

Mineraloške značajke sarmatskih tufova s Bukove glave, Krndija

Šušnjar, Stella

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:639549>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Stella Šušnjar

**MINERALOŠKE ZNAČAJKE SARMATSKIH
TUFOVA S BUKOVE GLAVE, KRNDIJA**

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Stella Šušnjar

**MINERALOŠKE ZNAČAJKE SARMATSKIH
TUFOVA S BUKOVE GLAVE, KRNDIJA**

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

Mentor:
Prof. dr. sc. Marijan Kovačić
Komentor:
Doc. dr. sc. Frane Marković

Zagreb, 2022.

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, _____Stella Šušnjar_____, student/ica Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na adresi _____Ivanjorečka cesta br. 9_____, OIB _____35348164943_____, JMBAG _____01190385083_____, ovim putem izjavljujem pod materijalnom i kaznenom odgovornošću da je moj završni/diplomski/doktorski rad pod naslovom: _____Mineraloške značajke sarmatskih tufova s Bukove Glave, Krndija_____, isključivo moje autorsko djelo, koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu.

U Zagrebu, _____22.02.2022._____

Potpis

Zahvale

Željela bih od srca zahvaliti svom mentoru prof. dr. sc. Marijanu Kovačiću i komentoru doc. dr. sc. Frani Markoviću na stručnome vodstvu i mentorstvu, uloženom trudu, vremenu i strpljenju prilikom izrade ovog rada. Hvala na svim savjetima i znanju kojim ste značajno pridonjeli u pisanju rada.

Veliko hvala svim zaposlenicima Mineraloško-petrografskog zavoda koji su na bilo koji način pomogli u izradi ovog rada.

Veliko hvala dr. sc. Danijelu Ivaniševiću s Hrvatskog geološkog instituta koji je svojim znanjem i savjetima prilikom izrade granulometrijske analize pomoću laserskog difraktometra uvelike pomogao.

Neizmjerne sam zahvalna svojim roditeljima, Zoranu i Dunji, baki Ljubici, djedu Ivi i pokojnom djedu Pavlu, na toleranciji i pruženoj ljubavi kroz sve godine studiranja kao i na velikoj potpori i pomoći. Posebno hvala mojem pokojnom djedu na velikoj podršci i savjetima prilikom studiranja i cijelog školovanja, ali i upornosti kojoj me naučio.

Veliko hvala i mojem dečku i prijateljima na strpljenju i podršci kroz sve ove godine.

Veliko hvala i svim mojim kolegama, koji su kroz sve nedoumice bili uz mene, na strpljenju i mnoštvu lijepih i nezaboravnih trenutaka kroz studiranje.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

DIPLOMSKI RAD

MINERALOŠKE ZNAČAJKE SARMATSKIH TUFOVA S BUKOVE GLAVE, KRNDIJA

Stella Šušnjar

Rad je izrađen: Mineraloško-petrološki zavod, Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 95, Zagreb.

Sažetak: U diplomskom radu analizirana su tri uzorka tufa sarmatske starosti s lokaliteta Bukova glava na Krndiji. Cilj rada bio je utvrditi strukturne i mineraloške značajke, usporediti dobivene rezultate sa sličnim naslagama Sjevernohrvatskog bazena te rekonstruirati tip magme i potencijalna izvorišta materijala. Na uzorcima su načinjene analize granulometrijskog sastava, analiza sadržaja karbonata, modalna analiza teške i lake mineralne frakcije te difrakcijska rendgenska analiza. Rezultati granulometrijskih podataka pokazali su da se radi o srednje do loše sortiranim uzorcima od kojih su dva imenovana kao muljnjak, a treći kao prahovnjak. Analiza sadržaja karbonata je pokazala da svi uzorci imaju vrlo nizak udio karbonatne komponente. Unutar zajednice teških minerala u uzorcima prevladavaju barit, jarosit, klinozoisit, epidot i zoisit, dok su manje zastupljeni cirkon, apatit i granat. Sastav zajednice teških minerala ukazuje na slab ili potpuno isključen terigen donos u marinski okoliš tijekom razdoblja sarmata. Rendgenskom difrakcijom identificirani su minerali glina iz grupe smektita. Pretpostavlja se da su smektiti nastali devitrifikacijom vulkanskog stakla. Tufovi najvjerojatnije pripadaju stijenama neutralnog karaktera koji su karakteristični za aktivni kontinentalni rub smješten u Istočnim Karpatima, a za koji se smatra da je izvorište piroklastičnog materijala.

Ključne riječi: miocen, Panonski bazen, sarmat, Sjevernohrvatski bazen, tufovi, Krndija, Bukova glava, smektiti

Rad sadrži: 53 + IV stranice, 29 slika, 7 tablica, 35 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Mentor: prof. dr.sc. Marijan Kovačić

Komentor: doc. dr. sc. Frane Marković

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Marijan Kovačić

doc. dr. sc. Frane Marković

doc. dr. sc. Karmen Fio Firi

Datum završnog ispita: 22. veljače 2022. godine

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

GRADUATED THESIS

MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF SARMATIAN TUFFS FROM BUKOVA GLAVA LOCALITY, KRNDIJA MT.

Stella Šušnjar

Thesis completed in: Institute of Mineralogy and Petrology, Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, Zagreb

Abstract: In this paper three samples of tuff, Sarmatian in age were analyzed from Bukova Glava locality on Mt. Krndija. The aim of this study was to determine the structural and mineralogical characteristics, compare the obtained results with the similar deposits of the North Croatian Basin and to reconstruct the type of magma and potential sources of materials. Analyzes of granulometric composition, analysis of carbonate content, separation of heavy and light mineral fraction and diffraction X-ray analysis were performed on these samples. The results of granulometric data show that these are medium to poorly sorted samples where two of them are named like mud, and one of them like silt. Carbonate content is very low in the analyzed samples. Within the heavy minerals assemblage, barite, jarosite, clinzosite, epidote and zoisite dominate, while zircon, apatite and garnet are less represented. The composition of the heavy mineral assemblage indicates a weak or completely excluded terrigenous input to the marine environment during the Sarmatian period. Clay minerals from the smectite group were identified by X-ray diffraction. It is assumed that smectites within the analyzed samples were formed by devitrification of volcanic glass. The samples of three analyzed tuff probably belong to the neutral rock series which is a characteristic of the active continental margin located in the Eastern Carpathians, which is considered to be the source of pyroclastic material.

Keywords: Miocen, Pannonian Basin, Sarmatian, North Croatian Basin, tuffs, Mt. Krndija, Bukova glava, smectites

Thesis contains: 53 + IV pages, 29 pictures, 7 tables, 35 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: the Central Geological Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

Supervisor: dr. sc. Marijan Kovačić, Full Professor

Assistant supervisor: dr. sc. Frane Marković, Assistant Professor

Reviewers: dr. sc. Marijan Kovačić, Full Professor

dr. sc. Frane Marković, Assistant Professor

dr. sc. Karmen Fio Firi, Assistant Professor

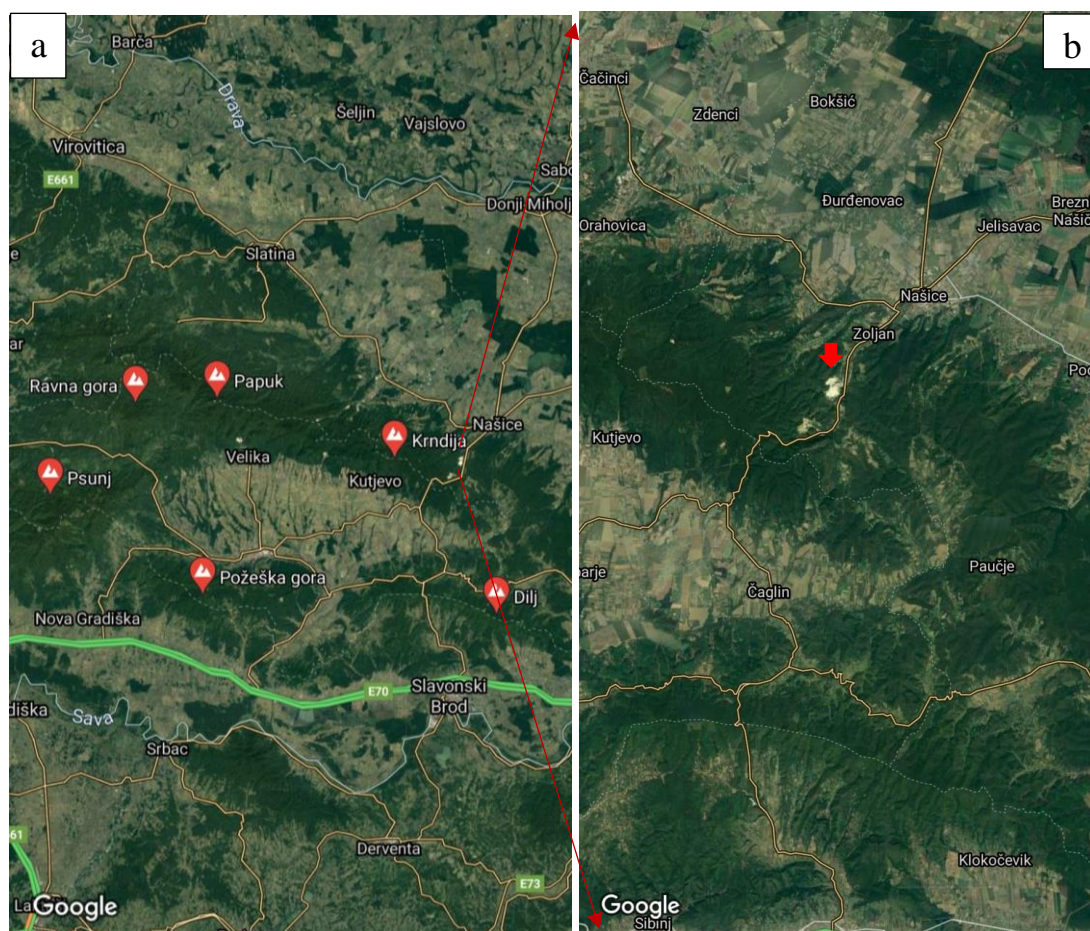
Date of the final exam: February 22nd 2022

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆENITO O TUFOVIMA	3
3. GEOLOŠKI POLOŽAJ	7
3.1. Razvoj Panonskog bazena	7
3.2. Miocenske naslage Sjevernohrvatskog bazena.....	12
3.3. Lokalitet Bukova glava.....	16
4. METODE ISTRAŽIVANJA.....	19
4.1. Granulometrijske analize	19
4.2. Analiza sadržaja CaCO ₃	21
4.3. Separacija teške i lake mineralne frakcije	22
4.4. Modalne analize teške mineralne frakcije	25
4.5. Difrakcijska rendgenska analiza	25
5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA	30
5.1. Granulometrijski sastav	30
5.2. Sadržaj karbonatne komponente.....	34
5.3. Modalni sastav	35
5.4. Rezultati RTG analiza	42
6. DISKUSIJA	44
7. ZAKLJUČAK	49
8. LITERATURA	50

1. UVOD

Predmet istraživanja u ovom diplomskom radu su tufovi sarmatske starosti s lokaliteta Bukova glava koji je smješten na prostoru Slavonskih gora na sjevernim padinama planine Krndije, južno od grada Našice (slika 1a i b). Krndija je gora u Slavoniji na sjeveroistoku Hrvatske koja zajedno s Papukom, Psunjom, Diljom i Požeškom gorom predstavlja skup Slavonskih planina (slika 1a). Područje istraživanja pripada Sjevernohrvatskom bazenu koji predstavlja jugozapadni dio kompleksnog sustava poznatog pod nazivom Panonski bazenski sustav (PBS).



Slika 1. Prikaz istraživanog područja (a – Slavonske planine – crveno označeno; b – lokalitet Bukova glava smješten na sjevernim padinama planine Krndije – označeno crvenom strelicom, preuzeto iz: URL 1)

Početak miocena, kao rezultat tektonskih procesa započetih u mezozoiku, formiran je PBS, sustav zalučnih bazena između planinskih lanaca Alpa, Karpata i Dinarida, koji paleogeografski gledano pripada Središnjem Paratethysu. Proces formiranja PBS-a obuhvaća evolucijski razvoj dva različita bazena; bazen Hrvatskog zagorja i Sjevernohrvatski bazen

(PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018). Razvoj se odvijao u dvije faze; sin-riftna i post-riftna. U sin-riftnoj fazi izražena je vulkanska aktivnost i stanjivanje kore, dok je u post-riftnoj vulkanska aktivnost naglo slabila uz prestanak riftovanja i uz tonjenje kore uslijed hlađenja litosfere (ROYDEN, 1988; PAVELIĆ, 2001).

Vulkani su brežuljkaste nakupine magmatskih stijena sastavljene od različitog omjera piroklastičnog materijala, tokova lave i intruzija (FISHER i SCHMINCKE, 1984). Međusobno se značajno razlikuju po svojoj geometriji, volumenu i relativnoj količini piroklastičnog materijala i tokova lave, a razlike uglavnom ovise o mehanizmu erupcije i brzini ekstruzije. Oni pak ovise o sastavu magme. Uz kemijski sastav magme bitna su i fizička svojstva poput viskoznosti i sadržaja hlapljivih tvari (FISHER i SCHMINCKE, 1984). Piroklastiti predstavljaju općeniti termin za bilo koji materijal izbačen iz vulkana bez obzira na veličinu, a nastaju prilikom eksplozivne erupcije vulkana pri čemu se u zrak izbacuju čestice brzo ohlađene magme, fenokristali i plinovite faze. Prema temeljnoj podjeli piroklastiti se dijele, s obzirom na veličinu izbačenih čestica, na bombe ili blokove (>64 mm), lapile (2 – 64 mm) i pepeo (<2 mm) koji čine stijene aglomerate ili vulkanske breče, lapilite i tufove. Tuf je najrasprostranjeniji tip piroklastične stijene koji predstavlja litificirani vulkanski pepeo (FISHER i SCHMINCKE, 1984).

Sin-riftna i post-riftna faza su na području Sjevernohrvatskog bazena ostavile tragove u obliku piroklastičnih stijena, najčešće tufova. Slojevi tufa iz sin-riftne faze razvoja bazena, koju karakterizira snažna vulkanska aktivnost, su brojni, a mjestimice su i dekametarskih debljina (KOVAČIĆ i sur., 2015a). Otkriveni su i detaljno opisani na brojnim lokalitetima u Sjevernoj Hrvatskoj (MARKOVIĆ, 2017; BRLEK i sur. 2020; MARKOVIĆ i sur, 2021). U post-riftnoj fazi razvoja PBS-a vulkanska aktivnost je znatno smanjena pa su i slojevi tufa znatno rjeđi i najčešće centimetarsko-decimetarskih debljina (KOVAČIĆ i sur., 2017a,b; MARKOVIĆ, 2017). Najbrojniji su na sjevernim padinama Krndije na lokalitetu Bukova glava južno od tvornice cementa kod Našica. Na tom je lokalitetu unutar najmlađih badenskih naslaga i naslaga sarmata utvrđeno desetak slojeva izmijenjenog tufa debljine od 1–2 cm pa do tridesetak centimetara. Mineraloške i geokemijske značajke tufova badenske starosti opisala je Olić (2018), dok su tufovi sarmatske starosti za sada neistraženi.

Cilj ovoga rada je utvrditi strukturne i mineraloške značajke sarmatskih tufova s lokaliteta Bukova glava, usporediti dobivene rezultate sa sličnim naslagama na širem prostoru Sjevernohrvatskog bazena te u konačnici rekonstruirati tip magme i potencijalna izvorišta piroklastičnog materijala.

2. OPĆENITO O TUFOVIMA

Glavne površinske pojave su magmatske erupcije predstavljene kao tokovi lave, erupcije piroklastičnog materijala i postvulkanske pojave. Priroda vulkanskih erupcija osim o kemijskom sastavu magme, uvelike ovisi o sadržaju volatila, posebice H₂O i CO₂, i viskozitetu magme (FISHER i SCHMINCKE, 1984; TIŠLJAR, 1994).

Magmu dijelimo na bazičnu, neutralnu i kiselu, a viskoznost magme ovisi o njenom kemijskom sastavu i temperaturi. Sadržaj silicija određuje kiselost magme, a time i viskoznost. Bazične magme su slabo viskozne i mogu teći velikim brzinama, čak i do 50 km/h, dok su kisele magme vrlo viskozne i kreću se sporo, nekoliko mm ili cm/h. Kisele magme sadrže veći postotak volatila i viskoznije su od bazičnih magmi, a time su njihove erupcije eksplozivnije stoga su njihove piroklastične naslage rasprostranjenije (FISHER i SCHMINCKE, 1984).

Većina je današnjih aktivnih vulkana povezana s granicama tektonskih ploča. Oko 80% se javlja kod konvergentnih rubova ploča, 15% kod divergentnih, a oko 5% se događa dalje od rubova ploča, odnosno unutar ploča (FISHER i SCHMINCKE, 1984).

Vulkan je čunjasta ili konusna uzvisina s ljevkastim udubljenjem tj. kraterom na vrhu, koja se prema unutrašnjosti nastavlja na kanal odnosno otvor kroz koji eruptira užarena lava i piroklastični materijal. Tijekom erupcija vulkani izbacuju različite tipove magmi i piroklastičnog materijala koje zajednički nazivamo piroklastima. Piroklast je općeniti termin za sav materijal izbačen iz vulkana bez obzira na njegovu veličinu, a tefra je skupni naziv za piroklaste. Piroklasti se dijele na litoklaste koji predstavljaju fragmente vulkanskih stijena, kristaloklaste koji su kristalizirali u magmi prije erupcije i vitroklaste koji predstavljaju odlomke vulkanskog stakla. Granulometrijsku klasifikaciju piroklastičnog materijala čine bombe ili blokovi (>64 mm), lapili (2–64 mm) i krupnozrnati pepeo (<2 mm) i sitnozrnati pepeo (1/16 mm) (FISHER i SCHMINCKE, 1984).

S obzirom na postanak samih piroklastita ili piroklastičnih fragmenata i čestica, odnosno načina njihova izbacivanja pri erupciji vulkana razlikuju se tri vrste piroklastita: piroklastiti juvenilnog ili osnovnog porijekla koji nastaju izravno iz erupcije magme pa se sastoje od gustih ili nabreklih i šupljikavih fragmenata i čestica ohlađene taljevine ili kristala koji su zbog kristalizacije pri visokim temperaturama postojali u magmi prije erupcije (= fenokristali ili pirogeni kristali); piroklastiti kognatnog ili akcesornog porijekla (sporednog) potječu od drobljenja starijih stijena istoga vulkana pri novoj erupciji; piroklastiti ascendentnog porijekla

(eng. *ascendent* = predak) potječu od razaranja vulkanskih stijena podloge po kojoj se kreće lava ili piroklastični tok pa mogu biti vrlo različitog sastava (TIŠLJAR, 1994).

Vulkansko staklo nastaje naglim hlađenjem silikatnih magmi, ono je metastabilno pa devitrificira ili biva izmjenjeno i zamijenjeno tijekom trošenja i dijageneze sekundarnim mineralima poput minerala glina i/ili zeolita.

Konsolidacijom piroklastičnog materijala formiraju se piroklastične stijene koje se odlikuju svojom raznolikošću i karakterizirane su obiljem struktura i tekstura.

Tufovi (slika 2) se dijele na sitnozrnate i krupnozrnate varijetete prema granulometrijskom sastavu čestica (tablica 1).

Tablica 1. Granulometrijska klasifikacija piroklastičnog materijala i stijena

Veličina čestica	Piroklast	Piroklastične naslage	
		Nekonsolidirane	Konsolidirane
>64 mm	Blok, bomba	Aglomerati, slojevi blokova ili bombi	Piroklastične breče
2–64 mm	Lapili	Slojevi lapila, lapili tefra	Lapilituf
<2 mm	Krupnozrnati pepeo	Krupni pepeo	Pepelasti tuf
1/16 mm	Sitnozrnati pepeo	Prašina	Sitnozrnati tuf (prašinski tuf)

Osim prema veličini čestica tuf se dijeli prema okolišu taloženja na: lakustrijski tuf, marinski tuf i subarealni tuf ili s obzirom na uvjete transporta na fluvijalni tuf i eolski tuf (FISHER i SCHMINCKE, 1984).



Slika 2. Tuf s lokaliteta Bukova glava

S obzirom na svoje karakteristike tuf spada u skupinu vulkanoklastičnih sedimentnih stijena te na temelju udjela vulkanskog stakla, stijenskih fragmenata i minerala tufove možemo podijeliti na:

- a) Staklaste ili vitroklastične – u građi stijene prisutan povećani udio stakla ili plovučca u odnosu na ostale sastojke
- b) Litične ili litoklastične – u građi stijene povećan udio fragmenata u odnosu na ostale sastojke
- c) Kristalne ili kristaloklastične – u građi stijene prisutan povećan udio mineralnih faza u odnosu na ostale sastojke
- d) Mješovite – prisutan podjednak udio vulkanskog stakla, fragmenata stijene i mineralnih faza

Prema petrokemijskom tipu lave od koje potječe vulkanski pepeo od kojeg se sastoje, tufovi se dijele na riolitne, trahitne, andezitne, dacitne ili bazaltne tufove, pri čemu se magmatsko porijeklo lave koja je dala pepeo za postanak tufa obično egzaktno može odrediti na osnovi kemijskih analiza tufa tj. udjela SiO_2 (TIŠLJAR, 1994).

Većina staklastih i vitroklastičnih tufova potječe iz kisele i neutralne lave koje su uglavnom viskoznije i hladnije, a sadrže i više volatila od bazičnih lava, pri njihovim erupcijama ekspanzije su plinova naglije i burnije, što uzrokuje kidanje staklastih lava u fragmente stakla, odnosno pepeo, ćelijaste ili celularne građe (TIŠLJAR, 1994).

Kristalni ili kristaloklastični tufovi su kod erupcija kiselih lava česti, a kod bazičnih lava znatno rjeđi. Kristaloklasti kristaloklastičnih tufova potječu ili izravno iz lave kao produkti njezine parcijalne kristalizacije ili mogu potjecati iz starijih lava koje su u istome vulkanskom grotlu bile ohlađene i tako stvarale čep (TIŠLJAR, 1994).

Litoklastični tufovi značajni su po dominaciji litoklastičnih fragmenata u svom sastavu, i to litoklasta vulkanita istog sastava i vrste kakve su bile izljevne lave pri erupciji vulkana. Najčešće su to fragmenti riolita, trahita, fonolita ili andezita. Litoklasti su okruženi matriksom koji se sastoji od malih krhotina vulkanskoga stakla, komadića plovučaca, sitnoga mineralnog praha i više ili manje različitih kristaloklasta (TIŠLJAR, 1994).

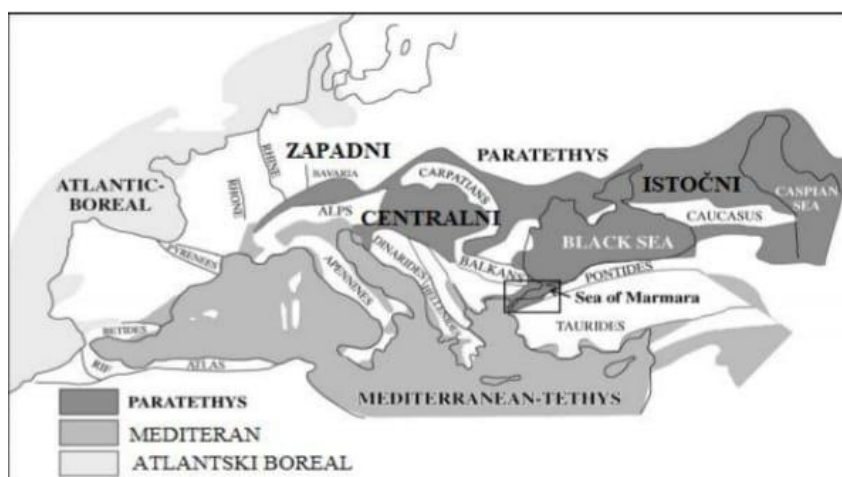
Terigene klastične ili karbonatne sedimente koji sadrže vulkanski pepeo nazivamo tufitima.

3. GEOLOŠKI POLOŽAJ

3.1. Razvoj Panonskog bazena

Razvoj Panonskog bazena je opisan prema Sant i sur. (2017) i Pavelić i Kovačić (2018).

Početak miocena dolazi do kolizije Afričke i Euroazijske ploče te se kao posljedica toga izdižu planinski lanci Alpi, Karpata, Helenida, Dinarida i Taurusa, a ocean Tethys se dijeli na južni i sjeverni dio. Sjeverni dio naziva se Paratethys, a sastojao se od Zapadnog, Središnjeg i Istočnog Paratethysa (RÖGL i STEININGER, 1983; RÖGL, 1998, 1999). Epikontinentalno more Paratethys je evoluiralo kroz složenu kombinaciju sedimentacije unutar bazena, glacio-eustatične promjene razine mora i tektonsko podizanje što je rezultiralo recentnim morima: Crno more i Kaspijsko more (slika 3). Središnji Paratethys protezao se od Bavorske do Karpata, a njegov najveći dio predstavlja Panonski bazen (slika 3).

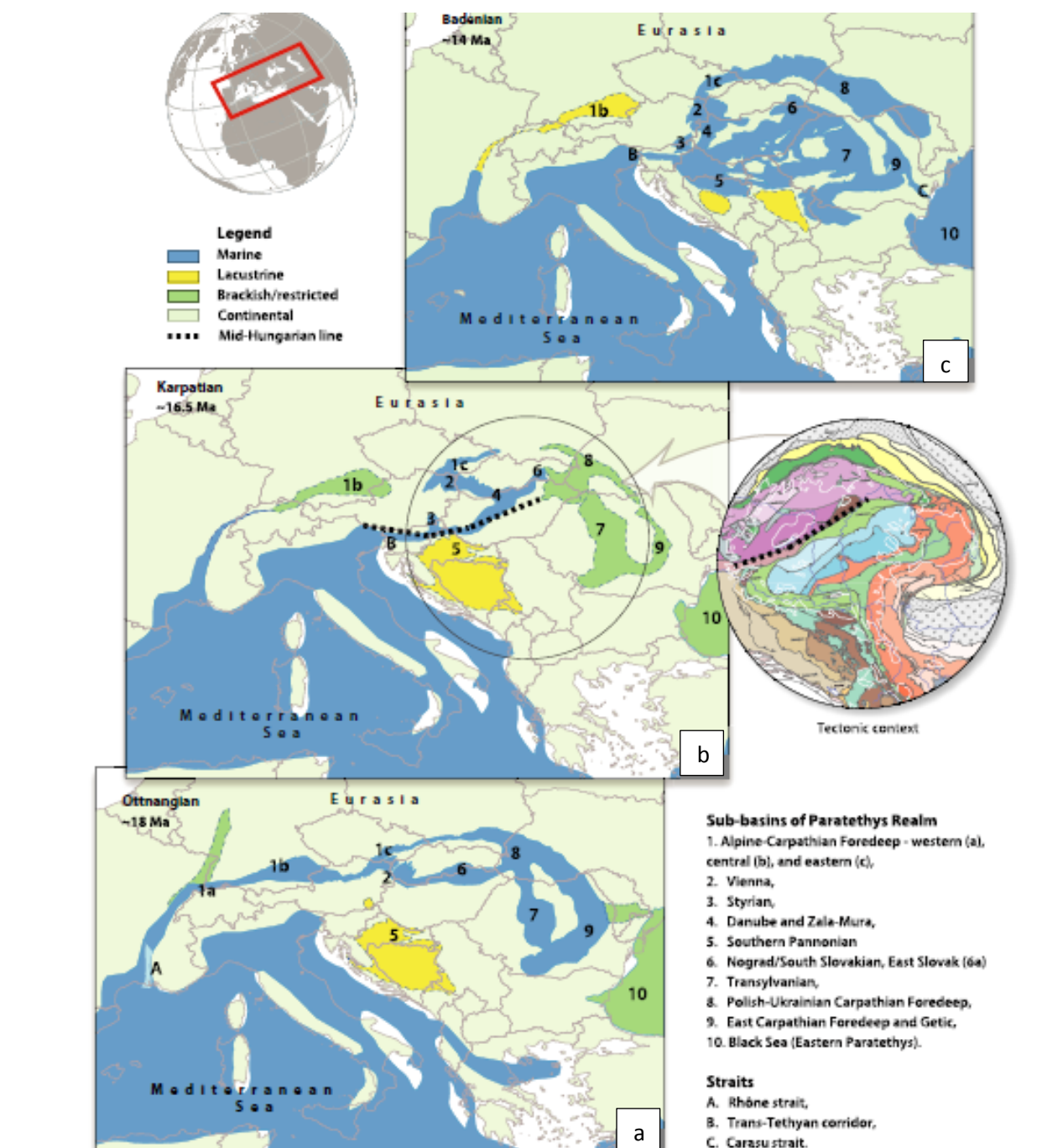


Slika 3. Položaj Istočnog, Zapadnog i Središnjeg Paratethysa tijekom neogena (preuzeto iz RÖGL i STEININGER, 1983)

Prijelazom iz ranog u srednji miocen promjene razine mora i tektonska aktivnost utjecale su na evoluciju Paratethys mora. Otnanško more, koje je formirano prije otprilike 18 mil. god., protezalo se od Karpatskog bazena na istoku preko Sjevernoalpskog bazena u južnoj Njemačkoj prema Švicarskoj i jugoistoku Francuske na zapadu. More je bilo otvoreno prema zapadu i povezano s Mediteranom preko Sjevernoalpskog bazena i doline rijeke Rhone (slika 4a). Zatvaranje Otnanškog mora rezultiralo je izolacijom Paratethys mora pretvarajući ga u sustav boćatih i slatkovodnih jezera na što ukazuje dominantnost endemske *Rzehakia* faune.

Pojava marinskih naslaga u karpatu koji započinje prije otprilike 17 mil. god. ukazuje na potpuno drugačije geodinamsko okruženje u središnjoj Europi. Marinske karpatske sukcesije poznate su s istočnog Alpsko-Karpatskog bazena na zapadu do Nograda, južnoslovačkog bazena na istoku. U plitkovodnim okruženjima unutar Središnjeg Paratethysa, naslage karpata prekrivaju naslage otnanga erozijskim nekonformitetom. Karpatsko more je s Mediteranom povezano preko Trans-Tethyskog prolaza. Trans-Tethyski prolaz i kopneno-marinska raširenost Karpatskog mora prate Središnjomađarsku liniju što sugerira na tektonska smicanja uzrokovana rotacijama blokova mega jedinica Alcapa i Tisia-Dacia. To je dovelo do ponovnog povezivanja Središnjeg Paratethysa s otvorenim morem čime je formirano Karpatsko more u kasnom ranom miocenu (slika 4b).

Badensko more, formirano prije otprilike 15,5 mil. god., značajno se proširilo u srednjem miocenu preplavlivanjem Transilvanije i južnapanonskog bazena šireći se preko cijele površine Karpata. U većini bazena središnje Europe baza preplavljenog Badenskog mora karakterizirana je prijelazom zonom klastičnih naslaga i prerađenim fosilima. Veza Badenskog mora sa Sredozemljem je također uspostavljena preko Trans-Tethyskog koridora u Sloveniji (slika 4c). Smatra se da je koridor postojao kroz cijelo razdoblje badena i trajao do 12,7–12,6 mil. god. Tektonsko slijeganje panonskog i karpatskog područja u srednjem miocenu bilo je povezano s procesima subdukcije i povlačenja ploča u srednjoj Europi. Slijeganje je vjerojatno uzrokovalo i progresivnu transgresiju prema jugoistoku, što je u konačnici poplavilo sve proučavane bazene u središnjoj Europi. Transgresija je okarakterizirala čitavo područje Središnjeg Paratethysa.

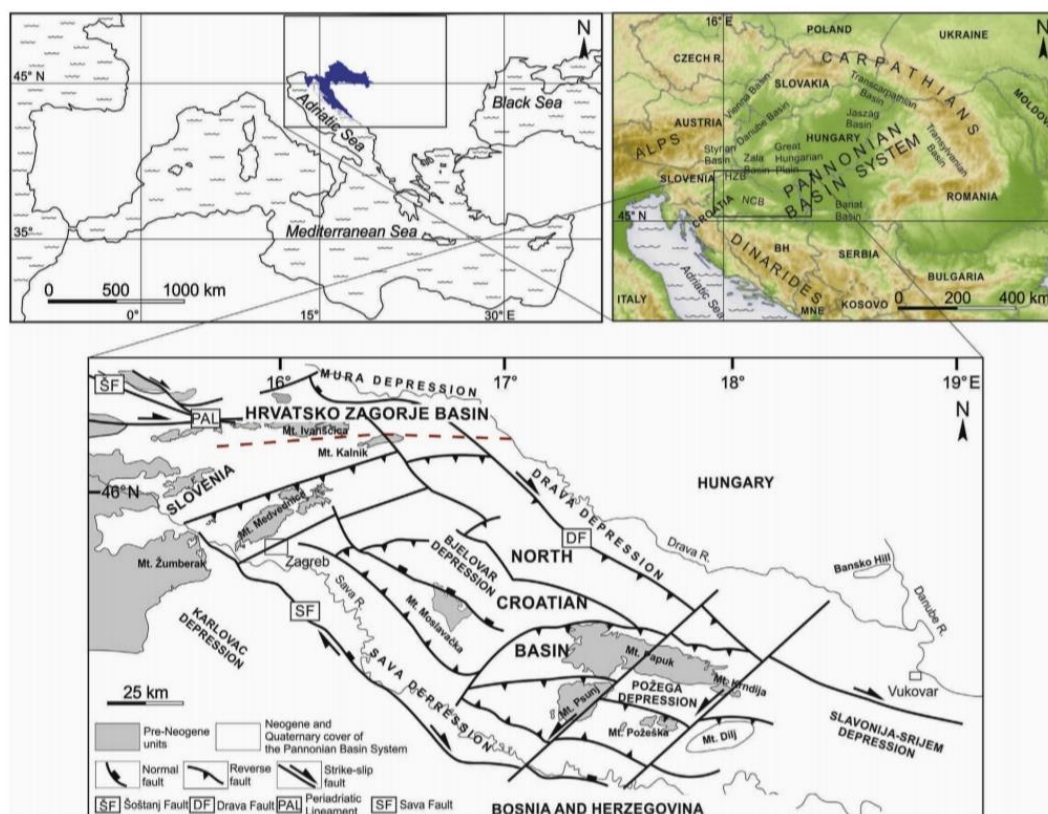


Slika 4. Prikaz razvoja Panonskog bazena. a) položaj mora na području Središnje Europe u razdoblju otnanga; b) položaj mora u razdoblju karpata; c) položaj mora u razdoblju badena (preuzeto iz SANT i sur., 2017)

Naime, Panonski bazen predstavlja ekstenzijsku strukturu nastalu u ranom miocenu prije otprilike 21 mil. god. kolizijom Euroazijske i Afričke ploče i subdukcijom Europske pod Jadransku mikroploču. Tijekom miocena bazen se sastojao od niza manjih depresija različitih stratigrafskih karakteristika nastalih ekstenzijskom tektonikom te se zbog toga još naziva Panonskim bazenskim sustavom (PBS). Razvoj PBS-a odvijao se u dvije faze; sin-riftna i post-

riftna. Sin-riftna faza razvoja obilježena je uzdizanjem astenosfere, tektonskim stanjivanjem kore i izostatskim slijeganjem, dok je post-riftnu fazu obilježilo slijeganje bazena kao posljedica hlađenja litosfere. Razvoj takvog sustava bio je vrlo složen i heterogen.

Tijekom starijeg miocena na prostoru Hrvatske, u jugozapadnom dijelu Panonskog bazenskog sustava formirana su dva taložna bazena: Bazen Hrvatskog zagorja i Sjevernohrvatski bazen. Bazen Hrvatskog zagorja je obuhvaćao sjeverozapadno područje Hrvatske, a protezao se i u susjednu Sloveniju. Veći Sjevernohrvatski bazen obuhvaćao je gotovo cijelu sjevernu Hrvatsku (slika 5). Vrlo važne razlike u taloženju između bazena razvile su se u ranom miocenu. Bazen Hrvatskog Zagorja je bio dio Središnjeg Paratethysa čija je sedimentacija započela u egeru, a karakteriziran je brakičnim do marinskim taloženjem koje se nastavilo u egenburgu kroz čitav miocen, osim u kasnom otnangu, karpatu i ranom badenu, dok je u Sjevernohrvatskom bazenu taloženje započelo u otnangu formiranjem kontinentalnog okruženja nakon dugotrajnog izdizanja. Marinska sedimentacija zamijenila je kontinentalno okruženje u srednjem miocenu, tj. u srednjem badenu. Sjevernohrvatski bazen opisuje se kao izduženo područje formirano pasivnim kontinentalnim riftovanjem koje je započelo u ranom miocenu kada je normalan listrički rasjed izazvao pomak prema jugu i produženje bazena. Ekstenzija je dovela do nastanka četiri polugrebena kao manje izdužene bazene koji su predstavljali glavne depresije; Dravska, Bjelovarska koja se produžuje do Požeške depresije, Savska depresija, Karlovačka te njeno produljenje prema SI-I odnosno sjevernoj Bosni (slika 5). Sve depresije karakterizira smjer pružanja SZ-JI.



Slika 5. Prikaz položaja Sjevernohrvatskog bazena i Bazena Hrvatskog zagorja unutar PBS-a (preuzeto iz KOVAČIĆ i PAVELIĆ, 2018)

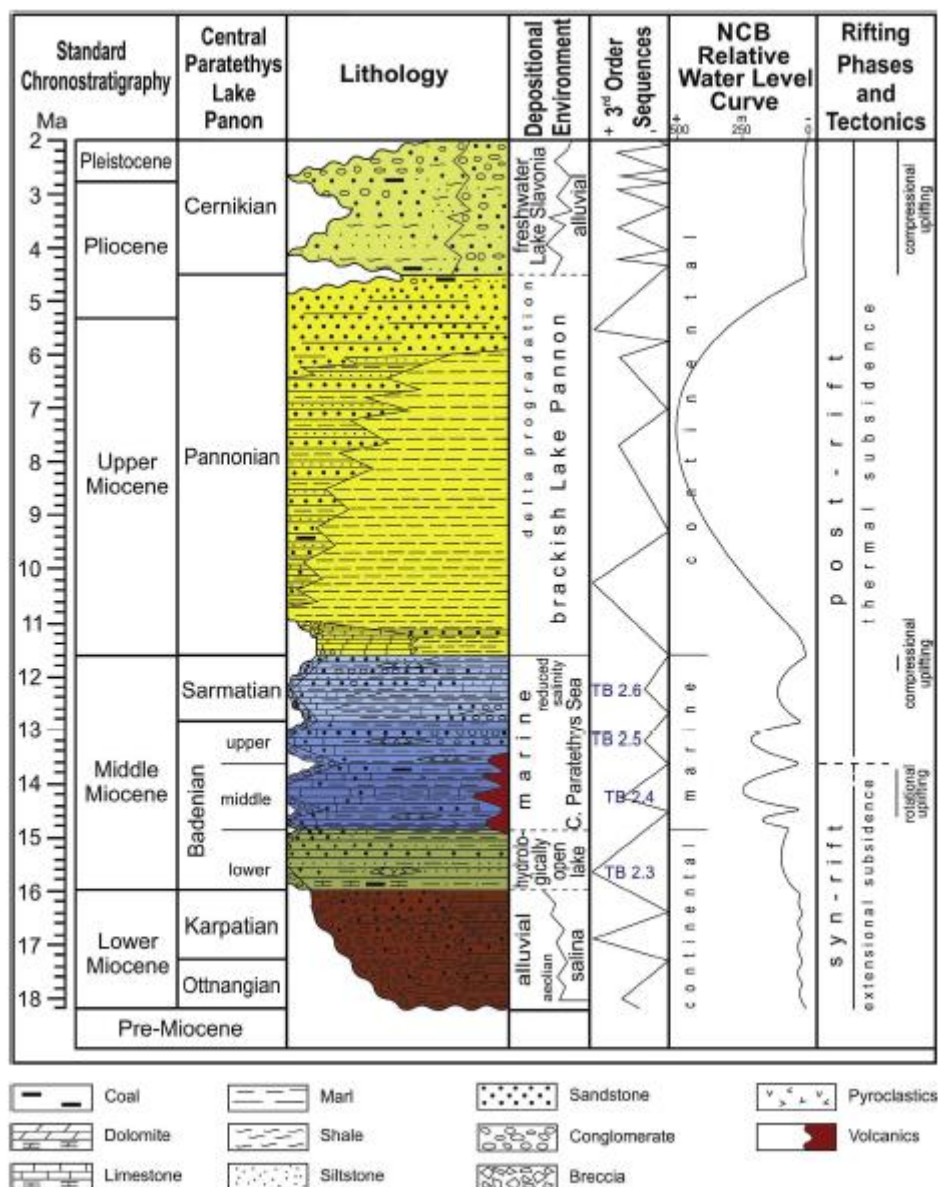
Razlikuju se dvije već ranije spomenute faze evolucije koje su tvorile transgresivno-regresivne cikluse velikih razmjera; sin-riftna faza koja je trajala od otnanga do srednjeg badena i post-riftna faza od kasnog badena do kvartara. Sin-riftna faza okarakterizirana je prelaskom kopnenog u marinski okoliš otvaranjem veze prema Mediteranu u donjem badenu. Okoliši su bili pod utjecajem rasjedanja, rotacije blokova, promjenama aridne i humidne klime, snažnim vulkanizmom i marinskim transgresijama i regresijama kao rezultat eustatskih promjena. Post-riftna faza obilježena je prijelazom iz marinskog u kopneno-brakični okoliš uz naglo smanjenje vulkanizma i dvije kompresijske faze koje su uzrokovale inverziju bazena i izdizanje stijenskih blokova. Granica sin-riftna i post-riftna faze kod gornjobadenskih naslaga definirana je rotacijskim uzdizanjem duž rasjeda, intenzivnom erozijom dijelova sin-riftnih naslaga te ponovnom pojavom podinskih predneogenskih naslaga na površini, što je stvorilo potpuno drugačiji paleogeografski slijed u badenu. Erozijska površina nastala tim događajima razlog je nekonformiteta koji je stvoren erozijom uzdignutih stijena na granici sin-riftna/post-riftna faze koja je naknadno preplavljena regionalnom kasnobadenskom marinskom transgresijom.

3.2. Miocenske naslage Sjevernohrvatskog bazena

Naslage Sjevernohrvatskog bazena opisane su prema članku Pavelić i Kovačić (2018).

Sjevernohrvatski bazen predstavlja jugozapadni dio Panonskog bazenskog sustava, a obilježen je složenim evolucijskim razvojem koji se očituje snažnim vanjskim utjecajima, kao što su tektonika, klimatske promjene i vulkanske aktivnosti te eustatske promjene razine mora. Stratigrafija Sjevernohrvatskog bazena rezultat je uvjeta u okolišu prilikom taloženja naslaga u neogenu.

Razdoblje otanga i karpata karakterizirano je aluvijalnim i jezerskim taložnim okolišima (slika 6). Aluvijalne naslage izdanjuju na mnogim mjestima u Sjevernohrvatskom bazenu, a transgresivno leže na starije stijene podloge PNS-a. U njihovom sastavu uglavnom dominiraju krupnozrnate naslage karakterizirane koluvijalnim brečama i konglomeratima u izmjeni s pješčenjacima i silitima. Njihovo taloženje odvijalo se uglavnom u uvjetima aridne klime dokaz čemu su pojave crvenih slojeva i laminiranih kalkreta, prapora (PAVELIĆ i sur., 2016) te jezerskih naslaga tipa saline (PAVELIĆ i sur., 2021). Promjenom klime iz aridne u humidnu prema kraju donjeg miocena aluvijalni okoliši taloženja zamijenjeni su slatkovodnim jezerskim okolišima o čemu svjedoče pojava fragmenata močvarnog terestričkog bilja, naslaga s ugljenom i slatkovodnih mekušaca.



Slika 6. Prikaz slijeda taloženja naslaga u SHB-u (preuzeto iz PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018)

U ranom badenu nastavlja se kopneno taloženje kontrolirano izmjenama tektonskih slijeganja i mirovanja. Talozenje slatkovodnih jezerskih naslaga nastavilo se na naslage aluvijalnih i slanih jezerskih okoliša donjeg miocena. Donji dio slijeda sastoji se od sitnozrnatih močvarnih naslaga od kojih su na rubnim dijelovima jezera smješteni karbonati, lapori, šejlovi i siltiti, dok su dublji dijelovi jezera okarakterizirani pješćanim turbiditima i mjestimično konglomeratima (slika 6). Gornji dio slijeda predstavlja trend pokrupnjavanja prema gore s povećanim udjelom klastičnih naslaga koje odražavaju progradaciju delte, ukazujući na smanjenje površine jezera (slika 6). Posljednji dio slatkovodnog taloženja karakteriziran je kratkim intervalom produbljenja jezera u kojem su smješteni sitnozrnati lapori ukazujući na

ponovno širenje jezera. Jezersko okruženje upućuje na pojavu slatkovodnih mekušaca, ostrakoda i bilja. Sedimentacija je popraćena eksplozivnim vulkanizmom što je rezultiralo taloženjem vulkanskog pepela, te značajnim promjenama ka humidnoj klimi i promjenama razine vode. Jezero je bilo duboko i hidrološki otvoreno te je prekrivalo gotovo čitavu površinu SHB-a. Jezerski okoliš zamijenjen je marinskim okolišem, uz kratkotrajni brakični interval kao posljedica širenja Badenskog mora i poplavlivanja SHB-a u srednjem badenu.

Naslage srednjeg badena karakteriziraju dva ciklusa transgresije i regresije (slika 6). Prvi ciklus karakteriziran je promjenom iz jezerskih naslaga ranog badena u potpuno marinske naslage srednjeg badena. U srednjem badenu unutar Sjevernohrvatskog bazena prisutni su krupnozrnati bioklastični do algalni vapnenci koji transgresivno naliježu na starije stijene. Naslage se uglavnom sastoje od slojeva lapora, s relativno visokim udjelom gline koji se povremeno izmjenjuju s krupnozrnatim klastitima transportiranim u bazen gravitacijskim tokovima. Kraj prvog ciklusa ukazuje na trend pokrupnjavanja prema gore s pojavom plitkovodnih biokalkarenita i konglomerata sastavljenih od predneogenskih naslaga što ukazuje na marinsku regresiju i relativni pad morske razine. Drugi ciklus ima slične litološke karakteristike, ali s većim udjelom kalcitne komponente u laporima (slika 6). Regresivni dio vidljiv je samo u zapadnom dijelu Sjevernohrvatskog bazena. Ciklus završava sa slojevima marinskih biokalkarenita koji su prekriveni slatkovodnim jezerskim naslagama u izmjeni s ugljenom. Naslage srednjeg miocena karakterizirane su učestalom pojavom vulkanizma na što ukazuju slojevi tufova i vulkanske stijene (slika 6).

Kasni baden poznat je po eustatskom porastu razne mora koji je uzrokovao transgresiju na starije stijene neogena (slika 6). Za razliku od srednjeg badena, kasnobadenska transgresija je regionalnog karaktera zbog tektonskog mirovanja na početku post-riftne faze. Podinske naslage predstavljene su konglomeratima prekrivenim algalnim i grebenskim vapnencima te mjestimično s piroklastičnim fragmentima predstavljajući male karbonatne platforme. Dominantno taloženje lapora ukazuje na dubljevodni taložni prostor. Kraj badena obilježen je oplićavanjem (na što ukazuju pojava biokalkarenita i konglomerata), slabim vulkanizmom i lokalnim emerzijama.

Ciklus transgresije i regresije obilježio je razdoblje sarmata (slika 6). Naslage sarmata kontinuirano naliježu na gornjobadenske naslage. Zbog pada razine mora u kasnom badenu, novonastalo otočje bilo je izvrgnuto eroziji, što je rezultiralo taloženjem plitkovodnih šljunaka, kalkarenita i vapnenaca te razvojem potpuno marinske flore i faune. Taložnje se odvijalo u ograničenom marinskom okolišu s reduciranim salinitetom. Naknadno produblivanje prostora

prouzročilo je proširenje bazena i dominaciju sitnozrnatih naslaga. Porast razine mora uzrokovao je poplavljanje ravnica formirajući transgresivni kontakt preko gornobadenskih naslaga. Od naslaga dominiraju horizontalno laminirani i masivni lapori. Kraj sarmata obilježen je trendom oplićavanja na što ukazuje česta pojava pješčenjaka i ponegdje konglomerata (slika 6). U sarmatskom slijedu rijetko se pojavljuju bentoniti kao rezultat izmjene vulkanskog stakla, što ukazuje na značajno smanjeni vulkanizam kao karakteristiku post-riftne faze. Na granici badena i sarmata došlo je do izolacije bazena i naknadnih unosa morske vode pri čemu je većina stenohalinih organizama izumrla. Tek razvijene vrste ili one koje su migrirale iz istočnih dijelova Paratethysa prilagođene su ekološkim uvjetima.

Panon karakterizira izoliranost Panonskog bazenskog sustava od Tethys mora pri čemu se formira brakično Panonsko jezero. Izoliranost je rezultirala nestankom sarmatskih organizama i dovela do intenzivnog razvoja endemskih mekušaca. Taloženje je obilježeno transgresijom i regresijom (slika 6). U SHB-u dubokovodni sedimenti obično prekrivaju sarmatske naslage u kontinuiranom slijedu, no granicu karakterizira nagli pad razine mora. Stoga se najstarije naslage sastoje od priobalnih jezerskih naslaga i tanko uslojenih vapnenaca, s rijetkim izmjenama lapora, pješčenjaka i konglomerata (tzv. *Croatica* slojevi). Vapnenci predstavljaju taloženje u nižim dijelovima slijeda kao posljedica regresije na kraju sarmata. Zbog produbljanja, u dubljem dijelu Panonskog jezera, taloženi su lapori poznati kao Banatica i Abichi naslage. Smatra se da je u središnjem dijelu jezera dubina jezera tijekom taloženja sedimenta s *Paradacnom abichi* dosegala i do 500 m. U sjeverozapadnom i središnjem dijelu Sjevernohrvatskog bazena lapori se izmjenjuju s pijeskom kao rezultat progradacije deltnih sustava iz smjera sjevera i sjeverozapada. Ti su sustavi donijeli ogromne količine klastičnog, pretežito pješčano siltoznog materijala što je prema kraju miocena dovelo do postupnog oplićavanja i sužavanja, a u konačnici i do zatrpavanja Panonskog jezera.

Pliocenske naslage i naslage ranog pleistocena konformno ili transgresivno naliježu na panonske naslage. Te naslage u novije se vrijeme opisuju kao kat cernikijan (MANDIĆ i sur., 2015), a pripadaju slatkovodnom jezeru Slavonija nastalom nakon ispunjavanja i zatvaranja brakičnog Panonskog jezera i lokalno nastalih aluvijalnih sredina koje su okruživale jezero. Jezero Slavonija uglavnom je obuhvatilo južni i istočni dio SHB-a te prošireni dio istočno do Banata u Rumunjskoj. Jezerske naslage formirale su dva ciklusa transgresije i regresije, a sastoje se od siliciklastita različitih veličina zrna karakteriziranih lateralnim i vertikalnim izmjenama. Gline i siltiti dominiraju u starijem ciklusu, dok su pijesak i šljunci karakteristični za mlađi ciklus (slika 6) (KUREČIĆ, 2017). Siliklastične naslage karakterizira promjena iz

alpskog u lokalno porijeklo što uključuje miocenske naslage i starije miocenske stijene (KUREČIĆ i sur., 2021). Lokalno su formirani i slojevi ugljena i vapnenačke konkrecije. Naslage su poznate pod nazivom Viviparus slojevi (prije Paludina slojevi). Široke aluvijalne ravnice koje su okruživale Slavonsko jezero karakterizirane su taloženjem raznih siliciklastičnih naslaga s dominacijom krupnozrnatog materijala. Pliocenska starost ovih naslaga određena je na temelju asocijacije mekušaca i ostrakoda te palinoloških podataka.

Cernikijan i kvartar predstavljaju novu fazu razvoja SHB-a koju karakterizira kompresija koja je aktivirala vertikalne i reverzne rasjede te normalne rasjede. Sužavanje ili tektonska kompresija rezultirala je izdizanjem i erozijom podinskih stijena što je dovelo do današnjeg izgleda planina na tom području. Lokalno su se razvili aluvijalni i jezerski okoliši, dok su ledenjaci na sjeveru Europe rezultirali širokim taloženjem lesa ili prapora.

3.3. Lokalitet Bukova Glava

Naslage u kopu Bukova Glava opisane su prema članku Kovačić i sur. (2017a).

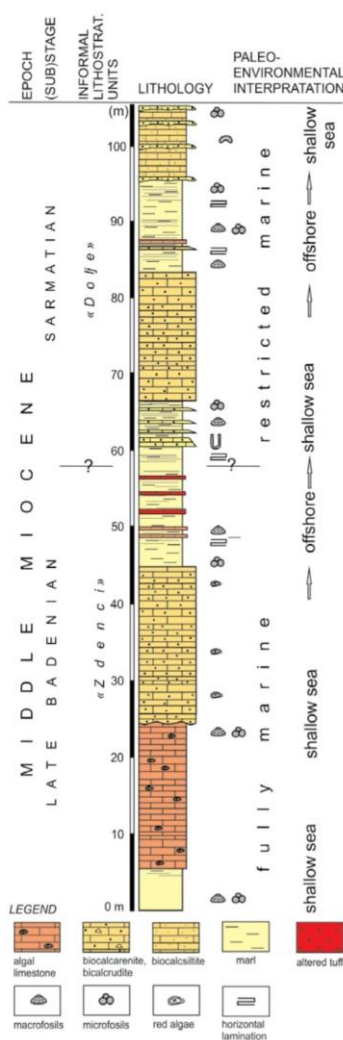
Na sjevernoj padini planine Krndije, oko pet kilometara jugozapadno od Našica, nalazi se aktivni kamenolom pod upravom tvornice „Našicecement d.o.o.“ Kamenolom se sastoji od dva kopa: Bukova Glava i Vranović. Bukova Glava nalazi se u južnom dijelu kopa u kojem se eksploatiraju fosiliferni karbonatni sedimenti srednjomiocenske starosti (slika 7), a Vranović se nalazi u sjevernom dijelu kopa u kojem se eksploatiraju laporovito-vapnenački sedimenti i manjim dijelom pijesci dominantno kasnomiocenske starosti.



Slika 7. Prikaz otvorenog kopa Bukova Glava srednjemiocenske starosti (preuzeto iz KOVAČIĆ i sur., 2017a)

Debljina naslaga u kopu Bukova Glava iznosi oko 100 m. Može se podijeliti na donji dio, odnosno na gornjobadensku „Zdenči formaciju“ i gornji dio, odnosno sarmatsku „Dolje formaciju“ (slika 8). Naslage se mogu grupirati u četiri litofacijesa: algalne vapnenice, biokalkarenite i biokalkrudite, lapore i piroklastite (KOVAČIĆ i sur., 2017a)

U donjem dijelu slijeda dominiraju algalni vapnenci zauzimajući debljinu od 20 m (slika 8). Karakteriziraju ga horizontalno uslojeni vapnenci koji su bogati cijelim ili fragmeniranim crvenim algama iz skupine Corallinaceae. Uz alge pronalaze se fragmenti mahovnjaka, mekušaca te bentičkih foraminifera. Fosilna zajednica ukazuje na rast manjih grebena u plitkom marinskom okolišu nalik na manju karbonatnu platformu tipa obrubljenog šelfa, uz nedostatak terigenog donosa materijala.



Slika 8. Geološki slijed naslaga profila Bukova Glava (KOVAČIĆ i sur., 2017a)

U središnjem i gornjem dijelu slijeda pojavljuju se naslage biokalkarenita i biokalkrudita debljine do 20 m (slika 8), ili kao proslojci u laporima. Sastoje se od gusto pakiranih fragmenata

crvenih algi, mahovnjaka i bentičkih foraminifera te rijetkim planktonskim foraminiferama. Detritus je nastao erozijom algalnih grebena te prerađivanjem valovima i strujama i naposljetku taložen u plitkovodnom marinskom okruženju. Biokalkareniti i biokalkruditi koji su proslojeni s laporima vjerojatno su istaloženi turbiditnim strujama u dubljevodnom okolišu ispod granice olujnih valova. Donji dio naslaga pripada razdoblju kasnog badena, a gornji dio pripada razdoblju sarmata. Slijed ukazuje na smanjenje morske razine u kasnom badenu i eroziju plitkovodnih gornjobadenskih naslaga te resedimentaciju u ranom sarmatu (KOVAČIĆ i sur., 2017a).

Lapori se uglavnom pojavljuju u središnjem i gornjem dijelu slijeda, a otkriveni su i u donjem dijelu, kao slojevi debljine od nekoliko dm do sedam metara (slika 8). U donjem dijelu slijeda lapori su masivni i bioturbirani, rijetko horizontalno laminirani, dok su u srednjem i gornjem dijelu izrazito horizontalno laminirani. Naslage lapora taložene su iz suspenzije u mirnom okolišu.

Prema fosilnom sadržaju lapori se dijele u dvije skupine. Prvu skupinu predstavljaju lapori s badenskom marinskom faunom. Od makrofosila prisutni su mekušci iz rodova *Lucinoma*, *Corbula*, *Macoma*, *Linga* i *Amusium* koji ukazuju na marinski okoliš. Mikrofosilna zajednica s foraminiferama iz rodova *Bulimina*, *Bolivina*, *Pappina* i *Uvigerina* pojavljuje se u pojedinim slojevima ove skupine lapora te ukazuje na lagunski okoliš taloženja. Drugu skupinu čine lapori s fosilnom zajednicom karakterističnom za okoliš reduciranog marinskog saliniteta. Od makrofosila dominantan je mekušac iz roda *Ervillia*, dok od bentičkih foraminifera dominira vrsta *Anomalinoidea dividens* te ukazuju na sarmatsku starost (KOVAČIĆ i sur., 2017a).

Prema prisutnim foraminiferama, donji dio slijeda kasnobadenske starosti koji karakteriziraju bentičke foraminifere ukazuje na plitkovodno marinsko okruženje, nadalje dolazi do postupnog povećanja planktonskih foraminifera u središnjem dijelu slijeda ispod ili između zone tufova ukazujući na taloženje u dubljim dijelovima šelfa. Naposljetku, krajem badena i početkom sarmata, dolazi do smanjenja udjela planktonskih foraminifera kao posljedica postupnog smanjenja saliniteta u okolišu i izolacije taložnog bazena.

Litofacijes piroklastita uočen je u obliku tri tanka alterirana sloja tufova debljine od 2 do 10 cm, unutar lapora u središnjem dijelu slijeda naslaga (slika 8). Preliminarni rezultati pokazali su da se radi o vulkanskom materijalu koji je naknadno izmijenjen u minerale glina, odnosno bentonit.

4. METODE ISTRAŽIVANJA

Tijekom 2020. godine snimljen je detaljan geološki stup naslaga na lokalitetu Bukova Glava koji je obuhvatio kompletan slijed sarmatskih sedimenata uključujući i vršni dio podinskih badenskih naslaga, kao i početak krovinskih naslaga donjeg panona. Prilikom snimanja stupa zabilježeno je desetak proslojaka i nekoliko slojeva izmijenjenog tufa debljine do 30 centimetara. U sklopu izrade ovoga diplomskog rada detaljno su istraženi uzorci tufa oznaka: 34/1, 55/1 i 77/1. Na njima su načinjene laboratorijske analize koje su obuhvatile granulometrijsku analizu, analizu sadržaja karbonata, separacije teških i lakih minerala, modalne analize teške mineralne frakcije i difrakcijske rendgenske analize.

Prije obrade laboratorijskim metodama od svakog uzorka je odvojeno oko 300 g u keramičku posudu te stavljeno u sušionik na 60°C na dva do tri sata.

4.1. Granulometrijske analize

Na Hrvatskom geološkom institutu (HGI-u) određene su veličine čestica u uzorcima pomoću laserskog difraktometra Shimadzu Laser Diffraction Particle Size Analyzer SALD-2300 (slika 9).



Slika 9. Laserski difraktometar Shimadzu Laser Diffraction Particle Size Analyzer

SALD-2300

Laserski difraktometar radi na principu laserske zrake koja se emitira iz izvora te provodi kroz kolimator kako bi oblikovala tanku zraku usmjerenu na grupu čestica u suspenziji. Sudarom zrake svjetlosti s česticom ona se djelomično apsorbira, a djelomično difraktira, čime nastaje niz refleksa uvjetovanih sastavom mjenenog uzorka i tekućini u kojoj je uzorak raspršen. Što je čestica veća, manji je kut raspršenja (BLOTT i PYE, 2001). Uređaj zatim mjeri intenzitet raspršenog svjetla u raznim smjerovima, što je funkcija veličine čestice. Intenzitet raspršenja proporcionalan je veličini čestice. Stoga je difrakcijska slika slabija i šira ukoliko je čestica manja, a intenzivnija i uža što je čestica veća. Shimadzu SALD-2300 ima raspon mjerenja od 0,017 do 2500 μm . Dobre strane mjerenja pomoću laserskog difraktometra su dobra ponovljivost mjerenja, mala količina uzorka i relativno kratko vrijeme mjerenja. Metoda je pogodna za siltozne i glinovite sedimente dok se kod pjeskovitih frakcija pojavljuju problemi s postizanjem homogene suspenzije, a time i problemi s dobivanjem reprezentativne granulometrijske krivulje.

Također, uređaj sadrži i sonikator koji služi kako bi se razdvojile čestice koje su i nakon tretmana natrijevim pirofosfatom i treslicom ostale slijepljene. Ovdje valja biti oprezan, jer sonikator može utjecati i na usitnjavanje zrna (listićavi minerali lako pucaju po plohama okomitim na kristalografsku os c).

Za svaki od uzoraka 77/1, 55/1 i 34/1 odvaga je bila 0,1g. Nakon odvage uzorci su prebačeni u staklene čaše te pomiješani s vodikovim peroksidom (H_2O_2) kako bi se otopila cjelokupna organska tvar i tretirani s klorovodičnom kiselinom (HCl) kako bi se uklonio sadržaj karbonata. Uzorci su zatim ostavljeni preko noći. Drugi dan uzorcima je dodano 5 cm^3 natrijeva pirofosfata ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$) kako bi se spriječila flokulacija i/ili koagulacija čestica gline i deionizirana voda do volumena od 25 cm^3 . Uzorci su zatim stavljeni u treslicu na pola sata kako bi nastala suspenzija pogodna za mjerenje (slika 10).



Slika 10. Tresilica na kojoj su uzorci ostavljeni prije početka mjerenja

Pripremljeni uzorak je dodan u posudu s miješalicom laserskog difraktometra ispunjenu destiliranom vodom. Pomoću pumpe i miješalice uzorak se miješa i cirkulira kroz ćeliju (eng. *flow cell*). Brzina pumpe postavlja se na brzinu pet za sve uzorke, a svaki uzorak razrjeđuje se s destiliranom vodom. Uzorak se razrjeđuje destiliranom vodom sve dok koeficijent apsorpcije ne bude manji od 0,2 i svjetlosni intenzitet uravnoteži u području između 35% i 75%. Kada se zadovolje navedeni uvjeti može se pristupiti mjerenju.

Svaki uzorak mjereno je minimalno tri puta iz čega se od svih mjerenja pojedinog uzorka izračunava srednja vrijednost unutar programa *WingSALD II (verzija 3)*, te je taj podatak korišten za dalju obradu podataka. Nakon mjerenja uzorak je ispušten iz miješalice u odvod. Cijeli sistem se zatim višestruko ispire destiliranom vodom sve dok ćelija nije potpuno čista. Nakon toga se pristupa sljedećem mjerenju. Svaki uzorak tretiran je i sonikatorom kako bi se razdvojile čestice koje su ostale slijepljene. Podaci dobiveni pomoću sonikatora poslužili su za usporedbu s onima bez sonikatora. Za analizu i daljnji izračun parametara korišteni su podaci koje je difraktometar izračunao bez sonikatora.

4.2. Analiza sadržaja CaCO_3

Udio kalcita u uzorcima tufa određen je volumetrijom plina na Scheiblerovoj aparaturi (slika 11) prema HRN ISO 10693:2004. Prije određivanja udjela kalcita u uzorcima napravljeno je mjerenje standarda – čisti kalcijev karbonat. Otprilike 300 mg standarda reagiralo je sa 5 ml 18%-tnom klorovodičnom kiselinom (HCl) u zatvorenom sustavu uz pomoć magnetne

miješalice u trajanju od 5 minuta. Za vrijeme reakcije razvija se ugljikov dioksid čiji se volumen očitava na graduiranom dijelu aparature te se izračuna maseni udio karbonata koji za standardni uzorak mora iznositi približno 100%. Za svaki od uzoraka napravljena su po dva mjerenja zbog preciznosti.

$$\text{Formula za izračun: } \%(\text{CaCO}_3) = \frac{\text{mL}(\text{CO}_2) \times f \times 2,274 \times 100}{m(\text{mg})}$$

Faktor f očitava se iz tablice, a ovisi o temperaturi i tlaku prostorije u kojoj se odrađuje analiza. Kao konačan rezultat za pojedini uzorak uzela se prosječna vrijednost dva mjerenja.



Slika 11. Aparatura za određivanje karbonatne komponente

4.3. Separacija teške i lake mineralne frakcije

Prije separacije uzoraka odvojeno je i usitnjeno oko 300 g svakog uzorka. Uzorci su zatim prosijani na setu laboratorijskih sita metodom mokrog sisanja. Prethodno izvagana masa prosijana je kroz četiri sita promjera: 0,5 mm, 0,25 mm i 0,125 mm i 0,063 mm. Za prosijavanje se koristila tresilica marke Fritsch, modela Analysette (slika 12). Svaka pojedina frakcija izvojena je u staklene posudice i ostavljena nekoliko dana na zraku da se osuši. Dobivene frakcije izvagane su pomoću tehničke vage.



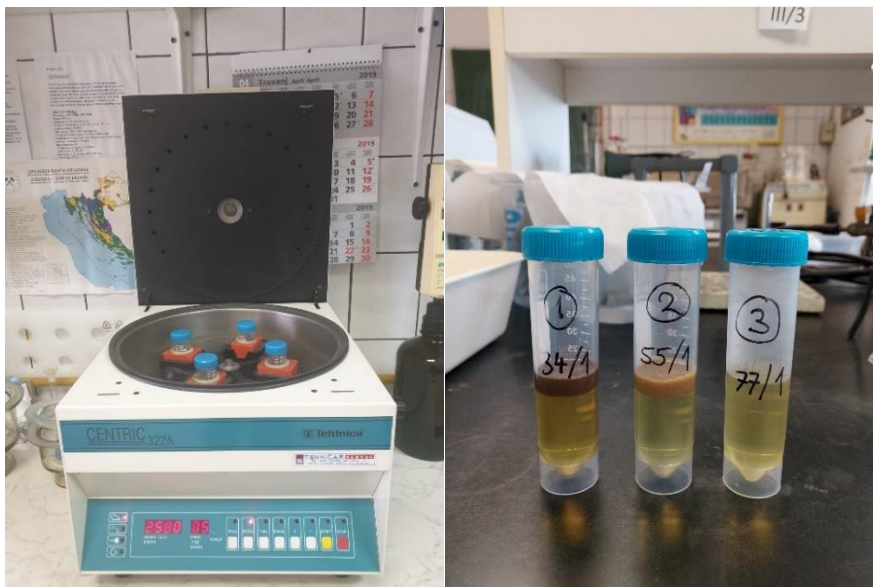
Slika 12. Tresilica marke Fritsch, modela Analysette

Pod lupom su proučene frakcije od $0,125 - 0,25 \mu\text{m}$ te su otkriveni pravilni kristali gipsa. Zatim su uzorci otopljeni u EDTA pri pH 11 (BODINE i FERNALLD, 1973) zbog smetnje gipsa kao sekundarnog minerala unutar lake frakcije za odredbu ostalih minerala u frakciji $63 - 125 \mu\text{m}$.

Separacija teških minerala je metoda kojom se odvajaju minerali na temelju razlika u njihovoj gustoći. Metoda je provedena na frakciji veličine zrna $0,063 - 0,125 \text{ mm}$. Prije same separacije uzorci su uronjeni u 5%-tnu octenu kiselinu kako bi se otopili karbonati, te su nakon toga uzorci stavljeni u 15%-tnu otopinu vodikovog peroksida kako bi se uklonila organska tvar. Pri otapanju karbonata je korištena vrlo slaba kiselina kako se ne bi otopili neki drugi lako topivi minerali poput apatita. Nakon otapanja provedeno je odglinjavanje u kojemu su uzorci stavljeni u destiliranu vodu unutar ultrazvučne kadice uz istovremeno miješanje oko 30 sekundi, kako bi se vibracijama pospješilo odvajanje čestica gline. Nakon toga se uzorci stavljaju u keramičke posudice i ostavljaju sušiti pri 60°C .

Separacija se vrši pomoću natrijevog polivolframata (SPT eng. *sodium polytungstate*), soli čijim laganim dodavanjem u destiliranu vodu dobivamo tekućinu željene gustoće koja je iznosila $2,90 \text{ g/cm}^3$. Iznos vrijednosti gustoće se kontrolira pomoću areometra. Potom se uzorak stavlja u plastičnu kivetu i na njega se dolije tekućina te se kivete sa uzorcima postave u centrifugu (slika 13) na 5 minuta pri brzini od 2500 okretaja u minuti, što dovodi do brže

separacije teške od lake frakcije. Unutar kivete vidljivo je da su teški minerali potonuli na dno dok su laki minerali na vrhu te su međusobno odijeljeni tekućinom (slika 14). Kivete se nakon centrifugiranja odlažu u zamrzivač preko noći dok se tekućina ne zaledi.



Slika 13. Centrifuga za separaciju teške i lake frakcije

Slika 14. Prikaz odvojenih frakcija

Daljni postupak zahtjeva postavljanje aparature za filtraciju (slika 15). Na stalak se stavlja lijevak u koji postavljamo označeni filter papir kako bi se uzorak zadržao, a ispod lijevka postavlja se staklena čaša u koju će se filtrirati natrijev polivolframat i destilirana voda.



Slika 15. Aparatura za filtriranje

Najprije se laka frakcije unutar kivete otopi destiliranom vodom sobne temperature i istovremeno slijeva na filter papir, dok se nešto malo SPT-a s destiliranom vodom filtrira u staklenu čašu. Zatim se laki minerali ispiru destiliranom vodom nekoliko puta kako ne bi zaostala sol natrijevog polivolframata. Nakon što se SPT s teškim mineralima otopi na sobnoj temperaturi, kroz novi se označeni filter papir profiltrira SPT gustoće $2,90 \text{ g/cm}^3$ u posebnu čašu kako bi se mogao ponovno koristiti. Staklena čaša se potom zamijeni ispod lijevka te se teški minerali ispiru nekoliko puta destiliranom vodom. Postupak je primijenjen na svim uzorcima tufova, nakon čega su filter papiri sa izdvojenim teškim i lakim frakcijama stavljeni na satno staklo i ostavljeni jedan dan u sušioniku na 60°C da se osuše te su idući dan izvagani.

4.4. Modalne analize teške mineralne frakcije

Iz izvaganih separiranih lakih i teških minerala napravljena su po dva preparata teške mineralne frakcije za svaki od uzoraka (77/1, 55/1 i 34/1).

Mikroskopski preparati analizirani su pod polarizacijskim mikroskopom Zeiss AxioLab s korištenim rasponom povećanja od 25x do 200x. U ovom istraživačkom radu određen je kvantitativni i kvalitativni mineralni sastav teške mineralne frakcije. Podaci o udjelima pojedinih minerala prikazani su grafički i numerički te su izraženi numerički u postocima od ukupnog broja zrna.

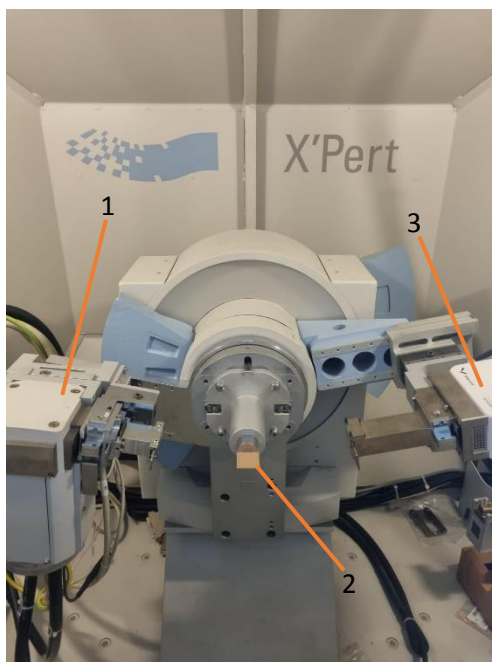
Metodom trake (eng. *Ribbon counting method*) određena su i brojana sva mineralna zrna unutar vidnog polja duž nasumično odabranih paralelnih linija preparata. Minimalni broj određenih prozirnih teških minerala je 300 te je izračunat postotni udio za svaku mineralnu vrstu. Određivanje je izvršeno prema MANGE i MAURER (1992).

4.5. Difrakcijska rendgenska analiza

Difrakcijska rendgenska analiza je nedestruktivna analitička metoda za identifikaciju i kvantifikaciju različitih kristalnih faza. Ovom metodom mogu se analizirati monokristali i praškasti uzorci. U ovom istraživanju analizirani su praškasti uzorci.

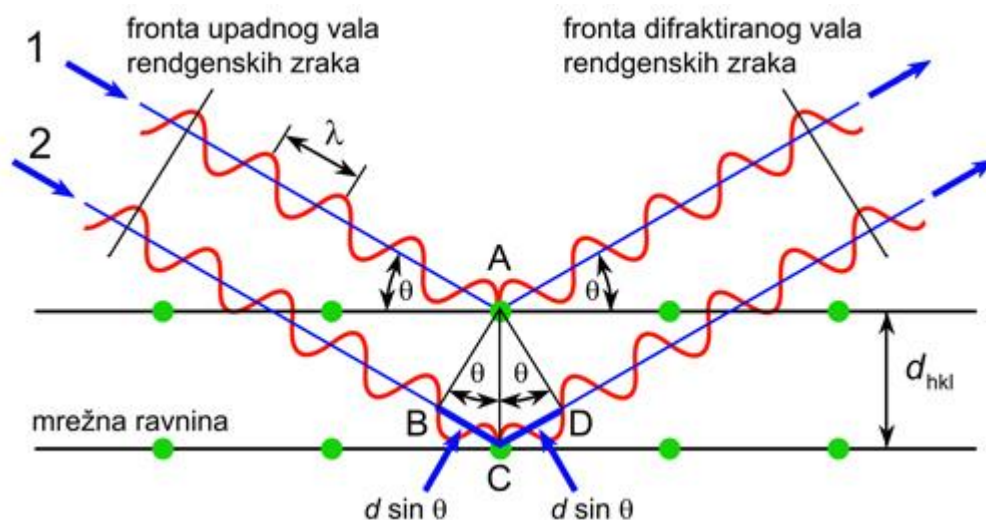
Metoda se temelji na difrakciji rendgenskih zraka na mrežnim ravninama kristala (MOORE i REYNOLDS, 1997). Osnovni dijelovi difraktometra za prah su rendgenska cijev koja predstavlja izvor rendgenskog zračenja i detektor rendgenskog zračenja (slika 16).

Divergentne pukotine koje su smještene između rendgenske cijevi i praškastog uzorka te između detektora i uzorka, ograničavaju raspršeno zračenje, usmjeravaju zračenje i umanjuju šum. Pri udaru elektrona u metu rendgenska cijev emitira rendgenske zrake. Snop zraka pada na površinu praškastog uzorka koji se sastoji od bezbroj čestica koje su u prostoru orijentirane na različite načine, a raspon veličina je od par do nekoliko mikrona. Za vrijeme snimanja mijenja se kut pod kojim zrake padaju na pločasti uzorak koji je smješten na metalnom nosaču, a detektor registrira promjene intenziteta difraktiranog zračenja.



Slika 16. Osnovni dijelovi difraktometra: 1) izvor rendgenskog zračenja, 2) nosač s uzorkom, 3) detektor

Difrakcija se događa na temelju Braggova zakona (slika 17). Braggova jednadžba, $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl}$, povezuje razmak d_{hkl} između susjednih mrežnih ravnina skupa (hkl) u kristalu i kut θ pod kojim se difraktiraju rendgenske zrake. Red difrakcije označavamo sa n kao cijelim brojem, λ je valna duljina rendgenskog zračenja. Prema Braggovom zakonu (BRAGG i sur., 1913) do difrakcije na nekom skupu mrežnih ravnina (hkl) s međumrežnim razmakom d_{hkl} dolazi samo uz onaj kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih (difraktiranih) sa dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina.



Slika 17. Braggov zakon (preuzeto iz: URL 2)

Svaka mrežna ravnina daje difrakcijski maksimum pa tako za različite mrežne ravnine postoje različiti međumrežni razmaci, te će se postići difrakcijski maksimum pri različitim kutevima θ . Difraktogram predstavlja grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. Difrakcijski kut još nazivamo Braggovim kutom.

Na određenoj mrežnoj ravnini instrument difrakciju bilježi kao difrakcijski maksimum koji je definiram kutem zakretanja detektora 2θ i intenzitetom difraktiranog rendgenskog zračenja. Stupanj 2θ ovisi o međumrežnom razmaku na kojem je došlo do difrakcije, a 2θ kuteve računalo automatski pretvara u međumrežne udaljenosti d .

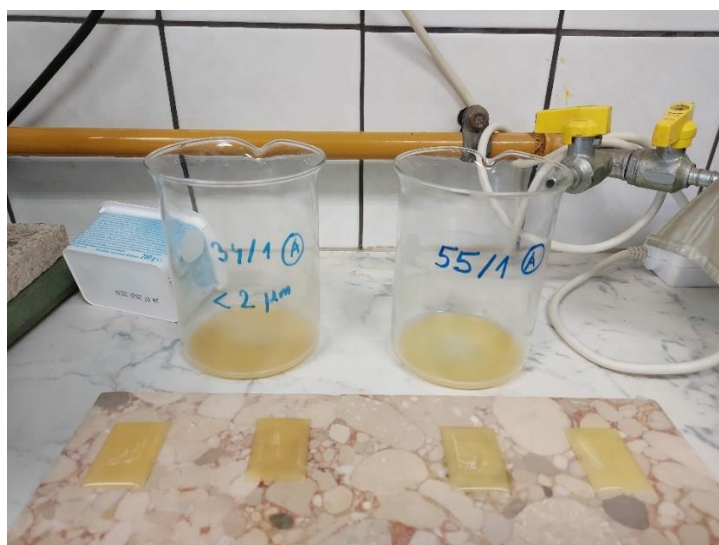
Intenzitet difraktiranog zračenja ovisi o položaju atoma u strukturi. Svaki mineral ima različit raspored ravnina u raznim orijentacijama pa tako i specifičan d što nam omogućuje njegovu identifikaciju. Dobiveni difraktogrami uspoređuju se s difraktogramima minerala koji su prikupljeni u međunarodnim bazama podataka.

Difrakcijska rendgenska analiza na uzorcima tufova provedena je za određivanje minerala glina na Mineraloško-petrografskom zavodu. Za analizu je korišten difraktometar Philips X-pert PRO (slika 18) obilježen karakterističnim bakrenim (Cu) zračenjem, kontinuiranim snimanjem pri brzini od $0,02^\circ 2\theta/s$, napona 40 kV i jakosti struje 40 mA. Rendgenogrami dobiveni prilikom snimanja analizirani su pomoću X-pert Highscore Plus programa i baze podataka PDF-2 (ICDD (2004)).



Slika 18. Difraktometar Philips X-pert PRO korišten pri analizi uzoraka

Za dobivanje glinovite frakcije uzorci tufova su usitnjeni čekićem i uronjeni u destiliranu vodu. Uzorci su zatim centrifugirani 2 minute i 45 sekundi pri 1000 okretaja u minuti. Čestice manje od 2 μm zaostale su u suspenziji koja se izdvojila u posebnu čašu. Izdvojena suspenzija nakapavana je na predmetno stakalce i sušena na sobnoj temperaturi kako bi se dobili orijentirani preparati gline (slika 19). Minerali glina orijentirani su po plohi baznog pinakoida.



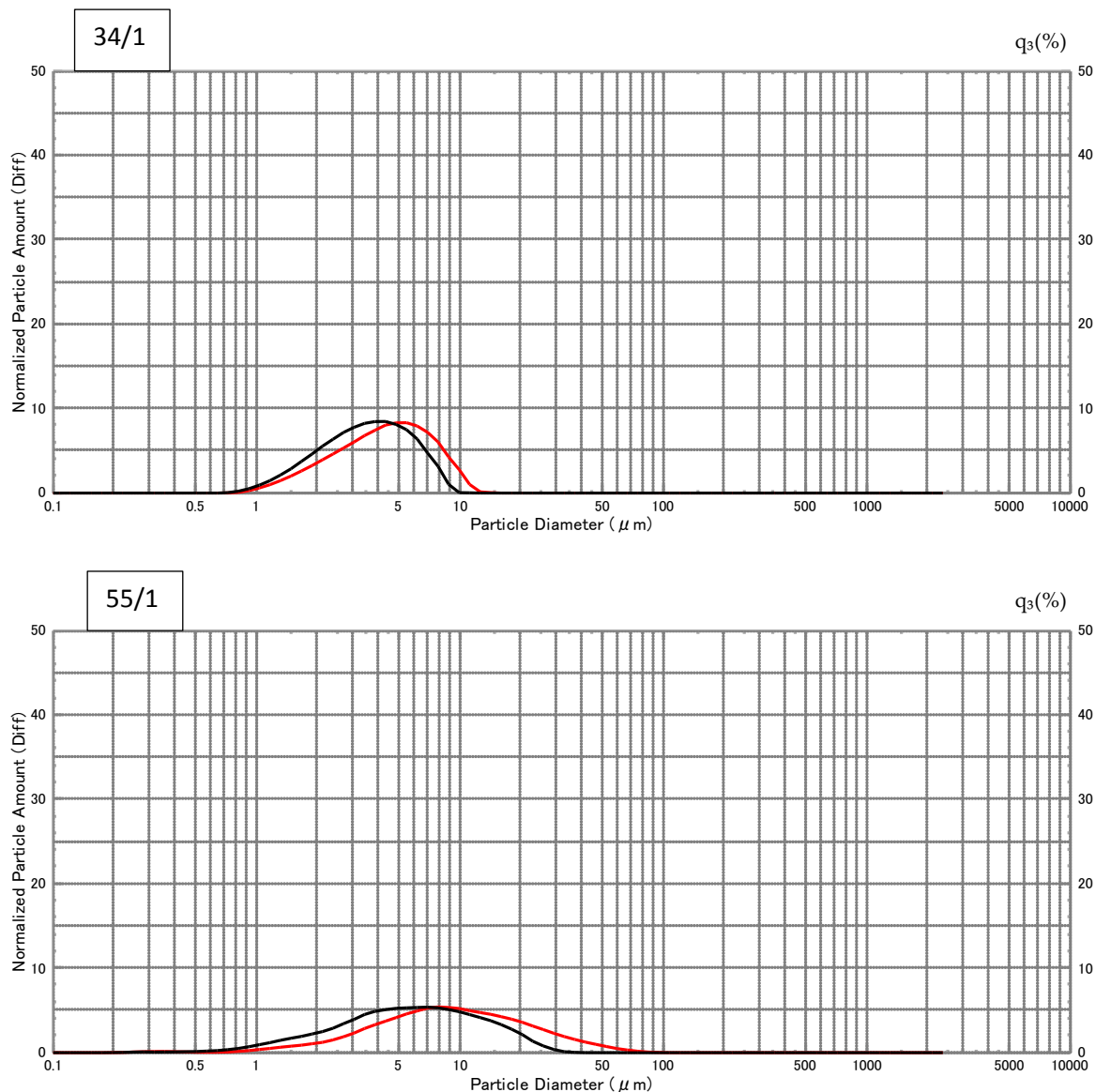
Slika 19. Suspenzija čestica manjih od 2 μm koje su nakapavane na predmetno stakalce te sušeni na sobnoj temperaturi

Nakon što su orijentirani preparati glina osušeni provedena su četiri snimanja pri različitim uvjetima kako bi se pratio pomak difrakcijskog maksimuma. Snimanje je najprije provedeno na preparatima sušenim na zraku s kutem snimanja 2θ od 4° do 60° . Zatim su uzorci bubreni pomoću etilen glikola i snimani duž istog raspona kuta snimanja. Uzorci su stavljeni u keramičke lončice te žareni jedan sat prvo na 400°C , a zatim na 550°C te su nakon svakog žarenja snimani u rasponu kuteva 2θ od 4° do 20° .

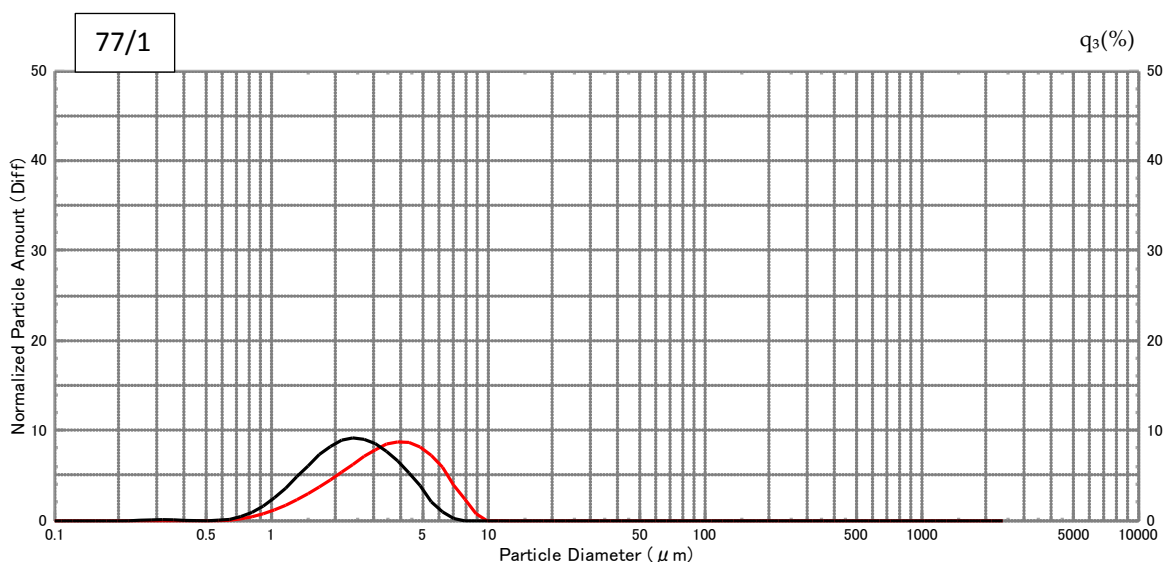
5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

5.1. Granulometrijski sastav

Svaki uzorak je snimljen laserskim difraktometrom, a dobiveni podaci pomoću programa *WingSald II* (verzija 3) prikazani su krivuljama učestalosti u kojima su uzorci tretirani sa i bez sonikatora (slika 20).



Slika 20. Prikaz razlike u krivuljama učestalosti tretiranih sa (crna boja) i bez sonikatora (crna boja) za uzorak 34/1 i 55/1



Slika 20. (nastavak) Prikaz razlike u krivuljama učestalosti tretiranih sa (crna boja) i bez sonikatora (crna boja) za uzorak 77/1

U ovom istraživanju za izračun granulometrijskih parametara poput srednje veličine zrna ili medijana (D_{50}), prosječne veličine zrna (*Mean*, M_z), moda (M_o), sortiranja (S_o), asimetričnosti raspodjele (*skewness*, S_k) i zaoštrenosti krivulje (*kurtosis* (K)) korištene su vrijednosti D_{25} , D_{50} i D_{75} koje su dobivene mjerenjem pomoću laserskog difraktometra.

Prosječna veličina zrna (M_z) je aritmetički izračunata prosječna ukupna veličina čestica, a ovisi o okolišu taloženja, podrijetlu materijala i sl.

Mod (M_o) predstavlja najčešći promjer čestica u uzorku.

Srednja veličina zrna ili medijan (M_d) je veličina čestica na 50% kumulativne granulometrijske krivulje.

Koeficijent sortiranosti (S_o) je pokazatelj distribucije veličine čestica. Faktori koji utječu su izvor materijala, veličina zrna sedimenta i taložni mehanizam. Određuje se matematičkim izračunom iz kumulativne granulometrijske krivulje.

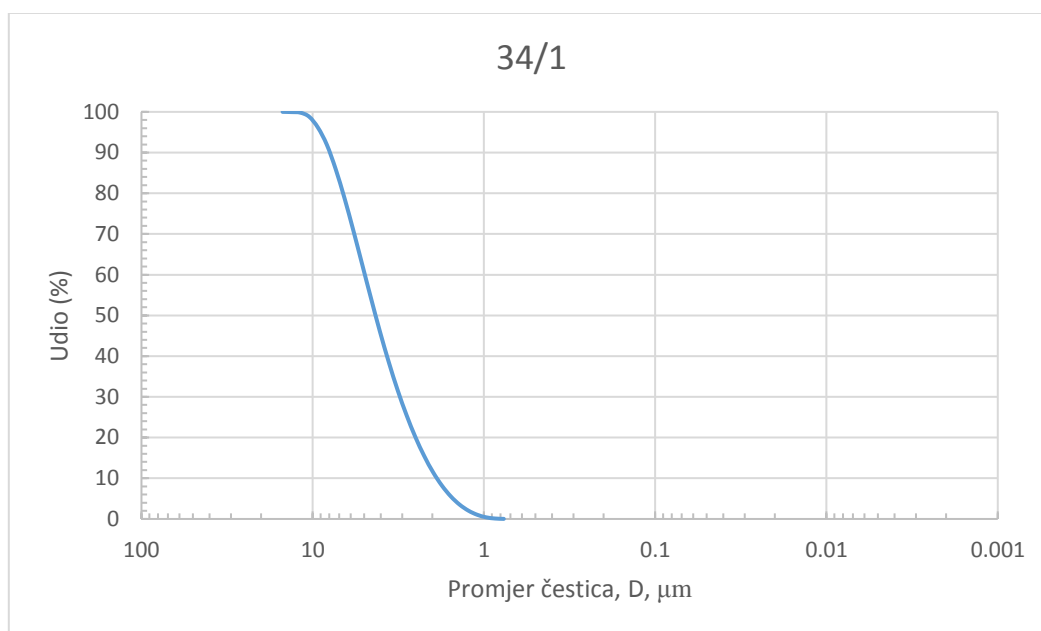
Koeficijent asimetrije (S_k) je pokazatelj simetričnosti distribucije čestica, a najbolje se vidi na krivulji učestalosti. Krivulja asimetričnosti raspodjele (S_k) i zaoštrenost (K) normale su za unimodalne sedimente, dok pozitivno ili negativno nakošene te zaobljene ili zaoštrene krivulje ukazuju na bimodalnu ili višemodalnu raspodjelu čestica, odnosno miješanje sedimenta s dva ili više izvora. Pozitivno nakošena krivulja ukazuje na veći udio sitnozrnatih čestica, dok negativno nakošena ukazuje na više krupnijih čestica. Vrlo visoka ili niska zaoštrenost krivulje

karakteristična je za sedimente koji su ranije sortirani u okolišu visoke energije (MCLAREN i BOWLES, 1985).

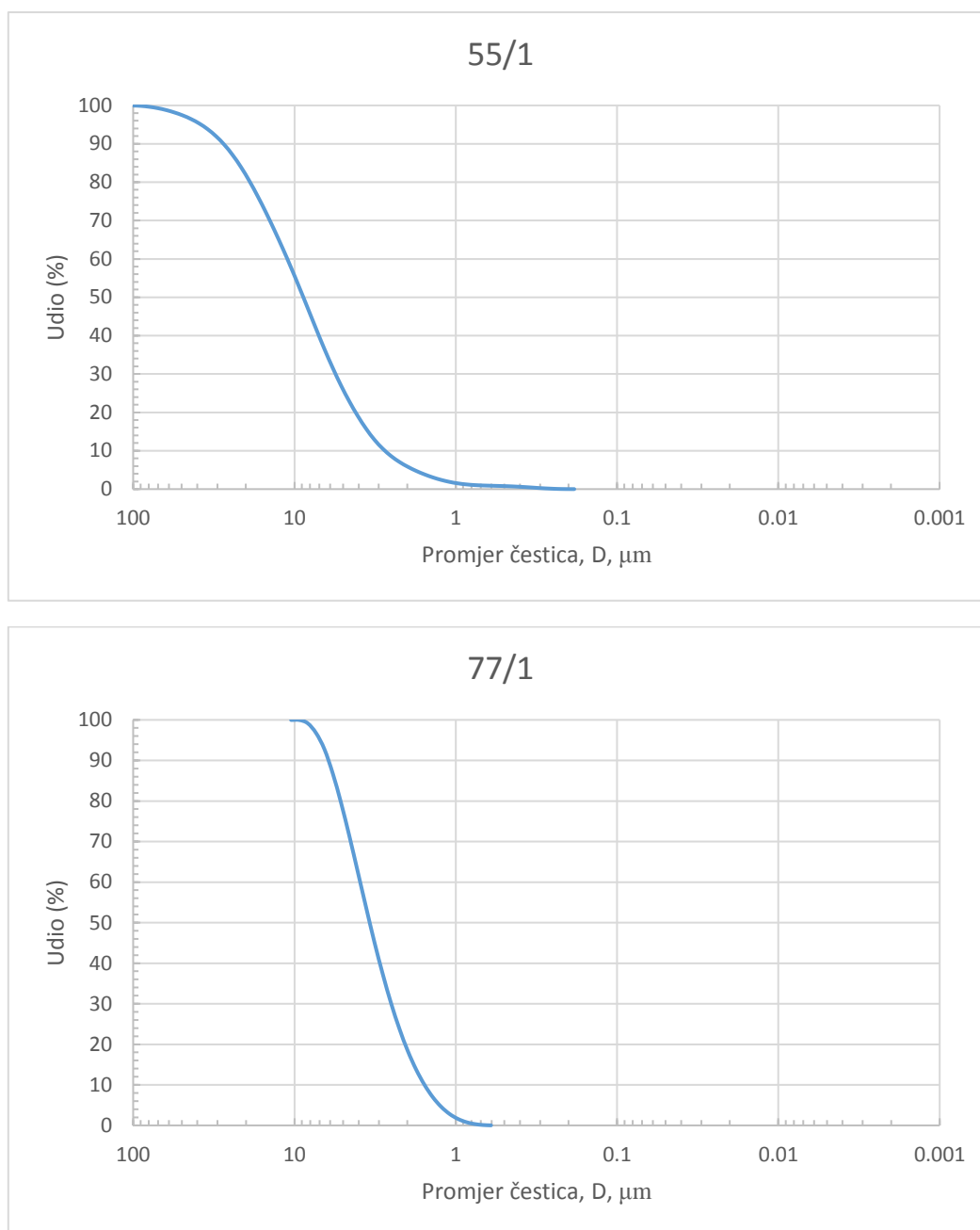
Dobivene vrijednosti pomoću difraktometra D_{25} , D_{50} , D_{75} prikazane su u tablici 2. Napravljene su kumulativne granulometrijske krivulje za svaki od uzorka bez sonikatora u MS Excel-u (slika 21) kako bi se očitale vrijednosti D_{90} i D_{10} za izračun zaoštrenosti krivulje. Vrijednosti D_{10} i D_{90} su također prikazane u tablici 2.

Tablica 2. Prikaz vrijednosti za svaki pojedini uzorak bez sonikatora.

Uzorak	10% D (μm)	25% D (μm)	50% D (μm)	75% D (μm)	90% D (μm)
34/1	1,8	2,8	4,3	6,2	7,9
55/1	2,7	4,8	8,8	16,3	27,2
77/1	1,6	2,3	3,4	4,8	5,8



Slika 21. Prikaz kumulativne krivulje za uzorak 34/1

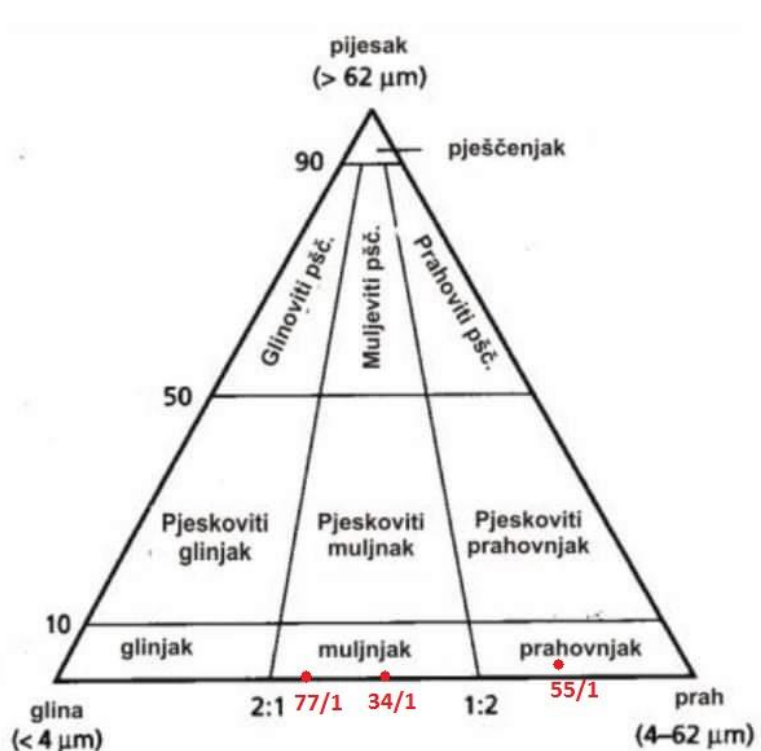


Slika 21. (nastavak) Prikaz kumulativne krivulje za uzorke 55/1 i 77/1

Na temelju svih dobivenih i izračunatih vrijednosti formulama su izračunati granulometrijski parametri prema Trask i Krumbein formulama (tablica 3) za podatke dobivene bez sonikatora. Uzorci su zatim prikazani i imenovani (slika 22) pomoću trokomponentnog dijagrama prema TUCKERU (2001).

Tablica 3. Granulometrijski parametri izračunati za uzorke 34/1, 55/1 i 77/1 bez sonikatora.

Parametar	Simbol	Formula	34/1	55/1	77/1
Srednja veličina zrna (μm)	Md	D_{50}	4,3	8,8	3,4
Mod (μm)	Mo		4,6	7,3	3,6
Prosječna veličina zrna (μm)	M	$(D_{25}+D_{75})/2$	4,5	10,6	3,5
Koeficijent sortiranosti	So	$\sqrt{D_{75}/D_{25}}$	1,5	1,8	1,5
Koeficijent asimetrije	Sk	$(D_{25} \times D_{75})/Md^2$	0,9	1,0	0,9
Zaoštrenost krivulje	K	$\frac{D_{75} - D_{25}}{2(D_{90} - D_{10})}$	0,3	0,2	0,3



Slika 22. Prikaz rezultata granulometrijskih analiza na trokomponentnom dijagramu prema TUCKERU (2001).

5.2. Sadržaj karbonatne komponente

Udio karbonatne komponente određen je na uzorcima 34/1, 55/1 i 77/1. Vrijednost f konstante koja ovisi o tlaku i temperaturi unutar laboratorija u kojem je analiza napravljena iznosila je 1,809. Rezultati dobiveni ovom metodom prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Podaci korišteni za određivanje udjela karbonata i rezultati analiza

Uzorak	Odvaga (mg)	Očitane vrijednosti za CO ₂ (ml)	Postotak CaCO ₃ (%)	Prosječni sadržaj CaCO ₃ (%)
Standard	300,3	75,0	102,7	102,7
	300,3	75,0	102,7	
34/1	301,1	2,0	2,7	2,7
	300,9	2,0	2,7	
55/1	302,8	1,0	1,4	2,1
	302,4	2,0	2,7	
77/1	300,4	3,0	4,1	4,1

5.3. Modalni sastav

Maseni udio pojedinih mineralnih frakcija prikazan je u tablici , a izračunat je sljedećim formulama:

$$W (\text{lake frakcije}) = \frac{m(\text{lake frakcije})}{m(\text{uz.prije separacije})} \quad W (\text{teške frakcije}) = \frac{m(\text{teške frakcije})}{m(\text{uz.prije separacije})}$$

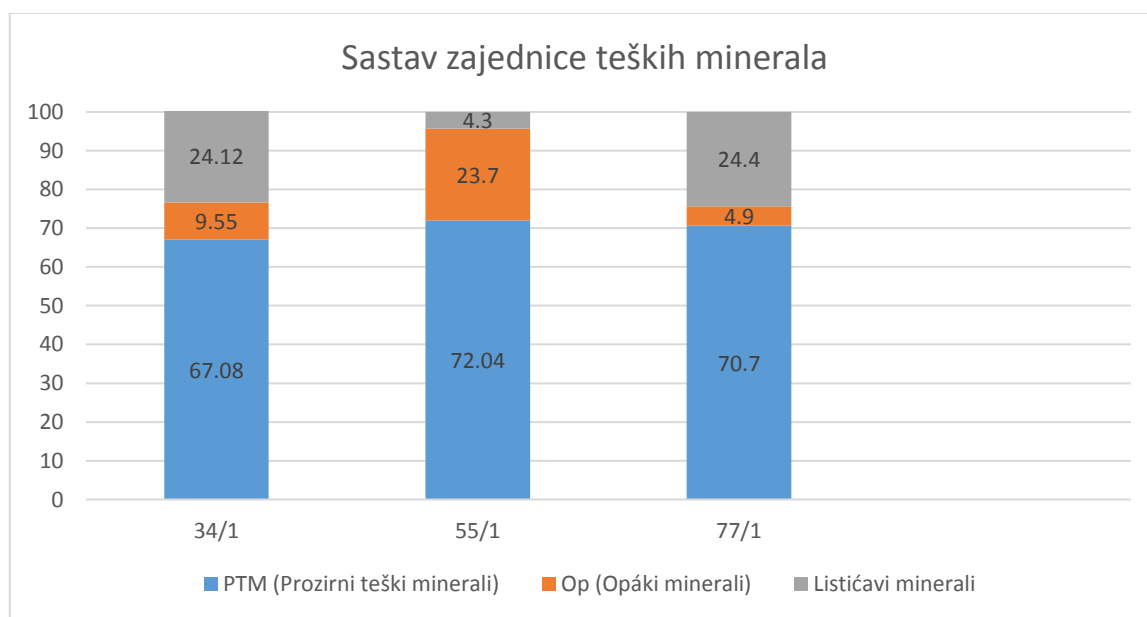
Tablica 5. Mase i maseni udjeli lake i teške frakcije za uzorke 34/1, 55/1 i 77/1

Uzorak	Masa uzorka (g)	Masa frakcije (g)	Udio (%)
34/1 T	3,1224	0,0109	0,35
34/1 L		3,1115	99,65
55/1 T	3,0560	0,0004	0,01
55/1 L		3,0556	99,99
77/1 T	0,0998	0,0004	0,40
77/1 L		0,0994	99,60

Analiza teških minerala načinjena je na uzorku 34/1, 55/1 i 77/1. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 6, dok je modalni sastav prikazan na slici 23. U tablici 7 prikazani su rezultati analize minerala lake frakcije.

Tablica 6. Prikaz sastava zajednice teških minerala u uzorcima (Ptm – prozirni teški minerali, Op – opaki minerali, Listićavi minerali- muskovit, biotit)

Uzorak	Ukupan br. minerala	Ptm	Ptm (%)	Op	Op (%)	Listićavi minerali	Listićavi minerali (%)
34/1	398	267	67,1	38	9,6	96	24,1
55/1	93	67	72,0	22	23,7	4	4,3
77/1	328	232	70,7	16	4,9	80	24,4
Prozirni teški minerali (PTM)							
Uzorak							
Mineral	34/1	34/1 (%)	55/1	55/1 (%)	77/1	77/1 (%)	
Epidot (Ep)					79	34,0	
Klinozoisit (Czt)					105	45,2	
Zoisit (Zt)					41	17,7	
Granat (Grt)					4	1,7	
Apatit (Ap)					3	1,3	
Cirkon (Zrn)	13	4,9					
Barit (Brt)	254	95,1					
Jarosit (Jrs)			67	100			
Ukupno	267	100	67	100	232	100	



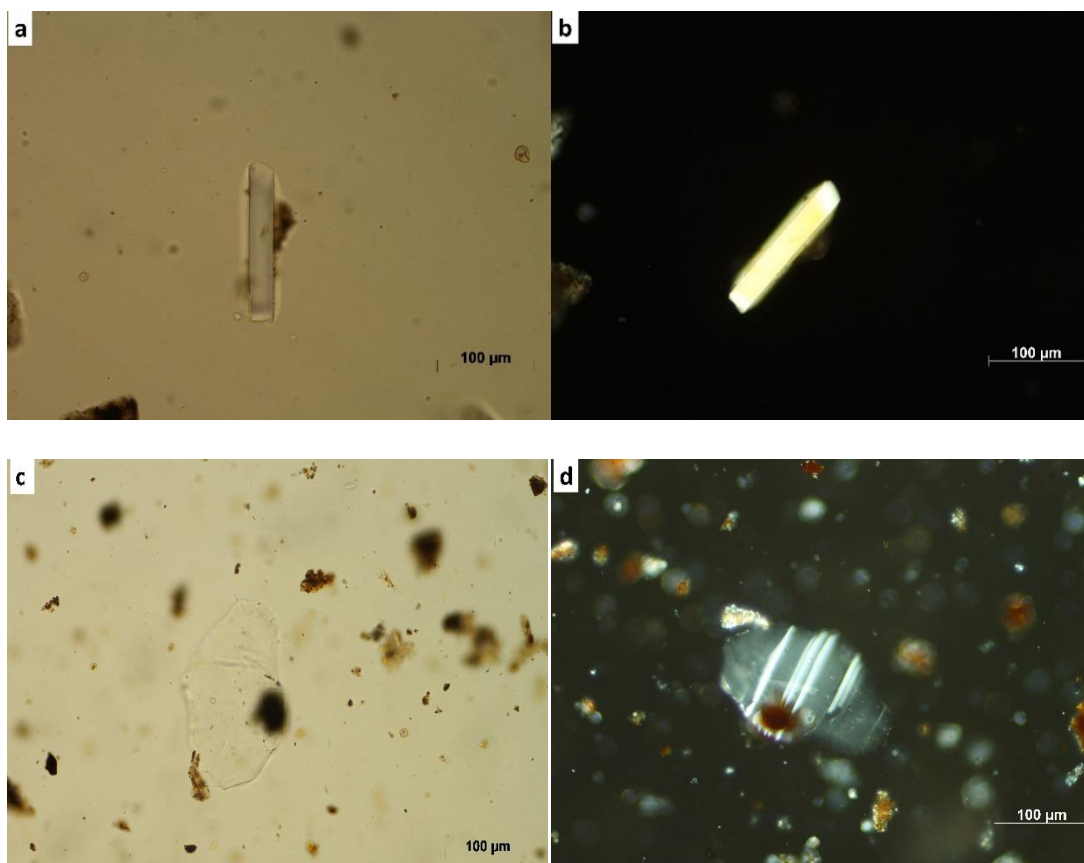
Slika 23. Grafički prikaz udjela prozirnih teških minerala, listićavih i opakih minerala u uzorcima 34/1, 55/1 i 77/1

Tablica 7. Određeni minerali lake frakcije u uzorcima tufova 34/1, 55/1 i 77/1.

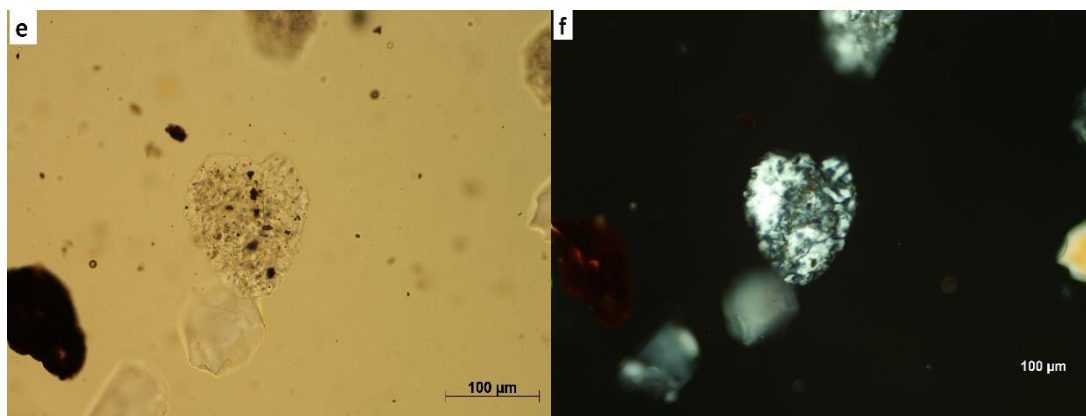
Uzorak	Laka mineralna frakcija					
	Dgl	Qtz	Msk	Pl	San	Gp
34/1	++	+	++	+	++	+
55/1	+				++	+
77/1	+		++		++	+

Oznake: Gl - vulkansko staklo; Dgl - devitrificirano vulkansko staklo; Qtz - kvarc; Msk - muskovit; Pl - plagioklas; San - sanidin; Gp - gips (++ dominantne vrste)

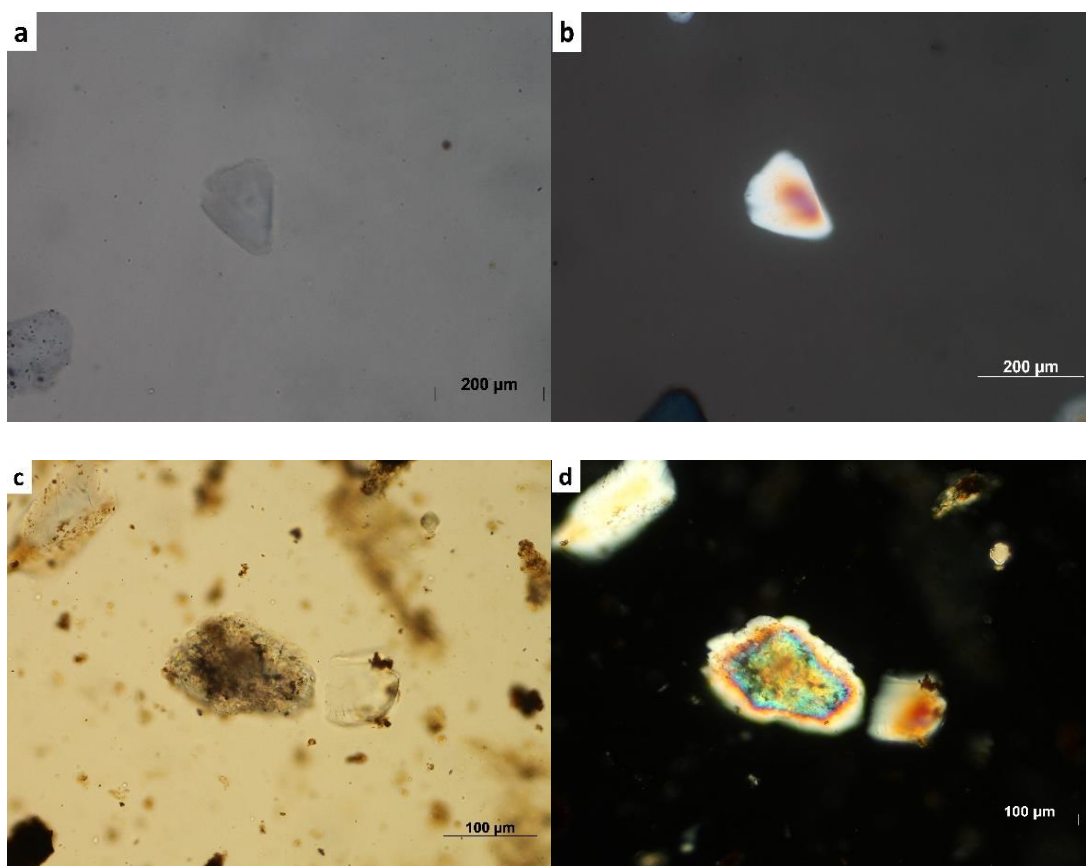
Fotografije minerala unutar teške i lake mineralne frakcije prikazane su na slikama 24 do 28 bez analizatora (slika lijevo) i s analizatorom (slika desno).



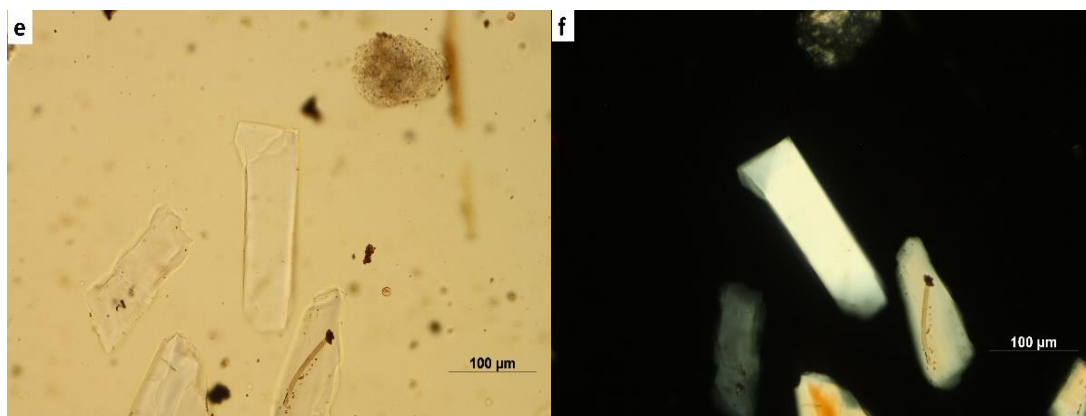
Slika 24. Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: a, b – gips (55/1); c, d – plagioklas (34/1)



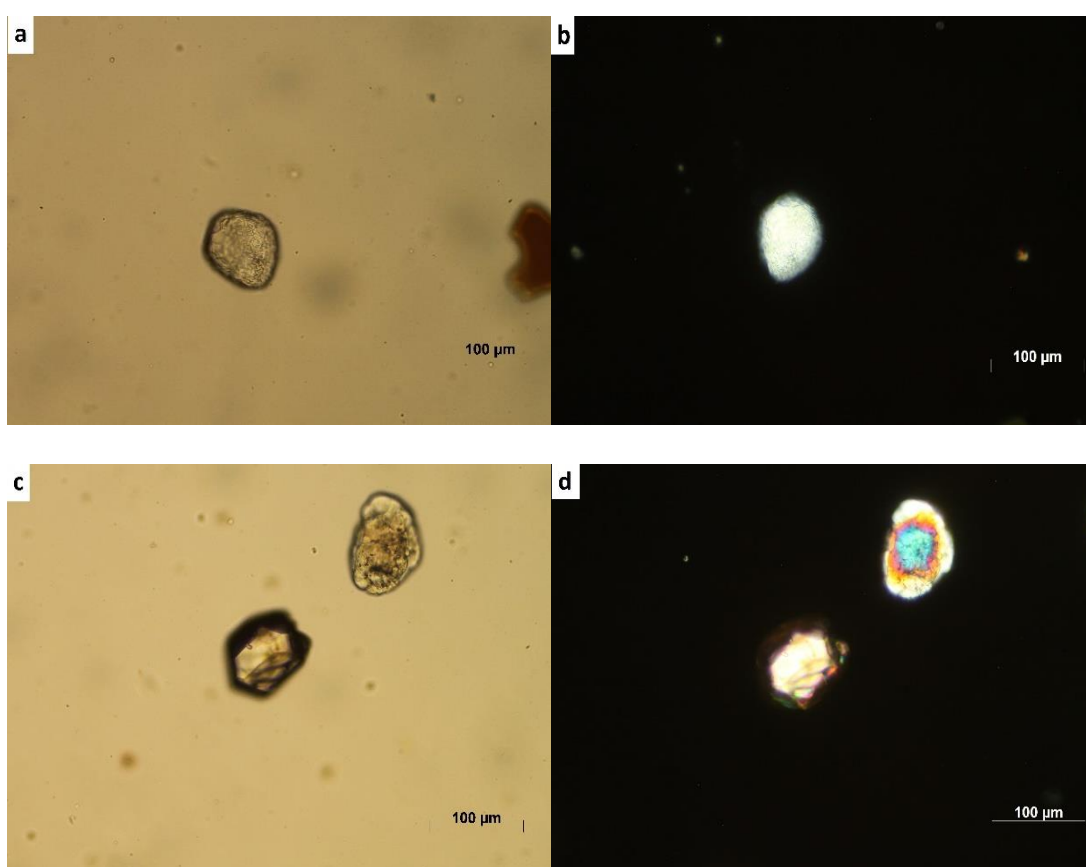
Slika 24. (nastavak) Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: e, f – devitrificirano staklo (55/1)



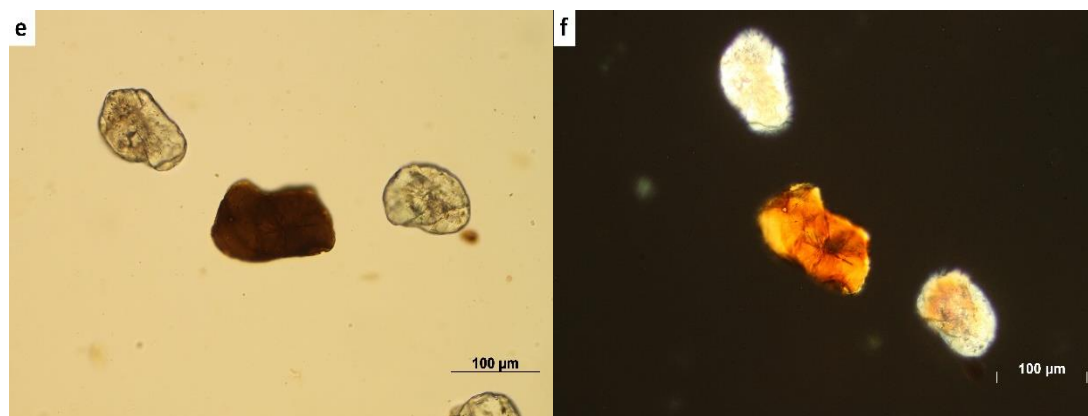
Slika 25. Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: a, b – kremen (34/1); c, d – feldspat (55/1)



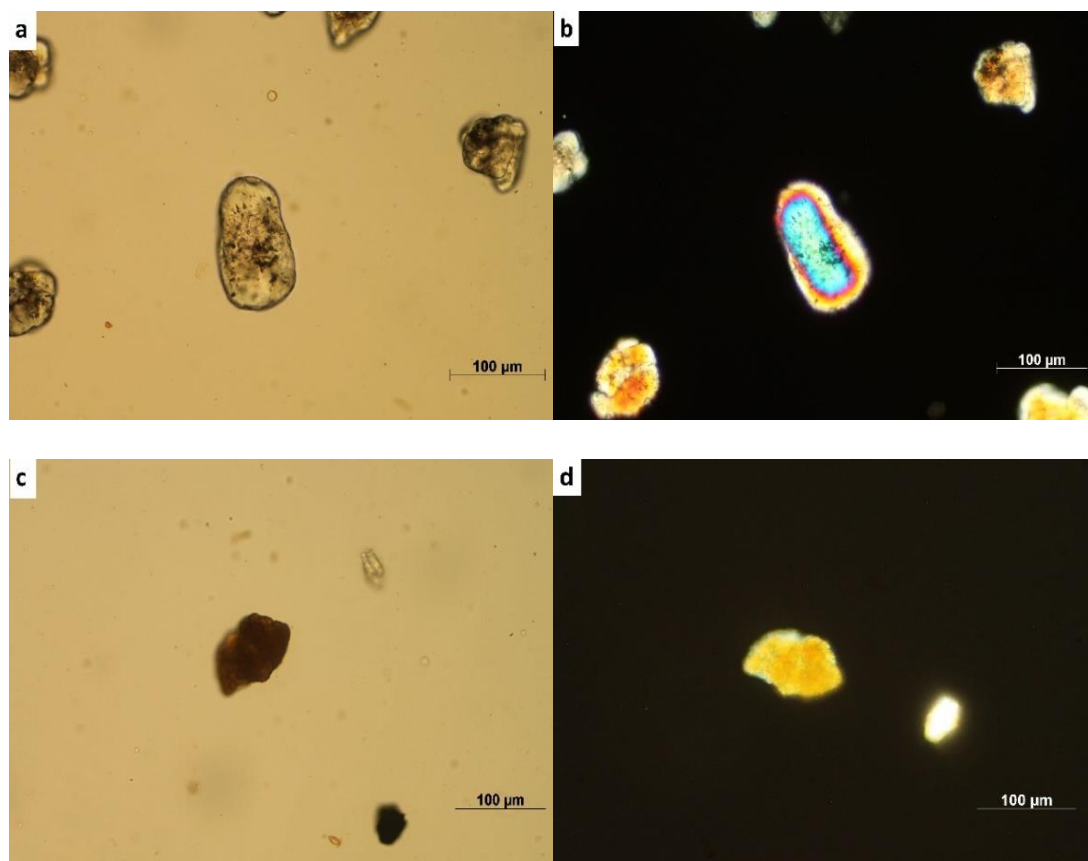
Slika 25. (nastavak) Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: e, f – muskovit (77/1);



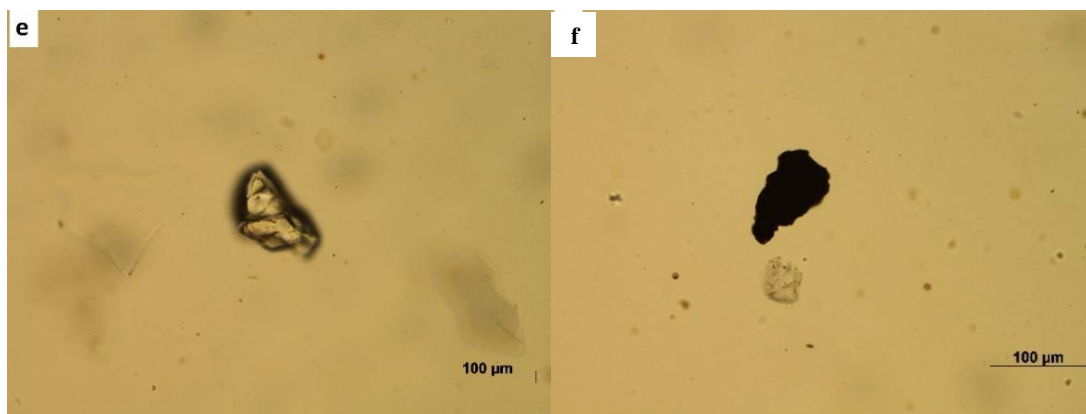
Slika 26. Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: a, b – apatit (77/1); c, d – cirkon (34/1)



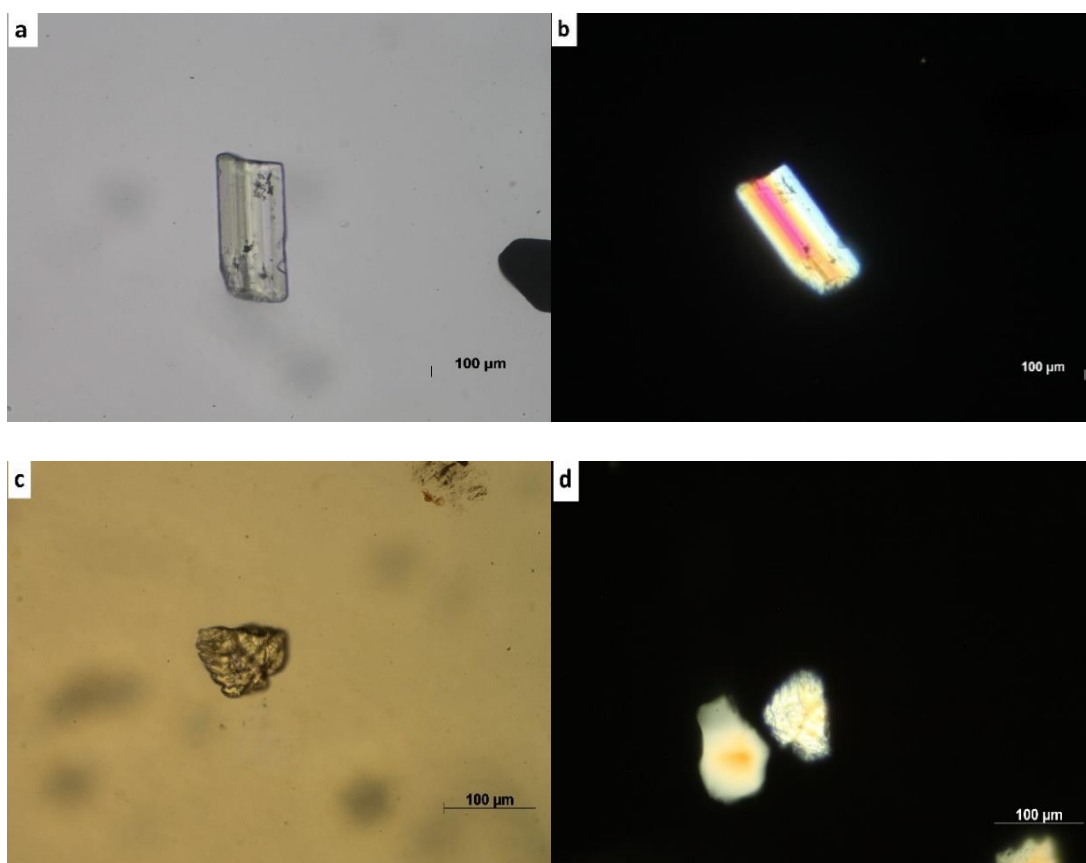
Slika 26. (nastavak) Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: e, f – biotit (34/1)



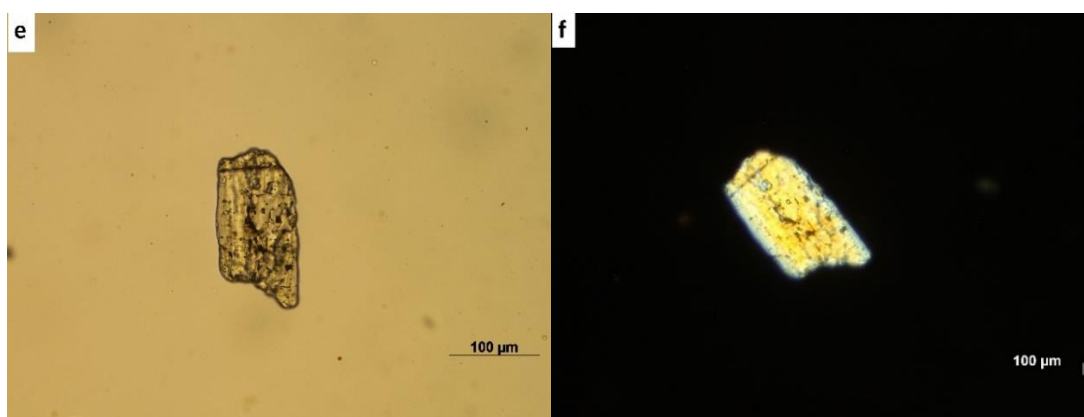
Slika 27. Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: a, b – barit (34/1); c, d – jarosit (55/1)



Slika 27. (nastavak) Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: e – granat (34/1); f – opáki minerali (77/1)



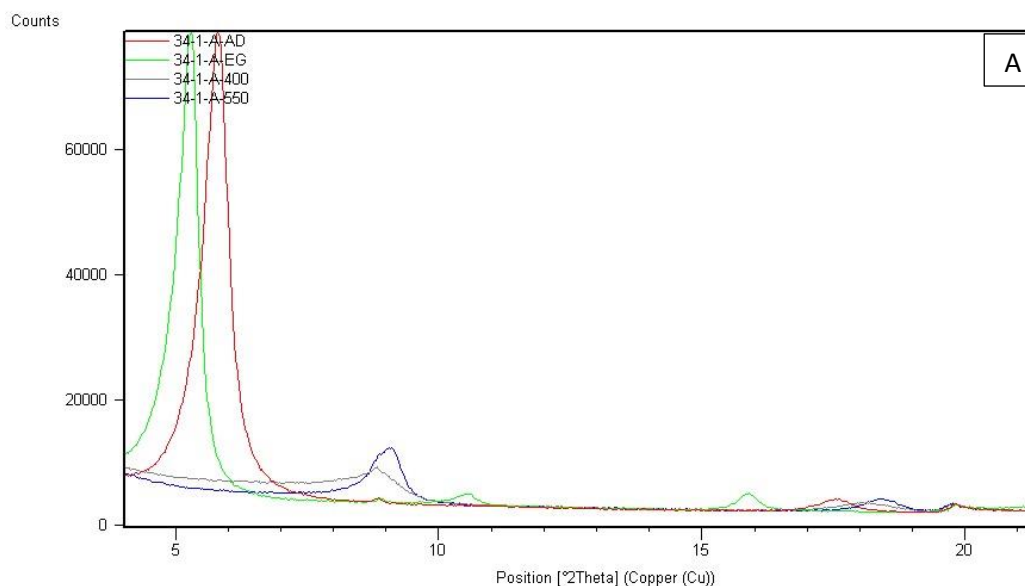
Slika 28. Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: a, b – epidot (77/1); c, d – klinzoisit (77/1)



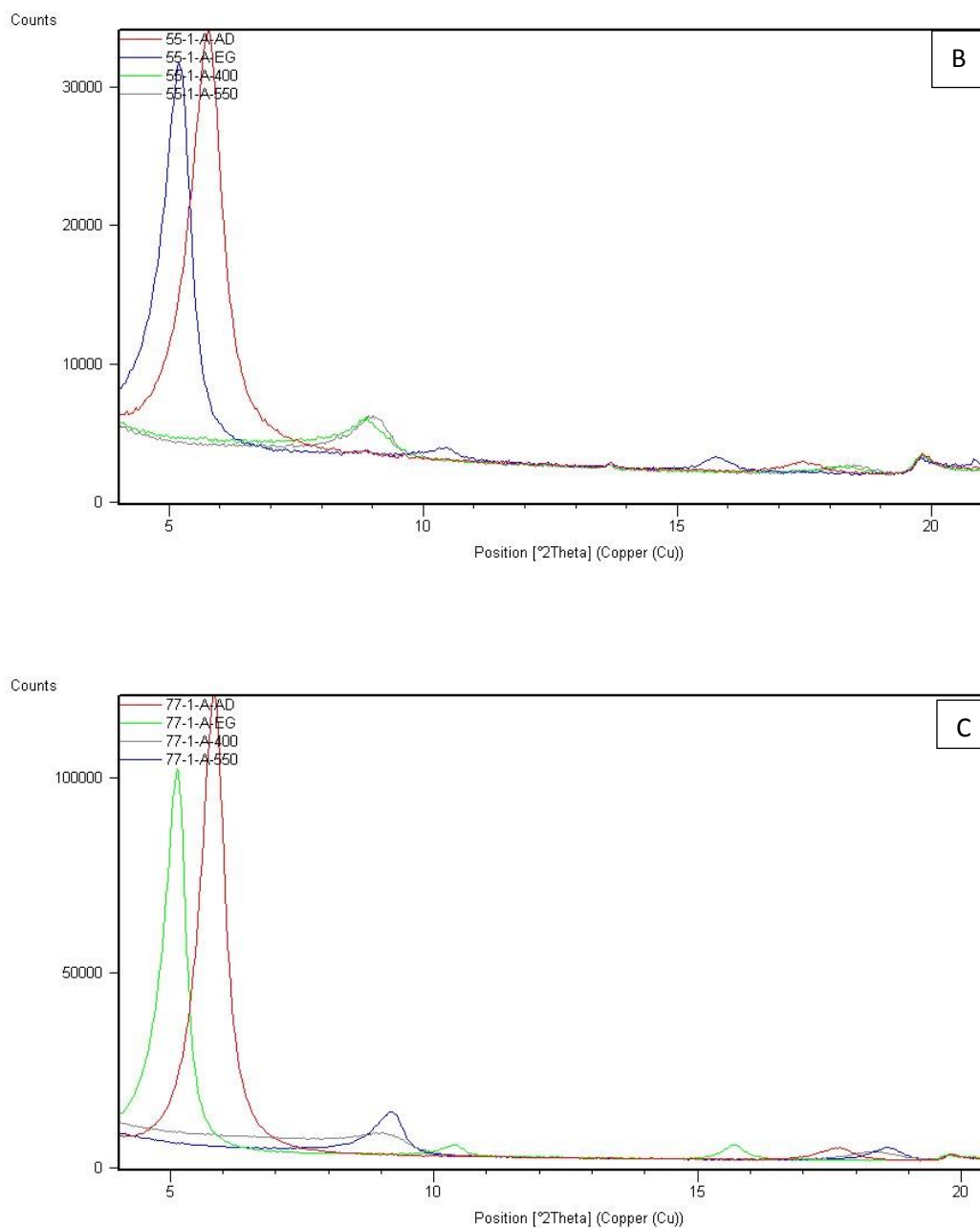
Slika 28. (nastavak) Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: e, f – zoisit (77/1)

5.4. Rezultati RTG analiza

Rezultati difrakcijske rendgenske analize uzoraka prikazani su pomoću difraktograma u rasponu kuteva 2θ od 0° do 20° . Snimanja su napravljena na orijentiranim netretiranim preparatima sušenim na zraku, tretiranim pomoću etilen glikola (bubrenje) i žarenim na 400°C i 550°C . Pomak difrakcijskog maksimuma za svaki uzorak prikazan je na slici 29.



Slika 29. Prikaz difraktograma uzoraka tufova. A) Uzorak 34/1. Oznake vrijede za sva tri uzroka: A-AD – netretirani preparat; A-EG – preparat tretiran etilen glikolom; A-400 – preparat žaren na 400°C i A-550 – preparat žaren na 550°C .



Slika 29. (nastavak) Prikaz difraktograma uzoraka tufova. B) Uzorak 55/1; C) Uzorak 77/1. Oznake vrijede za sva tri uzorka: A-AD – netretirani preparat; A-EG – preparat tretiran etilen glikolom; A-400 – preparat žaren na 400°C i A-550 – preparat žaren na 550°C.

6. DISKUSIJA

Prema rezultatima dobivenim granulometrijskom analizom u sva tri uzorka tufa prisutne su čestice glinovitih i siltoznih dimenzija uz vrlo malu prisutnost pijeskovite frakcije unutar uzorka 55/1. Dobivenim krivuljama učestalosti pokazalo se da su svi uzorci unimodalni (slika 20). Izračunom granulometrijskih parametara prikazanih u tablici 3, pokazalo se da su uzorci sitnozrnati. Koeficijent sortiranosti za uzorke 34/1 i 55/1 ukazuje na srednju sortiranost, dok kod uzorka 77/1 ukazuje na lošu sortiranost (tablica 3). Koeficijent asimetričnosti ukazuje da su krivulje vrlo pozitivno zakošene, dok zaoštrenost krivulje ukazuje da su vrlo zaravnjene krivulje (tablica 3). Prema klasifikaciji koju je predložio TUCKER (2001) uzorak 34/1 i 77/1 mogu se imenovati kao muljnjak, dok se uzorak 55/1 može imenovati kao prahovnjak (slika 22).

Pri granulometrijskoj analizi postoji znatno ograničenje laserskog granulometra, a to je količina ispitivanog materijala od 0,1 g. Primjer je uzorak 34/1, vidljivo je da prema kumulativnoj krivulji (slika 21) nema čestica većih od 15 mikrona, a sijanjem otprilike 300 g uzorka, dobiveno je oko 3 g frakcije 63 – 125 μm i to je separirano te je napravljena modalna analiza.

Proučavajući razlike u krivuljama učestalosti koje su dobivene bez i sa sonikatorom primijećene su manje srednje vrijednosti veličine čestica kod uzoraka tretiranih sonikatorom. U uzorcima tufova je prisutno puno listićavih minerala koji inače lako pucaju po plohama okomitim na kristalografsku os c zbog čega su srednje veličine čestice prilikom analize prikazale nešto manje vrijednosti od onih netretiranih sa sonikatorom.

Prema rezultatima udjela karbonatne komponente (tablica 4) vidljivo je da uz prihvatljivo odstupanje od $\pm 3\%$, uzorci 34/1 i 55/1 imaju vrijednosti unutar pogreške metode dok uzorak 77/1 sadrži 4,1% karbonatne komponente odnosno svi ispitivani uzorci imaju vrlo nizak udio karbonatne komponente.

Rezultati analize modalnog sastava uzoraka (tablica 5) su pokazali da uzorci sadrže više od 99% lake mineralne frakcije, dok je udio teške frakcije manji od 0,5%.

Teški minerali predstavljaju posebnu skupinu minerala u sedimentima i sedimentnim stijenama. Zbog svoje velike raznolikosti odnosno činjenice da obuhvaćaju širok spektar minerala, imaju veći značaj u odnosu na skupinu lakih minerala. Teški minerali najčešće služe

kao indikatori za određivanje izvorišnih stijena koje su dale detritus i kao indikatori kemijskog i fizikalnog trošenja izvorišnih stijena. Mnogi su teški minerali karakteristični za točno određene stijene, te se pojavljuju u vrlo specifičnim paragenezama pa ih još nazivamo i „dijagnostičkim mineralima“ (MORTON i HALLSWORTH, 1994, 1999; TIŠLJAR, 2004). Također služe i kao pokazatelji uvjeta prilikom prijenosa detritusa.

Unutar zajednice teških minerala prisutan je barit koji se inače ne pronalazi u uzorcima tufova. Barit se često pojavljuje u hidotermalnim žilama, a ima ga i u sedimentnim stijenama. Spada pod vrlo teško topljive tvari (BERMANEC, 1999). Pretpostavlja se da prisutnost barita u ovim uzorcima ukazuje na povezanost s okolišem u kojem je taložen i tuf. Jarosit je raširen sekundarni mineral koji nastaje trošenjem minerala i stijena bogatih željezom (BERMANEC, 1999). Biotit i muskovit su najrasprostranjeniji tinjci i najvažniji petrogeni silikati koji mogu biti magmatskog, metamorfnog i metasomatskog postanka. Glavni su minerali u mnogim eruptivnim stijenama, granitoidima i granitnim pegmatitima, te škriljavcima i gnajsevima (MANGE i MAURER, 1992). Slabo su otporni na kemijsko trošenje pa mogu ukazivati na slabo kemijsko trošenje izvorišnih stijena (i detritusa tijekom transporta), odnosno prevladavanje mehaničkog nad kemijskim trošenjem (TIŠLJAR, 2004). Iz navedenog je jasno da biotit i muskovit nisu dobri indikatori izvorišnih stijena (eng. *source rocks*), ali da mogu biti indikatori nekih drugih provenijencijskih parametara; poput biotita, koji bi mogao poslužiti kao reljefno-klimatski indikator, ukazujući na aridnu ili semiaridnu klimu u izvorišnom području (eng. *source area*) (MANGE i MAURER, 1992).

Epidot se pojavljuje u mnogim paragenezama, no smatra se tipičnim kontaktno-metasomatskim i hidrotermalnim mineralom (SLOVENEK i BERMANEC, 2003). Uz klinozoisit se često pojavljuje u regionalno metamorfnim stijenama niskog do srednjeg stupnja metamorfizma, odnosno stijenama facijesa zelenih škriljavaca, te epidot-amfibolitnog facijesa (MANGE i MAURER, 1992). Epidot se pojavljuje i u kontaktno metamorfnim stijenama, skarnovima, te hidrotermalnim žilama (MANGE i MAURER, 1992; SLOVENEK i BERMANEC, 2003). Nalazi se i u magmatskim stijenama, češće u bazičnijim varijetetima, kao i klinozoisit, ali se kao akcesorni mineral pojavljuje i u granitoidima, pegmatitima i aplitima (MANGE i MAURER, 1992; SLOVENEK i BERMANEC, 2003). Čest je i kao sekundarni mineral u bazičnim vulkanitima (MANGE i MAURER, 1992). Epidot i klinozoisit relativno su nestabilni u takozvanom „dijagenetskom okolišu“ (eng. *diagenetic environment*), tako da u klastitima s većih dubina zalijeganja (eng. *deep burial*), a uslijed unutarslojnog otapanja zrna, obično izostaju (MANGE i MAURER, 1992). Zoisit uglavnom potječe trošenjem plagioklasa i

amfibola mnogih magmatskih i metamorfnih stijena. Nalazi se u metamorfnim stijenama, osobito u amfibolitima, te u bazičnim eruptivnim stijenama (SLOVENEK i BERMANEC, 2003).

Granati su velika i raznolika grupa, dominantno metamorfnih minerala ali se mogu naći i u magmatskim stijenama, uglavnom intruzivnim (SLOVENEK i BERMANEC, 2003). Otporni su na mehaničko i kemijsko trošenje, ali su relativno nestabilni u dijagenetskom okolišu na većim dubinama zalijeganja, što dovodi do otapanja zrna i nastanka specifičnih tragova po površini zrna (MANGE i MAURER, 1992).

Minerali niza apatita akcesorni su minerali svih vrsta magmatskih i metamorfnih stijena, a pojavljuju se i u hidrotermalnim žilama (MANGE i MAURER, 1992; TIŠLJAR, 2004) zbog čega ne predstavljaju dobre indikatore izvorišnih stijena. Njihov značaj leži u činjenici da su relativno otporni na mehaničko i kemijsko trošenje, ali što je još i važnije, vjerojatno najstabilniji minerali u dijagenetskom okolišu (MANGE i MAURER, 1992).

Cirkon je jedan od najraširenijih akcesornih minerala u stijenama kontinentalne kore (različite magmatske i metamorfne stijene), ali je karakterističan za kisele i neutralne magmatske stijene (MANGE i MAURER, 1992; SLOVENEK i BERMANEC, 2003). Izuzetno je otporan na mehaničko i kemijsko trošenje te vrlo stabilan u dijagenetskom okolišu (MANGE i MAURER, 1992).

Mikroskopskom analizom teške mineralne frakcije u uzorcima su određeni udjeli prozirnih teških minerala, listićavih minerala i opákih minerala (tablica 6). Dominantan prozirni teški mineral u uzorku 34/1 je barit uz prisutnost cirkona, u uzorku 55/1 dominantan je jarosit, dok u uzorku 77/1 dominiraju klinzoisit, epidot i zoisit, a manje su zastupljeni apatit i granat.

U lakoj frakciji unutar uzorka 34/1 uglavnom dominiraju devitificirano staklo, muskovit i feldspati (sanidin), dok su manje prisutni minerali gips, plagioklasi i kvarc (tablica 7). Unutar uzoraka 55/1 i 77/1 dominiraju sanidin i muskovit, a prisutni su i devitificirano staklo i gips (tablica 7).

Sastav zajednice teških minerala u analiziranim uzorcima pokazatelj je uvjeta u taložnom okolišu, kao i podrijetla materijala. Tako u uzorcima 34/1 i 55/1 nije zamijećen terigeni utjecaj. Uzorak 34/1 sadrži samo vulkanogeni cirkon i barit čiji je postanak vezan uz marinski okoliš taloženja, dok je u uzorku 55/1 prisutan samo sekundarni mineral jarosit. Prisustvo epidota, zoisita i klinzoisita koji nisu vulkanogeni minerali, te granata koji može biti

terigenog podrijetla u uzorku 77/1 pokazuje da je postojao slab terigeni donos u marinski taložni okoliš, i to vjerojatno iz nekih metamorfnih stijena. Također, prisutnost sekundarnog gipsa i jarosita ukazuje kako su u tufu primarno bili prisutni sulfidi, odnosno pirit, čijom su oksidacijom nastali navedeni minerali (ZIMBELMAN i sur., 2005).

Rendgenskom difrakcijskom metodom dobiveni su difraktogrami čijom su analizom identificirani minerali glina prisutni u uzorcima tufa. Za analizu je korišten dijagram za odredbu minerala glina (*Clay Mineral Identification Flow Diagram*, POPPE i sur. 2001). Pri analizi je promatran pomak karakterističnog difrakcijskog maksimuma odnosno refleks s plohe (001) nakon bubrenja i žarenja preparata. U svim analiziranim uzorcima uočeno je da međumrežni razmak (d) netretiranih uzoraka iznosi oko 15 Å. Nakon bubrenja etilen glikolom promatran je pomak prema većem međumrežnom razmaku na otprilike 17 Å, što je u intervalu $> 14 \text{ Å}$ i $< 18 \text{ Å}$, a nakon žarenja na 400 °C i 550 °C dolazi do kolapsa na otprilike 10 Å (slika 32). Opisani tijek pomaka difrakcijskog maksimuma karakterističan je za minerale iz grupe smektita.

Minerali glina su minerali iz skupine filosilikata, a definiraju se kao oni minerali koji uzrokuju plastičnost gline, a nakon sušenja i žarenja postaju kruti. Oni su hidratizirani alumosilikati listićave ili slojevite strukture, a jedna od šest skupina, ovisno o načinu slaganja paketa, je upravo grupa smektita (MOORE i REYNOLDS, 1997; SLOVENEK i BERMANEC, 2003). Minerali iz grupe smektita su vrlo sitni, stoga je za njihovu identifikaciju potrebno primijeniti rendgensku difrakciju na prahu (SLOVENEK i BERMANEC, 2003), kao što je i načinjeno u ovom diplomskom radu. Smektiti imaju troslojnu strukturu u kojoj se Al-oktaedar nalazi u „sendviču“ između dva SiO₄ tetraedrijska sloja. Imaju sposobnost apsorpcije pa se još nazivaju i ekspandirajućim glinama. Bubrenje mogu uzrokovati osim ulazećih kationa i organske molekule kao etilen glikol (SLOVENEK i BERMANEC, 2003), kojim su uzorci tufova tretirani u ovom radu. Smektiti mogu nastati izmjenom piroklastičnog materijala u alkalnoj sredini, alteracijom ilita, kaolinita i klorita, hidrotermalnom alteracijom i trošenjem bazičnih i ultrabazičnih stijena. Smektiti unutar ispitivanih uzoraka ovog diplomskog rada su najvjerojatnije nastali devitrifikacijom vulkanskog stakla.

Tufovi koje je proučavala OLIĆ (2018) s istog lokaliteta kao i u ovom diplomskom radu sastoje se od tipične zajednice teških i lakih minerala koja ukazuje na vulkanogeno porijeklo materijala. Tufovi uglavnom pokazuju sličnosti s ispitivanim tufovima ovog rada.

Međusobna usporedba tufova Sjevernohrvatskog bazena u sklopu doktorske disertacije MARKOVIĆA (2017) pokazala je da su na području Banovine taloženi oni neutralnog

karaktera, na području Slavonije i Moslavine kiselog karaktera (osim lokaliteta Vranović), dok su oni s područja Medvednice na granici neutralnog i kiselog karaktera. Pomoću klasifikacijskih dijagrama tufovi s lokaliteta Bukova glava na području Slavonije su određeni kao neutralni piroklastiti (OLIĆ, 2018).

Starost naslaga, sa kojih su proučavani uzorci tufova uzorkovani, određena je na profilu BGM-5 kao sarmat temeljem preklapanja stratigrafskih raspona određenih rodova i vrsta bentičkih foraminifera (ILEKOVIĆ, 2019). Razdoblje sarmata započelo je prije otprilike 13 mil. god., a obilježeno je ciklusom transgresije i regresije. Početkom sarmata dolazi do porasta razine mora, proširenja SHB-a i taloženja sitnozrnatih siliciklastičnih sedimenata na što nam ukazuju granulometrijske analize i analiza udjela karbonata. A krajem sarmata dolazi do smanjenja razine mora te pretežito taloženja pješčenjaka, mjestimično i konglomerata (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018). U sarmatskom slijedu rijetko se pojavljuju bentoniti kao rezultat izmjene vulkanskog stakla što ukazuje na značajno smanjen vulkanizam kao karakteristiku post-riftne faze (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018).

U neogenu se aktivni kontinentalni rub koji se nalazi u Karpatima premješta od zapada prema istoku. Tijekom razdoblja karpata bio je smješten u istočnom dijelu Zapadnih Karpata i u sjeverozapadnom dijelu Istočnih Karpata. Krajem badena i u ranom sarmatu te u ranom panonu, premješta se u središnji dio Istočnih Karpata, a od pontaa do danas zauzeo je područje jugoistočnog dijela Istočnih Karpata uz slabljenje vulkanske i seizmičke aktivnosti (KONEČNÝ i sur., 2002). Karakteristika aktivnog kontinentalnog ruba je prisutnost vulkanskih stijena neutralnog karaktera i eksplozivnog vulkanizma. Vulkanski pepeo može se prenositi na velike udaljenosti od samog izvora, ovisno o veličini čestice samog pepela (FISHER i SCHMINCKE, 1984), što nam ukazuje na mogući izvor vulkanizma, za proučavane tufove s lokaliteta Bukova glava, na Istočnim Karpatima (OLIĆ, 2018).

7. ZAKLJUČAK

Provedene analize na uzorcima tufova s lokaliteta Bukova glava na Krndiji ukazuju na sljedeće:

- Po svom granulometrijskom sastavu uzorke tufova 34/1, 55/1 i 77/1 čine čestice glinovitih i pelitnih dimenzija. Uzorci su unimodalni, srednje do loše sortirani, a krivulje su vrlo pozitivno zakošene i zaravnjene.
- Prema klasifikaciji koju je predložio TUCKER (2001) uzorci 34/1 i 77/1 su imenovani kao muljnjak, dok je uzorak 55/1 je imenovan kao prahovnjak.
- U sastavu teške mineralne frakcije uzorka tufa 34/1 dominira barit uz prisutnost biotita, a još su utvrđeni opáki minerali i cirkon. U uzorku tufa 55/1 dominira jarosit uz prisutnost opákih minerala i biotita. U uzorku 77/1 dominiraju klinozoisit, epidot i zoisit uz prisutnost muskovita i manjih udjela opákih minerala, granata, apatita.
- Rendgenskom difrakcijskom metodom dobiveni su difraktogrami čijom su analizom identificirani minerali glina iz grupe smektita koji su prisutni u uzorcima tufa. Pretpostavlja se da su smektiti nastali devitrifikacijom vulkanskog stakla.
- Taloženje tufova odvijalo se u marinskom okolišu bez ili s vrlo slabim terigenim utjecajem
- Izvorište piroklastičnog materijala najvjerojatnije se nalazilo u Istočnim Karpatima.

8. LITERATURA

BERMANEC, V. (1999): *Sistematska mineralogija – mineralogija nesilikata*. Targa, Zagreb, 264 str.

BISHOP, J. (1988): The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature*, 332, 341–343.

BUCKOVIĆ, D. (2006): *Historijska geologija 2 – Mezozoik i kenozoik*. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu (eBook), Zagreb, 135 str.

BODINE, M.W., FERNALLD, T.H. (1973): EDTA dissolution of gypsum, anhydrite, and Ca-Mg carbonates. *Journal of sedimentary petrology*, 43, 1152–1156.

BLOTT, S. J., PYE, K. (2001): Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26, 1237–1248.

BRAGG, W.H., BRAGG, W.L. (1913): The Reflexion of X-rays by Crystals, *Proceedings of the Royal Society of London A*, 88 (605), 428–38.

FISHER, R.V., SCHMINCKE, H.U. (1984): *Pyroclastic Rocks*. Springer-Verlag, Berlin, 472 str.

GAVRAN, A. (2015): *Mineraloške i geokemijske značajke tufova s lokaliteta Nježić, Papuk*. Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 51 str.

HASAN, O. (2017): *Paleookolišna rekonstrukcija slivova Karinskoga mora, Novigradskoga mora i Velebitskoga kanala tijekom holocena*. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 564 str.

HRN ISO 10693:2004, *Kakvoća tla – Određivanje sadržaja karbonata – Volumetrijska metoda (ISO 10693:1995)*

ICDD (2004): *Powder diffraction file PDF-2, Release 2004*. Newton Square.

ILEKOVIĆ, N. (2019): *Foraminiferske zajednice iz srednjemiocenskih naslaga lokaliteta Bukova glava (Našice)*. Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 48 str.

KONEČNÝ, V., KOVÁČ, M., LEXA, J., ŠEFARA, J. (2002): Neogene evolution of the CarpathoPannonian region: an interplay of subduction and back-arc diapiric uprising in the mantle. EGU Stephan Mueller Special Publication Series, 1, 108–119.

KOVAČIĆ, M., MARKOVIĆ, F., ČORIĆ, S., PEZELJ, Đ., HERNITZ KUČENJAK, M., PREMEC FUČEK, V., BALEN, D. (2015a): Geološki stup Nježić – marinski sedimenti badena s tufovima. Vodič ekskurzija. Horvat, Marija; Galović Lidija (ur.). Osijek: Hrvatski geološki institut, 44–47.

KOVAČIĆ, M., ČORIĆ, S., MARKOVIĆ, F., PEZELJ, Đ., VRSALJKO, D., BAKRAČ, K., HAJEK TADESSE, V., BOŠNJAK MAKOVEC, M., RITOSA, A., BORTEK, Ž. (2015b): Karbonatno-klastični sedimenti srednjeg i gornjeg miocena (kamenolom tvornice cementa kod Našica). Vodič ekskurzija. Horvat, M. i Galović, L. (ur.). Osijek: Hrvatski geološki institut, 82–85.

KOVAČIĆ, M., VRSALJKO, D., PEZELJ, Đ., PREMEC FUČEK, V., HERNITZ KUČENJAK, V., GALOVIĆ, I., ČORIĆ, S., ZALOVIĆ, M., MARKOVIĆ, F. (2017a): A middle miocene marine deposition with pyroclastics. U: Field Trip Guidebook (ur. Kovačić, M., Wacha, L. i Horvat, M.). 7th International Workshop on the Neogene from the Central and South-Eastern Europe, Velika, 19–21, Zagreb.

KOVAČIĆ, M., MANDIĆ, O., HORVAT, M., KUREČIĆ, T. (2017b): The Termination of Lake Pannon and the Origin of Lake Slavonija. U: Field Trip Guidebook (ur. Kovačić, M., Wacha, L. i Horvat, M.). 7th International Workshop on the Neogene from the Central and South-Eastern Europe, Velika, 31–34, Zagreb.

KUREČIĆ, T. (2017): Sedimentologija i paleoekologija Pliocenskih Viviparus slojeva Vukomeričkih Gorica. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 168 str.

KUREČIĆ, T., KOVAČIĆ, M., GRIZELJ, A. (2021): Mineral assemblage and provenance of the pliocene Viviparus beds from the area of Vukomeričke Gorice, Central Croatia. *Geologia Croatica*, 74/3, 253–271.

MANGE, M.A., MAURER, H.F.W. (1992): Heavy Minerals in Colour. Chapman i Hall, London, 151 str.

MOORE, D.M., REYNOLDS, R.C.Jr. (1997): X-ray diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University press. Oxford, 105 str.

MORTON, A.C., HALLSWORTH, C. (1994): Identifying provenance-specific features of detrital heavy mineral assemblages in sandstones. *Sedimentary Geology*, 90, 241–256.

MORTON, A.C., HALLSWORTH, C.R. (1999): Processes controlling the composition of heavy mineral assemblages in sandstones. *Sedimentary Geology*, 124, 3–29.

OLIĆ, I. (2018): Mineraloške i geokemijske karakteristike srednjemiocenskih tufova s lokaliteta Bukova glava, Krndija. Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 53 str.

PAVELIĆ, D. (2001): Tectonostratigraphic model for the North Croatian and North Bosnian sector of the Miocene Pannonian Basin System. *Basin Research*, 12, 359–376.

PAVELIĆ, D., KOVAČIĆ, M. (2018): Sedimentology and stratigraphy of the Neogene rifttype North Croatian Basin (Pannonian Basin System, Croatia): A review Marine and petroleum geology, 91, 455–469.

ROYDEN, L.H. (1988): Late Cenozoic tectonics of the Pannonian Basin System. U: *The Pannonian Basin. A Study in Basin Evolution* (ur. Royden, L.H. i Horváth, F.). American Association of Petroleum Geologists Memoirs, 45, 27–48.

RÖGL, F. & STEININGER, F.F. (1983). Vom Zerfall der Tethys zu Mediterran and Paratethys. Die Neogene Paleogeographie und Palinspastik des zirkum-Mediterranean Raumes *Ann. Naturhist. Muss. Wien* 85 A, 135–163.

SANT, K., PALCU, D. V., MANDIC, O., KRIJGSMAN, W. (2017): Changing seas in the Early–Middle Miocene of Central Europe: a Mediterranean approach to Paratethyan stratigraphy. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands. *Terra Nova*, 29, 273–281.

SLOVENEK, D., BERMANEC, V. (2003): Sistematska mineralogija – mineralogija silikata. Denona, Zagreb, 347 str.

TIŠLJAR J. (1994): Sedimentne stijene. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 392 str.

TIŠLJAR J. (2004): Sedimentologija klastičnih i silicijskih taložina. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 375 str.

ZIMBELMAN, D.R., RYE, R.O., BREIT, G.N. (2005): Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes. *Chemical Geology*, 2015, 37–60.

Mrežni izvori:

URL 1: <https://www.google.com/maps>, 5.11.2021.

URL 2: <http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u104/Kristalografija.htm>, 20.12.2021.