

# Mineraloške i geokemijske karakteristike boksita iz Rudopolja Bruvanjskog kod Gračaca

---

Trbojević, Ines

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:217:301194>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-20**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Ines Trbojević

**MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE  
KARAKTERISTIKE BOKSITA IZ RUDOPOLJA  
BRUVANJSKOG KOD GRAČACA**

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Ines Trbojević

**MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE  
KARAKTERISTIKE BOKSITA IZ RUDOPOLJA  
BRUVANJSKOG KOD GRAČACA**

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

Mentor:  
doc.dr.sc. Andrea Čobić  
doc.dr.sc. Hana Fajković

Zagreb, 2021.

## **Zahvale**

*Zahvaljujem svojim mentoricama doc.dr.sc. Andrei Čobić i doc.dr.sc. Hani Fajković na predloženoj temi i ostvarivanju diplomskog rada.*

*Doc.dr.sc. Andrei Čobić se zahvaljujem na mentorstvu, svim savjetima, sugestijama i kritikama, a ponajviše na strpljenju prilikom izrade diplomskog rada.*

*Doc.dr.sc. Hani Fajković se također zahvaljujem na mentorstvu, svojoj pomoći, strpljenju i savjetima prilikom izrade diplomskog rada.*

*Zahvaljujem i tehničaru Dejanu Vončini na svim savjetima i pomoći pri izradi preparata.*

*Veliko hvala svim mojim prijateljima na pomoći i podršci tijekom svih ovih godina studiranja.*

*Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i dečku Domagoju na razumijevanju, strpljenju, a ponajprije na pruženoj podršci kroz sve ove godine studiranja.*

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

## Diplomski rad

# MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE BOKSITA IZ RUDOPOLJA BRUVANJSKOG KOD GRAČACA

Ines Trbojević

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

### Sažetak:

Rudno ležište Rudopolje je boksitno ležište srednje do gornjotrijaske starosti koje se nalazi oko 4 km zapadno od Bruvna i pripada općini Gračac. S ciljem utvrđivanja mineraloškog i geokemijskog sastava boksita, analizirana su 23 uzorka. Uzorci su podvrgnuti metodi rendgenske difrakcije na prahu, optičkim istraživanjima u prolaznoj svjetlosti, pretražnoj elektronskoj mikroskopiji i ukupnoj kemijskoj analizi (total i semitotal) pomoću ICP-MS i ICP-AES analiza. Difrakcijskom analizom su böhmit, hematit, kaolinit i anatas utvrđeni kao glavne mineralne faze. Obzirom da je struktura rudopoljskih boksita oolitna pobliže je objašnjena koncentrična struktura ooida koja se sastoji od izmjeničnih slojeva Fe-oksida i Al-hidroksida. Rezultati kemijske analize pokazali su obogaćenje na REE (323,63-945,06 mg/kg) i pojedinih elemenata u tragovima kao i postojanost negativne Eu anomalije i neujednačene Ce anomalije u analiziranim uzorcima. Zaključeno je da se boksiti iz Rudopolja Bruvanjskog klasificiraju kao vadozni boksiti nastali u oksidativnim uvjetima jakom lateritizacijom kiselog protolita tijekom vlažnih klimatskih razdoblja sa visokom aktivnošću vode.

**Ključne riječi:** boksiti, ooidi, Rudopolje Bruvanjsko, elementi rijetkih zemalja (REE)

**Rad sadrži:** 70+XXXV stranica, 73 slike, 6 tablica, 58 literaturnih navoda, 13 tabli i 13 priloga

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

**Mentor(i):** Doc.dr.sc. Andrea Čobić, PMF, Zagreb

Doc.dr.sc. Hana Fajković, PMF, Zagreb

**Ocjenjivači:** Doc.dr.sc. Andrea Čobić, PMF, Zagreb

Doc.dr.sc. Hana Fajković, PMF, Zagreb

Doc.dr.sc. Borna Lužar-Oberiter, PMF, Zagreb

**Datum završnog ispita:** 20.09.2021.

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

## Graduate Thesis

### MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BAUXITE FROM RUDOPOLJE BRUVANJSKO NEAR GRAČAC

Ines Trbojević

**Thesis completed in:** Division of Mineralogy and Petrology, PMF, Zagreb, Horvatovac 95

**Abstract:**

Ore deposit Rudopolje is a bauxite deposit of medium to late Triassic period, located about 4 km west of Bruvno and belongs to the Gračac borough. In order to determine the mineralogical and geochemical composition of bauxite, 23 samples were analyzed. The samples were subjected to X - ray powder diffraction, optical analysis of transmitted light, scanning electron microscopy and chemical analysis. Since the structure of Rudopolje bauxite is oolitic, concentric structure of the ooid, which consists of Fe-oxide and Al-hydroxide layers, is explained in more details. Böhmite, hematite, kaolinite and anatase were identified as the main mineral phases by X - ray diffraction. The results of the chemical analysis showed the enrichment of bauxite on REE (323,63-945,06 mg/kg) and trace elements as well as persistence of the negative Eu anomaly and uneven Ce anomaly in the analyzed samples. It was concluded that bauxites from Rudopolje Bruvanjsko are classified as vadose bauxites formed in oxidative conditions by strong lateritization of acidic protolith during humid climatic periods with high water activity.

**Keywords:** bauxite, ooids, Rudopolje Bruvanjsko, rare earth elements (REE)

**Thesis contains:** 70+XXXV pages, 73 figures, 6 tables, 58 references, 13 plates and 13 appendixes

**Original in:** Croatian

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

**Supervisor:** Andrea Čobić, Ph.D. Assistant Professor, PMF, Zagreb

Hana Fajković, Ph.D. Assistant Professor, PMF, Zagreb

**Reviewers:** Andrea Čobić, Ph.D. Assistant Professor, PMF, Zagreb

Hana Fajković, Ph.D. Assistant Professor, PMF, Zagreb

Borna Lužar-Oberiter, Ph.D. Assistant Professor, PMF, Zagreb

**Date of the final exam:** September 20<sup>th</sup>, 2021

**Sadržaj**

1.	Uvod.....	1
2.	Pregled dosadašnjih istraživanja .....	2
2.1.	Boksiti.....	2
2.1.1.	Krški boksiti .....	4
3.	Pregled istraživnog područja.....	13
3.1.	Geološke značajke istraživnog područja.....	14
3.2.	Tektonika istraživnog područja .....	16
3.2.1.	Tektonska jedinica Bruvno.....	17
3.3.	Geološki uvjeti nastanka terena .....	17
4.	Materijali i metode istraživanja .....	19
4.1.	Terenska istraživanja i uzorkovanje .....	19
4.2.	Metode istraživanja.....	24
4.2.1.	Optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti .....	25
4.2.2.	Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRPD) .....	26
4.2.3.	Spektrometrija induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES i ICP-MS).....	27
4.2.4.	Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija s energetsko disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS).....	29
5.	Rezultati .....	31
5.1.	Rezultati optičkih istraživanja u prolaznoj svjetlosti.....	31
5.2.	Rezultati difrakcijske analize rendgenskih zraka na prahu (XRPD) .....	40
5.3.	Rezultati kemijske analize ICP-AES i ICP-MS .....	42
5.4.	Rezultati analize skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM).....	44
6.	Rasprava.....	48
6.1.	Tekstura, struktura i mineralogija boksita .....	48
6.1.1.	Geneza ooida .....	50
6.2.	Klasifikacija boksita i stupanj trošenja boksita .....	51
6.3.	Udio REE i elemenata u tragovima u boksitima .....	53
7.	Zaključak .....	61
8.	Literatura.....	62
9.	Popis slika i tablica .....	66
10.	Table .....	V
11.	Prilozi.....	VI

## 1. Uvod

Rudno ležište Rudopolje je boksitno ležište srednje do gornjotrijaske starosti (Sokač et al., 1965) koje se nalazi oko 4 km zapadno od Bruvna i pripada općini Gračac. Ležište je otkriveno, te zbog nagiba naslaga od 15 do 30° i debljine naslaga od 5 do 25 m čini cjelovito rudno tijelo površine od 2 km<sup>2</sup> istočno - zapadnog pružanja. Izgrađeno je od ooidnih glinovitih boksita, boksitičnih, kaolinitnih i ponešto željezovitih glina (Marković, 2002). Ono što ležište čini zanimljivim su upravo veće količine ooida koje se nalaze unutar naslaga, ali i ukupne zalihe glinovitog boksita od nekoliko milijuna tona i 2,5 puta veće količine kaolinitne gline (Marković, 2002) kao i pojedini dijelovi ležišta s povećanim koncentracijama elemenata rijetkih zemalja (tzv. REE, Rare Earth Elements). U REE se ubrajaju elementi grupe lantanidi, itrija (Y) i skandija (Sc) te su zbog svoje atomske strukture i karakterističnih svojstava neophodni u razvoju visokotehnoloških proizvoda koji čine važan dio industrijske ekonomije 21. stoljeća. Cilj diplomskog rada je utvrditi strukturu i teksturu te kemijski i mineralni sastav uzoraka boksita prikupljenih na području Rudopolja. Poseban naglasak bit će stavljen na određivanje kemijskog i mineralnog sastava ooida koji su zastupljeni unutar boksita te na temelju proučavanja literature i prikupljenih podataka utvrditi genezu istih na području Rudopolja. U sklopu diplomskog rada provedeno je geološko istraživanje na području Rudopolja Bruvanjskog kod Gračaca te su za daljnje analize korištene metode optičkih istraživanja u prolaznoj svijetlosti, difrakcije rendgenskih zraka na prahu (XRPD), metode emisijske i masene spektrometrije induktivno spregnutom plazmom (ICP-ES i ICP-MS) i pretražne (skenirajuće) elektronske mikroskopije sa energetski disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS).



## 2. Pregled dosadašnjih istraživanja

### 2.1. Boksiti

Sedimenti nalik glini koji su uglavnom sastavljeni od aluminijevog i željezovog oksida su prvi put opisani od strane Berthier-a 1821. godine u provinciji Les Baux na jugoistoku Francuske (Slika 1). Takav sediment je kasnije dobio naziv po lokalitetu gdje je i pronađen (Les Baux) te se naziva „boksit“. Termin boksit se danas koristi za litificirane i nelitificirane, rezidualne produkte trošenja koji su bogati glinicom ( $Al_2O_3$ ) i siromašni na alkalijske i zemnoalkalijske elemente i silicijev dioksid (Gow i Lozej, 1993). Boksit je jedan od najboljih stijenskih paleoklimatskih pokazatelja za toplu i vlažnu paleoklimu. Bilježi razne klimatske, biološke i pedogene uvjete prevladavajućih paleookruženja te se može koristiti za provjeru paleoklimatskih karata. Glavnim uvjetima za njihovu formaciju se smatraju visoka temperatura, vlaga i oborine (Hao et al., 2010).



**Slika 1:** Primjer boksita iz Les Baux u Francuskoj  
(preuzeto sa Internetski izvor 1)

Podjela odnosno danas najprihvaćenija klasifikacija boksitnih ležišta je izrađena na temelju nekoliko kriterija uključujući mineralni, kemijski sastav, geomorfologiju i vrstu stijene domaćina. Tako se dijele na: lateritni boksiti, krški boksiti i Tikhvin tip boksita. Najrasprostranjeniji tip boksita su lateritni boksiti koji čine 85% svih boksitnih ležišta u svijetu (Bardossy, 1982). Uglavnom nastaju snažnim kemijskim trošenjem odnosno lateritizacijom alumosilikatnih stijena na kojima se ujedno i talože *in situ*. Drugi po zastupljenosti tip boksita su krški boksiti koji čine oko 14% svih boksitnih ležišta u svijetu (Bardossy, 1982). Krški boksiti nastaju zapunjavanjem krških depresija odnosno trošenjem

alumosilikatnih stijena nastaje rezidual koji se akumulira u karbonatnim depresijama tako tvoreći krške boksite (Gow & Lozej, 1993). Posljednji, ujedno i najmanje zastupljeni tip boksita je Tikhvin tip boksita koji čini svega 1% svih boksitnih ležišta u svijetu (Bardossy, 1982). Tikhvin tip boksita su alohtoni (transportirani) boksiti koji su nastali kao posljedica trošenja lateritnih boksita. Boksiti se primarno sastoje od mješavine aluminijevih hidroksida. Kao glavni aluminijevi minerali se javljaju gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), böhmrit ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) i u manjoj mjeri dijaspor ( $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ) uz druge mineralne faze poput željezovih oksida hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i goethita ( $\text{FeOOH}$ ), titanijevih oksida rutila ( $\text{TiO}_2$ ) i anatasa ( $\text{TiO}_2$ ), kvarca ( $\text{SiO}_2$ ) te kaolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ).

Ležišta i pojava aluminijeve rude boksita se nalaze i u Hrvatskoj. Boksitna ležišta se mogu pronaći u Lici, Istri, Promini, Kordunu, od Sinja do Imotskog, ali i u Ravnoj gori, Papuku i Krndiji (Slika 2). Stoga je boksit vjerojatno najistraživanija ruda u Hrvatskoj te je A. Breithaupt (1847) tada nepoznatu rudu iz Kljaka kraj Dрниša nazvao kljakit („chliachit“) kao sinonim za boksit (Marković, 2002).

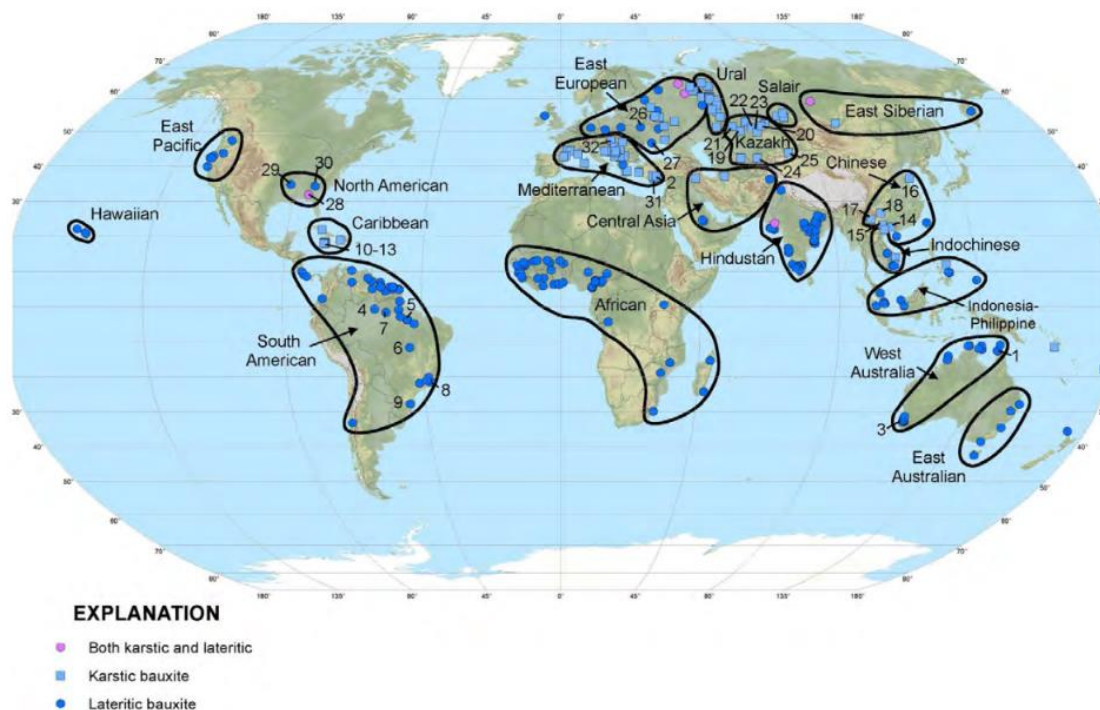


**Slika 2:** Ležišta boksita u Hrvatskoj (crveni kružići označuju ležišta boksita) (Dolić, 2015)

### 2.1.1. Krški boksiti

Mnoga istraživanja, od otkrića pa sve do danas, se uglavnom odnose na krške boksite te su vrhunac dosegla tijekom 20. stoljeća. Zapunjavanje krških depresija i šupljina boksitima je promatrano na nebrojeno puno mjesta što je dovelo do prihvaćanja termina „krški boksit“ za takav specifičan tip boksita.

Rasprostranjenost krških boksita je detaljno proučio Bardossy (1982) koji je razlikovao 7 geografskih zona (pojaseva) ležišta krških boksita: sredozemni pojas, irano-himalajski pojas, pacifički pojas, Istočnoazijski pojas, uralo-sibero-srednjoazijski pojas, karipski pojas i sjevernoamerički pojas (Slika 3). Budući da se Bardossy uvelike posvetio proučavanju krških boksita, osim podjele krških boksita na 7 geografski zona, uspio je klasificirati boksite u šest tipova iako ih je većina autora smatrala jedinstvenom skupinom. Danas postoje razne podjele krških boksita s obzirom na određene razlike u prirodi ležišta, no Bardossy (1982) je upotpunio Bushinsky-jevu (1964) podjelu i klasificirao krške boksite u šest tipova: mediteranski tip, kazahstanski tip, Timan tip, Ariège tip, Salento tip i Tusk tip. Velik broj boksita sadrži karakteristike više tipova budući da granice tipova nisu oštre (Bardossy, 1982).



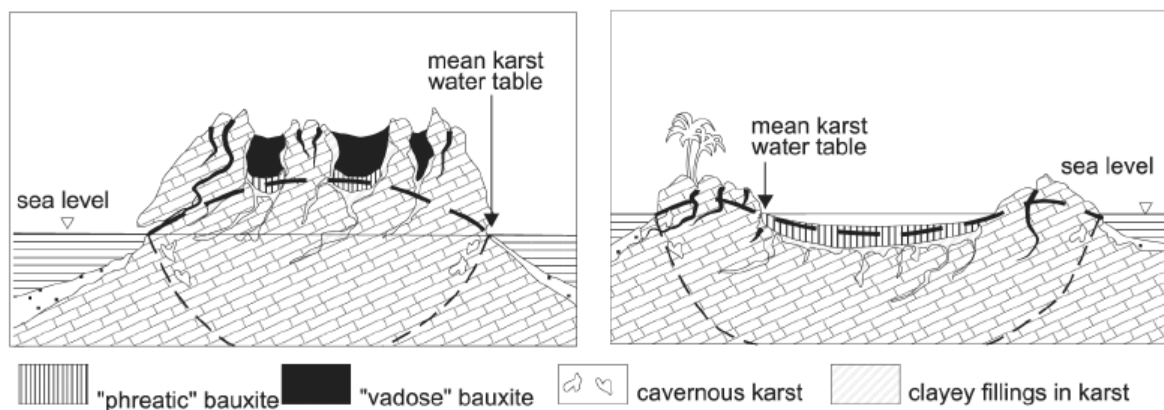
**Slika 3:** Rasprostranjenost ležišta krških i lateritnih boksita (Schulte & Foley, 2014)

Nastanak krških boksita se može podijeliti u nekoliko faza: trošenje, transport, taloženje dijageneza i supergeno ispiranje (Ahmanjad et al., 2017). Krški boksiti se inače javljaju u kontinuiranim karbonatnim sljedovima ukazujući na razdoblja subaeralne tople i vlažne tropske klime. Također mogu pružiti detaljne paleookolišne informacije o razdobljima koja zbog erozije nisu predstavljena morskim sedimentima (D'Argenio et al., 1995). Prema većini autora, izvorišni materijal krških boksita se smatra poligenetskim odnosno produkti trošenja magmatske, metamorfne, ofiolitne ili sedimentne stijene se mogu transportirati vodom, vjetrom ili nastati *in situ* kemijskim trošenjem karbonatne stijene te se pod utjecajima tople i vlažne klime mogu pretvoriti u boksit (D'Argenio et al., 1995). Proces boksitizacije može započeti već prilikom transporta te se nastaviti nakon taloženja (Mindszenty, 2010). Boksitizacija teži prikrivanju primarnih struktura taloženja, no zbog svoje topografije, krški okoliš omogućuje ponovnu preradu i kratki transport nekonsolidiranog sedimenta (paraautohtoni) što nalikuje teksturama nastalim primarnim postupcima taloženja (Mindszenty, 2010).

S obzirom na intenzitet boksitizacije nakon taloženja, naslage krških boksita se mogu klasificirati kao autohtone ili alohtone naslage. Termin *alohtone naslage*, u geologiji boksita, se odnosi na sediment koji je prošao proces boksitizacije na nekom drugom području te je transportiran i istaložen na današnjem području. Termin *autohtone naslage* se, s druge strane, odnosi na naslage koje su nastale *in situ* kao posljedica kemijskog trošenja i boksitizacije (D'Argenio et al., 1995). Smatra se da je autohtonost indicirana strukturnim karakteristikama poput *in situ* segregacijskih ili priraslih ooida (rub ooida pokazuje postupni prijelaz prema matriksu). Nesferična zrna se uglavnom karakteriziraju kao intraklasti unutar ove skupine, a geokemija ooida i matriksa se podudara. No, autohtonost se u nekim slučajevima ne može prepoznati samo na temelju teksture već je u većim razmjerima odraz obogaćivanja glinicom. S druge strane, alohtonost je okarakterizirana velikom raznolikošću ooida/pizoida i klastičnih zrna (imaju nagli kontakt prema okolnom matriksu). Vrlo često se geokemija ooida/pizoda znatno razlikuje od matriksa. Paraautohtoni boksiti su okarakterizirani klastičnom strukturom, ali i jasnim znakovima *in situ* strukturnim elemenata. U ovom slučaju, može postojati geokemijska razlika između ooida i matriksa, ali i ne mora (Mindszenty, 2010).

Budući da su krški boksiti izvrstan paleotopografski pokazatelj, mineralogija i geokemija krških boksita bilježi redoks uvjete taložnih okoliša na temelju relativnog položaja paleopodzemne vode. Visoka razina podzemne vode ukazuje na reduktivne uvjete,

dok niska razina podzemne vode ukazuje na nesmetanu drenažu i oksidacijske uvjete (Mindszenty, 2010). S obzirom na geokemiju taložnog/dijagenetskog okoliša postoje dva tipa krških boksita, a to su: vadozni i freatski boksiti (Slika 4).



**Slika 4:** Shematski prikaz nastanka vadoznih i freatskih boksita (Mindszenty, 2010)

*Vadozni boksiti* su pozicionirani visoko iznad podzemne vode te su okarakterizirani jednako oksidiranim matriksom i ooidima/intraklastima, sadrže hematit i/ili goethit kao primarne minerale željeza i gibbsit i/ili böhmit kao primarne aluminijeve minerale. Bogati su elementima u tragovima poput V, Co, Ni, Cr, Zr, a ponekad i REE koji su uglavnom koncentrirani na dnu vertikalnog profila (Mindszenty, 2010). S druge strane, *freatski boksiti* sadrže slabije oksidiran (ili čak reduciran) matriks sa blijedo obojanim ooidima/intraklastima. Ovi boksiti kao primarne željezne minerale sadrže goethit, siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) i/ili pirit ( $\text{FeS}_2$ ) i dijaspor i/ili böhmit te mogu sadržavati tragove propalog biljnog materijala. Što se tiče elemenata u tragovima, kemijskim analizama je dokazano da freatski boksiti imaju vrlo slabo očitavanje elemenata u tragovima te je nemoguće pratiti njihovu raspodjelu u vertikalnom profilu (Mindszenty, 2010). Nedavna istraživanja dokazuju da taložni i dijagenetski facijesi ne moraju nužno biti identični. Boksiti taloženi u vadoznim uvjetima mogu postati podložni freatskim uvjetima tijekom i nakon početnog taloženja stoga se mogu promijeniti i mineraloške i geokemijske karakteristike. Sastav naslaga se mijenja ovisno o stupnju litifikacije (Mindszenty, 2010).

Teksture/strukture boksita i geometrija krške morfologije mogu ukazivati na bitne paleoreliefne informacije. Boksiti koji se nalaze u dubokim vrtačama krških terena visoke razine uglavnom su okarakterizirani *in situ* oblikovanim strukturnim elementima, dok oni koji se nalaze u plitkim topografskim udubljenjima krških terena niske razine mogu

sadržavati velike količine grubih transportiranih zrna i često pokazuju i druge sedimentne teksture što ukazuje na transport prije taloženja. Detaljnim proučavanjima pokazalo se da postoji uska korelacija između geokemijskih i litoloških značajki boksita i krške morfologije s kojom su povezani. Vadozni boksiti su općenito okarakterizirani autohtonim/paraautohtonim strukturama i često ispunjavaju ponornice znatnih dubina, dok freatski boksiti pokazuju alohtone strukture i ispunjavaju plitki krški reljef.

#### **2.1.1.1. Ooidi i pizoidi u krškim boksitima**

Budući da boksiti Rudopolja Bruvanjskog sadrže veliku količinu ooida/pizoida i čine oolitnu strukturu, izdvojeno je ovo poglavlje kao kratak prikaz općenitih saznanja i dosadašnjih istraživanja o ooidima i njihovom nastanku u boksitima diljem svijeta.

Krški boksiti se, opisani kao „geokemijski zapisnici formacije okoliša“ (Mongelli, 2002), često sastoje od zaobljenih, koncentričnih čestica bogatih mineralima aluminijskim ili željezom raspršenih u glinenom matriksu, tvoreći tipičnu oolitnu strukturu (Mongelli et al., 2015). Koncentrične čestice su najčešće sferne ili elipsoidne te se klasificiraju s obzirom na veličinu na sljedeći način: mikroooidi (promjer manji od 100  $\mu\text{m}$ ), ooidi (promjer 100-1000  $\mu\text{m}$ ), pizoidi (promjer 1-5 mm) i makropizoidi (promjer veći od 5 mm) (Bardossy, 1982). Pretpostavlja se da bi uz dovoljno vremena za rast, mikroooidi prerasli u ooide, a zatim u pizoide (Williams, 2014).

Mnogobrojna istraživanja o modernim primarnim željezovitim ooidima u grebenskim područjima okarakteriziranim otpuštanjem hidroterme dovode do zaključka da su ooidi u početku nastali od sitnozrnatog hematita, koji se obično distribuira u jezgri ooida, pri čemu su se ooidi kotrljali uzburkanim vodama i na taj način stjecali koncentrične slojeve omotavanjem koloidnog hidrohematita i aluminijskog gela (Heikoop et al., 1996). S druge strane postoji teorija koja tvrdi kako ponovno ispiranje i naknadno taloženje velikih količina željeznih i aluminijskih hidroksida u hidromorfnoj zoni uzorkuju stvaranje željezovitih nodula, ooida i pizoda te kako na te procese utječe aktivnost bakterija pri čemu neke od njih uzrokuju redukciju i mobilizaciju željeza, dok druge pak koriste željezo kao izvor energije i talože željezne hidrokside (Siehl & Thein, 2015). Usprkos tomu, postoje teorije da su ooidi i pizoidi u profilima laterita nastali otapanjem i ponovnim taloženjem, ali ne pod utjecajem aktivnosti bakterija, nego pod utjecajem kemije podzemnih voda, klimatskih promjena i razlike u mobilnosti različitih kemijskih komponenata u promjenjivom kemijskom

okruženju tijekom trošenja (Bhattacharyya & Kakimoto, 1982). Međutim, najpotpuniji zaključci o nastanku ooida su utemeljeni raznim istraživanjima mediteranskih krških boksita Apulijske karbonatne platforme u Italiji (Buccione et al., 2016; Galmed et al., 2021; Mongelli, 2002; Mongelli & Acquafredda, 1999). Mnoštva laboratorijskih ispitivanja ukazuju da se ooidi koncentrične građe, raspršeni u sitnozrnatom matriksu krških boksita, sastoje od izmjeničnih slojeva *alumohematita* ( $(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ ) (varijetet hematita) i böhmita što odražava sušna i vlažna klimatska razdoblja (Buccione et al., 2016; Galmed et al., 2021; Mongelli, 2002; Mongelli & Acquafredda, 1999). Također je primijećeno da se böhmit, za razliku od *alumohematita*, može formirati pri manjoj aktivnosti vode (tijekom sušnih razdoblja), nižem pH ili redukcijskim uvjetima u kojima je *alumohematit* nestabilan, dok se hematit formira tijekom vlažnih klimatskih uvjeta sa visokom aktivnošću vode (Mongelli & Acquafredda, 1999). U konačnici je identificiran dvostupanjski proces formiranja ooida: 1. rast ooida s *alumohematitnom* jezgrom i okolnim böhmitnim slojem tijekom dugog razdoblja vlažne tropske klime sa visokom aktivnošću vode i 2. rast ooida s böhmitnom jezgrom okruženom tankim slojem *alumohematita* tijekom sušnog razdoblja (Buccione et al., 2016; Mongelli, 2002).

Također, brojni znanstvenici su još 1971. godine sugerirali da pizoidi potječu od tzv. ponovne obrade područja *in situ* boksita u sedimentima tijekom rane dijagenetske faze te da pokazuju ritmičku diferencijaciju željezo-aluminij uzrokovanu povremenim fluktuacijama površinskih voda te da je rezultirajuća izmjena sadržaja željeza dovela do stvaranja konkrecija (Williams, 2014). Između ostalog, studijama pizoida alohtonih Weipa boksita u sjevernoj Australiji su identificirano je nekoliko karakterističnih obilježja poput jezgre ranije prerađenih boksita, razlike između unutarnjih i vanjskih slojevitih jezgri i slomljene unutarnje jezgre pizoida (Taylor & Eggleton, 2008). Te značajke upućuju na složenu povijest formiranja pizoida koja uključuje stvaranje rastresitih čestica boksita koje su naknadno presvučene kaolinitnim slojevima i naknadno izložene trošenju tijekom razdoblja erozije, ponovnog taloženja i boksitizacije (Taylor & Eggleton, 2008).

Gore navedeni modeli stvaranja ooida i pizoida sugeriraju da su nastali od boksitnog materijala. Ukoliko su nastali iz boksita, trebali bi imati sličan geokemijski sastav matriksa iz kojeg su nastali. U slučaju da su samo posljedica nakupljanja tijekom transporta, unutarnji dijelovi čestica bi trebali pokazivati razlike u sastavu u odnosu na okolni matriks (Williams, 2014). Ova hipoteza vrijedi ako sastav boksitnog materijala nije ostao konstantan tijekom transporta (Williams, 2014).

### 2.1.1.2. Elementi rijetkih zemalja (REE) u krškim boksitima

Finski kemičar Gadolin je 1794. godine otkrio grupu elemenata rijetkih zemalja (REE). U počecima se grupa sastojala od jednog elementa, a danas, prema Međunarodnoj uniji za čistu i primijenjenu kemiju (eng. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC), se sastoji od ukupno 17 elemenata sa sličnim geokemijskim ponašanjem (Crnički, 1989; Reinhardt et al., 2018). REE čini 15 elemenata periodnog sustava u rasponu atomskog broja 57-71 koji se nazivaju lantanidi (Slika 5). Zbog kemijskih i fizičkih sličnosti te afiniteta prema lantanidima, itrij (Y), atomskog broja 39, se također svrstava u skupinu REE (Vind et al., 2018). Osim itrija (Y), u REE skupinu se svrstava i skandij (Sc) atomskog broja 21. S obzirom na atomsku masu, REE se najčešće dijele u dvije grupe: lake rijetke zemlje (eng. *light rare earth elements*, LREE) i teške rijetke zemlje (eng. *heavy rare earth elements*, HREE). LREE uključuju elemente od lantana (La, Z=57) do europija (Eu, Z=63), dok HREE uključuju elemente od gadolinija (Gd, Z=64) do lutecija (Lu, Z=71) i itrij (Y, Z=39) (Vind et al., 2018). Prometij (Pm, Z=61) je izuzet iz podjela zbog rijetkih pojava u prirodi i svoje nestabilnosti (Helman & Duncan, 2018). Lantanidi imaju jedinstveno grupno svojstvo odnosno svakim povećanjem atomskog broja elektron popunjava unutarnju nepopunjenu podljusku (4f) prije nego one vanjske. Takvo svojstvo popunjavanja unutarnjih nivoa dovodi do smanjenja ionskog radijusa trovalentnih lantanidskih iona od  $\text{La}^{3+}$  do  $\text{Lu}^{3+}$  te se naziva lantanidska kontrakcija. Lantanidska kontrakcija ima vrlo značajnu ulogu kod ionskih zamjena, formiranja kompleksnih spojeva te ponašanja REE u različitim pH i Eh uvjetima (Crnički, 1989). Elementi rijetkih zemalja se obično nalaze grupirani u Zemljinoj kori zbog sličnog ionskog radijusa i zajedničkog trovalentnog naboja ( $\text{REE}^{3+}$ ). Iznimno se u prirodi javlja cerij još i kao  $\text{Ce}^{4+}$  koji u kiselim sredinama ima oksidacijski učinak i europij u obliku  $\text{Eu}^{2+}$  koji nastaje u reduktivnim uvjetima (Crnički, 1989). Zbog karakterističnih svojstava, tehnološki razvoj je uvelike povećao potrošnju REE u obrambenoj, zrakoplovnoj, medicinskoj i automobilskoj industriji. Znanstvenim istraživanjima utvrđeno je da se REE javljaju u širokom rasponu tipova geoloških ležišta, uključujući i ležišta krških boksita (Reinhardt et al., 2018).



*Periodic Table of the Elements*

The image shows a standard periodic table of elements. The Lanthanide series (La to Lu) and Actinide series (Ac to Lr) are circled in red. The table includes element symbols, atomic numbers, and group numbers. The Lanthanide series is located below the main table, starting from La (57) to Lu (71). The Actinide series is located below the Lanthanide series, starting from Ac (87) to Lr (103).

**Slika 5:** Periodni sustav elemenata - uokvireni elementi pripadaju skupini REE (preuzeto sa: Internetski izvor 2)

Ponašanje REE-ova u sedimentnim stijenama se razlikuje u odnosu na njihovo ponašanje u magmatskim i metamorfnim stijenama (Crnički, 1989). U sedimentnim stijenama REE su vrlo mobilni, dok su u metamorfnim i magmatskim stijenama gotovo potpuno nepokretni. Za njihovu pokretljivost u sedimentnim stijenama je odgovorna voda što je dokazano stabilnošću i nepokretljivošću REE u uvjetima aridne klime gotovo kao u magmatskim i metamorfnim ciklusima, dok u humidnoj klimi, posebice kod izmjene vlažne i suhe klime, dolazi do kemijskog trošenja i snažne migracije REE. Dakle, REE su vrlo mobilni u vodi, bilo da su otopljeni kao ioni ili čak adsorbirani na koloidnim česticama gline. Ionski radijus, ali i pH vrijednost okoliša u kojemu se nalaze također utječu na mobilnost REE. Lake rijetke zemlje (LREE) imaju veći ionski radijus u odnosu na teške rijetke zemlje (HREE) te u kiselim sredinama brzo odlaze u otopinu kao samostalni ioni ili tvore topive kompleksne spojeve s ionima fluora, fosfora, natrija i kalija migrirajući u kiseloj vodi, dok su u bazičnim sredinama vrlo slabo pokretni i ne odlaze u otopinu. S druge strane, HREE su vrlo slabo pokretni u kiselim sredinama jer ne mogu tvoriti kompleksne spojeve, dok u bazičnim sredinama brzo migriraju i vrlo lako odlaze u otopinu tako tvoreći kompleksne spojeve (Crnički, 1989; Deady et al., 2014; Dragović et al., 1985).

Proučavanje REE u krškim okolišima je iznimno korisno za razumijevanje brojnih geoloških procesa uključujući i nastanak krških boksita. Proces nastanka ležišta boksita se sastoji od nekoliko faza: kemijsko trošenje, lateritizacija, boksitizacija, transport i sedimentacija. Sve faze se odvijaju u toploj, vlažnoj klimi (Crnički, 1989). Kemijsko

trošenje stijena se odvija u površinskim dijelovima litosfere u slabo kiselim uvjetima pod djelovanjem oborinskih voda i CO<sub>2</sub> iz zraka. Gornji dio profila trošenja je kiseo te sadrži kaolinske gline, a u nižim dijelovima postupno prelazi u bazični (Crnički, 1989; Maksimović & Panto, 1991). U počecima kaolinske gline zone trošenja sadrže REE jednako kao i ishodišne stijene te se djelovanjem kiselih voda LREE ispiru iz glina, a udio HREE se povećava. Lateritizacija alumosilikatnog materijala se može odvijati *in situ* ili nakon transporta i sedimentacije. Prilikom lateritizacije dolazi do adsorpcije LREE na formirane hidrokside željeza. Boksitizacija se također, kao kod lateritizacije, može odvijati *in situ* ili nakon transporta i sedimentacije. Tijekom procesa boksitizacije dolazi do otapanja silicija i REE. Kod nižih pH uvjeta, REE mogu migrirati kao otopljeni hidroksidi, dok kod viših pH uvjeta mogu migrirati kao hidrokarbonati i kompleksni spojevi prema podini ležišta. Boksitizacija, ali i kretanje REE u podinske dijelove ležišta mogu trajati sve do prekrivanja ležišta krovinskim naslagama te se tako smanjuje vodopropusnost boksita. Ukoliko su REE akumulirani u najdonjim dijelovima ležišta krškog boksita, tada su adsorbirani na česticama gline ili čine autigene minerale REE. Koncentracije REE u podinskim dijelovima ležišta ukazuju na *in situ* boksitizaciju. Ukoliko su REE koncentrirani u krovinskom dijelu ležišta, tada se radi o „prevrnutom ležištu“ (Crnički, 1989).

Materijal koji sadrži REE se može transportirati vodom ili vjetrom. Prilikom eolskog transporta, REE se prenose u sastavu mineralnih zrna rezistentnih minerala i koloidnih čestica gline i sitnog praha te ne dolazi do promjene ukupne količine REE ili  $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ . Kod transporta vodom dolazi do intenzivnog akumuliranja REE na koloidnim česticama gline i praha. U bazičnim vodama se akumuliraju LREE, dok se u kiselim vodama akumuliraju HREE. Također, prilikom transporta vodom, REE mogu biti transportirani kao samostalni ioni ili u sastavu kompleksnih iona pri čemu su LREE pokretni u kiselim vodama, a HREE u bazičnim vodama. Količina i distribucija REE su vrlo slične količini i distribuciji REE u ishodišnoj stijeni prilikom prvog transportnog ciklusa, no nakon nekoliko transportnih ciklusa sličnost se smanjuje (Crnički, 1989). Kod krške sedimentacije, gdje su bazične vode, u depresijama zaostaju gline obogaćene na LREE dok su HREE odneseni vodom. S druge strane, ako se sedimentacija odvija u kiselim vodama, u tom slučaju će istaložene gline biti obogaćene na HREE, a LREE će biti odnešeni vodom. Stoga, veće vrijednosti  $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  ukazuju na duži transport ishodišnog materijala (Crnički, 1989.) U većini *in situ* krških boksita nastalih taloženjem glinovitog materijala, koncentracija REE u baznom dijelu profila izravno je proporcionalna stupnju boksitizacije

pri čemu se izraženija koncentracija podudara s učinkovitijim uklanjanjem silicija i shodno tome daje bolju kvalitetu boksita (Maksimović & Panto, 1991). Štoviše, stupanj boksitizacije i koncentracije REE ovise o mnogim varijablama poput kemijskog i mineralnog sastava izvorišnog materijala, debljini naslaga, trajanju procesa boksitizacije te klimatološkim i hidrološkim uvjetima koji utječu na pokretljivost elemenata (Maksimović & Panto, 1991).

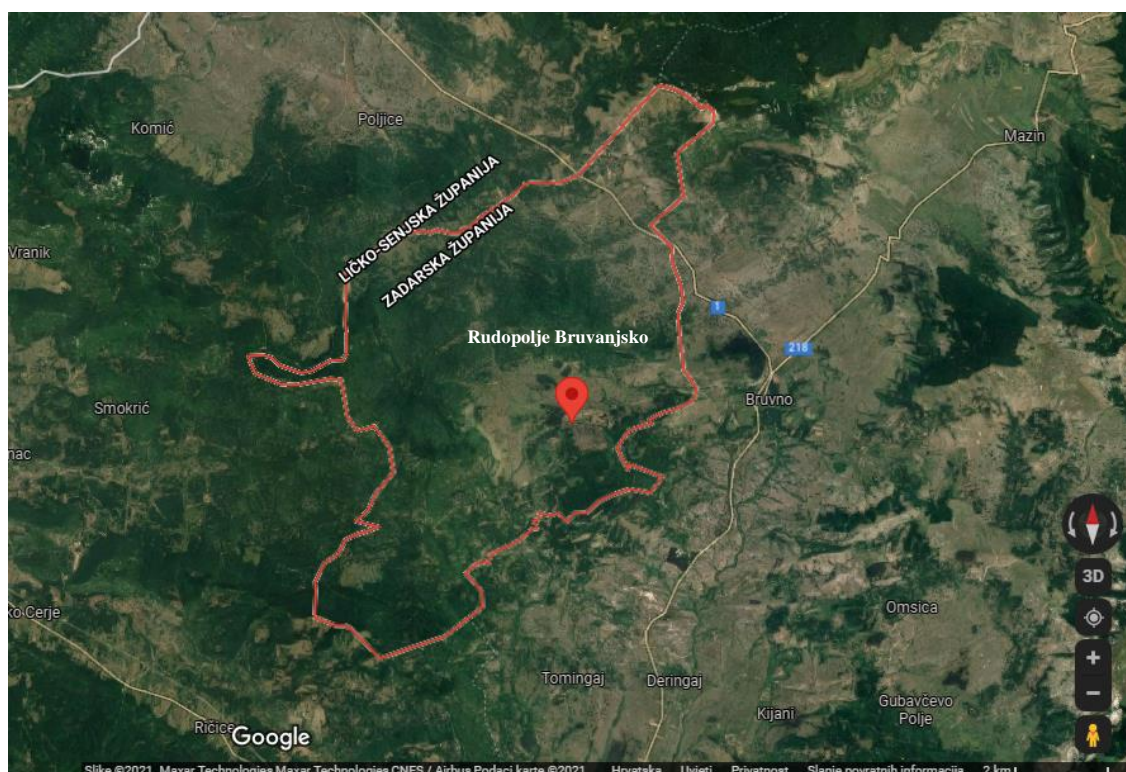
Deady et al. (2014) tvrdi da se, tamo gdje su REE dostupni sustavu trošenja, mogu adsorbirati na površine gline koji tvore naslage boksita, a zatim se procesom boksitizacije koncentriraju u dublje dijelove profila. Sa intenzivnijom boksitizacijom postoji korelacija s dubinom između povećanog sadržaja REE i smanjenog sadržaja silicija. Meteorska voda može preferirano ispirati silicijev dioksid nastao otapanjem feldspata i kaolinita ostavljajući ostatke bogate aluminijem. U istom radu se navodi da su ključni parametri koji kontroliraju koncentraciju REE u boksitima ispiranje meteorskom vodom, pH, sadržaj željeza i prisutnost liganda (poput fluora). Parametar ispiranja meteorskom vodom objašnjava kako zapravo ispiranje boksita meteorskom vodom može remobilizirati adsorbirane REE i na taj način kontrolirati njihovu distribuciju unutar ležišta. Budući da je meteorska voda blago kisela, utječe na pH uvjete u kori trošenja. Shodno tome vode u kršu su vrlo bazične pri čemu dijelovi boksitnih ležišta mogu biti izloženi različitim pH uvjetima koji kontroliraju ponašanje REE. Sadržaj željeza u korelaciji sa koncentracijama REE ukazuje da željezoviti minerali, poput goethita imaju snažnu mogućnost vezivanja mobilnih REE posebice LREE unutar zaostalih slojeva bogatih željezom. Postoje pozitivne korelacije između  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\Sigma\text{REE}$ , osobito tamo gdje se željezovi oksihidroksidi pojavljuju kao željezni ooidi. I kao posljednji faktor navodi prisutnost liganda odnosno osiromašenje na fluor. To objašnjava na način da su boksiti obično osiromašeni na fluor zbog čega dolazi do supstitucije fluora s  $\text{OH}^-$  skupinom pri čemu nastaju spojevi koji tvore autigene REE minerale poput hidroksilbastnäsit-(Nd) ( $\text{Nd}(\text{CO}_3)(\text{OH})$ ). Na taj način stupanj uklanjanja elemenata, u ovom slučaju fluora, utječe na tip minerala koji će se formirati, ali i kontrolira koncentraciju REE (Deady et al., 2014). U istom radu navodi se da inicijalna koncentracija REE adsorbiranih na glini mora biti  $>1000$  ppm kako bi se formirali autigeni REE minerali.

Najčešći REE minerali u krškim boksitima pripadnici su grupe bastnäsit: bastnäsit-(Ce) ( $\text{Ce}(\text{CO}_3)(\text{OH})$ ) i hidroksilbastnäsit-(Nd). Hidroksilbastnäsit-(Nd) je najčešće uočen i najzastupljeniji autigeni mineral koji je identificiran u krškim boksitima (Maksimović & Panto, 1995). Relativno rijetki su REE fosfati i zemnoalkalijski fosfati poput monacita-(Nd) ( $\text{Nd}(\text{PO}_4)$ ) i monacita-(La) ( $\text{La}(\text{PO}_4)$ ).

### 3. Pregled istraživanog područja

Rudopolje Bruvanjsko se nalazi unutar općine Gračac u Zadarskoj županiji (Slika 6). Općina Gračac je najveća općina u Zadarskoj županiji s površinom od 957,19 km<sup>2</sup> te se nalazi na području južne Like.

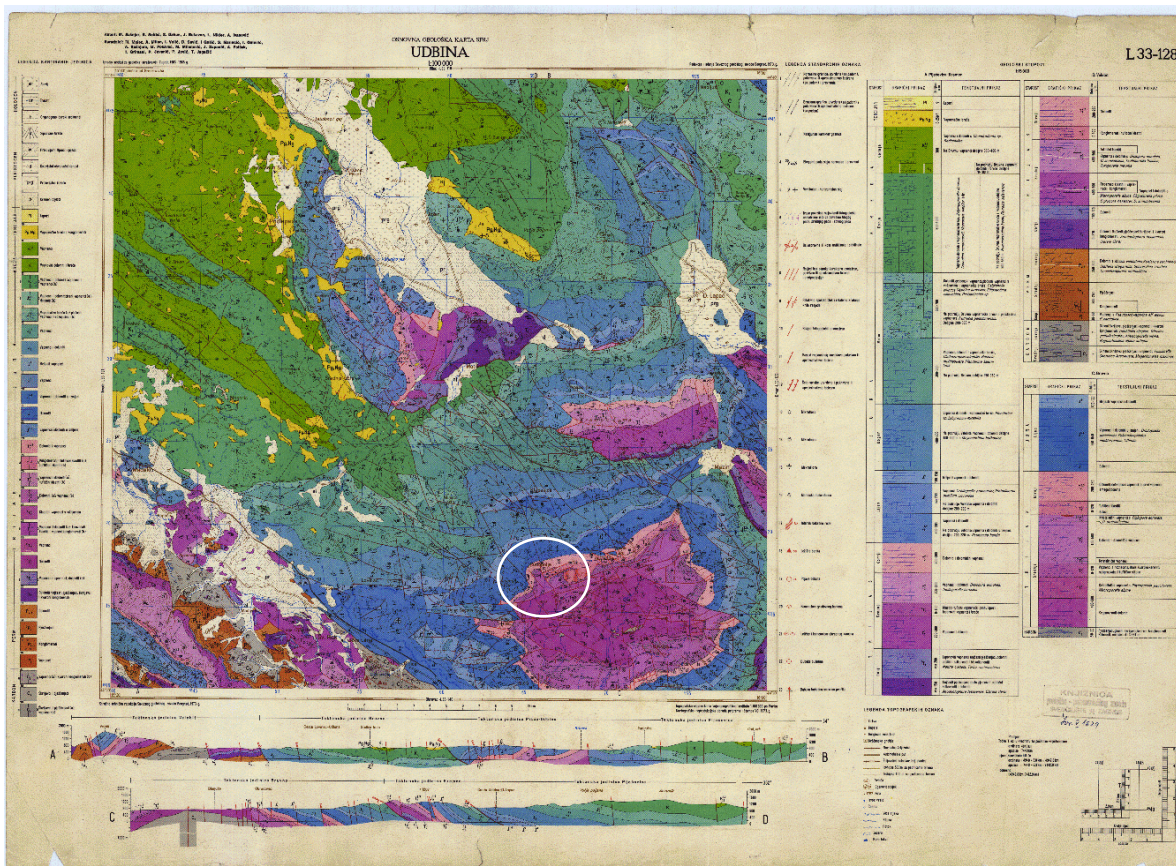
Ležišta boksita i njegove pojave se na području općine Gračac mogu pronaći u okolici Mazina, Raduča, Bruvna, Rudopolja i Kijana. Većina ležišta su sekundarna odnosno nastala redepozicijom, s iznimkom Rudopolja i Kijana koji su najznačajnija primarna ležišta na području Zadarske županije (Sokač et al., 2002). U svrhu diplomskog rada, istraživano je rudno ležište Rudopolje, srednje do gornjotrijaske starosti, koje se nalazi oko 4 km zapadno od Bruvna te se pruža u smjeru istok-zapad u dužini od 3 km i širini od 1 km (Marković, 2002; Sokač et al., 1965). Ležište je izgrađeno od kaolinitnih, željezovitih, boksitičnih glina i glinovitih boksita koji se nalaze između srednjotrijaskih vapnenaca i gornjotrijaskih klastita (Sokač et al., 1965). Ukupne zalihe glinovitog boksita se procjenjuju na nekoliko milijuna tona, dok su zalihe kaolinitne gline gotovo dva puta veće (Marković, 2002).



**Slika 6:** Geografski položaj Rudopolja Bruvanjsko kod Gračaca (Internetski izvor 3)

### 3.1. Geološke značajke istraživanog područja

Na Osnovnoj geološkoj karti SFRJ 1:100 000 (Slika 7), istraživano područje Rudopolje (44°23'47,3" N, 15°49'38,3" E) se nalazi na jugoistočnom dijelu lista Udbina, oko 4 km zapadno od Bruvna (Slika 8). List Udbina zahvaća područje između 15°30'00" i 16°00' istočne dužine i 44°20' i 44°40' sjeverne širine. U tumaču za list Udbina (Sokač et al., 1965) opisane su litostratigrafske jedinice koje nalazimo na području Rudopolja Bruvanjskog kod Gračaca: srednji i gornji trijas i jura (Slika 9).



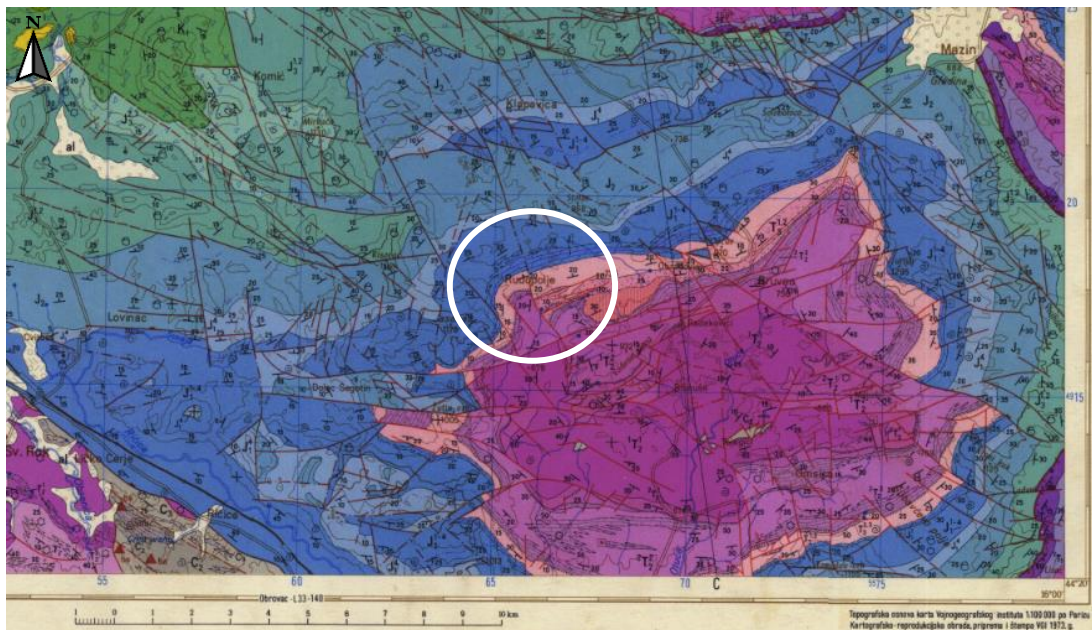
**Slika 7:** Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, List Udbina Bijeli krug označava istraživano područje.

(modificirano prema Šušnjar et al., 1973)

Naslage srednjeg trijasa prekrivaju značajan dio jugoistočnog dijela lista Udbina. Karakterizirane su dolomitima i dolomitičnim vapnencima te kristaliničnim vapnencima s algama *Diplopora annulata* i *Diplopora annulatissima* (Sokač et al., 1965; Šušnjar et al., 1973). Navedene naslage, ladinički diploporni vapnenci, najvećim dijelom prevladavaju u podini boksitnog ležišta Rudopolje (Marković, 2002).

Naslage gornjeg trijasa okarakterizirane su boksitima te tufitičnim klastitima i piroklastitima (Sokač et al., 1965; Šušnjar et al., 1973). Krajnji južni dio boksitnog ležišta je izgrađen upravo od ladiničkih klastita i piroklastita (Marković, 2002).

Jurske naslage, kao što je vidljivo na OGK SFRJ 1:100 000, obuhvaćaju vrlo mali dio sjeverozapadnog dijela Rudopolja (Slika 8). Prema tumaču za list Udbina (Sokač et al., 1965), jurske naslage su okarakterizirane uglavnom s dolomitima i vapnencima.



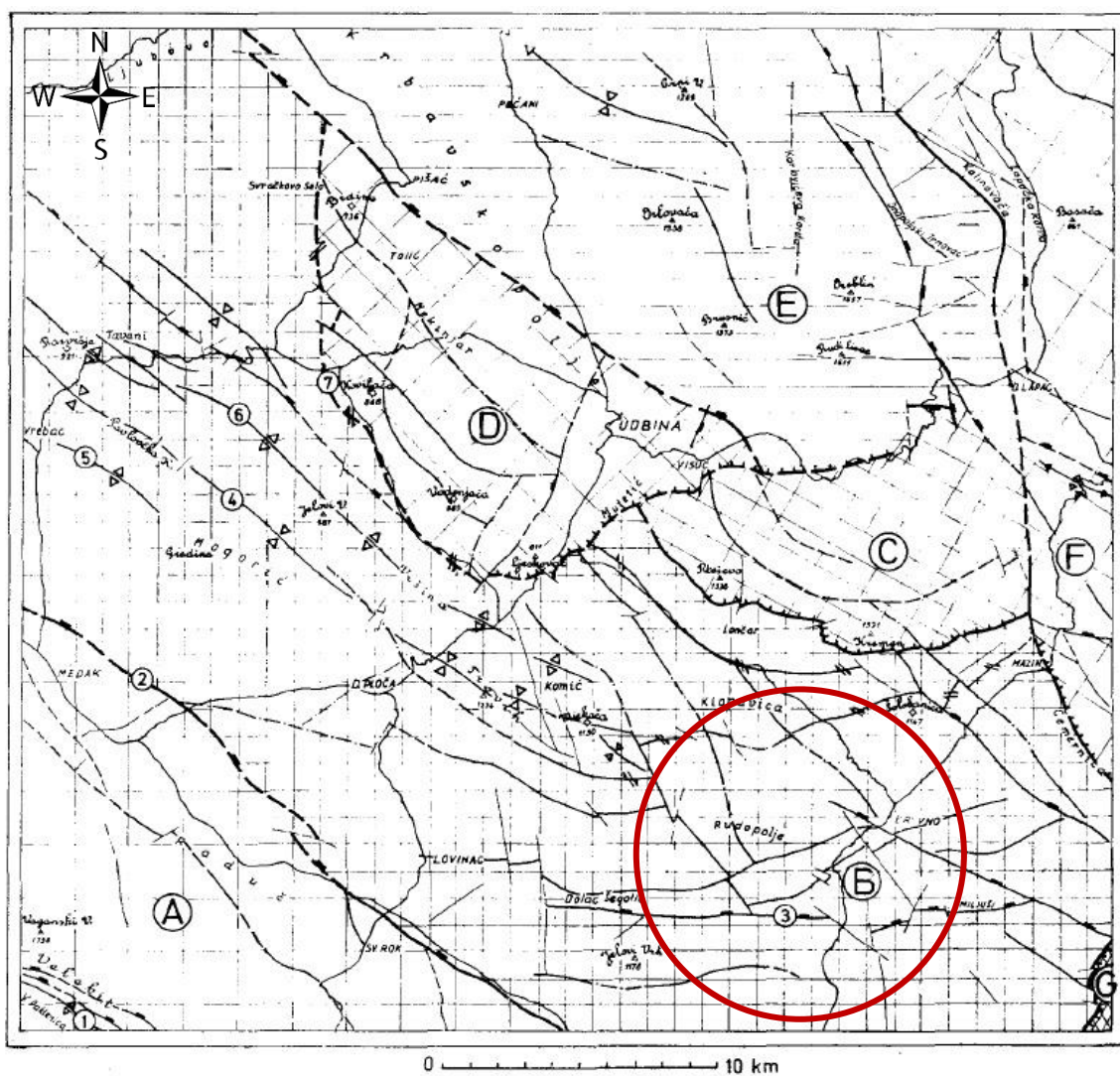
Slika 8: Uvećani dio OGK SFRJ 1:100 000, List Udbina na kojemu se nalazi Rudopolje. Bijeli krug označava istraživano područje Rudopolje. (modificirano prema Šušnjar et al., 1973)

STAROST	GRAFIČKI PRIKAZ	Dubljina u m	TEKSTUALNI PRIKAZ
J U R A	Lijepas	J <sub>4</sub> <sup>1</sup>	100-120 Mrljasti vapnenci i dolomiti
		J <sub>4</sub> <sup>2</sup>	550-540 Vapnenci i dolomiti u izmjeni. <i>Orbitopsella praecursor</i> , <i>Palaedasyclodus mediterraneus</i> , <i>Lithotis</i>
		J <sub>3</sub>	Dolomiti
A S	Borejši	T <sub>2</sub> <sup>3</sup>	200-220 Dolomiti, dolomitni vapnenci te crni vapnenci s megalodonima
		T <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0-120 Tufitični klastiti Boksit
		T <sub>2</sub> <sup>1</sup>	Kristalinični vapnenci s <i>Diplopora annulata</i> , <i>D. annulatissima</i>
T R I J A	Srednji	T <sub>1</sub> <sup>2</sup>	400-500 Dolomiti i dolomitni vapnenci
		T <sub>1</sub> <sup>1</sup>	Kristalinični vapnenci
		T <sub>1</sub> <sup>0</sup>	0-120 Vapnenci s rožnastim shale, kvarcokareniti, subgrauvaka i tufitične stijene
		T <sub>1</sub> <sup>3</sup>	400-500 Kristalinični vapnenci s <i>Physoporella pauciforata</i> , <i>Macroporella alpina</i>
KARBON		C <sub>2</sub>	150-80 Pješčenjaci, glineni škriljanci, kvarcni konglomerati. Paleozoik nabušen do 3.384 m

Slika 9: Geološki stup tektonske jedinice Bruvno – jugoistočno područje lista Udbina (modificirano prema Šušnjar et al., 1973)

### 3.2. Tektonika istraživanog područja

Cijelo područje koje obuhvaća list Udbina sastoji se od nekoliko tektonskih jedinica, a to su: Velebit, Bruvno, Kremen, Pišać-Udbina, južni dio Ličke Plješevice, Čemernica-Kulen Vakuf (Slika 10) (Sokač et al., 1965). Svaka od njih se razlikuje po stratigrafskom razvoju, tipu i intenzitetu tektonike (Sokač et al., 1965). Budući da se istraživano područje Rudopolje nalazi samo 4 km zapadno od Bruvna te pripada tektonskoj jedinici Bruvno, u nastavku ovog poglavlja bit će objašnjena tektonika samo tektonske jedinice Bruvno.



Sl. 3. — Pregledna tektonska karta. Generalized tectonic map. Обзорная тектоническая карта.

A. — Tektonska jedinica Velebit. — B. Tektonska jedinica Bruvno. — C. Tektonska jedinica Kremen. — D. Tektonska jedinica Pišać—Udbina. — E. Tektonska jedinica Lička Plješevica. — F. Tektonska jedinica Čemernice—Kulen Vakuf. — G. Tektonska jedinica Popina—Kom—Radučić. — 1. Struktura V. Paklenice — 2. Rased Gračac—Medak. — 3. Rased Miljuši—Šegotić Dolac. — 4. Sinklinala Pavlovačka kosa—Trovrh. — 5. Antiklinala Vrebać—Gradina. — 6. Antiklinala Razvršje—Vršna. — 7. Dislokacija Ljeskovac—Svrčava.

**Slika 10:** Tektonske jedinice lista Udbina (crveni krug označava istraživano područje) (modificirano prema Sokač et al., 1965)

### 3.2.1. Tektonska jedinica Bruvno

Tektonska jedinica Bruvno je ujedno i najveća tektonska jedinica koja se nalazi na listu Udbina (Slika 10). Na slici 10 se može vidjeti da tektonska jedinica Bruvno istočno i sjeverno graniči sa tektonskim jedinicama Pišać-Udbina, Čemernica-Kulen Vakuf i Kremen, dok na južnoj i jugozapadnoj strani graniči sa tektonskom jedinicom Velebit od koje je odijeljena velikim rasjedom. Istočni dio tektonske jedinice Bruvno predstavlja zatvorenu strukturu u obliku brahiantiklinale koja je okarakterizirana paleozojskom jezgrom oko koje se nalaze mlađe mezozojske naslage (Sokač et al., 1965). Središnji dio brahiantiklinale sadrži brojne rasjede. Prema zapadu prelazi u blago borane kredne naslage pri čemu bore nemaju jasno izražene elemente poput tjemena i krila zbog sekundarnih boranja te su jasnije izražene rasporedom stratigrafskih jedinica. Na ovom području postoje brojni rasjedi slabog intenziteta i slabe izraženosti zbog litološke sličnosti naslaga (Sokač et al., 1965).

### 3.3. Geološki uvjeti nastanka terena

Budući da su na području koje obuhvaća list Udbina provedena površinska i dubinska geološka istraživanja, zaključeno je da su paleozojske naslage jednim dijelom istaložene u ujednačenim uvjetima sedimentacije okarakteriziranim dubljim dijelovima bazena (Sokač et al., 1965). Tijekom karbona nastupilo je oplićavanje što je dovelo do taloženja vapnenaca i mjestimice dolomita, a u gornjem karbonu do taloženja pješčenjaka i konglomerata. Tijekom donjeg perma kontinuirano se nastavila sedimentacija, dok sedimentacija kroz srednji i gornji perm ukazuje na postupno produbljavanje s ujednačenim uvjetima redukcijske sredine pri čemu su istaloženi dolomiti. Krajem perma ponovno su se uspostavili tektonski pokreti koji su doveli do stvaranja pozitivne strukture na jugu Like odnosno strukture Bruvno. Bruvno je okarakterizirano sedimentacijskom redukcijom donjeg trijasa i erozijskom redukcijom perma te gornjeg karbona. Struktura Bruvno je okružena donjotrijaskim sedimentima, dok je na južnom dijelu utvrđen i kontinuitet između gornjeg perma i donjeg trijasa. Nakon tektonskih pokreta nastupila je transgresija na području južne Like te je u gornjem dijelu donjeg trijasa došlo do karbonatne sedimentacije. Kontinuirana sedimentacija se nastavila iz kampila u anizik te su naslage anizika uglavnom predstavljene karbonatnom sedimentacijom. U plitkomorskim uvjetima nastale su naslage vapnenaca s dasikladacejama. Nakon anizika, sedimentacija ladinika je započela taloženjem klastita. U



periodu napredovanja transgresije, od juga prema sjeveru se širi sedimentacijski prostor te dolazi do vulkanske aktivnosti pri čemu su istaloženi vulkanski tufovi. Krajem ladinika, nastupila je regresija. U uvjetima tople i humidne klime, karbonatne naslage srednjeg trijasa su vrlo intenzivno razarane, te je kemijsko trošenje stvorilo boksitna ležišta. Transgresija koja je nastupila tijekom gornjeg trijasa je okarakterizirana pretaložavanjem boksita u početnoj fazi sedimentacije te su tako nastala ležišta boksita na području Rudopolja i Kijana. Područja navedenih ležišta predstavljala su sedimentacijski prostor u kojemu se transport boksita kretao od sjevera prema jugu pri čemu i debljina boksitnih naslaga opada u istom smjeru. Nakon taloženja boksita, kontinuirano se nastavlja taloženje klastita gornjeg trijasa. Daljnjim širenjem gornjotrijaskog mora započinje karbonatna sedimentacija predstavljena uglavnom dolomitom. Sedimentacija se nastavila i u juru koja je predstavljena vapnenačkim klastitima u obliku kalkarenita i kalcilutita s ulošcima dolomita. Donja kreda je predstavljena sedimentnim brečama, te je tijekom najgornjeg dijela donje krede uslijedilo oplićavanje, no u gornjoj kredi dolazi do transgresije koja zahvaća čitavo područje i sedimentacija se nastavlja taloženjem dolomita i rudistnih vapnenaca. U tercijaru su se istaložile breče koje sadrže fragmente foraminiferskih vapnenaca starijeg tercijara. Ponovno je došlo do tektonskih kretanja nakon taloženja srednjeg eocena pri čemu se na južnom krilu južne Like formirao primorski bazen. Područje koje obuhvaća list Udbina je bilo podvrgnuto eroziji i tektonskim pokretima te je paralelno s formiranjem primorskog bazena na jugu došlo do boranja na sjevernom dijelu južne Like. Takve deformacije su dovele do stvaranja složenih strukturnih oblika (Sokač et al., 1965)

## 4. Materijali i metode istraživanja

### 4.1. Terenska istraživanja i uzorkovanje

U sklopu diplomskog rada proveden je terenski rad 17.09.2020. na području Rudopolja Bruvanjskog na kojemu je prikupljeno 20 uzoraka, od toga 16 uzoraka boksita i 4 uzorka karbonata. Godinu ranije, 30.05.2019., obavljen je također terenski rad na kojemu je prikupljeno ukupno 3 uzorka boksita za istraživanje u sklopu REEBAUX projekta. Dakle, na području Rudopolja Bruvanjskog prikupljeno je ukupno 23 uzorka odnosno 19 uzoraka boksita i 4 uzorka karbonata sa 19 različitih točaka (Slika 11) čije su makrofotografije također priložene u tekstu (Slika 12 – 35).



Slika 11: Položaj točaka uzorkovanja na području Rudopolja Bruvanjskog

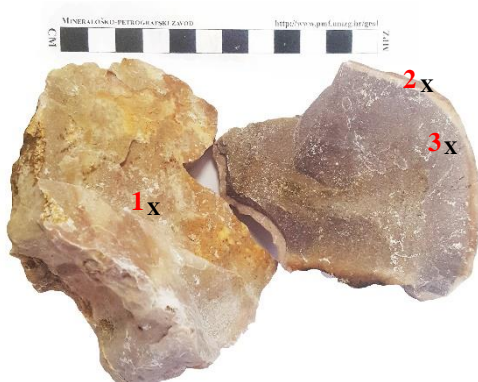
Na slikama (Slika 12 – 35) prikazani su uzorci stijena uzorkovanih na terenu. Uzorci čija boja varira od narančastocrvene (Slika 19, 21, 22 i 23) do crvenosmeđe (Slika 12, 13, 18, 20, 25, 26-35) su determinirani kao boksiti oolitne strukture. Uzorak RUD\_3 je također determiniran kao boksit iako je blijedonarančaste boje (Slika 16). Uzorci čija boja varira od sive (Slika 14, 17), svijetloružičaste (Slika 15) do tamnosive (Slika 24) determinirani su kao karbonati.



**Slika 12:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_1 prikupljenog na točki 1 (vidi sliku 11)



**Slika 13:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_1a prikupljenog na točki 1 (vidi sliku 11): (1) RUD\_1a\_1  
(2) RUD\_1a\_2



**Slika 14:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_1b prikupljenog na točki 1 (vidi sliku 11): (1) RUD\_1b\_1  
(2) RUD\_1b\_2  
(3) RUD\_1b\_3



**Slika 15:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_2 prikupljenog na točki 2 (vidi sliku 11)



**Slika 16:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_3 prikupljenog na točki 3 (vidi sliku 11)



**Slika 17:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_4 prikupljenog na točki 4 (vidi sliku 11)



**Slika 18:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_4a prikupljenog na točki 4 (vidi sliku 11)



**Slika 19:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_4b prikupljenog na točki 4 (vidi sliku 11)



**Slika 20:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_5 prikupljenog na točki 5 (vidi sliku 11)



**Slika 21:** Prikaz mikroskopskog uzorka RUD\_6 prikupljenog na točki 6 (vidi sliku 11)



**Slika 22:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_7 prikupljenog na točki 7 (vidi sliku 11)



**Slika 23:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_8 prikupljenog na točki 8 (vidi sliku 11)



**Slika 24:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_9 prikupljenog na točki 9 (vidi sliku 11)



**Slika 25:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_10 prikupljenog na točki 10 (vidi sliku 11)



**Slika 26:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_11 prikupljenog na točki 11 (vidi sliku 11)



**Slika 27:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_11a prikupljenog na točki 11 (vidi sliku 11)



**Slika 28:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_12 prikupljenog na točki 12 (vidi sliku 11)



**Slika 29:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_13 prikupljenog na točki 13 (vidi sliku 11)



**Slika 30:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_14 prikupljenog na točki 14 (vidi sliku 11)



**Slika 31:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_15 prikupljenog na točki 15 (vidi sliku 11)



**Slika 32:** Prikaz makroskopskog uzorka RUD\_16 prikupljenog na točki 16 (vidi sliku 11)



**Slika 33:** Prikaz makroskopskog uzorka RB-1 prikupljenog na točki 17 (vidi sliku 11)



**Slika 34:** Prikaz makroskopskog uzorka RB-2 prikupljenog na točki 18 (vidi sliku 11)



**Slika 35:** Prikaz makroskopskog uzorka RB-3 prikupljenog na točki 19 (vidi sliku 11)

## 4.2. Metode istraživanja

Pri izradi diplomskog rada korišteno je nekoliko metoda: rendgenska difrakcija na prahu, optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti, pretražna elektronska mikroskopija i ukupna kemijska analiza (total i semitotal) pomoću ICP-MS i ICP-AES. Prilikom terenskog istraživanja, na nekoliko točaka je prikupljeno više od jednog uzorka. U Tablici 1 se nalazi popis točaka i njihovih koordinata, nazivi uzoraka, broj slike koja prikazuje makroskopski izgled uzorka i na njima provedene analize. Budući da je sa nekoliko uzoraka izdvajano više faza za difrakcijsku analizu, na pojedinim slikama makroskopskih uzoraka (Slika 13 i 14) označeno je koji dio je izdvajan i njegova oznaka u skladu sa nazivom u tablici 1.

**Tablica 1:** Pregled uzoraka i analiza provedenih na pojedinom uzorku

TOČKE	KOORDINATE TOČAKA	NAZIV UZORKA	BROJ SLIKE	NAZIV METODE			
				POLARIZACIJSKA MIKROSKOPIJA	XRD	SEM-EDS	ICP-MS/ES
T <sub>1</sub>	44°24'08.4"N 15°51'48.3"E	RUD_1	12	x	x		
		RUD_1a_1	13	x	x		
		RUD_1a_2			x		
		RUD_1b_1	14		x		
		RUD_1b_2			x		
		RUD_1b_3			x		
T <sub>2</sub>	44°24'04.6"N 15°51'43.8"E	RUD_2	15	x	x		
T <sub>3</sub>	44°23'59.4"N 15°51'42.4"E	RUD_3	16	x	x		
T <sub>4</sub>	44°23'54.1"N 15°51'42.0"E	RUD_4	17	x	x		
		RUD_4a	18	x	x	x	x
		RUD_4b	19	x	x		
T <sub>5</sub>	44°23'58.3"N 15°51'43.5"E	RUD_5	20	x	x		
T <sub>6</sub>	44°24'06.6"N 15°51'43.8"E	RUD_6	21	x	x		
T <sub>7</sub>	44°24'08.8"N 15°51'39.8"E	RUD_7	22	x	x		
T <sub>8</sub>	44°23'53.2"N 15°50'31.3"E	RUD_8	23	x	x		
T <sub>9</sub>	44°23'52.2"N 15°50'29.9"E	RUD_9	24	x	x		
T <sub>10</sub>	44°23'48.9"N 15°50'29.5"E	RUD_10	25	x	x	x	x
T <sub>11</sub>	44°23'49.9"N 15°50'27.0"E	RUD_11	26		x		
		RUD_11a	27		x		
T <sub>12</sub>	44°23'43.6"N 15°50'30.1"E	RUD_12	28	x	x		
T <sub>13</sub>	44°23'41.0"N 15°50'30.4"E	RUD_13	29	x	x	x	x
T <sub>14</sub>		RUD_14	30	x	x		
T <sub>15</sub>	44°23'49.9"N 15°50'48.2"E	RUD_15	31	x	x		
T <sub>16</sub>		RUD_16	32	x	x		
T <sub>17</sub>	44°23'50.7"N 15°50'44.6"E	RB-1	33	x	x		x
T <sub>18</sub>	44°23'46.6"N 15°50'42.3"E	RB-2	34	x	x		x
T <sub>19</sub>	44°23'37.5"N 15°50'42.3"E	RB-3	35	x	x		x

### 4.2.1. Optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti

Pri određivanju minerala i stijena, optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti su nezaobilazna metoda. U geološkim istraživanja određivanje minerala je početna točka određivanja stijena. Osim mineralnog sastava, optičkim istraživanjima u prolaznoj svjetlosti se utvrđuje struktura i kontakti minerala, na kojima su česte reakcijske pojave praćene nastankom novih minerala. Metoda je brza i jednostavna uz vrlo niske troškove održavanja opreme. S druge strane, nedostatak ove metode je nemogućnost određivanja mineralnog sastava sitnozrnatih stijena. Polarizacijski mikroskop uz ostale dijelove u svom sastavu ima i polarizator i analizator. Polarizator propušta svjetlost koja titra u jednoj ravnini, te takva svjetlost prolazi kroz analizator koji služi za promatranje interferencijskih promjena u uzorku. Svojstva minerala koja određuje polarizator su: boja, pleokroizam, habitus, kalavost, reljef i pseudoapsorpcija. Svojstva koja određuje analizator su: interferencijske boje, potamnjenje i optički karakter izduženja.

Polarizacijska mikroskopija odnosno optička analiza uzoraka u prolaznoj svjetlosti provedena je na Mineraloško-petrološkom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta na petrografskom mikroskopu Zeiss AxioLab. Na mikroskop je spojena digitalna kamera (Canon EOS 500D) pomoću koje su fotodokumentirani uzorci prilikom mikroskopiranja.

#### *Priprema uzoraka za polarizacijsku mikroskopiju*

Prikupljeni uzorci su, na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, prvotno, pomoću pile ispiljeni na tanke pločice. Pločice su potom stanjene na odgovarajuću veličinu za lijepljenje kanada balzomom na predmetna stakalca. Nakon toga su uzorci stanjeni na debljinu od 0,03 mm brušenjem na prahu finoće 90, a potom na prahu 240 i 500. Tako pripremljeni preparati bili su pogodni za kasniju analizu na ranije opisanom mikroskopu.



### 4.2.2. Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRPD)

Difrakcija rendgenskih zraka na prahu je bitna metoda koja nam pruža informacije o kristalnoj strukturi, fizičkim svojstvima materijala i može dati informacije o kemijskom sastavu. Pojam rendgenska difrakcija obuhvaća dvije najvažnije metode, a to su: difrakcija x-zraka na monokristalu (SCD) i difrakcija x-zraka na praškastom uzorku (XRPD) što je ujedno i provedena metoda istraživanja. Ova metoda se izvršava pomoću rendgenskog difraktometra koji sadrži osnovne komponente kao što su izvor zračenja, goniometar i brojač. Uzorak, postavljen na nosač u rendgenski difraktometar, se kontinuirano snima u određenom rasponu kutova, te kada je Braggov zakon zadovoljen, instrument detektira kutove pod kojima je došlo do rendgenske difrakcije. Braggov zakon, čija formula glasi  $n\lambda = 2d \sin\theta$ , je razlika između reflektiranih zraka i susjednih mrežnih ravnina ( $d$ ) jednaka cijelom broju ( $n$ ) valnih duljina zračenja ( $\lambda$ ) te do pojačanog zračenja dolazi u slučaju kada se mrežne ravnine nalaze pod određenim kutom ( $\theta$ ) s obzirom na smjer upada rendgenskih zraka. Ovisno o količini mineralne faze u uzorku, intenziteti pojedinog zračenja se razlikuju.

Difraktogram je naziv za set podataka difrakcijskih maksimuma dobivenih snimanjem rendgenskim difraktometrom te svaki mineral ima jedinstveni difraktogram. Usporedbom difraktograma uzorka nepoznatog sastava sa difraktogramom određenog minerala moguće je utvrditi njegovu prisutnost u uzorku.

#### *Priprema uzoraka za XRPD*

Istraživani uzorci su usitnjavani sa tučkom u ahatnom tarioniku te su time prevedeni u prah nakon čega su postavljeni na aluminijski ili stakleni nosač.

Snimanje je provedeno na Mineraloško-petrološkom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu na difraktometru za prah Philips PW3040/60 X'Pert PRO sa  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  zračenjem pri jakosti struje ( $I$ ) od 40 mA i pod naponom ( $U$ ) od 40kV. Za interpretiranje i obradu snimljenih uzoraka korišten je program X'Pert HighScore (PANALYTICAL, 2004).

Budući da je većina uzoraka snimana na aluminijskim nosačima, na difraktogramima se pojavljuju difrakcijski maksimumi aluminijske na položaju oko  $38^\circ 2\theta$  i  $44^\circ 2\theta$  te su oni u interpretaciji snimljenih difraktograma zanemareni.

### 4.2.3. Spektrometrija induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES i ICP-MS)

Atomska emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES) i masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) su vrlo važne metode spektrometrijskih analiza te se najčešće koriste za multielementnu analizu. Navedene metode koriste induktivno spregnutu plazmu (eng. *inductively coupled plasma*, ICP) kao izvor energije za ionizaciju uzoraka. Plazma se stvara iz plinovitog argona unutar ICP baklje. Dijelovi plazme se načelno mogu opisati pomoću tri koncentrične kvarcne cijevi što se često naziva vanjskim, srednjim i unutarnjim plinskim cijevima. Svaka od njih ima posebnu ulogu pri čemu protok argona u vanjskoj cijevi održava plazmu i hladi zidove baklje kako bi se spriječilo topljenje, srednji protok argona može služiti za razrjeđivanje unutarnjeg protoka plina u prisutnosti organskih otapala, dok unutarnji protok argona transportira aerosol uzorka u središnji kanal plazme (Hou et al., 2016). Gornji dio baklje je okružen vodenim ili plinskim hladilima i indukcijskim namotajima bakrene zavojnice koja je povezana s generatorom radiofrekvencije (RF). Radiofrekventni generator služi za napajanje izmjeničnom strujom pri čemu stvara elektromagnetsko polje. Prilikom prolaska argona kroz baklju, elektromagnetsko polje zavojnice dovodi do ionizacije nekih atoma argona i u konačnici do visokotemperaturne plazme (~10 000 K) (Makonnen & Beauchemin, 2020).

Uvjet za unošenje uzoraka u instrument je da uzorak mora biti tekućina ili plin, dok je za krute uzorke potrebna digestija pri čemu se otopina uzorka pretvara u aerosol (Hou et al., 2016). Stvaranje aerosola u uzorku se postiže raspršivačem i komorom za raspršivanje. Uzorak se obično pumpa peristaltičkom pumpom u raspršivač. Jednom kada uzorak uđe u raspršivač, tada se tekućina raspada u aerosol pneumatskim djelovanjem koji razgrađuje tekućinu u sitne kapljice. Sitne kapljice aerosoli (1-2% uzorka) se iz komore za raspršivanje odvođe prema području indukcije gdje se utiskuju u plazmu (Thomas, 2004). Područje indukcije je mjesto gdje se energija sa bakrenih zavojnica prenosi na plazmu putem induktivno spregnutih postupaka. Kako se uzorak aerosoli dovodi u ICP baklju, putem središnjeg protoka plina, u zoni predgrijavanja (eng. *preheating zone*, *PZ*) se pojavljuju postupci otapanja, isparavanja i raspršivanja. Pobuđivanje i ionizacija atoma uzorka se događaju nakon prolaska uzorka kroz plazmu u početnoj zoni zračenja (eng. *initial radiation zone*, *IRZ*) odnosno u normalnoj analitičkoj zoni (eng. *normal analytical zone*, *NAZ*) na temperaturama od 6000 do 8000 K (Makonnen & Beauchemin, 2020).

Vrlo važno je razlikovati ulogu plazmatske baklje u ICP-MS-u usporedno s ICP-AES-om. Plazma nastaje na potpuno isti način, interakcijom intenzivnog magnetskog polja proizvedenog radiofrekvencijom (RF) koja prolazi kroz bakrenu zavojnicu što rezultira ionizacijom plina i stvaranjem visokotemperaturne plazme. No, u ICP-AES, plazma, koja je obično vertikalna, se koristi za stvaranje fotona svjetlosti, pobuđivanjem elektrona atoma osnovnog stanja na višu energetska razinu. Prilikom vraćanja elektrona u osnovno stanje, dolazi do emitiranja fotona specifičnih valnih duljina karakterističnih za pojedine elemente. Kod ICP-MS-a, plazma, koja je postavljena horizontalno, koristi se za stvaranje pozitivno nabijenih iona, a ne fotona. Dakle, proizvedeni ioni u plazmi se usmjeravaju u maseni spektrometar pomoću mehaničke pumpe. To područje se sastoji od dva metalna konusa (eng. *sampler and skinner cone*) s malim otvorima (Thomas, 2004). Ioni prolaze kroz oba konusa te se pomoću elektrostatskih ionskih leća usmjeruju prema masenom analizatoru i detektoru. Također, ionske leće zaustavljaju neutralne čestice i fotone na putu do masenog analizatora i detektora kako bi se spriječio pozadinski šum. Maseni analizator je instrument koji ione razdvaja na temelju omjera masa i naboja. Posljednji postupak je pretvaranje iona u električni signal pomoću ionskog detektora. Najučestaliji se naziva diskretni dinodski detektor koji sadrži niz metalnih dinoda duž duljine detektora. Kada ioni izlaze iz filtera za masu, oni nalijeću na prvu dinodu i pretvaraju se u elektrone. Kako se elektroni privlače za sljedeću dinodu, dolazi do množenja elektrona što rezultira velikom parom elektrona koji izlaze iz konačne dinode. Potom se na temelju pohranjenog signala za svaki omjer masa i naboja stvara maseni spektar (Thomas, 2004).

#### *Priprema uzoraka za ICP-MS i ICP-AES*

Za potrebe diplomskog rada korištene su metode masene spektrometrije i emisijske spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom. Masenom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) su dobivene informacije o glavnim i sporednim elementima, a emisijskom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES) su dobivene informacije o elementima u tragovima. Analizirano je 6 uzoraka boksita iz kojih je, na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, izdvojeno reprezentativnih 40g uzorka. Izdvojeni uzorci su prvo usitnjeni u mlinu i potom ručno u ahatnom tarioniku nakon čega su prosijani kroz sita veličine pora 0,0025 mm. Pripremljeni uzorci su poslani u laboratorij tvrtke Bureau Veritas Minerals u Kanadi gdje su

provedene metode masene i emisijske spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (metoda LF202 (Internetski izvor 4)).

ICP-MS i ICP-AES zahtijevaju prevođenje uzoraka u tekući oblik pri čemu su se uzorci u potpunosti digestirali pomoću otopine litijevog metaborata ( $\text{LiBO}_2$ ). Tako pripremljeni uzorci su prvi korak ICP-MS i ICP-AES analize koje daju informacije o ukupnom kemijskom sastavu uzorka (analiza totala). Uzorci su također, osim taljenjem s  $\text{LiBO}_2$ , prevedeni u otopinu i otapanjem u zlatotopci (1:3  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$ ) pri čemu digestija uzorka nije potpuna (analiza semitotala). Analizom totala su dobiveni kvantitativni i kvalitativni podatci za 43 kemijska elementa, dok su analizom semitotala dobiveni semikvantitativni i kvalitativni podatci za 14 kemijskih elemenata.

#### **4.2.4. Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija s energetsko disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS)**

Primarna funkcija skenirajućeg (pretražnog) elektronskog mikroskopa (SEM-a), baš kao i bilo kojeg mikroskopa, jest povećanje uzoraka ili dijelova uzoraka koji su nevidljivi ljudskom oku. Za razliku od optičkih svjetlosnih mikroskopa, SEM to čini pomoću zrake elektrona. Slike se dobivaju na temelju skeniranja površine fokusiranim snopom elektrona, otkud zapravo i potječe naziv „skenirajući elektronski mikroskop“. Međudjelovanjem uzorka i fokusiranog snopa elektrona nastaju povratno-raspršeni elektroni (eng. *backscattered electrons, BSE*) i sekundarni elektron (eng. *secondary electrons, SE*) pri čemu detektori prikupljaju sekundarne i povratno-raspršene elektrone kako bi stvorili sliku. Moderni SEM uređaji mogu povećati objekte i do milijun puta više od njihove izvorne veličine te se koriste za promatranje i snimanje mikro- i nanostrukturnih detalja na površini širokog spektra materijala (Ul-Hamid, 2018).

SEM uređaj se sastoji od elektronskog topa koji stvara elektronski snop, elektromagnetske leće za fokusiranje elektronskog snopa, vakuumske komore za snimanje i detektora za prikupljanje signala emitiranih iz uzorka (Inkson, 2016). Prije samog snimanja, uzorak se naporuje zlatom ili ugljikom kako bi se spriječilo nakupljanje naboja i poboljšala vodljivost, potom se uzorak s nosačem stavlja u vakuumsku komoru. SEM može sadržavati više vrsta detektora od kojih su tri učestala: BSE, SE i EDS (eng. *energy dispersive spectrometer, EDS*) detektori. BSE detektor detektira povratno-raspršene elektrone te prikazuje uzorak u nijansama sive boje. Razne nijanse sive boje odgovaraju atomskim težinama atoma koji izgrađuju uzorak. SE detektor služi za proučavanje morfologije uzorka

na temelju detektiranja sekundarnih elektrona. Ukoliko SEM na sebe ima spojen EDS detektor, moguće je napraviti kvalitativnu, ali i semikvantitativnu analizu uzorka. EDS detektor na temelju rendgenskih zraka koje uzorak emitira omogućava identifikaciju i kvantifikaciju elemenata prisutnih u uzorku. Granica detekcije EDS-a ovisi o uvjetima površine uzorka, što je glađa površina uzorka to je granica detekcije niža odnosno EDS detektor može otkriti elemente od berilija (Be) do uranija (U).

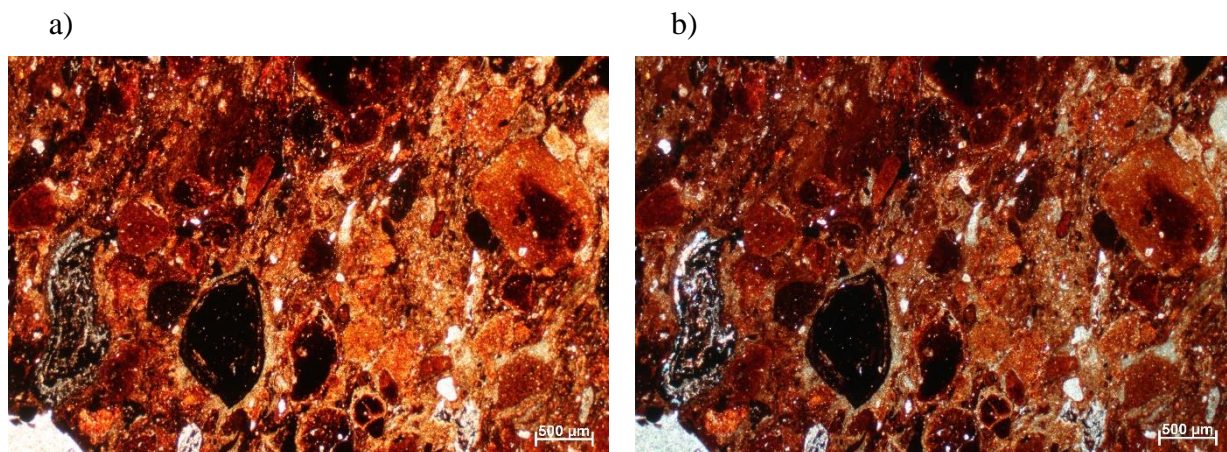
#### *Priprema uzoraka za SEM-EDS*

Za snimanje SEM-om pripremljena su tri uzorka boksita na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Postupak pripreme uzoraka za snimanje sastojao se od uranjanja uzoraka u epoksi smoli, brušenja i poliranja površine uzoraka. Svaki uzorak je neparivan zlatom kako bi se poboljšala vodljivost i spriječilo nakupljanje naboja. Uzorci su snimljeni na skenirajućem elektronskom mikroskopu opremljenom sa detektorom povratno-raspršenih elektrona (BSE) i sa detektorom energetsko disperzivne spektroskopije (EDS) u hrvatskoj naftnoj kompaniji – INA u Zagrebu.

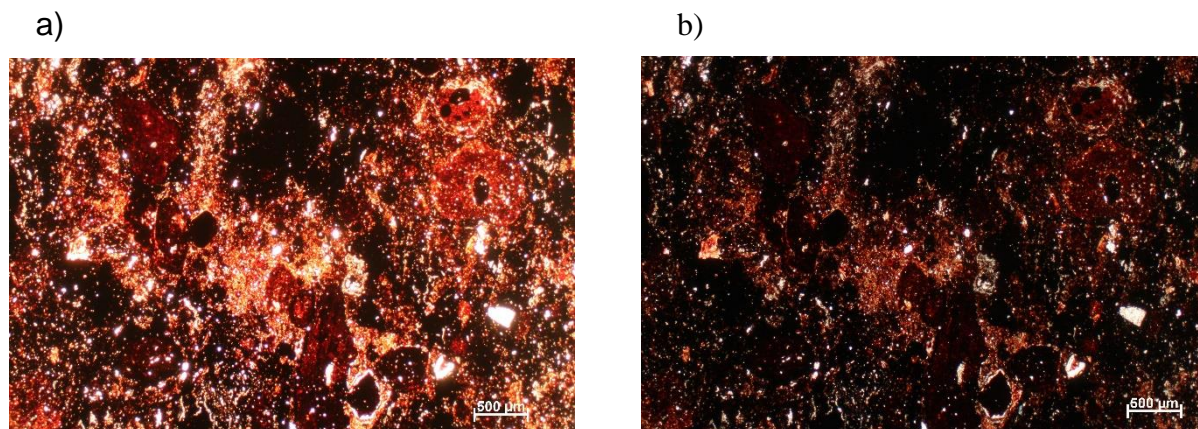
## 5. Rezultati

### 5.1. Rezultati optičkih istraživanja u prolaznoj svjetlosti

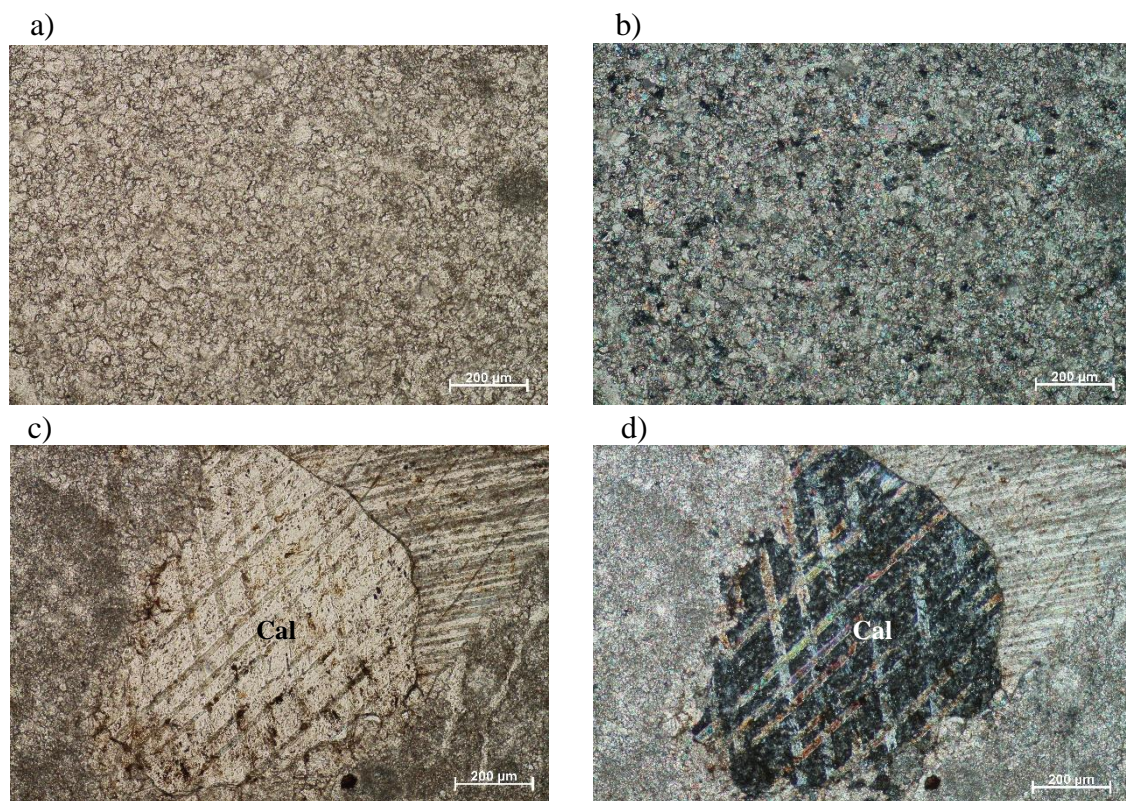
Za optička istraživanja u prolaznoj svjetlosti je pripremljeno ukupno 22 uzorka (Tablica 1; Slika 36 – 57). Mikrofotografije svih uzoraka prikazuju snimanje sa i bez analizatora.



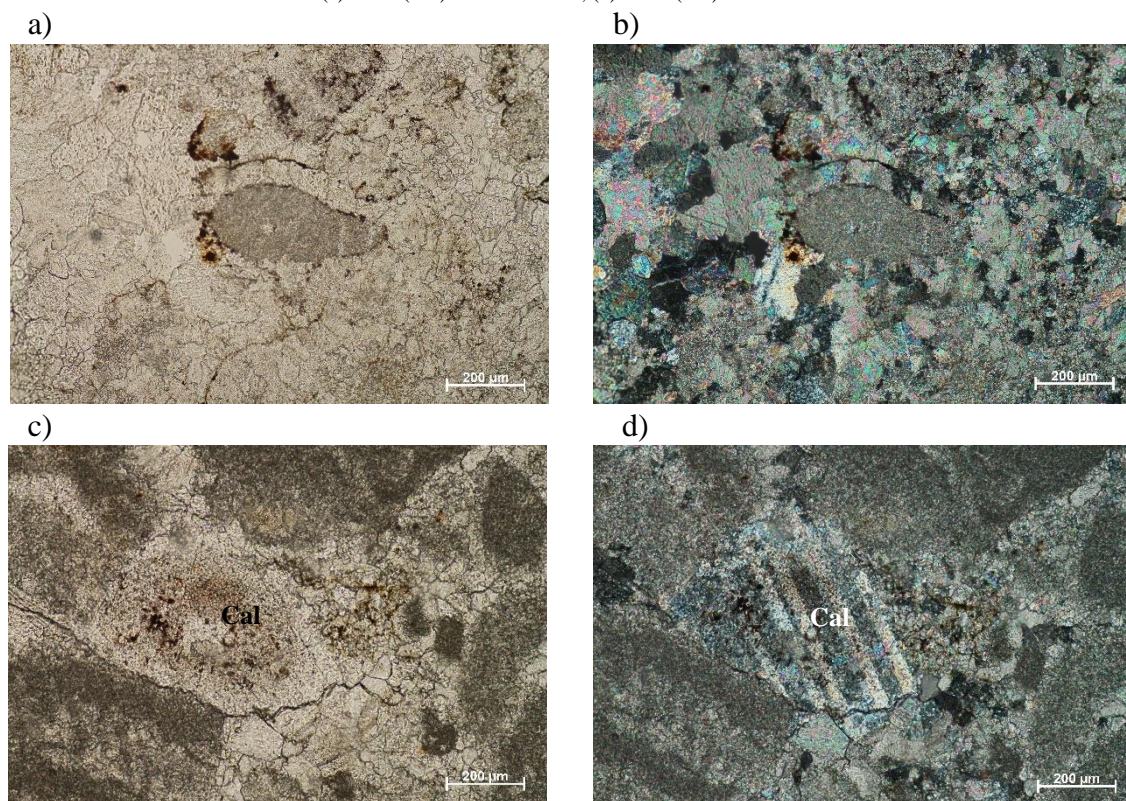
Slika 36: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_1: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom



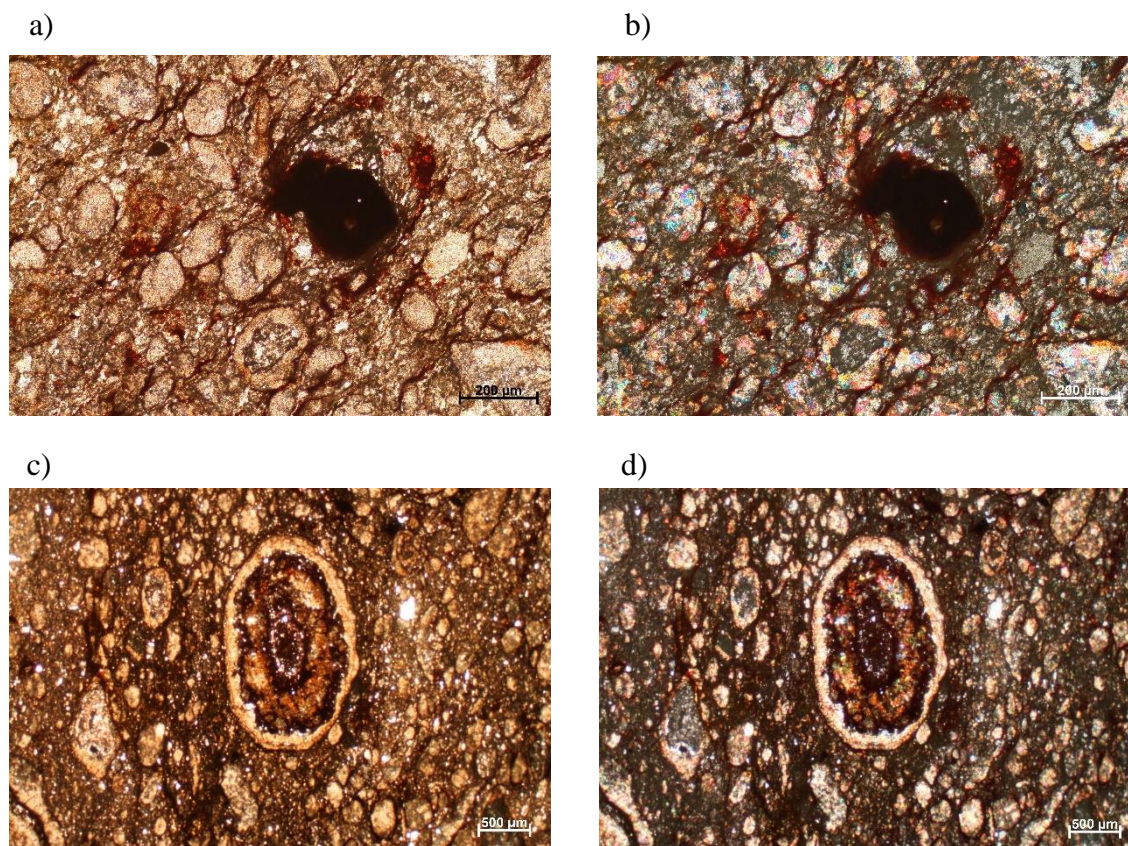
Slika 37: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_1a: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom



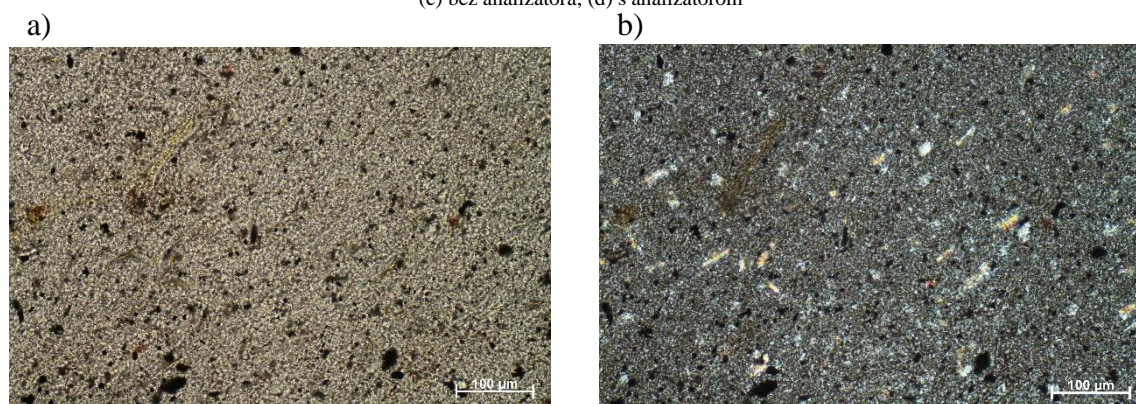
**Slika 38:** Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_1b: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom;  
(c) kalcit (Cal) bez analizatora; (d) kalcit (Cal) s analizatorom



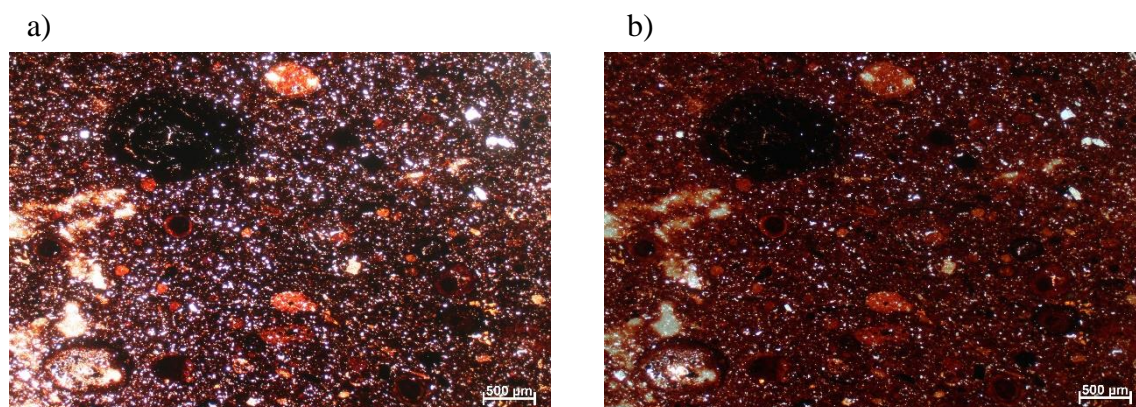
**Slika 39:** Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_2: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom;  
(c) kalcit (Cal) bez analizatora; (d) kalcit (Cal) s analizatorom



**Slika 40:** Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_3: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) bez analizatora; (d) s analizatorom

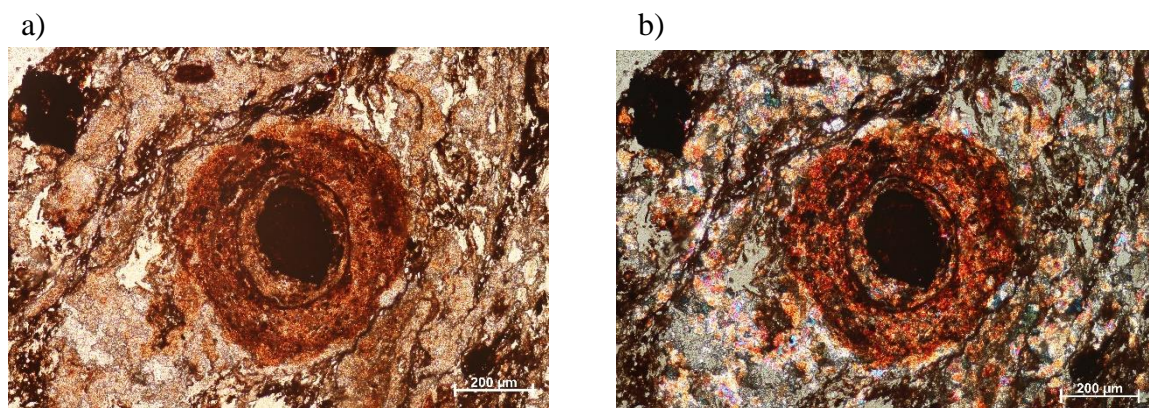


**Slika 41:** Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_4: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom

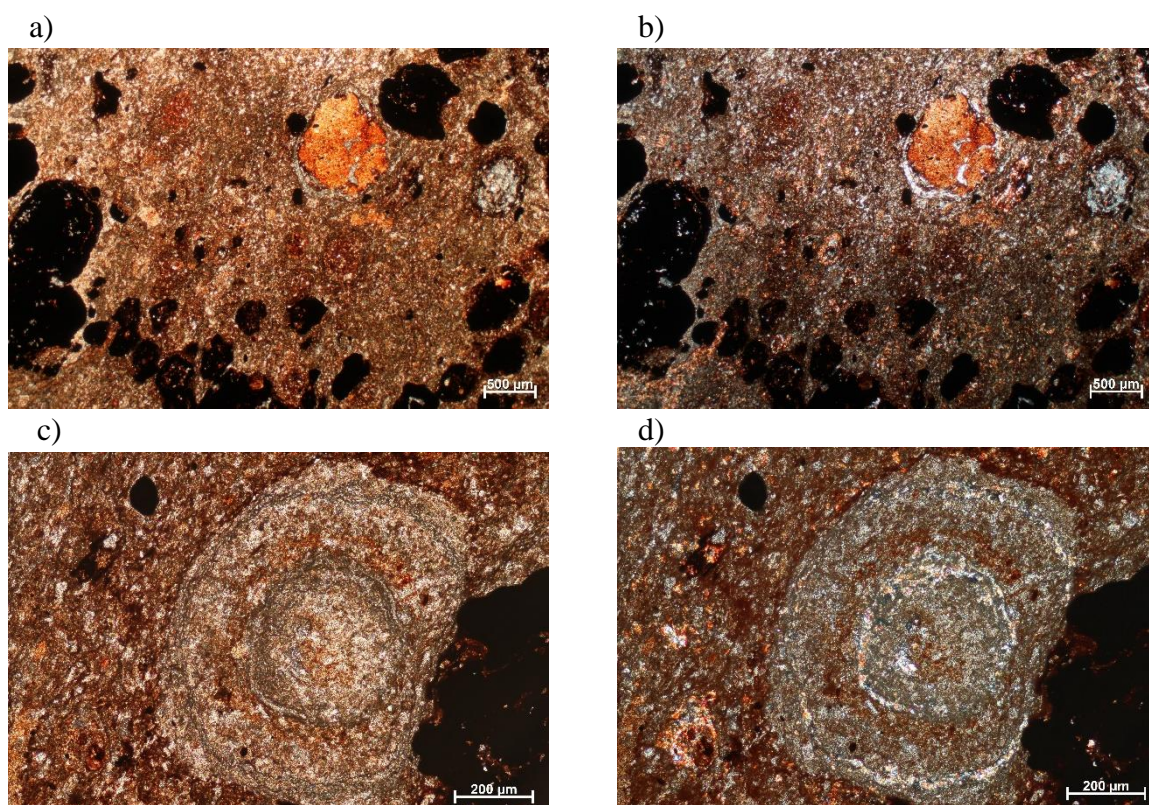


**Slika 42:** Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_4a: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom

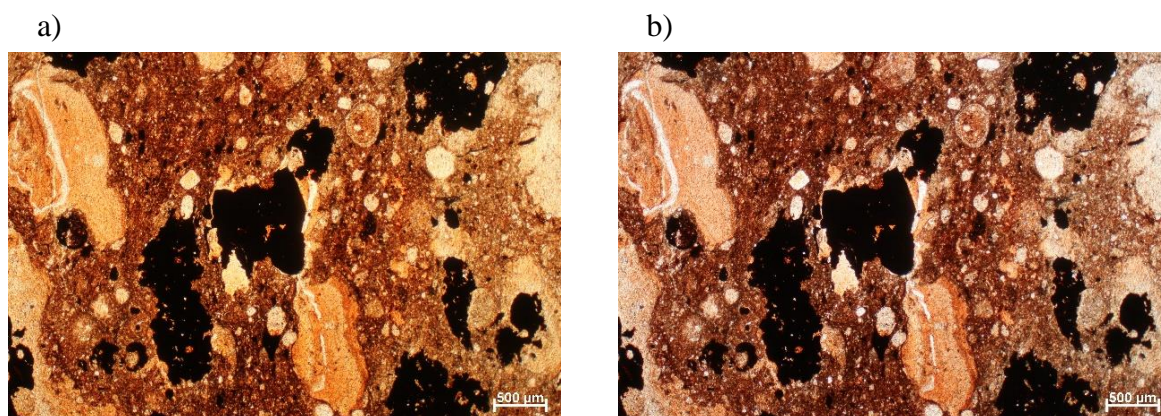




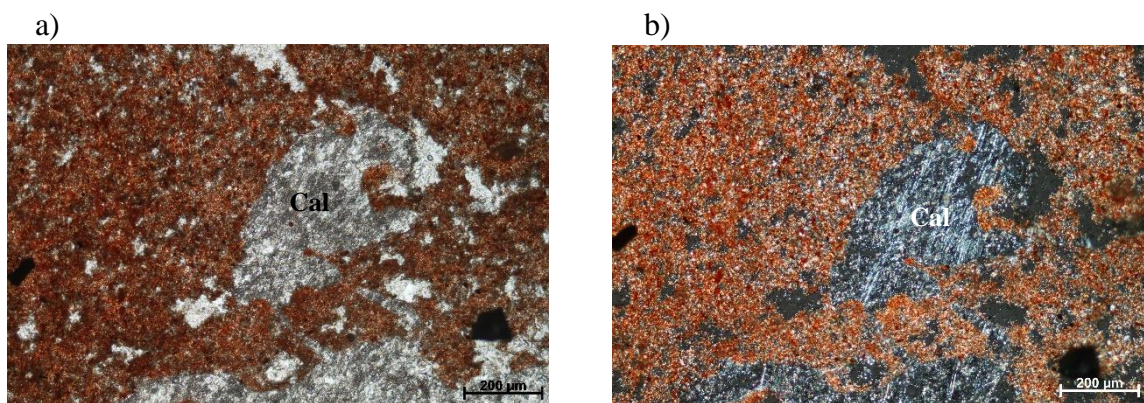
Slika 43: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_4b: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom



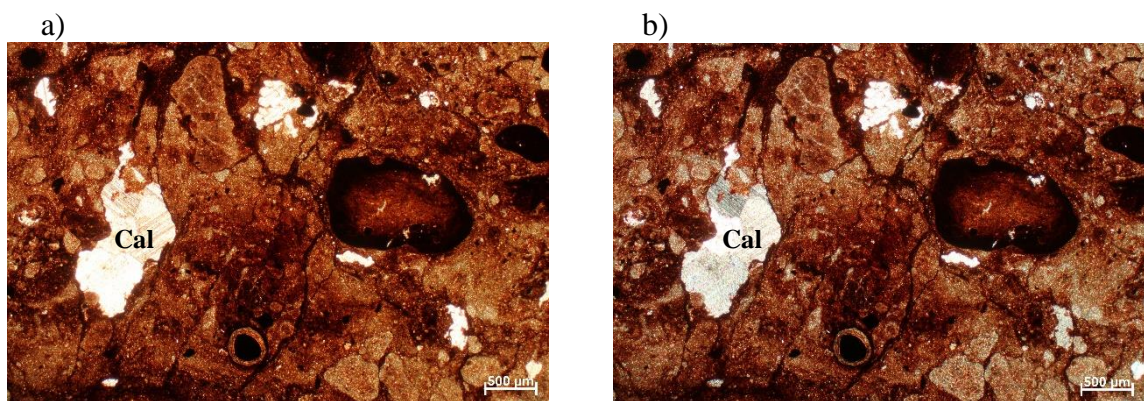
Slika 44: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_5: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) bez analizatora; (d) s analizatorom



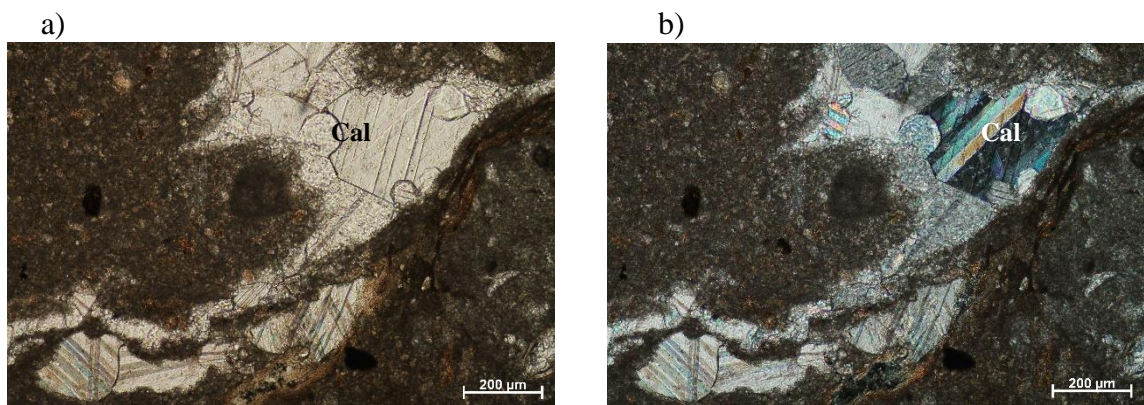
Slika 45: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_6: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom



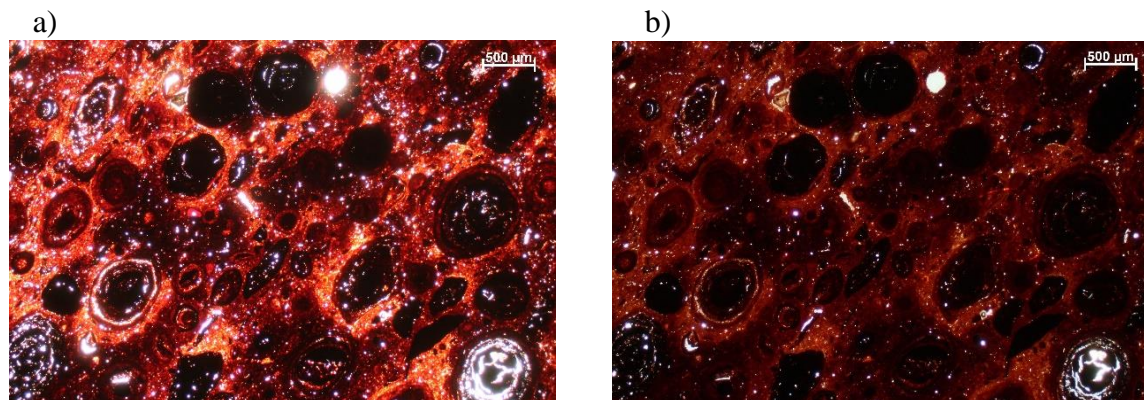
Slika 46: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_7: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom



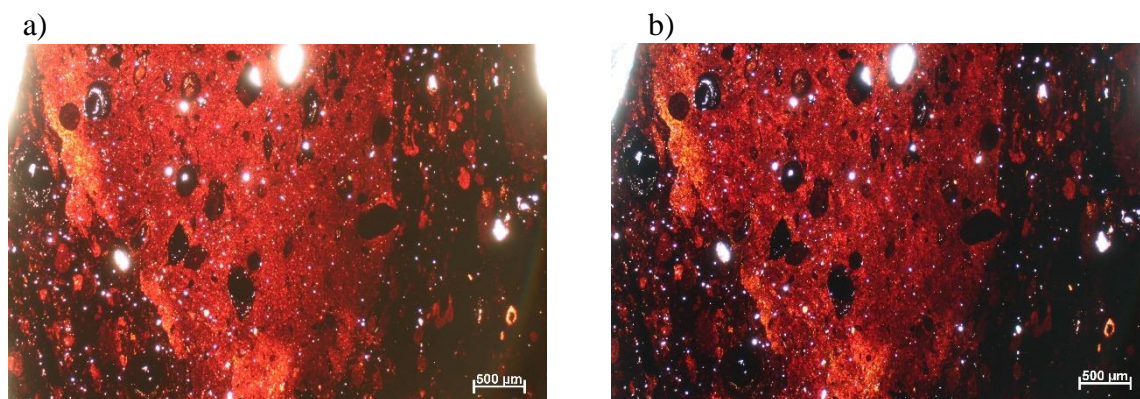
Slika 47: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_8: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom



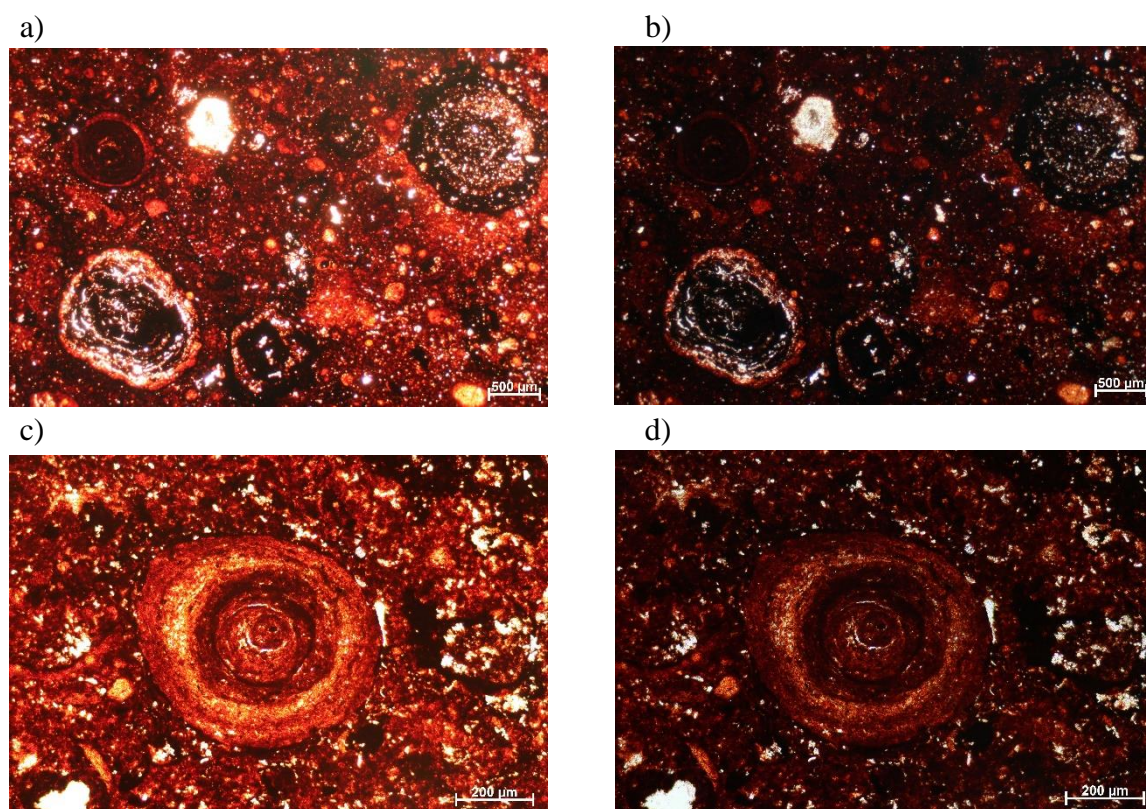
Slika 48: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_9: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom



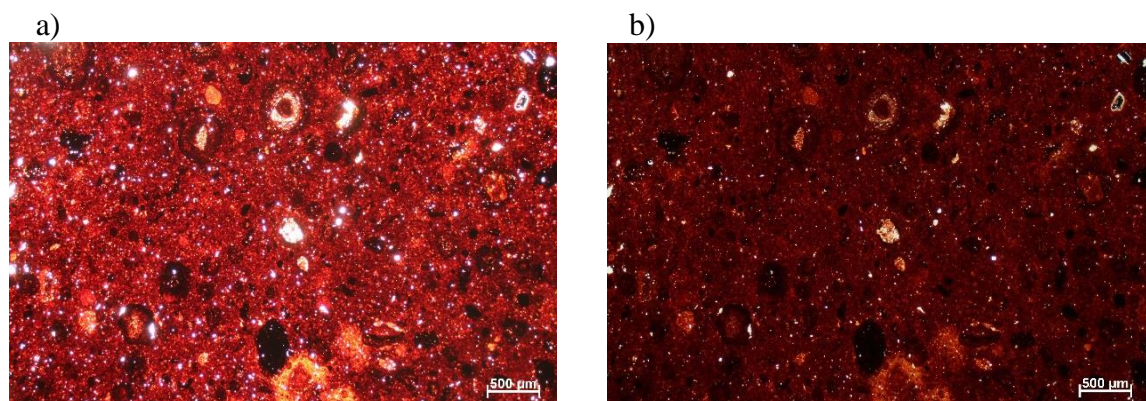
Slika 49: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_10: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom



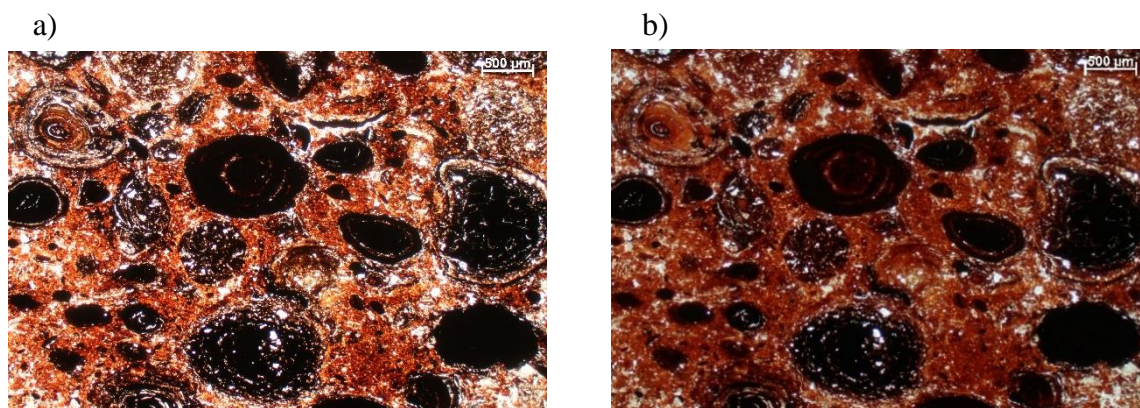
Slika 50: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_12: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom



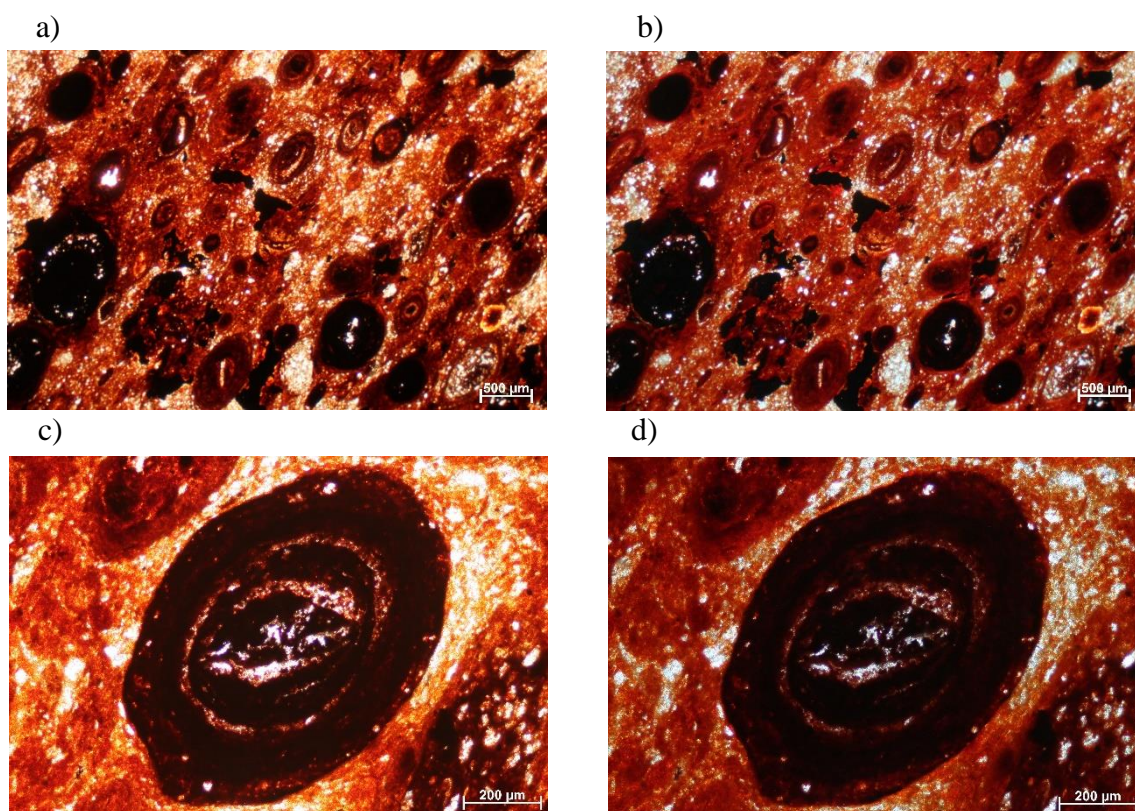
Slika 51: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_13: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) bez analizatora; (d) s analizatorom



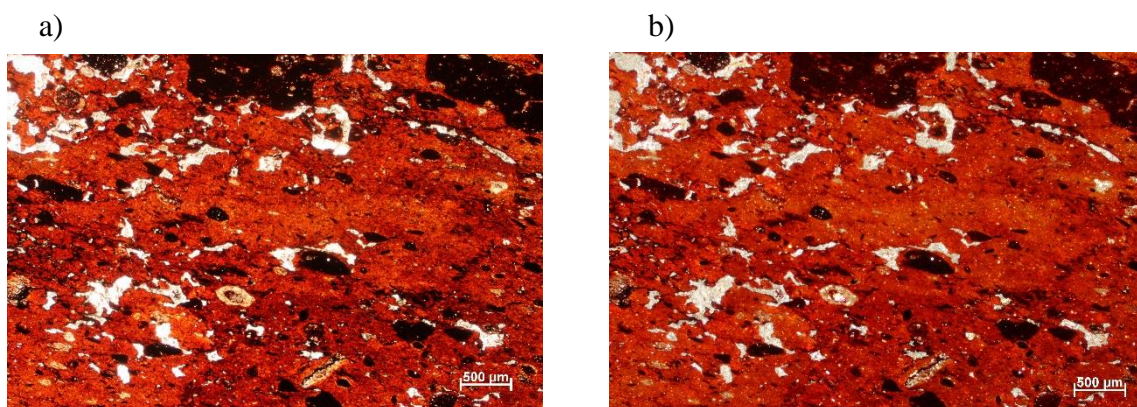
Slika 52: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_14: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom



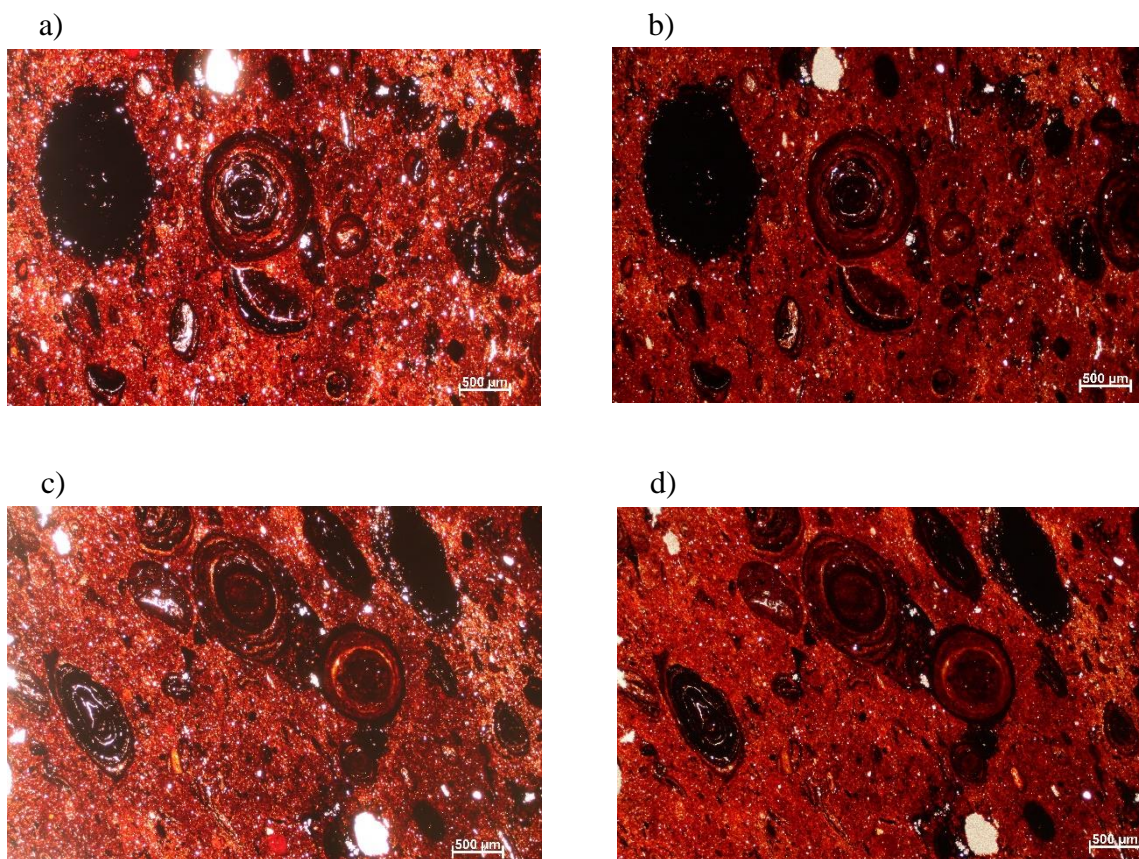
Slika 53: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_15: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom



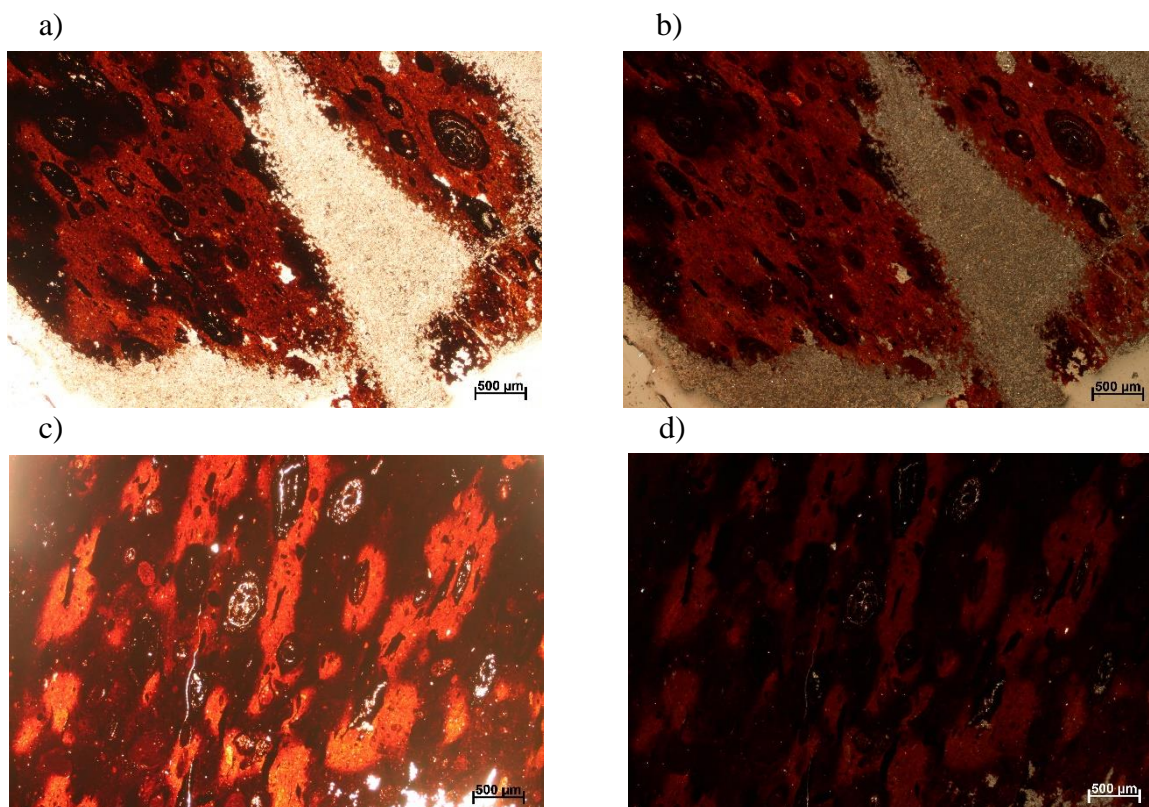
Slika 54: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD\_16: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) bez analizatora; (d) s analizatorom



Slika 55: Prikaz mikrofotografija uzorka RB-1: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom



Slika 56: Prikaz mikrofotografija uzorka RB-2: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) bez analizatora; (d) s analizatorom



Slika 57: Prikaz mikrofotografija uzorka RB-2: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) bez analizatora; (d) s analizatorom

Rezultati optičkih istraživanja u prolaznoj svjetlosti uzoraka boksita RUD\_1 (Slika 36), RUD\_1a (Slika 37), RUD\_3 (Slika 40), RUD\_4a (Slika 42), RUD\_4b (Slika 43), RUD\_5 (Slika 44), RUD\_6 (Slika 45), RUD\_10 (Slika 49), RUD\_12 (Slika 50), RUD\_13 (Slika 51), RUD\_14 (Slika 52), RUD\_15 (Slika 53), RUD\_16 (Slika 54), RB-1 (Slika 55), RB-2 (Slika 56) i RB-3 (Slika 57) prikazuju oolitnu strukturu pri čemu su ooidi raspršeni u sitnozrnatom tamnocrvenom matriksu. Obzirom da su uzorci vrlo sitnozrnati, nije bilo moguće razlučiti pojedine minerale odnosno odrediti mineralni sastav. Na mikrofotografijama uzoraka RUD\_3 (Slika 40), RUD\_4b (Slika 43), RUD\_5 (Slika 44), RUD\_10 (Slika 49), RUD\_13 (Slika 51), RUD\_15 (Slika 53), RUD\_16 (Slika 54), RB-2 (Slika 56) i RB-3 (Slika 57) se jasno vidi koncentrična građa ooida odnosno izmjena slojeva. Mineralni sastav matriksa i ooida nije utvrđen optičkim istraživanjima u prolaznoj svjetlosti, no detaljnije je analiziran pretražnom (skenirajućem) mikroskopijom. Pretpostavlja se da je jezgra ooida hematitna budući da je karakterizirana opakim mineralom. Uzorci RUD\_10, RUD\_13, RUD\_15, RUD\_16, RB-2 i RB-3 su bogatiji količinom ooida pri čemu se veličina ooida kreće od 200 do 1000  $\mu\text{m}$  za razliku od ostalih uzoraka boksita gdje su ooidi, veličine do 500  $\mu\text{m}$ , u puno manjem broju raspršeni u matriksu. U uzorcima RUD\_1b (Slika 38), RUD\_2 (Slika 39), RUD\_7 (Slika 46), RUD\_8 (Slika 47) i RUD\_9 (Slika 48) su pronađeni fenokristali kalcita, dok se uzorak RUD\_4 (Slika 41) sastoji samo od mikrokristalastog kalcita. Uzorci RUD\_7 i RUD\_8 osim kalcita, sadrže crvenkasti do smeđi matriks te se u uzorku RUD\_8 u sitnozrnatom matriksu nalaze i mjestimice raspršeni ooidi. Uzorci RUD\_1b i RUD\_2, RUD\_4 i RUD\_9 na temelju optičkih istraživanja i makroskopskog izgleda (Slika 14, 15, 17 i 24) su determinirani kao vapnenci (Tablica 1).

## 5.2. Rezultati difrakcijske analize rendgenskih zraka na prahu (XRPD)

Rendgenskom difrakcijom na prahu je analizirano ukupno 27 uzoraka, te su rezultati analize prikazani difrakcijskim dijagramima odnosno difraktogramima (Tabla 1 - 10), a prisutnost pojedinih mineralnih faza za pojedini uzorak je prikazana u Tablici 2. Na difraktogramima je za pojedini difrakcijski maksimum pridružen odgovarajući mineral te je označen kraticom prema Kretz-u (1983). Prilikom interpretacije difraktograma korištene su kartice ICDD-ove PDF-2 baze podataka (ICDD, 2004) prikazane u Prilogu 1.

**Tablica 2:** Prikaz mineralnih faza prisutnih u uzorcima boksita

NAZIV UZORKA	Böhmit	Dijaspor	Hematit	Anatas	Rutil	Kaolinit	Kalcit	Kvarc	Cirkon	Albit	Vrmikulit	Klorit	Zusmanit
RUD_1	+		+			+							
RUD_1a_1	+		+			+							
RUD_1a_2	+		+			+							
RUD_1b_1							+						
RUD_1b_2							+	+					
RUD_1b_3							+	+					
RUD_2							+						
RUD_3	+	+		+		+							
RUD_4			+	+				+		+		+	
RUD_4a	+		+			+							
RUD_4b		+	+	+		+							
RUD_5		+	+	+		+							
RUD_6			+			+							
RUD_7			+	+	+	+	+				+		+
RUD_8			+			+	+				+		+
RUD_9							+	+					
RUD_10	+		+			+							
RUD_11	+		+			+							
RUD_11a			+			+							
RUD_12	+		+	+		+							
RUD_13	+		+	+		+							
RUD_14	+		+			+							
RUD_15			+		+	+			+				
RUD_16	+		+			+							
RB-1	+	+	+	+		+							
RB-2	+		+			+							
RB-3	+		+	+		+							

Mineralni sastav u svim uzorcima boksita je vrlo sličan te se u velikom broju uzoraka sastoji od böhmita, hematita, kaolinita i anatasa. Dijaspor, osim böhmita, je kao aluminijska faza prisutan samo u uzorcima RUD\_3 (Tabla 3), RUD\_4b (Tabla 4), RUD\_5 (Tabla 5) i RB-1 (Tabla 10) i to u maloj mjeri. Rutil kao titanijeva faza je, osim anatasa, prisutan u samo dva uzorka: RUD\_7 (Tabla 5) i RUD\_15 (Tabla 9). Kalcit i kvarc su prisutni samo u RUD\_1b\_1 (Tabla 2), RUD\_1b\_2 (Tabla 2), RUD\_1b\_3 (Tabla 2), RUD\_2 (Tabla 3), RUD\_4 (Tabla 4) i RUD\_9 (Tabla 6) koji su na temelju makroskopskog izgleda (Slika 14, 15, 17, 24) opisani kao karbonati. U uzorcima RUD\_7 (Tabla 5) i RUD\_8 (Tabla 6) također je identificiran kalcit te minerali zussmanit ( $K(Fe,Mg,Mn)_{13}(Si,Al)_{18}O_{42}(OH)_{14}$ ) i vermikulit ( $Mg_{0,7}(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot 8H_2O$ ). Samo u uzorku RUD\_4 (Tabla 4) su identificirani još albit ( $Na(AlSi_3O_8)$ ) i klorit ( $(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$ ).



### 5.3. Rezultati kemijske analize ICP-AES i ICP-MS

Na uzorcima RUD\_4a, RUD\_10, RUD\_13, RB-1, RB-2 i RB-3 su provedene geokemijske analize (ICP-AES i ICP-MS). Rezultati kvantitativne i kvalitativne analize dobiveni digestijom litijevim boratom (total) su prikazani u Tablici 3, a rezultati semikvantitativne i kvalitativne analize dobiveni otapanjem uzoraka u zlatotopci su prikazani u Tablici 5.

**Tablica 3:** Prikaz težinskog udjela kemijskih elemenata dobivenih digestijom LiBO<sub>2</sub> (analiza total)

	RUD_4a	RUD_10	RUD_13	RB-1	RB-2	RB-3
<b>tež.%</b>						
SiO <sub>2</sub>	21,21	14,57	19,41	8,82	16,69	10,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,07	53,68	48,63	64,05	50,75	57,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,63	16,05	17,22	10,81	18	16,74
MgO	0,04	0,23	0,22	0,09	0,06	0,16
CaO	0,04	0,08	0,05	0,09	0,05	0,06
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,11	0,04	0,05	0,04	0,04
K <sub>2</sub> O	0,03	0,12	0,11	0,18	0,04	0,06
TiO <sub>2</sub>	1,84	1,69	1,64	2,13	1,51	1,75
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,01	0,02	0,03	0,02	<0,01	0,01
MnO	<0,01	0,11	0,05	<0,01	0,02	0,19
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,014	0,009	0,019	0,015	0,012
LOI	12,9	13,1	12,3	13,5	12,6	13,1
<b>Ukupno</b>	<b>99,82</b>	<b>99,75</b>	<b>99,73</b>	<b>99,74</b>	<b>99,79</b>	<b>99,73</b>
<b>mg/kg</b>						
Ba	8	51	31	24	18	29
Ni	29	75	89	38	49	77
Sc	29	41	46	33	37	42
Be	<1	9	11	2	6	14
Co	8,7	15,2	24,9	10,7	18,5	25,6
Cs	0,4	1,1	2	0,6	0,3	0,5
Ga	49,3	47,7	41,5	65,1	53,5	49,3
Hf	17,3	18,8	17,8	24,2	17,9	19,6
Nb	38,2	46,8	48,5	53	43,2	45
Rb	0,8	3,3	8,3	3,5	3,3	3,3
Sn	10	17	16	15	15	16
Sr	33,7	111,5	67,7	79,3	47,5	50,6
Ta	2,9	3,4	3,5	3,9	3,3	3,3
Th	51	60,6	67	73,1	61,1	59,8
U	4,7	3,8	3,2	10,2	6,1	3,2
V	191	123	122	174	149	120
W	3,5	4,7	3,1	5,5	5,1	3,5
Zr	618,8	669,6	607,1	871,1	607,5	685,2
<b>REE</b>						
Y	45,3	97,8	194,8	79,3	79,3	188,2
La	30,6	88,7	187	45,5	27,1	141,5
Ce	174,9	318,7	283,2	184,6	226,3	270,4
Pr	8,04	21,51	34,39	12,87	8,89	27,39
Nd	28,2	76,8	118,5	48,6	36,4	101,4
Sm	6,14	16,1	21,52	10,25	9,25	20,29
Eu	1,17	2,98	3,98	1,96	1,75	3,87
Gd	6,42	15,66	22,51	10,08	9,71	21,85
Tb	1,15	2,59	3,94	1,83	1,79	3,75
Dy	7,63	17,2	27,03	12,29	11,68	23,88
Ho	1,67	3,64	6,18	2,74	2,57	5,47
Er	5,3	11,34	19,07	8,72	8,1	17,09
Tm	0,8	1,72	2,73	1,33	1,24	2,52
Yb	5,43	11,54	17,44	9,04	8,42	16,07
Lu	0,88	1,87	2,77	1,43	1,27	2,49
∑LREE	<b>249,05</b>	<b>524,79</b>	<b>648,59</b>	<b>303,78</b>	<b>309,69</b>	<b>564,85</b>
∑HREE	<b>74,58</b>	<b>163,36</b>	<b>296,47</b>	<b>126,76</b>	<b>124,08</b>	<b>281,32</b>
∑REE	<b>323,63</b>	<b>688,15</b>	<b>945,06</b>	<b>430,54</b>	<b>433,77</b>	<b>846,17</b>

Tablica 4 prikazuje parametre koji su izračunati na temelju dobivenih koncentracija REE u uzorcima boksita (Tablica 3), a to su: omjer LREE/HREE, omjer La i Y, te europijeva i cerijeva anomalija.

**Tablica 4:** Prikaz različitih parametara dobivenih iz koncentracija REE u uzorcima boksita (crvena boja - negativne Eu i Ce anomalije; plava boja - pozitivne Ce anomalije)

	LREE/HREE	La/Y	Eu/Eu*	Ce/Ce*
<b>RUD_4a</b>	3,339	0,675	0,570	2,48
<b>RUD_10</b>	3,212	0,907	0,575	1,62
<b>RUD_13</b>	2,188	0,960	0,554	0,786
<b>RB-1</b>	2,396	0,574	0,590	1,698
<b>RB-2</b>	2,496	0,342	0,566	3,25
<b>RB-3</b>	2,008	0,752	0,563	0,967

**Tablica 5:** Prikaz težinskih udjela kemijskih elemenata pomoću metode LF202 (otapanjem u zlatotopci) (analiza semitotal)

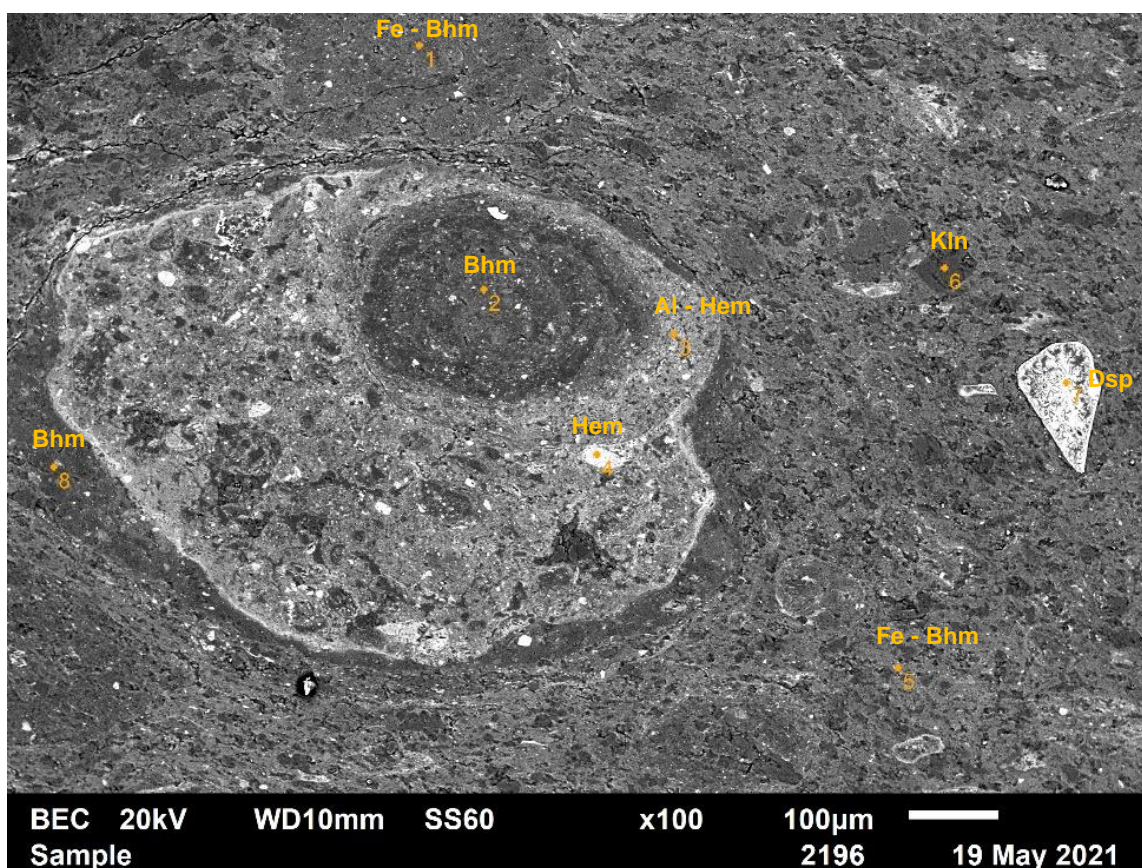
	RUD_4a	RUD_10	RUD_13	RB-1	RB-2	RB-3
<b>mg/kg</b>						
Mo	0,3	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5
Cu	5,9	12,6	16,8	15,3	14	9,6
Pb	38,9	67,6	106,7	44,1	112,3	98,6
Zn	3	6	15	7	12	9
Ni	6,8	18,6	21,7	7,3	9,3	21,6
As	6,7	2,9	4,3	7,2	8,1	4,4
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sb	0,9	1	1,1	1,2	1,5	1,5
Bi	1,4	2	2,6	1,6	2,4	2,3
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Au	<0.5	<0.5	<0.5	1,2	<0.5	<0.5
Hg	0,12	<0.01	0,01	0,09	<0.01	0,01
Tl	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Se	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

Dobiveni geokemijski podaci se često moraju normalizirati, te su u ovom slučaju za normalizaciju istraživanih uzoraka korišteni podaci kemijskog sastava hondritskog meteorita prema Lodders et al. (2009) i podaci kemijskog sastava kontinentalne kore prema Rudnick & Gao (2003) (Prilog 2 - 13).

#### 5.4. Rezultati analize skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM)

Uzorci RUD\_4a, RUD\_10 i RUD\_13 su pripremljeni i snimljeni na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) (Slika 58 – 64) te su pomoću ugrađenog EDS detektora točkasto analizirani sastavi pojedinih faza (Tabla 11 – 13).

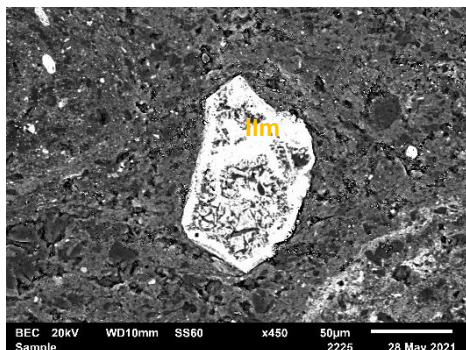
Rezultati SEM analize uzorka RUD\_4a (Slika 58) prikazuju vrlo složenu oolitnu strukturu uzorka i samih ooida. Označene točke na BSE fotografiji su analizirane pomoću EDS detektora te su rezultati prikazani u Tabli 11. Struktura ooida je u većini slučajeva koncentrična pri čemu se izmjenjuju slojevi Fe-oksida sa slojevima Al-hidroksida odnosno pojavljuje se izmjena hematita sa böhmitom. Matriks uzorka je uglavnom böhmit koji se izmjenjuje sa kaolinitom i ponegdje sa dijasporom. U matriksu uzorka RUD\_4a je pronađen još i mineral ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) (Slika 59).



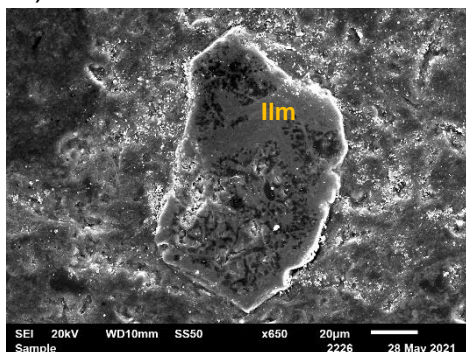
**Slika 58:** Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD\_4a: BSE slika uzorka koja prikazuje mikrostrukturu ooida i matriksa. Označene točke na BSE fotografiji su analizirane pomoću EDS detektora.

Bhm – böhmit; Hem – hematit; Al-Hem – alumohematit; Kln – kaolinit

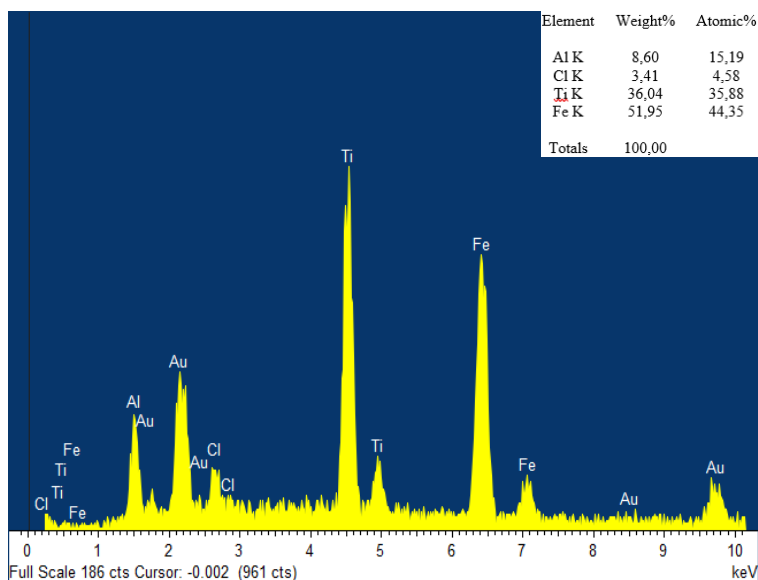
a)



b)

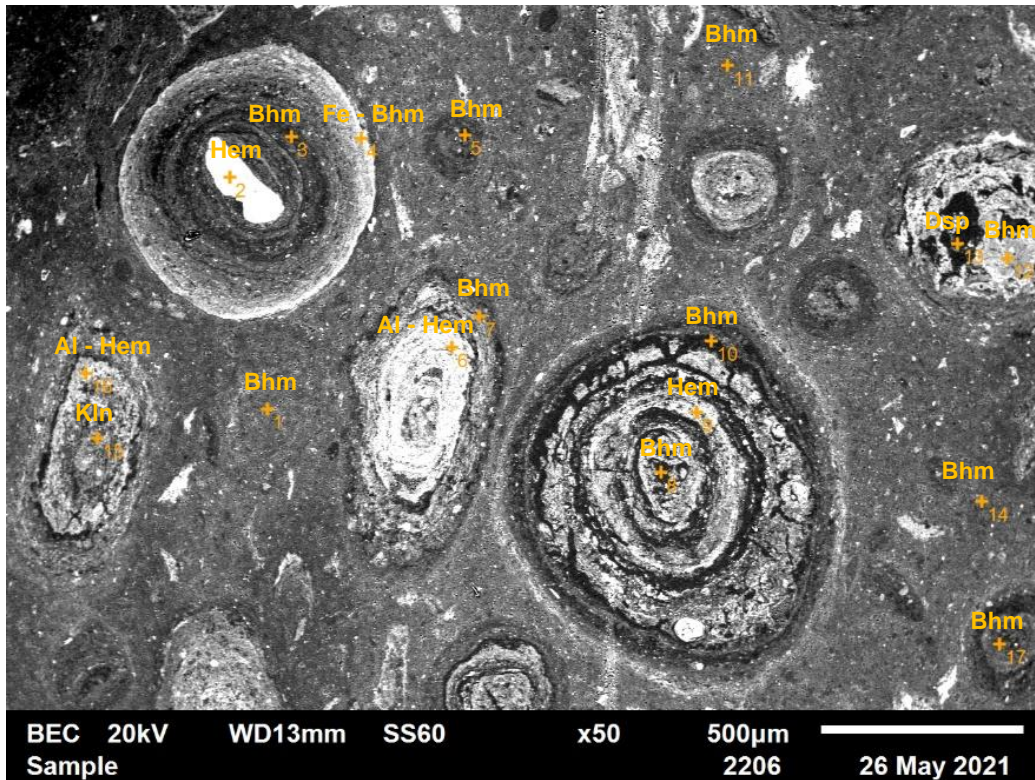


c)

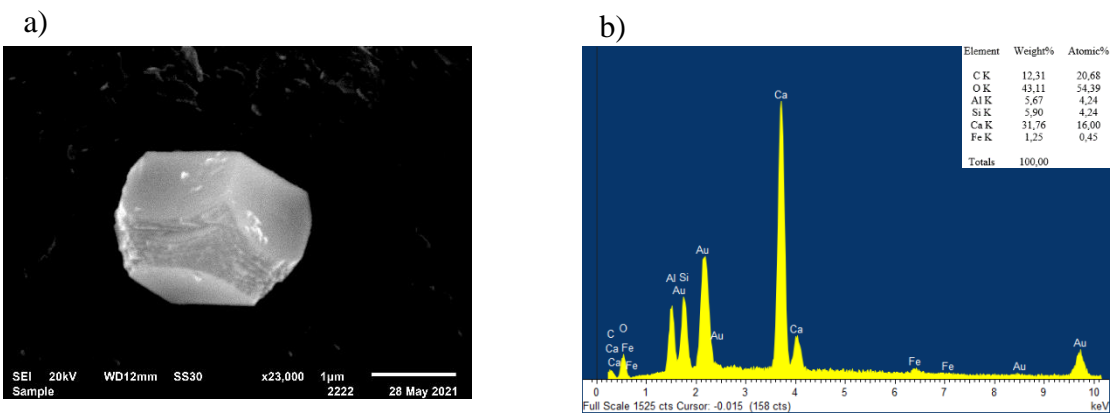


**Slika 59:** Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD\_4a: (a) BSE slika ilmenita; (b) SEI slika ilmenita u uzorku RUD\_4a; (c) reprezentativni EDS spektar ilmenita

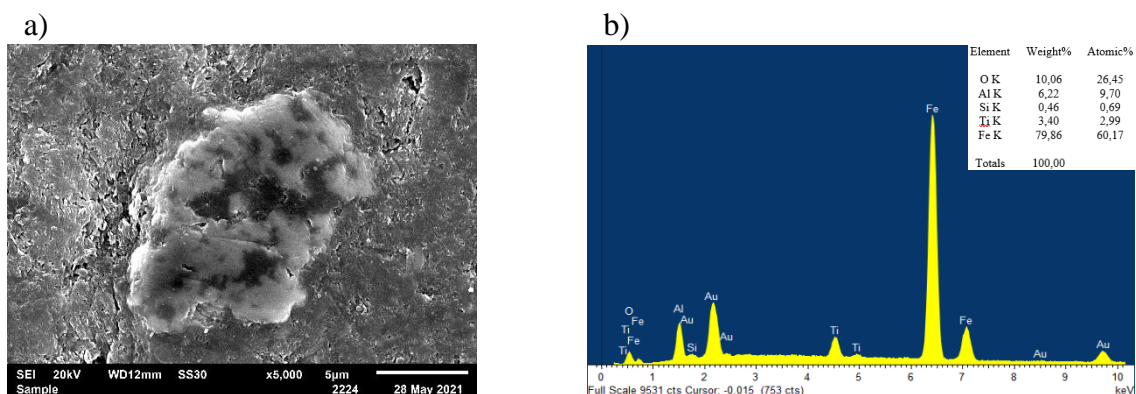
Rezultati SEM-EDS analize uzorka RUD\_10 (Slika 60) također prikazuju visoki stupanj složenosti strukture ooida. Označene točke na BSE fotografiji su analizirane pomoću EDS detektora te su rezultati prikazani u Tabli 12. U ovom uzorku je koncentrična struktura ooida još detaljnije analizirana. Na složenim ooidima se jasno vidi izmjena hematita i böhmmita odnosno da su ooidi karakterizirani böhmmitnim rubovima koji rastu oko jezgri obogaćenih hematitom. U uzorku RUD\_10, osim minerala označenih na Slici 64 (böhmmit, kaolinit, hematit, dijaspor), detektirani su još kalcit (Slika 61), hematit (Slika 62) i cirkon (Slika 63).



**Slika 61:** Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD\_10: BSE slika uzorka koja prikazuje mikrostrukturu ooida i matriksa. Označene točke na BSE fotografiji su analizirane pomoću EDS detektora. Bhm – böhmmit; Hem – hematit; Al-Hem – alumohematit; Kln – kaolinit; Dsp – dijaspor; Fe-Bhm – Fe böhmmit

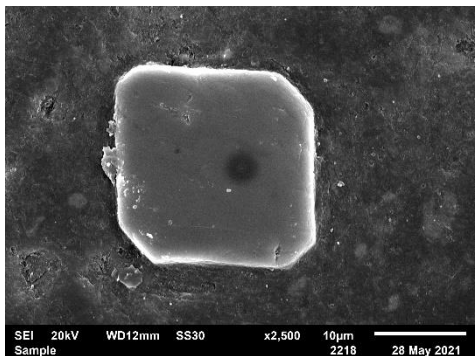


**Slika 60:** Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD\_10: (a) SEI slika kalcita; (b) EDS spektar prikazanog kalcita

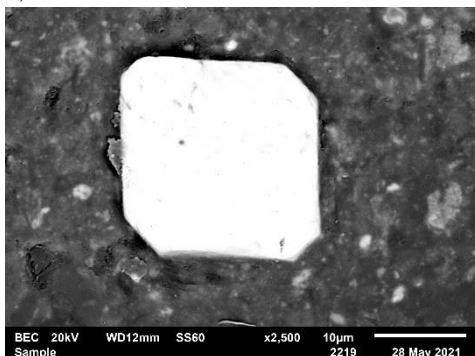


**Slika 62:** Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD\_10: (a) SEI slika hematita; (b) EDS spektar hematita

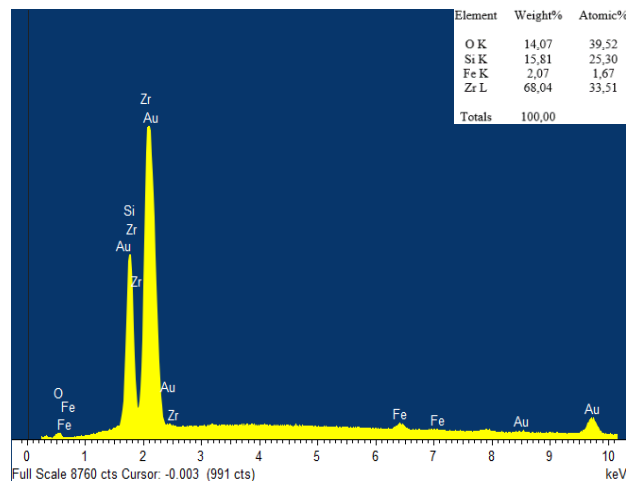
a)



b)

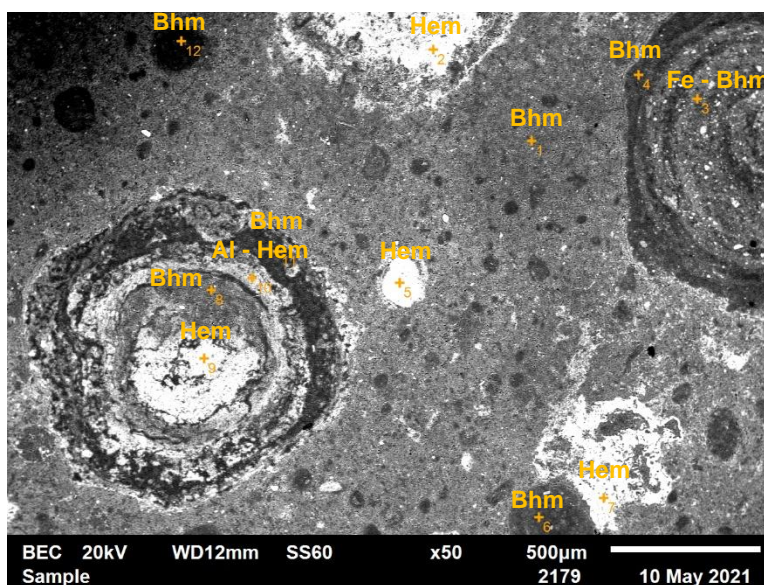


c)



Slika 63: Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD\_10: (a) SEI slika cirkona ; (b) BSE slika cirkona u uzorku RUD\_10; (c) EDS spektar prikazanog cirkona

Rezultati SEM-EDS analize uzorka RUD\_13 (Slika 64) također pokazuju složenu strukturu ooida. Označene točke na BSE fotografiji su analizirane pomoću EDS detektora te su rezultati prikazani u Tabli 13. U ovom uzorku je koncentrična struktura ooida također okarakterizirana izmjenom böhmmita na rubovima ooida i hematita koji čini jezgru samih ooida. Matriks uzorka je uglavnom böhmmitni.



Slika 64: Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD\_13: BSE slika uzorka koja prikazuje mikrostrukturu ooida i matriksa.

Označene točke na BSE fotografiji su analizirane pomoću EDS detektora. Bhm – böhmmit; Hem – hematit; Al-Hem - alumohematit

## 6. Rasprava

Na području Rudopolja Bruvanjskog u Zadarskoj županiji smješteno je otkriveno ležište srednje do gornjotrijaskih boksita (Sokač et al., 1965) istočno – zapadnog pružanja s površinom oko 2 km<sup>2</sup> (Marković, 2002).

### 6.1. Tekstura, struktura i mineralogija boksita

Tekstura svih analiziranih uzoraka boksita je masivna (Slika 12, 13, 16, 18-23, 25, 28-35), odnosno čvrsta i kompaktna te su se uzorci prilikom pripreme za analize vrlo teško drobili. Struktura boksita je uglavnom oolitna što se jasno može vidjeti na mikrofotografijama (Slika 36, 37, 40, 42-45, 47, 49-57).

Kao glavne aluminijske faze u uzorcima se pojavljuju böhmit i u manjoj mjeri dijaspor. Najzastupljeniji je böhmit što dodatno potvrđuju difraktogrami uzoraka RUD\_1 (Tabla 1), RUD\_1a\_1 (Tabla 1), RUD\_1a\_2 (Tabla 1), RUD\_3 (Tabla 3), RUD\_4a (Tabla 4), RUD\_10 (Tabla 6), RUD\_11 (Tabla 7), RUD\_12 (Tabla 8), RUD\_13 (Tabla 8), RUD\_14 (Tabla 8), RUD\_16 (Tabla 9), RB-1 (Tabla 10), RB-2 (Tabla 10) i RB-3 (Tabla 10). S druge strane, dijaspor je zastupljen samo u uzorcima RUD\_3 (Tabla 3), RUD\_4b (Tabla 4), RUD\_5 (Tabla 5), RB-1 (Tabla 10). Glavna željezovita mineralna faza zastupljena u gotovo svim uzorcima boksita je hematit (Tabla 1, 4-10) na što dodatno ukazuje crvena boja uzoraka (Slika 12, 13, 18-23, 25-35). Uzorak RUD\_3 svijetlosmeđe je boje odnosno slabije je crveno obojen (Slika 17) u usporedbi sa ostalim uzorcima boksita što se može povezati sa niskim sadržajem željeza koji daje crvenu boju što je jasno iz difraktograma uzorka (Tabla 3) na kojemu nisu zabilježeni difrakcijski maksimumi hematita. Glavna titanijeva mineralna faza je anatas koji je prisutan u velikom broju uzoraka boksita kao što su RUD\_3 (Tabla 3), RUD\_4b (Tabla 4), RUD\_5 (Tabla 5), RUD\_6 (Tabla 5), RUD\_7 (Tabla 5), RUD\_12 (Tabla 8), RUD\_13 (Tabla 8), RUD\_14 (Tabla 8), RB-2 (Tabla 10) i RB-3 (Tabla 10) pa čak i u uzorku RUD\_4 (Tabla 4) koji je karbonat. Rutil kao titanijeva mineralna faza se pojavljuje samo u uzorcima RUD\_7 (Tabla 5) i RUD\_15 (Tabla 9). S druge strane, metodom skenirajućeg elektronskog mikroskopa, ali ne i metodom rendgenske difrakcije, utvrđen je ilmenit u uzorku RUD\_4a (Slika 59) kao još jedna prisutna titanijeva mineralna faza. U svim istraživanim uzorcima boksita je utvrđen kaolinit (Slika 46; Tabla 5), a zussmanit samo u RUD\_7 (Tabla 5) i RUD\_8 (Tabla 6) te su isti opisani u radu Wulandari et al. (2017) kao reaktivni minerali silicijevog dioksida obzirom da se silicijev dioksid (SiO<sub>2</sub>) u boksitima sastoji od dva oblika:

reaktivnog  $\text{SiO}_2$  koji uključuje kaolinit, haloizit ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ) i zussmanit i nereaktivnog  $\text{SiO}_2$  koji uključuje kvarc (Wulandari et al., 2017). U uzorcima RUD\_7 (Slika 46; Tabla 5) i RUD\_8 (Slika 47; Tabla 6) se uz već navedene mineralne faze, osim aluminijskih mineralnih faza, pojavljuje i kalcit kao akcesorni mineral. Kalcit se, za razliku od uzoraka RUD\_7 (Slika 46; Tabla 5) i RUD\_8 (Slika 47; Tabla 6), pojavljuje kao glavni mineral u uzorcima RUD\_1b (Slika 38; Tabla 2), RUD\_2 (Slika 39; Tabla 3), RUD\_4 (Slika 41; Tabla 4) i RUD\_9 (Slika 48; Tabla 6) koji su na temelju makroskopskog izgleda (Slika 14, 15, 17, 24) opisani kao karbonati. Metodom rendgenske difrakcije se utvrdio cirkon kao još jedna prisutna mineralna faza u uzorku RUD\_15 (Tabla 9) i metodom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM-EDS) u uzorku RUD\_10 (Slika 62). Razlog zašto cirkon nije utvrđen difrakcijskom analizom u uzorku RUD\_10 (Tabla 6) su vjerojatno male količine cirkona koje bi se mogle rendgenskom difrakcijom detektirati. Nažalost, cirkon nije detektiran u ostala dva uzorka (RUD\_4a i RUD\_13) analizirana SEM-EDS analizom zbog vremenski ograničenog korištenja SEM-EDS uređaja, dok uzorci RB-1, RB-2 i RB-3 uopće nisu analizirani SEM-EDS analizom. No, temeljem visokih koncentracija Zr u svim uzorcima dobivenih kemijskom analizom (Tablica 3), može se pretpostaviti da bi uz veće mogućnosti korištenja SEM-EDS uređaja cirkon bio detektiran u svim uzorcima. U tom slučaju je cirkon odgovoran za visoke koncentracije Zr u uzorcima podvrgnutim kemijskim analizama (RUD\_4a, RUD\_10, RUD\_13, RB-1, RB-2 i RB-3) čije vrijednosti variraju od 607,1 ppm u uzorku RUD\_13 do 871,1 ppm u uzorku RB-1 (Tablica 3). S druge strane, uzorak RUD\_15 je jedini uzorak u kojemu je detektiran cirkon difrakcijskom analizom (Tabla 9), ali nije podvrgnut kemijskim analizama niti SEM-EDS analizi. No, može se pretpostaviti da bi cirkon u uzorku RUD\_15 bio detektiran SEM-EDS analizom te da bi kemijski rezultati vrlo vjerojatno pokazivali visoke vrijednosti Zr u uzorku. Vermikulit je detektiran samo u uzorcima RUD\_7 (Tabla 5) i RUD\_8 (Tabla 6) i to u vrlo malim količinama, gotovo zanemarivim što je vrlo slično nalazima vermikulita u boksitnom ležištu Gornjepoljski vir (Crna Gora) trijasko starosti (Radusinović & Papadopoulos, 2021). Njegova pojava u boksitima je očekivana obzirom da i on uz kaolinit pripada mineralima glina. Klorit se pojavljuje u uzorku RUD\_4 (Tabla 4). Prema literaturi, manje količine klorita u boksitima se opisuju kao glavni sastojak istrošene stijene iz koje je boksit nastao, kao što je primjerice u ležištima u Surinamu i Gvineji (Patterson, 1967)



Oolitna struktura i mineralni sastav istraživanih uzoraka upućuju na formiranje boksita u oksidativnim uvjetima te se klasificiraju kao vadozni boksiti (D'Argenio et al, 1995; Mindszenty, 2010).

### 6.1.1. Geneza ooida

Mnogi autori su uvelike pridavali pažnju ooidima unutar boksita proučavajući njihov nastanak. U sklopu ovog diplomskog rada, u svim uzorcima boksita utvrđena je oolitna struktura na temelju makroskopskih uzoraka (Slika 12, 13, 16, 18-23, 25, 28-35) što je dodatno potvrđeno optičkim istraživanjima u prolaznoj svjetlosti (Slika 36, 37, 40, 42-45, 47, 49-57), ali i SEM-EDS analizom (Slika 58, 61, 64). Dakle, boksiti su sastavljeni od ooida raspršenih u sitnozrnatom matriksu što je slučaj i u boksitnom ležištu Abruzzi u Italiji (Putzolu, 2018). Kako bi se u potpunosti mogla interpretirati geneza ooida u boksitima Rudopolja Bruvanjskog, potrebno je napraviti još veći broj analiza na većem broju uzoraka.

Rezultati SEM-EDS analize u uzorcima RUD\_4a (Slika 58), RUD\_10 (Slika 61) i RUD\_13 (Slika 64) prikazuju koncentričnu strukturu ooida te jasnu izmjenu slojeva Al-hidroksida i Fe-oksida. Štoviše, ooidi i fragmenti s Fe obogaćenom jezgrom i rubom obogaćenim Al-hidroksidom odnosno svi ooidi su okarakterizirani hematitnom jezgrom oko koje raste böhmitni rub (Slika 58, 61, 64). Boksiti koji se sastoje od ooida raspršenih u sitnozrnatom matriksu sastavljeni od izmjeničnih slojeva böhmita i hematita odražavaju sušna i vlažna razdoblja (Buccione et al., 2016; Mongelli, 2002; Mongelli & Acquafredda, 1999). Obzirom da se ooidi istraživani u ovom radu sastoje od hematitne jezgre i okolnog sloja böhmita, boksiti su vjerojatno nastali tijekom vlažnih klimatskih uvjeta sa visokom aktivnošću vode (Buccione et al., 2016; Mongelli, 2002). U suprotnom, boksiti koji sadrže ooida sa böhmitnom jezgrom i hematitnim okolnim rubom nastaju tijekom sušnih klimatskih uvjeta s niskom aktivnošću vode obzirom da se böhmit, za razliku od hematita, može formirati pri nižim vrijednostima vodene aktivnosti (sušna razdoblja), nižem pH ili redukcijskim uvjetima (Mongelli & Acquafredda, 1999). Osim na klimatske uvjete, ooidi i fragmenti s Fe obogaćenom jezgrom oko koje se nalazi rub obogaćen Al-hidroksidom upućuju na određeni stupanj *in situ* trošenja do kojih je došlo nakon prerade starijeg boksita (Putzolu et al., 2018).

Korelacijska analiza se učestalo koristi za utvrđivanje povezanosti između dvije varijable. U ovom diplomskom radu korištena je korelacijska analiza između glavnih oksida u analiziranim uzorcima (RUD\_4a, RUD\_10, RUD\_13, RB-1, RB-2 i RB-3) pri

interpretaciji geneze ooida. Tako, osim ranije navedenih značajki, na pojavu procesa izmjene *in situ* ukazuju i negativne korelacije između  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  te pozitivna korelacija između  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  (Putzolu et al., 2018). Ove geokemijske tendencije ukazuju na to da je došlo do značajnog ispiranja silicija i koncentracije imobilnih elemenata poput Al, Fe i Ti nakon ponovnog taloženja starog boksitnog materijala u krškim depresijama. Prema rezultatima korelacijske analize za uzorke RUD\_4a, RUD\_10, RUD\_13, RB-1, RB-2, RB-3 (Tablica 6), jasno se vidi pozitivna korelacija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa  $\text{TiO}_2$  i negativne korelacije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Stoga, rezultati korelacije analiziranih uzoraka upućuju na *in situ* trošenje nakon taloženja starijeg boksita (Putzolu et al., 2018).

**Tablica 6:** Koeficijent korelacije glavnih oksida u analiziranim uzorcima RUD\_4a, RUD\_10, RUD\_13, RB-1, RB-2 i RB-3 (crvena boja – negativna korelacija; zelena boja – potpuna korelacija; svijetlozelena boja – jaka korelacija)

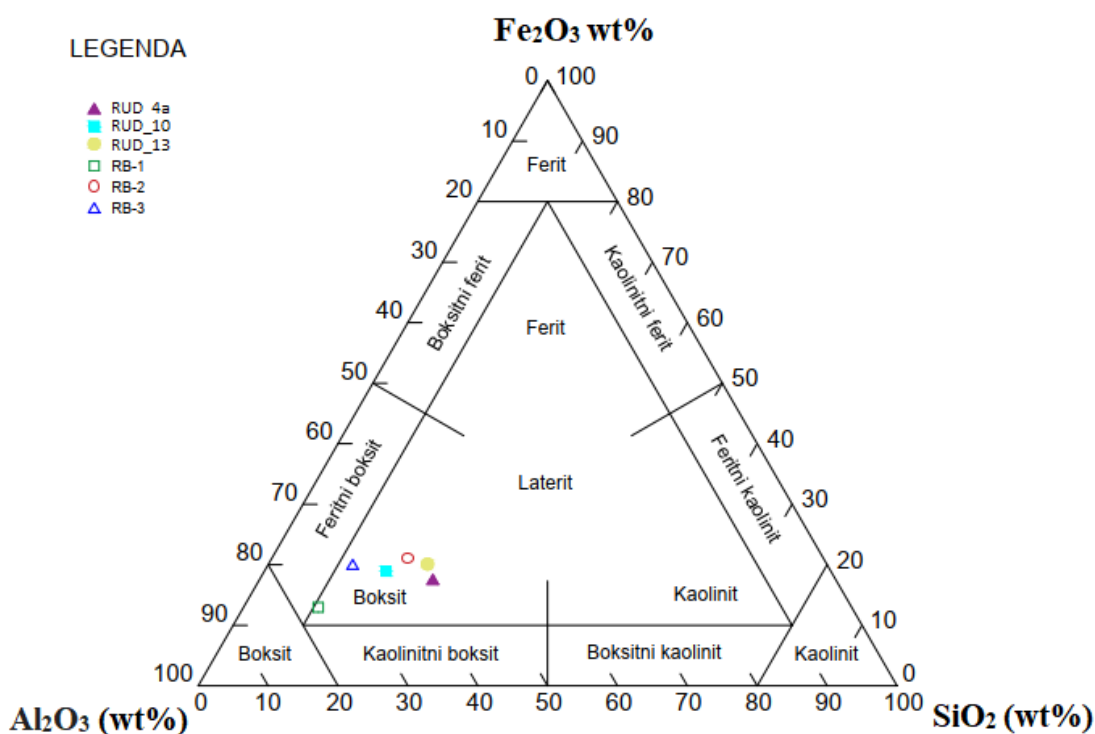
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{MnO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{SiO}_2$	1										
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-0,94008	1									
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,46317	-0,73533	1								
$\text{MgO}$	-0,10793	-0,06196	0,316131	1							
$\text{CaO}$	-0,80295	0,839065	-0,61563	0,297807	1						
$\text{Na}_2\text{O}$	-0,23404	0,15666	-0,01302	0,606326	0,627882	1					
$\text{K}_2\text{O}$	-0,57243	0,680866	-0,64663	0,392308	0,863686	0,429526	1				
$\text{TiO}_2$	-0,51363	0,761192	-0,97446	-0,26007	0,572973	-0,0644	0,605538	1			
$\text{P}_2\text{O}_5$	-0,20516	0,206847	-0,1576	0,79318	0,482185	0,376155	0,778558	0,178975	1		
$\text{MnO}$	-0,3953	0,120873	0,413753	0,602879	0,121031	0,307389	-0,11144	-0,25812	0,146384	1	
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-0,73871	0,803095	-0,59308	-0,26942	0,784522	0,277237	0,573103	0,489748	-0,01506	-0,21941	1

S obzirom na intenzitet boksitizacije nakon taloženja, naslage krških boksita se mogu klasificirati kao autohtone ili alohtone naslage. Autohtonost je indicirana strukturnim karakteristikama poput *in situ* segregacijskih ili priraslih ooida (rub ooida pokazuje postupni prijelaz prema matriksu) pri čemu se geokemija ooida i matriksa podudara (D'Argenio et al., 1995). Rezultati SEM-EDS analize uzoraka RUD\_4a (Slika 58), RUD\_10 (Slika 62), RUD\_13 (Slika 64) pokazuju postupan prijelaz ooida prema matriksu te postoji podudaranje geokemije ooida i matriksa što upućuje na autohtonost naslaga (D'Argenio et al., 1995).

## 6.2. Klasifikacija boksita i stupanj trošenja boksita

Jedna od podjela boksita se temelji na zastupljenosti glavnih oksida. Za navedenu klasifikaciju se koristi trokomponentni dijagram u čijim su vrhovima smješteni glavni oksidi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (Aleva, 1994). Uzorci podvrgnuti ukupnoj kemijskoj analizi, RUD\_4a, RUD\_10, RUD\_13, RB-1, RB-2 i RB-3, su u trokomponentnom dijagramu projicirani u

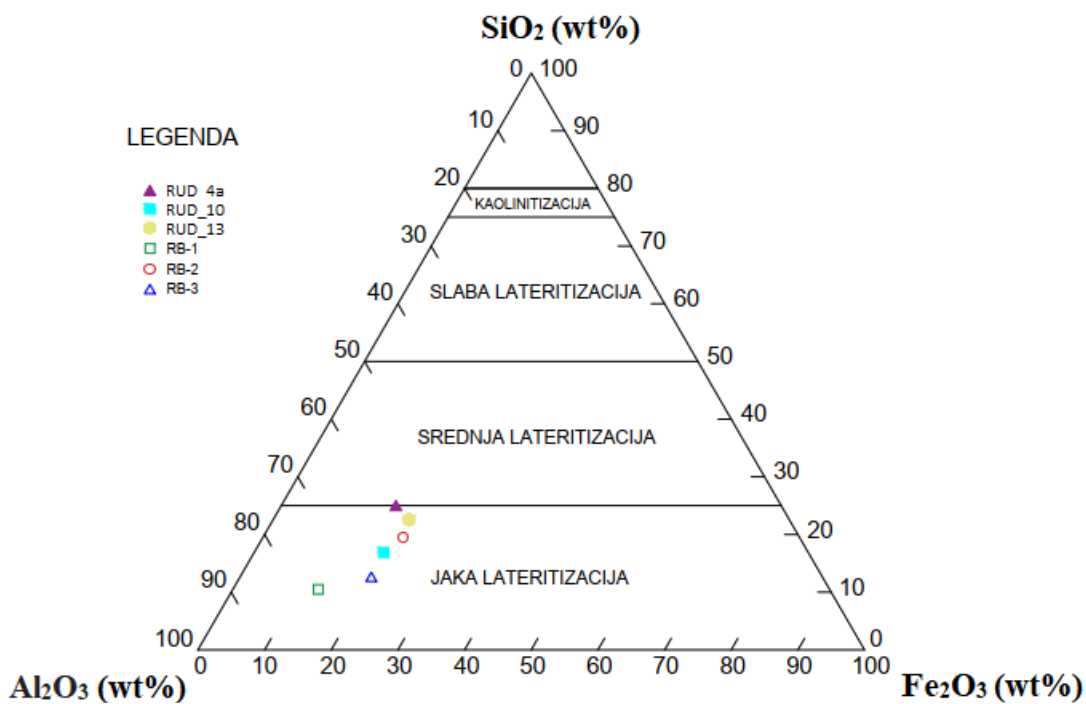
područje boksita (Slika 65) što ukazuje na tropske paleogeografske uvjete koji su pogodovali boksitizaciji. Iz tablice 3 se vidi da navedeni uzorci imaju visoki sadržaj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u odnosu na sadržaj  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ . Ipak, udio  $\text{SiO}_2$  se kreće od 8,82 % do 21,21, % što se može povezati sa identifikacijom velikih količina kaolinita u svih šest analiziranih uzoraka (Tabla 4, 6, 8, 10) obzirom da je on glavni mineral silicijevog dioksida u istraživanim boksitima kao što je slučaj u kineskim ležištima boksita (Rodrigues et al., 2016; Xu et al., 2004). Uzorak RB-1, iako projiciran u područje boksita, nalazi se neposredno uz granicu s područjem feritnih boksita. Navedeni uzorak ima najniži udio  $\text{SiO}_2$  (8,82 %) i nešto viši udio  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10,81 %) i daleko najveći udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (64,05 %) (Tablica 3).



**Slika 65:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  trokomponentni dijagram temeljen na mineraloškoj klasifikaciji boksita Aleva (1994). Projicirani su analizirani uzorci RUD\_4a, RUD\_10, RUD\_13, RB-1, RB-2 i RB-3

Stupanj trošenja boksita odnosno stupanj lateritizacije se najčešće određuje pomoću trokomponentnog dijagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  prema Schellmannu (1982). Gotovo svi analizirani uzorci ukazuju na jaku lateritizaciju uglavnom zbog niskog sadržaja  $\text{SiO}_2$  (Slika 66; Tablica 3). Uzorak RUD\_4a ima najviši sadržaj  $\text{SiO}_2$  (21,21 %) (Tablica 3), ali i dalje nizak u odnosu na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (49,07 %) (Tablica 3), te se nalazi na samoj granici između srednje i jake lateritizacije (Slika 66) što se uočava i na trokomponentnom dijagramu klasifikacije boksita (Slika 65). Iz toga proizlazi da je povećan sadržaj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  posljedica visokog stupnja lateritizacije, dok s druge strane povišeni sadržaj  $\text{SiO}_2$  ukazuje na slabi stupanj lateritizacije

(Meyer et al., 2002). Obzirom da su gotovo svi uzorci projicirani u područje jake lateritizacije, može se zaključiti da su boksiti bili podvrgnuti sličnim uvjetima jakog kemijskog trošenja i neometane drenaže vode unutar ležišta što dodatno potvrđuje da uzorci pripadaju tipu vadoznih boksita (D'Argenio et al., 1995; Mindszenty, 2010).



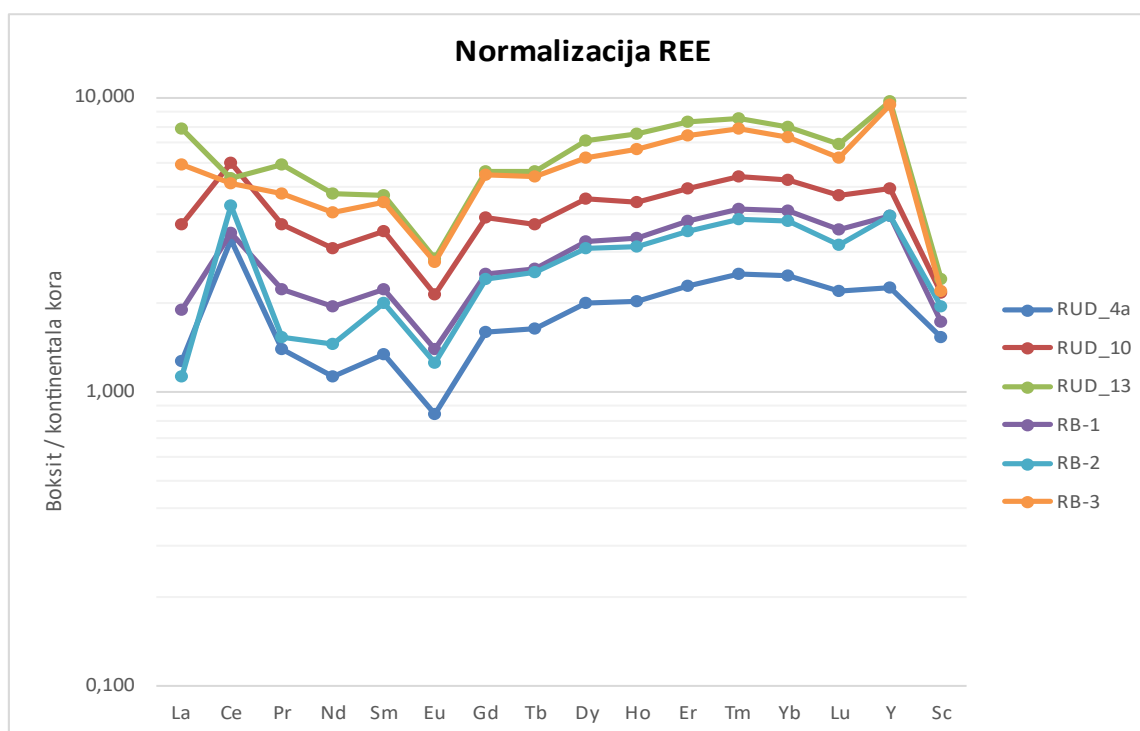
**Slika 66:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  trokomponentni dijagram koji pokazuje stupanj lateritizacije prema Schellman-u (1982). Projicirani su analizirani uzorci RUD\_4a, RUD\_10, RUD\_13, RB-1, RB-2 i RB-3

### 6.3. Udio REE i elemenata u tragovima u boksitima

Podaci dobiveni kemijskom analizom uzoraka RUD\_4a, RUD\_10, RUD\_13, Rb-1, RB-2 i RB-3 pokazuju da su analizirani uzorci boksita obogaćeni na REE (323,63-945,06 ppm) (Tablica 3) s obzirom da prosječne vrijednosti REE u boksitima variraju 100-500 ppm (Deady et al., 2014). Isto tako, uzorci imaju visoki sadržaj elemenata u tragovima Ni, Ga, Ti, V i Zr (Tablica 3) od kojih Zr ima najveće koncentracije temeljem čega se može pretpostaviti da je cirkon nosioc Zr (Slika 63; Tabla 9). Boksiti obogaćeni na REE i navedene elemente u tragovima klasificiraju se kao vadozni boksiti (D'Argenio et al., 1995; Mindszenty, 2010).

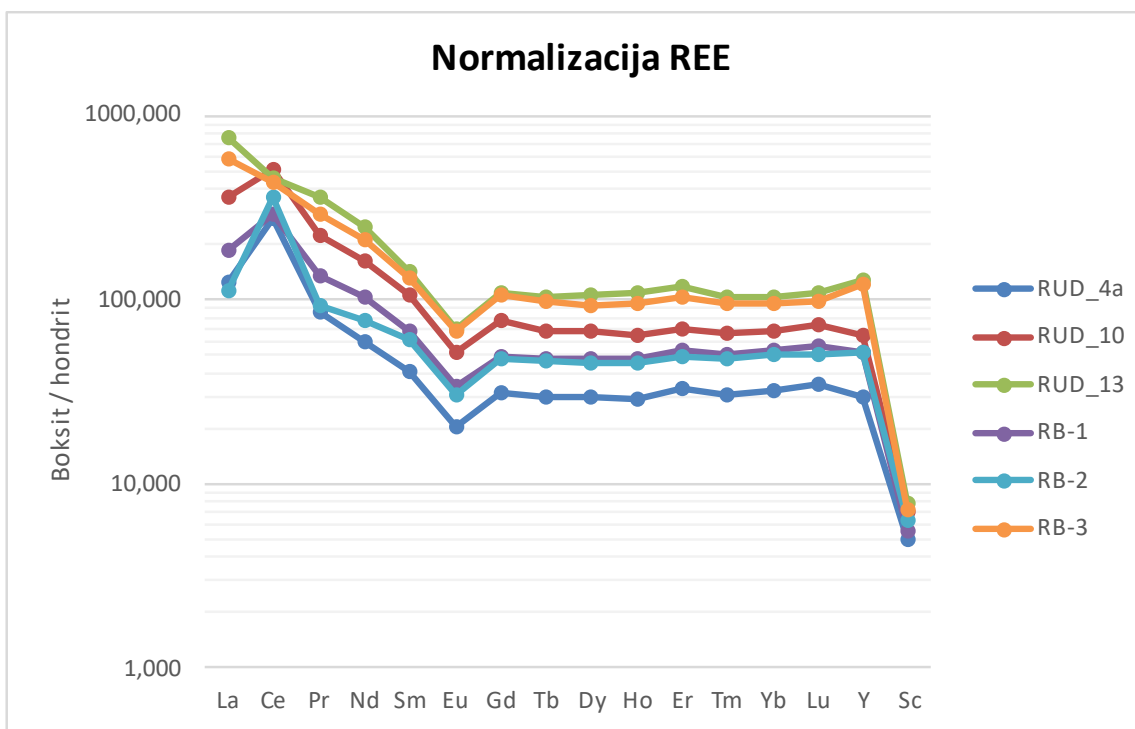
Za normalizaciju koncentracija REE i elemenata u tragovima istraživanih uzoraka korišteni su podaci kemijskog sastava hondritskog meteorita prema Lodders et al. (2009) i podaci kemijskog sastava kontinentalne kore prema Rudnick & Gao (2003) (Prilog 2 - 13). Raspodjela koncentracija REE normalizirane na kontinentalnu koru i hondrit prikazane su u

spider dijagramima (Slika 67 i 68). Udio REE normaliziran na kontinentalnu koru (Slika 67) pokazuje kako su svi uzorci obogaćeni na REE u odnosu na kontinentalnu koru pri čemu svi uzorci imaju sličan trend obogaćenja na REE. Također, na dijagramu se može vidjeti kako je uzorak RUD\_13 najviše obogaćen na REE u odnosu na kontinentalnu koru u usporedbi sa ostalim uzorcima (Slika 67; Tablica 3).



**Slika 67:** Prikaz rezultata normalizacije REE u odnosu na kontinentalnu koru

Udio REE normaliziran na hondrit (Slika 68) također pokazuje kako su svi uzorci obogaćeni na REE u odnosu na hondrit. Isto kao kod normalizacije REE na kontinentalnu koru (Slika 67), RUD\_13 pokazuje najviše obogaćenje na REE u odnosu na hondrit usporedno s ostalim analiziranim uzorcima (Slika 68; Tablica 3). Budući da se radi o normalizaciji na hondrit, jasno je da je obogaćenje na REE puno veće u odnosu na normalizaciju REE na kontinentalnu koru obzirom da je hondrit nediferencirani odnosno neizmijenjeni materijal (Slika 67 i 68).



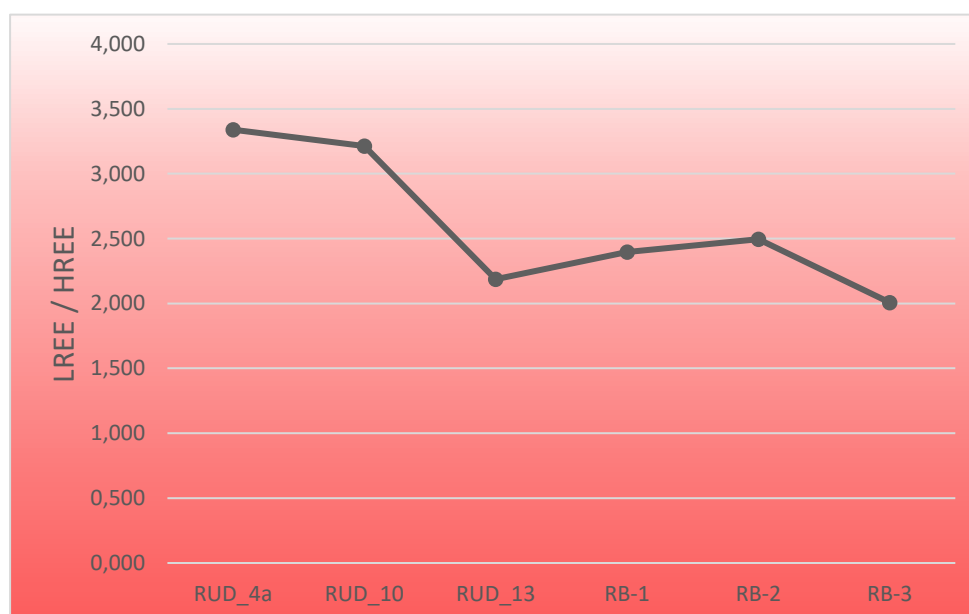
**Slika 68:** Prikaz rezultata normalizacije REE u odnosu na hondrit

Na oba dijagrama (Slika 67 i 68) se uočava prisutnost anomalija europija (Eu/Eu\*) i cerija (Ce/Ce\*) s obzirom na ostale REE. Obje anomalije odnosno njihove vrijednosti se izražavaju pomoću normaliziranih vrijednosti Eu i Ce, te njihovih susjednih REE prema sljedećim formulama:  $\text{Eu/Eu}^* = \text{Eu}_N / \sqrt{(\text{Sm}_N * \text{Gd}_N)}$ ;  $\text{Ce/Ce}^* = \text{Ce}_N / \sqrt{(\text{La}_N * \text{Pr}_N)}$

Povećane koncentracije Eu u odnosu na ostale REE se često može povezati s prisutnošću plagioklasa u stijeni obzirom da se  $\text{Eu}^{2+}$  može ugraditi na mjesto  $\text{Ca}^{2+}$  u plagioklasima zbog geokemijske sličnosti što posljedično dovodi do pozitivne Eu anomalije. S druge strane, negativne Eu anomalije mogu nastati tijekom procesa kemijskog trošenja pri čemu se anomalija prenosi sa izvorišnih stijena na sedimentne stijene (Cullers et al., 1975). Ukoliko postoje velike negativne Eu anomalije, to upućuje na formiranje stijena u površinskim oksidacijskim uvjetima u kojima je  $\text{Eu}^{3+}$  stabilan (Cullers et al., 1975). Svi analizirani uzorci su karakterizirani negativnim Eu anomalijama (Slika 68) čije se vrijednosti kreću od 0,554 za uzorak RUD\_13 do 0,590 za uzorak RB-1 (Tablica 4). Tako izražene negativne anomalije upućuju na formiranje boksita u površinskim oksidacijskim uvjetima (Cullers et al., 1975), ali zbog malih negativnih Eu anomalija (0,554-0,590) vjerojatnije je da je naslijeđena iz izvorišnih stijena. Ovakva pretpostavka se slaže i sa ranije donesenim zaključkom da oolitna struktura i mineralni sastav analiziranih uzoraka poput hematita, böhmita, povišenih vrijednosti Zr, V, Ni, Ga, Ti i REE upućuju na formiranje boksita u oksidativnim uvjetima.

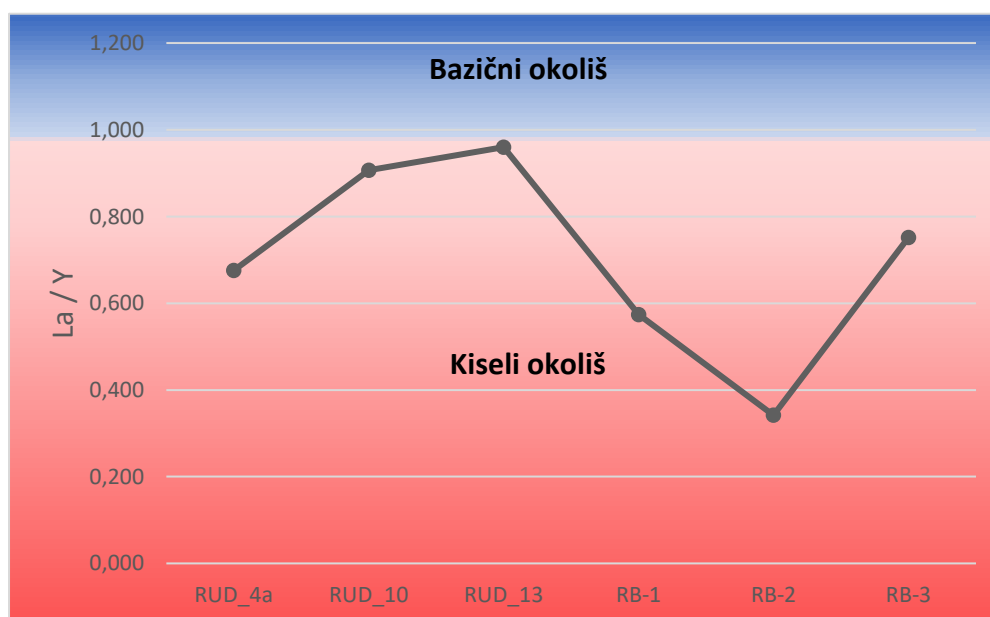
Analizirani uzorci pokazuju neujednačene Ce anomalije. Svi analizirani uzorci pokazuju pozitivnu Ce anomaliju (1,62 – 3,25) osim uzoraka RUD\_13 (0,786) i RB-3 (0,967) koji pokazuju blagu negativnu anomaliju (Slika 67 i 68; Tablica 4). Obzirom da su uzorci koji su analizirani površinski uzorci, pozitivna Ce anomalija se može interpretirati na način da je oksidacija  $Ce^{3+}$  u  $Ce^{4+}$  razlog pozitivne Ce anomalije. Oksidacijom Ce dolazi do precipitacije cerijanita ( $CeO_2$ ) u blago kiselim uvjetima (Mongelli, 1997). U vadoznom okruženju često se javljaju takvi Eh i pH uvjeti te taloženje cerijanita u gornjim dijelovima ležišta posljedično dovodi do osiromašenja Ce u procijednim vodama što može biti razlog negativnih anomalija na većim dubinama (Mongelli, 1997). Cerijanit kao mineralna faza prisutna u uzorcima nije detektiran niti jednom metodom u niti jednom uzorku, no postoji mogućnost njegova utvrđivanja SEM-EDS analizom što u sklopu ovog diplomskog rada nije bilo moguće zbog vremenski ograničenog korištenja SEM-EDS uređaja. Negativne Ce anomalije ukazuju na nastanak sedimenta u morskoj vodi (Helvacı, 1984), a nedostatak takvih rezultata u analiziranim uzorcima (Slika 67 i 68) uz negativne Eu anomalije (Slika 67 i 68; Tablica 4) i obogaćenje na REE (Slika 67 i 68; Tablica 3) dokazuju kako boksiti Rudopolja Bruvanjskog nisu sedimentirani u morskome okolišu.

Vrijednosti  $\sum REE$  u analiziranim uzorcima variraju od 323,63 ppm do 945,06 ppm pri čemu se najveće vrijednosti  $\sum REE$  nalaze u uzorku RUD\_13 (Tablica 3). Svi uzorci su obogaćeni na LREE (249,05 ppm – 648,59 ppm) u odnosu na HREE (74,58 ppm – 296,47 ppm) (Tablica 4). Vrijednosti LREE/HREE variraju od 2,008 do 3,339 (Tablica 4; Slika 69).



**Slika 69:** Prikaz varijacije omjera LREE/HREE u uzorcima RUD\_4a, RUD\_10, RUD\_13, RB-1, RB-2 i RB-3

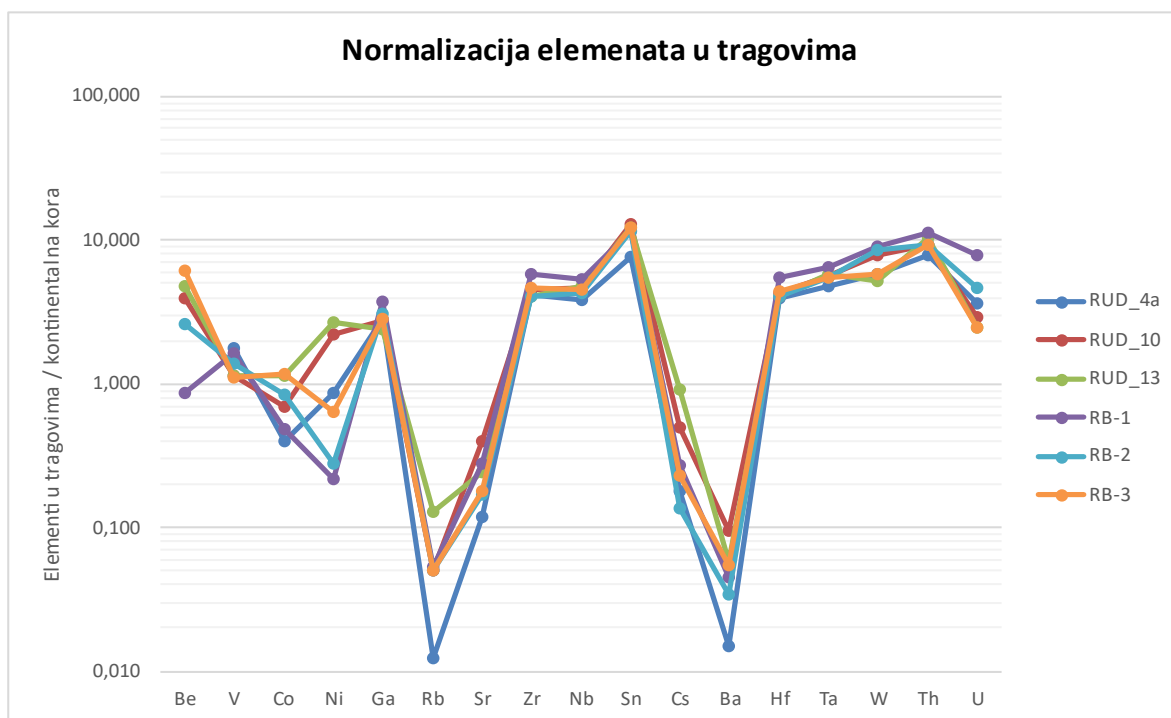
Vrijednosti omjera La/Y se obično koriste s ciljem određivanja pH uvjeta tijekom trošenja (Slika 70). Izračunate vrijednosti omjera La/Y u analiziranim uzorcima prikazane su u Tablici 4. Obzirom da vrijednosti La/Y omjera kod analiziranih uzoraka variraju od 0,563 do 0,590, što je  $< 1$  (Tablica 4), a vrijednosti La/Y  $< 1$  ukazuju na kisele uvjete, dok La/Y  $> 1$  upućuje na bazične uvjete tijekom trošenja (Ellahi et al., 2016), svi uzorci su projicirani u područje kiselog okoliša. Omjeri La/Y mogu biti povezani sa LREE varijacijama upućujući da ispiranje LREE ovisi o pH uvjetima (Ellahi, 2016). LREE su mobilni u kiselim okolišima dok su u bazičnim okolišima vrlo nemobilni i akumuliraju se u krškim depresijama (Crnički, 1989). S druge strane, ukoliko se sedimentacija odvija u kiselom okolišu, u tom slučaju se LREE ispiru, a HREE se akumuliraju. Prema tome, relativno niski omjeri LREE/HREE u analiziranim uzorcima (Tablica 4; Slika 69) ukazuju na kisele uvjete obzirom da u tim uvjetima dolazi do ispiranja LREE. Nadalje, uzorak RUD\_13 pokazuje najmanji omjer LREE/HREE (2,188), ali najveći omjer La/Y (0,907) te se nalazi blizu granice s bazičnim okolišem (Slika 69; Tablica 4). Stoga, takav odnos LREE/HREE je očekivan obzirom da su HREE mobilniji u bazičnom okolišu te dolazi do njihova ispiranja. Budući da su ranije utvrđene pozitivne Ce anomalije (Tablica 4; Slika 67 i 68) i da analizirani uzorci pokazuju formiranje boksita u blago kiselom okruženje i oksidacijskim uvjetima, može se pretpostaviti da je razlog pozitivnih Ce anomalija precipitacija cerijanita koja se odvija u blago kiselim uvjetima (Mongelli, 1997). Na kisele uvjete mogu još upućivati i velike količine kaolinita čija je prisutnost utvrđena u svim uzorcima boksita (Tabla 1 – 10) obzirom da kaolinit nastaje u kiselim sredinama (pH = 5).



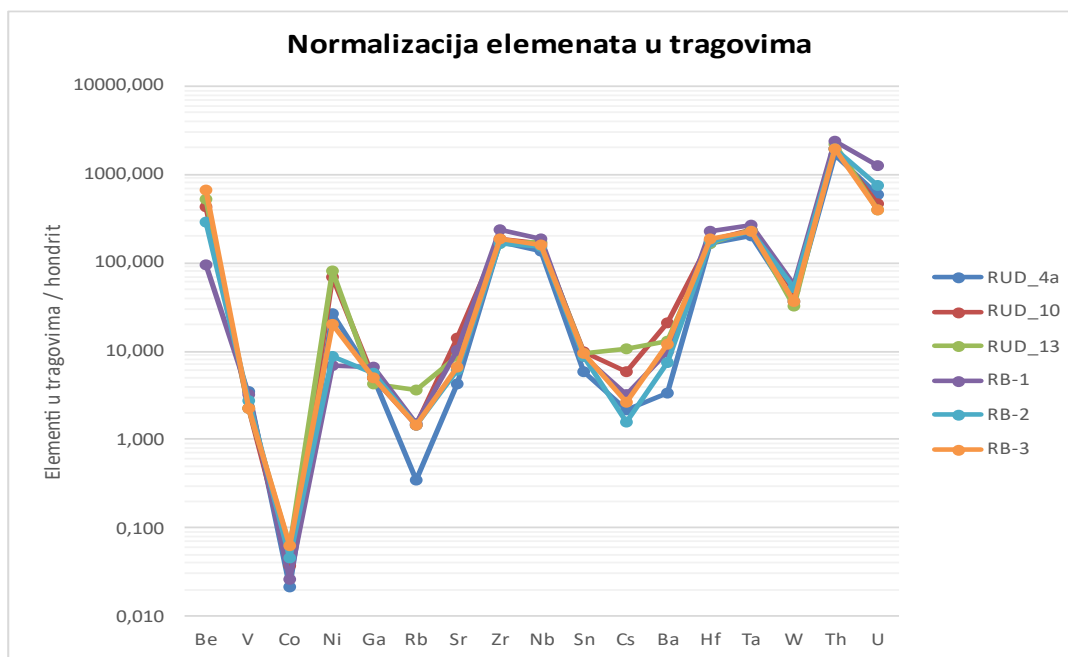
**Slika 70:** Omjer La/Y za analizirane uzorke RUD\_4a, RUD\_10, RUD\_13, RB-1, RB-2 i RB-3



Rezultati normalizacije elemenata u tragovima istraživanih uzoraka u odnosu na hondrit prema Lodders et al. (2009) i kontinentalnu koru prema Rudnick & Gao (2003) (Prilog 8 – 13) su prikazani na spider dijagramima (Slika 71 i 72). Dijagram normalizacije elemenata u tragovima u odnosu na kontinentalnu koru (Slika 71) pokazuje varijacije obogaćenja na elemente u tragovima. Svi uzorci osim uzoraka RUD\_13 i RB-3 pokazuju osiromašenje Co, isto tako svi uzorci su osiromašeni na Ni osim uzoraka RUD\_10 i RUD\_13. Uzorci su najviše obogaćeni na Sn i Th u odnosu na kontinentalnu koru. Također, isti dijagram pokazuje osiromašenje u svim analiziranim uzorcima na elemente Rb, Sr, Cs i Ba. S druge strane, dijagram normalizacije elemenata u tragovima istraživanih uzoraka u odnosu na hondrit (Slika 72) pokazuje da su svi uzorci obogaćeni na većinu elemenata u tragovima s iznimkom Co te uzorak RUD\_4a pokazuje osiromašenje Rb. Uzorci su najviše obogaćeni na Th u odnosu na hondrit.



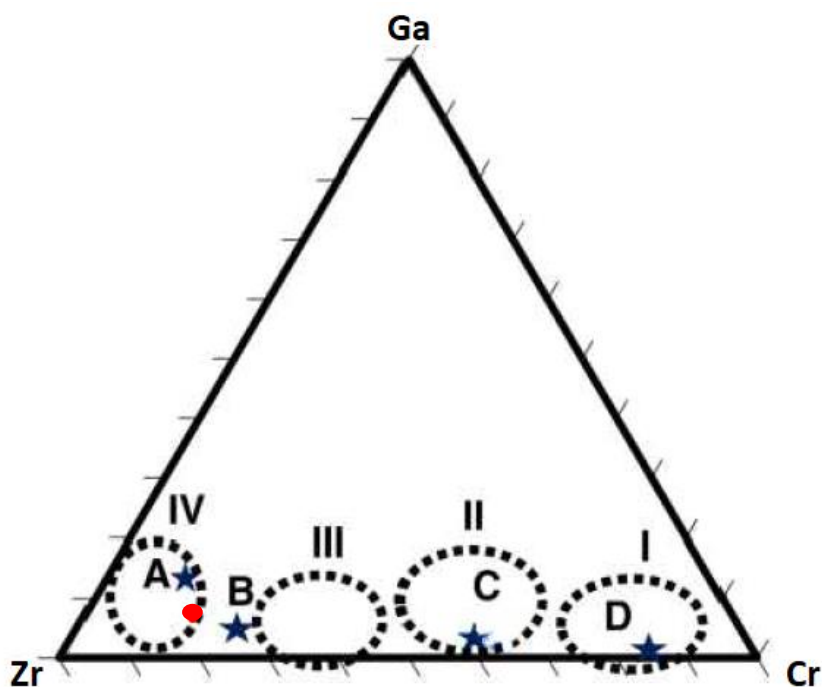
**Slika 71:** Prikaz rezultata normalizacije elemenata u tragovima u odnosu na kontinentalnu koru



**Slika 72:** Prikaz rezultata normalizacije elemenata u tragovima u odnosu na hondrit

Genezu boksita je u pojedinim slučajevima moguće odrediti na temelju omjera pojedinih elemenata u tragovima te su mnogi autori nastojali odrediti ishodišni materijal boksita temeljem omjera imobilnih, stabilnih elemenata u tragovima. Tako je od strane Özlü (1983) predložena metoda određivanja izvorišne stijene boksita pomoću trokomponentnog dijagrama koja uključuje elemente Ga, Zr i Cr (Slika 73). Navedeni Ga-Zr-Cr trokomponentni dijagram sadrži područja koja se odnose na magmatske stijene. Svako područje označava pojedini tip magmatske stijene odnosno pokazuje prosječni sadržaj Zr, Ga i Cr u svakoj stijeni pri čemu se A odnosi na granite, B na neutralne magmatske stijene, C bazične stijene i D ultrabazične stijene. Područja također sadržavaju rimske brojeve koji označavaju područja utjecaja izvornih ultramafičnih, mafičnih, neutralnih ili glinovitih stijena te kiselih stijena. Također se na dijagramu može vidjeti postojanje plavih zvijezdica koje kao i slova A, B, C i D pokazuju prosječan sadržaj elemenata Ga, Zr i Cr u stijenama. Obzirom da je Cr u rezultatima kemijske analize prikazan kao  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Tablica 3), potrebno je iz oksida  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  preračunati udio Cr. Prosječne koncentracije Ga, Zr i Cr analiziranih uzoraka su se u trokomponentnom dijagramu Ga-Zr-Cr projicirale u područje utjecaja kiselih granitnih izvorišnih stijena.

Prema spider dijagramu normalizacije elemenata u tragovima u odnosu na hondrit (Slika 72), svi uzorci su obogaćeni na Th. Obzirom da su kisele stijene (graniti) protolit ovih boksita, a torij (Th) je relativno obogaćen u kiselim stijenama, posebno granitima (René, 2017), može se pretpostaviti da su boksiti naslijedili obogaćenje na Th od protolita.



**Slika 73:** Ga-Zr-Cr trokomponentni dijagram kao pokazatelj ishodišne stijene boksita (modificirano prema Özlu, 1983). A – graniti, B – neutralne magmatske stijene, C – bazične stijene, D – ultrabazične stijene. Brojevi I, II, III, IV pokazuju domene ultramafičnih, mafičnih, neutralnih ili glinovitih i kiselih prekursora. Crvena točka – prosječne vrijednosti elemenata Ga, Zr i Cr za analizirane uzorke RUD\_4a, RUD\_10, RUD\_13, RB-1, RB-2 i RB-3

## 7. Zaključak

Na temelju rezultata dobivenih istraživanjem uzoraka prikupljenih na području Rudopolja Bruvanjskog metodom optičkih istraživanja u prolaznoj svjetlosti, metodom rendgenske difrakcije na prahu, skenirajućom elektronskom mikroskopijom i metodom kemijske analize, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Tekstura svih analiziranih uzoraka boksita je čvrsta i kompaktna. Struktura boksita je uglavnom oolitna. Generalno, mineralni sastav boksita je: böhmit, hematit, kaolinit i anatas. Rutil se pojavljuje samo u uzorcima RUD\_7 i RUD\_15. Cirkon se javlja u uzorcima RUD\_15 i RUD\_10 te se pretpostavlja da je u ta dva slučaja odgovoran za visoke koncentracije Zr u boksitima.
- Analize upućuju da je boksit formiran u oksidativnim uvjetima te se klasificiraju kao vadozni boksiti.
- Visoki stupanj složenosti ooida odnosno koncentrična struktura karakterizirana izmjenom slojeva hematitne jezgre i böhmitnog ruba ukazuje na nastanak boksita tijekom vlažnih klimatskih uvjeta sa viskom aktivnošću vode. Tako željezom obogaćeni ooidi koji pokazuju rub obogaćen Al-hidroksidom upućuju na određeni stupanj *in situ* trošenja nakon taloženja starijeg boksita što dodatno potvrđuje i pozitivna korelacija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa  $\text{TiO}_2$  i negativne korelacije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Razni klasifikacijski trokomponentni dijagrami upućuju na boksite nastale jakim lateritizacijom kiselih, granitnih stijena.
- Vrijednosti La/Y omjera i relativno niske vrijednosti LREE/HREE u istraživanim uzorcima ukazuju na kisele uvjete trošenja.
- Svi analizirani uzorci karakterizirani negativnim Eu anomalijama upućuju na formiranje boksita u površinskim oksidacijskim uvjetima. Pozitivne Ce anomalije su posljedica oksidacije na površini.
- Visok sadržaj REE, pozitivne Ce anomalije i negativne Eu anomalije upućuju na to da boksiti nisu nastali u morskom okolišu.

U konačnici, temeljem svih navedenih rezultata može se zaključiti da se boksiti iz Rudopolja Bruvanjskog klasificiraju kao vadozni boksiti nastali u oksidativnim uvjetima jakim lateritizacijom kiselog protolita (granitne stijene) tijekom vlažnih klimatskih razdoblja sa visokom aktivnošću vode.

## 8. 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, New York, 441 str.
- BARDOSSY, G. i COMBES, P. J. (1999): Karst bauxites: interfingering of deposition and paleoweathering. *Spec. Publs int. Ass. Sediment.*, 27, 189–206.
- BHATTACHARYYA, D.P., KAKIMOTO, P.K. (1982): Origin of ferriferous ooids: an SEM study of ironstone ooids and bauxite pisoids. *Journal of Sedimentary Geology*, 52, 0849–0857.
- BUCCIONE, R., MONGELLI, G., SINISI, R., BONI, M. (2016): Relationship between geometric parameters and compositional data: A new approach to karst bauxites exploration. *Journal of Chemical Exploration*, 169, 192–201.
- BUSHINSKY, G.I. (1971): *Geology of Bauxites*. Nedra Publisher, Moscow, 307.
- CRNIČKI, J. (1989): Prilog istraživanju elemenata rijetkih zemalja u sedimentnim stijenama. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 1, 41–46.
- CULLERS, R., CHAUDHURI, S., ARNOLD, B., LEE, M. i WOLF, C. W. JR. (1975): Rare earth distributions in clay minerals and in clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 1691–1703
- D'ARGENIO, B., MINDSZENTY, A. (1995): Bauxites and related paleokarst: tectonic and climatic event markers at regional unconformities. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 88/3, 453–499.
- DEADY, E., MOUCHOS, E., GOODENOUGH, K., WILLIAMSON, B., WALL, F. (2014): Rare earth elements in karst-bauxites: A novel untapped European resource?. 1st European Rare Earth Resources Conference, Milos, Greece, 1–12.
- DOLIĆ, N. (2015): *Metalurgija aluminija*. Metalurški fakultet, Zagreb, 22–26.
- DRAGOVIĆ, D., VUKOTIĆ, P., JOVANOVIĆ, S. (1985): Lithological types and distribution of rare earth element sin white bauxite deposit of Montenegro. *Academie Yugoslave des Science set des Arts*, 14-15, 1–268.
- 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.
- GALMED, M.A., AMARAH, B.A., GHREFAT, H.A., AL-ZAHRANI, A.A. (2021): Petrology of oolitic ironstones of Ashumaysi Formation of Wadi Fatima, western Arabian Shield, Saudi Arabia. *Journal of King Saud University – Science*, 33, 101266.
- GOW, N.N., LOZEJ, G P (1993): Bauxite. *Geoscience Canada*, 20, 9–16.
- HAO, X., LEUNG, K., WANG, R., SUN, W., LI, Y. (2010): The geomicrobiology of bauxite deposits. *Geoscience Frontiers*, 1, 81–89.
- HEIKOP, J.M., TSUJITA, C.J., RISK, M.J. (1996): Modern iron ooids from a shallow-marine volcanic setting: Mahengetang, Indonesia. *Geology*, 8, 759–762.

- HELMAN, P., DUNCAN, R. (2018): Evaluating Rare Earth Element Deposit. ASEG Extended Abstracts, 1–13.
- HELVACI, C. (1984): Apatite-rich iron deposits of the Avnik region, Turkey. *Economic Geology*, 79, 354–371.
- HOU, X., AMAIS, R.S., TONES, B.T., DONATI, G.L. (2016): Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, 25 str.
- ICDD (2004): Powder Diffraction file, PDF-2 Database Sets 1–46, Pennsylvania.
- INKSON, B.J. (2016): Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. The University of Sheffield, Sheffield, United Kingdom, 17–43.
- KRETZ, R. (1983): Symbols for rock-forming minerals. *American Magazine*, 68, 277–279.
- LODDERS, K., PALME, H., GAIL, H. P. (2009): Abundances of elements in the solar system. *Landlot-Bornstein, New Series*, VI/4B, 560–630.
- MAKONNEN, Y., BEAUCHEMIN, D. (2020): “The inductively coupled plasma as a source for optical emission spectrometry“. in: Beauchemin, D., *Sample Introduction Systems in ICPMS and ICPOES*. Chapter 1, 1–55.
- MAKSIMOVIĆ, Z., PANTO, G. (1991): Contribution to the geochemistry of rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. *Geoderma*, 51, 93–109.
- MAKSIMOVIĆ, Z.J., PANTO, G. (1995): Authigenic rare earth minerals in karst – bauxites and karstic nickel deposits, Chapter 10, 257–279
- MARKOVIĆ, S. (2002): *Hrvatske mineralne sirovine*. Institut za geološka istraživanja – Zavod za geologiju, Zagreb, 5–41.
- MEYER, F.M., HAPPEL, U., HAUSBERG, J., WIECHOWSKI, A., (2002): The geometry and anatomy of the Los Pijiguaos bauxite deposit, Venezuela. *Ore Geology Reviews* 20, 27–54.
- MINDSZENTY, A. (2010): Bauxite deposits of Gánt (Vértes Hills, Hungary). *Acta Mineralogica-petrographica*, 11, 1–11.
- MONGELLI, G. (1997): Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy). *Chemical Geology* 140, 69–79.
- MONGELLI, G., ACQUAFREDDA, P. (1999): Ferruginous concretions in a Late Cretaceous karst bauxite: composition and conditions of formation. *Chemical Geology*, 158, 315–320.
- MONGELLI, G., BUCCIONE, R., A., SINISI, R. (2015): Genesis of autochthonous and allochthonous Apulian karst bauxites (Southern Italy): Climate constraints. *Sedimentary Geology*, 325, 168–176.
- ÖZLÜ, N. (1983): Trace-element Content of „Karst Bauxites“ and their Parent Rocks in the Mediterranean Belt. *Mineralium Deposita*, 18, 469–476.
- PANALYTICAL (2004): X'Pert HighScore Plus, version 2.1, Almelo, Nizozemska, Panalytical.
- PATTERSON, S. H. (1967): Bauxite Reserves and Potential Aluminum Resources of the world. *Geological survey*, G8 67-156.
- PUTZOLU, F., PAPA, A.P., MONDILLO, N., BONI, M., BALASSONE, G., MORMONE, A. (2018): Geochemical Characterization of Bauxite Deposits from the Abruzzi Mining District (Italy). *Minerals*, 8, 298.

- RADUSINOVIĆ, S., PAPADOPOLUOS, A. (2021): The Potential for REE and Associated Critical Metals in Karstic Bauxites and Bauxite Residue of Montenegro. *Minerals*, 11, 975.
- REINHARDT, N., PROENZA, J. A., VILLANOVA-DE-BENAVENT, C., AIGLSPERGER, T., BOVER-ARNAL, T., Torro, L., Salas, R., Dziggel, A. (2018): Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (REE) in Bauxitic Ores of the Catalan Coastal Range, NE Spain. *Minerals*, 8, 562.
- RENÉ, M. (2017): Nature, Sources, Resources, and Production of Thorium. *Inorganic Chemistry Researches of Metal Compounds*, 12 str.
- RODRIGUES, O. M. S., PERES, A., E. C., HENRIQUES, A. B., AMORIM, B. G. (2016): Kaolinite removal from bauxite by flotation. *International Engineering Journal, Ouro Preto*, 69(3), 349-353.
- RUDNICK, R. L., GAO, S. (2003): „Composition of the continental crust“. Elsevier Pergamon, Oxford, 3, 1–64.
- SCHELLMANN, W. (1982): Eine neue Laterit definition. *Geologisches Jahrbuch-Reihe D*, 58, 31–47.
- SCHULTE, R.F., FOLEY, N.K. (2014): Compilation of Gallium Resource Dana for Bauxite Deposits. Geological Survey, SAD, 14.
- SIEHL, A., THEIN, J. (2015): Minette-type ironstones. *Geology Society Special Publication*, 46, 175–193.
- SOKAČ, B., ŠUŠNJAR, M., BUKOVAC, J., BAHUN, S. (1965): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000 – Tumač za list Udbina L33-128. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd, 59 str.
- ŠUŠNJAR, M., SOKAČ, B., BAHUN, S., BUKOVAC, J., NIKLER, L., IVANOVIĆ, A. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Udbina L33-128. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1963-1965); Savezni geološki institut, Beograd.
- TAYLOR, G., EGGLETON, R.A. (2008): Genesis of pisoliths and of the Weipa Bauxite deposit northern Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, 55, 87–103.
- THOMAS, R. (2004): Practical guide to ICP-MS. Scientific solutions, Gaithersburg, Maryland, U.S.A., 324 str.
- UL-HAMID, A. (2018): A Beginner's Guide to Scanning Electron Microscopy. King Fahd University of Petroleum & Minerals, Dhahran, Saudi Arabia, 421 str.
- VIND, J., MALFLIETC, A., BONOMIB, C., PAISTED, P., SAJÓE, I.E., BLANPAINC, B., TKACZVKF, A.H., VASSILIADOUA, V., PANISB, D. (2018): Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue. *Minerals Engineering*, 123, 35–48.
- WILLIAMS, R.J. (2014): Karst – associated bauxite deposits of Parnassos-Ghiona, Central Greece: Ore genesis and structural evolution. A thesis submitted in partial fulfilment of the requirements of the University of Brighton for the degree of Doctor of Philosophy, 311 str.
- WULLANDARI, W., PURWASASMITA, M., SANWANI, E., MALATSIH, W., FADILLA, F. (2017): A study of bauxite tailing quality improvement by reverse flotation IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 285, 012025.
- XU, Z., PLITT, V., LIU, Q. (2004): Recent advances in reserve flotation of diasporic ores – A Chinese experience. *Minerals Engineering*, 17, 1007–1015.

internetski izvori:

- [1] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Boksit> (pristupljeno 07. 01. 2021.)
- [2] <https://blogs.egu.eu/network/gfgd/2013/05/29/rare-earth-elements-geochemistry-andgeopolitics> (pristupljeno 30.07.2021)
- [3] [https://www.google.hr/maps/@44.3981022,15.8456196,15z/data=!3m1!4b1!4m2!6m1!1s11QkQWuJgIl-KH8uSB68IYJS5Wes4t\\_06?hl=hr](https://www.google.hr/maps/@44.3981022,15.8456196,15z/data=!3m1!4b1!4m2!6m1!1s11QkQWuJgIl-KH8uSB68IYJS5Wes4t_06?hl=hr) (pristupljeno 02.09.2021.)
- [4] [http://acmelab.com/wp-content/uploads/2021/06/Bureau-Veritas-CAD-Fee-Schedule-2021-060221\\_compressed.pdf](http://acmelab.com/wp-content/uploads/2021/06/Bureau-Veritas-CAD-Fee-Schedule-2021-060221_compressed.pdf) (pristupljeno 15.09.2021.)



## 9. Popis slika i tablica

Slika 1: Primjer boksita iz Les Baux u Francuskoj (preuzeto sa Internetski izvor 1).	2
Slika 2: Ležišta boksita u Hrvatskoj (crveni kružići označuju ležišta boksita) (Dolić, 2015).....	3
Slika 3: Rasprostranjenost ležišta krških i lateritnih boksita (Schulte & Foley, 2014) ....	4
Slika 4: Shematski prikaz nastanka vadoznih i freatskih boksita (Mindszenty, 2010).....	6
Slika 5: Periodni sustav elemenata - uokvireni elementi pripadaju skupini REE (preuzeto sa: Internetski izvor 2) .....	10
Slika 6: Geografski položaj Rudopolja Bruvanjsko kod Gračaca (Internetski izvor 3) .	13
Slika 7: Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, List Udbina (bijeli krug označava istraživano područje) (Šušnjar et al., 1973).....	14
Slika 8: Uvećani dio OGK SFRJ 1:100 000, List Udbina na kojemu se nalazi Rudopolje (bijeli krug označava istraživano područje Rudopolje) (modificirano prema Šušnjar et al., 1973) .....	15
Slika 9: Geološki stup tektonske jedinice Bruvno – jugoistočno područje lista Udbina (modificirano prema Šušnjar et al., 1973).....	15
Slika 10: Tektonske jedinice lista Udbina (Sokač et al., 1965) .....	16
Slika 11: Položaj točaka uzorkovanja na području Rudopolja Bruvanjskog.....	19
Slika 12: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_1 prikupljenog na točki 1 (vidi sliku 11) .....	20
Slika 13: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_1a prikupljenog na točki 1 (vidi sliku 11): (1) RUD_1a_1, (2) RUD_1a_2 .....	20
Slika 14: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_1b prikupljenog na točki 1 (vidi sliku 11): (1) RUD_1b_1, (2) RUD_1b_2, (3) RUD_1b_3.....	20
Slika 15: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_2 prikupljenog na točki 2 (vidi sliku 11) .....	20
Slika 16: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_4 prikupljenog na točki 4 (vidi sliku 11) .....	20
Slika 17: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_3 prikupljenog na točki 3 (vidi sliku 11) .....	20
Slika 18: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_4b prikupljenog na točki 4 (vidi sliku 11) .....	21

Slika 19: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_4a prikupljenog na točki 4 (vidi sliku 11)	21
.....	21
Slika 20: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_5 prikupljenog na točki 5 (vidi sliku 11)	21
.....	21
Slika 21: Prikaz mikroskopskog uzorka RUD_6 prikupljenog na točki 6 (vidi sliku 11)	21
.....	21
Slika 22: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_7 prikupljenog na točki 7 (vidi sliku 11)	21
.....	21
Slika 23: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_8 prikupljenog na točki 8 (vidi sliku 11)	21
.....	21
Slika 24: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_9 prikupljenog na točki 9 (vidi sliku 11)	22
.....	22
Slika 25: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_10 prikupljenog na točki 10 (vidi sliku 11)	22
.....	22
Slika 26: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_11 prikupljenog na točki 11 (vidi sliku 11)	22
.....	22
Slika 27: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_11a prikupljenog na točki 11 (vidi sliku 11)	22
.....	22
Slika 28: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_12 prikupljenog na točki 12 (vidi sliku 11)	22
.....	22
Slika 29: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_13 prikupljenog na točki 13 (vidi sliku 11)	22
.....	22
Slika 30: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_15 prikupljenog na točki 15 (vidi sliku 11)	23
.....	23
Slika 31: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_14 prikupljenog na točki 14 (vidi sliku 11)	23
.....	23
Slika 32: Prikaz makroskopskog uzorka RUD_16 prikupljenog na točki 16 (vidi sliku 11)	23
.....	23
Slika 33: Prikaz makroskopskog uzorka RB-1 prikupljenog na točki 17 (vidi sliku 11)	23
Slika 34: Prikaz makroskopskog uzorka RB-2 prikupljenog na točki 18 (vidi sliku 11)	23
Slika 35: Prikaz makroskopskog uzorka RB-3 prikupljenog na točki 19 (vidi sliku 11)	23
Slika 36: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_1: (a) bez analizatora; (b) s analizatoro	31
.....	31

Slika 37: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_1a: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom .....	31
Slika 38: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_1b: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) kalcit (Cal) bez analizatora; (d) kalcit (Cal) s analizatorom .....	32
Slika 39: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_2: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) kalcit (Cal) bez analizatora; (d) kalcit (Cal) s analizatorom .....	32
Slika 40: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_3: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) bez analizatora; (d) s analizatorom .....	33
Slika 41: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_4: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom .....	33
Slika 42: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_4a: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom .....	33
Slika 43: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_4b: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom .....	34
Slika 44: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_5: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) bez analizatora; (d) s analizatorom .....	34
Slika 45: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_6: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom .....	34
Slika 46: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_7: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom .....	35
Slika 47: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_8: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom .....	35
Slika 48: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_9: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom .....	35
Slika 49: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_10: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom .....	35
Slika 50: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_12: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom .....	36
Slika 51: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_13: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) bez analizatora; (d) s analizatorom .....	36
Slika 52: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_14: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom .....	36
Slika 53: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_15: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom .....	37

Slika 54: Prikaz mikrofotografija uzorka RUD_16: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) bez analizatora; (d) s analizatorom .....	37
Slika 55: Prikaz mikrofotografija uzorka RB-1: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom	37
Slika 56: Prikaz mikrofotografija uzorka RB-2: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) bez analizatora; (d) s analizatorom .....	38
Slika 57: Prikaz mikrofotografija uzorka RB-2: (a) bez analizatora; (b) s analizatorom; (c) bez analizatora; (d) s analizatorom .....	38
Slika 58: Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD_4a: BSE slika uzorka koja prikazuje mikrostrukturu ooida i matriksa. Označene točke na BSE fotografiji su analizirane pomoću EDS detektora. Bhm – böhmit; Hem – hematit; Kln – kaolinit; Dsp – dijaspor; Fe-Bhm – Fe böhmit.....	44
Slika 59: Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD_4a: (a) BSE slika ilmenita; (b) SEI slika ilmenita u uzorku RUD_4a; (c) reprezentativni EDS spektar ilmenita.....	45
Slika 60: Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD_10: (a) SEI slika kalcita; (b) EDS spektar prikazanog kalcita.....	46
Slika 61: Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD_10: BSE slika uzorka koja prikazuje mikrostrukturu ooida i matriksa Označene točke na BSE fotografiji su analizirane pomoću EDS detektora. Bhm – böhmit; Hem – hematit; Kln – kaolinit; Dsp – dijaspor; Fe-Bhm – Fe böhmit.....	46
Slika 62: Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD_10: (a) SEI slika hematita; (b) EDS spektar hematita.....	46
Slika 63: Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD_10: (a) SEI slika cirkona ; (b) BSE slika cirkona u uzorku RUD_10; (c) EDS spektar prikazanog cirkon .....	47
Slika 64: Prikaz rezultata SEM-EDS analize na uzorku RUD_13: BSE slika uzorka koja prikazuje mikrostrukturu ooida i matriksa. Označene točke na BSE fotografiji su analizirane pomoću EDS detektora. Bhm – böhmit; Hem – hematit.....	47
Slika 65: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> trokomponentni dijagram utemeljen na mineraloškoj klasifikaciji boksita Aleva (1994). Projicirani su analizirani uzorci RUD_4a, RUD_10, RUD_13, RB-1, RB-2 i RB-3 .....	52
Slika 66: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> trokomponentni dijagram koji pokazuje stupanj lateritizacije prema Schellman-u (1982). Projicirani su analizirani uzorci RUD_4a, RUD_10, RUD_13, RB-1, RB-2 i RB-3 .....	53

Slika 67: Prikaz rezultata normalizacije REE u odnosu na kontinentalnu koru .....	54
Slika 68: Prikaz rezultata normalizacije REE u odnosu na hondrit .....	55
Slika 69: Prikaz varijacije omjera LREE/HREE u uzorcima RUD_4a, RUD_10, RUD_13, RB-1, RB-2 i RB-3 .....	56
Slika 70: Omjer La/Y za analizirane uzorke RUD_4a, RUD_10, RUD_13, RB-1, RB-2 i RB-3 .....	57
Slika 71: Prikaz rezultata normalizacije elemenata u tragovima u odnosu na kontinentalnu koru.....	58
Slika 72: Prikaz rezultata normalizacije elemenata u tragovima u odnosu na hondrit ...	59
Slika 73: Ga-Zr-Cr trokomponentni dijagram kao pokazatelj ishodišne stijene boksita (modificirano prema Özlü, 1983). A – graniti, B – neutralne magmatske stijene, C – bazične stijene, D – ultrabazične stijene. Brojevi I, II, III, IV pokazuju domene ultramafičnih, mafičnih, neutralnih ili glinovitih i kiselih prekursora. Crvena točka – prosječne vrijednosti elemenata Ga, Zr i Cr za analizirane uzorke RUD_4a, RUD_10, RUD_13, RB-1, RB-2 i RB-3 .....	60
Tablica 1: Pregled uzoraka i analiza provedenih na pojedinom uzorku .....	24
Tablica 2: Prikaz mineralnih faza prisutnih u uzorcima boksita .....	40
Tablica 3: Prikaz težinskog udjela kemijskih elemenata dobivenih digestijom LiBO <sub>2</sub> (analiza total) .....	42
Tablica 4: Prikaz različitih parametara dobivenih iz koncentracija REE u uzorcima boksita (crvena boja - negativne Eu i Ce anomalije; plava boja - pozitivne Ce anomalije) .....	43
Tablica 5: Prikaz težinskih udjela kemijskih elemenata dobivenih otapanjem u zlatotopci (analiza semitotal) .....	43
Tablica 6: Koeficijent korelacije glavnih oksida u analiziranim uzorcima RUD_4a, RUD_10, RUD_13, RB-1, RB-2 i RB-3 .....	51

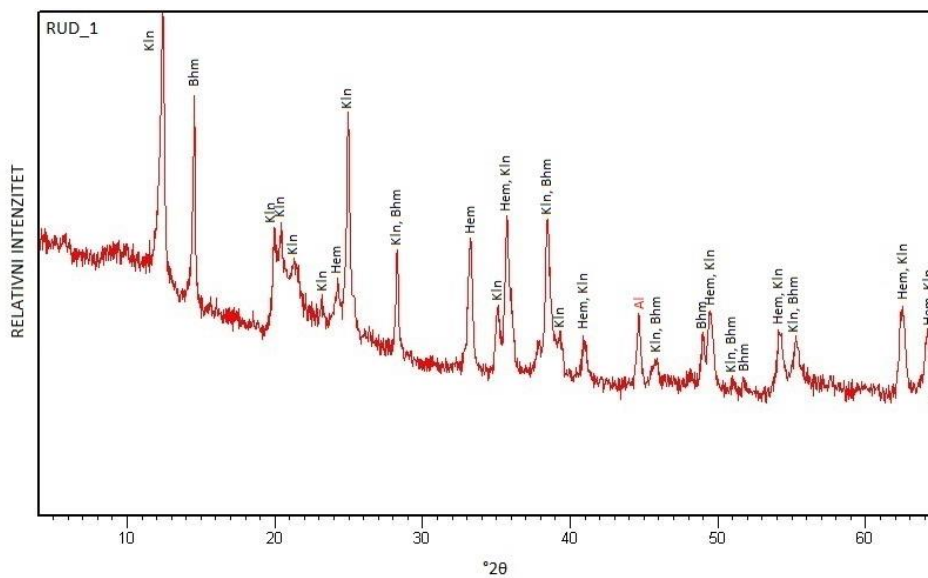
## **10. Table**

### **TABLA 1**

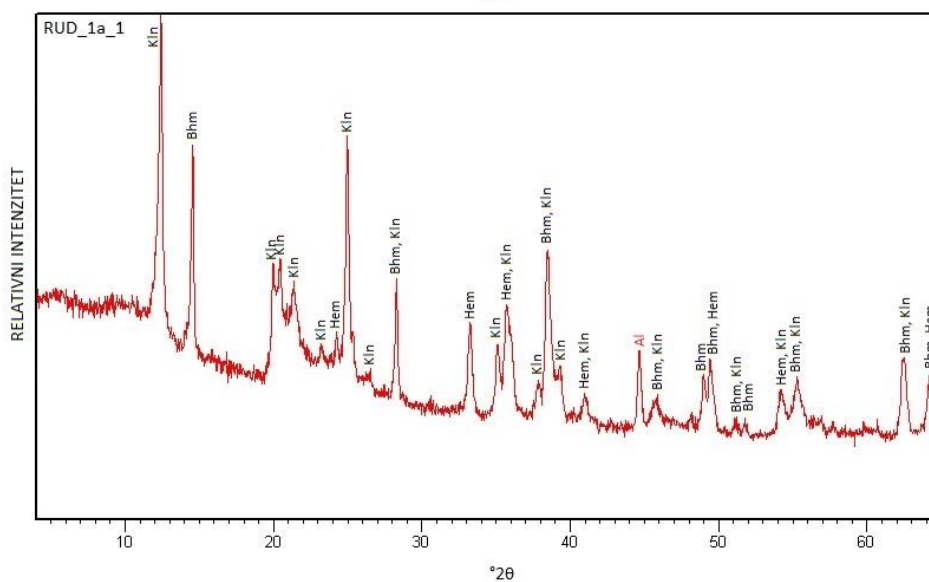
1. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_1 (Kln – kaolinit; Bhm – böhmit; Hem – hematit; Al – aluminijski nosač)
2. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_1a\_1 (Kln – kaolinit; Bhm – böhmit; Hem – hematit; Al – aluminijski nosač)
3. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_1a\_2 (Kln – kaolinit; Bhm – böhmit; Hem – hematit)

**TABLA 1**

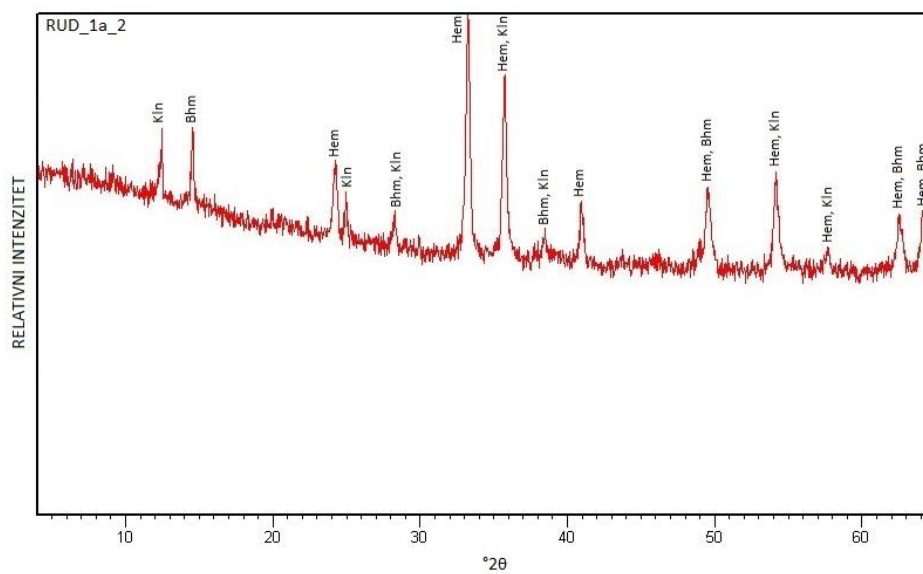
**1.**



**2.**



**3.**

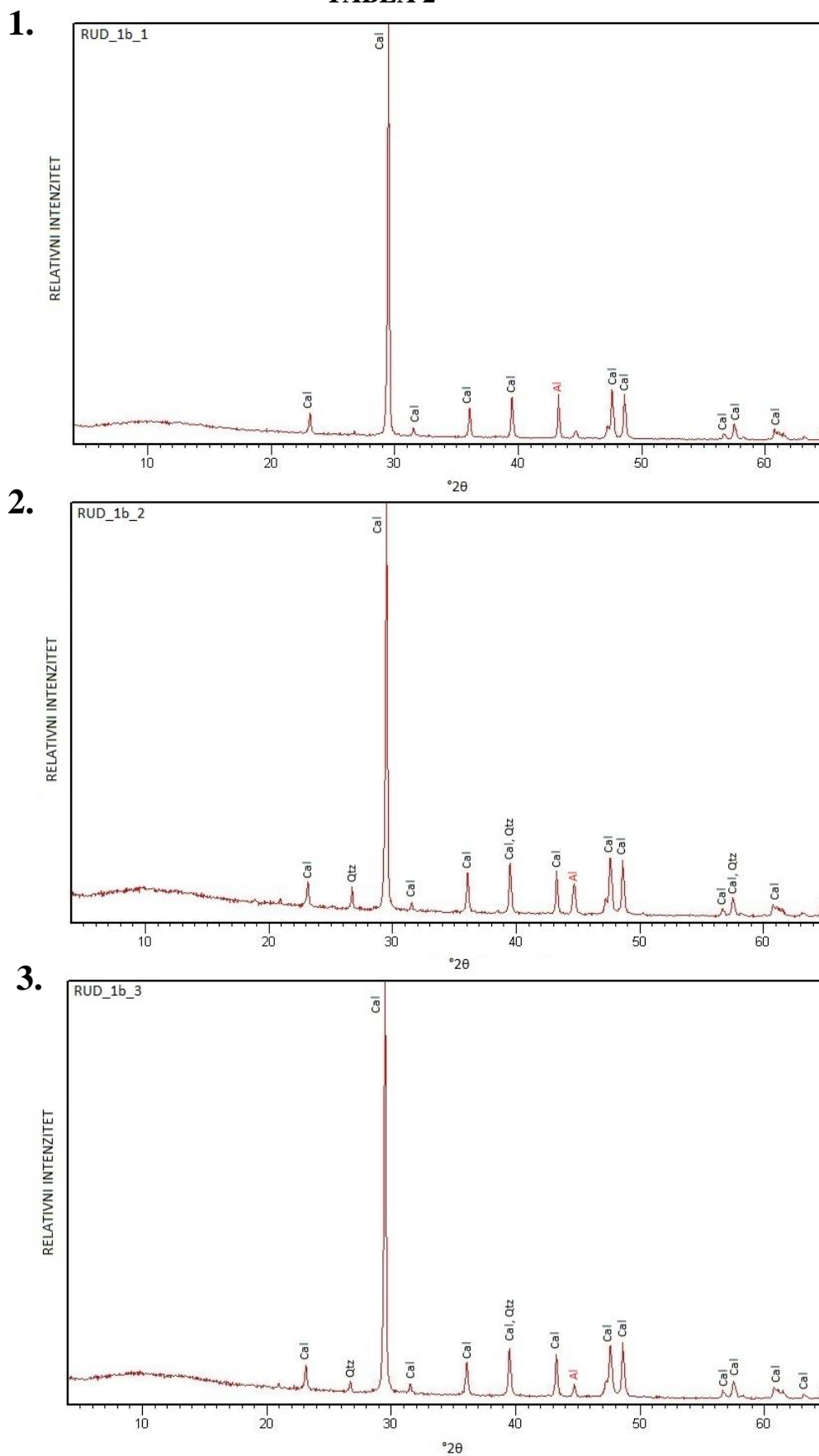


**TABLA 2**

1. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_1b\_1 (Cal – kalcit; Al – aluminijski nosač)
2. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_1b\_2 (Cal – kalcit; Qtz – kvarc; Al – aluminijski nosač)
3. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_1b\_3 (Cal – kalcit; Qtz – kvarc; Al – aluminijski nosač)



**TABLA 2**

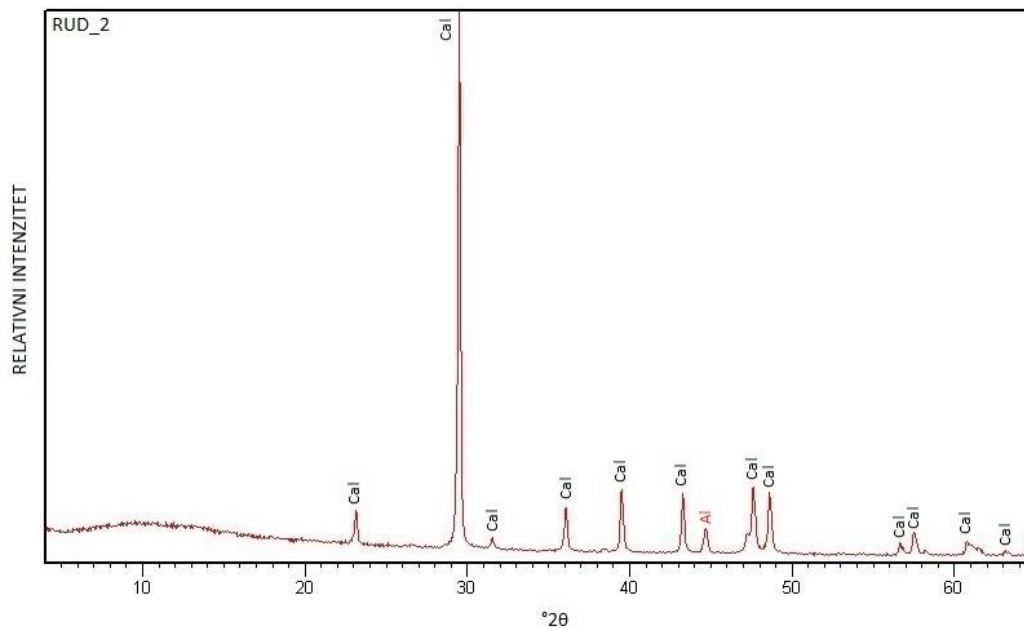


**TABLA 3**

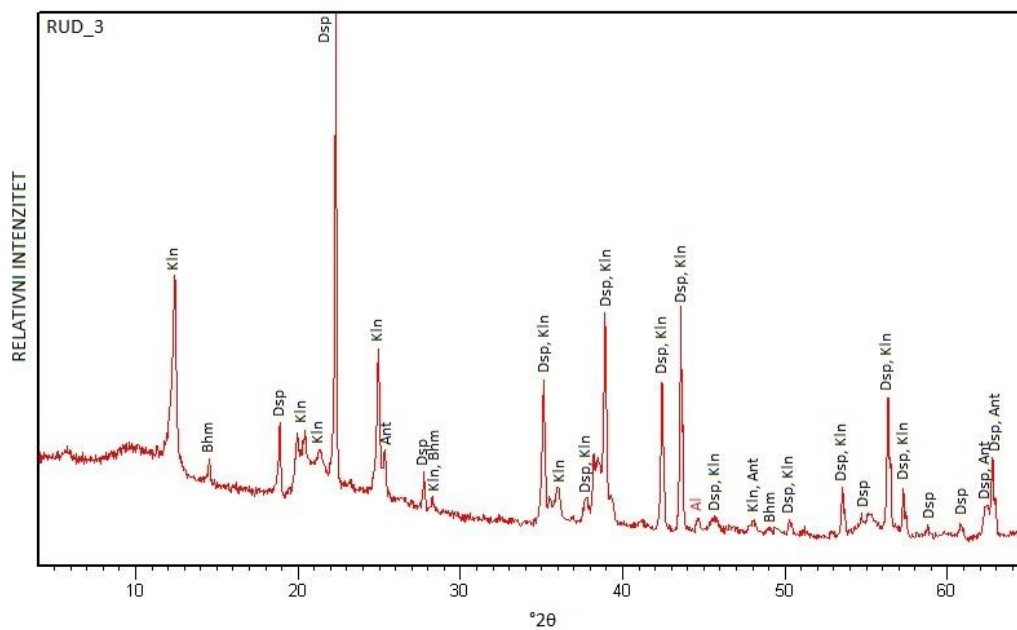
1. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_2 (Cal – kalcit; Al – aluminijski nosač)
2. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_3 (Kln – kaolinit; Bhm – böhmit; Dsp – dijaspor; Ant – anatas; Al – aluminijski nosač)

**TABLA 3**

1.



2.

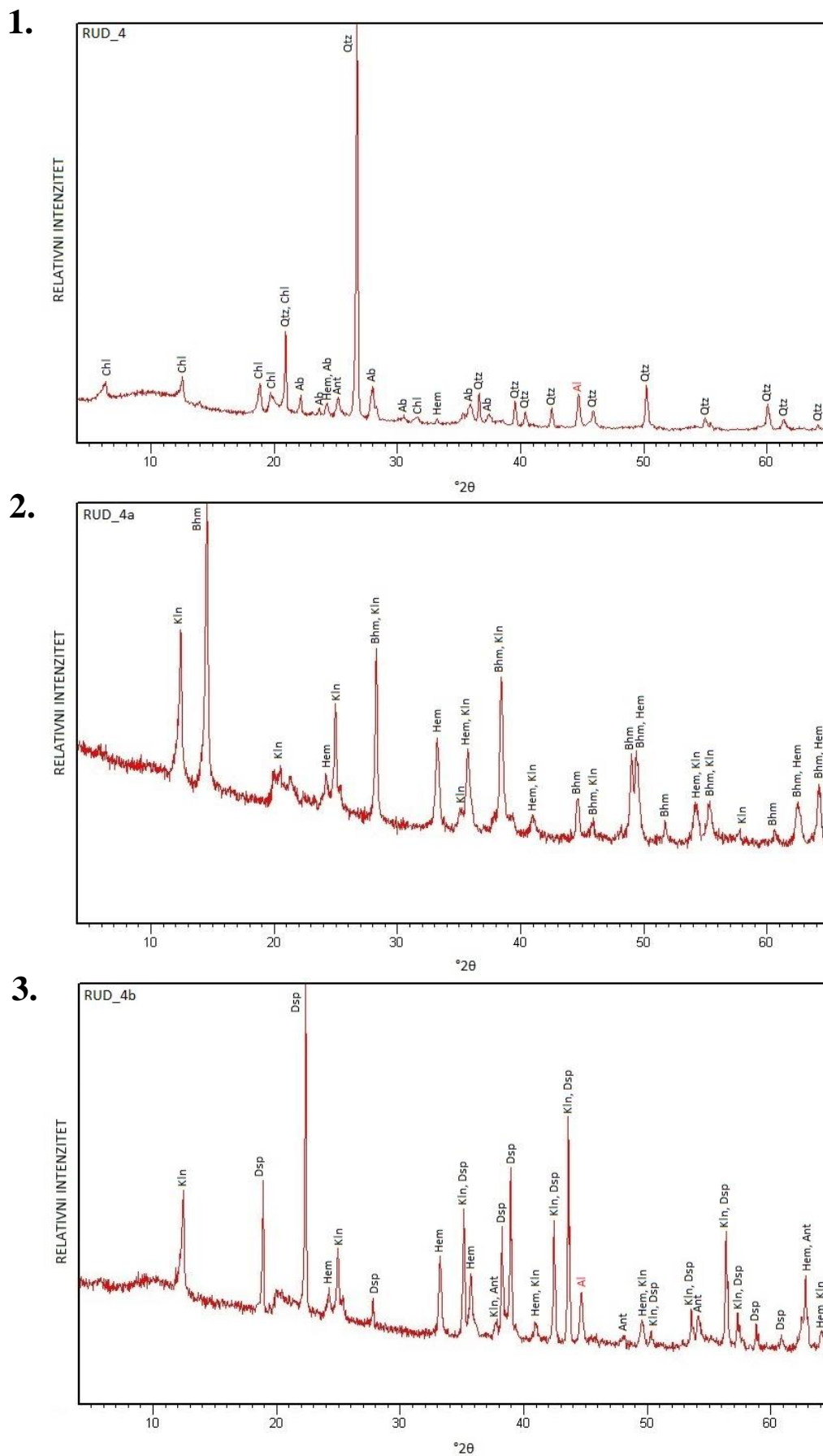


---

**TABLA 4**

1. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_4 (Chl – klorit; Qtz – kvarc; Ab – albit; Hem – hematit; Ant - anatas Al – aluminijski nosač)
2. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_4a (Kln – kaolinit; Bhm – böhmit; Hem – hematit)
3. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_4b (Kln – kaolinit; Dsp – dijaspor; Hem – hematit; Ant – anatas; Al – aluminijski nosač)

TABLE 4



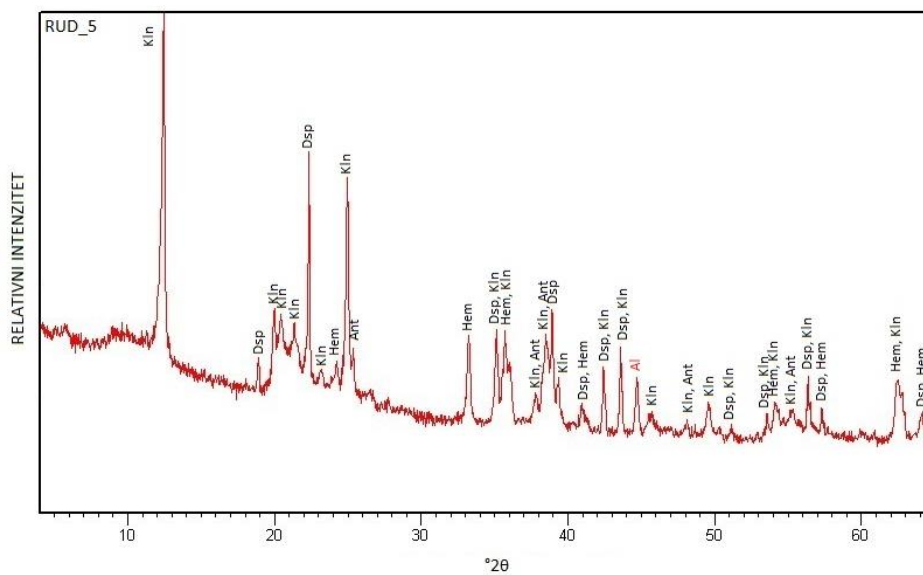
---

**TABLA 5**

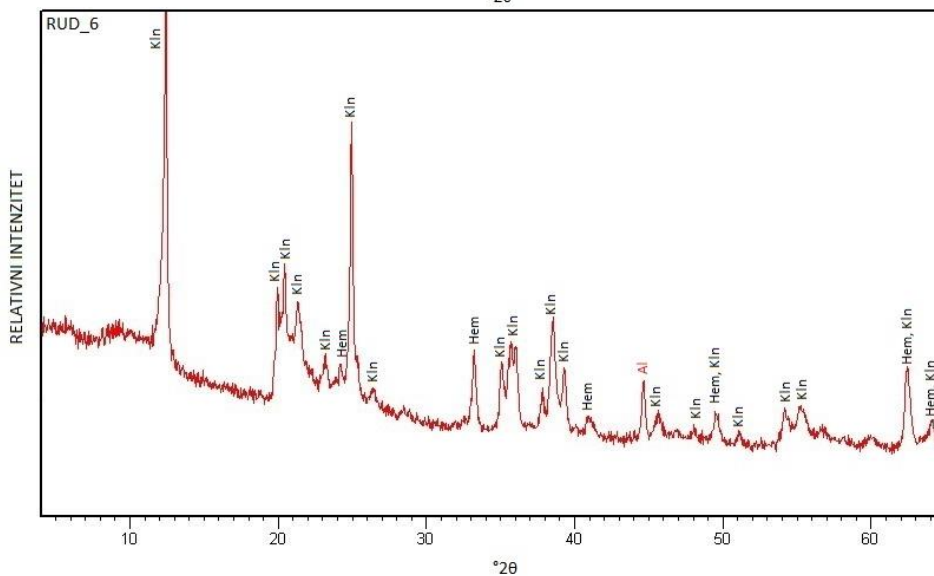
1. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_5 (Kln – kaolinit; Dsp – dijaspor; Hem – hematit; Ant – anatas; Al – aluminijski nosač)
2. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_6 (Kln – kaolinit; Hem – hematit; Al – aluminijski nosač)
3. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_7 (Cal – kalcit; Zs – zussmanit; Vrm – vermikulit; Kln – kaolinit; Rt – rutil; Ant – anatas; Hem – hematit; Al – aluminijski nosač)

**TABLA 5**

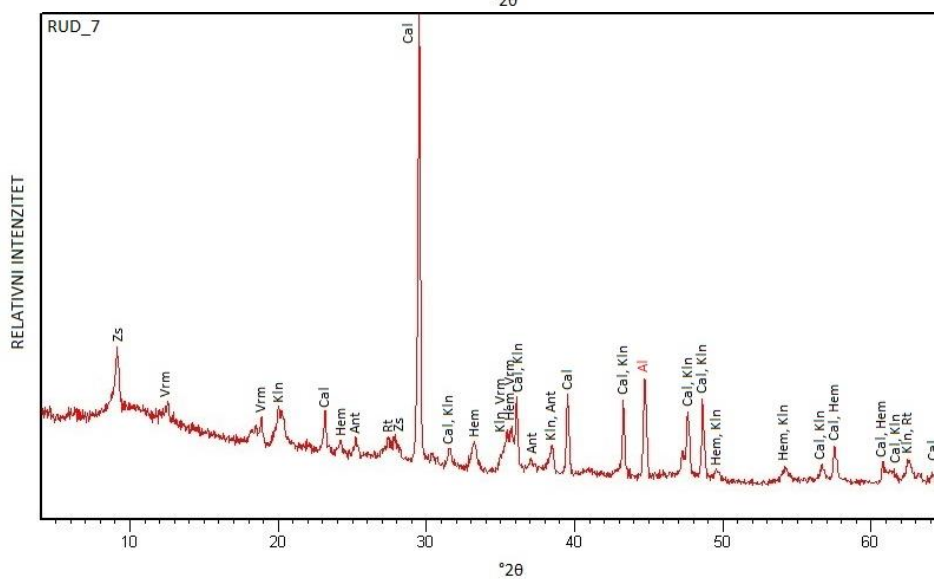
1.



2.



3.



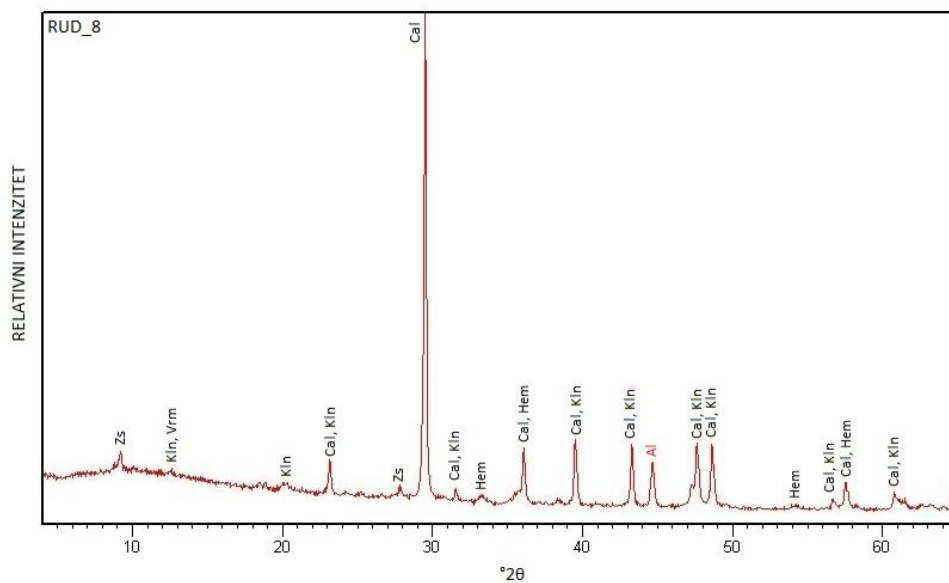
**TABLA 6**

1. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_8 (Cal – kalcit; Vrm – vermikulit; Zs – zussmanit; Kln – kaolinit; Hem – hematit; Al – aluminijski nosač)
2. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_9 (Cal – kalcit; Qtz – kvarc; Al – aluminijski nosač)
3. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_10 (Bhm – böhmit; Kln – kaolinit; Hem – hematit; Al – aluminijski nosač)

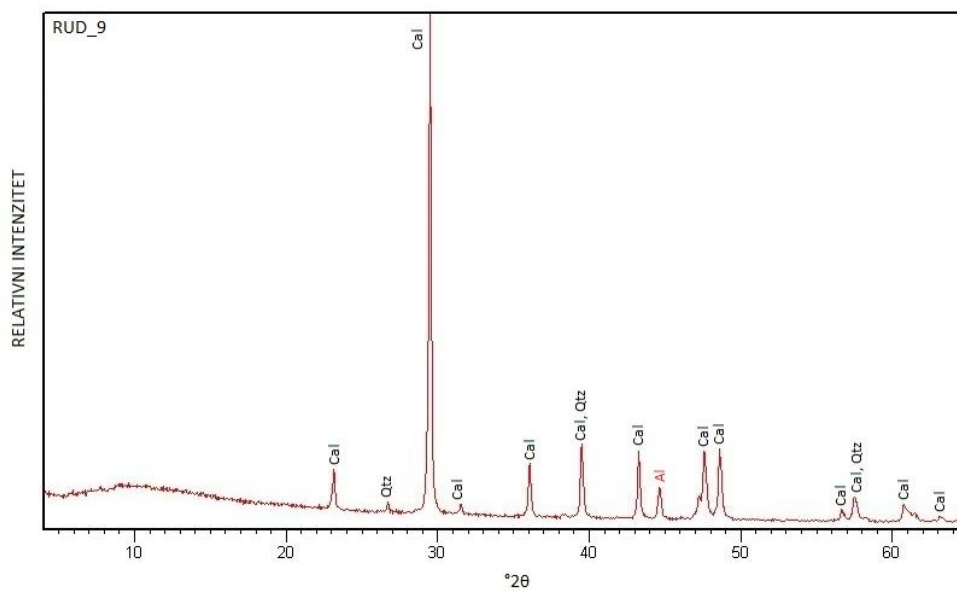


**TABLA 6**

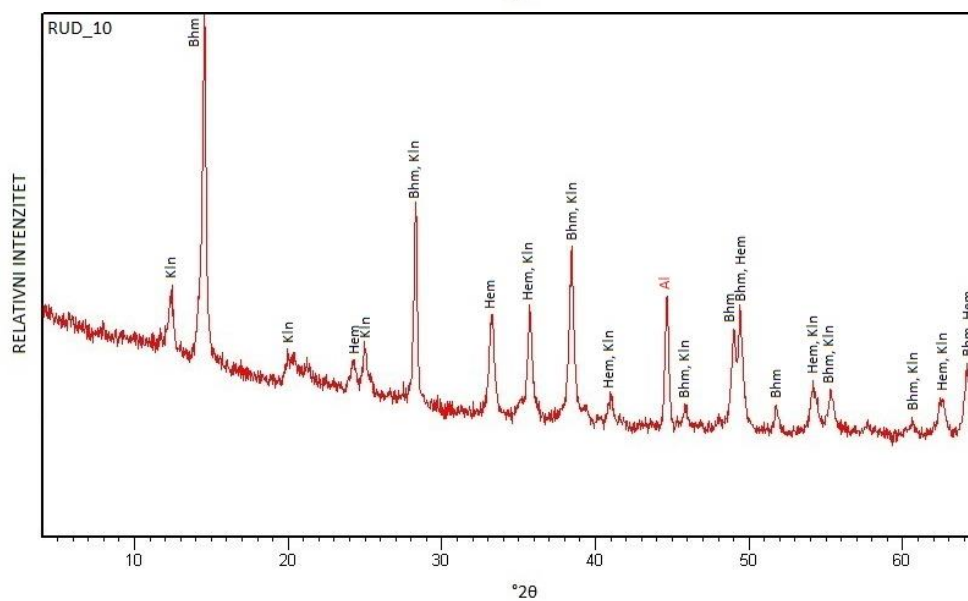
**1.**



**2.**



**3.**

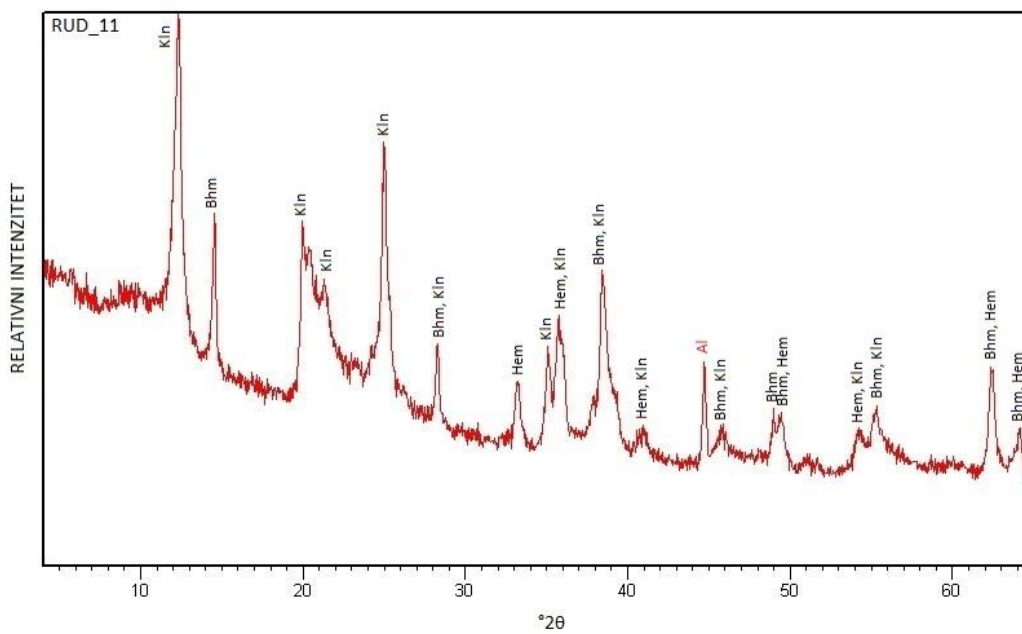


**TABLA 7**

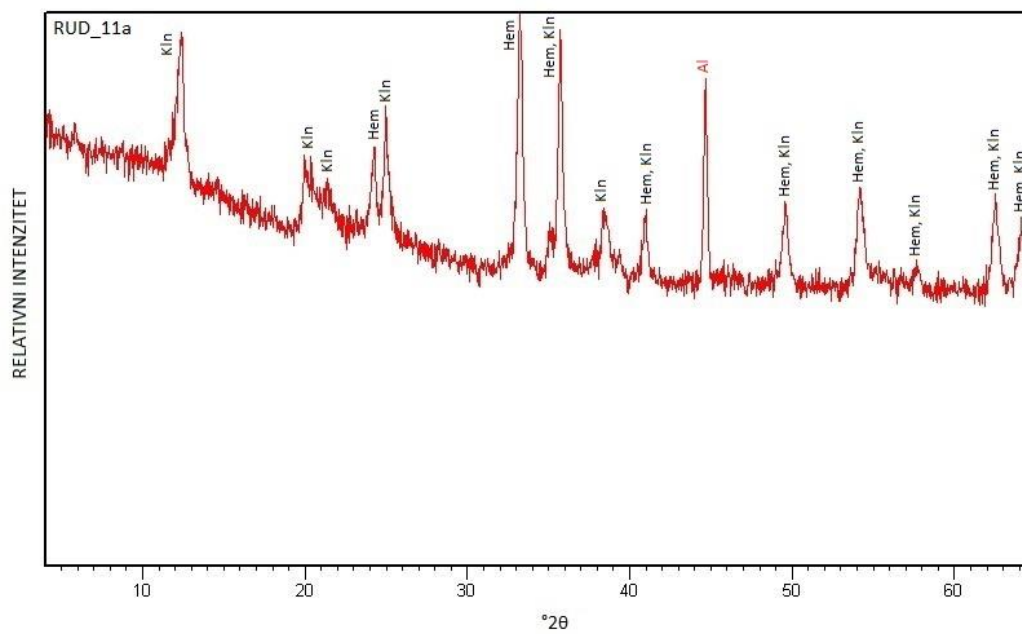
1. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_11 (Bhm – böhmit; Kln – kaolinit; Hem – hematit; Al – aluminijski nosač)
2. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_11a (Kln – kaolinit; Hem – hematit; Al – aluminijski nosač)

**TABLA 7**

1.



2.

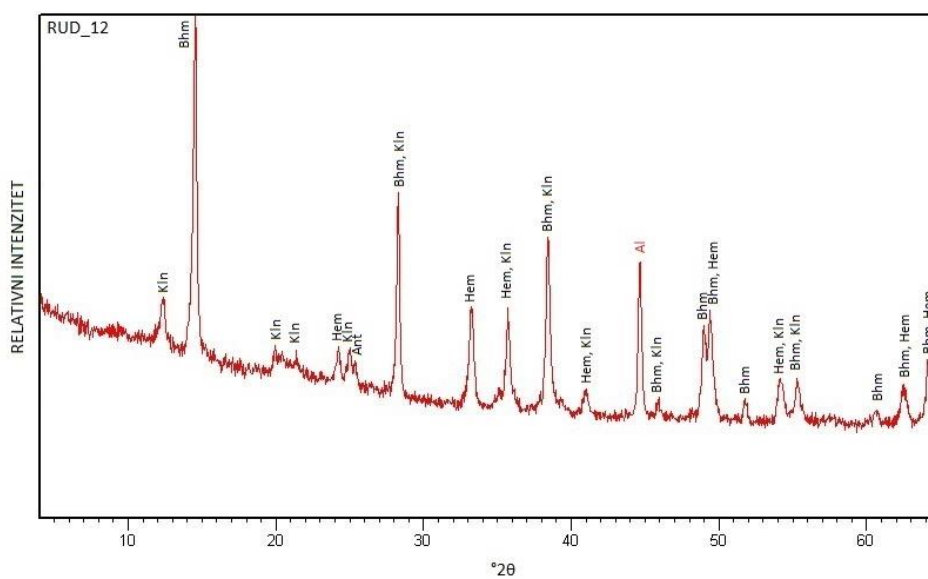


**TABLA 8**

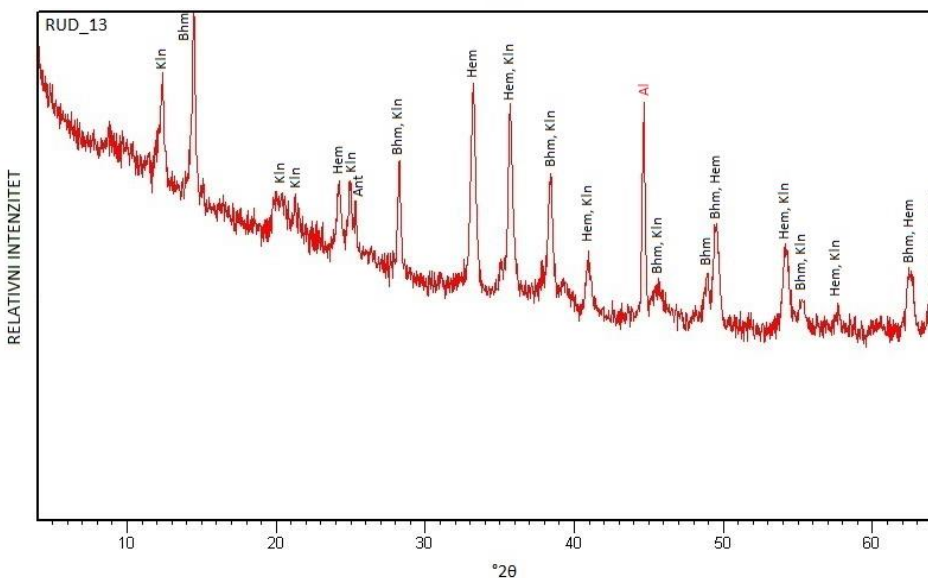
1. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_12 (Bhm – böhmit; Kln – kaolinit; Hem – hematit; Ant – anatas; Al – aluminijski nosač)
2. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_13 (Bhm – böhmit; Kln – kaolinit; Hem – hematit; Ant – anatas; Al – aluminijski nosač)
3. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_14 (Bhm – böhmit; Kln – kaolinit; Hem – hematit; Al – aluminijski nosač)

**TABLA 8**

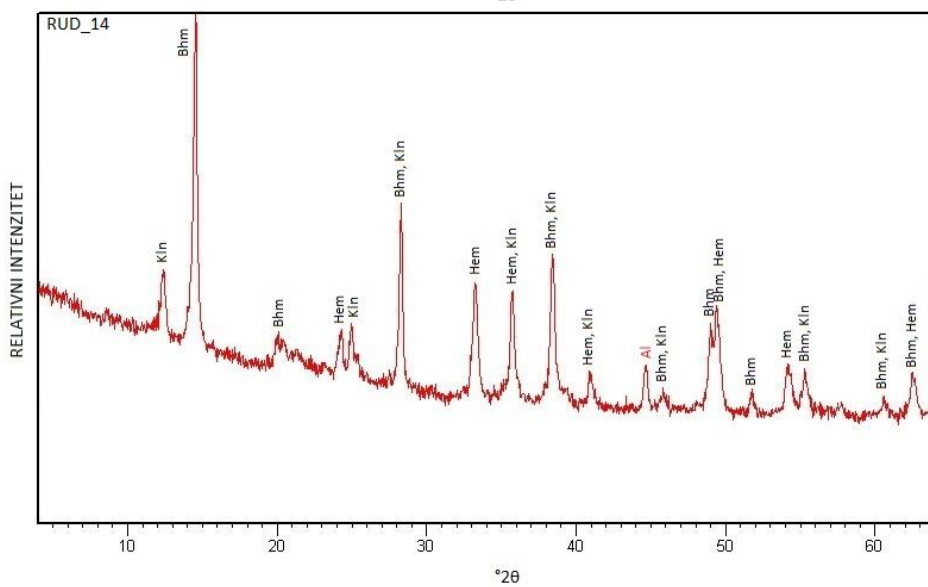
1.



2.



3.

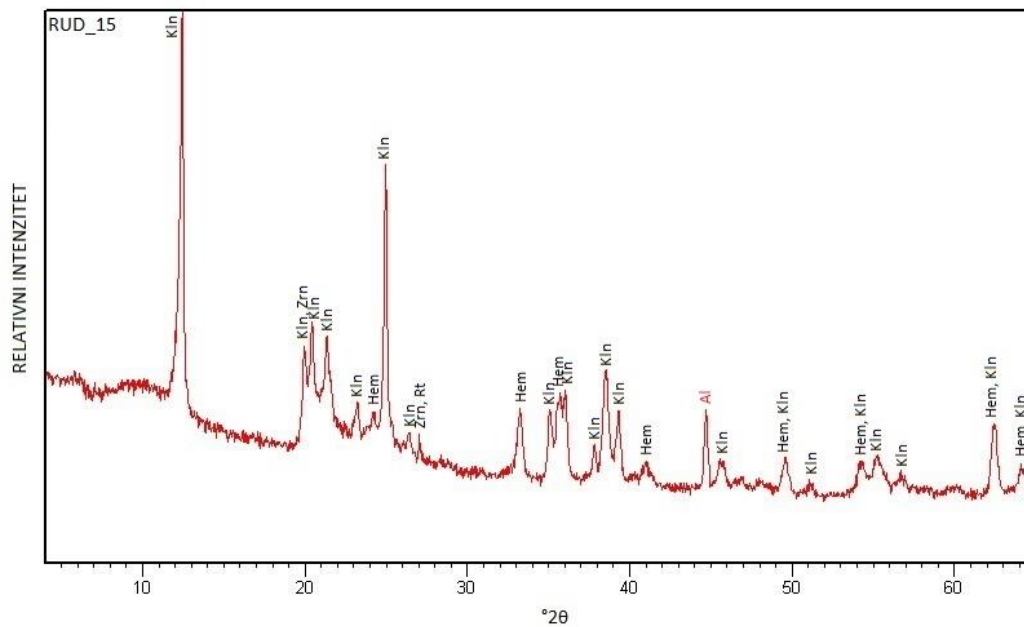


**TABLA 9**

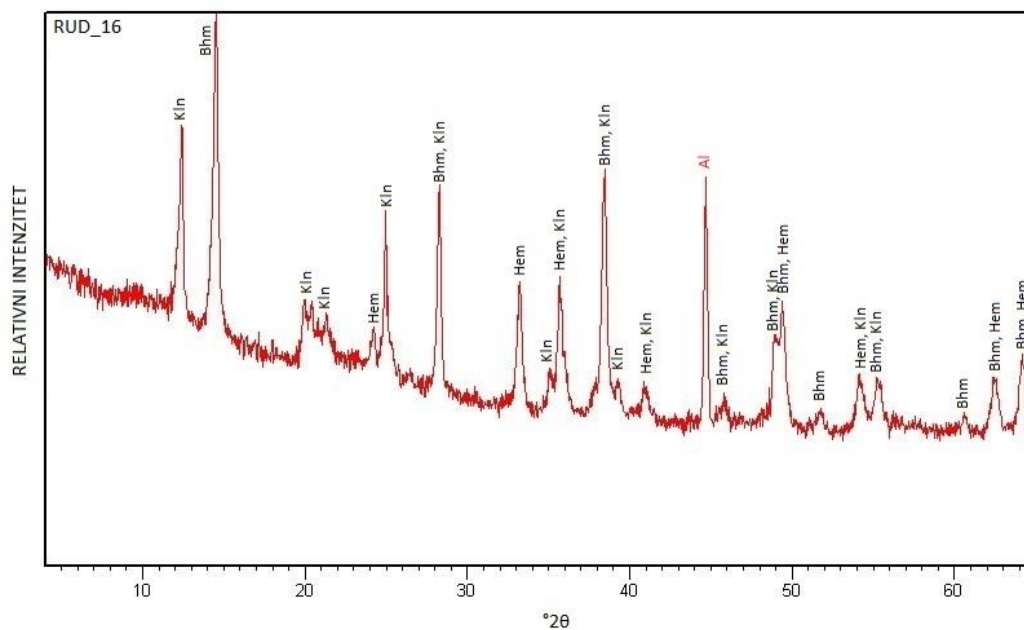
1. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_15 (Kln – kaolinit; Zrn – cirkon; Hem – hematit; Rt – rutil; Al – aluminijski nosač)
4. Prikaz difraktograma uzorka RUD\_16 (Bhm – böhmit; Kln – kaolinit; Hem – hematit; Al – aluminijski nosač)

**TABLA 9**

1.



2.



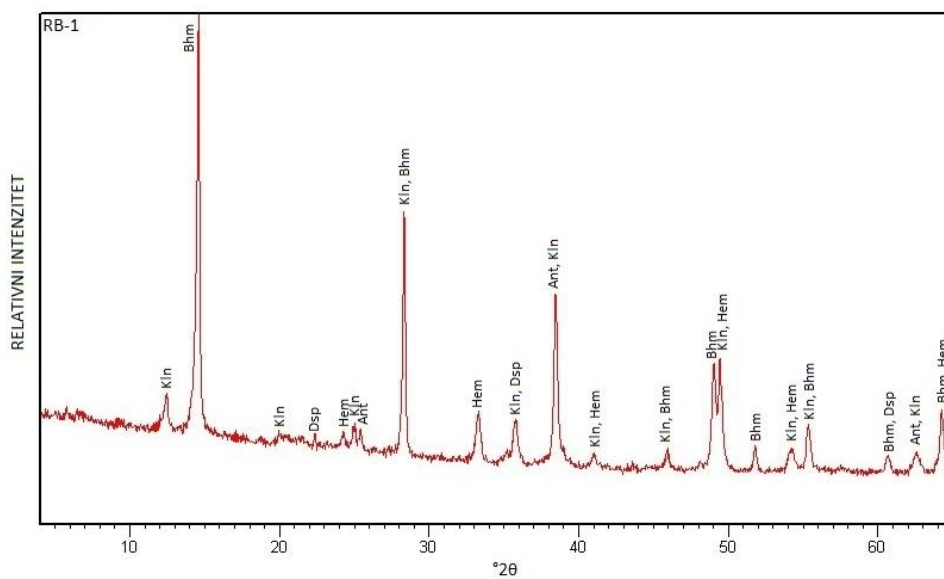
**TABLA 10**

1. Prikaz difraktograma uzorka RB-1 (Bhm – böhmit; Kln – kaolinit; Hem – hematit; Ant - anatas)
2. Prikaz difraktograma uzorka RB-2 (Bhm – böhmit; Kln – kaolinit; Hem – hematit)
3. Prikaz difraktograma uzorka RB-3 (Bhm – böhmit; Kln – kaolinit; Hem – hematit; Ant - anatas)

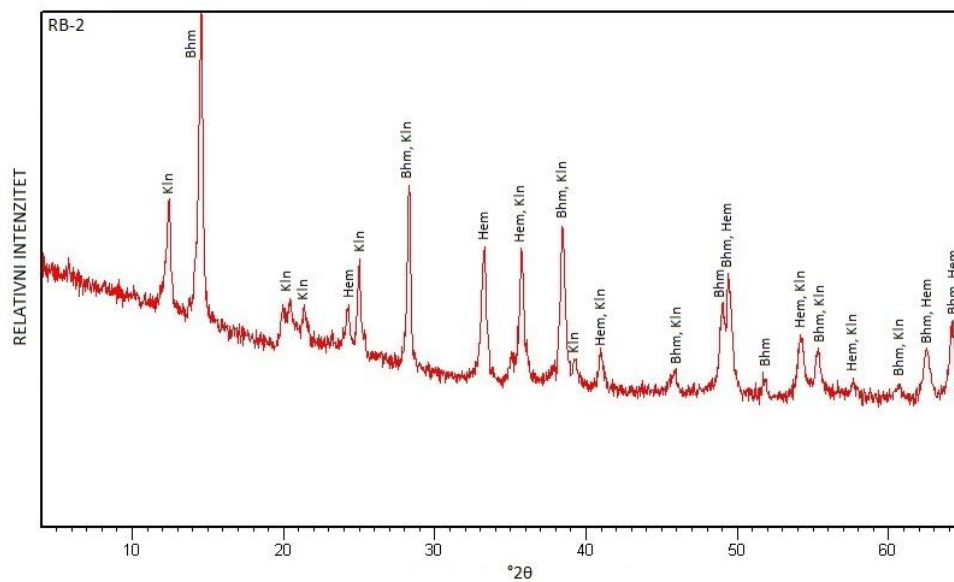


**TABLA 10**

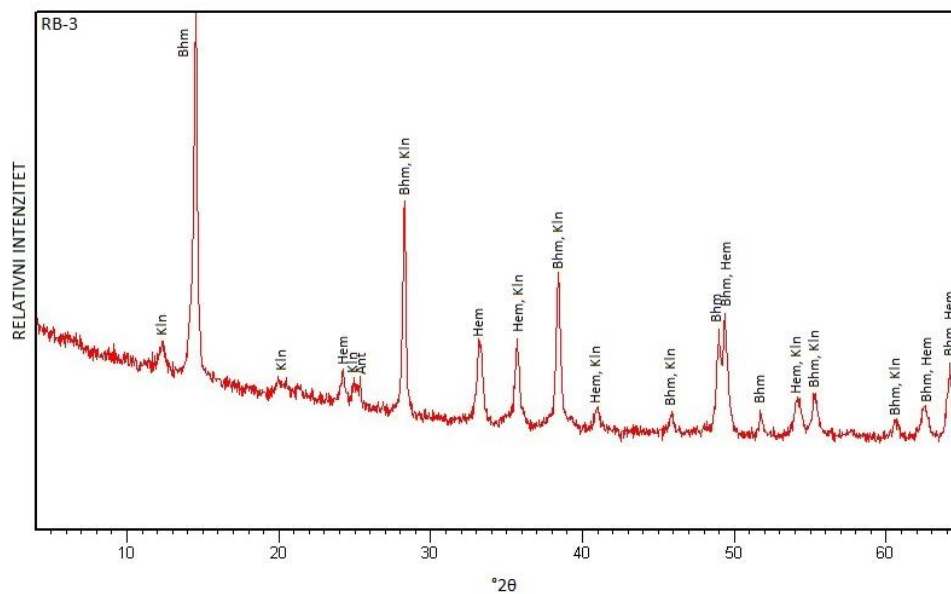
**1.**



**2.**



**3.**



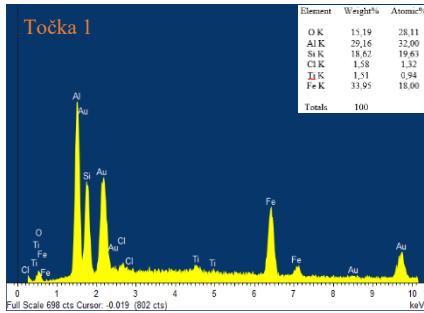
---

**TABLA 11**

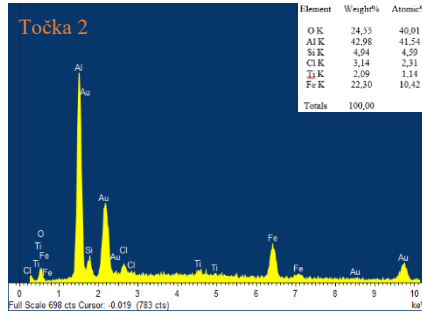
1. Prikaz EDS spektra za točku 1 na uzorku RUD\_4a (Slika 58)
2. Prikaz EDS spektra za točku 2 na uzorku RUD\_4a (Slika 58)
3. Prikaz EDS spektra za točku 3 na uzorku RUD\_4a (Slika 58)
4. Prikaz EDS spektra za točku 4 na uzorku RUD\_4a (Slika 58)
5. Prikaz EDS spektra za točku 5 na uzorku RUD\_4a (Slika 58)
6. Prikaz EDS spektra za točku 6 na uzorku RUD\_4a (Slika 58)
7. Prikaz EDS spektra za točku 7 na uzorku RUD\_4a (Slika 58)
8. Prikaz EDS spektra za točku 8 na uzorku RUD\_4a (Slika 58)

TABLA 11

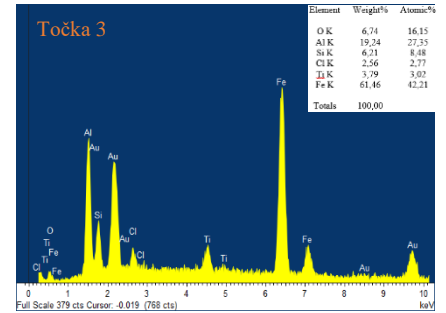
1.



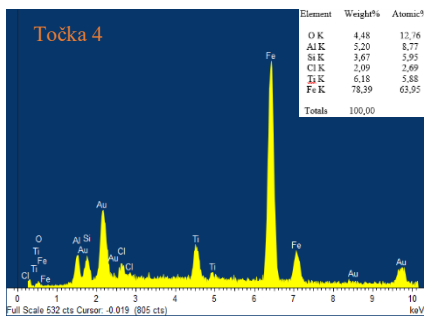
2.



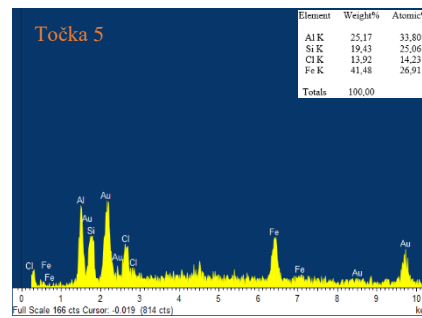
3.



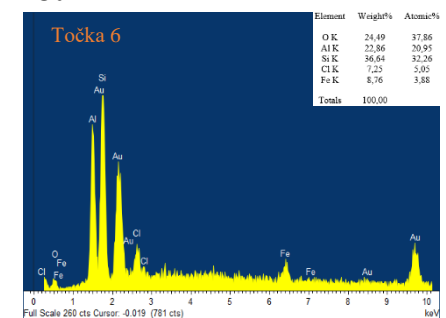
4.



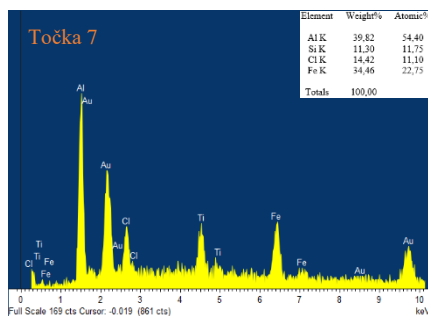
5.



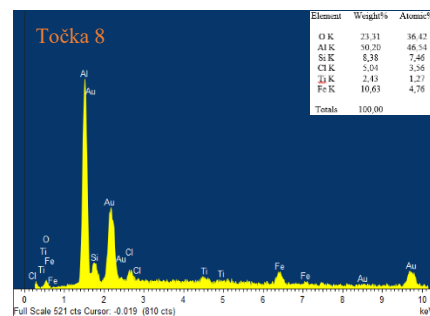
6.



7.



8.

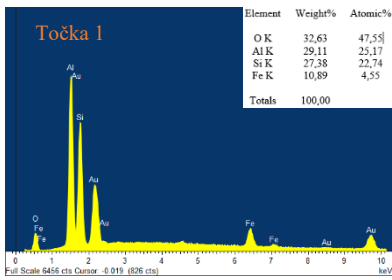


**TABLA 12**

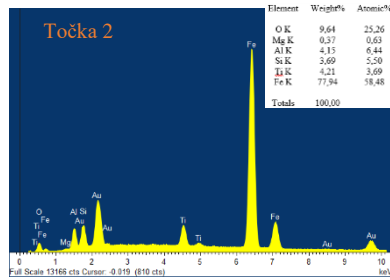
1. Prikaz EDS spektra za točku 1 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
2. Prikaz EDS spektra za točku 2 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
3. Prikaz EDS spektra za točku 3 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
4. Prikaz EDS spektra za točku 4 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
5. Prikaz EDS spektra za točku 5 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
6. Prikaz EDS spektra za točku 6 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
7. Prikaz EDS spektra za točku 7 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
8. Prikaz EDS spektra za točku 8 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
9. Prikaz EDS spektra za točku 9 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
10. Prikaz EDS spektra za točku 10 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
11. Prikaz EDS spektra za točku 11 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
12. Prikaz EDS spektra za točku 12 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
13. Prikaz EDS spektra za točku 13 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
14. Prikaz EDS spektra za točku 14 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
15. Prikaz EDS spektra za točku 15 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
16. Prikaz EDS spektra za točku 16 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)
17. Prikaz EDS spektra za točku 17 na uzorku RUD\_10 (Slika 60)

TABLA 12

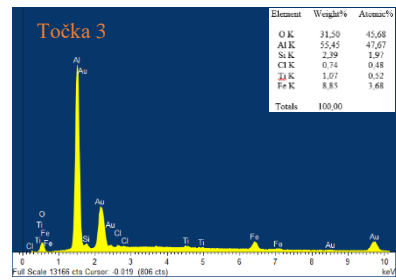
1.



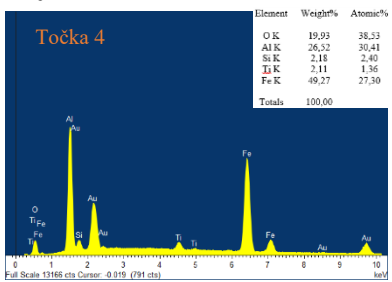
2.



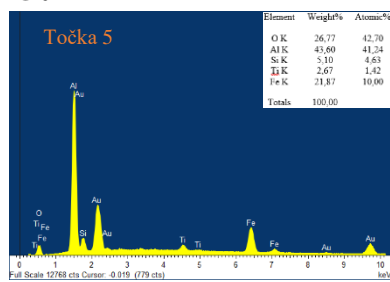
3.



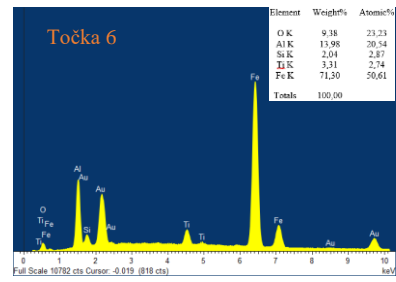
4.



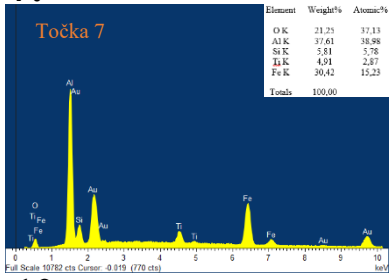
5.



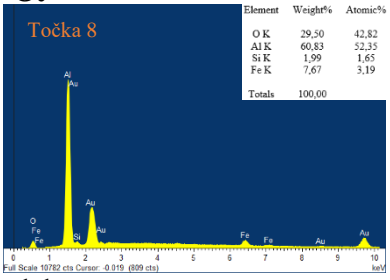
6.



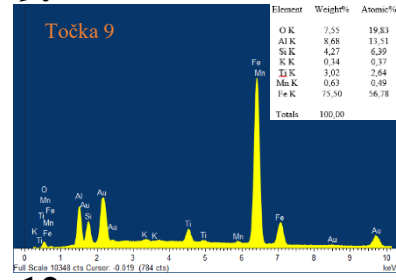
7.



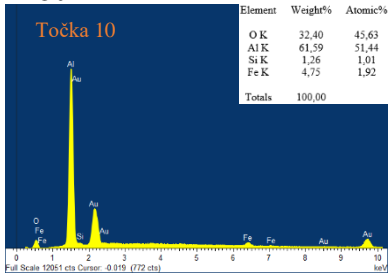
8.



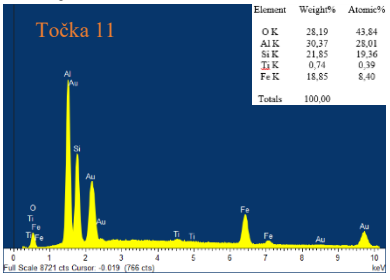
9.



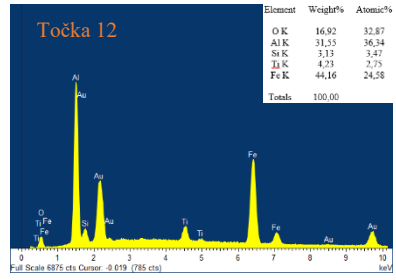
10.



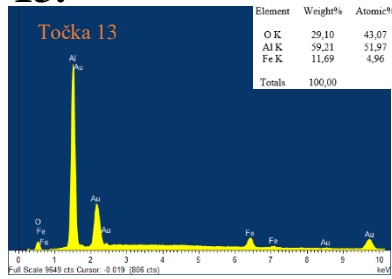
11.



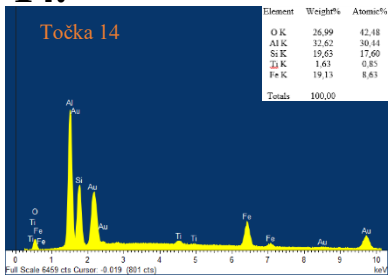
12.



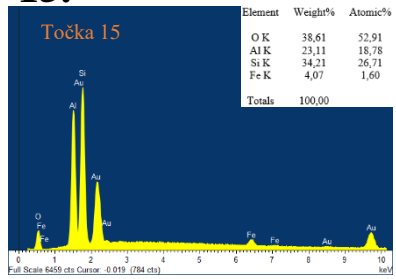
13.



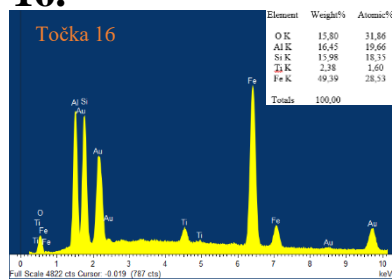
14.



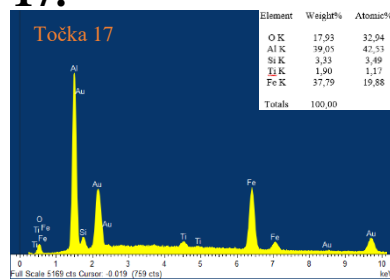
15.



16.



17.

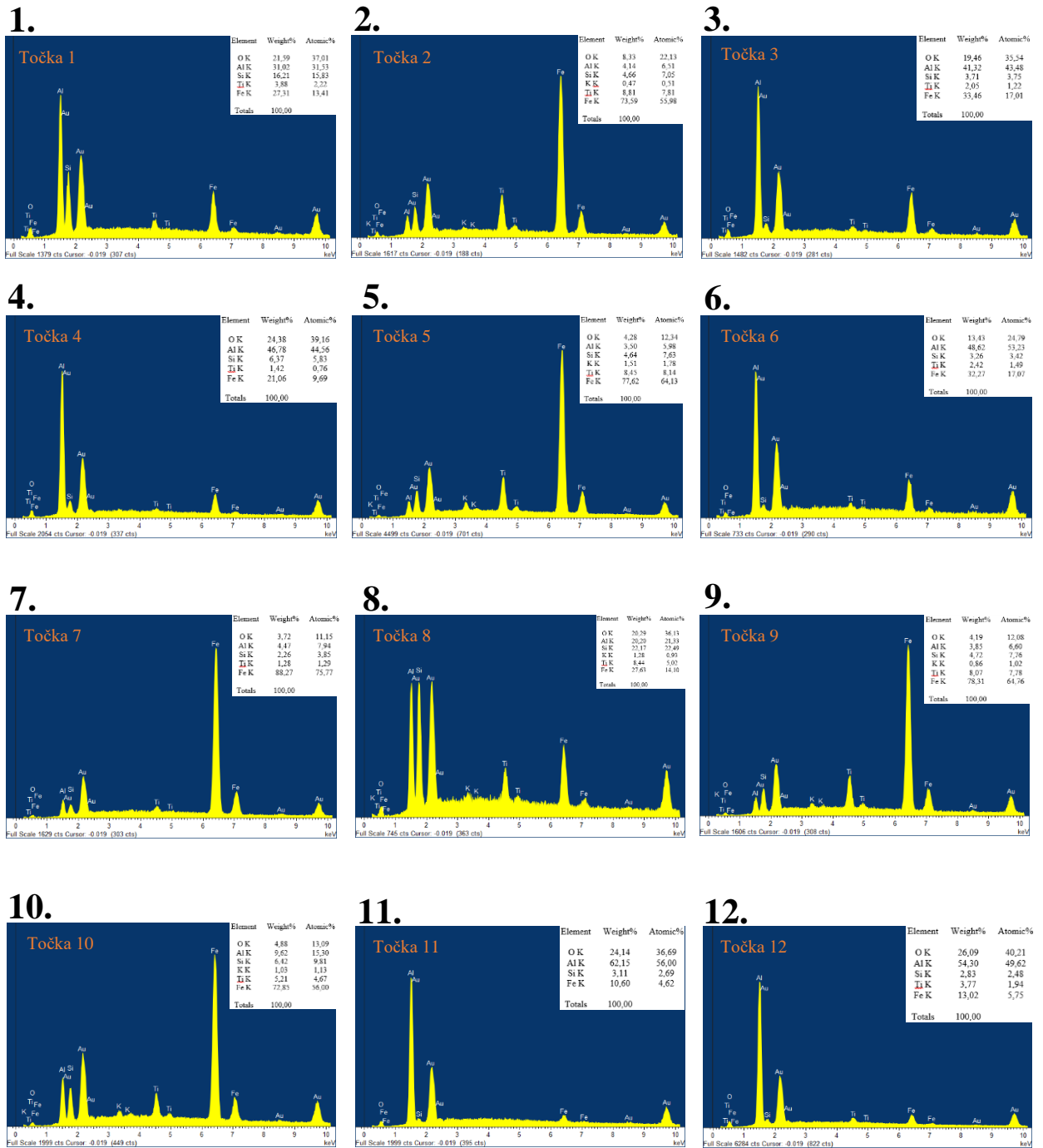


---

**TABLA 13**

1. Prikaz EDS spektra za točku 1 na uzorku RUD\_13 (Slika 64)
2. Prikaz EDS spektra za točku 2 na uzorku RUD\_13 (Slika 64)
3. Prikaz EDS spektra za točku 3 na uzorku RUD\_13 (Slika 64)
4. Prikaz EDS spektra za točku 4 na uzorku RUD\_13 (Slika 64)
5. Prikaz EDS spektra za točku 5 na uzorku RUD\_13 (Slika 64)
6. Prikaz EDS spektra za točku 6 na uzorku RUD\_13 (Slika 64)
7. Prikaz EDS spektra za točku 7 na uzorku RUD\_13 (Slika 64)
8. Prikaz EDS spektra za točku 8 na uzorku RUD\_13 (Slika 64)
9. Prikaz EDS spektra za točku 9 na uzorku RUD\_13 (Slika 64)
10. Prikaz EDS spektra za točku 10 na uzorku RUD\_13 (Slika 64)
11. Prikaz EDS spektra za točku 11 na uzorku RUD\_13 (Slika 64)
12. Prikaz EDS spektra za točku 12 na uzorku RUD\_13 (Slika 64)

TABLA 13



## 11. Prilozi

**Prilog 1:** Kartice minerala ICDD-ove PDF-2 baze podataka (ICDD, 2004) korištenih pri interpretaciji difraktograma

Broj kartice	Ime minerala	Formula minerala
01-083-2384	Böhmit	$\gamma\text{-AlO(OH)}$
01-081-0465	Dijaspor	$\alpha\text{-AlO(OH)}$
00-002-0919	Hematit	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
01-083-2243	Anatas	$\text{TiO}_2$
01-076-0318	Rutil	$\text{TiO}_2$
01-089-6538	Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
01-081-2027	Kalcit	$\text{CaCO}_3$
01-085-0794	Kvarc	$\text{SiO}_2$
01-071-0991	Cirkon	$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$
00-002-0021	Vermikulit	$\text{Mg}_{0,7}(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
01-083-1380	Klorit	$(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
00-041-1480	Albit	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
00-019-1500	Zussmanit	$\text{K}(\text{Fe, Mg, Mn})_{13}(\text{Si, Al})_{18}\text{O}_{42}(\text{OH})_{14}$

**Prilog 2:** Normalizirane vrijednosti REE unutar uzorka RUD\_4a

	RUD_4a (ppm)	Hondriti (Lodders, 2009) (ppm)	RUD_4a/hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) (ppm)	RUD_4a/kon. kora
La	30,60	0,242	126,446	24	1,275
Ce	174,90	0,622	281,190	53	3,300
Pr	8,04	0,0946	84,989	5,8	1,386
Nd	28,20	0,471	59,873	25	1,128
Sm	6,14	0,152	40,395	4,6	1,335
Eu	1,17	0,0578	20,242	1,4	0,836
Gd	6,42	0,205	31,317	4	1,605
Tb	1,15	0,0384	29,948	0,7	1,643
Dy	7,63	0,255	29,922	3,8	2,008
Ho	1,67	0,0572	29,196	0,82	2,037
Er	5,30	0,163	32,515	2,3	2,304
Tm	0,80	0,0261	30,651	0,32	2,500
Yb	5,43	0,169	32,130	2,2	2,468
Lu	0,88	0,0253	34,783	0,4	2,200
Y	45,3	1,53	29,608	20	2,265
Sc	29	5,9	4,915	19	1,526

**Prilog 3:** Normalizirane vrijednosti REE unutar uzorka RUD\_10

	RUD_10 (ppm)	Hondriti (Lodders, 2009) (ppm)	RUD_10/hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) (ppm)	RUD_10/kont.kora
La	88,70	0,242	366,529	24	3,696
Ce	318,70	0,622	512,379	53	6,013
Pr	21,51	0,0946	227,378	5,8	3,709
Nd	76,80	0,471	163,057	25	3,072
Sm	16,10	0,152	105,921	4,6	3,500
Eu	2,98	0,0578	51,557	1,4	2,129
Gd	15,66	0,205	76,390	4	3,915
Tb	2,59	0,0384	67,448	0,7	3,700
Dy	17,20	0,255	67,451	3,8	4,526
Ho	3,64	0,0572	63,636	0,82	4,439
Er	11,34	0,163	69,571	2,3	4,930
Tm	1,72	0,0261	65,900	0,32	5,375
Yb	11,54	0,169	68,284	2,2	5,245
Lu	1,87	0,0253	73,913	0,4	4,675
Y	97,8	1,53	63,922	20	4,890
Sc	41	5,9	6,949	19	2,158



**Prilog 4:** Normalizirane vrijednosti REE unutar uzorka RUD\_13

	RUD_13 (ppm)	Hondriti (Lodders, 2009)	RUD_13/hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) (ppm)	RUD_13/kont.kora
La	187,00	0,242	772,727	24	7,792
Ce	283,20	0,622	455,305	53	5,343
Pr	34,39	0,0946	363,531	5,8	5,929
Nd	118,50	0,471	251,592	25	4,740
Sm	21,52	0,152	141,579	4,6	4,678
Eu	3,98	0,0578	68,858	1,4	2,843
Gd	22,51	0,205	109,805	4	5,628
Tb	3,94	0,0384	102,604	0,7	5,629
Dy	27,03	0,255	106,000	3,8	7,113
Ho	6,18	0,0572	108,042	0,82	7,537
Er	19,07	0,163	116,994	2,3	8,291
Tm	2,73	0,0261	104,598	0,32	8,531
Yb	17,44	0,169	103,195	2,2	7,927
Lu	2,77	0,0253	109,486	0,4	6,925
Y	194,8	1,53	127,320	20	9,740
Sc	46	5,9	7,797	19	2,421

**Prilog 5:** Normalizirane vrijednosti REE unutar uzorka RB-1

	RB-1 (ppm)	Hondriti (Lodders, 2009) (ppm)	RB-1/hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) (ppm)	RB-1/kont.kora
La	45,5	0,242	188,017	24	1,896
Ce	184,6	0,622	296,785	53	3,483
Pr	12,87	0,0946	136,047	5,8	2,219
Nd	48,6	0,471	103,185	25	1,944
Sm	10,25	0,152	67,434	4,6	2,228
Eu	1,96	0,0578	33,910	1,4	1,400
Gd	10,08	0,205	49,171	4	2,520
Tb	1,83	0,0384	47,656	0,7	2,614
Dy	12,29	0,255	48,196	3,8	3,234
Ho	2,74	0,0572	47,902	0,82	3,341
Er	8,72	0,163	53,497	2,3	3,791
Tm	1,33	0,0261	50,958	0,32	4,156
Yb	9,04	0,169	53,491	2,2	4,109
Lu	1,43	0,0253	56,522	0,4	3,575
Y	79,3	1,53	51,830	20	3,965
Sc	33	5,9	5,593	19	1,737

**Prilog 6:** Normalizirane vrijednosti REE unutar uzorka RB-2

	RB-2 (ppm)	Hondriti (Lodders, 2009) (ppm)	RB-2/hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) (ppm)	RB-2/kont.kora
La	27,1	0,242	111,983	24	1,129
Ce	226,3	0,622	363,826	53	4,270
Pr	8,89	0,0946	93,975	5,8	1,533
Nd	36,4	0,471	77,282	25	1,456
Sm	9,25	0,152	60,855	4,6	2,011
Eu	1,75	0,0578	30,277	1,4	1,250
Gd	9,71	0,205	47,366	4	2,428
Tb	1,79	0,0384	46,615	0,7	2,557
Dy	11,68	0,255	45,804	3,8	3,074
Ho	2,57	0,0572	44,930	0,82	3,134
Er	8,1	0,163	49,693	2,3	3,522
Tm	1,24	0,0261	47,510	0,32	3,875
Yb	8,42	0,169	49,822	2,2	3,827
Lu	1,27	0,0253	50,198	0,4	3,175
Y	79,3	1,53	51,830	20	3,965
Sc	37	5,9	6,271	19	1,947

**Prilog 7:** Normalizirane vrijednosti REE unutar uzorka RB-3

	RB-3 (ppm)	Hondriti (Lodders, 2009) (ppm)	RB-3/hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) (ppm)	RB-3/kont.kora
La	141,5	0,242	584,711	24	5,896
Ce	270,4	0,622	434,727	53	5,102
Pr	27,39	0,0946	289,535	5,8	4,722
Nd	101,4	0,471	215,287	25	4,056
Sm	20,29	0,152	133,487	4,6	4,411
Eu	3,87	0,0578	66,955	1,4	2,764
Gd	21,85	0,205	106,585	4	5,463
Tb	3,75	0,0384	97,656	0,7	5,357
Dy	23,88	0,255	93,647	3,8	6,284
Ho	5,47	0,0572	95,629	0,82	6,671
Er	17,09	0,163	104,847	2,3	7,430
Tm	2,52	0,0261	96,552	0,32	7,875
Yb	16,07	0,169	95,089	2,2	7,305
Lu	2,49	0,0253	98,419	0,4	6,225
Y	188,2	1,53	123,007	20	9,410
Sc	42	5,9	7,119	19	2,211

**Prilog 8:** Normalizirane vrijednosti elemenata u tragovima unutar uzorka RUD\_4a

	RUD_4a (ppm)	Hondriti (Lodders, 2009) (ppm)	RUD_4a/hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) (ppm)	RUD_4a/kont.kora
Be	0,78	0,021	37,143	2,29	0,341
V	191	54,3	3,517	107	1,785
Co	8,7	406	0,021	22	0,395
Ni	29	1,08	26,852	33,5	0,866
Ga	49,3	9,71	5,077	17,5	2,817
Rb	0,8	2,31	0,346	65	0,012
Sr	33,7	7,81	4,315	282	0,120
Zr	618,8	3,62	170,939	149	4,153
Nb	38,2	0,279	136,918	10	3,820
Sn	10	1,72	5,814	1,3	7,692
Cs	0,4	0,188	2,128	2,2	0,182
Ba	8	2,41	3,320	532	0,015
Hf	17,3	0,106	163,208	4,4	3,932
Ta	2,9	0,0145	200,000	0,6	4,833
W	3,5	0,096	36,458	0,6	5,833
Th	51	0,031	1645,161	6,5	7,846
U	4,7	0,0081	580,247	1,3	3,615

**Prilog 9:** Normalizirane vrijednosti elemenata u tragovima unutar uzorka RUD\_10

	RUD_10 (ppm)	Hondriti (Lodders, 2009) (ppm)	RUD_10/hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) (ppm)	RUD_10/kont.kora
Be	9	0,021	428,571	2,29	3,930
V	123	54,3	2,265	107	1,150
Co	15,2	406	0,037	22	0,691
Ni	75	1,08	69,444	33,5	2,239
Ga	47,7	9,71	4,912	17,5	2,726
Rb	3,3	2,31	1,429	65	0,051
Sr	111,5	7,81	14,277	282	0,395
Zr	669,6	3,62	184,972	149	4,494
Nb	46,8	0,279	167,742	10	4,680
Sn	17	1,72	9,884	1,3	13,077
Cs	1,1	0,188	5,851	2,2	0,500
Ba	51	2,41	21,162	532	0,096
Hf	18,8	0,106	177,358	4,4	4,273
Ta	3,4	0,0145	234,483	0,6	5,667
W	4,7	0,096	48,958	0,6	7,833
Th	60,6	0,031	1954,839	6,5	9,323
U	3,8	0,0081	469,136	1,3	2,923

**Prilog 10:** Normalizirane vrijednosti elemenata u tragovima unutar uzorka RUD\_13

	RUD_13 (ppm)	Hondriti (Lodders, 2009) (ppm)	RUD_13/hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) (ppm)	RUD_13/kont.kora
Be	11	0,021	523,810	2,29	4,803
V	122	54,3	2,247	107	1,140
Co	24,9	406	0,061	22	1,132
Ni	89	1,08	82,407	33,5	2,657
Ga	41,5	9,71	4,274	17,5	2,371
Rb	8,3	2,31	3,593	65	0,128
Sr	67,7	7,81	8,668	282	0,240
Zr	607,1	3,62	167,707	149	4,074
Nb	48,5	0,279	173,835	10	4,850
Sn	16	1,72	9,302	1,3	12,308
Cs	2	0,188	10,638	2,2	0,909
Ba	31	2,41	12,863	532	0,058
Hf	17,8	0,106	167,925	4,4	4,045
Ta	3,5	0,0145	241,379	0,6	5,833
W	3,1	0,096	32,292	0,6	5,167
Th	67	0,031	2161,290	6,5	10,308
U	3,2	0,0081	395,062	1,3	2,462

**Prilog 11:** Normalizirane vrijednosti elemenata u tragovima unutar uzorka RB-1

	RB-1 (ppm)	Hondriti (Lodders, 2009) (ppm)	RB-1/hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) (ppm)	RB-1/kont.kora
Be	2	0,021	95,238	2,29	0,873
V	174	54,3	3,204	107	1,626
Co	10,7	406	0,026	22	0,486
Ni	7,3	1,08	6,759	33,5	0,218
Ga	65,1	9,71	6,704	17,5	3,720
Rb	3,5	2,31	1,515	65	0,054
Sr	79,3	7,81	10,154	282	0,281
Zr	871,1	3,62	240,635	149	5,846
Nb	53	0,279	189,964	10	5,300
Sn	15	1,72	8,721	1,3	11,538
Cs	0,6	0,188	3,191	2,2	0,273
Ba	24	2,41	9,959	532	0,045
Hf	24,2	0,106	228,302	4,4	5,500
Ta	3,9	0,0145	268,966	0,6	6,500
W	5,5	0,096	57,292	0,6	9,167
Th	73,1	0,031	2358,065	6,5	11,246
U	10,2	0,0081	1259,259	1,3	7,846

**Prilog 12:** Normalizirane vrijednosti elemenata u tragovima unutar uzorka RB-2

	RB-2 (ppm)	Hondriti (Lodders, 2009) (ppm)	RB-2/hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) (ppm)	RB-2/kont.kora
Be	6	0,021	285,714	2,29	2,620
V	149	54,3	2,744	107	1,393
Co	18,5	406	0,046	22	0,841
Ni	9,3	1,08	8,611	33,5	0,278
Ga	53,5	9,71	5,510	17,5	3,057
Rb	3,3	2,31	1,429	65	0,051
Sr	47,5	7,81	6,082	282	0,168
Zr	607,5	3,62	167,818	149	4,077
Nb	43,2	0,279	154,839	10	4,320
Sn	15	1,72	8,721	1,3	11,538
Cs	0,3	0,188	1,596	2,2	0,136
Ba	18	2,41	7,469	532	0,034
Hf	17,9	0,106	168,868	4,4	4,068
Ta	3,3	0,0145	227,586	0,6	5,500
W	5,1	0,096	53,125	0,6	8,500
Th	61,1	0,031	1970,968	6,5	9,400
U	6,1	0,0081	753,086	1,3	4,692

**Prilog 13:** Normalizirane vrijednosti elemenata u tragovima unutar uzorka RB-3

	RB-3 (ppm)	Hondriti (Lodders, 2009) (ppm)	RB-3/hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao, 2003) (ppm)	RB-3/kont.kora
Be	14	0,021	666,667	2,29	6,114
V	120	54,3	2,210	107	1,121
Co	25,6	406	0,063	22	1,164
Ni	21,6	1,08	20,000	33,5	0,645
Ga	49,3	9,71	5,077	17,5	2,817
Rb	3,3	2,31	1,429	65	0,051
Sr	50,6	7,81	6,479	282	0,179
Zr	685,2	3,62	189,282	149	4,599
Nb	45	0,279	161,290	10	4,500
Sn	16	1,72	9,302	1,3	12,308
Cs	0,5	0,188	2,660	2,2	0,227
Ba	29	2,41	12,033	532	0,055
Hf	19,6	0,106	184,906	4,4	4,455
Ta	3,3	0,0145	227,586	0,6	5,500
W	3,5	0,096	36,458	0,6	5,833
Th	59,8	0,031	1929,032	6,5	9,200
U	3,2	0,0081	395,062	1,3	2,462