

# Mineraloška obilježja eocenskih lapora iz flišne serije područja Baške (otok Krk) i jugozapadne obale otoka Hvara

---

Maljković, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:217:791316>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-02**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Ana Maljković

**MINERALOŠKA OBILJEŽJA EOCENSKIH  
LAPORA IZ FLIŠNE SERIJE PODRUČJA  
BAŠKE (OTOK KRK) I JUGOZAPADNE  
OBALE OTOKA HVARA**

Diplomski rad

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Ana Maljković

**MINERALOŠKA OBILJEŽJA EOCENSKIH  
LAPORA IZ FLIŠNE SERIJE PODRUČJA  
BAŠKE (OTOK KRK) I JUGOZAPADNE  
OBALE OTOKA HVARA**

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

Mentor:  
Prof. dr. sc. Nenad Tomašić

Zagreb, 2023.

## *Zahvale*

Rad je izrađen u okviru projekta BREEMECO (Dinaridski predgorski bazen između dva eocenska termalna optimuma: mogući scenarij za sjevernojadranski bazen) kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost (šifra projekta: IP-2019-04-5775).

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Nenadu Tomašiću na strpljenju, usmjeravanju i savjetima tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem dipl.ing. Štefici Kampać i Dejanu Vončini na pomoći tijekom pripreme uzoraka za laboratorijske analize.

Zahvaljujem Jeleni, mojoj kolegici, susjedi, prijateljici, desetki, na nezaboravnim trenucima provedenim u druženju i zajedničkom učenju tijekom studija.

Zahvaljujem Anti, na ohrabrivanju i podršci.

Zahvaljujem obitelji na bezuvjetnoj podršci i razumijevanju, te posebno hvala Mirku, na svoj mudrosti, svestranosti i smijehu koje si za života podario.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Diplomski rad

### MINERALOŠKA OBILJEŽJA EOCENSKIH LAPORA IZ FLIŠNE SERIJE PODRUČJA BAŠKE (OTOK KRK) I JUGOZAPADNE OBALE OTOKA HVARA

Ana Maljković

**Rad je izrađen u:** diplomski studij Geologija zaštite okoliša

Mineraloško-petrografski zavod

Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

**Sažetak:** U ovom radu istraženi su uzorci srednjoeocenskih lapora s tri lokaliteta na otocima Krk i Hvar. Metodama kalcimetrije i rendgenske difrakcije utvrđen je volumni udio karbonata, te mineralni sastav kojeg čine kalcit, kvarc i plagioklasi, te minerali glina klorit, illit, illit/smektit, dioktaedarski vermikulit i kaolinit. Mineraloška svojstva su proučavana s ciljem pronalaženja dokaza o tragovima srednjoeocenskih klimatskih optimuma. Rezultati ne upućuju direktno na uvjete tople i vlažne klime. Veća prisutnost illita i klorita ukazuje na prevladavajuće fizičko trošenje. Prisutnost kaolinita u pojedinim uzorcima može upućivati na djelomice povećano kemijsko trošenje, a time i na nešto vlažniju i topliju klimu, dok prisutnost smektita ukazuje na sezonalnost klime.

**Ključne riječi:** lapori, minerali glina, rendgenska difrakcija, srednjoeocenski klimatski optimum, Krk, Hvar

**Rad sadrži:** 52+IV stranica, 39 slika, 13 tablica, 19 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

**Mentor(i):** Prof. dr. sc. Nenad Tomašić, PMF, Zagreb

**Ocjenjivači:** Prof. dr. sc. Nenad Tomašić, PMF, Zagreb

Prof. dr. sc. Vlasta Čosović, PMF, Zagreb

Mr. sc. Dražen Kurtanjek, viši predavač, PMF, Zagreb

**Datum završnog ispita:** 22. veljače 2023.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

### Graduate Thesis

## MINERALOGICAL PROPERTIES OF EOCENE MARLS FROM FLYSCH SEQUENCES OF THE BAŠKA AREA (KRK ISLAND) AND SOUTHWEST COAST OF HVAR ISLAND

Ana Maljković

**Thesis completed in:** Graduate study of Environmental Geology

Division of Mineralogy and Petrology

Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb

Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

**Abstract:** In this study, samples of Middle Eocene marls from three localities on the islands of Krk and Hvar were investigated. Calcimetry and X-ray diffraction methods were used to determine the volume fraction of carbonates, and the mineral composition of the samples. The marl samples contain calcite, quartz and plagioclase, as well as clay minerals chlorite, illite, illite/smectite, dioctahedral vermiculite and kaolinite. Mineralogical properties were studied in order to find evidence of traces of the Middle Eocene climatic optima. The results do not significantly imply warm and humid climate conditions. Prevailing content of illite and chlorite indicates predominant physical weathering. The presence of kaolinite in some samples could point to partly increased chemical weathering, and thus to a more humid and warmer climate, and occurrence of smectite implies climate seasonality.

**Keywords:** marls, clay minerals, X-ray diffraction, Middle Eocene Climatic Optimum, Krk, Hvar

**Thesis contains:** 52+IV pages, 39 figures, 13 tables, 19 references

**Original in:** Croatian

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

**Supervisor:** Nenad Tomašić, PhD. Full Professor, PMF, Zagreb

**Reviewers:** Nenad Tomašić, PhD. Full Professor, PMF, Zagreb  
Vlasta Ćosović, PhD. Full Professor, PMF, Zagreb  
Dražen Kurtanjek, senior lecturer, PMF, Zagreb

**Date of the final exam:** February 22, 2023

## Sadržaj

1.	Uvod.....	1
2.	Teorijska osnova .....	2
2.1.	Geografski položaj i geološka građa istraživnog područja.....	2
2.2.	Lapori .....	4
2.3.	Minerali glina .....	6
2.4.	Paleoklimatska interpretacija minerala glina.....	12
3.	Materijali i metode istraživanja .....	15
3.1.	Terensko istraživanje i uzorkovanje .....	15
3.2.	Određivanje udjela karbonata – metoda kalcimetrije .....	19
3.3.	Priprema uzoraka za izradu neorijentiranih preparata i orijentiranih preparata (izdvajanje glinovite frakcije).....	20
3.4.	Metoda rendgenske difrakcije .....	22
4.	Rezultati .....	24
4.1.	Rezultati kalcimetrije.....	24
4.2.	Rezultati rendgenske difrakcijske analize .....	25
4.2.1.	Rezultati cijelostijenskih neorijentiranih preparata (whole-rock).....	25
4.2.2.	Orijentirani preparati BB skupine uzoraka.....	32
4.2.3.	Orijentirani preparati PP skupine uzoraka .....	38
4.2.4.	Orijentirani preparati ZAR skupine uzoraka .....	41
5.	Rasprava.....	45
6.	Zaključci .....	49
7.	Literatura.....	50

## 1. Uvod

U geološkoj prošlosti je prevladavao dugoročni trend zahlađenja koji se proteže još od krednog mastrihta i u konačnici rezultira formiranjem trajnog pokrova leda na Antarktiku (LUCIANI et al., 2010). Međutim, ovaj trend je na relativno kratko vrijeme prekinut pojavom epizoda globalnog zatopljenja kojima još uvijek predstoje brojna istraživanja kako bi se detaljno objasnili uzroci i posljedice. Kasno lutetski termalni maksimum (*Late Lutetian Thermal Maximum*, LLTM) i Srednjoeocenski klimatski optimum (*Middle Eocene Climatic Optimum*, MECO) su dva primjera tih epizoda globalnog zatopljenja, koje su se odvijale sredinom eocena u trajanju od oko 30 000 i 500 000 godina, a započele su prije otprilike 41,52 i 40,5 milijuna godina (WESTERHOLD et al., 2017; BIJL et al., 2010; LUCIANI et al., 2010; D'ONOFRIO et al., 2021).

Za vrijeme eocena, u Dinarskom predgorskom bazenu su taložene naslage dubokomorske flišne serije koji sadrže i lapore. Danas su ove naslage vidljive na tri lokacije proučavane u sklopu ovog rada, a to su plaža Baška na otoku Krku i plaže Podstine i Zračće na otoku Hvaru. Postavlja se pretpostavka kako se spomenuti termalni optimum (MECO) odrazio na mineraloška svojstva srednjoeocenskih lapora prisutnih na spomenutim mjestima. S napretkom znanosti i analitičkih metoda moguće je detaljnije istraživanje pa su se tako otvorile nove mogućnosti otkrivanja informacija o paleoklimatskim uvjetima, između ostalog, i pomoću minerala glina koji imaju sve širu primjenu i u drugim poljima.

U sklopu ovog rada cilj je istražiti mineraloška svojstva eocenskih lapora iz flišne serije dubokomorskih, točnije tzv. Prijelaznih naslaga, koje prema starosti odgovaraju razdoblju srednjoeocenskog klimatskog optimuma. Prikupljeno je ukupno 12 uzoraka za analizu i istraživanje. Metodom kalcimetrije je provjereno koliki je udio karbonatne komponente lapora. Uzorci su snimani metodom rendgenske difrakcije kako bi se ustanovio cijelostijenski mineralni sastav, a nakon pripreme uzoraka i izdvajanja glinovite frakcije, kvalitativno su određeni prisutni minerali glina. Svrha navedenih analiza je otkriti pojavu tragova koji mogu upućivati na djelovanje termalnog optimuma u srednjem eocenu.



## 2. Teorijska osnova

### 2.1. Geografski položaj i geološka građa istraživanog područja

Područja istraživanja su smještena na dva otoka, od kojih se otok Krk nalazi u Kvarnerskom zaljevu, u sjeveroistočnom dijelu Jadranskog mora između Istre i Hrvatskog primorja, gdje su uzorci prikupljeni u blizini plaže Baška na jugoistočnom dijelu otoka. Otok Hvar se nalazi u središnjem dijelu Dalmacije odnosno Jadranskog mora. U jugozapadnom dijelu otoka Hvara, dva odabrana područja s kojih su prikupljeni uzorci su okolice plaže Podstine (Predsjedničke plaže), te istočno od nje, plaže Zračće.

Prema tumaču za listove Vis K33–33, Jelsa K33–34, Biševo K33–45, Svetac K33–32 i Jabuka K33–31 (BOROVIĆ et al, 1977), paleogenske naslage imaju najmanje rasprostranjenje na otoku Hvaru, a čine ih foraminiferski vapnenci donjeg i srednjeg eocena, te lapori srednjeg i gornjeg eocena. Navedene naslage su pronađene u području mjesta Hvar i Milna, na rtu Zračće, uz obalu kod Sv. Nedelje i zapadno od Pitavske Plaže. Foraminiferski vapnenci donjeg i srednjeg eocena kod Hvara i Milne leže diskordantno na mastrihtnoj krednoj podlozi, a na rtu Zračće izgrađuju krila male prevrnute eocenske sinklinale. Kompleks ovih naslaga od oko 100 m debljine započinje s oko 2 m transgresivnih breča s boskitičnim uklopcima. Nakon njih se mjestimično javlja do 2 m debela zona smeđih vapnenaca s neodredivim vrstama gastropoda *Stomatopsis* sp. I *Cosinia* sp., a nakon njih dolaze dobro uslojeni biokalkareniti i biokalcilititi s tipičnom srednjoeocenskom alveolinskom i numulitnom mikrofaunom. Prema fosilnoj zajednici i opisanim karakteristikama foraminiferski vapnenci upućuju na taloženje u marinskoj litoralno-neritskoj sredini. Lapori srednjeg i gornjeg eocena koji se kontinuirano nastavljaju taložiti nakon foraminiferskih vapnenaca, sadrže dobro očuvanu zajednicu planktonskih foraminifera gornjoeocenske zone od kojih su neke od značajnih vrsta *Subbotina* (*Globigerina*) *corpulenta*, *Subbotina* (*Globigerina*) *eocaenica* i *Turborotalia* (*Globorotalia*) *cocoaensis*. Naslage lapora započinju s pojavom gomoljastih laporovitih vapnenaca s glaukonitom u prvih par metara na koje se nastavlja sedimentacija lapora. Unutar ovog lapornog kompleksa taloženog u bazenu otvorenog mora, mjestimično se javljaju do 2 m debeli prosljoci biokalcirudita i biokalkarenita izgrađenih od foraminiferskih ulomaka s izraženom graduiranom sedimentacijom i nakon kojih se nastavljaju lapori, a to sve zajedno

ukazuje na ritmičku sedimentaciju odnosno na pretaloživanje naslaga iz litoralno-neritske zone u dublje dijelove bazena izazvano turbiditnim strujama.

Pregled geološke građe terena vezanog za otok Krk napravljen je prema tumaču za list Rab (MAMUŽIĆ i MILAN, 1973). Naslage paleogena se sastoje od foraminiferskih vapnenaca na koje kontinuirano slijede fliške naslage i ova dva stratigrafska člana su pretežno eocenske starosti, a zatim slijede vapnenački klastiti koji uglavnom odgovaraju neogenu. Foraminiferski (miliolidni, alveolinski, numulitni) vapnenci starosti E<sub>1,2</sub>, taloženi su u plitkom i toplom moru i debljine su 100 – 150 m. Transgrediraju direktno na gornju kredu isključivo na otočnom dijelu lista dok na kopnenom nisu utvrđeni, te se susreću na svim otocima osim na Lagnju, Dolfinu i Trsteniku. Kao prvi transgresivni član pojavljuju se miliolidni vapnenci i na njihovom kontaktu s kredom često su zapaženi tragovi kopnene faze koji su izraženi čestim pojavama boksita što je posebice vidljivo na otocima Rab, Krk i Grgur. Miliolidni vapnenci su općenito slabo razvijeni i neznatne debljine od oko 2 m, te uz miliolide sadrže i alveoline. Na Krku su vapnenci prisutni u oba krila sinklinale Baške drage i djelomično se javljaju u području Stare Baške, dok su na Rabu uočeni uz sjeveroistočni rub otoka. Ostatak kompleksa foraminiferskih vapnenaca čine alveolinski i numulitni vapnenci koje je teško razdvojiti budući da se alveoline i numuliti svojom pojavom isprepliću kroz naslage. Jedina je razlika što alveoline dominiraju na početku, a numuliti pri vrhu naslaga., a neke od najčešćih vrsta su *Alveolina frumentiformis*, *Assilina spira*, *Nummulites millecaput*. Također se javljaju druge foraminifere kao što su diskocikline, asiline, orbitoliti. Makrofosili koji se javljaju u višim dijelovima foraminiferskih vapnenaca i koji su pored numulita glavni fosili prijelaznih naslaga između foraminiferskih vapnenaca i fliških naslaga, predstavljeni su rijetkom pojavom školjke *Pecten* sp. i čestim ježincima vrste *Conoclypeus conoideus*. Prema proučavanoj zajednici foraminifera alveolina, određena je donja do srenjoeocenska starost naslaga, a numuliti zajedno s *Assilina spira* ukazuju na niži eocen.

Drugi stratigrafski član, koji slijedi nakon foraminiferskih vapnenaca, predstavljaju fliški lapori. U svom slijedu taloženja započinju oko 150 metara debele naslage lapora nakon kojih slijedi nepravilna izmjena lapora i pješčenjaka s nešto vapnenaca. Ovdje su prisutne gotovo sve glavne odlike fliša poput izrazite izmjene sitnozrnatih sa grubozrnatih sedimentima (pješčenjaci, detritični vapnenci), srednja sortiranost pješčenjaka, postojanje subfacijesa (dominacija sitno ili krupnozrnatih sedimenata) i slaba fosilifernost. Također je karakteristično taloženje ispod valne baze, posebno uočljivo u početnom dijelu naslaga u

fliškim laporima. Sivozeleni glinoviti laporci sadrže oko 70%  $\text{CaCO}_3$  i oko 30% silta i gline, te su razvijeni na Rabu duž oba krila sinklinala Supetarska-Barbat, a još su zapaženi na otoku Krku u Robinzonovom zaljevu kod mjesta Baška. Makrofosili su u ovim naslagama rijetki i pronađeni su samo slabo očuvani ježinci i držala krinoida kod rta Krklanta, ali zato je značajno prisustvo mikrofosila. U bogatoj foraminiferskoj zajednici najviše se javljaju male bentičke i planktonske foraminifere, lagenide i subotine (globigerinide), te rjeđe one s aglutiniranom stijenkama. Prisutne su još provodne srednjoeocenske planktonske hantkenine. Najveću važnost kod lagenida predstavlja rod *Lenticulina* (*Robulus*) koji se javlja do 600 m dubine. Buliminide su rijetke, a polimorfinide, miliolide i elfidiide se ne pojavljuju. Sve navedene karakteristike ove foraminiferske zajednice u naslagama, te vapnovito-glinoviti karakter lapora upućuje na taloženje u mirnoj sredini i dosta dubokom moru. Fliški laporci i pješčenjaci u izmjeni, starosti srednjeg do gornjeg eocena, najviše su rasprostranjeni unutar fliških naslaga na otočnom dijelu lista. Nalaze se na otocima Rabu i Krku i fragmentarno na Prviću i Golom. Naslage čine pješčenjaci s ulošcima lapora, a na Krku dolaze i fosiliferne vapnenci znatne debljine. U laporima su dominantno prisutne aglutinirane male foraminifere, te ostaci mahovnjaka, bodljikaša i sitnih gastropoda. Kod pješčenjaka se javljaju velike foraminifere i školjkaši, posebice na kontaktu s laporima. Česti su nalazi školjkaša, puževa, nešto ježinaca i koralja kod kompaktnih lapora, lapora i pješčenjaka u kontaktu, te pješčenjaka. Neki od fosila pronađenih na području Baške na otoku Krku su *Lucina saxorum*, *Ostrea gigantea*, *Cardium* cf. *dalmatinum*, *Natica vulcani* i *Turritella imbricataria*. Debljina ovih naslaga iznosi oko 600 metara, a ulošci lapora dolaze u različitim debljinama, od užih zona širine 20-30 m, do širih zona do 200 m. Laporci su u svježem stanju sivkastoplave, a u trošnom žućkasto-zelenkaste boje. Prema petrografskim analizama laporci sadrže 41% pijeska, oko 38%  $\text{CaCO}_3$  i oko 21% silta i gline, te pokazuju pješčano-vapnoviti karakter. Često se javlja horizontalni i vertikalni prijelaz lapora u pješčenjak, te je osobito na Krku zamijećena sporadična izmjena tanjih ili debljih uložaka biokalkarenita.

## 2.2. Laporci

Prema djelu „Sedimentne stijene“ (TIŠLJAR, 1994), ovdje je napravljen sažeti pregled definicije, podjele i geneze lapora. Laporci predstavljaju miješane karbonatno-glinovite

stijene sastavljene od varijabilnih odnosa kriptokristalastog ili mikrokristalastog kalcita i od siliciklastičnog detritusa pelitnih dimenzija kojeg čine prvenstveno gline, te feldspati, kvarc i tinjci. Dio kalcita može biti kemogenog porijekla tj. nastati izlučivanjem iz morske ili jezerske vode, a dio može biti najsitniji karbonatni detritus nastao fizikalnim i biogenim usitnjavanjem starijih karbonatnih stijena, dok je siliciklastični detritus (glina, silt) klastičnog porijekla. S obzirom na genezu komponenti koje čine lapore, ove stijene se smatraju kao mješoviti kemogeno-klastični sedimenti. Nadalje, laporom se smatra stijena koja sadrži između 20 i 80% gline i 20 i 80% kalcita. Prema omjerima gline i kalcita se može napraviti detaljnija podjela lapora pa se tako lapori s manjim udjelom glina, a velikim udjelom kalcita (65 – 80%), nazivaju kalcitom bogati lapori. Ako kod takvih lapora udio kalcita prelazi 80% onda se radi o glinovitom vapnencu, a ako pak ima manje karbonata u iznosu 10 – 20%, te sadrže značajne količine siliciklastičnog detritusa, lapori prelaze u kalcitične gline. Vrijedi jednako za lapore kojima je sadržaj glina 65 – 80%, te se nazivaju glinom bogati lapori. Budući da se u laporima nalazi i siliciklastični detritus, definicija lapora se može proširiti kao stijene koje sadrže 20 do 80% gline, 80 do 20% kalcita i manje od 10% siliciklastičnog materijala. Prema međusobnim udjelima navedenih triju komponenti, mogu se izvesti još neke kvantitativne klasifikacije ovih stijena. Primjerice, postoje siltozni lapori koji sadrže između 10 i 33% siliciklastičnog detritusa.

Za nastanak lapora u dubokomorskome okolišu, važno je razmotriti procese erozije, prijenosa i taloženja. Ovdje su obuhvaćene tri skupine procesa koji mogu djelovati samostalno, ali najčešće su prisutni u kombinaciji dva ili više procesa s različitim učinkom. Prvu skupinu čine procesi resedimentacije koji utječu na pretaloživanje detritusa prethodno istaloženog na plitkom šelfu i njima pripadaju gravitacijski tokovi: zrnski, detritni i fluidizacijski tokovi, te posebice turbiditne struje. Deblji slojevi miješano glinovito-karbonatnih lapora se mogu istaložiti kad ima dovoljno vremena između djelovanja dviju turbiditnih struja jer im je potreban miran okoliš i vrlo male brzine struja pri kojima se iz suspenzije mogu istaložiti najsitnije čestice praha i gline. Tu su još procesi taloženja detritusa prenošenog normalnim ili pridnenim strujama pri morskome dnu, uzduž ili niz padinu, a da ne prenose sedimente u suspenziji. Treću skupinu procesa predstavljaju površinske struje koje nose pelagični detritus kroz debeo vodeni sloj dubokog mora s klastičnom sedimentacijom. U takvim područjima se mogu taložiti velike količine hemipelagičnog taloga koji sadrži puno siliciklastičnog materijala (gline, kvarc, feldspati i vulkanski pepeo).

Svježe istaloženi glinoviti sediment ima vrlo visoku poroznost, te kad se na njega taloži sve više novog sedimenta i kada se povećava dubina zalijeganja zbog tlaka nadslojeva, nastupa mehanička dijageneza odnosno zbijanje ili kompakcija. Istovremeno se odvija i drugi mehanički dijagenetski proces u kojem dolazi do istiskivanja porne vode ili nekog drugog fluida, koji se nalaze u porama između čestica sedimenta. Za ovakve sedimente je vrlo značajan i kemijski dijagenetski proces gdje se može razlikovati rani i kasni stadij. U ranome stadiju dijageneze do 150 m dubine zalijeganja, omogućeno je jako strujanje pornih voda zbog još uvijek visoke poroznosti glinovitih sedimenta, a to pak pridonosi intenzivnoj izmjeni iona. Kako dubina zalijeganja raste, tako prevladavaju reduktivni uvjeti jer sve manje kisika može doprijeti u sediment. Elektrolitička koncentracija pornih voda je slična vodama u kojima su gline taložene, te se na minerale glina mogu fiksirati samo Mg i K ioni. Kemijskom dijagenezom se najviše mogu mijenjati minerali glina, na način da oni koji su nestabilni u novonastalim uvjetima prelaze u nove, stabilnije minerale. Za usporedbu, u mladim glinovitim sedimentima prevladavaju kaolinit, montmorilonit, miješano-slojne gline i illit, koji kod geološki starih glinovitih sedimenta prelaze u illit, muskovit i klorit. Kaolinit na dubinama većim od 3000 m, u potpunosti nestaje i transformira se u klorit i illit, a klorit može nastati već u ranom stadiju dijageneze gdje su obično bogati magnezijem, no intenzivnije nastaju u kasnom stadiju gdje su bogati željezom.

Litificirani lapor je stijena koja je prije dijagenetskih procesa na većim dubinama zalijeganja bila sastavljena od kalcita i gline s međusobnim odnosom koji odgovara laporu, a nakon dijagenetskih procesa u većim dubinama zalijeganja sadrži tipične minerale glina koji su se transformirali u hidrotinje, klorit, sericit ili muskovit. Takvi lapori iz starijih geoloških razdoblja mogu stvoriti poteškoće pri istraživanjima jer je kod njih dijagenetskim promjenama bitno izmijenjen prvobitni mineralni sastav glinovite komponente, te imaju drugačija fizikalna svojstva.

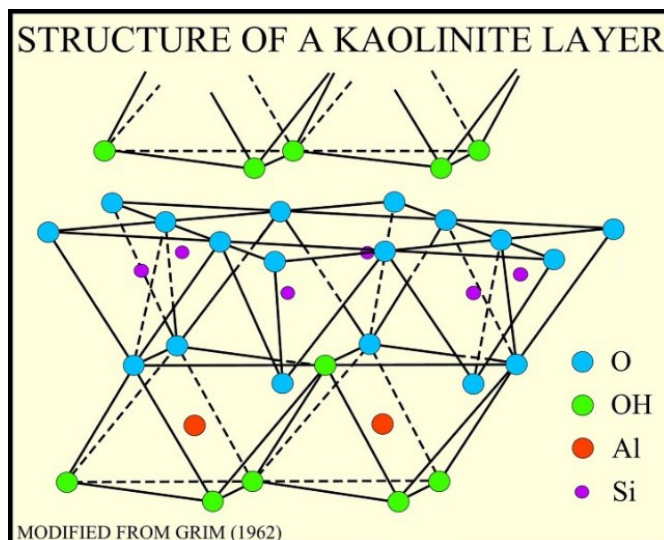
### 2.3. Minerali glina

Definicija pojma „glina“ opisuje prirodni materijal sačinjen od sitnozrnatih minerala koji pokazuje plastična svojstva uz prisutnost određene količine vode, te postaje krut nakon sušenja ili žarenja. Minerali glina definiraju se kao filosilikati koji primarno izgrađuju gline, ali i drugi minerali koji doprinose plastičnosti glina i koji postaju kruti nakon sušenja ili

žarenja. Postoje i asocirane faze ili minerali koji ne doprinose svojstvima vezanim uz minerale glina, a to su najčešće kvarc, kalcit, dolomit, feldspati, oksidi, hidroksidi, organska tvar. Veličina čestica nije jednako definirana u svim disciplinama pa se tako gline u geologiji i pedologiji opisuju kao čestice manje od 2  $\mu\text{m}$ , u sedimentologiji manje od 4  $\mu\text{m}$ , a u koloidnoj kemiji manje od 1  $\mu\text{m}$  (GUGGENHEIM i MARTIN, 1995).

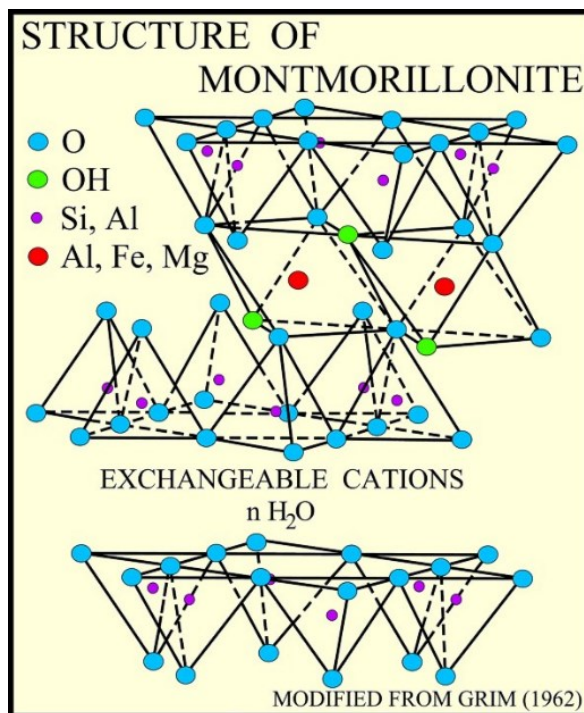
Osnovna jedinica u građi minerala glina je  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetraedar koji, povezan sa susjednim tetraedrima preko tri atoma kisika (bazalni kisici), gradi tetraedrijski sloj, dok se s četvrtim atomom kisika može povezivati s ostalim strukturnim jedinicama. Također, postoji i oktaedrijski sloj kojeg izgrađuju oktaedri međusobno povezani preko dva zajednička kisika od ukupno šest kisika ili OH skupina koji okružuju jedan kation  $\text{Al}^{3+}$  ili  $\text{Mg}^{2+}$ . Ovisno o kationu u oktaedru, razlikuju se trioktaedrijski filosilikati s brucitnim slojem, gdje je  $\text{Mg}^{2+}$  u oktaedarima, i dioktaedrijski filosilikati s gibsitnim slojem sa  $\text{Al}^{3+}$ . Povezivanje prethodno navedenih slojeva čini paket koji može biti kombinacija tetraedrijskog i oktaedrijskog sloja ili TO odnosno 1:1 paket, te kombinacija jednog tetraedrijskog ispod i drugog tetraedrijskog sloja iznad jednog oktaedrijskog kao 2:1 paket ili TOT. Podjela minerala glina na grupe temelji se na vrsti paketa i naboju, a prema strukturi i sastavu moguće su detaljnije podjele na podgrupe i mineralne vrste. Spomenuta podjela na grupe minerala glina je napravljena i ukratko opisana prema Sažetku preporuka odbora za nomenklaturu AIPEA o mineralima glina (BAILEY i CHAIRMAN, 1980).

Grupa kaolina – serpentina predstavlja jedinu grupu minerala glina čiji su paketi slojeva tipa 1:1 odnosno jednog tetraedrijskog i jednog oktaedrijskog (Slika 1). U pravilu nemaju naboj, ali ponekad se mogu pojaviti proslojci vermikulita, tinjca ili smektita, te međuslojna voda koji će stvoriti naboj (MOORE i REYNOLDS, 1997). Minerali kaolina su kaolinit, dickit, nakrit, halloysit, a neki od serpentina su krizotil, antigorit, lizardit. Karakterističan bazalni refleks 001 kod kaolina se nalazi na oko 7 Å, a nakon žarenja pri 550°C difrakcijski maksimum na 7 Å nestaje stoga se to uzima kao kriterij pri identifikaciji ovog minerala (STARKEY, 1984).



Slika 1: Struktura kaolinita [1]

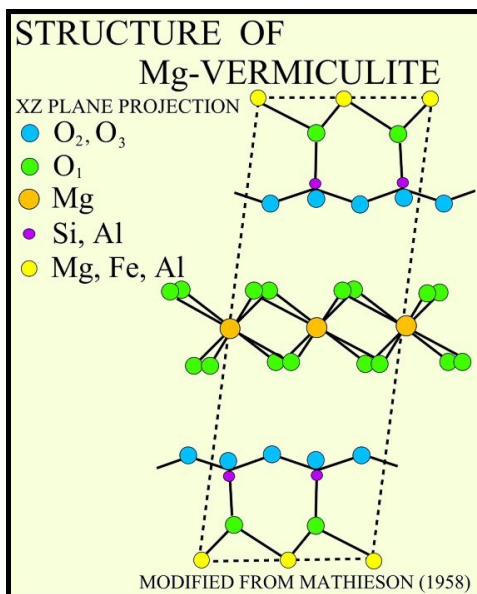
Strukturu minerala grupe smektita također čine 2:1 paketi, ali uz naboj od 0,2 do 0,6 uslijed zamjene u tetraedrijskom i/ili oktaedrijskom sloju, kojeg kompenziraju izmjenjivi hidratizirani međuslojni kationi Na i Ca (Slika 2). Ako u međusloj ulaze molekule vode ili polarne organske molekule, ovi minerali pokazuju sposobnost adsorpcije (bubrenje) odnosno  $d(001)$  se mijenja ovisno o prisutnosti vode, kationa (K, Na ili Ca), te veličini i lokaciji naboja. Dioktaedrijski smektiti su montmorillonit, beidellit i nontronit, a trioktaedrijski predstavljaju hectorit i saponit. Prema TUCKERU (2001), iako je karakteristični međumrežni razmak smektita oko 14 Å, zbog sposobnosti adsorpcije vode vrijednosti mogu varirati od 9,6 Å, kada nema adsorbiranih molekula vode, pa sve do 21,4 Å.



Slika 2: Struktura montmorillonita [2]

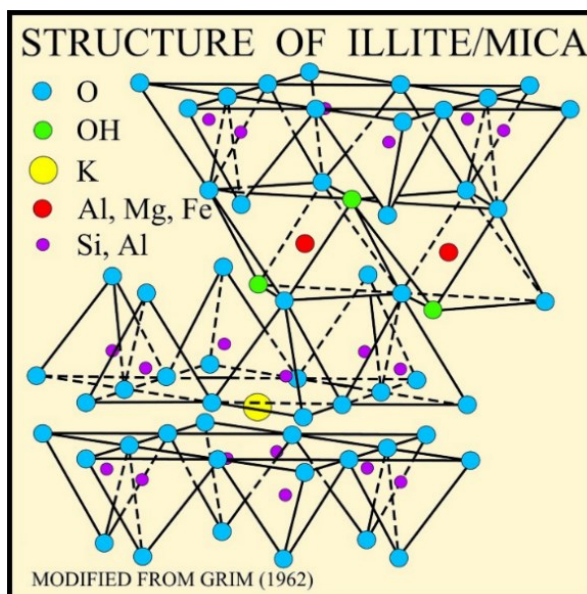
Grupa vermikulita pokazuje svojstvo bubrenja slično kao i smektiti, no ima nešto veći naboj od 0,6 do 0,9 koji ujedno omogućuje razlikovanje ove dvije grupe pri analizi. Također su građeni od 2:1 paketa (Slika 3) i uglavnom su međuslojni kationi Mg i Ca. Vermikuliti su uglavnom trioktaedrijski i kao takvi nastaju transformacijom trioktaedrijskih tinjaca (biotita) i klorita u uvjetima površinskog trošenja ili hidrotermalnom aktivnošću, a u tlima se javljaju i dioktaedrijski vermikuliti (SLOVENEK i BERMANEC, 2006). Vrijednosti međumrežnih razmaka ovih minerala su unutar raspona 14,5 – 18 Å, a kolabiraju također u varijabilnim vrijednostima ovisno o njihovoj složenoj građi slojeva (MOORE i REYNOLDS, 1997).





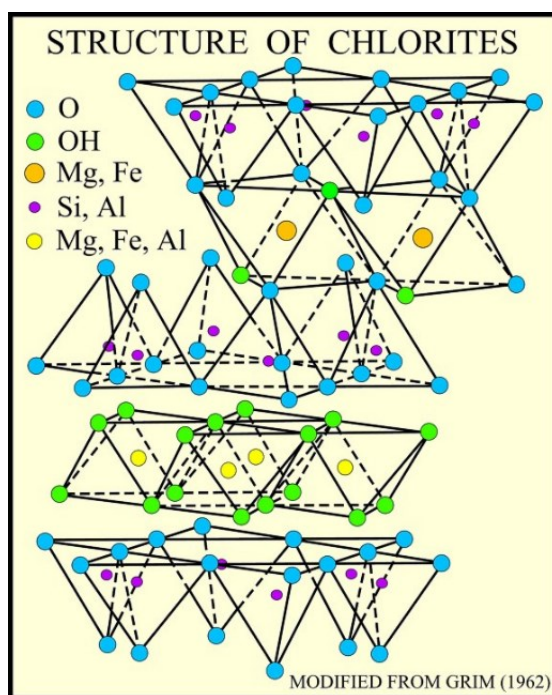
Slika 3: Struktura vermikulita [3]

U grupi tinjaca građu čine 2:1 paketi i naboj od 0,6 do 2 kojeg kompenziraju kationi (Slika 4). Prema vrsti međuslojnih kationa i međuslojnom naboju razlikuju se krsti tinjci, pravi tinjci i tinjci s manjkom međuslojnih kationa, a u njihovim podgrupama podijeljeni su na dioktaedrijske i trioktaedrijske tinjce (SLOVENEC i BERMANEC, 2006). Najčešći mineral glina u sedimentima je upravo tinjac illit, čija je karakteristična periodičnost oko 10 Å (TUCKER, 2001).



Slika 4: Struktura illita [4]

Grupa klorita ima promjenjivi naboj i pakete 2:1:1, odnosno imaju troslojnu strukturu s brucitnim međuslojem kojeg čine kationi i OH skupine (Slika 5), a debljina paketa iznosi oko 14Å (TUCKER, 2001). Prema takvoj građi sadrže dvije oktaedrijske mreže, jednu u silikatnom sloju 2:1 i drugu između slojeva, te ovisno o tome jesu li te oktaedrijske mreže dioktaedrijske ili trioktaedrijske, kloriti se mogu podijeliti u tri podgrupe: dioktaedrijski kloriti sadrže dvije dioktaedrijske mreže; di, trioktaedrijski imaju dioktaedrijsku mrežu u silikatnom sloju i trioktaedrijsku u međusloju; trioktaedrijski su s dvije trioktaedrijske mreže (SLOVENEČEK i BERMANEC, 2006).



Slika 5: Struktura klorita [5]

Često se javljaju miješanoslojni minerali glina koji se sastoje od međusobno isprepletenih slojeva uobičajenih glina kao što su illit/montmorillonit i klorit/montmorillonit. Miješanoslojni illit/smektit se javlja najčešće, čak češće od zasebnog illita ili smektita. Slojevi se mogu izmjenjivati nasumično, djelomično pravilno i pravilno u nizu, a postoje i posebna imena kod pravilno složenih slojeva pa se tako uređeni izmijenjeni slojevi klorit/montmorillonita nazivaju corrensit (TUCKER, 2001; MOORE i REYNOLDS, 1997).

## 2.4. Paleoklimatska interpretacija minerala glina

Na temelju djela „*The Paleoclimatic Interpretation of Clay Minerals in Sediments – a Review*“ (SINGER, 1984), ovdje je napravljen pregled o značaju minerala glina u sedimentima, na koji način oni mogu poslužiti u paleoklimatskoj interpretaciji, ali i kako se javljaju i rješavaju određeni problemi pri takvom istraživanju. Minerali glina, posebice oni koji se javljaju u marinskim sedimentima, mogu biti od velike važnosti u paleoklimatskim interpretacijama uvjeta u okolišu (SINGER, 1984; FAGEL, 2007). Upravo detritna frakcija dubokomorskih sedimenata, u kojoj se nalaze i minerali glina, sadrži važne informacije o uvjetima na okolnom kopnu i o mehanizmima kojima je taj materijal transportiran s kopna u more, a takva značajna uloga minerala glina je još od 1960-ih istraživana diljem svijeta uz pomoć metode rendgenske difrakcije (FAGEL, 2007). Minerali glina ne pružaju direktan uvid u parametre klimatskih promjena, ali predstavljaju zapise sveobuhvatnog klimatskog utjecaja, što ponekad može biti prednost za razliku od drugih primijenjenih paleoklimatskih metoda kao što su analize polena, mikrofosila ili kisikovih izotopa.

Kako bi minerali glina mogli doprinijeti u rekonstrukciji klime u prošlosti, potrebno je imati jasno definirane okolnosti tj. paleoklimatska interpretacija sedimentnih glina se temelji na nekoliko pretpostavki. Polazi se od činjenice da su prisutne gline u sedimentu detritnog podrijetla, da nisu naknadno alterirane dijagenetskim promjenama i da se njihova izvorišna područja mogu identificirati. U takvom scenariju gline su se u izvorištima formirale pri kontinentalnim uvjetima stoga predstavljaju produkte trošenja raznih stijena iz okolnog područja gdje su bile prisutne u tlu i profilima trošenja odnosno razvile su se *in situ* kao sekundarni produkti primarnih minerala. Tada minerali glina, nakon što se formiraju u sedimentu, predstavljaju pokazatelje prevladavajućih klimatskih uvjeta u području u kojem su nastale. Međutim, postoje slučajevi koji nisu u skladu s navedenim pretpostavkama, te se javljaju određena ograničenja. Stoga je u nastavku teksta opisano nekoliko faktora na koje treba obratiti pozornost prilikom paleoklimatske interpretacije minerala glina u marinskim sedimentima:

1) Iako se u sedimentima očekuju minerali glina detritnog podrijetla, neizbježna je pojava autigenih minerala. Materijal autigenog podrijetla je nastao unutar sedimenta kao rezultat reakcija koje uključuju kemijski najnestabilnije komponente, dok su detritni minerali produkti trošenja na kontinentima koji bivaju transportirani uglavnom tekućicama u more i

taloženi u sedimentu. Razlikovanje autigenih i detritnih minerala glina može biti otežano, a to se posebice odnosi na smektit koji je glavna komponenta mnogih mineralnih zajednica glina, a također je kritično i za paligorskit i sepiolit. U ovom slučaju je korisno razmotriti karakteristike kao što su morfologija, kristalinitet, kemijski sastav (sadržaj REE-ova) i asocirane mineralne zajednice, iako ni navedeno ponekad nije presudno u izvođenju zaključaka (SINGER, 1984).

2) Povezanost klimatskih parametara, izraženih kao intenzitet trošenja, i nastanka minerala glina nije uvijek posve jasna. Faktori kao što su topografija, izvorišni materijal, litologija i vrijeme mogu stvoriti dodatne komplikacije i utjecati na taj odnos. Primjer iz prakse koji ukazuje na ovu problematiku je smektit koji se može formirati u relativno suhim, polusušnim, ali i u vlažnim, suptropskim uvjetima, ovisno o topografsko-geomorfološkoj situaciji i uvjetima navodnjavanja.

3) Nadalje, nerijetko su prisutne dijagenetske promjene unatoč pretpostavkama u interpretaciji i nisu uvijek lako prepoznatljive. Dijagenetske promjene nakon istaloženog sedimenta mogu alterirati originalni sastav zajednice minerala glina, a uočavanje i izoliranje takvih promjena u interpretaciji je teško izvedivo. Od pomoći može biti razumijevanje napretka i kontinuiteta u morfologiji i kristalinitetu mineralnih faza, ali nije uvijek primjenjivo. Kod prisutnih miješanoslojnih glina poput smektit/illita, važno je uzeti u obzir potencijalne dijagenetske promjene čija se vjerojatnost pojave povećava s dubinom zatrpavanja sedimenta.

4) Tijekom transporta s kopna u more, detritni minerali glina u zajednici mogu proći kroz diferencijaciju što će utjecati na njihov sastav prisutan na krajnjem odredištu u taloženom sedimentu. Takva pojava se može odvijati kroz selektivnu eroziju izvorišnih tala, ili kao flokulacija tijekom transporta koja će više težiti pojavi kad zajednica minerala glina sadrži gline koje imaju velik raspon veličine čestica ili širok raspon disperzivnosti kao što je to slučaj za kaolinit ili klorit u kombinaciji sa smektitnim tipom minerala. Mediji, kojima se minerali glina prenose, također mogu povećati diferencijaciju u transportu u slučajevima kada imaju širok raspon saliniteta.

5) Poteškoće predstavlja i povezanost zajednice minerala glina sa specifičnim izvorišnim područjem. Transportni putevi od izvorišta do mjesta taloženja pod utjecajem su vrste agensa koji prenose minerale glina. Voda, led i vjetar će preferirano transportirati i akumulirati po

veličini i ponekad i mineralne frakcije, te najčešće djeluje više od jednog agensa na akumulaciju specifične mineralne zajednice. Ne može se očekivati da će djelovati konstantno kroz neko vrijeme ni u magnitudi ni u istom smjeru, pa tako morske struje, kao primjer, pokazuju promjene smjera djelovanja. Također se može stvoriti problem u slučaju masivnih submarinskih barijera koje privremeno prekidaju disperzivne puteve detritnih sedimentnih taloga uključujući i minerale glina. Ako su barijere uklonjene, erodirani mlađi sedimentni talozi opskrbljuju detritni sediment koji ne koreliraju s vremenskom skalom samog sedimenta i time nisu validni za interpretaciju.

Nakon brojnih istraživanja je utvrđeno da prisutne relativno velike količine minerala klorita, illita, paligorskita i kvarca predstavljaju relativno suhe klimatske uvjete, mineral kaolinit biva dominantan u relativno vlažnim periodima kad je izraženije kemijsko trošenje, a smektit pak ukazuje na klimu s izmjenjivim suhim i vlažnim sezonama (SINGER, 1984). S obzirom na ranije spomenute faktore, koji mogu izazvati poteškoće u interpretaciji, nužno je pažljivo izabrati reprezentativnu lokaciju uzorkovanja, te kritički pristupiti procjeni dobivenih podataka analize. Kod izbora tipa taložnog marinskog okoliša, najbolje su se pokazali prostori unutar bazena ili padina za razliku od platformi. Za kvalitetno uzorkovanje, poželjno je prikupiti što više uzoraka kako bi se sačuvala lateralna i vertikalna slika distribucije, te omogućila statistička procjena. Također je potreban interdisciplinarni pristup odnosno korelacije s analizama i drugih metoda kako bi se mogle upotrijebiti sve dobivene informacije o paleoklimi za sažeti uvid.

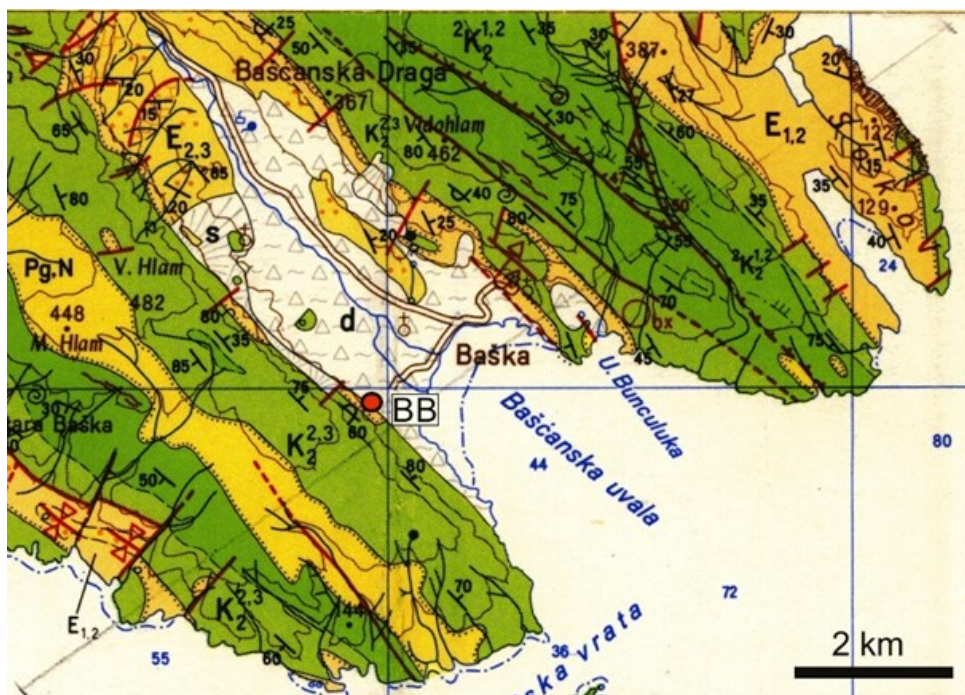
### 3. Materijali i metode istraživanja

#### 3.1. Terensko istraživanje i uzorkovanje

Na terenu je prikupljeno ukupno 12 uzoraka lapora od kojih je pet uzoraka, BB1, BB2, BB5, BB10 i BB11, uzeto iz izdanka na lokalitetu u blizini plaže Baška na jugoistočnom dijelu otoka Krka (Slika 6). Točan položaj lokaliteta je označen na geološkoj karti na slici 7. Prema stratigrafskom odnosu na terenu, te pregledom geološke karte (MAMUŽIĆ et al, 1969; OGK 1:100000 List Rab), ustanovljeno je da navedenih pet uzoraka datiraju iz doba luteta odnosno određena starost je 47,8 - 41,2 milijuna godina.



Slika 6: Lokalitet plaža Baška gdje je prikupljena BB skupina uzoraka.



Slika 7: Geološka karta Bašćanske uvale s oznakom lokacije prikupljene BB skupine uzoraka. E<sub>1,2</sub> – donji, srednji eocen; E<sub>2,3</sub> – srednji, gornji eocen; K<sub>2,3</sub> – gornja kreda, turon senon (isječak OGK 1:100000 List Rab; MAMUŽIĆ et al., 1969).

Sljedeća dva lokaliteta nalaze se na otoku Hvaru. Na jugozapadnoj strani u okolici plaže Podstine prikazane na slici 8, prikupljena su tri uzorka lapora PP1, PP2 i PP4 na izdanku prikazanom na slici 9. Točna lokacija je označena na proučenoj geološkoj karti prikazanoj na slici 10 (BOROVIĆ et al, 1976, OGK 1:100000, List Vis). Kod navedenih uzoraka je određeno da su priabonske starosti (priabon 37,2 – 33,9 milijuna godina), odnosno nakon srednjoeocenskog klimatskog optimuma pred kraj bartona, MECO (40,5 – 40 milijuna godina).



Slika 8: Lokalitet plaža Podstine gdje je prikupljena PP skupina uzoraka



Slika 9: Izdanak na kojem je prikupljena PP skupina uzoraka



Slika 10: Geološka karta plaže Podstine s označenom lokacijom prikupljenih PP uzoraka.

E<sub>1,2</sub> – donji, srednji eocen; E<sub>2,3</sub> – srednji, gornji eocen; K<sub>2</sub> – gornja kreda (isječak OGK 1:100000, List Vis; BOROVIĆ et al, 1976)

Istočno od plaže Podstine na Hvaru nalazi se plaža Zaraće prikazana na slici 11, gdje su iz profila izuzeta ukupno četiri uzorka ZAR1, ZAR2, ZAR5 i ZAR10 (Slika 12). Najstariji uzorak ima oznaku ZAR1, a ZAR10 predstavlja najmlađi uzorak u rasponu njihova vremena taloženja tijekom priabona (37,2 – 33,9 milijuna godina). Lokacija prikupljanja uzoraka je označena na isječku geološke karte prikazanom na slici 13 (MARINČIĆ i MAJCEN, 1976, OGK 1:100000 List Jelsa).

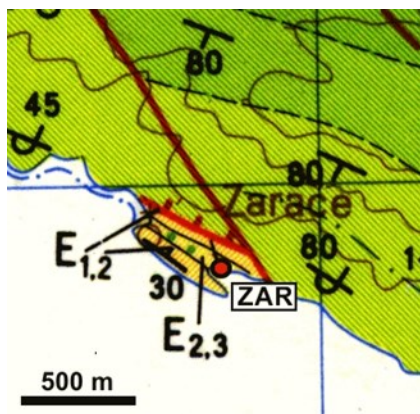




Slika 11: Plaža Zračće, lokacija prikupljenih ZAR uzoraka



Slika 12: Izdanak na kojem je prikupljena ZAR skupina uzoraka



Slika 13: Geološka karta plaže Zaraće s oznakom lokacije na kojoj su prikupljeni ZAR uzorci. E<sub>1,2</sub> – donji, srednji eocen; E<sub>2,3</sub> – srednji, gornji eocen (isječak OGK 1:100000 List Jelsa; MARINČIĆ i MAJCEN, 1976)

### 3.2. Određivanje udjela karbonata – metoda kalcimetrije

Prethodno analizi u sklopu ovog rada, prikupljeni uzorci stigli su obrađeni na način da su stijene lapora usitnjene u ahatnom tarioniku do veličine čestica finog praha. Najprije je provedena kalcimetrija odnosno određivanje udjela karbonata na svakom od ukupno 12 uzoraka, dok se preostala količina uzoraka iskoristila za analizu rendgenske difrakcije na prahu.

Postupak kalcimetrije se temelji na volumetrijskom mjerenju CO<sub>2</sub> uz pomoć Scheiblerovog kalcimetra u kojem se određena količina uzorka otapa HCl kiselinom i pri čemu se odredi količina oslobođenog CO<sub>2</sub>. Prvo se uzima standardni uzorak koji predstavlja čisti CaCO<sub>3</sub>. Izmjeri se njegova masa, te se utvrdi njegova količina razvijenog CO<sub>2</sub> pri određenoj trenutnoj temperaturi i tlaku kako bi se iz određene tablice očitao faktor F za potrebe izračuna udjela karbonata u 12 uzoraka mjerenih pri istim uvjetima. Dobivena mjerenja se uvrste u slijedeći izraz:

$$\% \text{CaCO}_3 = (\text{ml CO}_2 \times F \times 2,274 \times 100) / m$$

Gdje je: F = masa 1 ml CO<sub>2</sub> pri temperaturi i tlaku provođenja analize

m = masa uzorka

### 3.3. Priprema uzoraka za izradu neorijentiranih preparata i orijentiranih preparata (izdvajanje glinovite frakcije)

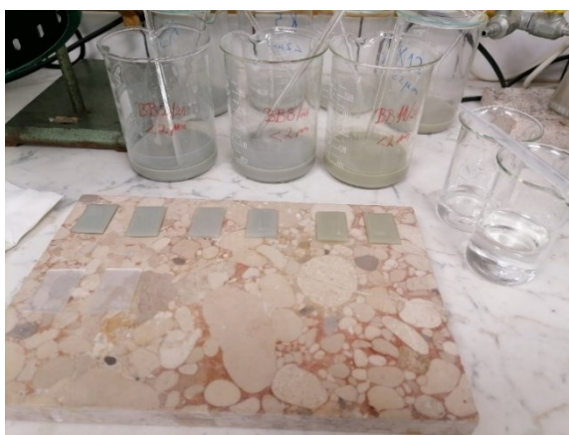
Kako bi se dobile prve informacije o prisutnim fazama u uzorku, izrađuju se neorijentirani preparati na način da se uzorci usitne u ahatnom tarioniku, te se dobiveni fini prah ravnomjerno raspoređi u aluminijski nosač. Čestice su nasumično orijentirane u tako pripremljenom uzorku i difrakcijski maksimumi minerala glina mogu se poklapati s maksimumima drugih minerala. Da bi se to izbjeglo, za identifikaciju minerala glina se izdvaja glinovita frakcija iz uzoraka, te se izrađuju orijentirani preparati gdje su čestice minerala glina preferirane orijentacije odnosno njihove bazalne plohe su paralelne s preparatom (predmetnim stakalcem). Nakon izrađenih i snimljenih neorijentiranih preparata, slijedi izdvajanje glinovite frakcije iz koje će se izraditi orijentirani preparati.

Da bi se izdvojile čestice minerala glina, potrebno je najprije uzorke obraditi kroz nekoliko tretmana kojima se uklanjaju organska tvar, karbonati i Fe-Al-Mn oksidi i hidroksidi. Organska tvar je izdvojena postepenim dodavanjem 15% vodikovog peroksida uz miješanje staklenim štapićem u staklenoj posudi od 600 ml. Sličnim postupkom uz oprez, uklonili su se karbonati ulijevanjem razrijeđene (5%) octene kiseline s kojom oni mogu burno reagirati. Uzorci su nakon svakog postupka po jedanput isprani vodom. Za izdvajanje Fe-Al-Mn oksida i hidroksida korišten je Tammov reagens (Slika 14). Ova otopina se priprema otapanjem 16,15 g amonij oksalata  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u jednoj staklenoj čaši i 10,90 g oksalatne kiseline  $\text{COOH-COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u drugoj staklenoj čaši. Zatim se navedene otopine miješaju dolijevanjem u odmjernu tikvicu od 1000 ml, te se dodaje destilirana voda i dobro se promiješa kako bi se otopina homogenizirala. Također je važno da se, nakon dodavanja ove otopine u uzorke, reakcija odvija u zatamnjenom prostoru.



Slika 14: Uzorak BB5 nakon dodavanja Tammovog reagensa

Uzorci iz kojih su uklonjeni karbonati, organska tvar i Fe-Mn-Al oksidi i hidroksidi su centrifugirani kako bi se izdvojila glinovita frakcija (frakcija  $< 2 \mu\text{m}$ ) iz uzorka, sukladno Stokesovom zakonu koji navodi da je fizikalna sila koja usporava kretanje tijela kroz neki fluid proporcionalna brzini tijela, njegovom radijusu i viskozitetu fluida. Tako izdvojena glinovita frakcija nakapavana je u suspenziji na predmetno stakalce, koje je prethodno malo pobrušeno kako bi se površina stakla pripremila za bolje prijanjanje glinovitih čestica. Tako pripremljena stakalca stavljeni su na sušenje, čime se stvara tanak sloj orijentiranih čestica gline, te su time uzorci spremni za analizu rendgenskom difrakcijom na prahu (Slika 15). Pripremljena su po dva stakalca za svaki uzorak.



Slika 15: Priprema orijentiranih preparata za određivanje minerala glina u uzorcima.

### 3.4. Metoda rendgenske difrakcije

Jedna od osnovnih metoda u mineraloškim istraživanjima i glavna u području istraživanja minerala glina je metoda rendgenske difrakcije. Ovdje donosim kratak pregled principa rada metode rendgenske difrakcijske analize prema udžbeniku „Opća mineralogija“ (SLOVENEK, 2011).

Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi reda veličine  $10^{-10}$  m odnosno 0,1 nm ili 1 Å, koje se stvaraju uz pomoć rendgenske cijevi. Osnovni dijelovi su izvor zračenja, a to je rendgenska cijev, detektor ili brojač koji registrira raspršeno zračenje, nosač koji sadrži uzorak, goniometar koji osigurava da se uzorak kao i rendgenska cijev i detektor zakreću kako bi se ostvarila difrakcija zračenje pod različitim kutovima i zadovoljili uvjeti Braggovog zakona, kao i niz različitih pukotina za usmjeravanja i oblikovanje dolaznog i difraktiranog rendgenskog zračenja te monokromator. Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine valne duljine rendgenskih zraka što omogućuje pojavu difrakcije, odnosno u nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala pojavljuju se difrakcijski maksimumi dovoljnog intenziteta stoga se oni mogu detektirati. Difrakcijska slika je raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriran na filmu ili pomoću brojača, a taj raspored ovisi o unutarnjoj simetriji kristala, broj maksimuma raste sa sniženjem simetrije kristala i povećanjem dimenzija jedinične ćelije, a intenziteti maksimuma ovise o sadržaju jedinične ćelije.

Braggov zakon pojavu difrakcije rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj rešetki kristala tumači refleksijom zraka na skupovima mrežnih ravnina. Skup mrežnih ravnina ima međumrežni razmak ( $d$ ), na skup pada snop paralelnih monokromatskih rendgenskih zraka pod kutem  $\theta$ . Zakon glasi: do refleksa na nekom skupu mrežnih ravnina ( $hkl$ ) s međumrežnim razmakom  $d_{hkl}$  dolazi uz onaj kut  $\theta_{hkl}$  za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Difrakcijska slika praha može se dobiti na dva načina: 1) rendgenskim kamerama koje registriraju efekt difrakcije na filmu i čija je upotreba danas zastarjela, 2) snimanje pomoću difraktometra s brojačem. Kao i kod difraktometra za monokristale, difraktometar za prah također registrira intenzitete difrakcijskih maksimuma pomoću proporcionalnog ili scintilacijskog brojača. Uzorak se usitni do konzistencije finog praha i nanese na aluminijski

nosač koji se postavlja simetrično prema upadnom i difraktiranom snopu. Tijekom zračenja, mijenja se kut pod kojim zrake padaju na pločasti uzorak, a detektor registrira promjene intenziteta difraktiranog zračenja.

Snimanjem na rendgenskom difraktometru Philips PW 2040/60 X'Pert PRO, dobiveni su rendgenogrami cijelostijenskih neorijentiranih preparata za 12 uzoraka koji pokazuju ukupan mineralni sastav. Raspon snimanja za cijelostijenske neorijentirane preparate je  $4-65^{\circ}2\theta$  i korišteno je  $\text{CuK}\alpha$  zračenje i Pixcel detektor.

Nakon laboratorijske pripreme uzoraka odnosno izdvajanja glinovite frakcije, pripremljeni orijentirani preparati svih 12 uzoraka snimani su u nekoliko navrata u rasponu kutova od  $4$  do  $20^{\circ}2\theta$  i korišteno je  $\text{CuK}\alpha$  zračenje, također u Pixcel detektor. Uzorci su prvo snimani nakon što su osušeni na zraku bez dodatnih tretmana, zatim je snimljeno stanje nakon dodavanja etilen-glikola, te naposljetku snimanje nakon žarenja preparata na  $400^{\circ}\text{C}$  i nakon žarenja na  $550^{\circ}\text{C}$ .

## 4. Rezultati

### 4.1. Rezultati kalcimetrije

Metodom kalcimetrije su utvrđeni udjeli karbonata za svaki od ukupno 12 uzoraka (Tablica 1). Udio karbonatne komponente se pretežno pokazao najvećim kod PP skupine uzoraka gdje uzorak PP2 sadrži čak 78,07% karbonatne komponente. U odnosu na PP skupinu, kod BB skupine su uzorci pokazali niske udjele karbonata gdje je primjer uzorak BB2 s najmanjim udjelom karbonata iz te skupine sa 28,04%. Skupina ZAR uzoraka pokazuje varijacije na način da najstariji uzorak ZAR1 sadrži najviše udjela karbonatne komponente od 62,37%, koji se zatim postepeno smanjuje kako i starost uzoraka opada, te najmlađi uzorak ZAR10 sadrži najmanji udio karbonata od 20,18%.

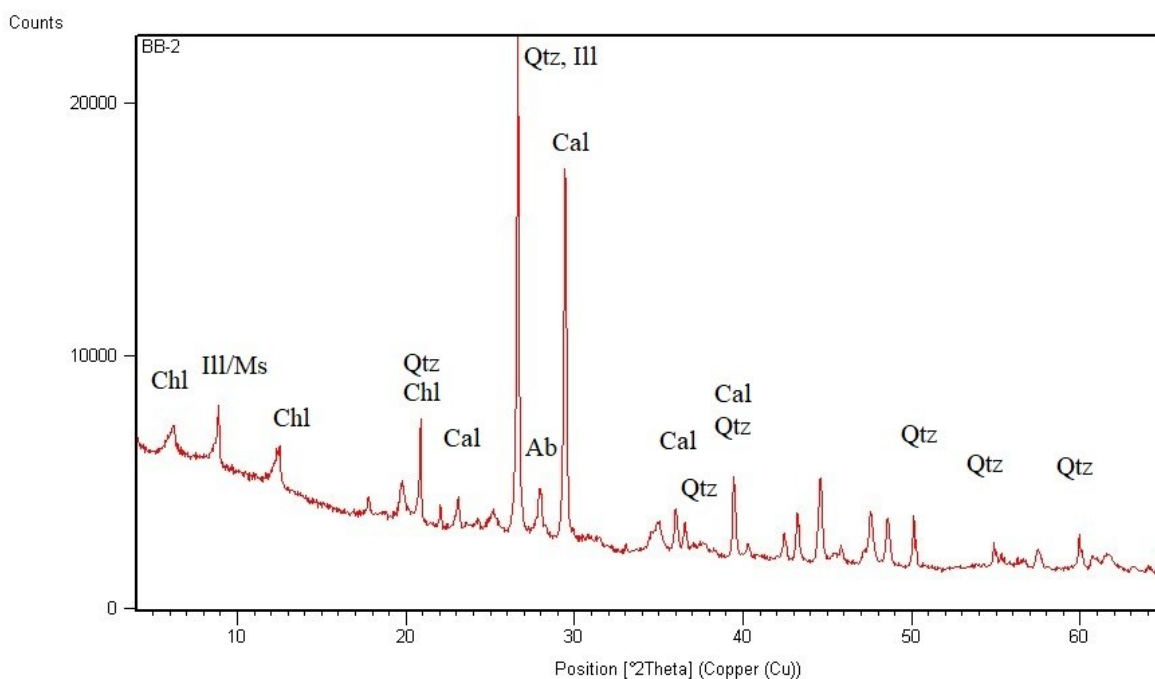
Tablica 1: Prikaz udjela karbonatne komponente u pojedinim uzorcima

Oznaka uzorka	Udio karbonatne komponente u uzorku (%)
BB 2	28,04
BB 5	35,60
BB 8	34,46
BB 10	36,03
BB 11	34,95
PP 1	65,96
PP 2	78,07
PP 4	73,44
ZAR 1	62,73
ZAR 2	51,22
ZAR 5	23,29
ZAR 10	20,18

## 4.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize

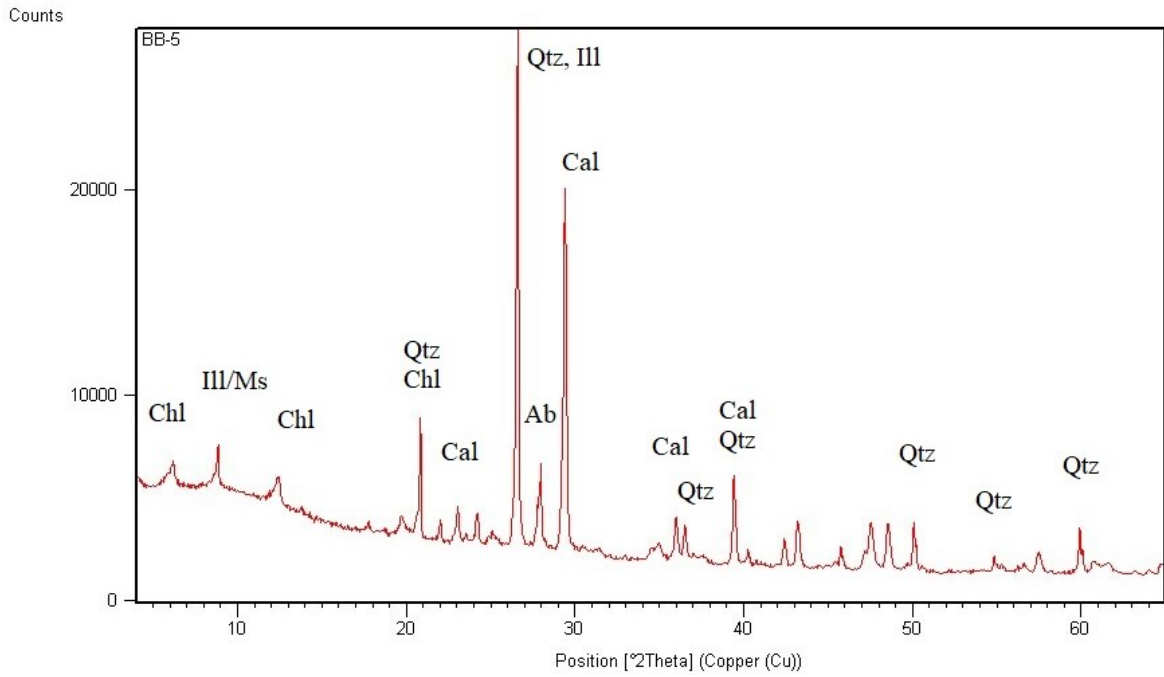
### 4.2.1. Rezultati cijelostijenskih neorijentiranih preparata (*whole-rock*)

Rendgenogrami su interpretirani pomoću programa X'Pert HighScore (Panalytical, 2004) i literature (Brown, 1961), te su na temelju prisutnih difrakcijskih maksimuma određeni minerali označeni na slikama 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27. Kod svih uzoraka su zapaženi minerali kvarc, kalcit i minerali glina (klorit, illit/muskovit), te se pojavljuju plagioklasi (albit) kod uzoraka s lokaliteta Baška, te kod uzoraka ZAR5 i ZAR10.

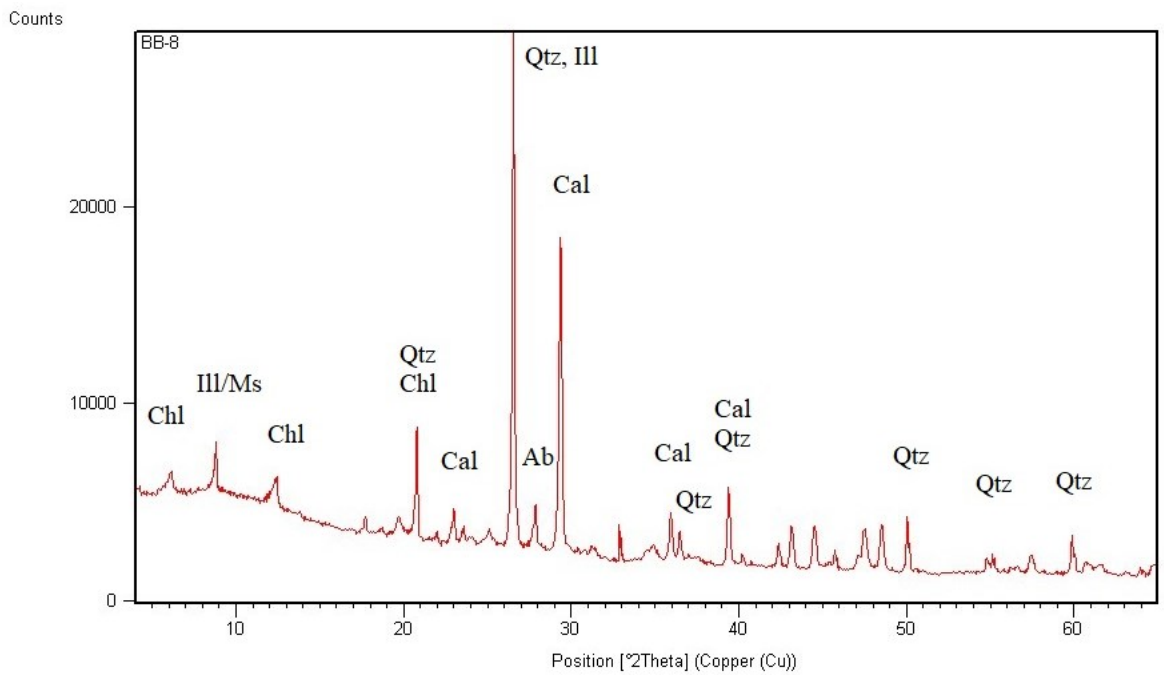


Slika 16: Rendgenogram cijelostijenskog neorijentiranog preparata uzorka BB2. Chl – klorit, Ill/Ms – illit/muskovit, Qtz – kvarc, Cal – kalcit, Ab – albit

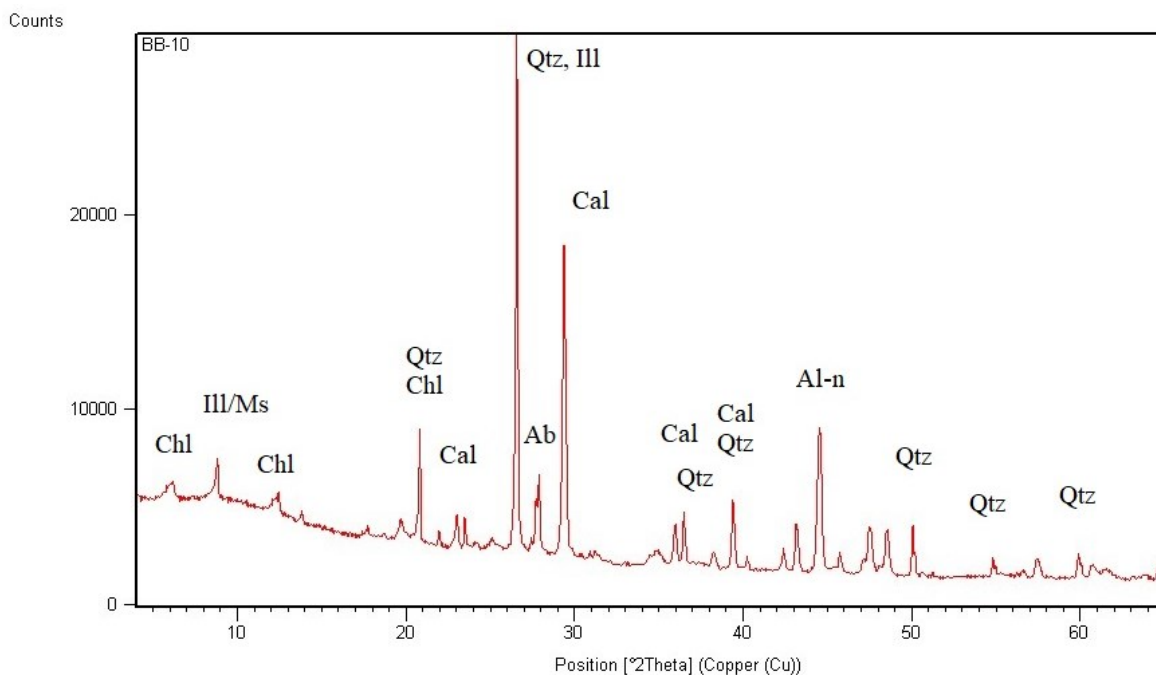




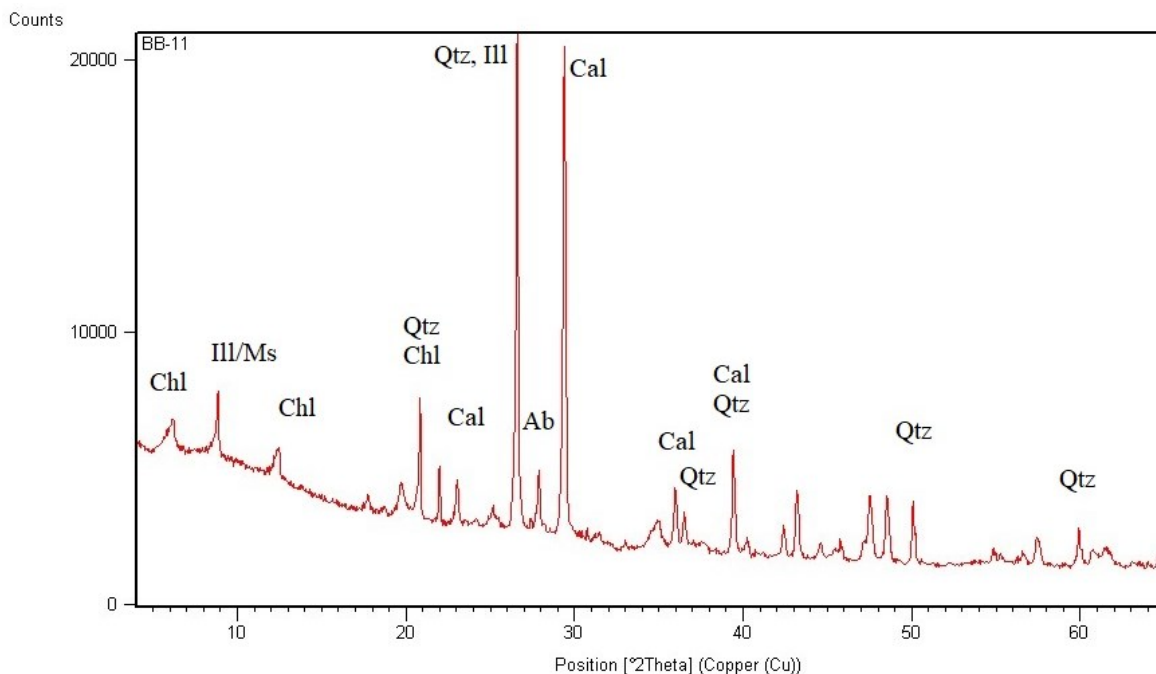
Slika 17: Rendgenogram cijelostijenskog neorijentiranog preparata uzorka BB5. Chl – klorit, Ill/Ms – illit/muskovit, Qtz – kvarc, Cal – kalcit, Ab – albit



Slika 18: Rendgenogram cijelostijenskog neorijentiranog preparata uzorka BB8. Chl – klorit, Ill/Ms – illit/muskovit, Qtz – kvarc, Cal – kalcit, Ab – albit

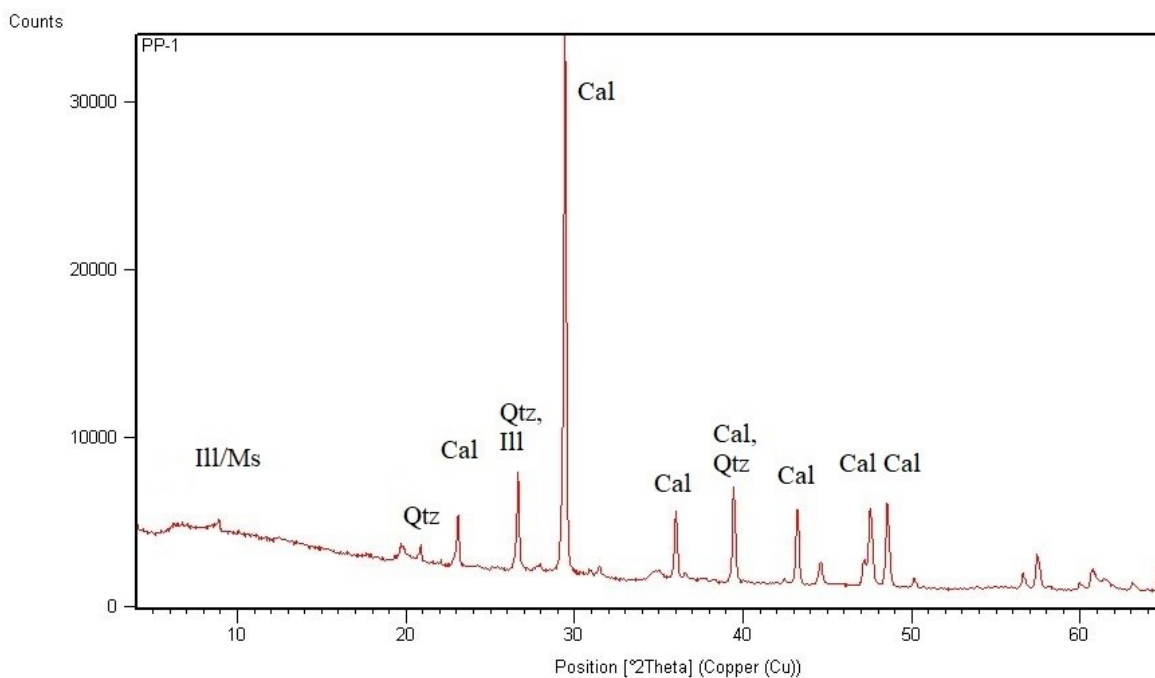


Slika 19: Rendgenogram cijelostijenskog neorijentiranog preparata uzorka BB10. Chl – klorit, Ill/Ms – illit/muskovit, Qtz – kvarc, Cal – kalcit, Ab – albit.

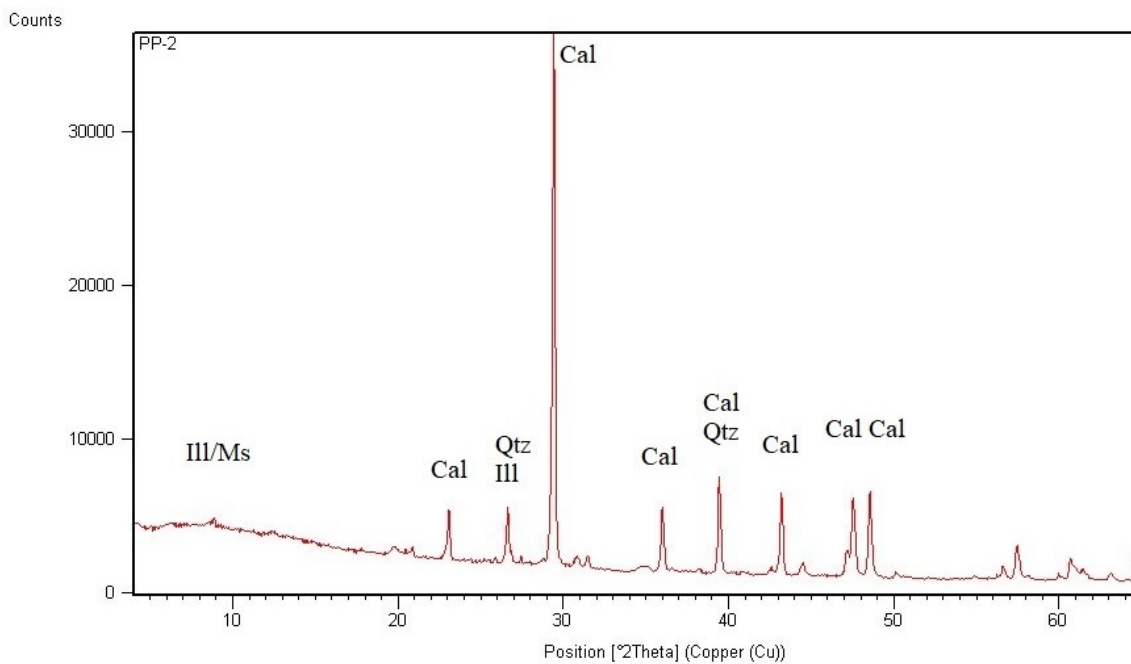


Slika 20: Rendgenogram cijelostijenskog neorijentiranog preparata uzorka BB11. Chl – klorit, Ill/Ms – illit/muskovit, Qtz – kvarc, Cal – kalcit, Ab – albit.

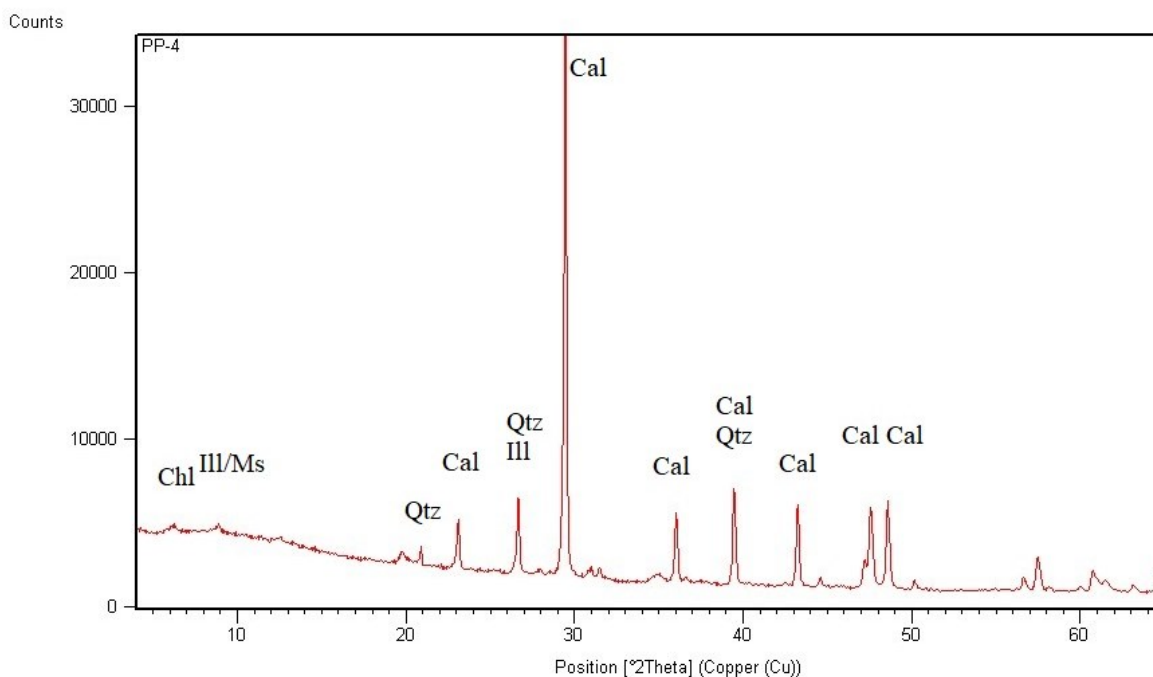
U uzorcima s lokaliteta Podstine (Predsjednička plaža) nedostaju plagioklasi, intenziteti difrakcijskih maksimuma kvarca su puno manji ili neuočljivi za razliku od intenziteta maksimuma kvarca kod BB uzoraka. Difrakcijski maksimumi minerala glina su slabi ili izostali, a intenziteti maksimuma kalcita su jaki i oštri.



Slika 21: Rendgenogram cijelostijenskog neorijentiranog preparata uzorka PP1. Ill/Ms – illit/muskovit, Qtz – kvarc, Cal – kalcit.

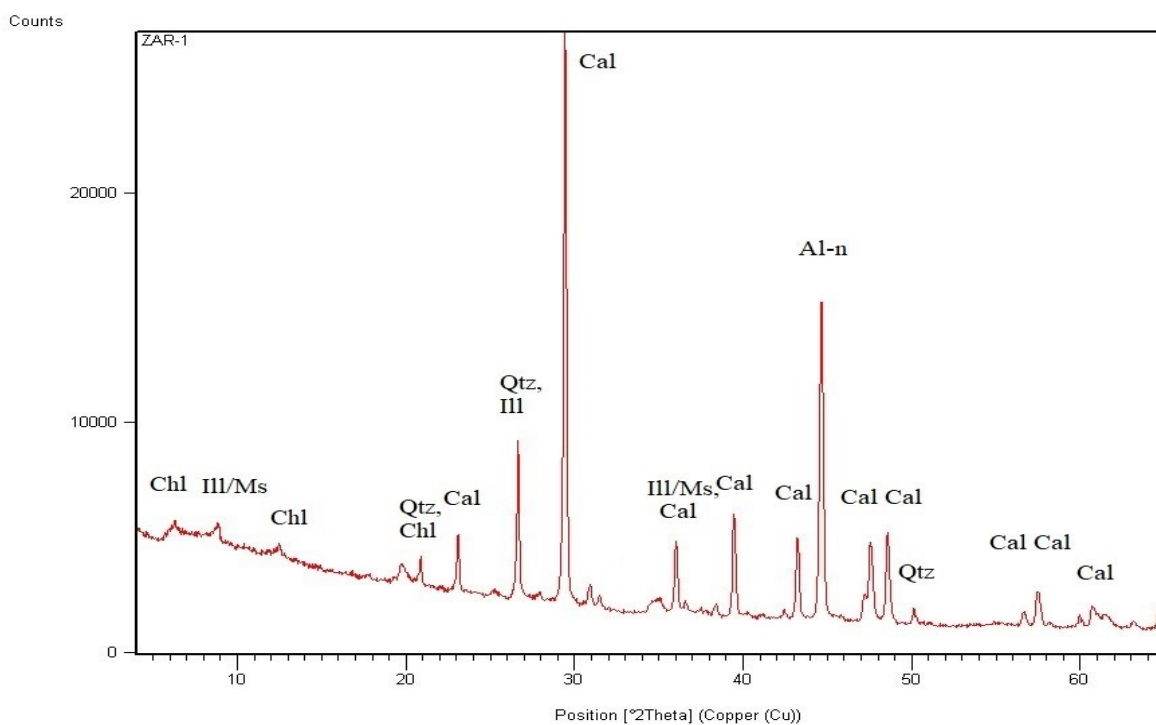


Slika 22: Rendgenogram cijelostijenskog neorijentiranog preparata uzorka PP2. Ill/Ms – illit/muskovit, Qtz – kvarc, Cal – kalcit.

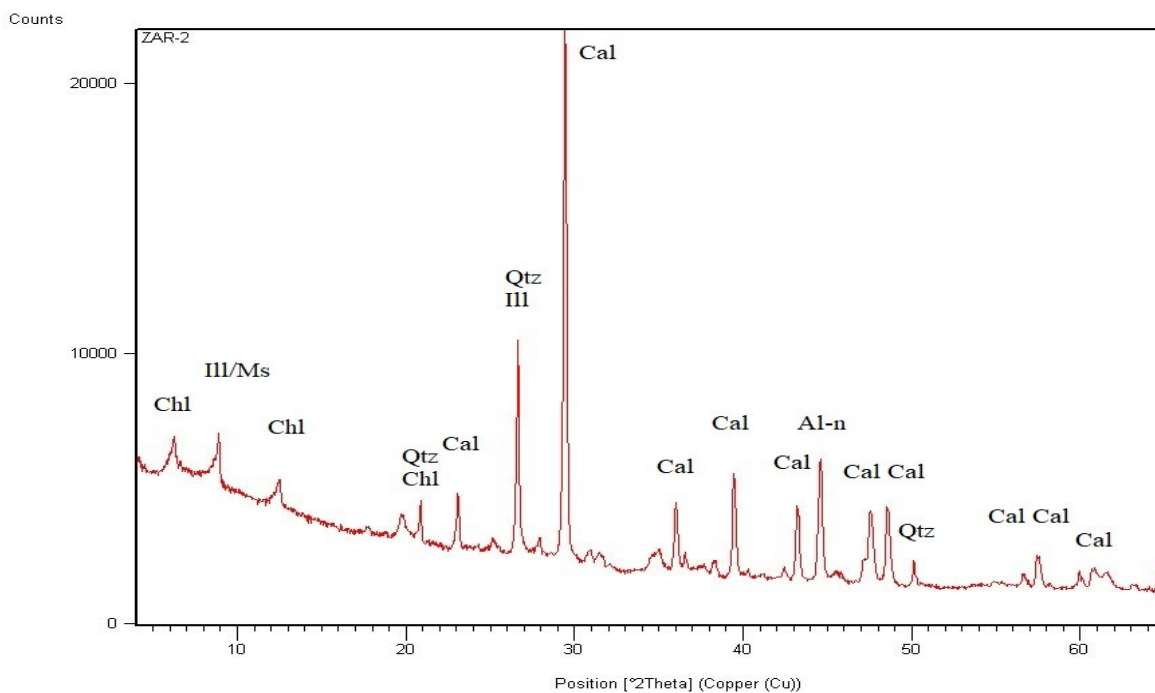


Slika 23: Rendgenogram cijelostijenskog neorijentiranog preparata uzorka PP4. Chl – klorit, Ill/Ms – illit/muskovit, Qtz – kvarc, Cal – kalcit.

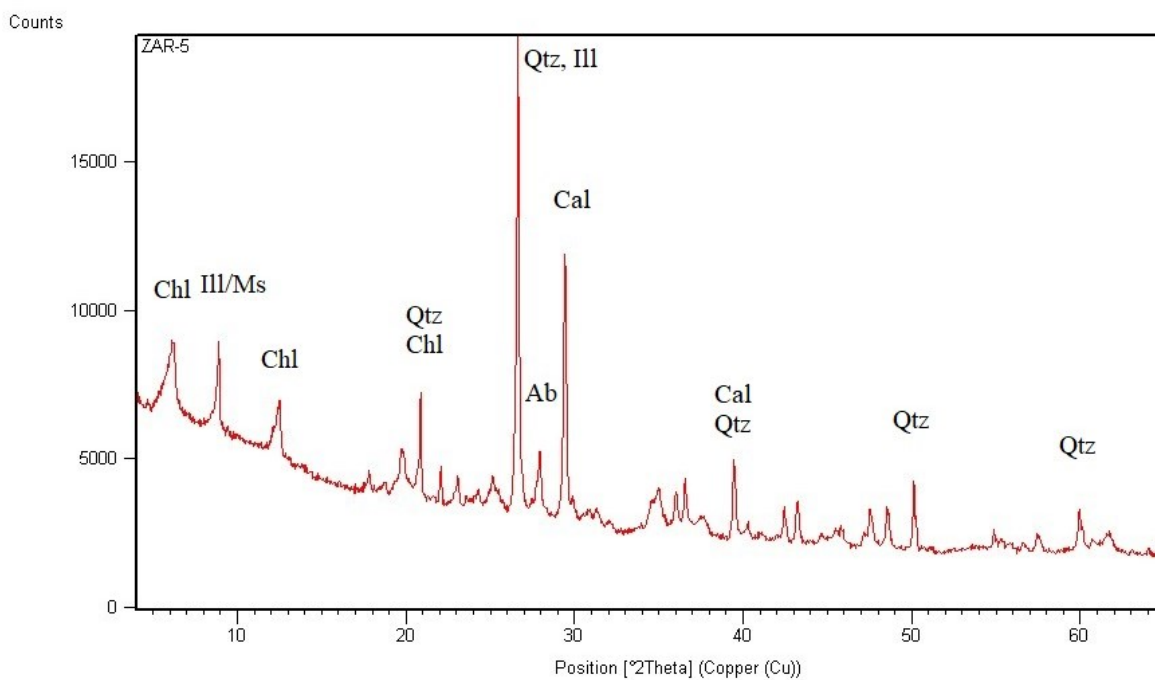
Uzorci s lokaliteta Zaraće pokazuju neke promjene u mineralnom sastavu. Kod uzoraka ZAR1 i ZAR 2 intenziteti difrakcijskih maksimuma kvarca i minerala glina su manji, a kod kalcita veći u odnosu na intenzitete maksimuma navedenih minerala vidljivih kod uzoraka ZAR5 i ZAR10. Također su uočeni plagioklasi (albit) kod uzoraka ZAR5 i ZAR10.



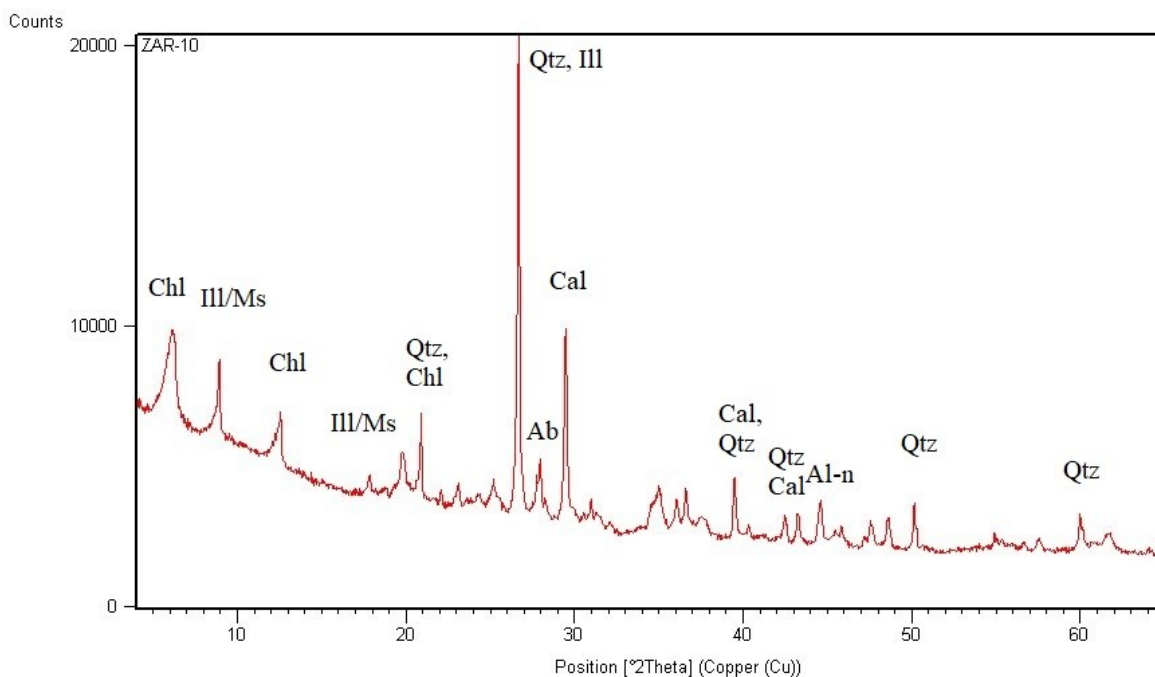
Slika 24: Rendgenogram cijelostijenskog neorijentiranog preparata uzorka ZAR1. Chl – klorit, Ill/Ms – illit/muskovit, Qtz – kvarc, Cal – kalcit, Al-n – aluminijev nosač



Slika 25: Rendgenogram cijelostijenskog neorijentiranog preparata uzorka ZAR2. Chl – klorit, Ill/Ms – illit/muskovit, Qtz – kvarc, Cal – kalcit.



Slika 26: Rendgenogram cijelostijenskog neorijentiranog preparata uzorka ZAR5. Chl – klorit, Ill/Ms – illit/muskovit, Qtz – kvarc, Cal – kalcit, Ab – albit.



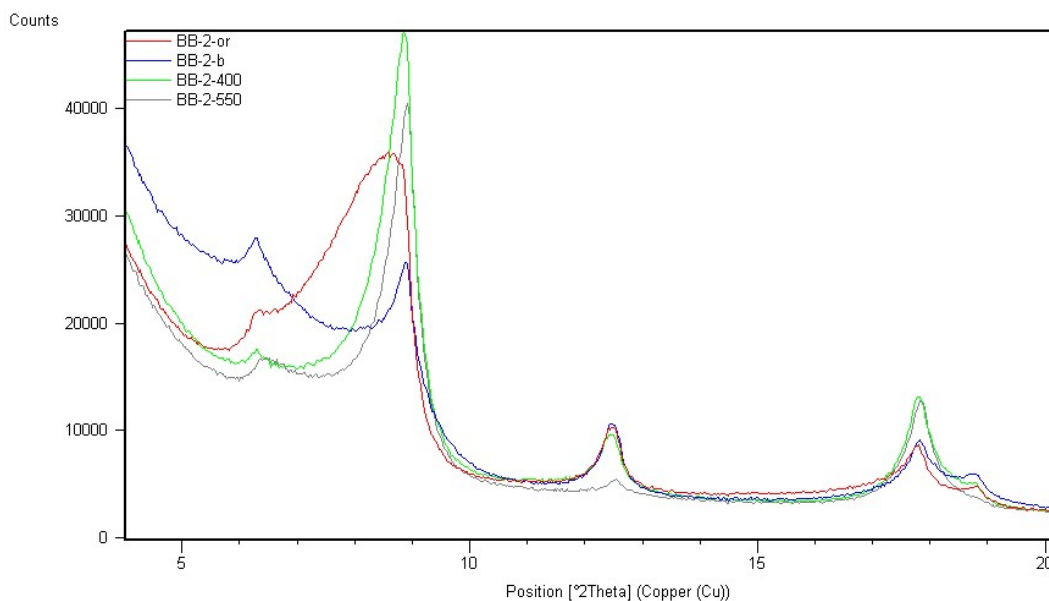
Slika 27: Rendgenogram cijelostijenskog neorijentiranog preparata uzorka ZAR10. Chl – klorit, Ill/Ms – illit/muskovit, Qtz – kvarc, Cal – kalcit, Ab – albit, Al-n – aluminijev nosač

#### 4.2.2. Orijentirani preparati BB skupine uzoraka

Po četiri rendgenograma za svaki uzorak, prikazani su usporedno na jednoj slici i označeni različitim bojama i oznakama kako bi se lakše interpretirali (Slike 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39). Očitani su difrakcijski maksimumi, na temelju kojih su, uz pomoć programa X'Pert HighScore (Panalytical, 2004), određeni minerali glina i čije su vrijednosti međumrežnih razmaka  $d(\text{Å})$  prije i nakon tretmana orijentiranih uzoraka prikazane tablično (Tablice 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13).

Gledajući prvi difrakcijski maksimum odnosno refleks 001 na 14,14850 Å, 002 refleks na 7,1394 Å, 003 refleks na 4,71779 Å, karakterističnih za mineral glina klorit, vrijednosti međumrežnog razmaka  $d(\text{Å})$  se ne mijenjaju značajno nakon dodatnih tretmana, ali uočava se razlika u intenzitetu kod refleksa 002 i 003 nakon provedenog tretmana žarenja na 550°C tj. dolazi do njihovog smanjenja što upućuje na prisutnost klorita. Prema racionalnom slijedu difrakcijskih maksimuma 10,0329, 4,98979 i 3,34291 Å, te zadržavanjem njihove pozicije nakon tretmana, utvrđen je mineral illit. Prisutan je mineral

kaolinit čiji difrakcijski maksimum 001 na 7,06865 Å nestaje. Nadalje, kod svih uzoraka je vidljivo proširenje difrakcijskog maksimuma na kutovima od 7 do 9 °2θ, koje nakon tretiranja etilen-glikolom nestane odnosno u nekim slučajevima se pojave očitavanja na nižim kutovima zbog njihovog pomaka, što upućuje na prisutnost još jednog minerala glina koji ima svojstvo bubrenja. Navedena očitavanja takvih difrakcijskih maksimuma u tablicama predstavljaju vrijednosti za miješanoslojnu glinu illit/smektit.

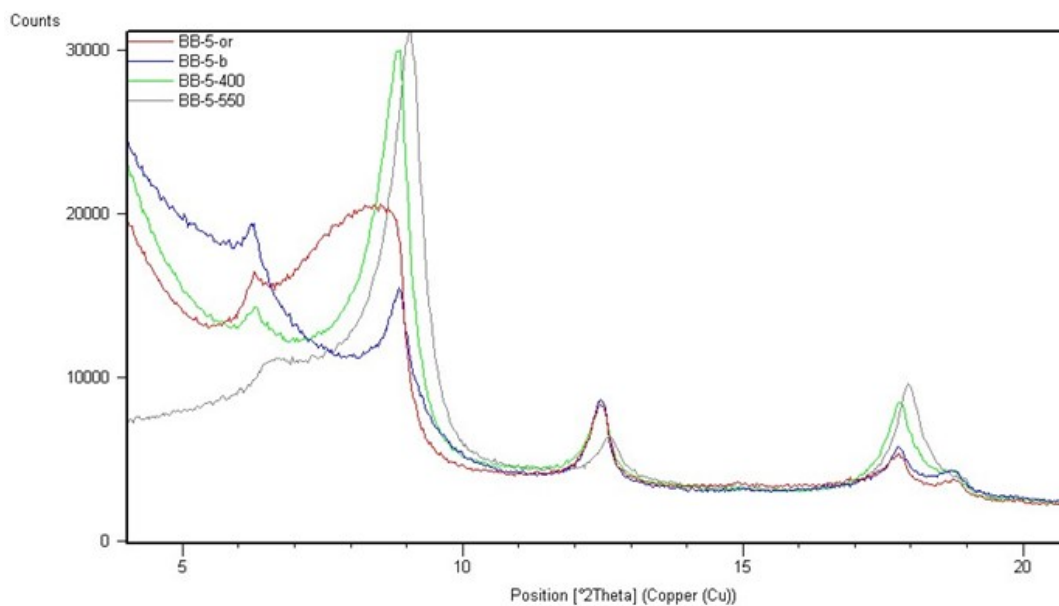


Slika 28: Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranog preparata za uzorak BB2; BB2-or – netretiran, BB2-b – tretiran etilen-glikolom, BB2-400 – žaren na 400°C, BB2-550 – žaren na 550°C

Tablica 2: Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku BB2 prije i nakon tretmana

d(Å)				Mineral
Sušen na zraku	Etilen-glikol	Žarenje 400°C	Žarenje 550°C	
14,14850	14,06344	14,03030	13,96718	klorit
10,2950	19,04819	-	-	Illit/smektit
10,0329	9,93024	9,95383	9,89720	illit
7,1394	7,08647	7,14891	7,05936	klorit
7,06865	-	7,06350	-	kaolinit

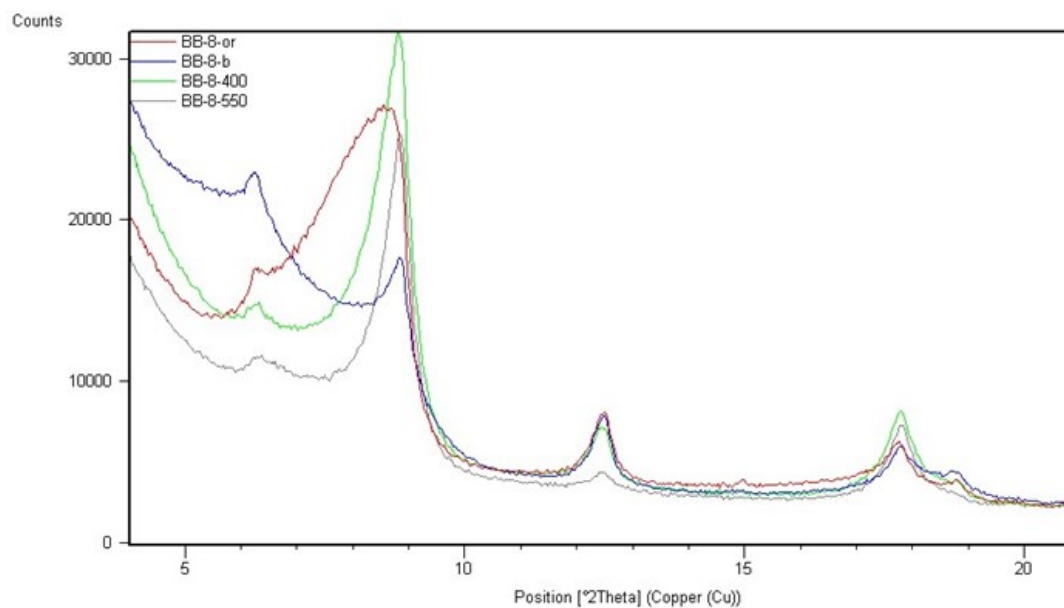




Slika 29: Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranog preparata za uzorak BB5; BB5-or – netretiran, BB5-b – tretiran etilen-glikolom, BB5-400 – žaren na 400°C, BB5-550 – žaren na 550°C

Tablica 3: Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d(\text{Å})$  za pojedine minerale glina u uzorku BB5 prije i nakon tretmana

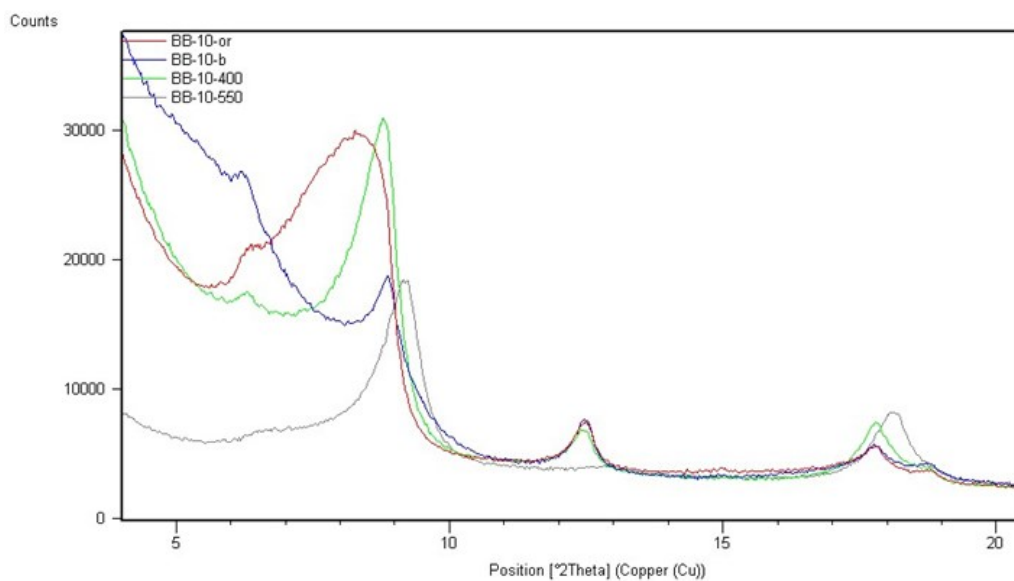
$d(\text{Å})$				Mineral
Sušen na zraku	Etilen-glikol	Žarenje 400°C	Žarenje 550°C	
14,10232	14,16037	14,01136	13,66481	klorit
11,68774	20,79558	-	-	Illi/smektit
10,202599	9,94459	9,94106	9,80206	illit
7,07200	7,05860	7,22777	-	kaolinit
7,07200	7.11598	7.10752	7.01994	klorit



Slika 30: Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranog preparata za uzorak BB8; BB8-or – netretiran, BB8-b – tretiran etilen-glikolom, BB8-400 – žaren na 400°C, BB8-550 – žaren na 550°C

Tablica 4: Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d(\text{Å})$  za pojedine minerale glina u uzorku BB8 prije i nakon tretmana

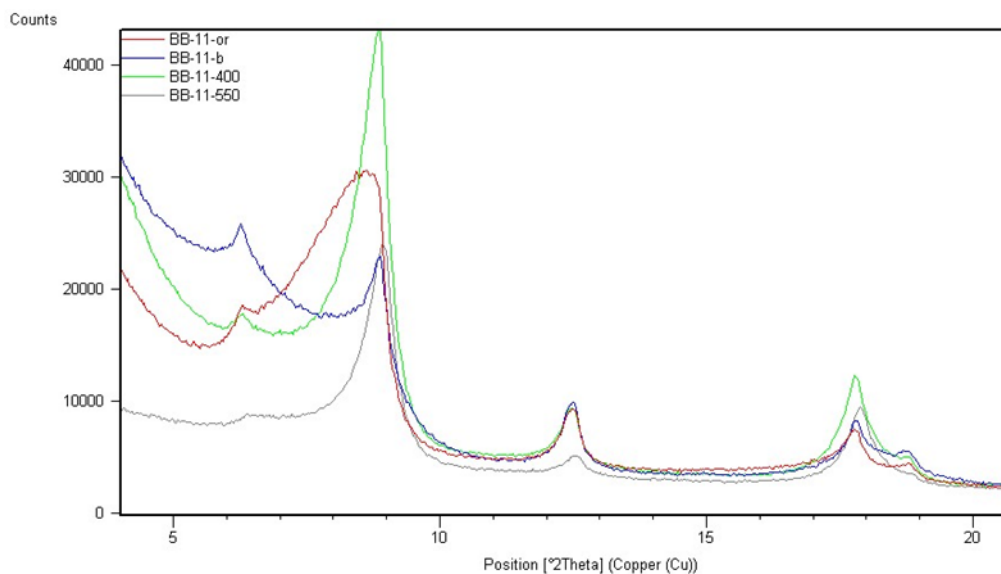
d(Å)				Mineral
Sušen na zraku	Etilen-glikol	Žarenje 400°C	Žarenje 550°C	
14,14146	14,07647	14,08755	14,03722	klorit
10,32626	16,95857	-	-	Illit/smektit
9,96847	9,96891	9,95522	9,94062	Illit
-	-	7,14547	7,11181	klorit
7,06454	7,07629	7,05766	-	kaolinit



Slika 31: Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranog preparata za uzorak BB10; BB10-or – netretiran, BB10-b – tretiran etilen-glikolom, BB10-400 – žaren na 400°C, BB10-550 – žaren na 550°C

Tablica 5: Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d(\text{Å})$  za pojedine minerale glina u uzorku BB10 prije i nakon tretmana

d(Å)				Mineral
Sušen na zraku	Etilen-glikol	Žarenje 400°C	Žarenje 550°C	
14,07316	14,26215	14,07407	13,42919	klorit
10,58286	17,94269	9,95130	9,66312	illit/smektit
10,08185	9,94317	-	-	illit
-	-	7,14528	-	kaolinit
7,10233	7,05742	7,05948	6,83881	klorit



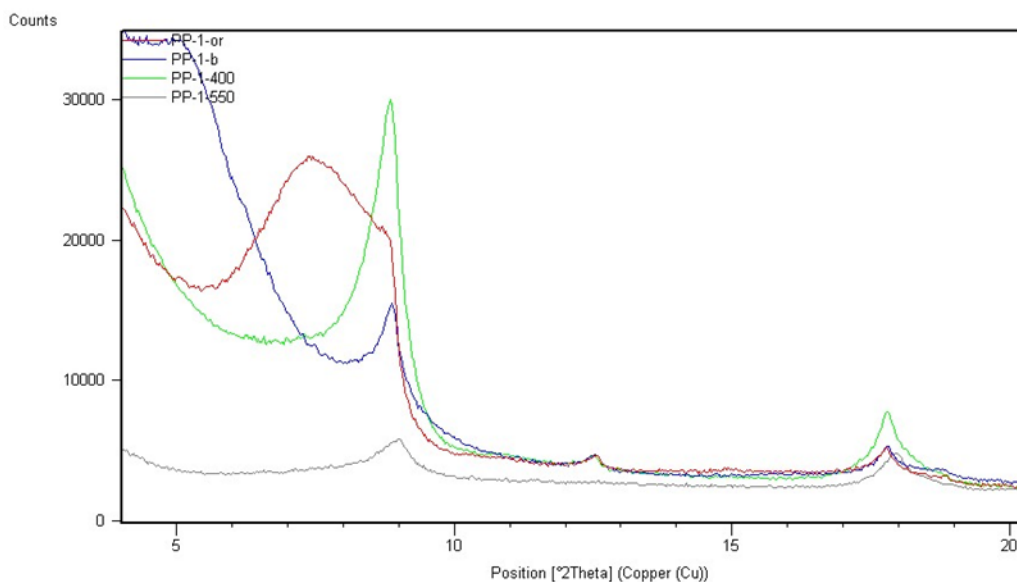
Slika 32: Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranog preparata za uzorak BB11; BB11-or – netretiran, BB11-b – tretiran etilen-glikolom, BB11-400 – žaren na 400°C, BB11-550 – žaren na 550°C

Tablica 6: Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d(\text{Å})$  za pojedine minerale glina u uzorku BB11 prije i nakon tretmana

d(Å)				Mineral
Sušen na zraku	Etilen-glikol	Žarenje 400°C	Žarenje 550°C	
14,11827	14,12791	14.04489	13.71998	klorit
10.5750	19.71065	-	-	Illit/smektit
10.0990	9,95069	9,94563	9,86951	illit
7,04897	7,06293	7,07321	7,03904	klorit

### 4.2.3. Orijentirani preparati PP skupine uzoraka

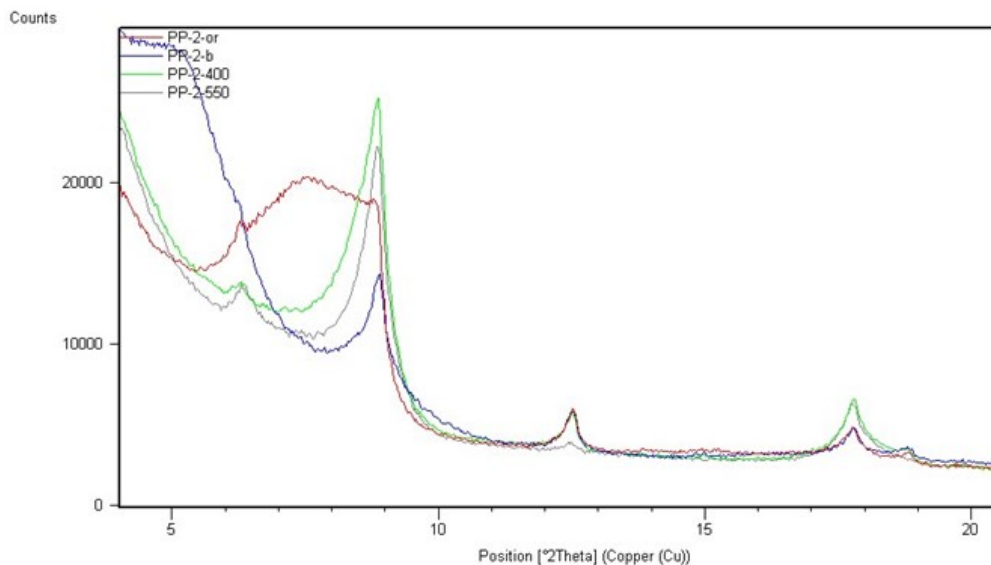
Uzorci lokaliteta Podstine, prema rendgenogramima na slikama 33, 34 i 35, sadrže minerale glina illit, klorit, illit/smektit i kaolinit, a pojavljuje se još i dioktaedrijski vermikulit (Tablice 7, 8, 9).



Slika 33: Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranog preparata za uzorak PP1; PP1-or – netretiran, PP1-b – tretiran etilen-glikolom, PP1-400 – žaren na 400°C, PP1-550 – žaren na 550°C

Tablica 7: Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d(\text{Å})$  za pojedine minerale u uzorku PP1 prije i nakon tretmana

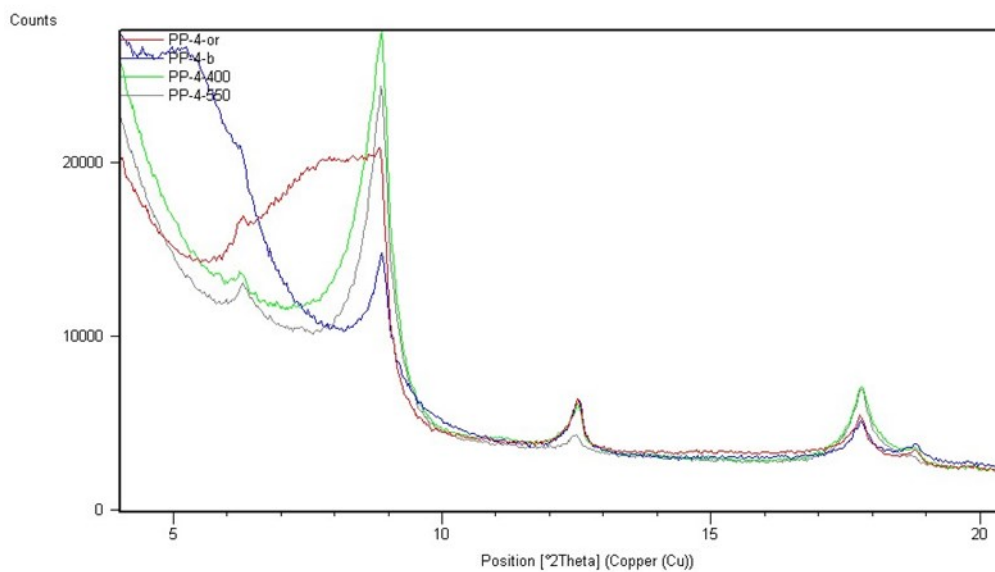
$d(\text{Å})$				Mineral
Sušen na zraku	Etilen-glikol	Žarenje 400°C	Žarenje 550°C	
11.94121	17.13797	-	-	Illit/smektit
10.20259	9,93830	9,94611	9,96170	Illit
7,04711	7,04178	7,06153	-	kaolinit



Slika 34: Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranog preparata za uzorak PP2; PP2-or – netretiran, PP2-b – tretiran etilen-glikolom, PP2-400 – žaren na 400°C, PP2-550 – žaren na 550°C

Tablica 8: Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d(\text{Å})$  za pojedine minerale glina u uzorku PP2 prije i nakon tretmana

d(Å)				Mineral
Sušen na zraku	Etilen-glikol	Žarenje 400°C	Žarenje 550°C	
14.12774	14.12574	14.08039	13.95448	klorit
-	14.48	12.36	11.84741	Dkt. vermikulit
11.89950	17.75534	-	-	Illit/smektit
9.96805	9.93715	9.96046	9.96172	illit
7.06269	7.06377	7.06561	7.09694	klorit



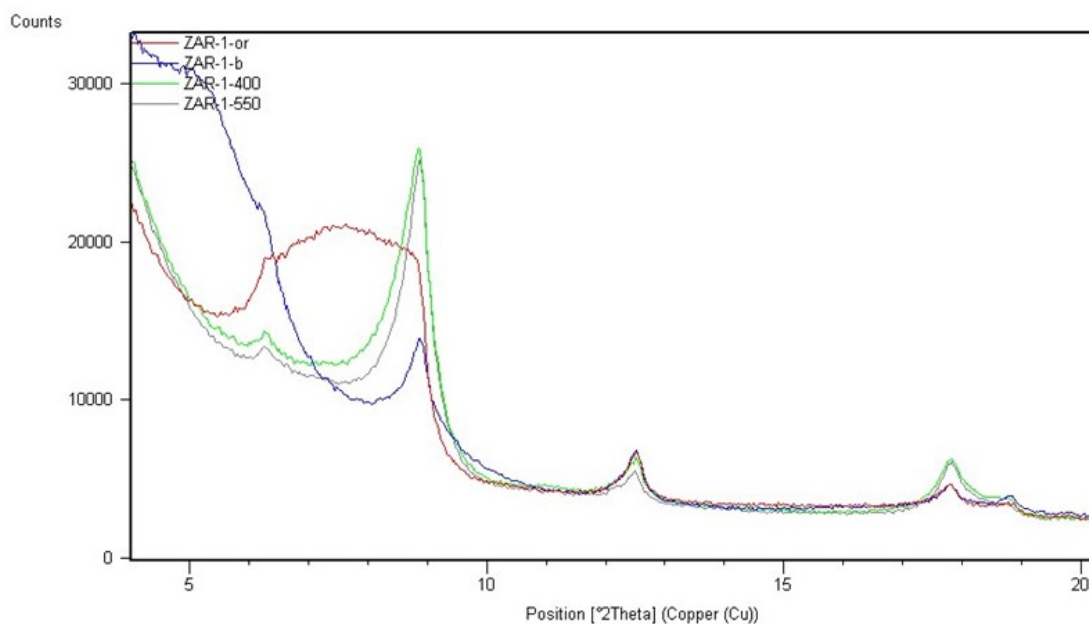
Slika 35: Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranog preparata za uzorak PP4; PP4-or – netretiran, PP4-b – tretiran etilen-glikolom, PP4-400 – žaren na 400°C, PP4-550 – žaren na 550°C

Tablica 9: Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d(\text{Å})$  za pojedine minerale glina u uzorku PP4 prije i nakon tretmana

d(Å)				Mineral
Sušen na zraku	Etilen-glikol	Žarenje 400°C	Žarenje 550°C	
14.13813	14.04572	14.07128	14.09146	klorit
11.27170	16.59867	-	-	illit/smektit
9.96647	9.94882	9.94666	9.95134	illit
7.06537	7.05925	7.05905	7.08253	klorit

#### 4.2.4. Orijentirani preparati ZAR skupine uzoraka

Rendgenogrami na slikama 36, 37, 38 i 39, kod uzoraka lokaliteta Zaraće, pokazuju prisutnost minerala glina klorit, illit, illit/smektit i dioktaedrijski vermikulit upisanih u tablicama 10, 11, 12 i 13. Kaolinit se ne pojavljuje za razliku od prethodnih uzoraka lokaliteta Podstine i Baška.

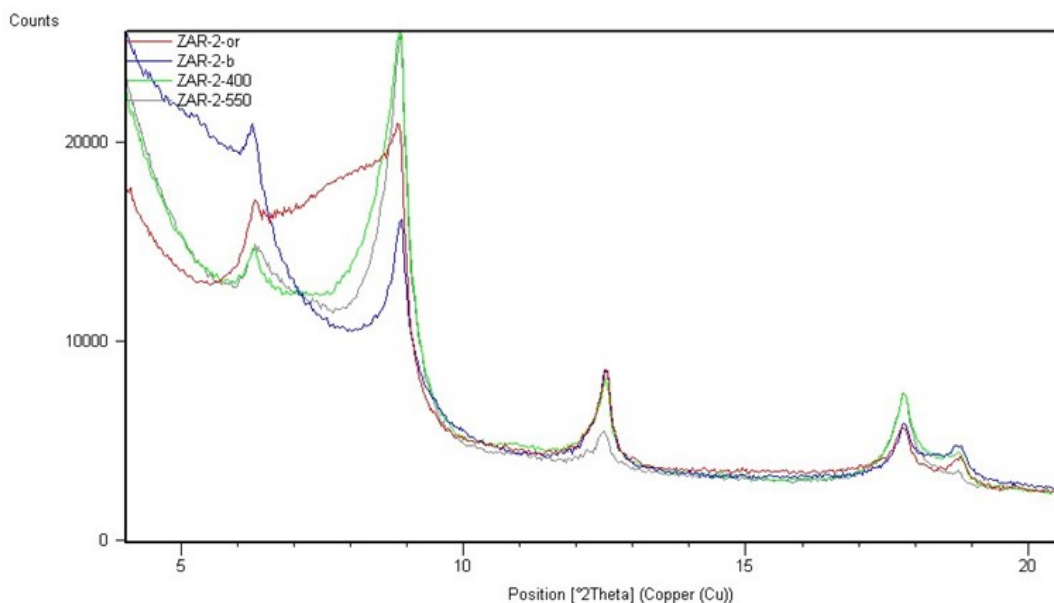


Slika 36: Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranog preparata za uzorak ZAR1; ZAR1-or – netretiran, ZAR1-b – tretiran etilen-glikolom, ZAR1-400 – žaren na 400°C, ZAR1-550 – žaren na 550°C

Tablica 10: Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku ZAR1 prije i nakon tretmana

d(Å)				Mineral
Sušen na zraku	Etilen-glikol	Žarenje 400°C	Žarenje 550°C	
14.03426	14.09636	14.07359	14.10109	klorit
-	-	12,0?	11,0?	Dkt.vermikulit?
11.93504	17.57187	-	-	Illit/smektit
10.09233	9.94628	9.95647	9.94131	illit
7.06230	7.06255	7.06026	7.07488	klorit

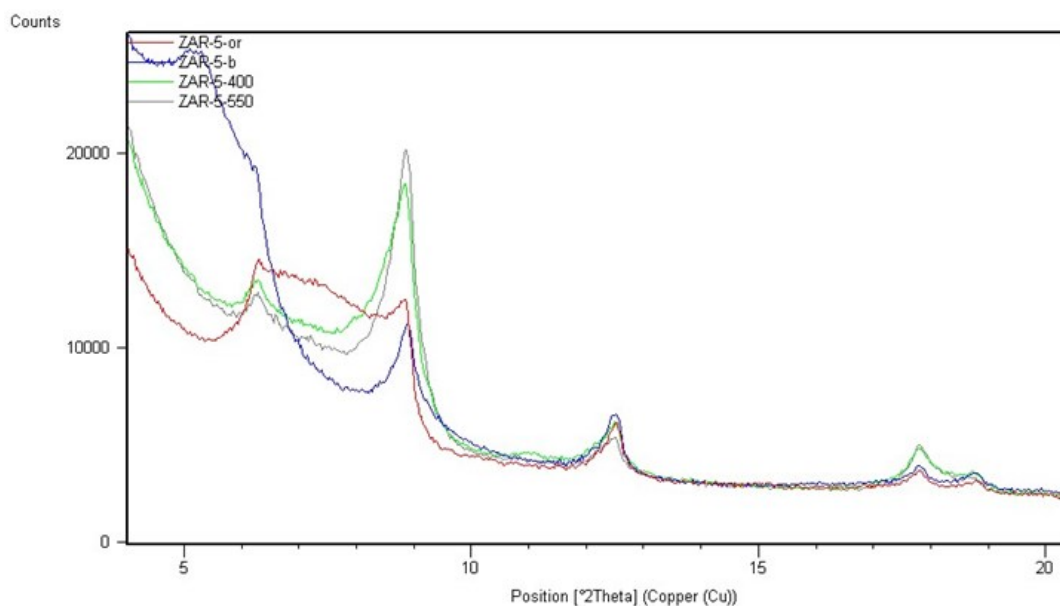




Slika 37: Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranog preparata za uzorak ZAR2; ZAR2-or – netretiran, ZAR2-b – tretiran etilen-glikolom, ZAR2-400 – žaren na 400°C, ZAR2-550 – žaren na 550°C

Tablica 11: Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d(\text{Å})$  za pojedine minerale glina u uzorku ZAR2 prije i nakon tretmana

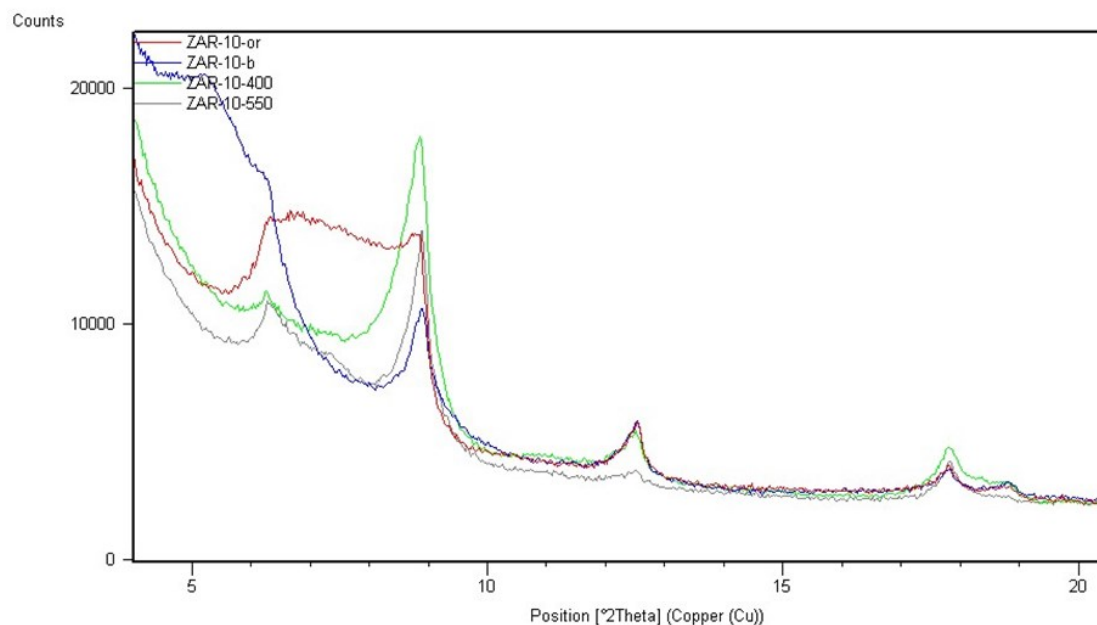
d(Å)				Mineral
Sušen na zraku	Etilen-glikol	Žarenje 400°C	Žarenje 550°C	
14.03711	14.08414	14.07617	14.01629	klorit
11.35929	16.70865	-	-	Illit/smektit
9.95976	9.93981	9.94412	9.94710	illit
7.06453	7.06649	7.06740	7.08397	klorit



Slika 38: Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranog preparata za uzorak ZAR5; ZAR5-or – netretiran, ZAR5-b – tretiran etilen-glikolom, ZAR5-400 – žaren na 400°C, ZAR5-550 – žaren na 550°C

Tablica 12: Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d(\text{Å})$  za pojedine minerale glina u uzorku ZAR5 prije i nakon tretmana

d(Å)				Mineral
Sušen na zraku	Etilen-glikol	Žarenje 400°C	Žarenje 550°C	
14.03880	14.09160	14.10171	14.17144	klorit
11.94681	16.95857	-	-	Illit-smektit
-	-	12.63	11.66	Dkt. vermikulit
9.96213	9.93711	9.96241	9.95876	illit
7.05442	7.05775	7.07158	7.08164	klorit



Slika 39: Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranog preparata za uzorak ZAR10; ZAR10-or – netretiran, ZAR10-b – tretiran etilen-glikolom, ZAR10-400 – žaren na 400°C, ZAR10-550 – žaren na 550°C

Tablica 13: Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d(\text{Å})$  za pojedine minerale glina u uzorku ZAR10 prije i nakon tretmana

d(Å)				Mineral
Sušen na zraku	Etilen-glikol	Žarenje 400°C	Žarenje 550°C	
14.09389	14.02809	14.09300	14.08787	klorit
12.89335	16.83027	-	-	illit-smektit
-	-	-	11.95750	Dkt. vermikulit
9.96798	9.92810	9.94729	9.93644	illit
7.05706	7.05898	7.06385	7.08573	klorit

## 5. Rasprava

Za istraživanje koje je opisano u ovom radu, prikupljeno je ukupno 12 uzoraka stijena lapora iz flišne serije, koje se rasprostiru na lokalitetima plaža Baška na jugoistočnom dijelu otoka Krka, te na plažama Podstine i Zaraće na jugozapadnom dijelu otoka Hvara. Uzorci lokaliteta Baška prema starosti pripadaju geološkom dobu lutet, a uzorci lokaliteta Podstine i Zaraće su priabonske starosti. Navedeni uzorci taloženi su u vrijeme odvijanja post-faza lutetskog i srednjoeocenskog klimatskog optimuma (MECO) koji su se dogodili prije otprilike 41,52 i 40,5 milijuna godina.

Metodom kalcimetrije su određeni udjeli karbonata za svaki uzorak. Shodno definiciji lapora, svih 12 uzoraka sadrži udjele karbonata unutar raspona 20 – 80 %, te je time potvrđeno da su stijene uzoraka lapori (Tablica 1). Pet uzoraka s lokaliteta Baška pokazuju male udjele karbonatne komponente u odnosu na ostale uzorke, te udjeli ne variraju između pojedinih uzoraka te skupine. Uzorci s lokaliteta Podstine sadrže najveće udjele karbonata u odnosu na ostale uzorke, te također ne pokazuju pojedinačno promjene u udjelima. Dva najstarija uzorka s lokaliteta Zaraće, ZAR1 i ZAR2, sadrže više karbonatne komponente od mlađih uzoraka tog područja, ZAR5 i ZAR10.

Snimanjem neorijentiranih preparata pomoću metode rendgenske difrakcije, dobivene su informacije o prisutnim mineralima u stijenama. Svi uzorci sadrže minerale kvarc, kalcit i minerale glina (klorit, illit/muskovit) (Slike 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27). Promatrajući difrakcijske maksimume kvarca, najveći intenziteti se javljaju kod BB uzoraka (Slike 16, 17, 18, 19, 20), te kod ZAR5 (Slika 26) i ZAR10 (Slika 27). Osim činjenice da kod spomenutih uzoraka prevladava kvarc, tu se također pojavljuju difrakcijski maksimumi plagioklasa (albit). Pojava veće količine kvarca i prisutnost plagioklasa odnosno veća količina siliciklastičnog materijala u laporima, upućuje na pojačano trošenje stijena u izvorišnom području, a smanjeno kemijsko trošenje zbog pojave plagioklasa. Najveći intenziteti difrakcijskih maksimuma kalcita javljaju se kod uzoraka s lokaliteta Podstine (Slike 21, 22, 23), te kod uzoraka ZAR1 (Slika 24) i ZAR2 (Slika 25), što je sukladno rezultatima kalcimetrije prema kojima ti uzorci imaju najveće udjele karbonatne komponente. Razlog povećane količine karbonata kod ovih uzoraka može biti veliki utjecaj resedimentacijskih procesa odnosno znatnije pretaloživanje sedimenta s karbonatne rampe

u dublje dijelove sedimentacijskog bazena, ali može ukazivati i na veću primarnu produkciju za vrijeme toplijih razdoblja.

Metoda rendgenske difrakcije je upotrijebljena za snimanje orijentiranih preparata kako bi se ustanovili prisutni minerali glina. Ukupno pet uzoraka BB2, BB5, BB8, BB10 i BB11, prikupljenih na lokalitetu Baška na otoku Krku, sadrži minerale glina klorit, illit, illit/smektit, te kaolinit koji nije zapažen jedino kod uzorka BB11 (Tablice 2, 3, 4, 5, 6; Slike 28, 29, 30, 31, 32).

Za razliku od prethodno spomenutih uzoraka, orijentirani preparati uzoraka s lokaliteta Podstine pokazuju malo drugačiji sastav frakcije glina. Uzorak PP1 sadrži illit, illit/smektit i kaolinit (Tablica 7; Slika 33). U PP2 uzorku se, uz illit, illit/smektit i klorit, pojavljuje dioktaedrijski vermikulit (Tablica 8; Slika 34). Uzorak PP4 sadrži illit, illit/smektit i klorit, vidljive na slici 35 i prikazane u tablici 9.

Na lokalitetu Zaraće najstariji uzorci ZAR1 i ZAR2 sadrže klorit, illit, illit/smektit (Tablice 10, 11; Slike 36, 37), te je još prisutan dioktaedrijski vermikulit kod uzorka ZAR2. U uzorcima ZAR5 i ZAR10 prisutni su klorit, illit, illit/smektit i dioktaedrijski vermikulit (Tablice 12, 13; Slike 38, 39).

Klorit je stabilni detritni produkt klimatskih uvjeta visokih geografskih širina gdje prevladava mehaničko trošenje, te je mineralna zajednica klorita i illita u glinovitoj frakciji s kvarcom, tinjcima u siltnoj, često povezana sa sedimentima nastalim u hladnim klimatskim uvjetima trošenja (SINGER, 1984). Prevladavanje illita i klorita u sedimentima može biti indikacija hladnije i suhe klime u izvorišnom području gdje prevladava fizičko trošenje (SINGER, 1984). Budući da su minerali illit i klorit zastupljeni kod gotovo svih uzoraka, uz iznimku uzorka PP1, te uzevši u obzir veće količine kvarca i pojavu plagioklasa kod BB uzoraka i mlađih ZAR uzoraka, može se reći da je na kopnu prevladavalo pretežito mehaničko trošenje, što je tipično kod hladnije i suhe klime, što odgovara periodima nakon termalnih maksimuma.

Smektit se dominantno javlja u sedimentima gdje u izvorišnom području prevladava kemijski tip trošenja i može biti produkt degradacije u umjerenim klimama ili novoformirani mineral u sub-aridnim klimama, te njegova prisutnost obično ukazuje na okoliš u kojem je izražena sezonalnost klime (SINGER, 1984; FAGEL, 2007). Nadalje, distribucija smektita može biti uvelike pod utjecajem alteracije vulkanskog materijala (TUCKER, 2001).

Prisutnost miješano slojne gline illit/smektit kod svih uzoraka upućuje da imaju zajedničko obilježje sezonske klime tj. javljaju se toplija i vlažnija razdoblja u izmjeni s hladnijim i sušim razdobljima.

Kaolinit je dominantan mineral u područjima nižih geografskih širina gdje prevladava topla klima i njegov nastanak može biti vezan uz pojačano kemijsko trošenje izvorišnog materijala pri toplim i vlažnim klimatskim uvjetima, ali se također može istaložiti trošenjem materijala koji u sebi već sadrži puno kaolinita (feldspati izmijenjeni u kaolinit) u slučaju suhe i hladne klime (SINGER, 1984). Pojava ovog minerala kod uzoraka BB2, BB5, BB8, BB10 i PP1 može ukazivati na nešto veći intenzitet kemijskog trošenja pri toplijim razdobljima unatoč prevladavajućem hladnom trendu kojeg pokazuju prisutni klorit, illit, kvarc i plagioklasi, no dijelom može biti naslijeđen i iz stijena u kojima su feldspati prethodno prošli kroz transformaciju u kaolinit.

Vermikuliti se javljaju u varijabilnim količinama u mnogim vrstama tala, gdje njihova prisutnost ima veći značaj nego u sedimentima, ali najčešći su u tlima umjerene do suptropske klime (MOORE i REYNOLDS, 1997). Izuzetno je čest mineral u dobro dreniranim tlima vlažnih područja u kojima izvorišni materijal sadrži tinjce, ali količinski opada daljnjom distribucijom materijala u sedimentima, stoga je moguće da on predstavlja prijelaznu izmjenjivu komponentu u nekoliko sekvenci trošenja (MOORE i REYNOLDS, 1997). Pojava ovog minerala u uzorcima PP2, ZAR2, ZAR5 i ZAR10, kao i prisutnost illit/smektita vjerojatno ukazuje na vlažnija i toplija razdoblja.

Uzevši u obzir rezultate kalcimetrije, mineralni sastav neorijentiranih preparata, te prisutne minerale glina u orijentiranim preparatima, uzorci BB pokazuju mineralni sastav koji upućuje na prevladavajuće mehaničko trošenje, tipično za nešto hladnije i suše klimatske uvjete koji su vladali nakon kratkotrajnog lutetskog temperaturnog maksimuma, a koji obilježavaju eocensku epohu. Tome idu u prilog prisutne veće količine kvarca, pojave plagioklasa, klorita i illita. Također, illit/smektit ukazuje na izraženiju sezonalnost klime, a kaolinit na pojačano kemijsko trošenje tijekom vlažnijih i toplijih razdoblja u vrijeme taloženja ovih naslaga, uz mogućnost da je ipak dijelom naslijeđen iz stijena u kojima su feldspati prošli kroz transformaciju u kaolinit. Uzorci lokaliteta Podstine sadrže najviše udjela karbonatne komponente, klorit i illit koji ukazuje na suhu i hladnu klimu, s iznimkom kod uzorka PP1 gdje se umjesto klorita javlja kaolinit koji upućuje na nešto toplije uvjete.

Ovdje je illit/smektit također pokazatelj uvjeta sezonskih varijacija klime, te pojava dioktaedrijskog vermikulita označava uvjete vlažnijeg razdoblja. Uzorci s lokaliteta Zračće, prema udjelima karbonata koji se smanjuju kod mlađih uzoraka, te prisutnom kloritu i illitu, pokazuju pojačano mehaničko trošenje, odraz sezonalnosti klime i vlažnosti s illit/smektitom i dioktaedrijskim vermikulitom. Sastav minerala glina u uzorcima priabonske starosti potvrđuje post-termalnu fazu (fazu nakon MECO događaja).

## 6. Zaključci

Istraživani uzorci lapora srednjoeocenske starosti uzorkovani iz tri profila uz istočnu jadransku obalu na otocima Krk i Hvar, predstavljaju hemipelagičke/pelagičke sedimente (tzv. prijelazne naslage) koje su taložene između lutetskog termalnog maksimuma (LLTM) i srednjoeocenskog termalnog optimuma (MECO). Cilj ovog rada je bio istražiti postoje li tragovi termalnog optimuma koji se očituju u mineraloškim obilježjima istraživanih uzoraka.

Metodom kalcimetrije ustanovljeni su udjeli karbonata koji su najviše zastupljeni kod uzoraka s lokaliteta Podstine, te uzoraka ZAR1 i ZAR2 na lokalitetu Zračće, dok najmanje udjele karbonatne komponente sadrže uzorci lokaliteta Baška. Ovo je potvrđeno usporedbom s mineralnim sastavom neorijentiranih preparata, dobivenim rendgenskom difrakcijom, koji su također pokazali više kalcita u spomenutim uzorcima.

Mineralni sastav uzoraka, određen metodom rendgenske difrakcije na prahu, pokazuje prisutne minerale: kvarc, kalcit, plagioklasi i minerali glina. Minerali glina su predstavljeni kloritom, illitom, miješanoslojnom glinom illit/smektitom, a ponegdje se javlja kaolinit i dioktaedrijski vermikulit.

Očekivana je vidljivost pojačanog kemijskog trošenja stijena u izvorišnom području uslijed djelovanja termalnog optimuma, međutim, mineraloška obilježja uzoraka ne upućuju direktno na takvu pojavu. Prema većoj prisutnosti illita i klorita prevladava fizičko trošenje, a naznake djelomice pojačanog kemijskog trošenja mogu se očitovati u prisutnosti kaolinita kod pojedinih uzoraka (uzorci s lokaliteta Baška i uzorak PP1), te prisutnosti illita/smektita koji upućuje na sezonalnost klime, a time i na sezonska toplija i vlažnija razdoblja.



## 7. Literatura

BAILEY, S.W. i CHAIRMAN (1980): Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. *American Mineralogist*, 65, 1-7.

BIJL, P.K., HOUBEN, A.J.P., SCHOUTEN, S., BOHATY, S.M., SLUIJS, A., REICHART, G.J., SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., BRINKHUIS, H. (2010): Transient middle Eocene atmospheric CO<sub>2</sub> and temperature variations. *Science* 330, 819–821.

BOROVIĆ, I., MARINČIĆ, S., MAJCEN, Ž., RAFFAELLI, P. & MAMUŽIĆ, P. (1976): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Vis (Jabuka, Svetac, Biševo) K33–33 (31, 32, 45). – Institut za geološka istraživanja, Zagreb, (1967–1968); Savezni geološki institut, Beograd (1975).

BOROVIĆ, I., MARINČIĆ, S., MAJCEN, Ž., RAFFAELLI, P. & MAMUŽIĆ, P. (1977): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za listove Vis K33–33, Jelsa K33–34, Biševo K33–45, Svetac K33–32 i Jabuka K33–31. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1968); Savezni geološki institut, Beograd, 67 str.

D'ONOFRIO, R., ZAKY, A.S., FRONTALINI, F., LUCIANI, V., CATANZARITI, R., FRANCESANGELI, F., GIORGIONI, M., COCCIONI, R., ÖZCAN, E., JOVANE, J. (2021): Impact of the Middle Eocene Climate Optimum (MECO) on Foraminiferal and Calcareous Nannofossil Assemblages in the Neo-Tethyan Baskil Section (Eastern Turkey): Paleoenvironmental and Paleoclimatic Reconstructions. *Applied Sciences*, 11/23, 11339.

FAGEL, N. (2007): Clay Minerals, Deep Circulation and Climate, u: Hillaire–Marcel, C., De Vernal A. (ur.), *Proxies in Late Cenozoic Paleoceanography*. *Developments in Marine Geology*, Volume 1, Elsevier, 139–184.

GUGGENHEIM, S. i MARTIN, R.T. (1995): Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 43, 255-256.

LUCIANI, V., GIUSBERTI, L., AGNINI, C., FORNACIARI, E., RIO, D., SPOFFORTH, D.J.A., PALIKE, H. (2010): Ecological and evolutionary response of Tethyan planktonic foraminifera to the middle Eocene climate optimum (MECO) from the Alano section (NE Italy). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 292/1–2, 82–95.

- MAMUŽIĆ, P., MILAN, A., KOROLIJA, B., BOROVIĆ, I. & MAJCEN, Ž. (1969): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Rab L33–114. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb, (1959–1965); Savezni geološki institut, Beograd.
- MAMUŽIĆ, P. i MILAN, A. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Rab L33–114. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1966); Savezni geološki institut, Beograd, 39 str.
- MARINČIĆ, S. i MAJCEN, Ž. (1976): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Jelsa L33–34. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb, (1967–1968); Savezni geološki institut, Beograd (1975).
- MOORE, D.M. i REYNOLDS, R.C. (1997): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford, 1-378.
- SINGER, A. (1984): The Paleoclimatic Interpretation of Clay Minerals in Sediments a Review. *Earth Sci. Rev.* 21, 251–293.
- SLOVENEK, D. (2011): Opća mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 267-268. 335
- SLOVENEK, D. i BERMANEC, V. (2006): Sistematska mineralogija - mineralogija silikata. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Denona, Zagreb, 359 str.
- STARKEY, H.C., BLACKMON, P.D. & HAUFF, P.L. (1984): The routine mineralogical analysis of clay-bearing samples. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 31, 1563 str.
- TIŠLJAR, J. (1994): Sedimentne stijene. Školska knjiga, Zagreb, 422 str.
- TUCKER, M. E. (2001): Sedimentary petrology : An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks. Blackwell Science, United Kingdom.
- WESTERHOLD, T., RÖHL, U., DONNER, B., FREDERICHS, T., KORDESCH, W. E. C., BOHATY, S. M., HODELL, D. A., LASKAR, J. i ZEEBE R. E. (2017): Late Lutetian Thermal Maximum—Crossing a Thermal Threshold in Earth's Climate System? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19/1, 73-82.

Internetski izvori:

- [1]: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/kaogr.htm> (pristupljeno 11.01.2023.)
- [2]: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/smc.htm> (pristupljeno 11.01.2023.)
- [3]: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/verm.htm> (pristupljeno 11.01.2023.)
- [4]: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/illite.htm> (pristupljeno 11.01.2023.)
- [5]: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/chlor.htm> (pristupljeno 11.01.2023.)