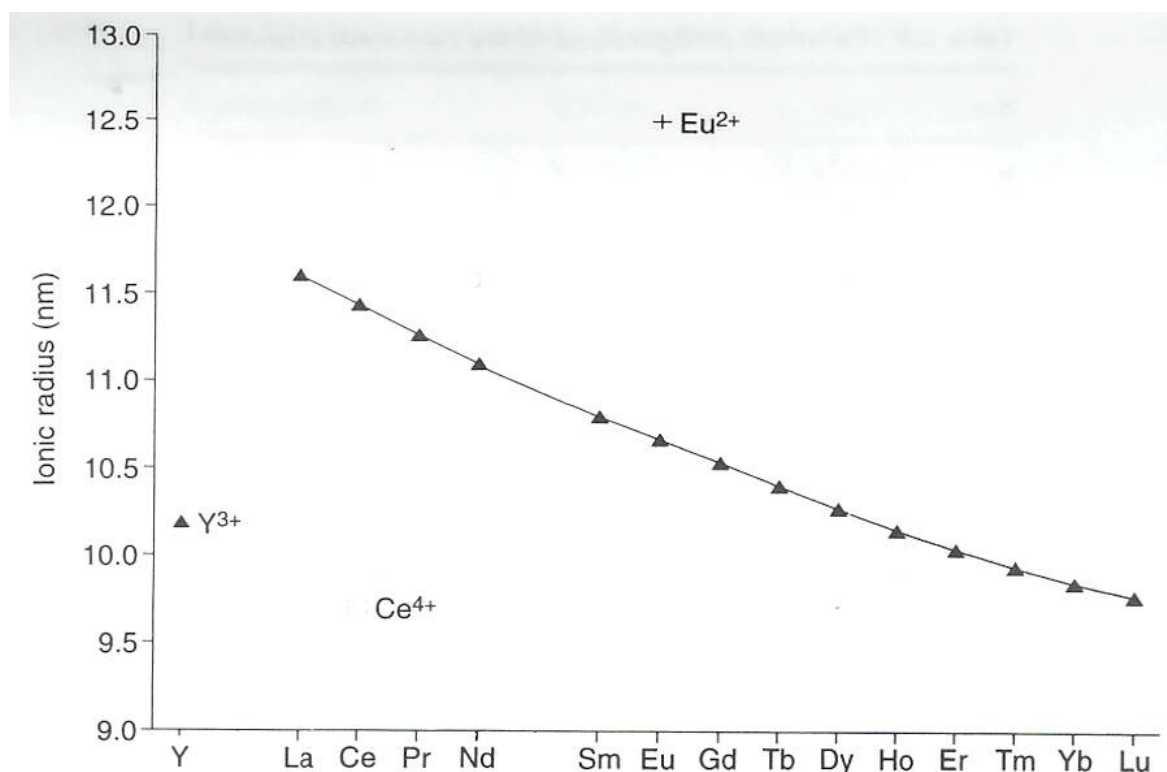
Elementi rijetkih zemalja imaju slična svojstva zbog slične elektronske konfiguracije, a odlučujući faktor je raspored elektrona oko jezgre elementa. Elektroni u elementima od La do Lu popunjavaju unutrašnju 4f orbitalu od Ce do Yb (dok vanjske 5d orbitale ostaju nepopunjene), uz iznimku Gd koji ima elektron u 5d orbitali. La i Lu također imaju po jedan elektron u 5d orbitali. U oksidiranom stanju elementi nemaju elektrona u vanjskoj 5d orbitali pa se svaka promjena u broju elektrona odnosi na unutrašnju 4f orbitalu. Upravo ta činjenica pokazuje da je promjena elektronske

konfiguracije vezana za unutrašnje 4f orbitale te zbog toga oni dijele slična svojstva (Henderson, 1996) (Tablica 2).

Tablica 2. Naboj i elektronska konfiguracija REE (modificirano prema Henderson, 1996)

| Atomski broj | Kemijski simbol | Naboj | Elektronska konfiguracija |
|--------------|-----------------|--------|---|
| 39 | Y | 3+ | [Kr] 4d ¹ 5s ² |
| 57 | La | 3+ | [Xe] 5d ¹ 6s ² |
| 58 | Ce | 3+, 4+ | [Xe] 4f ² 6s ² |
| 59 | Pr | 3+ | [Xe] 4f ³ 6s ² |
| 60 | Nd | 3+ | [Xe] 4f ⁴ 6s ² |
| 61 | Pm | - | [Xe] 4f ⁵ 6s ² |
| 62 | Sm | 3+ | [Xe] 4f ⁶ 6s ² |
| 63 | Eu | 2+, 3+ | [Xe] 4f ⁷ 6s ² |
| 64 | Gd | 3+ | [Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² |
| 65 | Tb | 3+ | [Xe] 4f ⁹ 6s ² |
| 66 | Dy | 3+ | [Xe] 4f ¹⁰ 6s ² |
| 67 | Ho | 3+ | [Xe] 4f ¹¹ 6s ² |
| 68 | Er | 3+ | [Xe] 4f ¹² 6s ² |
| 69 | Tm | 3+ | [Xe] 4f ¹³ 6s ² |
| 70 | Yb | 3+ | [Xe] 4f ¹⁴ 6s ² |
| 71 | Lu | 3+ | [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² |

Odnos atomskog broja i ionskog radijusa je obrnuto proporcionalan, odnosno povećanjem atomskog broja smanjuje se ionski radijus elementa (zbog povećanja naboja jezgre koja djeluje na elektrone unutar 4f orbitale) (Slika 6).



Slika 6. Prikaz ionskog radijusa REE u odnosu na atomski broj (preuzeto iz Henderson, 1996)

Svi REE imaju naboj 3+ osim Ce koji može imati naboj 4+ i Eu koji može imati naboj 2+. Ce^{4+} nastaje u oksidativnim uvjetima i smanjuje mu se ionski radijus pa se lakše smješta u kristalnu strukturu dok Eu^{2+} nastaje u reduktivnim uvjetima ulaskom elektrona unutar 4f orbitale. Zbog relativno velikog ionskog radijusa REE teško ulaze u kristalnu strukturu minerala pa ih se može nazvati inkompatibilnim elementima, iako se mogu supstituirati s drugim velikim kationima kao što su Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zr^{4+} , Th^{4+} i U^{4+} .

Elementi rijetkih zemalja su vrlo elektropozitivni i uglavnom stvaraju ionske veze u silikatima, oksidima, halidima, karbonatima, fosfatima, arsenatima i boratima (Henderson, 1996).

4. REE u sedimentacijskom ciklusu

Ponašanje REE u sedimentacijskom ciklusu razlikuje se u odnosu na njihovo ponašanje kod magmatskih i metamornih stijena, ovisno o neposrednoj okolini i uvjetima u kojima se nalaze. Razlika u mobilnosti REE je značajna. Dok su u sedimentnom ciklusu REE mobilni, skoro potpuna nepokretljivost njihova je karakteristika u magmatskim i metamornim stijenama (Crnički, 1989).

Prisutnost vode igra značajnu ulogu u mobilnosti REE. U aridnim uvjetima karakterizira ih nepokretljivost i stabilnost dok se u uvjetima vlažne klime, posebice kod izmjene vlažne i suhe sezone kada nastupa kemijsko trošenje, REE mobiliziraju i migriraju. Općenito, u vodenoj sredini REE su izrazito pokretljivi i to na način da se adsorbiraju na koloidne čestice gline ili su otopljeni kao ioni ili kompleksni ioni (Ahmadnejad, 2017; Crnički, 1989; Mongelli, 1993).

Mobilnost REE ovisi i o njihovom ionskom radijusu i pH vrijednosti sredine u kojoj se nalaze. Laki REE imaju veći ionski radijus i mobilniji su u kiselim sredinama (Maksimović, 1976). Kao samostalni ioni lako mogu otići u otopinu ili će graditi topive kompleksne spojeve s ionima hidrokarbonata, fluora, fosfora, kalija, natrija, humusnim ionima i tako se slobodno kreću u kiseljoj otopini. U bazičnoj sredini pak postaju nemobilni, neće otići u otopinu, a oni koji se nalaze u otopini najčešće budu adsorbirani na koloidne čestice gline. S druge strane, teški REE lako su mobilni u bazičnim sredinama i grade topive kompleksne spojeve, dok u kiseljoj sredini ne mogu ući u kompleksne spojeve pa će također brzo biti adsorbirani na koloidne čestice gline i tako migrirati kroz sustav (Ahmadnejad, 2017; Crnički, 1989; Mongelli, 1993).

Vrijednost pH otopine također će imati ključnu ulogu u kretanju REE kroz proces boksitizacije. Prema (Crnički, 1989) faze stvaranja ležišta boksita su: (1) Kemijsko trošenje, (2) Lateritizacija I, (3) Boksitizacija I, (4) Transport, (5) Sedimentacija, (6) Lateritizacija II, (7) Boksitizacija II. Mineralni materijal s prisutnim sadržajem REE može proći sve ili nekoliko ovih faza, a određene faze mogu se i ponavljati. Preduvjet za odvijanje svih procesa je topla i vlažna klima.

Prva faza odvija se u površinskom dijelu litosfere. Prisustvo CO₂, oborinske vode i kiselih uvjeta omogućuju kemijsko trošenje magmatskih i ostalih alumosilikatnih stijena. Profil trošenja započinje kiselo; s površinskim kaolinskim glinama, zatim postepeno

prelazi u bazičnu zonu dezintegracije. Neposredno ispod nalaze se ishodišne stijene. Početni stadij kaolinskih glina karakterizira sadržaj REE jednak sadržaju ishodišnih stijena, tj. ukupnom zbroju REE u glavnim mineralima ishodišnih stijena, a zatim se djelovanjem kiselih voda laki REE ispiru iz glina i uglavnom odlaze iz sustava, a udio teških se relativno povećava. Lateritizacija alumosilikatnih minerala može se odvijati *in situ*, tj. istovremeno s kemijskim trošenjem (I) ili nakon transporta i sedimentacije (II). U procesu lateritizacije dolazi do adsorpcije lakih REE na nastale hidrokside željeza.

Za proces boksitizacije vrijedi isto pravilo kao za lateritizaciju; može se odvijati *in situ* (I) ili nakon transporta i sedimentacije (II). U procesu boksitizacije otapa se silicij, a dolazi i do otapanja REE. Kada je pH nizak, migrirat će kao otopljeni hidroksidi, a kod višeg pH kao hidrokarbonati i kompleksni spojevi i kretat će se u smjeru podine ležišta. Ako naiđu na geokemijsku barijeru (npr. vapnenac) REE će se akumulirati (Maksimović, 1976; Maksimović et al., 1991). Njihova koncentracija u podinskom dijelu ležišta dokazuje *in situ* boksitizaciju (Maksimović, 1976, Maksimović et al., 1991). Prekrivanjem ležišta krovinskim naslagama značajno se smanjuje cirkulacija voda kroz ležište, također i vodopropusnost boksita. Proces boksitizacije i kretanja REE prema podini tada se zaustavlja. REE koji su u podinskom dijelu ležišta krškog boksita ili čine nove autigene minerale ili su adsorbirani na česticama gline (Maksimović et al., 1983). Primarna vertikalna distribucija REE i njihov spektralni odnos nastao za vrijeme boksitizacije neće biti poremećen nekim mogućim sekundarnim procesima poput piritizacije, resilikacije ili deferitizacije, kao niti tektonskim poremećajima. Ako su REE koncentrirani u krovini ležišta boksita, vjerojatno se radi o prevrnutom ležištu (Maksimović et al., 1979).

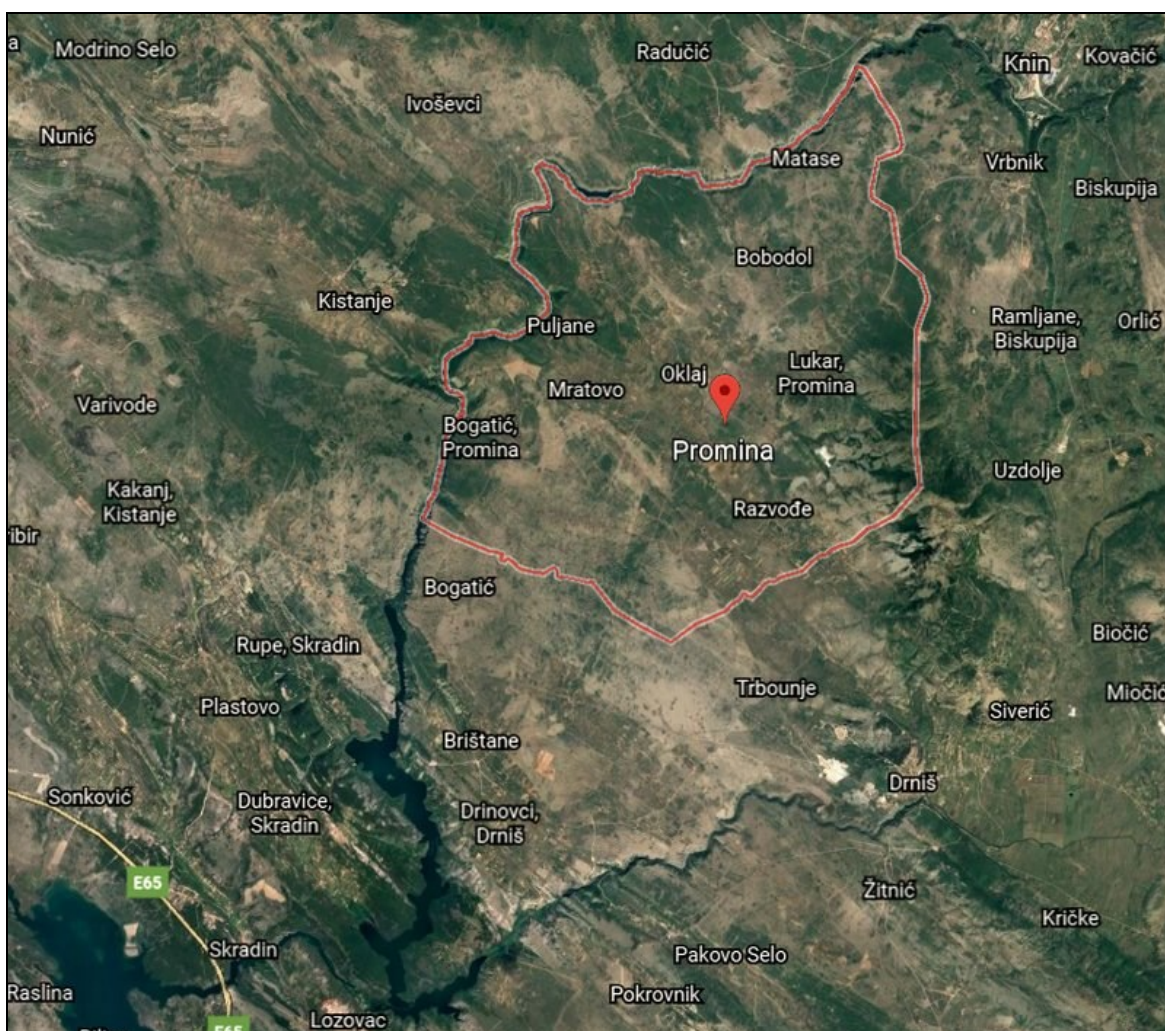
Transport REE, odnosno mineralnih čestica koje ih sadrže, moguć je vjetrom i vodom. Prilikom eolskog transporta REE su sadržani u rezistentnim mineralnim zrnima ili u koloidnim česticama gline i sitnog praha i ne dolazi do promjene u ukupnoj količini niti u odnosu lakih i teških REE. Za transport vodom karakteristično je vezanje REE na koloidne čestice gline i tada njihov udio značajno raste u glinenoj frakciji (Crnički, 1989). S obzirom na preferirani pH, u kiselim sredinama akumulirat će se teža frakcija REE, a u bazičnim sredinama nakupljat će se laki REE. Za prvi transportni ciklus karakteristično je da ukupna količina REE u glini odgovara sastavu izvorne stijene, a nakon pretaloživanja i miješanja sedimenta različitog porijekla i sastava nakon par ciklusa transporta doći će do preraspodjele REE-a u odnosu na ishodišnu stijenu.

Materijal donesen vjetrom ili vodom može se taložiti u suhim i dobro dreniranim depresijama. Za eolske sedimente taložene u takvim uvjetima karakteristično je da će spektar distribucije REE ili njihov sadržaj ostati nepromijenjen te neće doći do reakcija. Kada se sedimentacija odvija vodom, taložiti će se gline bogate teškim REE u slučaju kisele otopine, laki REE će biti odneseni kroz prirodne pukotine. Obrnuta je situacija u slučaju bazične otopine, a takvi uvjeti vladaju u kršu; dolazi do akumulacije glina s mnogo lakih REE. Na duljinu transporta u kršu može ukazivati odnos lakih i teških REE. Što je transport dulji, manja je količina teških lantanida jer se ispiru i odlaze iz sustava (Crnički, 1989; Maksimović et al., 1991).

5. Pregled istraživanog područja

5.1. Geografske značajke

Općina Promina nalazi se u Šibensko-kninskoj županiji. Smještena je u središnjem dijelu zagorskog područja županije na južnim padinama planine Promina prema zapadu, uz središnji dio rijeke Krke. Svojim položajem u širem prostoru nalazi se na podjednakoj udaljenosti od dva glavna naselja u zagorskom području županije, Drniša i Knina. Sjedište općine je naselje Oklaj udaljeno 47 km sjeveroistočno od grada Šibenika, 17 km sjeverozapadno od grada Drniša i 14 km jugoistočno od grada Knina (Slika 7).



Slika 7. Geografski položaj područja Oklaja (općina Promina)

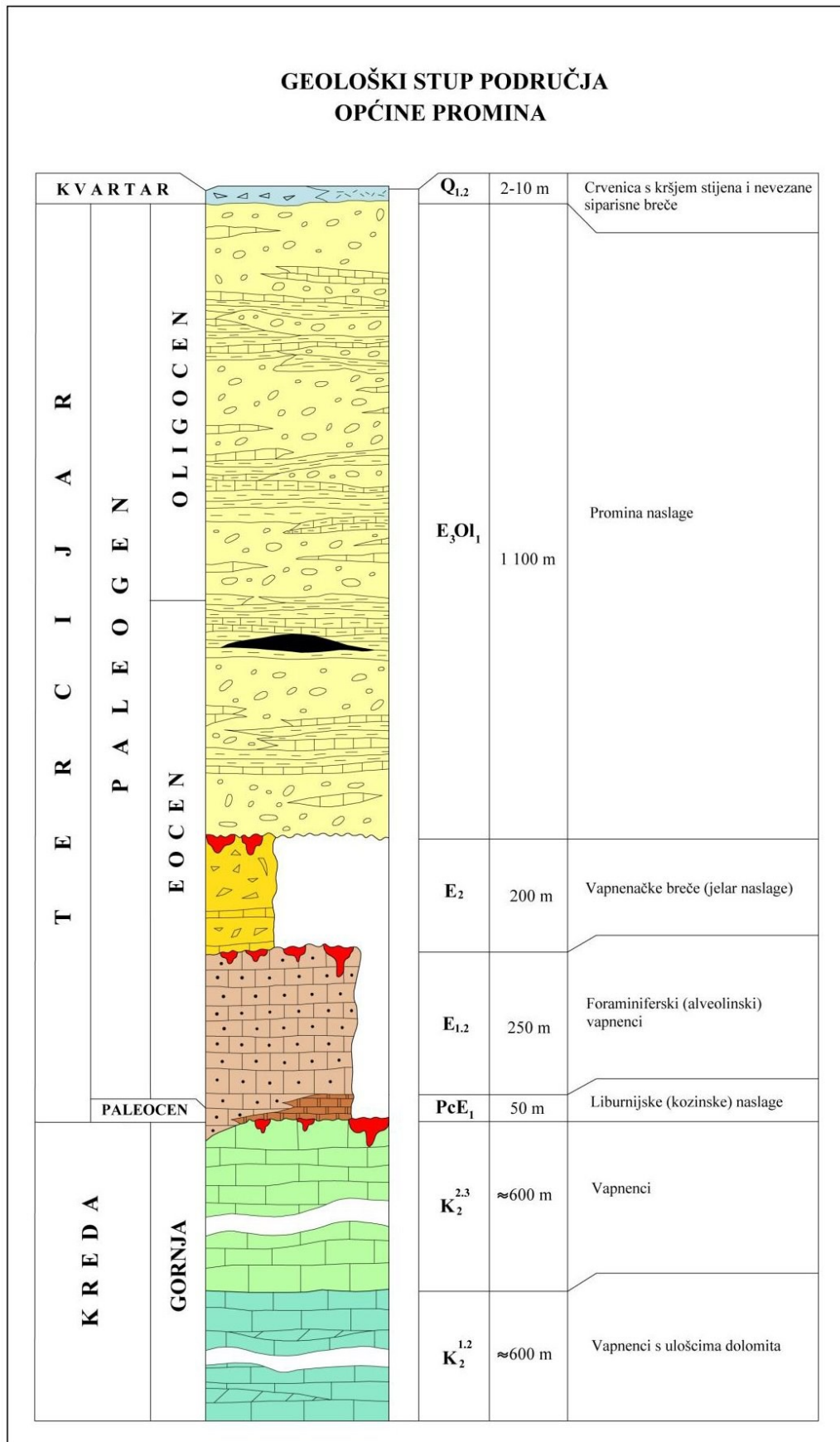
5.2. Geološke značajke

Cijeli prostor općine Promina obuhvaćen je naslagama gornje krede, paleogena i kvartara. Gornjokredne naslage zastupljene su razvojem karbonatnih stijena, naslage paleogena liburnijskim i foraminiferskim vapnencima te vapnenim brečama i Promina naslagama, a kvartarni sedimenti prisutni su kao nanosi u depresijama (Kruk et al., 2014) (Slika 8).

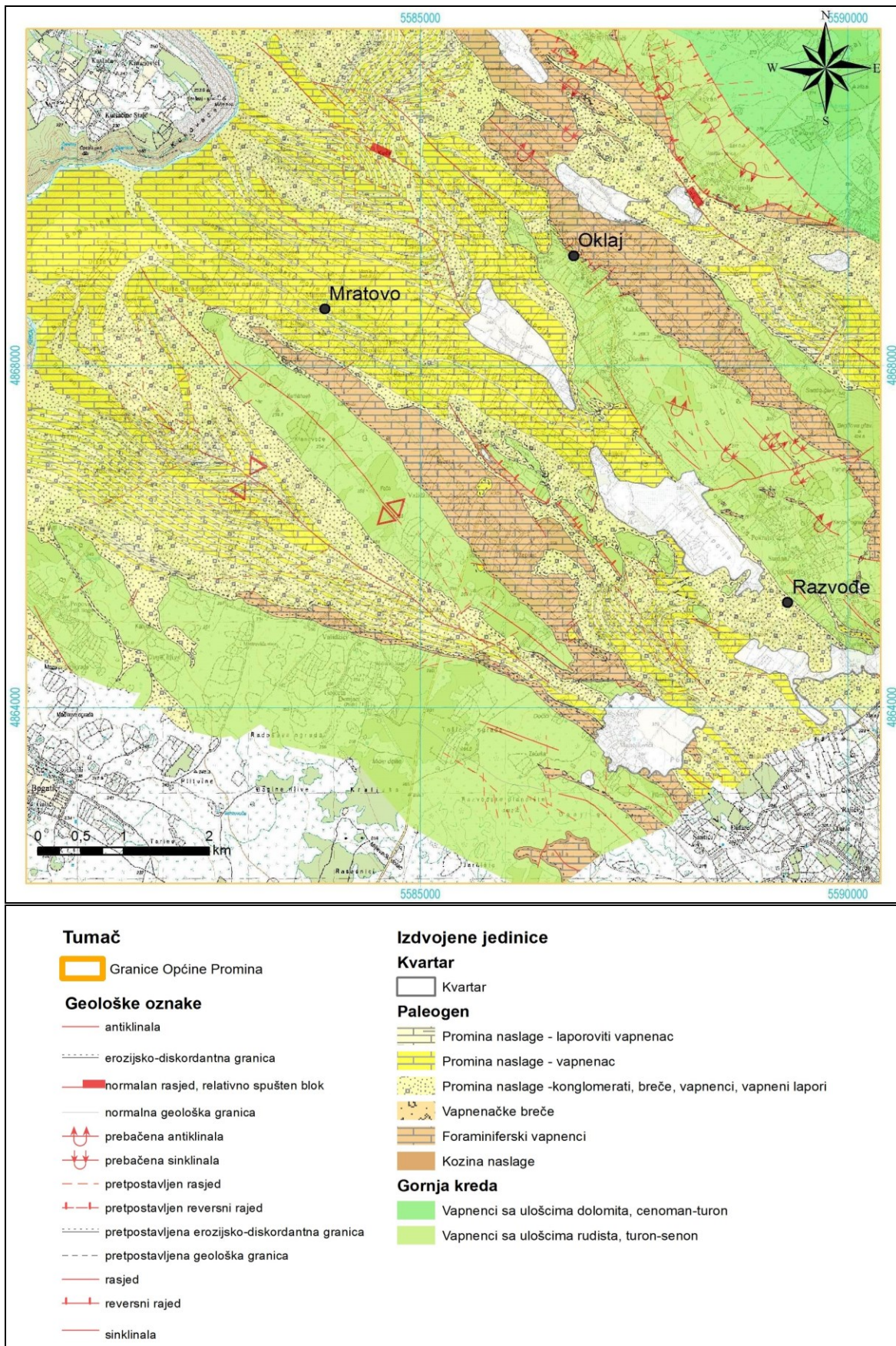
Naslage gornje krede na istraživanom terenu zastupljene su vapnencima i dolomitima cenoman - turona ($K_2^{1,2}$) i vapnencima turon - senona ($K_2^{2,3}$) (Kruk et al., 2014).

Značajan dio općine Promina pokriven je naslagama paleogena. Pri tome one zauzimaju najveći dio središnjeg dijela prostora od Razvođa do rijeke Krke, odnosno središnjeg dijela oklajsko - drniške, odnosno Prominske zaravni. Dio paleogenskih naslaga nalazi se i na jugozapadnim padinama planine Promine. Paleogenske naslage predstavljene su kozinskim vapnencima (PcE_1) - tzv. Liburnijskim naslagama, foraminiferskim vapnencima ($E_{1,2}$), vapnenim brečama (E_2) - tzv. jelar naslagama i šarolikim prominskim sedimentima - tzv. Promina naslagama (E_3, Ol_1) (Kruk et al., 2014).

Najmlađi član u stratigrafskom slijedu naslaga drniškog boksitonosnog područja su naslage kvartara. Rasprostranjenost im je relativno ograničena, nalazimo ih najčešće u poljima. Sastoje se od ilovina i zemlje crvenice manje ili više pomiješane s kršjem vapnenaca i produktima trošenja lapora. Najveće od tih površina su Vedrovo polje, Bilo polje, Oklajsko i druga manja polja (Kruk et al., 2014).



Slika 8. Geološki stup područja općine Promina (preuzeto iz Kruk et al., 2014)



Slika 9. Geološka karta i tumač (preuzeto iz Dedić et al., 2014)

5.3. Tektonika područja

Tektonske strukture karakteristične za drniško područje nastale su u orogenetskim fazama koje su se odvijale redom: s prijelaza krede u paleogen, u eocenu, te u mlađem kenozoiku. Pokreti u srednjem eocenu bili su vrlo značajni i na to upućuju mnoge strukturne forme, npr. izoklinalne bore ispod transgresivnih prominskih naslaga kao i ulomci valutica klastičnih naslaga donjeg perma i gornjeg trijasa u podinskim slojevima prominskih naslaga. Boranje koje se odvijalo u srednjem eocenu nastavlja se i kasnije pa se prominske naslage boraju zajedno sa svojom podinom, ali slabijim intenzitetom (Sakač, 1969).

Prema strukturnim karakteristikama, drniško područje moguće je podijeliti u četiri dijela: 1. struktura Kozjak (jursko-kredne naslage i erozijski ostatak prominskih naslaga), 2. tektonski prodor klastičnih stijena gornjeg perma i donjeg trijasa (i evaporitne naslage Kosova i Petrovog polja), 3. dislocirano područje sjeveroistočnih padina planine Promina i Ramljana (kredne naslage) i 4. jugozapadni dio područja s linearnim borama (gornjokredne i paleogenske naslage) (Sakač, 1969).

Jugozapadni dio drniškog područja grade nizovi antiklinala gornjokrednih i starijepaleogenih naslaga na koje dolaze lagano borane transgresivne prominske naslage. Karakteristika ovog područja je da se intenzitet dislociranosti naslaga mijenja od juga prema sjeveru, s naglaskom na veću dislociranost na sjeveru. Erozijska i kutna diskordancija izražena je u okolici Drniša, na Kalunu i kod Kumanova, a kod Oklaja i na južnim padinama Promine izrazito je vidljiva.

Dva strateška horizonta značajna su za ležišta boksita. Starija ležišta koja su u bazi paleogenih naslaga nemaju ekonomskog značaja, dok su mlađi boksiti u bazi prominskih naslaga. Ležišta boksita formirala su se na karbonatnoj podlozi srednjoeocenskog paleoreljeva pa ćemo ih nalaziti na gornjokrednim rudistnim i eocenskim foraminiferskim vapnencima. Na područjima gdje se u podlozi prominskih naslaga nalaze srednjoeocenski lapori, boksiti potpuno izostaju. Zapadno i sjeverno od Drniša najpoznatije su strukture s ležištima boksita. Te tektonske strukture nalaze se između Kaluna, Bogatića i Oklaja, a to su jednostavne sinklinale ili erozijskih ostaci većih sinklinalnih formi prominskih naslaga. Ležišta boksita nalaze se na različitim dubinama unutar ovih struktura, ali i na površini. U rudniku Kalun dubina iskopavanja seže čak do 350 m ispod površine. Između Drniša, Siverića i Razvođa, na jugoistočnom dijelu planine Promina nalazi se najizraženija struktura prominskih naslaga. Brahisinklinala s blago pognutim krilima sastoji se od četiri

zone konglomerata i tri zone lapora. U dobro otkrivenom paleoreljefu postoji niz malih udubina ispunjenih boksitom. Poprečni i dijagonalni rasjedi brojni su u drniškom području i presijecaju strukture s ležištima boksita (Sakač, 1969).

Srednjoeocenski paleoreljef u okolici Drniša svoj veliki potencijal za razvoj ležišta boksita duguje prostornom rasporedu stratigrafskih članova prominskih naslaga, vrstama stijena u njihovoj podlozi i tipovima tektonskih dislokacija. Trajanje eocenske kopnene faze bilo je kraće na južnom dijelu područja u odnosu na sjeverno. Orogenetski eocenski pokreti također su bili intenzivniji i značajniji na sjevernom dijelu ovog područja, a što je odigralo ulogu u stvaranju paleoreljefa. Podloga ovog paleoreljefa bila je karbonatna s foraminiferskim eocenskim i rudistnim gornjokrednim vapnencima na površini (Sakač, 1969).

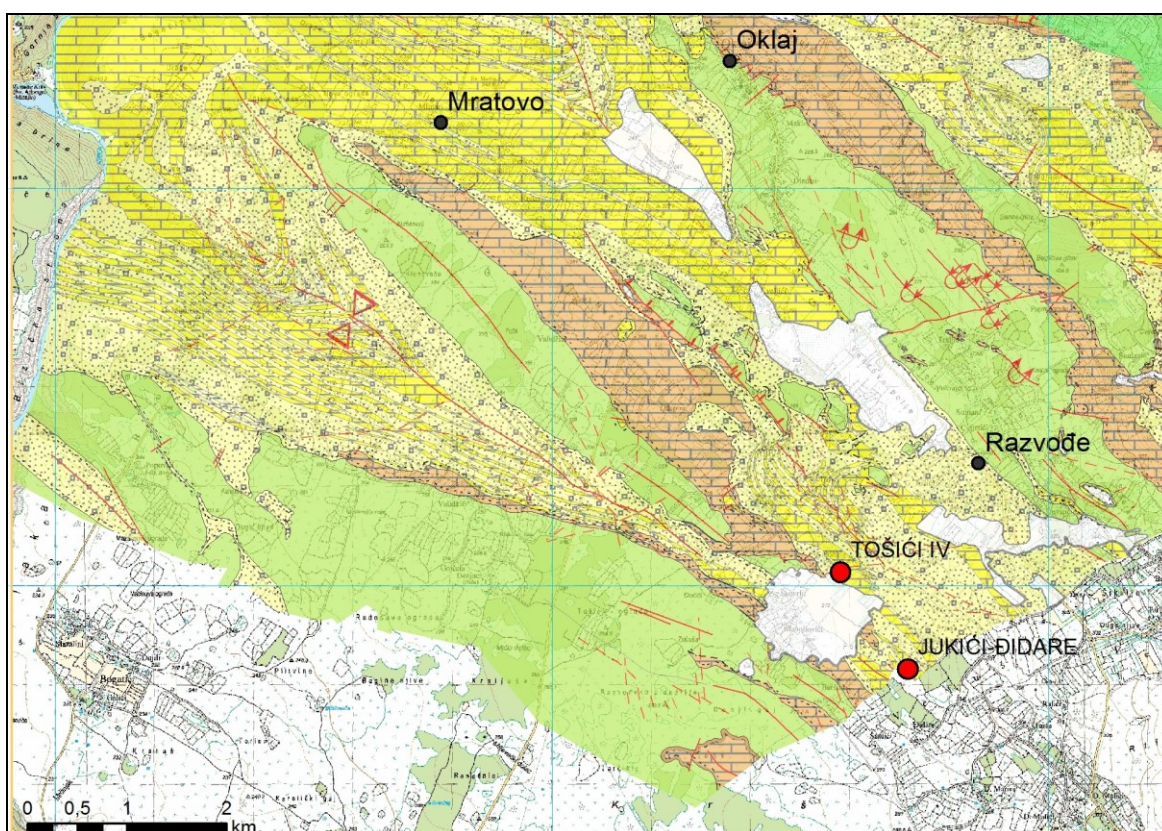
U uvjetima vlažne tropske klime, intenzivno se odvijalo kemijsko trošenje pa se od vapnenačkih stijena (foraminiferskih i rudistnih vapnenaca) te vapnenačkih lapora srednjeg eocena formirao mineralni materijal koji je prethodio nastanku boksita. Prema Sakač (1969) pri nastanku ovih boksita isključuje se mogućnost transporta mineralnog materijala, s obzirom da su izvorišne stijene za nastanak materijala prisutne na tom području.

Zaključeno je da je nastanak eocenskih boksita na ovom području heterolitnog karaktera s obzirom da se mineralni materijal formirao iz više različitih stijena. Osim vapnenaca, paleoreljef gradile su brojne druge stijene: srednjoeocenski vapnenački lapori i klastične naslage najgornjeg perma i donjeg trijasa (pješčenjaci, silitini šejlovi, pjeskoviti kalkareniti). Nastanak mineralnog materijala smatra se da je bio *in situ* s obzirom da su sve nabrojane stijene, isključivši klastite, dio paleoreljefa (Sakač, 1969).

5.4. Lokaliteti boksitnih ležišta

U općini Promina boksit se javlja u tri horizonta (Slika 8) od kojih su produktivna dva, paleocenski i srednje eocenski boksiti. Boksiti kojima su podina Jelar naslage imaju karakter pojava ili malih ležišta loše kakvoće i daleko su rjeđi. Najviše rezervi vezano je za srednje eocenske boksite na foraminiferskim vapnencima. U općini Promina postoji 160 lokaliteta pojava i ležišta boksita, od kojih je većina istražena i eksploatirana (površinskim ili jamskim načinom) u drugoj polovici prošlog stoljeća (Kruk et al., 2014).

U sklopu ovog diplomskog rada istraživana su ležišta boksita „Tošići IV“ i „Jukići - Đidare“ (Slika 10).



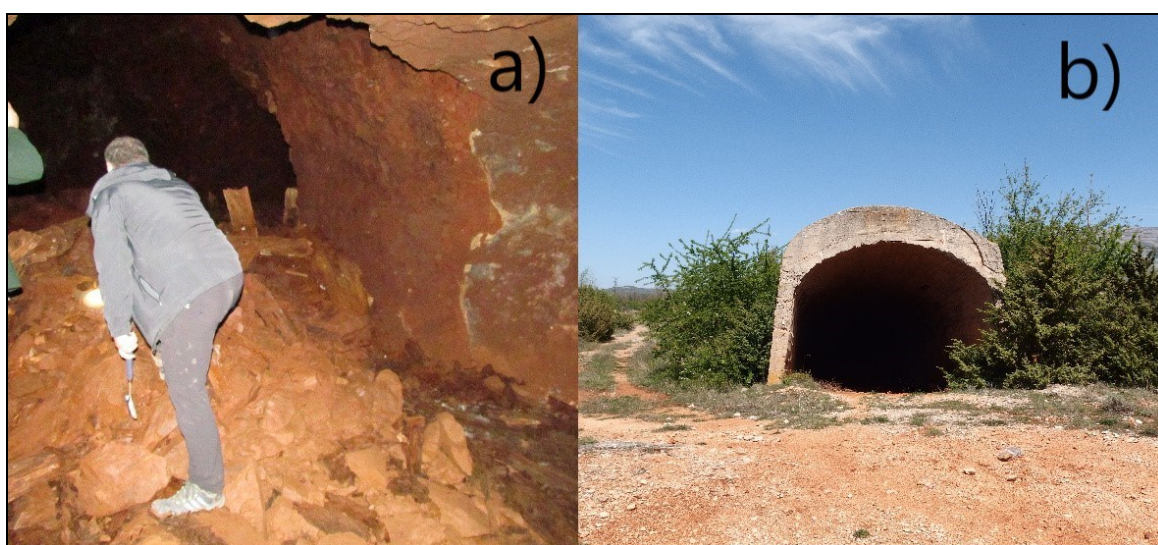
Slika 10. Isječak iz geološke karte s označenim geografskim položajem ležišta „Tošići IV“ i „Jukići-Đidare“ (prema Dedić et al., 2014)

Ležište boksita „Tošići IV“ nalazi se južno od istoimenog naselja, u njegovoj neposrednoj blizini od Razvođa, od lokalne ceste Oklaj-Drniš, udaljeno je oko 1,5 km jugozapadno. Ležište je podinsko i nalazi se unutar foraminiferskih vapnenaca. Na njemu je vršena površinska eksploatacija. Eksploatacijske rezerve preostale u ležištu iznose 14 500 t boksita (Kruk et al., 2014) (Slika 11).



Slika 11. Ležište boksita „Tošići IV“

Ležište boksita „Jukići-Đidare“ veliko je podzemno ležište južno od Jukića u selu Razvođe. Krovinu ležišta čini izmjena vapnenaca i konglomerata prominskih naslaga, a podinu predstavljaju foraminiferski vapnenci. Boksit je vađen podzemnom eksploatacijom prije Domovinskog rata, a za ponovno uspostavljanje ranije eksploatacije potrebno je utvrditi stanje jame, te dodatnim radovima sanirati oštećenja i urušene dijelove komunikacijskih hodnika i eventualno čelo radilišta (koje se nalazi u minski sumnjivom prostoru). Preostale eksploatacijske rezerve boksita u ležištu procijenjene su na 167 650 tona (Kruk et al., 2014) (Slika 12).



Slika 12. Ležište boksita „Jukići-Đidare“: a) unutar ležišta, b) vanjski ulaz u ležište

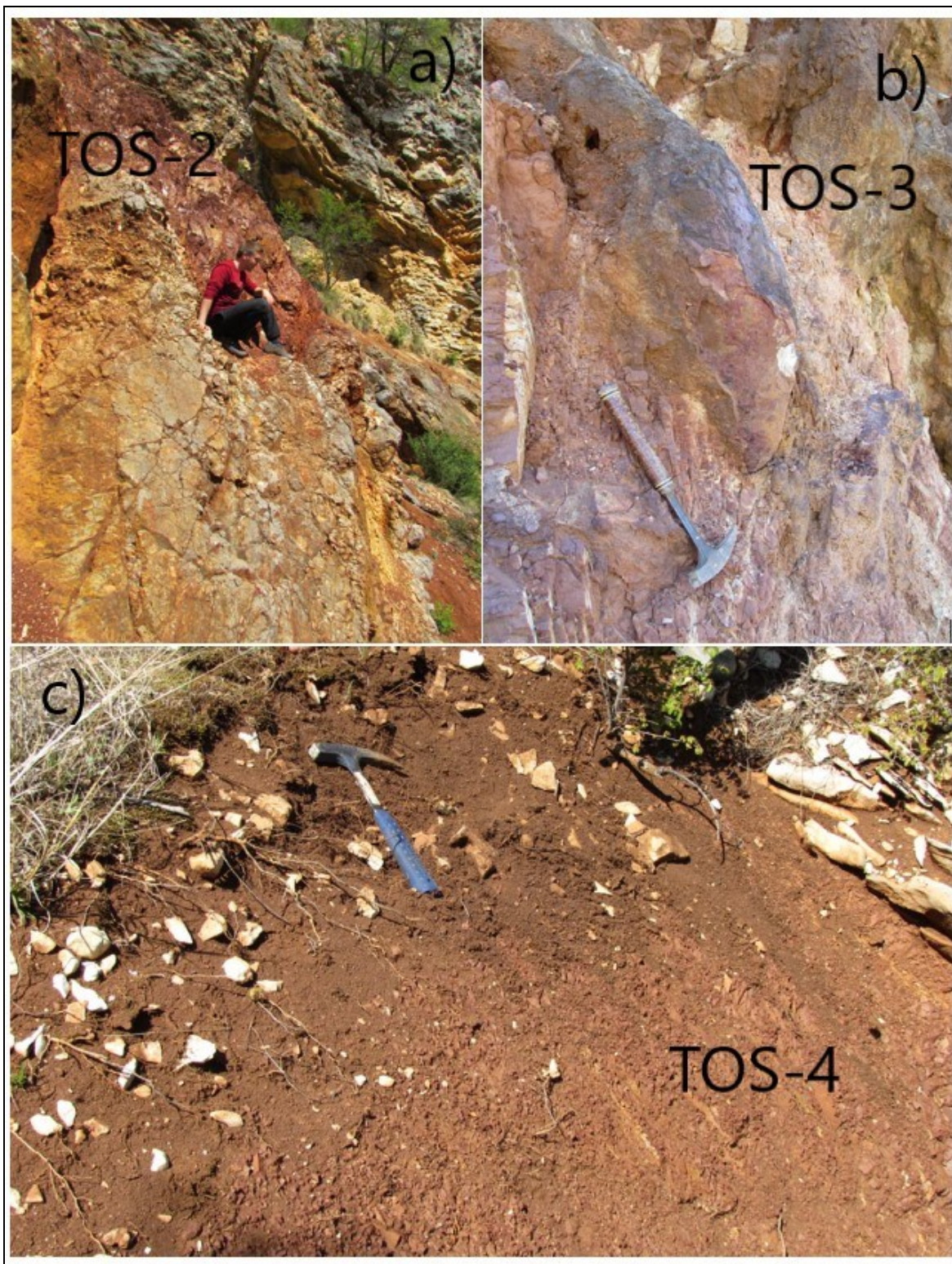
6. Uzorci i metode istraživanja

Terenski rad odrađen je u travnju 2019. godine na području Oklaja. Prikupljeno je ukupno devet uzoraka. Na lokalitetu Tošići IV uzeto je šest uzoraka boksita i dva uzorka vapnenca, od kojih je jedan uzorak krovinske naslage, a drugi podinske naslage. Uzorci boksita navodit će se oznakama: TOS-1-G, TOS-1-S, TOS-1-D (Slika 13), TOS-2 (Slika 14a), TOS-3 (Slika 14b), TOS-4 (Slika 14c). Oznake uzoraka vapnenaca su: TOS-1-K (krovina) i TOS-2-P (podina). Na lokalitetu Jukići-Đidare prikupljen je jedan uzorak boksita koji će nositi oznaku JUK-D (Slika 15). Svaki od uzoraka prvotno je usitnjen u mlinu, a zatim su ručno usitnjavani u ahatnom tarioniku. Uzorci su prosijani na sito veličine pora 0,0025 mm i od svakog uzorka dobiveno je ~50 g praha. Na svakom uzorku napravljena je rentgenska difrakcija na prahu, a u svrhu kemijske analize uzorci su poslani u laboratorij Bureau Veritas Minerals u Kanadi gdje su analizirani metodom ICP-MS. Svi uzorci boksita promatrani su pomoću polarizacijskog mikroskopa. Svaka od ovih metoda bit će pobliže objašnjena u nastavku.

Dodatno, uzorci boksita tretirani su otopinom zlatotopke. Od svakog uzorka uzeto je 2,5 g koji su otapani u 100 ml zlatotopke (smjesa koncentrirane dušične (HNO_3) i klorovodične (HCl) kiseline u volumnom omjeru 1:3) i stavljeni u kivetu. Zatim su uzorci stavljeni u digestor i promiješani svakih 15 min idućih 2 sata, a kasnije ostavljeni 24 sata unutar digestora. Idući dan bistra otopina iznad taloga je dekantirana u posudu, a u kivetu dodano 50 mL destilirane vode te su kivete centrifugirane 15 min na 2500 okretaja i zatim ponovo dekantirane bistre otopine. Taj postupak se ponovio u 4 ciklusa (centrifugiranje i dekantiranje) kako bi se dobio što bolji rezultat za netopivi talog. Netopivi ostaci uzoraka sušili su se na sobnoj temperaturi 48 sati, a zatim analizirali metodom rentgenske difrakcije na prahu. Oznake za netopive ostatke uzoraka boksita su: TOS-1-D ot, TOS-1-S ot, TOS-1-G ot, TOS-2 ot, TOS-3 ot, TOS-4 ot, te JUK-D ot.



Slika 13. Prikaz označenih mjesta uzorkovanja (TOS-1-D, TOS-1-S, TOS-1-G)



Slika 14. Prikaz označenih mjesta uzorkovanja: a) TOS-2, b) TOS-3, c) TOS-4



Slika 15. Prikaz označenog mjesta uzorkovanja (JUK-D)

6.1. Difrakcija rentgenskih zraka na prahu (XRPD)

Rentgenska difrakcijska analiza je metoda određivanja vrste i strukture krute tvari. Pomoću nje se kristalne tvari mogu i kvalitativno i kvantitativno analizirati, ali njena najveća primjena je u određivanju kristalne strukture. Kada snop rendgenskih zraka padne na kristal dio zraka prolazi, dio se apsorbira, a dio se raspršuje na elektronskom omotaču svakog atoma. Rezultat takve analize je difraktogram iz kojeg se prema visini i položaju difrakcijskih maksimuma mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku.

Dvije različite kristalne tvari, zbog različitog rasporeda ili vrste atoma, nikada neće dati istu rendgensku sliku, dok će isti mineral uvijek davati istu rendgensku sliku. Na tome se temelji kvalitativna identifikacija spojeva. Sustav identifikacije nepoznate kristalne supstance na temelju snimljenog rendgenograma, u današnje je vrijeme u potpunosti razrađen zbog velikog broja kristalnih spojeva. Za identifikaciju se koristi Hanawalt sustav u kojem su kristalni spojevi svrstani u skupine po razmaku d najjačeg intenziteta. Iz rendgenograma se najprije odrede kutevi θ , a zatim se preko Bragg-ove jednadžbe izračunaju međumrežne udaljenosti d . Vrijednosti međuplošnih udaljenosti se uspoređuju za 3 difrakcijska maksimuma najjačeg intenziteta, te se na taj način dolazi do naziva i kemijske formule spoja, te broja PDF (eng. *powder diffraction file*) kartice (PDF2, ICDD, 2004). Kartica sadrži sve d vrijednosti faze, Millerove indekse h , k i l , te parametre jedinične ćelije. Na taj način identificirana je nepoznata faza.

Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti

Svaki uzorak je pojedinačno usitnjen čekićem na sitne komadiće i stavljen u ahatni mlin na 10 do 15 minuta kako bi se potpuno pretvorio u prah. Za usitnjavanje je korišten mlin proizvođača Fritsch u vlasništvu Mineraloško - petrografskog zavoda PMF-a Zagreb. Nakon toga, uzorak je dodatno ručno usitnjen pomoću tučka i ahatnog tarionika u fini prah.

Difrakcijski podaci za sve uzorke su prikupljeni pomoću difraktometra za prah Philips PW 3040/60 X'Pert PRO (Slika 16). Korišteno je bakreno zračenje ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54055 \text{ \AA}$) pri 40 kV i 40 mA. Uzorci su snimani pomoću „spinnera“ (uređaj za rotaciju uzorka koji omogućava bolje statističke podatke prilikom difrakcije). Za snimanje netretiranih uzoraka boksita te uzoraka krovine i podine korišten je aluminijski nosač koji je umetnut unutar „spinnera“, a kod kojeg može doći do difrakcije i očitavanja difrakcijskog maksimuma samog nosača na $\sim 44,5^\circ 2\theta$. Kod snimanja netopivog ostatka uzoraka boksita

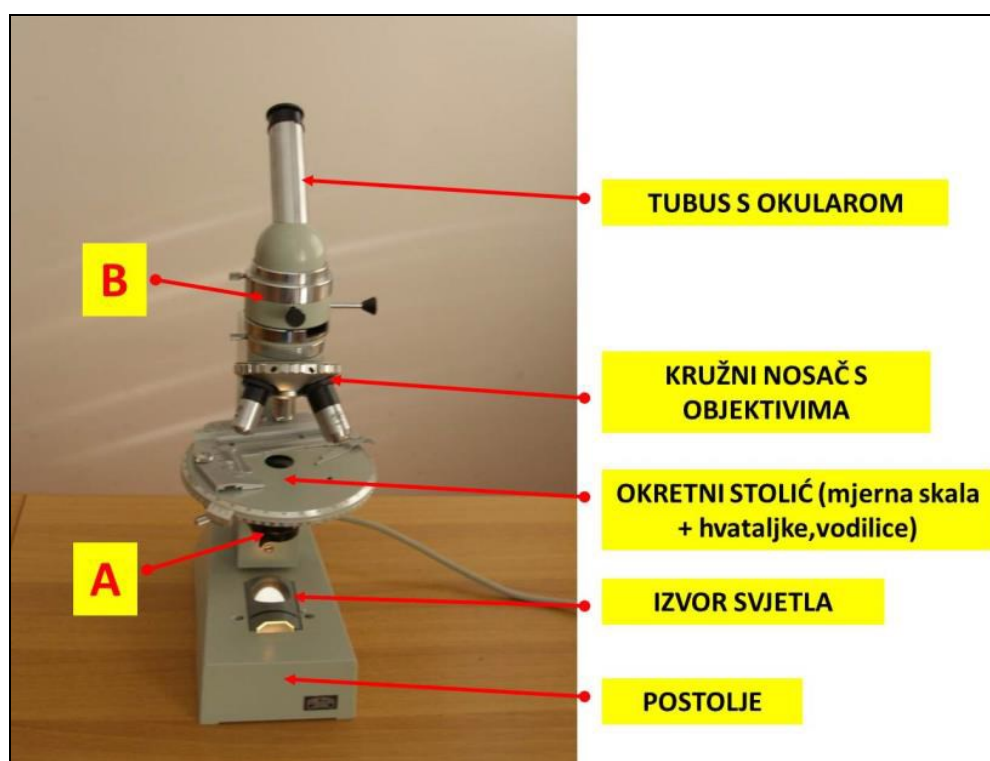
unutar „spinnera“ umetnuta je silicijeva pločica izbrušena mimo mrežnih ravnina gdje nije došlo do difrakcije na nosaču prilikom snimanja. Uzorci su snimani u rasponu 4 do $65^\circ 2\theta$. Korišten je korak od $0,02^\circ 2\theta$, a vrijeme rotacije „spinnera“ bila je 1 sekunda. Analiza difraktograma je provedena uz pomoć računalnog programa X'Pert HighScore Plus (PANALYTICAL, 2004).



Slika 16. Philips PW3040/60 X'Pert PRO difraktometar

6.2. Polarizacijska mikroskopija

Proučavanje optičkih svojstava mineralnih preparata provedeno je pomoću polarizacijskog mikroskopa, koji radi na principu linearne polarizacije svjetlosti (Slika 17). Linearna polarizacija svjetlosti je postupak kojim se titrajne ravnine svjetlosti svedu na jednu titrajnu ravninu. Time se omogućuje proučavanje anizotropnih minerala kod kojih svojstva ovise o brzini širenja svjetlosnih valova i u takvim uvjetima moguće je opisati karakteristike takvih minerala (Vrkljan et al., 2018).



Slika 17. Prikaz osnovnih dijelova polarizacijskog mikroskopa

Polarizaciju svjetlosti moguće je izvršiti pomoću brojnih metoda. Jedna od njih je polarizacija pomoću Nicol-ove prizme. Postupak dobivanja Nicol-ove prizme uključuje rezanje kristala kalcita pod određenim kutom i njegovo ponovno spajanje kanada balzomom te brušenje. Ulaskom zrake svjetlosti u ovako izrađen kristal kalcita ordinarna zraka se totalno lomi, odnosno izlazi iz kristala, a ekstraordinarna zraka postaje linearno polarizirana i kao takva dolazi do presjeka minerala promatranog pomoću mikroskopa. Metoda koja se još koristi za linearnu polarizaciju svjetlosti je polarizacija apsorpcijom, a koristi svojstva nekih minerala kod kojih jedna od zraka nastalih dvolomom može biti potpuno apsorbirana. Takav mineral može se koristiti kao polarizator dok druga zraka

nesmetano prolazi do presjeka promatranog minerala. Primjer takvog minerala je turmalin (Vrkljan et al., 2018).

Prilikom promatranja mineralnih uzoraka pomoću polarizacijskog mikroskopa svjetlo koje dolazi iz izvora propušta se kroz polarizacijski filter, tj. polarizator. Također moguće je proces uključiti i drugi polarizacijski filter, tj. analizator. Titrajna ravnina analizatora zakrenuta je za 90° u odnosu na polarizator, a ostale karakteristike su identične. Zakrenutost titrajne ravnine znači da svjetlo koje prođe polarizator neće biti propušteno kroz analizator. Analizator se uključuje za potrebe promatranja potamnjenja, interferencijskih boja i optičkog karaktera izduženja (Vrkljan et al., 2018).

Priprema uzoraka

Mikroskopski preparat izrađuje se na način da se od uzorka minerala ili stijene prvo izreže tanka pločica. Ona se lijepi na predmetno stakalce pomoću smole (obično tzv. kanadski balzam) te se abrazivni prahom (dijamantni ili korundni prah) brusi do debljine od 0,02 – 0,03 mm. Nakon brušenja preparat se prekriva pokrovnim stakalcem koje se na njega također pričvršćuje smolom. Ovom metodom analizirano je 7 netretiranih uzoraka boksita s oznakama: TOS-1-D, TOS-1-S, TOS-1-G, TOS-2, TOS-3, TOS-4, te JUK-D. Mikroskopska istraživanja provedena su u optičkom laboratoriju na Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a u Zagrebu.

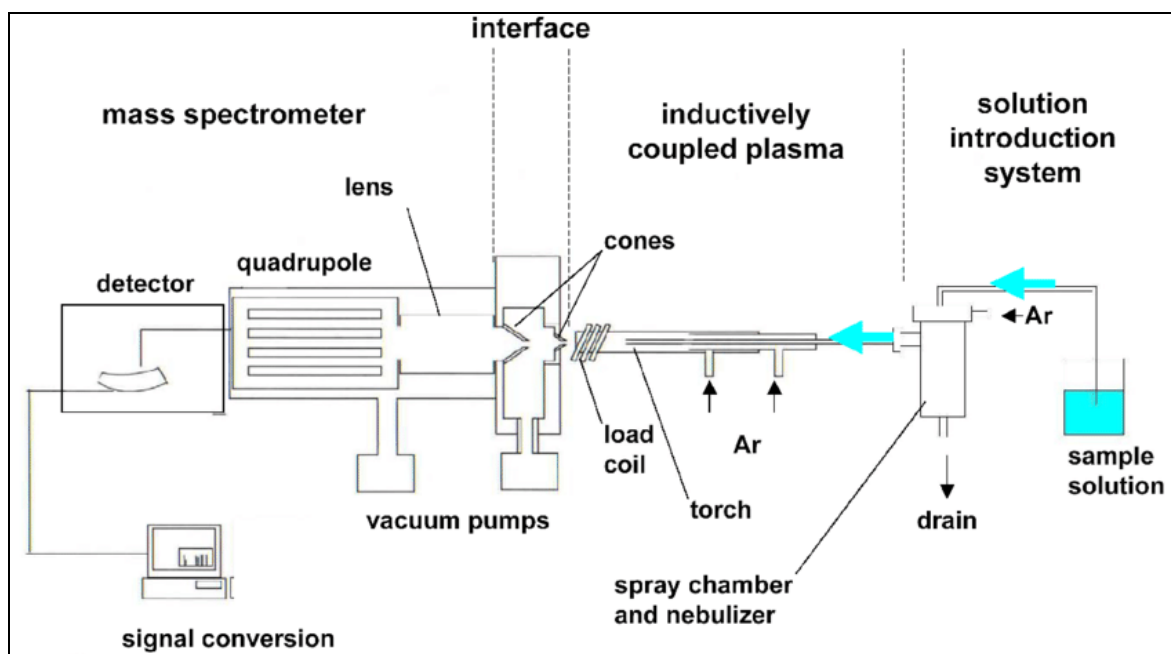
6.3. Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS)

Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) je tehnika u kojoj se induktivno spregnuta plazma koristi kao ionizacijski izvor, a detekcija se vrši masenom spektrometrijom.

ICP-MS metoda koristi se za analizu elemenata u tragovima, a najveću primjenu ima u poljima biomedicine, ekologije, geokemije i geologije. Velika prednost ICP-MS metode u odnosu na ostale metode atomske spektrometrije poput FAA (Flame Atomic Absorption), ETA (Electrothermal atomization) i ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) je mogućnost multielementarne analize, brzina same analize, limit detekcije i sposobnost mjerenja izotopa. ICP-MS može provoditi kvalitativne, polukvantitativne i kvantitativne analize (Thomas, 2004).

Načela rada ICP-MS

Danas dostupni ICP-MS instrumenti različitog su dizajna koji imaju slične komponente: raspršivač, komora za sprejanje, baklja i detektor, ali mogu se značajno razlikovati u dizajnu sučelja, instrumentu za odvajanje masa i vakuumskoj komori (Beauchemin, 2017) (Slika 18).



Slika 18. Shematski prikaz ICP-MS instrumenta (Beauchemin, 2017)

Argon se uglavnom koristi kao ionizacijski izvor uz temperaturu plazme od 5700 do 9700°C, prikladno za ionizaciju većine elemenata. Kvarcna baklja sastoji se od tri koncentrične cijevi u koje se uvode različiti protoci argona. Uzorci, koji obično moraju biti u tekućem obliku, u plazmi prolaze faze desolvacije, isparavanja, atomizacije i ionizacije prije nego uđu u maseni spektrometar. Nastali ioni se ekstrahiraju u sučelje masenog spektrometra kroz prvi i drugi konus koji su najčešće načinjeni od nikla, a zatim se fokusiraju pomoću niza ionskih leća u maseni analizator. Pozitivno nabijeni ioni se razdvajaju na temelju njihovih omjera mase i naboja i detektiraju upotrebom multiplikatora elektrona (Beauchemin, 2017).

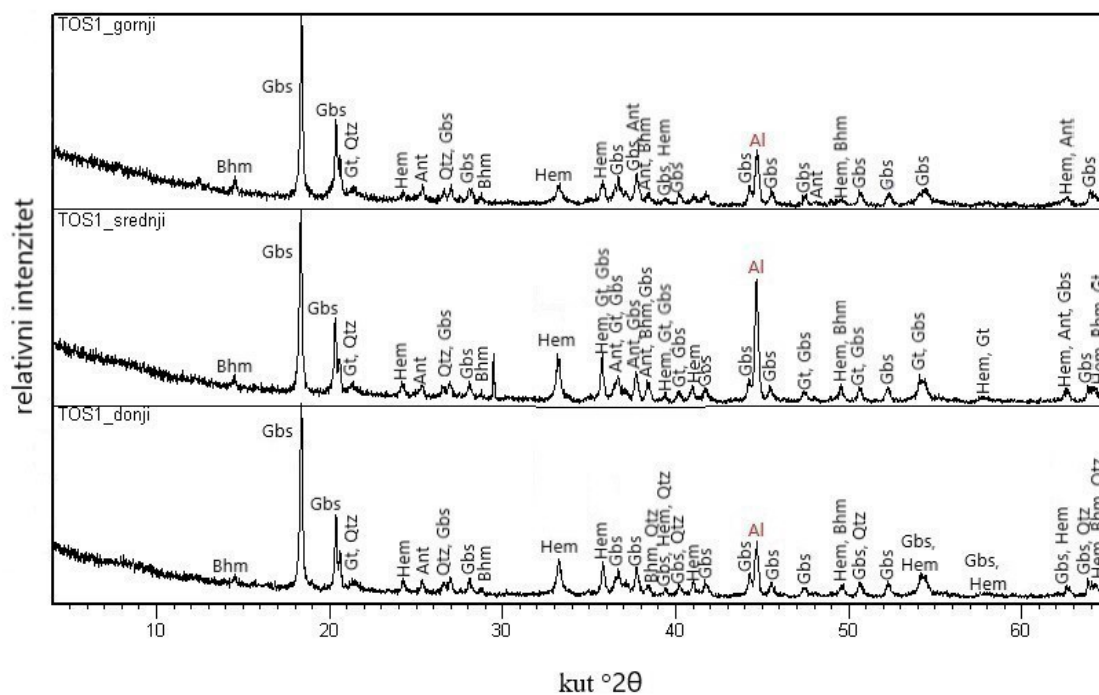
Priprema uzoraka i eksperimentalni uvjeti

Prvotna priprema uzoraka obavljena je na Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a u Zagrebu. Svaki od uzoraka boksita prvotno je usitnjen u mlinu, a zatim su ručno usitnjavani u ahatnom tarioniku. Uzorci su prosijani na sito veličine pora 0,0025 mm i od svakog uzorka dobiveno je ~50 g praha. Tako pripremljeni uzorci poslani su u Bureau Veritas Minerals u Kanadi gdje su analizirani ICP-MS metodom. Uzorci su prevedeni u otopinu taljenjem s LiBO_2 , te otapanjem uzoraka u zlatotopci.

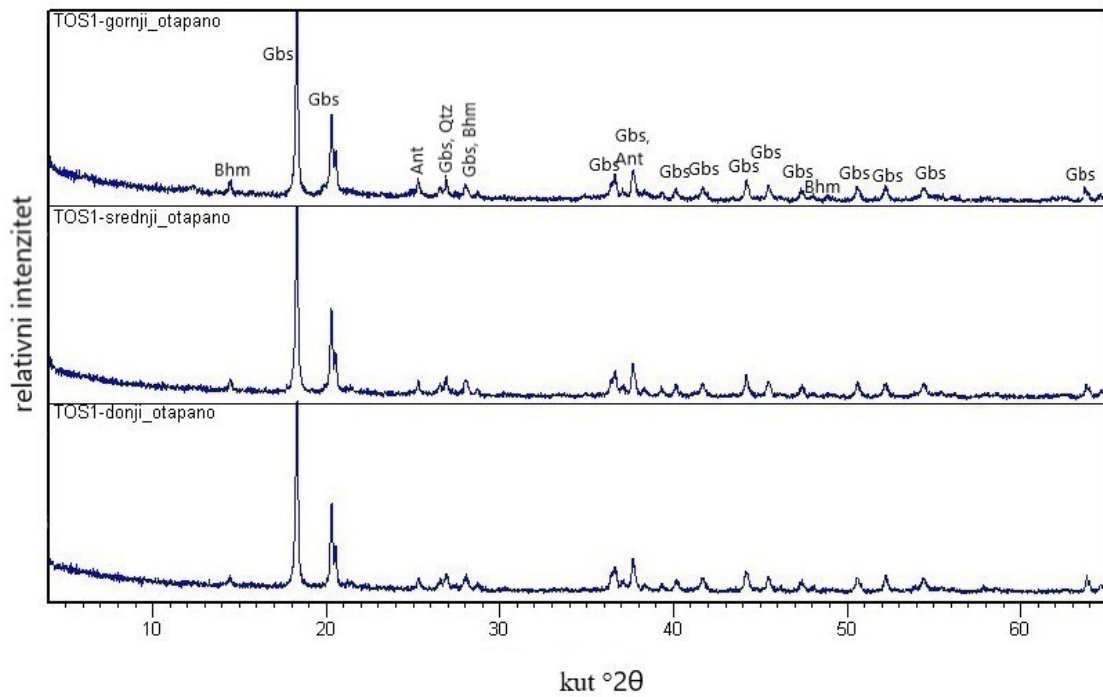
7. Rezultati

7.1. Difrakcija rentgenskih zraka na prahu (XRPD)

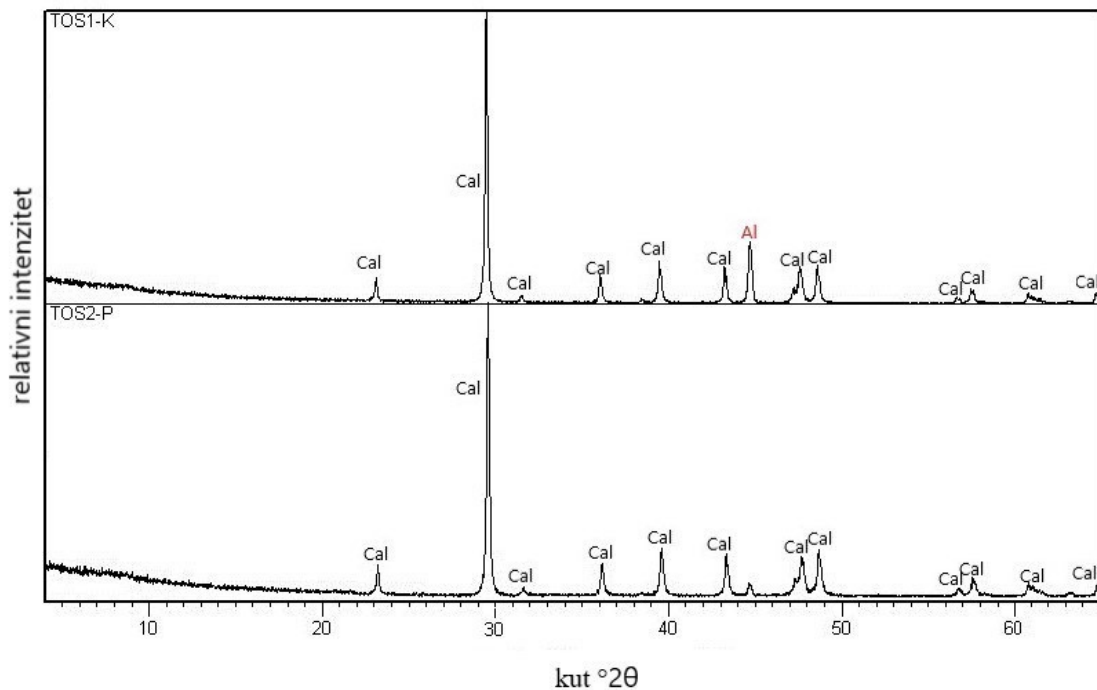
Metodom difrakcije rentgenskih zraka na prahu (XRPD) dobiveni su difraktogrami analiziranih uzoraka prikazani na slikama 19-28. Slike ujedno sadrže usporedne difraktograme netretiranih uzoraka (označenih crnom bojom) i uzoraka dobivenih nakon sušenja netopivog ostatka u procesu otapanja uzoraka u zlatotopci (označenih plavom bojom). Tumač kratica (Siivola et al., 2007): Ant - anatas, Bhm - böhmmit, Cal - kalcit, Gbs - gibbsit, Gt - goethit, Hem - hematit, Kln - kaolinit, Qtz - kvarc. Na pojedinim difraktogramima crvenom bojom i kraticom Al označen je difrakcijski maksimum aluminijskog nosača koji ne pripada samom uzorku.



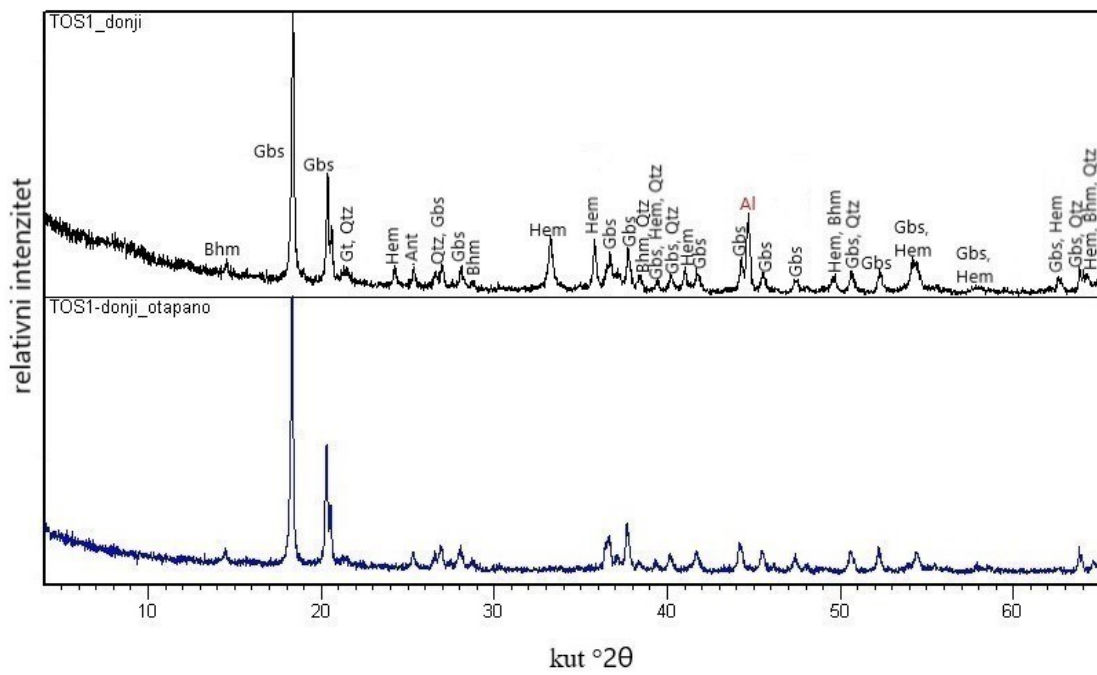
Slika 19. Prikaz usporednih difraktograma uzoraka TOS-1-G, TOS-1-S, TOS-1-D



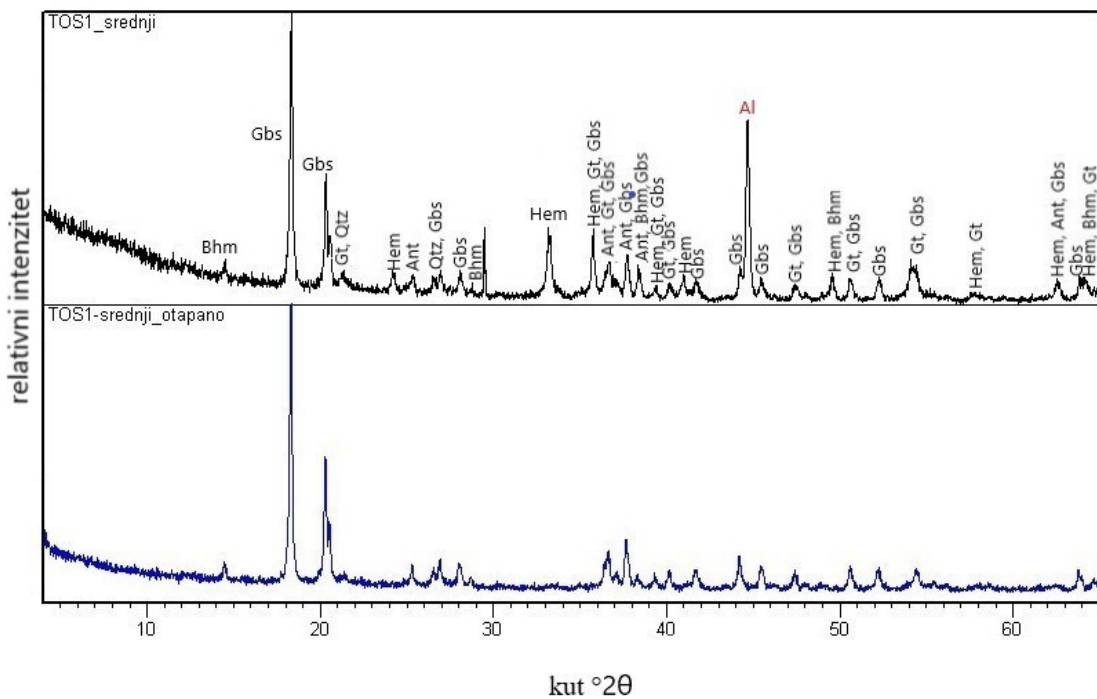
Slika 20. Prikaz usporednih difraktograma uzoraka TOS-1-G ot, TOS-1-S ot, TOS-1-D ot



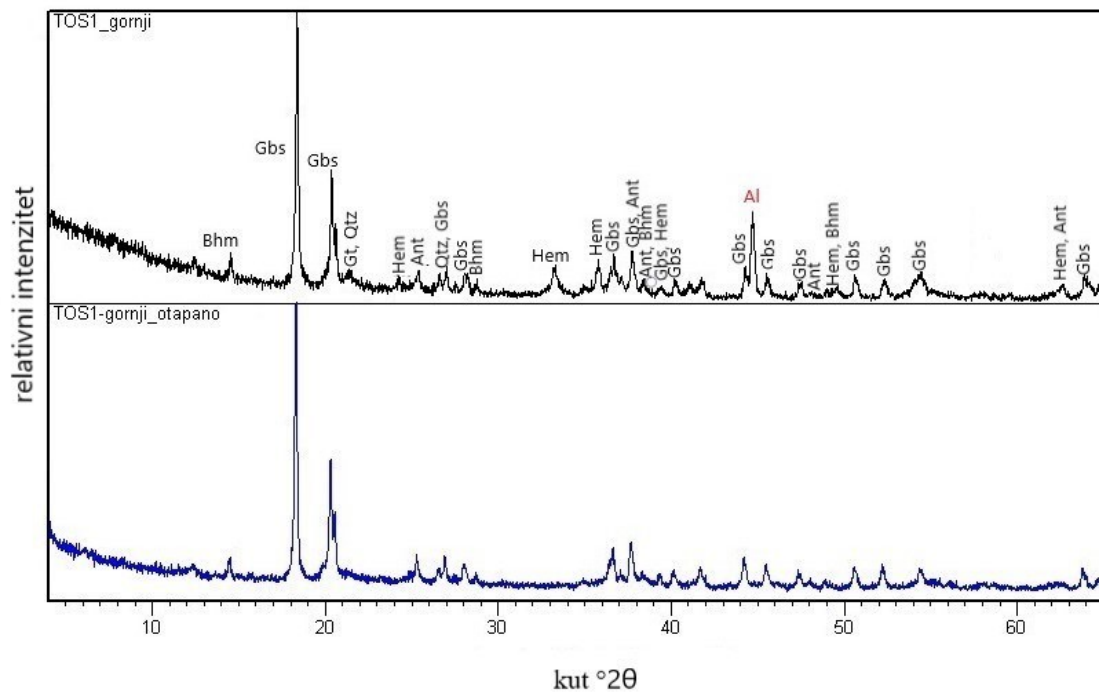
Slika 21. Prikaz usporednih difraktograma uzoraka TOS-1-K (krovina) i TOS-2-P (podina)



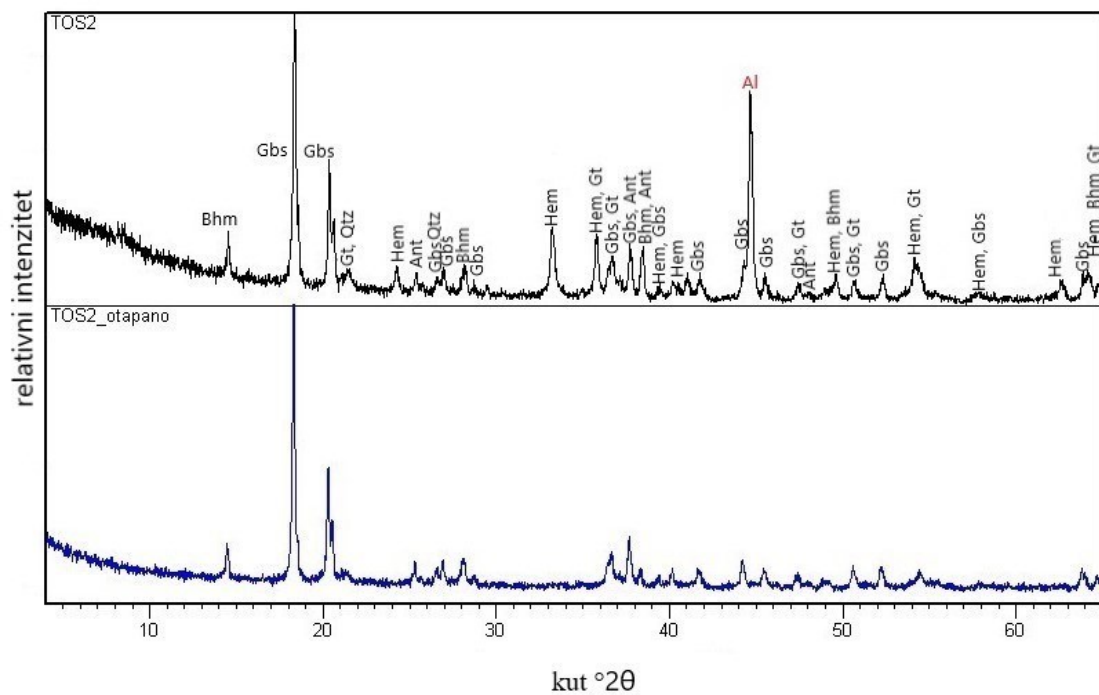
Slika 22. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke TOS-1-D i TOS-1-D ot



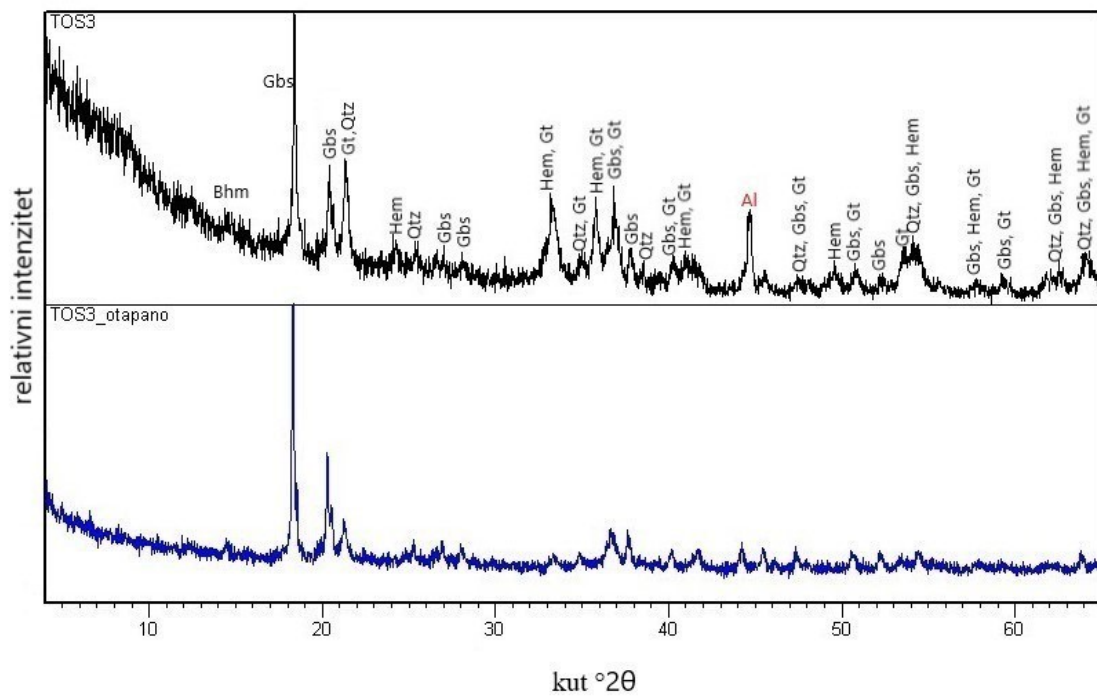
Slika 23. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke TOS-1-S i TOS-1-S ot



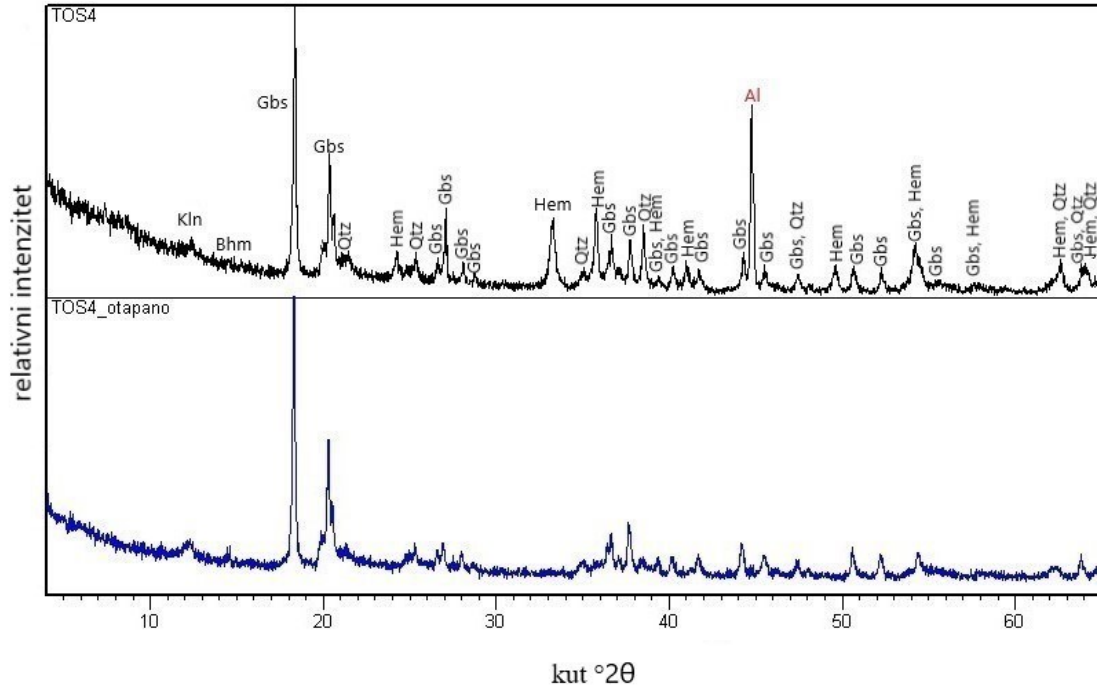
Slika 24. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke TOS-1-G i TOS-1-G ot



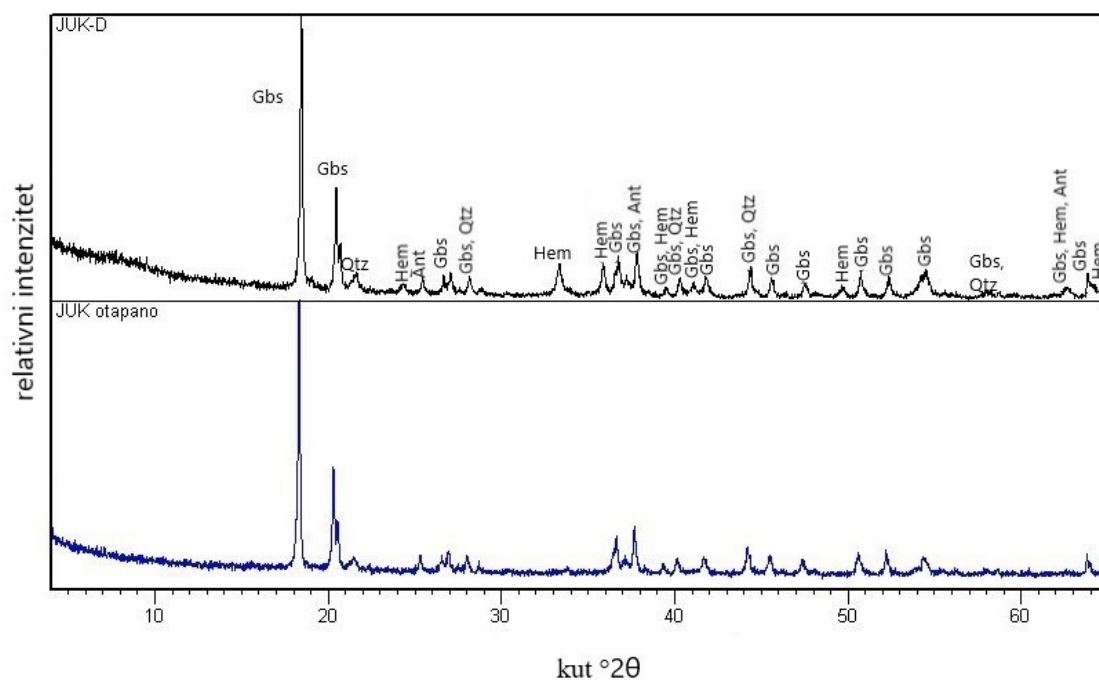
Slika 25. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke TOS-2 i TOS-2 ot



Slika 26. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke TOS-3 i TOS-3 ot



Slika 27. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke TOS-4 i TOS-4 ot



Slika 28. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke JUK-D i JUK-D ot

Mineralni sastav u svim uzorcima boksita je vrlo sličan i sastoji se od gibbsita, böhmita, hematita, goethita, kvarca i anatasa uz iznimku minerala kaolinita koji se pojavljuje samo na uzorku TOS-4. Kod otopljenih uzoraka primjećuje se smanjeni udio goethita i potpuno odsutstvo hematita. Uzorci krovine (TOS-1-K) i podine (TOS-2-P) sastoje se gotovo isključivo od minerala kalcita.

7.2. Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS)

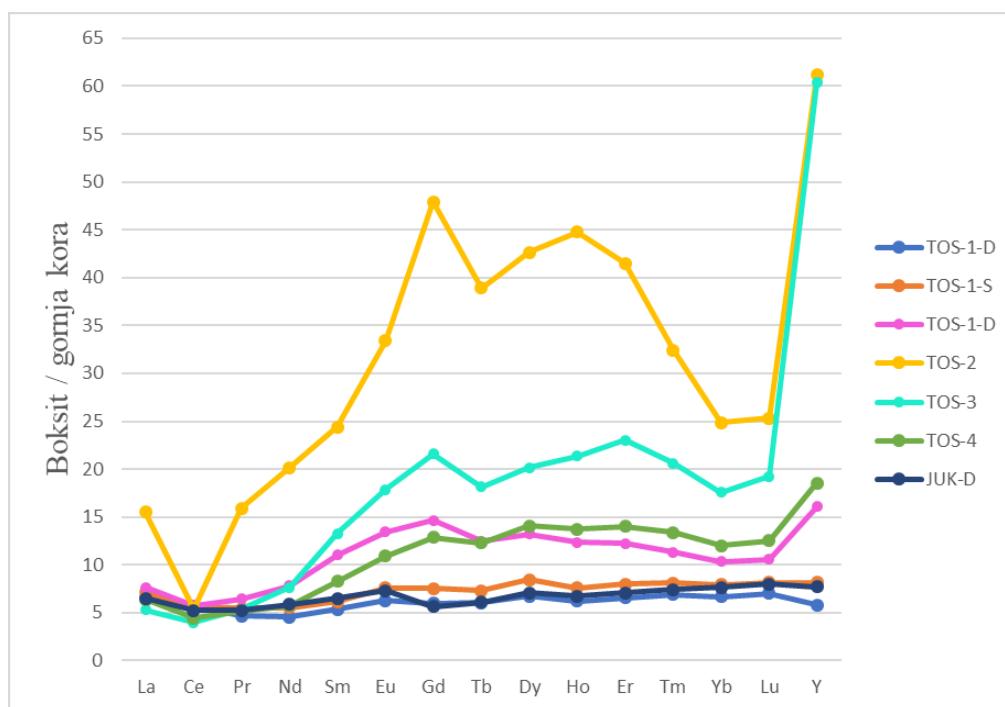
ICP-MS analizom netretiranih uzoraka boksita dobiveni su rezultati za koncentraciju glavnih elemenata i elemenata u tragovima (Tablica 3), a analizom otopljenog dijela uzoraka boksita također su dobiveni rezultati za koncentraciju glavnih elemenata i elemenata u tragovima (Tablica 4). Rezultati kemijske analize u svim se uzorcima podudaraju sa mineraloškom identifikacijom određenom difrakcijom rentgenskih zraka na prahu (XRPD).

U cilju normalizacije uzoraka boksita korišteni su standardi za hondritni meteorit i gornju koru (Henderson, 1996), a rezultati su prikazani pomoću spider dijagrama. Udio REE prikazan je dijagramom za netretirane uzorke boksita normaliziranim na gornju koru (Slika 29) i hondritni meteorit (Slika 30), te dijagramom za netopivi ostatak uzoraka boksita normaliziranim na gornju koru (Slika 31) i hondritni meteorit (Slika 32).

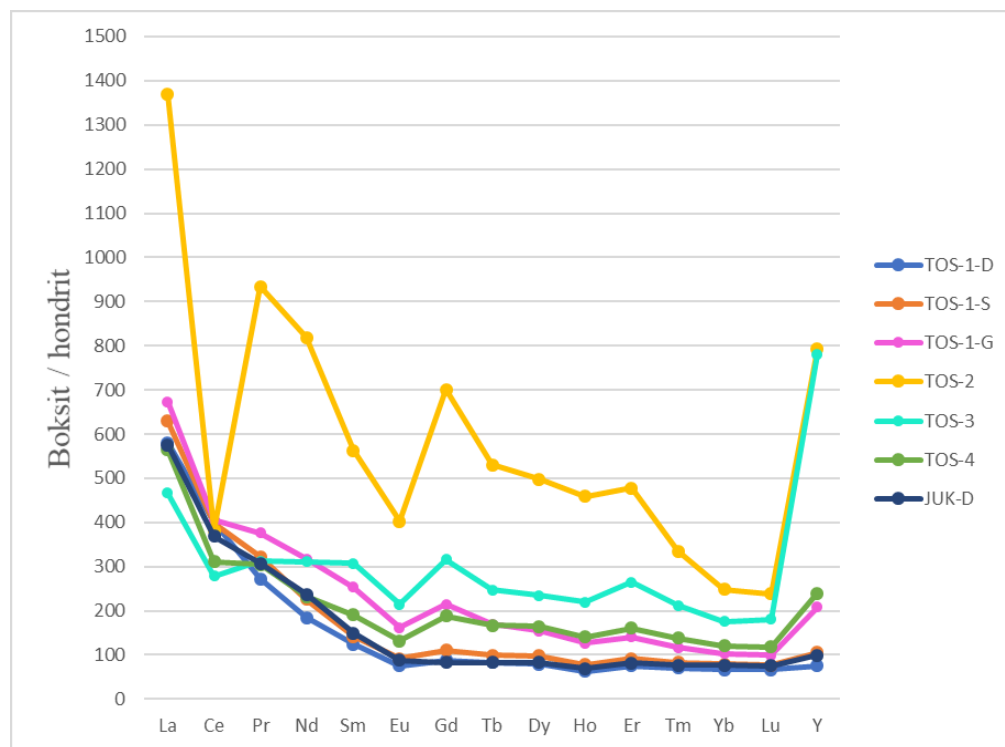
Pomoću rezultata ICP-MS analize gdje su korištene dvije metode pripreme uzoraka (otapanje uzorka u zlatotopci, taljenje s LiBO_2), izračunat je otopljeni udio Fe, REE, Al i Ti, a rezultati su prikazani u tablici (Tablica 5), te na grafikonu (Slika 42).

Tablica 3. Prikaz težinskog udjela elemenata u netretiranim uzorcima boksita

| | TOS-1-D | TOS-1-S | TOS-1-G | TOS-2 | TOS-3 | TOS-4 | JUK-D |
|--------------------------------|---------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| tež. % | | | | | | | |
| SiO ₂ | 2,21 | 4,14 | 8,98 | 2,49 | 6,78 | 14,2 | 1 |
| Al ₂ O ₃ | 47,12 | 46,43 | 47,34 | 46,82 | 33,79 | 41,05 | 48,35 |
| Fe ₂ O ₃ | 19,05 | 19,65 | 12,57 | 19,97 | 35,08 | 17,83 | 17,83 |
| MgO | 0,12 | 0,13 | 0,2 | 0,12 | 0,15 | 0,32 | 0,17 |
| CaO | 0,32 | 0,33 | 0,46 | 0,95 | 0,28 | 0,37 | 0,2 |
| Na ₂ O | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,04 | 0,04 | 0,02 |
| K ₂ O | 0,01 | 0,03 | 0,08 | 0,05 | 0,32 | 0,16 | <0.01 |
| TiO ₂ | 2,3 | 2,22 | 2,38 | 2,1 | 1,54 | 2,05 | 2,23 |
| P ₂ O ₅ | 0,2 | 0,22 | 0,25 | 0,39 | 0,42 | 0,15 | 0,27 |
| MnO | 0,9 | 0,3 | 0,72 | 0,12 | 0,09 | 0,12 | 1,32 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,112 | 0,125 | 0,153 | 0,133 | 0,092 | 0,165 | 0,138 |
| gubitak žarenjem | 27 | 25,8 | 26,1 | 25,9 | 20,6 | 22,9 | 27,8 |
| Ukupno | 99,44 | 99,42 | 99,32 | 99,1 | 99,2 | 99,45 | 99,45 |
| ppm | | | | | | | |
| Ba | 56 | 47 | 161 | 43 | 80 | 55 | 92 |
| Ni | 397 | 393 | 704 | 479 | 564 | 554 | 913 |
| Sc | 67 | 69 | 55 | 75 | 67 | 61 | 64 |
| Be | 8 | 5 | 4 | 13 | 17 | 10 | 4 |
| Co | 57,1 | 27,5 | 219,5 | 19 | 53,6 | 31 | 78,1 |
| Cs | 0,2 | 0,7 | 1,6 | 0,9 | 6,7 | 5,7 | <0.1 |
| Ga | 39,2 | 39,4 | 37,3 | 38,9 | 30,9 | 39 | 35,8 |
| Hf | 13,7 | 12,8 | 13,5 | 11,8 | 9,1 | 13 | 12,7 |
| Nb | 50 | 48,4 | 50,1 | 45,5 | 31,2 | 42,2 | 49,5 |
| Rb | 0,9 | 2,5 | 7,2 | 4,2 | 27,5 | 22,1 | 0,1 |
| Sn | 8 | 8 | 9 | 9 | 6 | 8 | 9 |
| Sr | 393,3 | 431,1 | 422,7 | 354,1 | 207,6 | 142 | 367,5 |
| Ta | 3,5 | 3,2 | 3,4 | 3 | 2,1 | 2,9 | 3,6 |
| Th | 46,5 | 47,1 | 47,2 | 45,6 | 30,8 | 41,6 | 46,6 |
| U | 11,2 | 11,1 | 12,5 | 11,2 | 9,3 | 9,2 | 10 |
| V | 1213 | 1224 | 1218 | 1455 | 1501 | 1110 | 1005 |
| W | 6,1 | 5,7 | 4,9 | 5,3 | 4,8 | 5,5 | 6,1 |
| Zr | 512,8 | 485,1 | 518,5 | 457,7 | 349,7 | 488,8 | 481,6 |
| REE | | | | | | | |
| Y | 127,3 | 179,1 | 353,9 | 1346,1 | 1328 | 408,1 | 169,1 |
| La | 197,4 | 214 | 228,7 | 465,2 | 158,5 | 191,7 | 195,7 |
| Ce | 364,4 | 361,4 | 368,5 | 347,8 | 253,4 | 283,4 | 335,4 |
| Pr | 32,98 | 38,94 | 45,57 | 113,06 | 37,81 | 36,84 | 37,14 |
| Nd | 118 | 144,3 | 203,3 | 523,6 | 199,3 | 148,9 | 152,1 |
| Sm | 24,13 | 27,75 | 49,54 | 109,69 | 59,83 | 37,25 | 29,18 |
| Eu | 5,51 | 6,67 | 11,85 | 29,42 | 15,69 | 9,61 | 6,44 |
| Gd | 22,73 | 28,7 | 55,66 | 182,12 | 82,03 | 48,79 | 21,46 |
| Tb | 3,88 | 4,67 | 7,99 | 24,92 | 11,6 | 7,86 | 3,9 |
| Dy | 23,61 | 29,5 | 46,27 | 149,25 | 70,48 | 49,31 | 24,82 |
| Ho | 4,95 | 6,07 | 9,87 | 35,82 | 17,08 | 10,98 | 5,38 |
| Er | 15,12 | 18,33 | 28,2 | 95,43 | 52,9 | 32,17 | 16,33 |
| Tm | 2,27 | 2,67 | 3,73 | 10,7 | 6,8 | 4,41 | 2,44 |
| Yb | 14,64 | 17,51 | 22,74 | 54,64 | 38,69 | 26,43 | 16,87 |
| Lu | 2,25 | 2,62 | 3,38 | 8,1 | 6,15 | 4 | 2,55 |
| Ukupno REE | 959,17 | 1082,23 | 1439,2 | 3495,85 | 2338,26 | 1299,75 | 1018,81 |



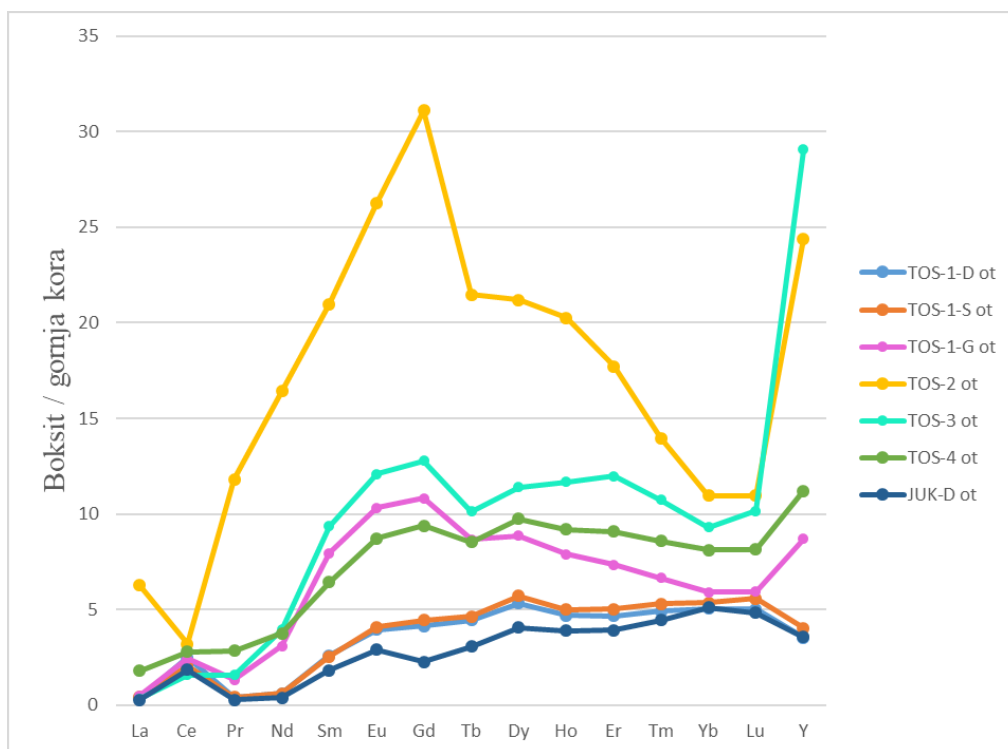
Slika 29. Prikaz udjela REE normaliziran na gornju koru



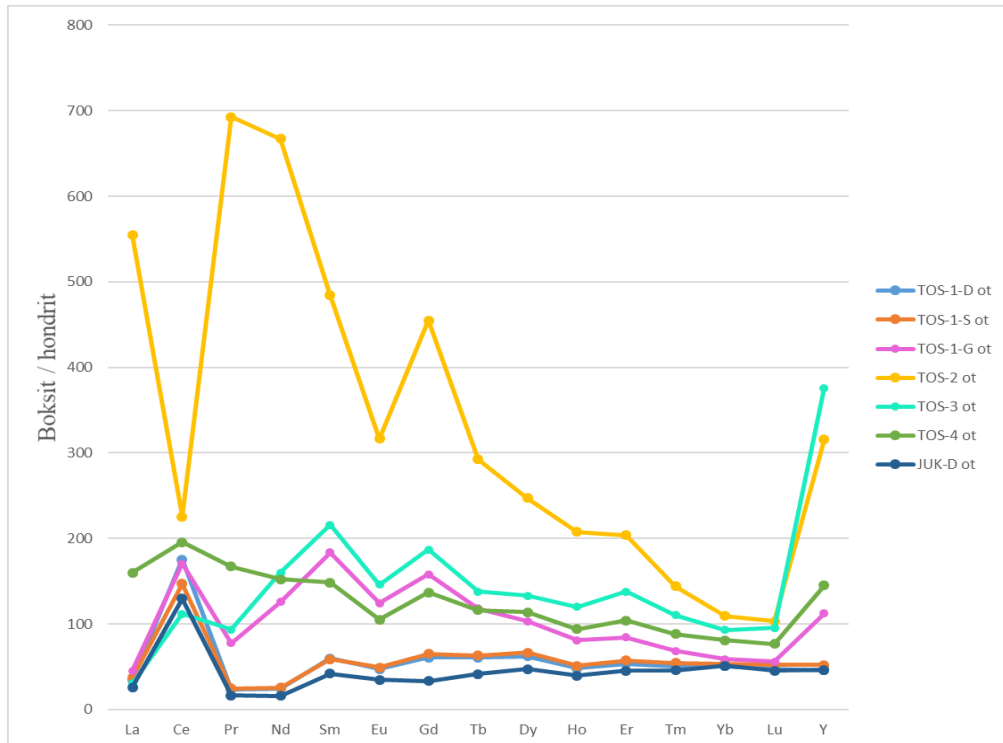
Slika 30. Prikaz udjela REE normaliziran na hondritni meteorit

Tablica 4. Prikaz težinskog udjela elemenata u otopljenom dijelu uzoraka boksita

| | TOS-1-D ot | TOS-1-S ot | TOS-1-G ot | TOS-2 ot | TOS-3 ot | TOS-4 ot | JUK-D ot |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
| tež. % | | | | | | | |
| SiO ₂ | - | - | - | - | - | - | - |
| Al ₂ O ₃ | 11,43 | 9,77 | 12,20 | 10,79 | 10,31 | 9,12 | 11,54 |
| Fe ₂ O ₃ | 8,72 | 8,15 | 11,01 | 8,15 | 7,58 | 7,15 | 6,72 |
| MgO | 0,05 | 0,05 | 0,07 | 0,05 | 0,03 | 0,07 | 0,07 |
| CaO | 0,28 | 0,31 | 0,46 | 0,67 | 0,24 | 0,34 | 0,18 |
| Na ₂ O | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| K ₂ O | <0.01 | <0.01 | 0,02 | <0.01 | 0,03 | 0,02 | <0.01 |
| TiO ₂ | 0,22 | 0,22 | 0,08 | 0,20 | 0,07 | 0,19 | 0,18 |
| P ₂ O ₅ | 0,03 | 0,03 | 0,08 | 0,13 | 0,22 | 0,04 | 0,06 |
| MnO | - | - | 0,01 | - | 0,01 | - | - |
| Cr ₂ O ₃ | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,06 | 0,04 | 0,08 | 0,06 |
| ppm | | | | | | | |
| Ba | 28,50 | 18,90 | 239,00 | 12,00 | 25,10 | 17,50 | 70,30 |
| Sc | 56,50 | 57,10 | 39,10 | 51,60 | 45,30 | 44,30 | 50,50 |
| Be | 4,30 | 4,80 | 6,70 | 15,10 | 12,50 | 7,60 | 3,50 |
| Co | 13,16 | 12,98 | 8,84 | 12,35 | 20,50 | 11,66 | 10,53 |
| Cs | 0,07 | 0,18 | 0,46 | 0,27 | 1,93 | 1,47 | <0.02 |
| Ga | 22,50 | 21,30 | 18,40 | 16,80 | 16,20 | 21,00 | 21,00 |
| Hf | 1,84 | 1,48 | 1,32 | 0,79 | 0,55 | 1,26 | 1,55 |
| Nb | 0,83 | 0,58 | 0,18 | 0,69 | 0,26 | 0,68 | 0,82 |
| Rb | 0,20 | 0,40 | 1,90 | 0,80 | 4,50 | 4,40 | <0.1 |
| Sn | 6,70 | 7,10 | 7,00 | 5,90 | 4,30 | 6,30 | 6,40 |
| Sr | 8,04 | 7,54 | 6,66 | 9,25 | 10,41 | 7,51 | 7,56 |
| Ta | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| Th | 8,17 | 9,53 | 55,13 | 5,19 | 27,51 | 7,15 | 8,56 |
| U | 37,70 | 38,00 | 37,50 | 31,60 | 18,00 | 33,60 | 31,80 |
| V | - | - | - | - | - | - | - |
| W | 0,30 | 0,20 | <0.1 | 0,20 | 0,40 | 0,20 | 0,30 |
| Zr | 79,10 | 71,50 | 58,90 | 35,50 | 21,20 | 54,00 | 73,40 |
| REE | | | | | | | |
| Y | 77,94 | 88,67 | 191,14 | 536,73 | 639,01 | 246,82 | 78,51 |
| La | 11,9 | 12,6 | 15,4 | 188,5 | 10,4 | 54,4 | 8,9 |
| Ce | 159,6 | 133,7 | 155,3 | 205,2 | 101,8 | 178,2 | 118,1 |
| Pr | 2,84 | 3,02 | 9,4 | 83,81 | 11,3 | 20,23 | 1,98 |
| Nd | 15,7 | 16,38 | 80,56 | 426,99 | 102,55 | 97,47 | 10,32 |
| Sm | 11,68 | 11,52 | 35,8 | 94,39 | 42,11 | 28,95 | 8,2 |
| Eu | 3,47 | 3,61 | 9,09 | 23,12 | 10,65 | 7,67 | 2,55 |
| Gd | 15,81 | 16,9 | 41,09 | 118,22 | 48,57 | 35,65 | 8,63 |
| Tb | 2,85 | 2,97 | 5,55 | 13,75 | 6,49 | 5,46 | 1,96 |
| Dy | 18,69 | 20,04 | 31 | 74,23 | 39,88 | 34,16 | 14,18 |
| Ho | 3,76 | 4,01 | 6,32 | 16,21 | 9,35 | 7,35 | 3,11 |
| Er | 10,77 | 11,54 | 16,9 | 40,76 | 27,56 | 20,87 | 9,05 |
| Tm | 1,62 | 1,75 | 2,2 | 4,61 | 3,54 | 2,83 | 1,47 |
| Yb | 11,13 | 11,81 | 13,01 | 24,13 | 20,46 | 17,88 | 11,25 |
| Lu | 1,61 | 1,79 | 1,9 | 3,51 | 3,25 | 2,61 | 1,55 |
| Ukupno REE | 349,37 | 340,31 | 614,66 | 1854,16 | 1076,92 | 760,55 | 279,76 |



Slika 31. Prikaz udjela REE normaliziran na gornju kora (za otapane uzorke)



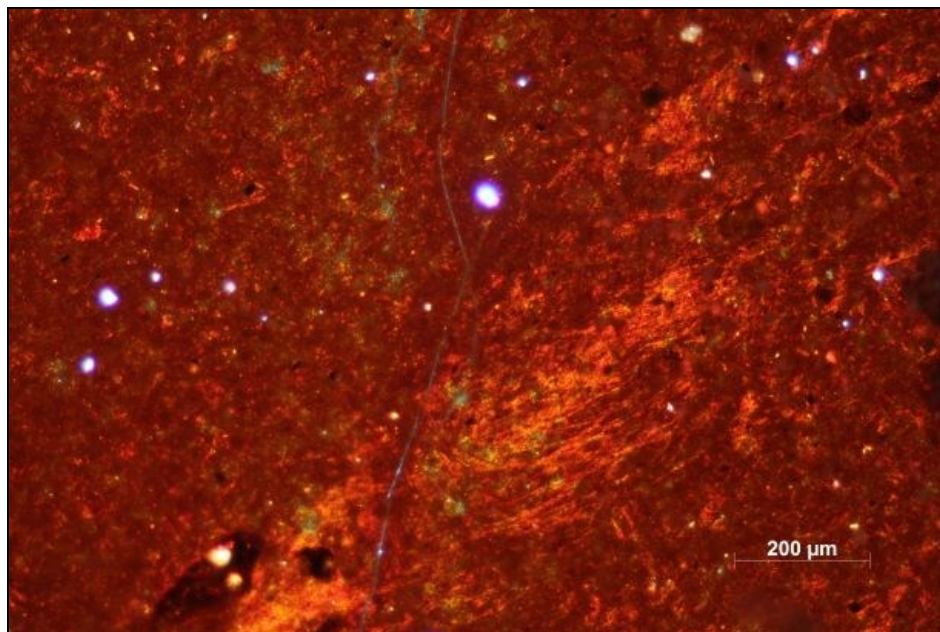
Slika 32. Prikaz udjela REE normaliziran na hondritni meteorit (za otapane uzorke)

Tablica 5. Prikaz težinskog udjela Al, Fe, Ti, REE u netretiranim (označeni s LF - taljenje s LiBO_2) i otapanim (označeni s AQ - otapanje u zlatotopci) uzorcima

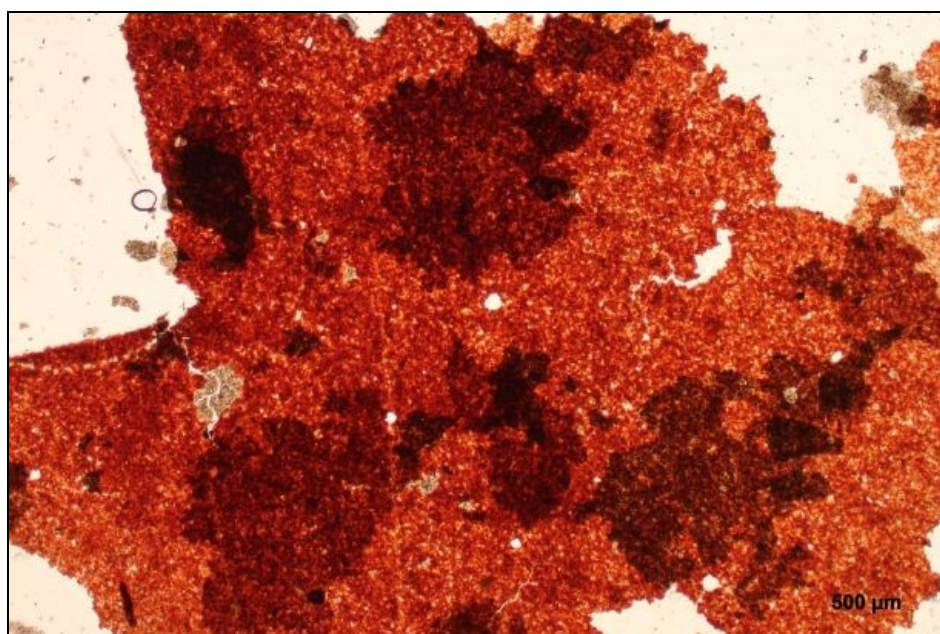
| | TOS-1-D | TOS-1-S | TOS-1-G | TOS-2 | TOS-3 | TOS-4 | JUK-D |
|----------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | tež. % | | | | | | |
| Al (LF) | 24,94 | 24,57 | 25,05 | 24,78 | 17,88 | 21,72 | 25,59 |
| Al (AQ) | 6,05 | 5,17 | 6,46 | 5,71 | 5,46 | 4,83 | 6,11 |
| Al otop. (%) | 24,26 | 21,04 | 25,79 | 23,05 | 30,53 | 22,23 | 23,88 |
| Fe (LF) | 13,32 | 13,74 | 8,79 | 13,97 | 24,53 | 12,47 | 12,47 |
| Fe (AQ) | 6,10 | 5,70 | 7,70 | 5,70 | 5,30 | 5,00 | 4,70 |
| Fe otop. (%) | 45,78 | 41,48 | 87,59 | 40,81 | 21,60 | 40,10 | 37,69 |
| Ti (LF) | 1,38 | 1,33 | 1,43 | 1,26 | 0,92 | 1,23 | 1,34 |
| Ti (AQ) | 0,13 | 0,13 | 0,05 | 0,12 | 0,04 | 0,11 | 0,11 |
| Ti otop. (%) | 9,36 | 9,70 | 3,44 | 9,69 | 4,33 | 9,28 | 8,23 |
| | ppm | | | | | | |
| REE (LF) | 959,17 | 1082,23 | 1439,20 | 3495,85 | 2338,26 | 1299,75 | 1018,81 |
| REE (AQ) | 349,37 | 340,31 | 614,66 | 1854,16 | 1076,92 | 760,55 | 279,76 |
| REE otop. (%) | 36,42 | 31,45 | 42,71 | 53,04 | 46,06 | 58,52 | 27,46 |

7.3. Polarizacijska mikroskopija

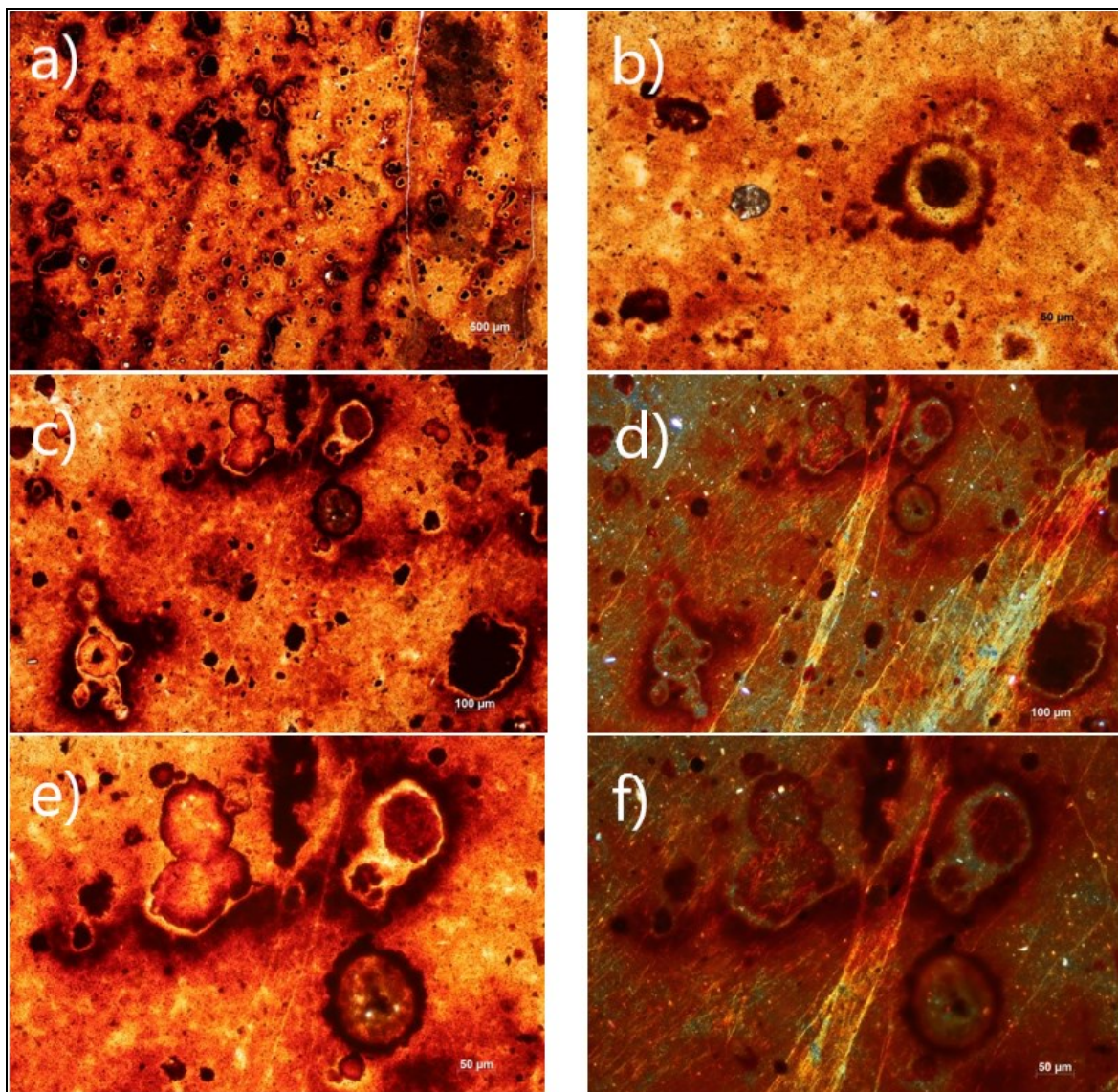
Fotografije uzoraka boksita prikazane su slikama (Slika 33, Slika 34, Slika 35, Slika 36, Slika 37, Slika 38, Slika 39).



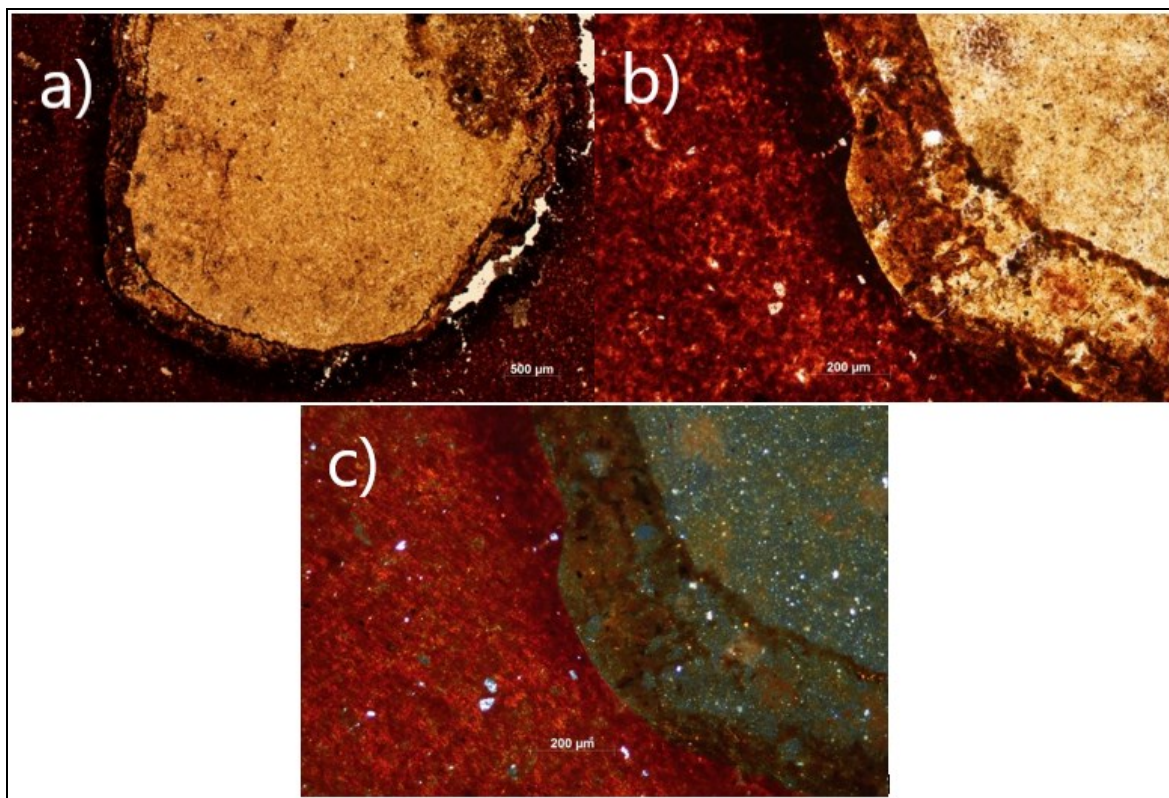
Slika 33. Mikrofotografija uzorka TOS-1-D



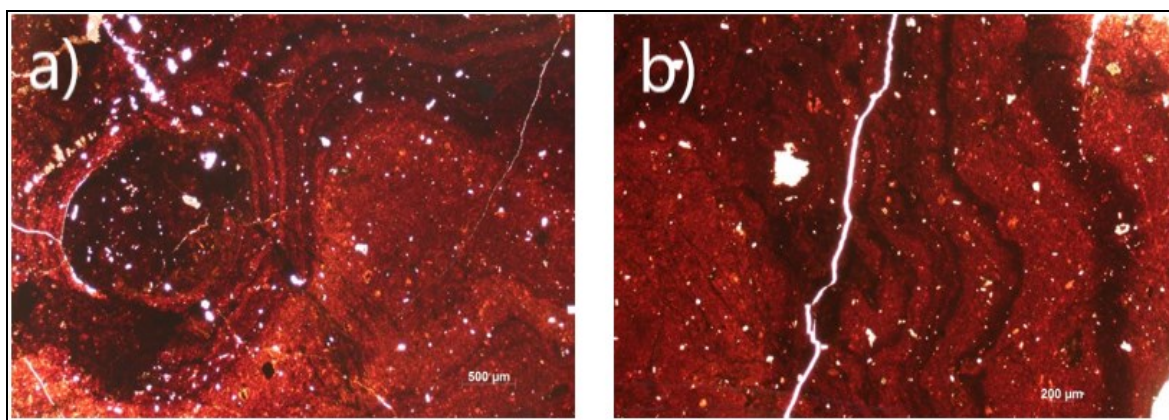
Slika 34. Mikrofotografija uzorka TOS-1-S



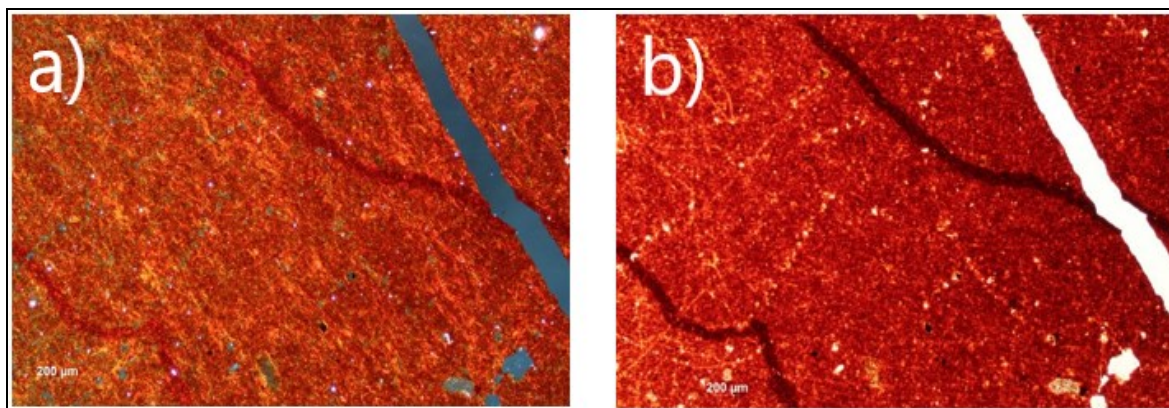
Slika 35. Mikrofotografije uzorka TOS-1-G: a) bez analizatora; b) bez analizatora; c) bez analizatora; d) vidno polje sa slike 35c s analizatorom; e) bez analizatora; f) vidno polje sa slike 35e s analizatorom



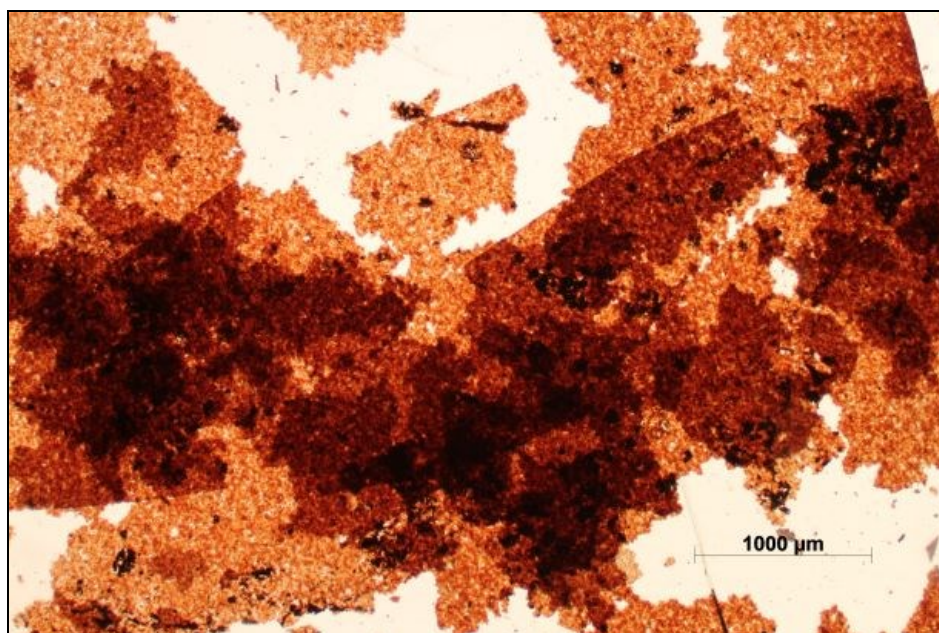
Slika 36. Mikrofotografije uzorka TOS-2: a) bez analizatora; b) bez analizatora; c) vidno polje sa slike 36b s analizatorom



Slika 37. Mikrofotografije uzorka TOS-3



Slika 38. Mikrofotografije uzorka TOS-4: a) s analizatorom; b) vidno polje sa slike 38a bez analizatora



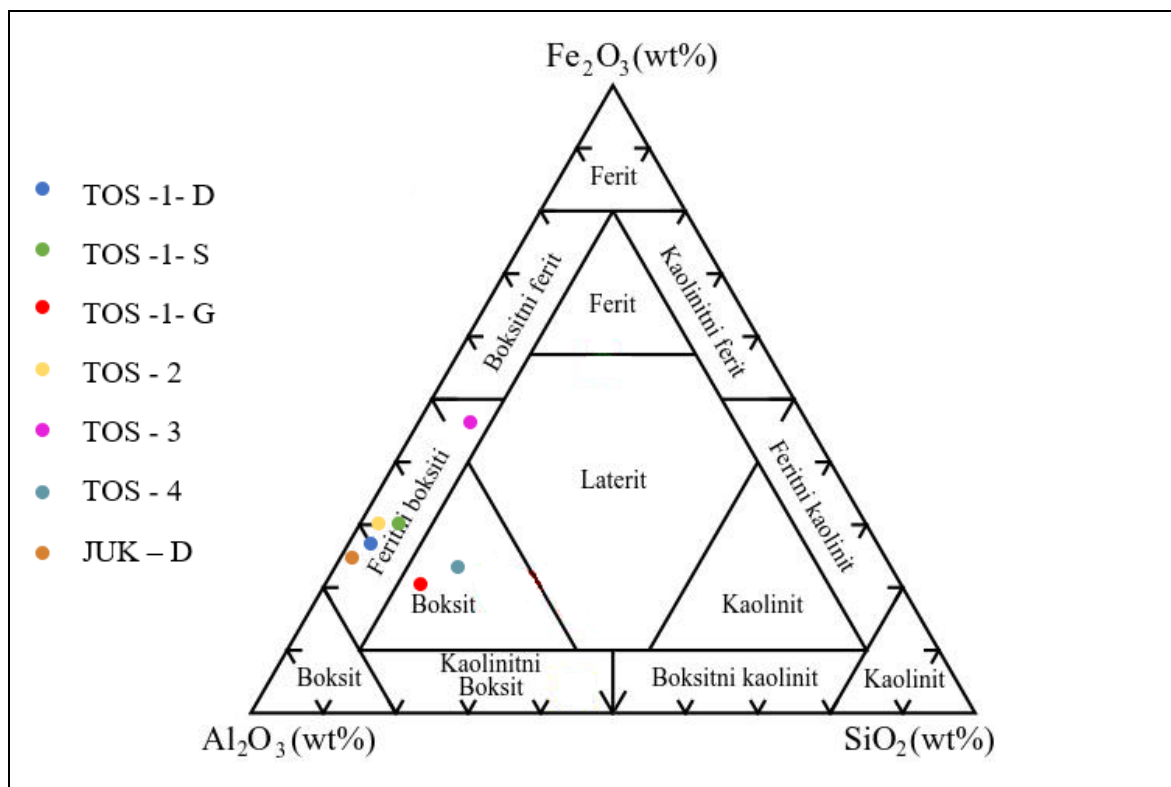
Slika 39. Mikrofotografija uzorka JUK-D

8. Rasprava

8.1. Klasifikacija i stupanj trošenja boksita

Klasifikacija boksita

Za klasifikaciju boksita koristi se trokomponentni dijagram sastavljen od oksida glavnih elemenata od kojih se sastoji boksit (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2) (Aleva, 1994) (Slika 40).



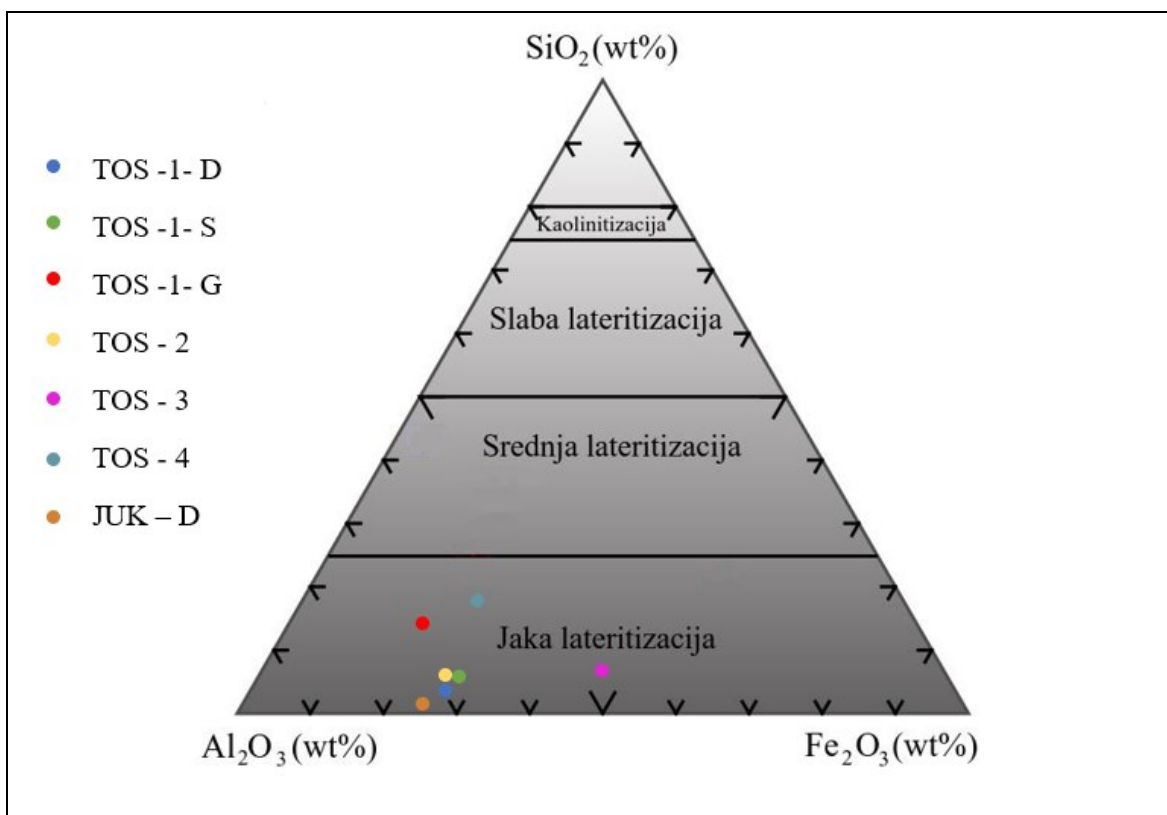
Slika 40. Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2 trokomponentni dijagram baziran na mineraloškoj klasifikaciji boksita prema Aleva (1994). Projicirani su analizirani uzorci boksita TOS-1-D, TOS-1-S, TOS-1-G, TOS-2, TOS-3, TOS-4 i JUK-D

Uzorci TOS-1-D, TOS-1-S, TOS-2, JUK-D projicirani su u područje feritnih boksita zbog visokog sadržaja Fe_2O_3 (17,83 - 19,97 %) i Al_2O_3 (46,43 - 48,35 %), te niskog sadržaja SiO_2 (1 - 4,14 %) (Tablica 3). Uzorak TOS-3 projiciran je u područje feritnih boksita, ali je zbog visokog sadržaja Fe_2O_3 (35,08 %) i niskog sadržaja Al_2O_3 (33,79 %) (Tablica 3) vrlo blizu područja boksitnih ferita. S druge strane, uzorak TOS-1-G ima najniži sadržaj Fe_2O_3 (12,57 %) od svih uzoraka, otprilike isti sadržaj Al_2O_3 (47,34 %) kao i prošli uzorci, ali viši sadržaj SiO_2 (8,98%) (Tablica 3) i prema tome se projicira u

područje boksita. Uzorak TOS-4 također je projiciran u područje boksita prema sadržaju Fe_2O_3 (17,83 %), Al_2O_3 (41,05 %), ali ima najviši sadržaj SiO_2 (14,2 %) od svih analiziranih uzoraka (Tablica 3) što se podudara sa rezultatima difrakcije rentgenskih zraka na prahu (XRPD) gdje je identificiran kaolinit u uzorku TOS-4 (Slika 27).

Stupanj trošenja boksita

Za određivanje tipa i stupnja trošenja (lateritizacije i boksitizacije) koristi se trokomponentni dijagram Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 prema Schellmannu (1986) (Slika 41).



Slika 41. Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 trokomponentni dijagram koji pokazuje stupanj lateritizacije.

Projicirani su analizirani uzorci boksita TOS-1-D, TOS-1-S, TOS-1-G, TOS-2, TOS-3, TOS-4 i JUK-D

Svi analizirani uzorci boksita projicirani su u područje jake lateritizacije ponajviše zbog niskog sadržaja SiO_2 koji varira od 1 do 14,2 % (Tablica 3). Može se zaključiti da su svi uzorci boksita bili stvoreni u sličnim uvjetima jakog kemijskog trošenja i neometane

drenaže vode unutar ležišta što potvrđuje da pripadaju tipu vadoznih boksita prema D'Argenio et al. (1995) (Slika 4).

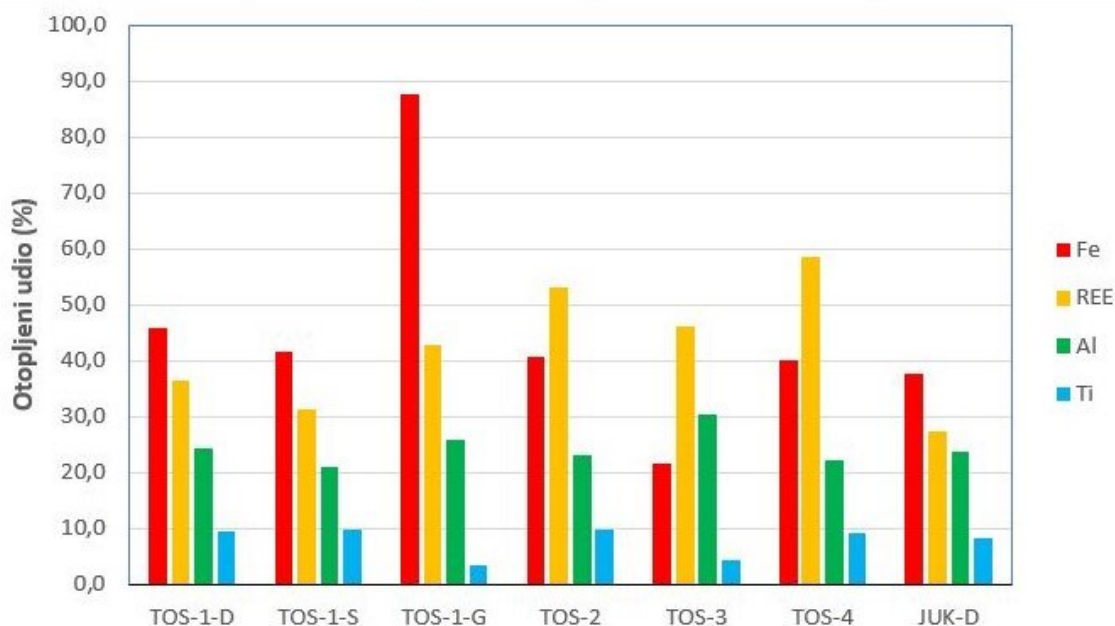
8.2. Tekstura, struktura i mineralogija boksita

Svi analizirani uzorci boksita s lokaliteta „Tošići IV“ mekani su i lako se drobe pod pritiskom (što je i uočeno prilikom pripreme uzoraka za analizu), dok je uzorak JUK-D s lokaliteta „Jukići-Đidare“ čvršći i kompaktniji. Kao glavni aluminijski minerali boksita u svim uzorcima s lokaliteta „Tošići IV“, pojavljuju se gibbsit i böhmit, dok se u uzorku JUK-D javlja jedino gibbsit. Prema D'Argenio et al. (1995) takva mineralna parageneza ukazuje da su boksiti stvoreni u blago oksidirajućim uvjetima (Slika 4) i pripadaju tipu vadoznih boksita.

Uzorci TOS-1-D, TOS-1-S i TOS-1-D prikupljeni su s iste točke uzorkovanja (Slika 13) na vertikalnom profilu od 2m u ležištu „Tošići IV“.

Uzorak TOS-1-G prikupljen je na gornjem dijelu horizonta debljine 10 cm uz sami rub krovine ležišta (Slika 13). Svijetlosmeđe je boje nakon što se prevede u prah (Slika 43) i slabije je crveno obojan u usporedbi s uzorcima TOS-1-S i TOS-1-D što se može povezati s najnižim sadržajem Fe_2O_3 (12,57 %; Tablica 3), a koje daje crvenu boju boksitu. Takav zaključak potvrđen je i rezultatima difrakcije rentgenskih zraka na prahu (XRPD) gdje se primjećuje slabiji intenzitet za difrakcijski maksimum hematita za uzorak TOS-1-G u odnosu na uzorke TOS-1-D i TOS-1-S (Slika 19). Mineralni sastav određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te su identificirani minerali gibbsit, böhmit, goethit, hematit, kvarc i anatas kao akcesorna faza (Slika 24). Makroskopski je rastresit, te pokazuje oolitičnu strukturu koja se primjećuje na mikrofotografijama samog uzorka (Slika 35). Ooliti nisu mogli biti pobliže analizirani na polarizacijskom preparatu jer je potrebno veće povećanje mikroskopa koje je moguće postići samo korištenjem elektronskog mikroskopa. Uzorak je promatran pod analizatorom, te se primjećuju interferencijske boje višeg reda koje moguće ukazuju na naknadno zapunjavanje vjerojatno karbonatnim materijalom (Slika 35d, Slika 35f).

Nakon otapanja uzorka u zlatotopci dobiven je netopivi ostatak uzorka boksita oznake TOS-1-G ot. Mineralni sastav određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te su identificirani minerali gibbsit, böhmit, kvarc i anatas (Slika 20, Slika 24), što dokazuje da su se nakon tretiranja uzorka u zlatotopci otopili hematit i goethit. Otopljeno je 25,79% Al; 87,59% Fe i 3,44% Ti (Tablica 5; Slika 42).



Slika 42. Grafički prikaz otopljenog udjela u postotcima (Fe, REE, Al, Ti) u uzorcima boksita

Uzorak TOS-1-S pripada središnjem dijelu sloja i nalazi se ispod uzorka TOS-1-G. Preveden u prah crvenosmeđe je boje (Slika 43) zbog povišenog sadržaja Fe_2O_3 (19,65 %; Tablica 3), kompaktniji je od uzorka TOS-1-G, iako i dalje relativno rastresit (Slika 13). Afanitne je strukture (glinovita) što se primjećuje i na mikrofotografiji gdje se ne mogu razlučiti pojedini minerali ili mineralna zrna zbog sitnozrnatosti uzorka (Slika 34). Postoje samo mjesta tamnijeg obojenja vjerojatno zbog prisutnosti željeznog oksida (hematit). Mineralni sastav određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te su identificirani minerali gibbsit, böhmmit, goethit, hematit, kvarc i anatas (Slika 23).

Nakon otapanja uzorka u zlatotopci dobiven je netopivi ostatak uzorka boksita oznake TOS-1-S ot. Mineralni sastav određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te su identificirani minerali gibbsit, böhmmit, kvarc i anatas (Slika 20, Slika 23). Otopljeno je 21,04% Al; 41,48% Fe i 9,7% Ti (Tablica 5; Slika 42).

Uzorak TOS-1-D pripada najnižem dijelu horizonta i nalazi se ispod uzorka TOS-1-S, te je najkompaktniji od sva tri uzorka ovog sloja (Slika 13). Tamnosmeđu boju praha (Slika 43) vjerojatno uzrokuje povišeni sadržaj MnO (0,9 %; Tablica 3). Struktura je afanitna (glinovita), vidljiva na mikrofotografiji uzorka (Slika 33). Mineralni sastav

određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te su identificirani minerali gibbsit, böhmit, goethit, hematit, kvarc i anatas (Slika 22).

Nakon otapanja uzorka u zlatotopci dobiven je netopivi ostatak uzorka boksita oznake TOS-1-D ot. Mineralni sastav određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te su identificirani minerali gibbsit, böhmit, kvarc i anatas (Slika 20, Slika 22). Otopljeno je 24,26% Al; 45,78% Fe i 9,36% Ti (Tablica 5; Slika 42).

Uzorak TOS-2 prikupljen je s druge točke uzorkovanja, u horizontu debljine 2m, koji se nalazi na kontaktu boksitnog tijela i podine ležišta (Slika 14a). Boja je crvenosmeđa (Slika 43) zbog povišenog sadržaja Fe_2O_3 (19,97 %; Tablica 3). Struktura je također glinovita (afanitna), vidljiva na mikrofotografiji uzorka (Slika 36). Mineralni sastav određen pomoću difrakcije rentgenskih zraka na prahu pokazuje da su u uzorku identificirani minerali gibbsit, böhmit, goethit, hematit, kvarc i anatas (Slika 25).

Nakon otapanja uzorka u zlatotopci dobiven je netopivi ostatak uzorka boksita oznake TOS-2 ot. Mineralni sastav određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te su identificirani minerali gibbsit, böhmit, kvarc i anatas (Slika 25). Otopljeno je 23,05% Al; 40,81% Fe i 9,69% Ti (Tablica 5; Slika 42).

Uzorak TOS-3 prikupljen je s treće točke uzorkovanja i predstavlja boksitnu koru trošenja na kontaktu boksitnog tijela i krovine ležišta (Slika 14b). Izrazito je crvene boje (Slika 43) jer ima najviši sadržaj Fe_2O_3 (35,08 %), čak viši od sadržaja Al_2O_3 (33,79 %) (Tablica 3). Mineralni sastav određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te su identificirani minerali gibbsit, böhmit, goethit, hematit i kvarc (Slika 26) bez prisustva minerala anatasa (titanijev oksid) kao u prijašnjim uzorcima, što je potvrđeno i rezultatima ICP-MS analize gdje uzorak TOS-3 ima najniži sadržaj TiO_2 (1,54 %) od svih analiziranih uzoraka boksita (Tablica 3). Difraktogram uzorka TOS-3 (Slika 26) se odlikuje ponešto širim difrakcijskim maksimumima nižeg intenziteta u odnosu na druge difraktograme što upućuje da u uzorku moguće postoji određeni udio amorfne faze. S obzirom na već navedeni povišeni sadržaj željeza (Tablica 3), pretpostavka je da se radi o amorfnoj željezovitoj fazi. Postoji mogućnost da je amorfna faza nastala zbog atmosferskih uvjeta (intenzivno trošenje) u kojima se uzorak TOS-3 nalazio nakon završetka boksitizacije. Struktura je afanitna (glinovita), vidljiva na mikrofotografiji uzorka (Slika 37).

Nakon otapanja uzorka u zlatotopci dobiven je netopivi ostatak uzorka boksita oznake TOS-3 ot. Mineralni sastav određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te

su identificirani minerali gibbsit, böhmit i kvarc (Slika 26). Otopljeno je 30,53% Al; 21,6% Fe i 4,33% Ti (Tablica 5; Slika 42).

Uzorak TOS-4 prikupljen je s četvrte točke uzorkovanja koja se nalazi pri vrhu ležišta i predstavlja prijelazni horizont između tla i boksitnog tijela (Slika 14c). Mineralni sastav određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te su identificirani minerali gibbsit, böhmit, goethit, hematit, kvarc, te kaolinit (mineral glina) (Slika 27). Rezultat difrakcije rentgenskih zraka na prahu ukazuje na prijelazni horizont između boksita i tla jer je na difraktogramu uzorka TOS-4 identificiran mineral kaolinit (mineral glina) (Slika 27) koji se ne pojavljuje ni u jednom drugom uzorku boksita i koji je karakterističan mineral u početnoj fazi kemijskog trošenja tla. Također, rezultati ICP-MS analize pokazali su da uzorak TOS-4 ima najviši sadržaj SiO_2 (14,2 %) od svih analiziranih uzoraka boksita (Tablica 3). Prah je crvenosmeđe boje (Slika 43) zbog povišenog sadržaja Fe_2O_3 (17,83 %; Tablica 3). Struktura je također afanitna (glinovita), vidljiva na mikrofotografiji uzorka (Slika 38).

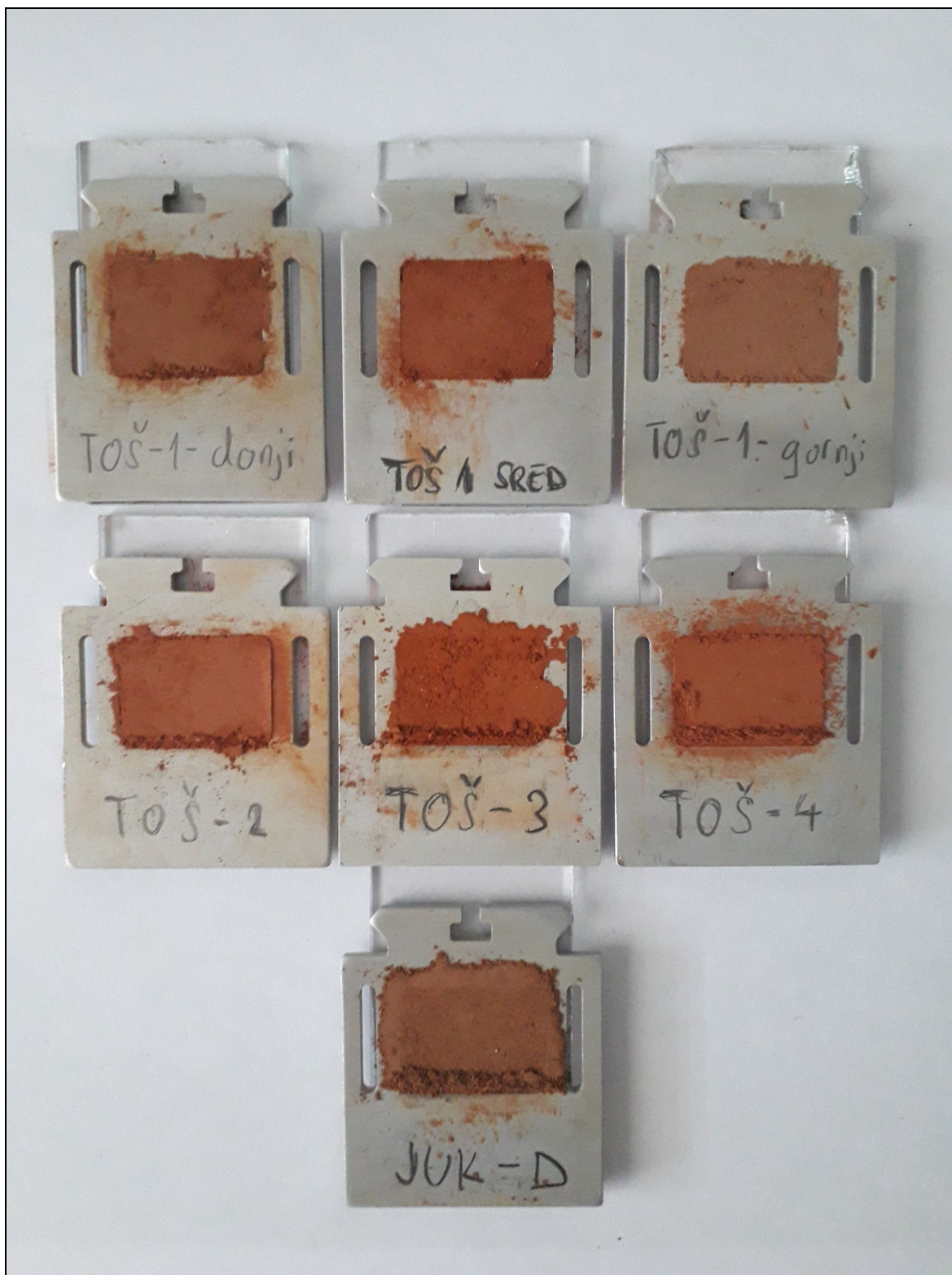
Nakon otapanja uzorka u zlatotopci dobiven je netopivi ostatak uzorka boksita oznake TOS-4 ot. Mineralni sastav određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te su identificirani minerali gibbsit, böhmit, kvarc i kaolinit (Slika 27). Otopljeno je 22,23% Al; 40,1% Fe i 9,28% Ti (Tablica 5; Slika 42).

Uzorak JUK-D prikupljen je u podzemnom ležištu boksita „Jukići-Đidare“ (Slika 15). Prah je tamnosmeđe boje (Slika 43) zbog najvišeg sadržaja MnO (1,32 %) od svih analiziranih uzoraka boksita (Tablica 3). Mineralni sastav određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te su identificirani minerali gibbsit, hematit, kvarc i anatas (Slika 28). Za razliku od svih analiziranih uzoraka boksita iz ležišta „Tošići IV“ (TOS-1-D, TOS-1-S, TOS-1-G, TOS-2, TOS-3, TOS-4), uzorak JUK-D ne sadrži böhmit, nego se isključivo sastoji od gibbista, što je dokazano rezultatima difrakcije rentgenskih zraka na prahu (Slika 28). Također je dokazano da uzorak JUK-D ne sadrži mineral goethit (Slika 28) i da je identificiran samo hematit, a prema D'Argenio et al. (1995) takva mineralna parageneza (gibbsit, hematit) upućuje da je uzorak JUK-D stvoren u jako oksidirajućim uvjetima i nesmetanoj drenaži vode, te pripada vadoznom tipu boksita (Slika 4). Struktura je također afanitna (glinovita), vidljiva na mikrofotografiji uzorka (Slika 39).

Nakon otapanja uzorka u zlatotopci dobiven je netopivi ostatak uzorka boksita oznake JUK-D ot. Mineralni sastav određen je difrakcijom rentgenskih zraka na prahu, te

su identificirani minerali gibbsit, kvarc i anatas (Slika 28). Otopljeno je 23,88% Al; 37,69% Fe i 8,23% Ti (Tablica 5; Slika 42).

Uzorak JUK-D ima najviši sadržaj Al_2O_3 (48,35 %), a isto tako i najniži sadržaj SiO_2 (1 %) (Tablica 3) i prema tome se klasificira kao najkvalitetniji uzorak boksita među svim analiziranim primjercima. Kada se spominje kakvoća boksita misli se isključivo na dobivanje aluminija Bayerovim postupkom. Boksiti s visokim sadržajem Al_2O_3 i niskim sadržajem SiO_2 pojeftinjuju proizvodnju jer se u procesu prerade u glinicu troši manje lužine, a pri elektrolizi glinice potrebno je znatno manje električne energije (Kruk et al., 2014).



Slika 43. Prikaz usitnjenih netretiranih uzoraka boksita na aluminijским nosačima

8.3. Udio REE i elemenata u tragovima u boksitima

Kemijskom analizom uzoraka boksita dokazano je obogaćenje na REE. Osim REE uzorci imaju i visoki sadržaj elemenata u tragovima: Ti, V, Co, Ni, Ga, Cr, Zr (Tablica 3). Prema D'Argenio et al. (1995) boksiti koji sadrže ove elemente klasificiraju se kao vadozni boksiti. Zbog visokog udjela TiO_2 (Tablica 3) u uzorcima boksita s istraživanog područja, u prošlosti je bio velik interes stranih država. Navodno su ruski proizvođači boksit vadili s ciljem izdvajanja TiO_2 , a aluminij je bio samo nusproizvod (Kruk et al., 2014). Uzorak TOS-1-D ukupno ima 959,17 ppm REE, a cerij je najzastupljeniji s 364,4 ppm. Težinski udio REE u uzorku TOS-1-S iznosi 1082,23 ppm, također s cerijem kao dominantnim elementom. Uzorak TOS-1-G sadrži 1439,2 ppm REE, i u njemu je cerij najzastupljeniji. Za uzorke s prve točke uzorkovanja (TOS-1-D, TOS-1-S, TOS-1-G; Slika 13) može se pratiti trend povećavanja udjela REE i udjela cerija iz donjeg sloja prema gornjem (Tablica 3; Slika 29, Slika 30).

Uzorak TOS-2 najzanimljiviji je s najvećim težinskim udjelom REE, ukupno 3495,85 ppm (Tablica 3). Itrija ima najviše u odnosu na druge REE u tom uzorku, ali i u odnosu na druge analizirane uzorke, a težinski udio iznosi 1346,1 ppm. Također pojedinačni težinski udjeli REE u TOS-2 veći su nego u ostalim uzorcima (Tablica 3). Ukupni sadržaj REE u uzorku TOS-3 iznosi 2338,26 ppm; u uzorku TOS-4 iznosi 1299,75 ppm, a itrij se ponovno javlja kao dominantan u težinskom udjelu (Tablica 3). Uzorak JUK-D sadrži 1018,81 ppm REE, a cerija ima najviše s 335,4 ppm (Tablica 3).

U cilju normalizacije uzoraka boksita korišteni su standardi za hondritni meteorit i gornju koru (Henderson, 1996), a rezultati udjela REE prikazani su pomoću spider dijagrama za netretirane uzorke boksita (Slika 29, Slika 30), te za netopivi ostatak uzoraka boksita (Slika 31, Slika 32).

Udio REE prikazan je na dijagramu za netretirane uzorke boksita normalizirane na gornju koru (Slika 29) koji pokazuje kako su svi uzorci, osim uzoraka TOS-2 i TOS-3, obogaćeni 5 do 15 puta u odnosu na gornju koru. Uzorak TOS-3 pokazuje obogaćenje 5 do 23 puta u odnosu na gornju koru, a čak 60 puta obogaćenje na itrij u odnosu na gornju koru (Slika 29). Uzorak TOS-2 pokazuje obogaćenje La 15 puta veće u odnosu na gornju koru, a također je i veće u odnosu na ostale uzorke boksita koji imaju obogaćenje La od 5 puta veće u odnosu na gornju koru (Slika 29). Također, uzorak TOS-2 pokazuje 60 puta veće obogaćenje na Y u odnosu na gornju koru kao i uzorak TOS-3 (Slika 29).

Udio REE u netopivom ostatku uzoraka boksita prikazan dijagramom za netopivi ostatak uzoraka boksita normaliziranim na gornju koru pokazuje sličnu krivulju obogaćenja REE, kao i dijagram netretiranih uzoraka (Slika 29Slika 31).

Prema rezultatima kemijske analize nakon otapanja uzoraka prikazanim u tablici (Tablica 5) i na grafikonu (Slika 42), te na difraktogramima svih uzoraka s lokaliteta „Tošići IV“ (Slika 22Slika 23Slika 24Slika 25Slika 26Slika 27) može se pretpostaviti, prema postotku otopljenosti Fe, Al, REE, Ti (Slika 42), da su REE u većem dijelu bili vezani na željezne okside (hematit) i oksihidrokside (goethit), a manjem na aluminijske hidrokside (gibbsit, böhmite). Postotak otopljenosti Fe u uzorcima TOS-1-D, TOS-1-S, TOS-2 i TOS-4 iznosi od 40,1 do 45,78% (Slika 42, Tablica 5), dok kod uzorka TOS-1-G iznosi čak 87,59% (Slika 42, Tablica 5). U svakom od tih uzoraka postotak otopljenosti Fe veći je od postotka otopljenosti Al koji iznosi od 21,04 do 25,79% (Slika 42, Tablica 5). Jedino se kod uzorka TOS-3 primjećuje da je postotak otopljenosti Al (30,53%; Slika 42, Tablica 5) veći od postotka otopljenosti Fe (21,6%; Slika 42, Tablica 5). Uzorak JUK-D s lokaliteta „Jukići-Đidare“ ima postotak otopljenosti Fe 37,69%, a postotak otopljenosti Al iznosi 23,88% (Slika 42, Tablica 5).

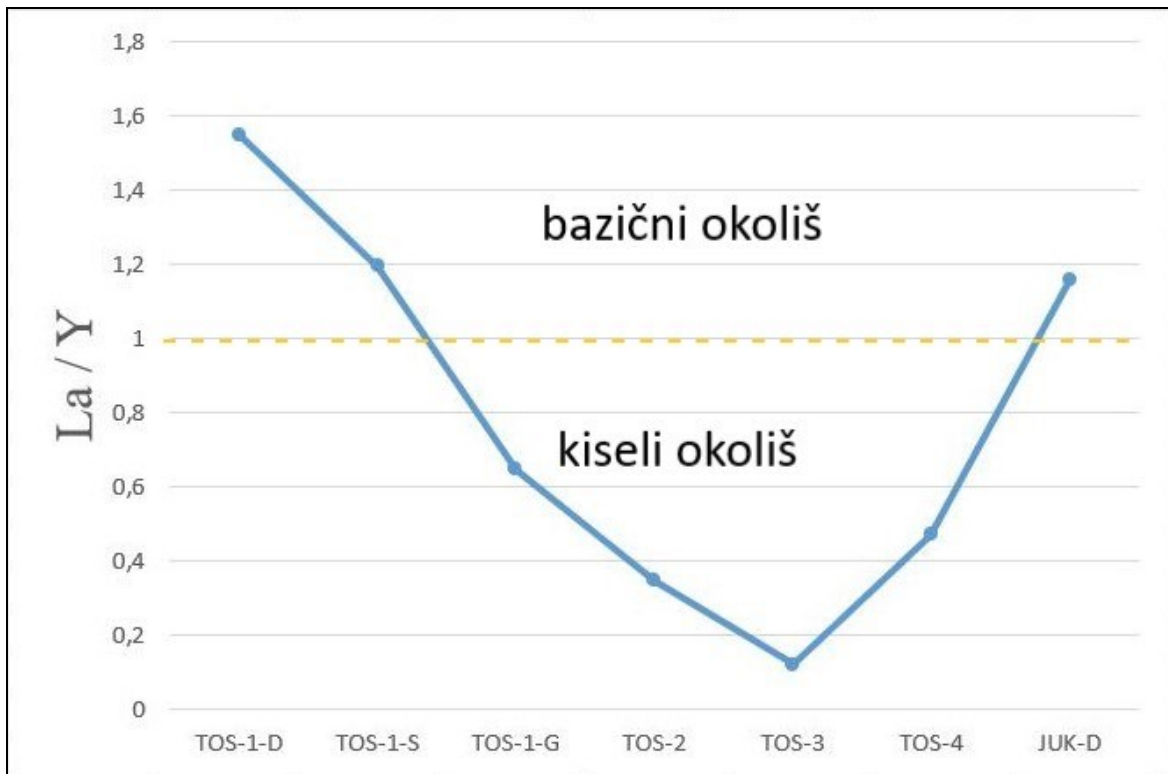
Postotak otopljenosti REE iznosi od 27,46 do 58,52% (Slika 42, Tablica 5). Korelacija otopljenih REE s otopljenim Fe primjećuje se na grafikonu (Slika 42) za sve uzorke gdje je postotak otopljenosti Fe veći u odnosu na postotak otopljenosti Al, također je i postotak otopljenosti REE veći. Kod uzorka TOS-3 veći je postotak otopljenosti Al u odnosu na Fe (Slika 42, Tablica 5), te se može pretpostaviti da su neki od REE bili vezani na aluminijske hidrokside.

Udio REE prikazan je i na dijagramu za netretirane uzorke boksita normalizirane na hondritni meteorit (Slika 30) koji pokazuje slične rezultate kao i normalizacija na gornju koru. Rezultati pokazuju kako su svi uzorci, osim uzorka TOS-2, obogaćeni 70 do 670 puta u odnosu na hondritni meteorit (Slika 30). Uzorak TOS-2 ponovo pokazuje najveće obogaćenje na La koje je 1350 puta veće u odnosu na hondritni meteorit, a zajedno sa uzorkom TOS-3 pokazuju obogaćenje na Y 800 puta veće u odnosu na hondritni meteorit (Slika 30). S obzirom da je normalizacija u ovom slučaju na hondrit, logično je da je obogaćenje puno veće nego pri normalizaciji na gornju koru s obzirom da se u slučaju hondrita radi o nediferenciranom sastavu.

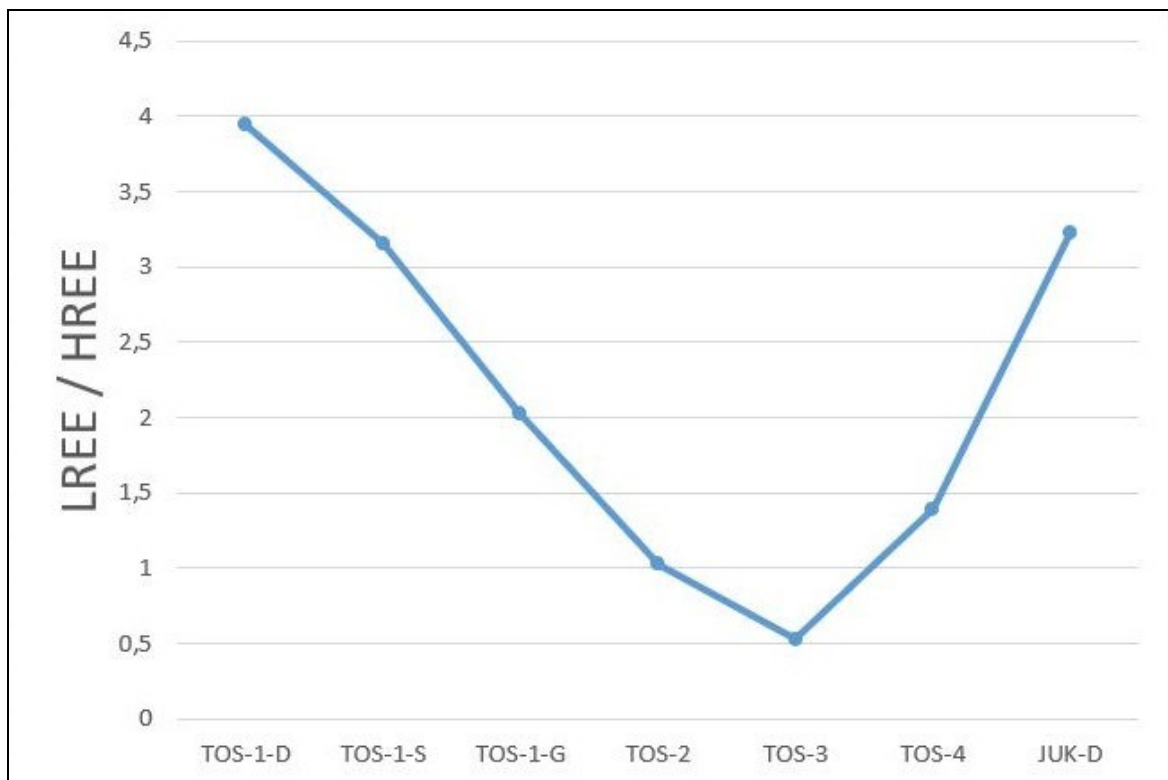
Udio REE u netopivom ostatku uzoraka boksita prikazan dijagramom za netopivi ostatak uzoraka boksita normaliziranim na hondritni meteorit (Slika 32) pokazuje sličnu krivulju obogaćenja REE kao i dijagram netretiranih uzoraka (Slika 30, Slika 32). Kod uzorka TOS-2 ot primjećuju se razlike u obogaćenju na Pr (693 puta) i Nd (667 puta) čije su vrijednosti veće od obogaćenja na La (554 puta), dok je kod uzorka TOS-2 obogaćenje na La (1368 puta) veće od obogaćenja na Pr (934 puta) i Nd (818 puta) (Slika 30, Slika 32).

U netretiranim uzorcima boksita izračunate su vrijednosti omjera La/Y pomoću kojih je moguće odrediti pH uvjete tijekom trošenja (Slika 44). Prema Ellahi et al. (2016) vrijednosti $La/Y < 1$ upućuju na kisele uvjete tijekom trošenja (nizak pH), a $La/Y > 1$ na bazične uvjete prilikom procesa trošenja. Uzorci TOS-1-D, TOS-1-S, JUK-D projicirani su u područje bazičnog okoliša, dok su uzorci TOS-1-G, TOS-2, TOS-3, TOS-4 projicirani u područje kiselog okoliša. LREE su mobilniji u kiselom okolišu, a u bazičnom postaju nemobilni i akumuliraju se, dok je kod HREE suprotna situacija i nemobilni su u kiseloj sredini gdje se akumuliraju adsorpcijom na koloidne čestice gline (Ahmadnejad, 2017; Crnički, 1989; Mongelli, 1993). Prema tome, izračunati omjer LREE/HREE (Slika 45) pokazuje da većina netretiranih uzoraka boksita ima viši udio LREE u odnosu na HREE ($LREE/HREE > 1$), osim uzorka TOS-2 gdje je $LREE/HREE \sim 1$, a kod uzorka TOS-3 je omjer $LREE/HREE < 1$ (0,52).

Rezultati omjera La/Y i LREE/HREE pokazuju da su uzorci boksita TOS-1-D, TOS-1-S i JUK-D nastajali u bazičnijim uvjetima trošenja boksita (Slika 44), što odgovara uvjetima krškog okoliša, te su se akumulirali LREE kojih najviše ima na kontaktu boksitnog tijela s podinom (uzorak TOS-1-D; Tablica 3), a što je već pokazano u prijašnjim istraživanjima (Maksimović et al., 1979; Maksimović et al., 1991; Crnički, 1989). Uzorci boksita TOS-1-G, TOS-2, TOS-3, TOS-4 prema navedenim omjerima (Slika 44) pokazuju da su stvoreni u kiselijem okolišu gdje su se HREE preferirano akumulirali u odnosu na LREE (Maksimović et al., 1979; Maksimović et al., 1991; Crnički, 1989). Uzorci boksita iz ležišta „Tošići IV“ pokazuju razliku što se tiče uvjeta u kojima su stvoreni. Postoji mogućnost da je boksitno tijelo nastalo razaranjem i pretaloživanjem rude iz starijeg ležišta kao što je opisano u Marković (2002) za pojedina ležišta boksita u tom području. Rezultati ovog rada nisu jasno dokazali jesu li slojevi boksita na lokalitetu „Tošići IV“ pretaloženi.



Slika 44. Odnos La/Y za netretirane uzorke boksita



Slika 45. Odnos LREE/HREE za netretirane uzorke boksita

9. Zaključak

U ovome radu analizirano je šest uzoraka boksita s lokaliteta „Tošići IV“, te jedan uzorak boksita s lokaliteta „Jukići-Đidare“. Struktura boksita je glinovita (afanitna), osim kod uzorka TOS-1-G gdje je oolitična. Glavni minerali u boksitima s lokaliteta „Tošići IV“ identificirani rentgentskom difrakcijom na prahu su gibbsit, böhmit, hematit, goethit, anatas, kvarc, te kaolinit. U uzorku JUK-D s lokaliteta „Jukići-Đidare“ identificirani su gibbsit, hematit, anatas, te kvarc. Svi analizirani uzorci boksita, prema udjelu glavnih minerala i elemenata u tragovima, pripadaju tipu vadoznih boksita koji nastaju u oksidacijskim uvjetima taloženja i nesmetanoj drenaži vode.

U trokomponentnom klasifikacijskom dijagramu boksita $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pet istraživanih uzoraka boksita je projicirano u područje feritnih boksita, a dva uzorka u područje boksita. 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 svi istraživani uzorci boksita projicirani su u područje jake lateritizacije.

Rezultati kemijske analize nakon otapanja uzoraka pokazali su da je postotak otopljenosti REE koreliran s postotkom otopljenosti Fe, a u manjem dijelu i s postotkom otopljenosti Al. Može se pretpostaviti da je veći udio REE u uzorcima boksita bio vezan na željezne minerale u odnosu na aluminijske minerale.

Svi analizirani uzorci boksita pokazuju obogaćenje na REE u odnosu na normalizirane vrijednosti za gornju koru i hondritni meteorit. Omjer La/Y i LREE/HREE pokazuje da su uzorci TOS-1-D, TOS-1-S s lokaliteta „Tošići IV“ stvoreni u bazičnijim uvjetima trošenja, dok su uzorci TOS-1-G, TOS-2, TOS-3, TOS-4 stvoreni u kiselijim uvjetima trošenja. Uzorak JUK-D s lokaliteta „Jukići-Đidare“ prema omjerima La/Y i LREE/HREE stvoren je u bazičnom okolišu. Nije jasno dokazano koji je razlog takvih odstupanja kod uzoraka s lokaliteta „Tošići IV“, te je potrebno provesti dodatna istraživanja.

Istraživani uzorci boksita vjerojatno su nastali pretaloživanjem boksitne rude nekog starijeg ležišta, ali potrebno je provesti dodatna istraživanja kako bi se takav zaključak potvrdio.

10. Literatura

Ahmadnejad, F., Zamanian, H., Taghipour, B., Zarasvandi, A., Buccione, R., & Ellahi, S. S. (2017). Mineralogical and geochemical evolution of the Bidgol bauxite deposit, Zagros Mountain Belt, Iran: Implications for ore genesis, rare earth elements fractionation and parental affinity. *Ore Geology Reviews*, 86, 755-783.

Aleva, G.J.J. (1994). *Laterites: Concepts, Geology, Morphology and Chemistry*. International Soil Reference and Information Centre, Wageningen, the Netherlands, 169.

Bardossy, G. (1982). *Karst Bauxites. Bauxite Deposits on Carbonate Rocks*. Elsevier, Amsterdam.

Bardossy, G., & Aleva, G. J. J. (1990). Lateritic Bauxites. Developments in economic geology, 27. *Elsevier Sci. Publ.*, 624.

Bardossy, G., & Combes, P. J. (1995). Karst bauxites: interfingering of deposition and palaeoweathering. *Palaeoweathering, palaeosurfaces and related continental deposits*, 189-206.

Beauchemin, D. (2017). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Methods. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 236–245.

Crnički, J. (1989). Prilog istraživanju elemenata rijetkih zemalja u sedimentnim stijenama. *Rudarsko-Geološko-Naftni Zbornik*, 1(1), 41.

D'Argenio, B., & Mindszenty, A. (1995). Bauxites and related paleokarst: tectonic and climatic event markers at regional unconformities. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 88(3), 453-500.

Dedić, Ž. & Kruk, B. (2014): Geološka karta općine Promina M 1:25 000. Hrvatski geološki institut, Zavoda za mineralne sirovine.

Ellahi, S. S., Taghipour, B., Zarasvandi, A., Bird, M. I., & Somarin, A. K. (2016). Mineralogy, geochemistry and stable isotope studies of the Dopolan Bauxite Deposit, Zagros Mountain, Iran. *Minerals*, 6(1), 11.

Henderson, P. (1996): The rare earth elements: introduction and review, In: *Rare Earth Minerals* (edited by A. P. Jones, F. Wall and C. T. Williams), Chapman & Hall, London, 1-19.

ICDD (2004). Powder Diffraction file, PDF-2 Database Sets 1–46. Pennsylvania.

- Kruk, B., Dedić, Ž., Kovačević Galović, E., Kruk, Lj. (2014): Osnove gospodarenja mineralnim sirovinama na području općine Promina u Šibensko-kninskoj županiji, Fond stručne dokumentacije 50/14, Hrvatski geološki institut, Zagreb, 87 str.
- Maksimović, Z. (1976). Genesis of some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Travaux de ICSOBA*, 13, 1-14.
- Maksimović, Z. and De Weisse, G. (1979): Geochemical study of an overturned bauxite deposits in Les Codouls (S. France). *Travaux du ICSOBA*, 15, 109-120, Zagreb.
- Maksimović, Z., & Panto, G. Y. (1983). Mineralogy of yttrium and lanthanide elements in karstic bauxite deposits. *Travaux ICSOBA*, 18, 191-200.
- Maksimović, Z., & Pantó, G. Y. (1991). Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. *Geoderma*, 51(1-4), 93-109.
- Marković, S. (2002). Hrvatske mineralne sirovine. Institut za geološka istraživanja, Zavod za geologiju.
- Meyer, F. M. (2004). Availability of bauxite reserves. *Natural Resources Research*, 13(3), 161-172.
- Mongelli, G. (1993). REE and other trace elements in a granitic weathering profile from "Serre", southern Italy. *Chemical Geology*, 103(1-4), 17-25.
- Panalytical (2004). X'Pert HighScore Plus. version 2.1 ed. Almelo, Nizozemska: Panalytical.
- Retallack, G. J. (2010). Lateritization and bauxitization events. *Economic Geology*, 105(3), 655-667.
- Sakač, K. (1969). Analiza eocenskog paleoreljefa i tektonskih zbivanja u području Drniša u Dalmaciji s obzirom na postanak ležišta boksita. *Geol. Vijes*, 23, 163-179.
- Schellmann, W. (1986). A new definition of laterite. *Memoirs of the Geological Survey of India*, 120, 1-7.
- Siiivola, J., & Schmid, R. (2007). List of mineral abbreviations: Recommendations by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks. *Web version*, 1(07).
- Thomas, R. (2013). Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners. CRC press.
- Vrkljan M., Borojević Šoštarić S., Tomašić N. (2018). Optička mineralogija: određivanje minerala polarizacijskim mikroskopom. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, 331 str.

11. Popis slika u tekstu

| | |
|--|----|
| Slika 1. Rasprostranjenost ležišta krških i lateritnih boksita (preuzeto iz Meyer, 2004) | 3 |
| Slika 2. Prikaz relativnog intenziteta stvaranja boksita kroz geološku povijest (preuzeto iz Bardossy et al., 1990) | 4 |
| Slika 3. Karakteristična mineralna parageneza boksita u odnosu na redoks uvjete u taložnom okolišu (preuzeto iz D'Argenio et al., 1995)..... | 6 |
| Slika 4. Shematski prikaz nastanka vadoznih i freatskih boksita (preuzeto iz D'Argenio et al., 1995)..... | 7 |
| Slika 5. Položaj REE u periodnom sustavu elemenata..... | 8 |
| Slika 6. Prikaz ionskog radijusa REE u odnosu na atomski broj (preuzeto iz Henderson, 1996)..... | 11 |
| Slika 7. Geografski položaj područja Oklaja (općina Promina)..... | 15 |
| Slika 8. Geološki stup područja općine Promina (preuzeto iz Kruk et al., 2014) | 17 |
| Slika 9. Geološka karta i tumač (preuzeto iz Dedić et al., 2014) | 18 |
| Slika 10. Isječak iz geološke karte s označenim geografskim položajem ležišta „Tošići IV“ i „Jukići-Đidare“ (prema Dedić et al., 2014)..... | 21 |
| Slika 11. Ležište boksita „Tošići IV“ | 22 |
| Slika 12. Ležište boksita „Jukići-Đidare“: a) unutar ležišta, b) vanjski ulaz u ležište | 23 |
| Slika 13. Prikaz označenih mjesta uzorkovanja (TOS-1-D, TOS-1-S, TOS-1-G)..... | 25 |
| Slika 14. Prikaz označenih mjesta uzorkovanja: a) TOS-2, b) TOS-3, c) TOS-4..... | 26 |
| Slika 15. Prikaz označenog mjesta uzorkovanja (JUK-D) | 27 |
| Slika 16. Philips PW3040/60 X'Pert PRO difraktometar | 29 |
| Slika 17. Prikaz osnovnih dijelova polarizacijskog mikroskopa..... | 30 |
| Slika 18. Shematski prikaz ICP-MS instrumenta (Beauchemin, 2017) | 32 |
| Slika 19. Prikaz usporednih difraktograma uzoraka TOS-1-G, TOS-1-S, TOS-1-D..... | 34 |
| Slika 20. Prikaz usporednih difraktograma uzoraka TOS-1-G ot, TOS-1-S ot, TOS-1-D ot | 35 |

| | |
|---|----|
| Slika 21. Prikaz usporednih difraktograma uzoraka TOS-1-K (krovina) i TOS-2-P (podina) | 35 |
| Slika 22. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke TOS-1-D i TOS-1-D ot | 36 |
| Slika 23. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke TOS-1-S i TOS-1-S ot..... | 36 |
| Slika 24. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke TOS-1-G i TOS-1-G ot | 37 |
| Slika 25. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke TOS-2 i TOS-2 ot..... | 37 |
| Slika 26. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke TOS-3 i TOS-3 ot..... | 38 |
| Slika 27. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke TOS-4 i TOS-4 ot..... | 38 |
| Slika 28. Prikaz usporednih difraktograma za uzorke JUK-D i JUK-D ot..... | 39 |
| Slika 29. Prikaz udjela REE normaliziran na gornju koru | 42 |
| Slika 30. Prikaz udjela REE normaliziran na hondritni meteorit | 42 |
| Slika 31. Prikaz udjela REE normaliziran na gornju koru (za otapane uzorke)..... | 44 |
| Slika 32. Prikaz udjela REE normaliziran na hondritni meteorit (za otapane uzorke)..... | 44 |
| Slika 33. Mikrofotografija uzorka TOS-1-D | 46 |
| Slika 34. Mikrofotografija uzorka TOS-1-S..... | 46 |
| Slika 35. Mikrofotografije uzorka TOS-1-G: a) bez analizatora; b) bez analizatora; c) bez analizatora; d) vidno polje sa slike 35c s analizatorom; e) bez analizatora; f) vidno polje sa slike 35e s analizatorom | 47 |
| Slika 36. Mikrofotografije uzorka TOS-2: a) bez analizatora; b) bez analizatora; c) vidno polje sa slike 36b s analizatorom..... | 48 |
| Slika 37. Mikrofotografije uzorka TOS-3 | 48 |
| Slika 38. Mikrofotografije uzorka TOS-4: a) s analizatorom; b) vidno polje sa slike 38a bez analizatora..... | 49 |
| Slika 39. Mikrofotografija uzorka JUK-D..... | 49 |
| Slika 40. Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ - SiO ₂ trokomponentni dijagram baziran na mineraloškoj klasifikaciji boksita prema Aleva (1994). Projicirani su analizirani uzorci boksita TOS-1-D, TOS-1-S, TOS-1-G, TOS-2, TOS-3, TOS-4 i JUK-D | 50 |

| | |
|--|----|
| Slika 41. Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 trokomponentni dijagram koji pokazuje stupanj lateritizacije. Projicirani su analizirani uzorci boksita TOS-1-D, TOS-1-S, TOS-1-G, TOS-2, TOS-3, TOS-4 i JUK-D..... | 51 |
| Slika 42. Grafički prikaz otopljenog udjela u postotcima (Fe, REE, Al, Ti) u uzorcima boksita..... | 54 |
| Slika 43. Prikaz usitnjenih netretiranih uzoraka boksita na aluminijskim nosačima | 58 |
| Slika 44. Odnos La/Y za netretirane uzorke boksita | 62 |
| Slika 45. Odnos LREE/HREE za netretirane uzorke boksita..... | 62 |

12. Popis tablica u tekstu

| | |
|--|----|
| Tablica 1. Podjela REE, naziv, kemijski simbol, atomski broj | 9 |
| Tablica 2. Naboj i elektronska konfiguracija REE (modificirano prema Henderson, 1996) | 10 |
| Tablica 3. Prikaz težinskog udjela elemenata u netretiranim uzorcima boksita..... | 41 |
| Tablica 4. Prikaz težinskog udjela elemenata u netopivom ostatku uzoraka boksita..... | 43 |
| Tablica 5. Prikaz težinskog udjela Al, Fe, Ti, REE u netretiranim (označeni s LF - taljenje s LiBO ₂) i otapanim (označeni s AQ - otapanje u zlatotopci) uzorcima..... | 45 |