

Mineraloške i geokemijske značajke tufova s lokaliteta Bukova glava, Krndija

Keča, Patricija

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:217:641082>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Patricija Keča

**MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE
TUFOVA S LOKALITETA BUKOVA GLAVA,
KRNDIJA**

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Patricija Keča

**MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE
TUFOVA S LOKALITETA BUKOVA GLAVA,
KRNDIJA**

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

Mentori:
doc. dr. sc. Frane Marković
prof. dr. sc. Marijan Kovačić

Zagreb, 2022.

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, Patricija Keča, studentica Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na adresi Andrije Hebranga 18 F, OIB 32679191000, JMBAG 0119043354, ovim putem izjavljujem pod materijalnom i kaznenom odgovornošću da je moj diplomski rad pod naslovom: Mineraloške i geokemijske značajke tufova s lokaliteta Bukova glava, Krndija, isključivo moje autorsko djelo, koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu.

U Zagrebu, _____

Potpis

Ovaj diplomski rad izrađen je na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka pod vodstvom doc. dr. sc. Frane Markovića i prof. dr. sc. Marijana Kovačića u sklopu Diplomskog studija geologije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu u sklopu HRZZ projekta SEDBAS.

Zahvale

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojim mentorima koji su mi omogućili svu potrebnu opremu i pomogli svojim savjetima i vodstvom pri izradi ovog diplomskog rada. Hvala vam na ukazanom povjerenju, strpljenju i razumijevanju te na svim savjetima koje ste mi dali tijekom cijelog studija.

Hvala prof. dr. sc. Darku Tibljašu i mag. geol. Zvonki Gverić na pomoći pri određivanju minerala glina u sklopu izrade ovog diplomskog rada.

Veliko hvala i dipl. inž. Štefici Kampać koja mi je uvelike pomogla u laboratorijskom radu. Hvala i svim ostalim zaposlenicima Mineraloško-petrografskog zavoda koji su mi na bilo koji način pomogli u izradi ovog rada.

Također, zahvaljujem svojim kolegama, prijateljima bez kojih cijeli ovaj tijek studiranja ne bi prošao tako lako i zabavno.

I na kraju zahvaljujem svojoj obitelji, ponajviše roditeljima što su mi omogućili ovo predivno studiranje i što su mi uvijek bili podrška i vjerovali u mene.

HVALA VAM SVIMA!

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE TUFOVA S LOKALITETA BUKOVA GLAVA, KRNDIJA

Patricija Keča

Rad je izrađen na: Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

Sažetak:

U diplomskom radu analizirano je pet uzorka tufa s lokaliteta Bukova glava na Krndiji. Na svim je uzorcima napravljena XRD analiza (analiza rendgenske difrakcije) cjelokupnih uzoraka, te sitne frakcije (manje od dva mikrometra), također je na svim uzorcima napravljena kalcimetrija i cijelostijenska kemijska analiza. Uzorcima BGM5 3/1 i BGM5 31/1 je dodatno analiziran granulometrijski i modalni sastav. Tufovi sadrže značajnu količinu vulkanskog stakla, koje je izmjenjeno u minerale glina, smektite. Rezultati Greene-Kelly testova pokazali su da su tri uzorka beidelliti (BGM5 3/1, BGM5 34/1 i BGM5 77/1), a druga dva montmorilloniti (BGM5 31/1 i BGM5 55/1). Svojstva bubrenja kalijevim kationima zasićenih uzoraka pokazala su da su naboji slojeva analiziranih smektita srednjeg do niskog stupnja. Prema rezultatima mineraloških i geokemijskih istraživanja te usporedbom s prethodnim istraživanjima tufova ovog područja je pretpostavljeno da su analizirani uzorci sarmatske starosti te su taloženi u marinskom okolišu. Kao izvor vulkanizma je pretpostavljen aktivni kontinentalni rub u Istočnim Karpatima.

Ključne riječi: tuf, Panonski bazen, Sjevernohrvatski bazen, Bukova glava, smektiti

Rad sadrži: 65 + XXII stranica, 45 slika, 7 tablica, 45 literaturnih navoda i 2 table

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor(i): doc. dr. sc. Frane Marković, PMF, Zagreb
prof. dr. sc. Marijan Kovačić, PMF, Zagreb

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Frane Marković, PMF, Zagreb
prof. dr. sc. Marijan Kovačić, PMF, Zagreb
doc. dr. sc. Karmen Fio Firi, PMF, Zagreb

Datum završnog ispita: 20. srpnja 2022.

Rad prihvaćen:

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE TUFFS FROM BUKOVA GLAVA LOCALITY, MT KRNDIJA

Patricija Keča

Thesis completed in: the Institute of Mineralogy and Petrology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Croatia.

Abstract: In this paper five tuff samples were analysed from Bukova glava locality on Mt. Krndija. All samples were investigated using XRPD (X-ray powder diffraction) analysis, chemical analyses (major and trace elements) and calcimetry. On samples BGM5 3/1 and BGM5 31/1 granulometric analysis and modal composition analysis have been carried out. Tuffs contain significant amount of volcanic glass, which was altered to clay minerals, smectites. Results of Greene-Kelly tests showed that three samples contain beidellite (BGM5 3/1, BGM5 34/1 and BGM5 77/1), and the other two montmorillonite (BGM5 31/1 and BGM5 55/1). Properties of K-saturated samples showed that smectites are medium to low-charged. The results of mineralogical and geochemical analyses have shown that tuffs are most likely Sarmatian in age and they have been deposited in marine environment. The active continental margin in the Eastern Carpathians has been assumed as a source of volcanism.

Keywords: North Croatian Basin, Pannonian basin, tuff, Bukova glava, smectites

Thesis contains: 65 + XXII pages, 45 figures, 7 tables, 45 references, and 2 plates

Original in: Croatian

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

Supervisor: Frane Marković, assistant professor

Marijan Kovačić, full professor

Reviewers: Frane Marković, assistant professor

Marijan Kovačić, full professor

Karmen Fio Firi, assistant professor

Date of the final exam: July 20th, 2022

Thesis accepted:

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Piroklastiti.....	1
1.2. Miocen Panonskog bazenskog sustava.....	2
1.3. Slijed srednjemiocenskih naslaga na profilu Bukova glava.....	4
2. Pregled dosadašnjih istraživanja.....	7
3. Smještaj istraživanog područja.....	8
3.1. Položaj i podloga Panonskog bazenskog sustava.....	8
3.2. Razvoj Panonskog bazenskog sustava.....	11
4. Metode.....	14
4.1. Uzorkovanje.....	14
4.2. Granulometrijska analiza.....	16
4.3. Metoda rendgenske difrakcije.....	16
4.3.1. Mineralni sastav cjelokupnih uzoraka stijena.....	16
4.3.2. Mineralni sastav sitne frakcije.....	17
4.4. Analiza modalnog sastava.....	19
4.5. Kemijska analiza.....	20
4.5.1. Kalcimetrija.....	20
4.5.2. Cijelostijenska kemijska analiza.....	21
5. Rezultati.....	22
5.1. Rezultati terenskih istraživanja.....	22
5.2. Granulometrijski sastav.....	23
5.3. Rezultati difrakcijske analize.....	24
5.3.1. Rezultati rendgenske difrakcije cjelokupnih uzoraka.....	25
5.3.2. Rezultati sitne frakcije.....	27
5.3.3. Greene-Kelly test.....	30

5.3.4. Zasićivanje kalijevim kationima	33
5.4. Rezultati kemijske analize	35
5.4.1. Kalcimetrija	35
5.4.2. Rezultati cijelostijenske analize	36
5.5. Rezultati modalne analize	37
5.5.1. Sastav teške mineralne frakcije.....	38
5.5.2. Sastav lake mineralne frakcije	43
5.6. Pronađena mikrofossilna zajednica unutar teške i lake frakcije uzoraka BGM5 3/1 i BGM5 31/1.....	45
6. Rasprava.....	47
6.1. Analiza rezultata dobivenih metodama ovog diplomskog rada.....	47
6.2. Pretpostavljena starost usporedbom sa prethodnim istraživanjima stupa BGM5	56
6.3. Geotektonski smještaj, evolucija taložnog bazena i okoliš taloženja	56
7. Zaključak.....	58
8. Sažetak	59
9. Summary	60
10. Literatura.....	61
11. Table	XI
12. Prilozi.....	XV

Popis slika

Slika 1. Kop Bukova glava (preuzeto iz: PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018).....	1
Slika 2. Položaj Istočnog, Zapadnog i Središnjeg Paratethysa tijekom neogena (preuzeto i preuređeno iz RÖGL i STEININGER, 1983).	3
Slika 3. Stratigrafska podjela miocena s naglaskom na posebnu podjelu za područje Centralnog Paratethysa i korelacija sa standardnim stratigrafskim jedinicama (preuzeto iz MARKOVIĆ, 2017).	4
Slika 4. Geološki stup profila Bukova glava (preuzeto iz KOVAČIĆ i sur., 2017).....	6
Slika 5. Položaj lokaliteta – digitalni atlas Republike Hrvatske (uređeno na temelju: JAPUNDŽIĆ i sur., 2015; izvor 1).....	8
Slika 6. Položaj Panonskog bazenskog sustava, Sjevernohrvatskog bazena i Bazena Hrvatskog zagorja, pružanje rasjeda sjeverozapad-jugoistok (preuzeto iz PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018).....	9
Slika 7. Pojednostavljena geološka karta područja Slavonskih gora (HGI, 2009).	10
Slika 8. Sjevernohrvatski bazen i Bazen Hrvatskog Zagorja (preuzeto iz ĆORIĆ i sur., 2009).....	11
Slika 9. Stup Bukova glava mjerila 1:100 s označenim mjestima uzorkovanja.	15
Slika 10. Sloj tufa BGM 34/1, kao mjerilo je priložen čekić duljine 17 cm.....	22
Slika 11. Trokomponentni klasifikacijski dijagram uzorka BGM5 3/1 (narančasta točka) i BGM5 31/1 (plava točka); 1 – šljunak, 2 – prahoviti šljunak, 3 – pjeskovito-prahoviti šljunak, 4 – prahovito-pjeskoviti šljunak, 5 – pjeskoviti šljunak, 6 – šljunkoviti prah (silt), 7 – pjeskovito-šljunkoviti prah (silt), 8 – šljunkovito-pjeskoviti prah (silt), 9 – pjeskoviti prah (silt), 10 – prah (silt), 11 – šljunkovito-prahoviti pijesak, 12 – prahovito-šljunkoviti pijesak, 13 – šljunkoviti pijesak, 14 – prahoviti pijesak, 15 – pijesak; (klasifikacija prema FOLK i WARD (1957)).....	23
Slika 12. Usporedni 3D histogrami granulometrijskog sastava uzoraka BGM5 3/1 i BGM5 31/1.....	24
Slika 13. Rendgenogram cjelovitog uzorka BGM5 3/1.....	25
Slika 14. Rendgenogram cjelovitog uzorka BGM5 31/1.....	25

Slika 15. Rendgenogram cjelovitog uzorka BGM5 34/1.....	26
Slika 16. Rendgenogram cjelovitog uzorka BGM5 55/1.....	26
Slika 17. Rendgenogram cjelovitog uzorka BGM5 77/1.....	27
Slika 18. Usporedba rendgenograma sitne frakcije uzorka BGM5 3/1 snimljenih nakon različitih tretmana.....	28
Slika 19. Usporedba rendgenograma sitne frakcije uzorka BGM5 31/1 snimljenih nakon različitih tretmana.....	28
Slika 20. Usporedba rendgenograma sitne frakcije uzorka BGM5 34/1 snimljenih nakon različitih tretmana.....	29
Slika 21. Usporedba rendgenograma sitne frakcije uzorka BGM5 55/1 snimljenih nakon različitih tretmana.....	29
Slika 22. Usporedba rendgenograma sitne frakcije uzorka BGM5 77/1 snimljenih nakon različitih tretmana.....	30
Slika 23. Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak BGM5 3/1 snimljeni nakon različitih tretmana.....	30
Slika 24. Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak BGM5 31/1 snimljeni nakon različitih tretmana.....	31
Slika 25. Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak BGM5 34/1 snimljeni nakon različitih tretmana.....	31
Slika 26. Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak BGM5 55/1 snimljeni nakon različitih tretmana.....	32
Slika 27. Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak BGM5 77/1 snimljeni nakon različitih tretmana.....	32
Slika 28. Rezultati zasićivanja kalijevim kationima za uzorak BGM5 3/1 snimljeni nakon različitih tretmana.....	33
Slika 29. Rezultati zasićivanja kalijevim kationima za uzorak BGM5 31/1 snimljeni nakon različitih tretmana.....	33
Slika 30. Rezultati zasićivanja kalijevim kationima za uzorak BGM5 34/1 snimljeni nakon različitih tretmana.....	34

Slika 31. Rezultati zasićivanja kalijevim kationima za uzorak BGM5 55/1 snimljeni nakon različitih tretmana.	34
Slika 32. Rezultati zasićivanja kalijevim kationima za uzorak BGM5 77/1 snimljeni nakon različitih tretmana.	35
Slika 33. Grafički prikaz odnosa listićavih, opakih i prozirnih teških minerala u uzorku BGM5 3/1.	39
Slika 34. Grafički prikaz odnosa listićavih, opakih i prozirnih teških minerala u uzorku BGM5 31/1.	39
Slika 35. Grafički prikaz odnosa minerala unutar kategorije PTM (prozirnih teških minerala) u uzorku BGM5 3/1.	40
Slika 36. Grafički prikaz odnosa minerala unutar kategorije PTM (prozirnih teških minerala) u uzorku BGM5 31/1.	40
Slika 37. Zrna teške mineralne frakcije: A, B – cirkon; C – granat; D, E – biotit i jarosit; F, G – apatit; H, I – devitificirano vulkansko staklo s uklopcima teških minerala; J, K – staurolit; L, M – epidot; N, O – heksagonski presjeci opakih minerala; P, R, S – rutil; T, U, V – turmalin.	42
Slika 38. Zrna lake mineralne frakcije uzoraka: A, B – sanidin, C, D – tridimit, E, F – kvarc, G, H, I – plagioklas.	44
Slika 39. Rendgenogram lake mineralne frakcije uzorka BGM5 3/1.	44
Slika 40. A-E - različite vrste marinskih planktonskih dijatomeja pronađenih u teškoj frakciji minerala uzorka BGM5 31/1 (fotografije su načinjene polarizacijskim mikroskopom) (usmeno priopćenje, D. Kukoč); F – mikrofosili uočeni u teškoj i lakoj frakciji uzorka BGM5 3/1 (fotografija je načinjena polarizacijskim mikroskopom).	46
Slika 41. Diatomeje uslikane skenirajućim elektronskim mikroskopom.	46
Slika 42. TAS (<i>Total Alkalis vs. Silica</i>) klasifikacijski dijagram za vulkanske stijene prema LE BAS i sur., 1986. Točke u navedenim bojama označavaju pojedine uzorke tufova: plava – BGM5 3/1, zelena - BGM5 31/1, crvena - BGM5 34/1, crna - BGM5 55/1, ljubičasta - BGM5 77/1.	52
Slika 43. Klasifikacijski dijagram prema WINCHESTER i FLOYD (1977), modificirano prema PEARCE (1996). Točke u navedenim bojama označavaju pojedine	

uzorke tufova: plava – BGM5 3/1, zelena - BGM5 31/1, crvena - BGM5 34/1, crna - BGM5 55/1, ljubičasta - BGM5 77/1..... 53

Slika 44. Klasifikacijski dijagram prema HASTIE i sur. (2007). Oznake: B – bazalt, BA/A – bazalt andezit i andezit, R/D – riolit i dacit. Točke u navedenim bojama označavaju pojedine uzorke tufova: plava – BGM5 3/1, zelena - BGM5 31/1, crvena - BGM5 34/1, crna - BGM5 55/1, ljubičasta - BGM5 77/1..... 54

Slika 45. Dijagrami za geotektonski smještaj kiselih vulkanskih stijena prema SCHANDL i GORTON (2002). Točke u navedenim bojama označavaju pojedine uzorke tufova: plava – BGM5 3/1, crna - BGM5 55/1..... 55

Popis tablica

Tablica 1. Udio frakcija uzorka BGM5 3/1 i BGM5 31/1 zaostalih na sitima.	23
Tablica 2. Odvage i očitane vrijednosti ml CO ₂ za svaki pojedini uzorak i rezultati izračuna.....	35
Tablica 3. Rezultati cijelostijenske kemijske analize uzoraka tufova.	36
Tablica 4. Ukupna masa stavljena na separaciju; udio teške frakcije.....	37
Tablica 5. Određeni minerali teške mineralne frakcije uzoraka tufova. Ispod je izražen i postotni udio zrna. Oznake: Opq – opáki minerali; Bt – biotit, Grt – granat; Zrn – cirkon; Tur – turmalin, Ap – apatit, Chl – klorit; St – staurolit; Ep – epidot; Rt – rutil; Jrs – jarosit; Brt – barit; Dgl – devitrificirano vulkansko staklo; Msk – muskovit; ++ - dominantna mineralna vrsta, + - prisutno unutar uzorka. Oznake minerala napisane su prema WHITNEY i EVANS (2010).	38
Tablica 6. Određeni minerali lake mineralne frakcije uzoraka tufova. Oznake: Bt - biotit, Chl - klorit; Gl - vulkansko staklo; Dgl - devitrificirano vulkansko staklo; Qtz - kvarc; Msk - muskovit; San - sanidin; Trd - tridimit; Jrs - jarosit ; Pl – plagioklas; ++ - dominantna mineralna vrsta, + - prisutno unutar uzorka Oznake minerala napisane su prema WHITNEY i EVANS (2010).	43
Tablica 7. Rendgenografski podaci lake mineralne frakcije uzorka BGM5 3/1.....	45

1. Uvod

Cilj ovoga diplomskog rada bio je istražiti mineraloški i geokemijski sastav uzoraka tufa uzetih s lokacije Bukova glava (slika 1). Analizirano je pet uzoraka tufa oznaka: BGM5 3/1, BGM5 31/1, BGM5 34/1, BGM5 55/1, BGM5 77/1.



Slika 1. Kop Bukova glava (preuzeto iz: PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018).

Bukova glava južni je kop kamenoloma tvornice „Našicecement“ u kojem se eksploatiraju algalni vapnenci, biokalkareniti, biokalkruditi te lapori u kojima su otkriveni i slojevi piroklastičnog materijala (tufa).

1.1. Piroklastiti

Piroklastične stijene su sastavljene od fragmenata koji potječu od vulkanske erupcije ili su njena direktna posljedica. Eksplozivnom erupcijom se u zrak izbace čestice brzo ohlađene magme, fenokristali, plinovi i vulkanske pare. Vulkanoklastične čestice se prema veličini dijele na: bombe (>64 mm), lapile (2-64 mm), krupnozrnati pepeo (0,063-2 mm) i sitnozrnati (<0,063 mm) pepeo. Lapili, vulkanske bombe i fragmenti stijena ne dopijevaju daleko od samog vulkana, dok vulkanski pepeo odlazi u stratosferu gdje je nošen visinskim vjetrovima pa se najsitnije čestice vulkanskog pepela mogu naći i na udaljenostima većim od tisuću kilometara od izvorišta erupcije (FISHER i SCHMINCKE, 1984).

Piroklastične stijene se formiraju kada piroklastični materijal konsolidira. Konsolidacijom piroklastičnih čestica veličine blokova i bombi formiraju se piroklastične breče i aglomerati, konsolidacijom onih veličine lapila se formira lapilituf, a iz vulkanskog pepela čija veličina je manja od dva milimetra se procesom konsolidacije formira stijena koja se naziva tuf. Tuf je najrasprostranjeniji oblik piroklastičnih naslaga upravo iz razloga

što pepeo dospijeva na velike udaljenosti. Sastavljen je od fragmenata vitroklasta (vulkanskog stakla), kristaloklasta (fenokristala) i litoklasta (vulkanskih stijena). Vulkansko staklo koje je prisutno u takvom piroklastičnom materijalu je termodinamički nestabilno pa devitrificira ili bude zamijenjeno sekundarnim mineralima. Tufovi i tufiti su najmanje otporni na kemijsko trošenje. Procesi kemijskih izmjena tufova su posljedica njihovog sastava, strukture, fizikalno-kemijskih uvjeta, okoliša njihova postanka i njihove geološke starosti. Najčešći minerali izmjene su produkti smektitne i zeolitne skupine, koji s porastom stupnja dijagenetskih procesa prelaze u klorite, kvarc i albit (TIŠLJAR, 2004).

Izmjene kiselih i neutralnih tufova prije svega ovise o pH vrijednosti pornih voda, morske ili slatke vode. U uvjetima niskog pH, što je karakteristično za slatke vode i mora, nastaju bentoniti gdje dominiraju minerali iz grupe smektita. U slučaju kiselih sredina (npr. močvara) nastaju kaoliniti, a riolitno vulkansko staklo u slanoj bazičnoj sredini, kao što su mnoga jezera aridnog klimatskog područja, alterira u alkalijama bogate zeolite (TIŠLJAR, 2004). Mineralni i geokemijski sastav tufa je i pokazatelj sastava magme iz koje potječe i upućuje na geotektonski smještaj izvorišta, a osim toga slojevi tufa su i izvrstan stratigrafski marker (FISHER i SCHMINCKE, 1984).

1.2. Miocen Panonskog bazenskog sustava

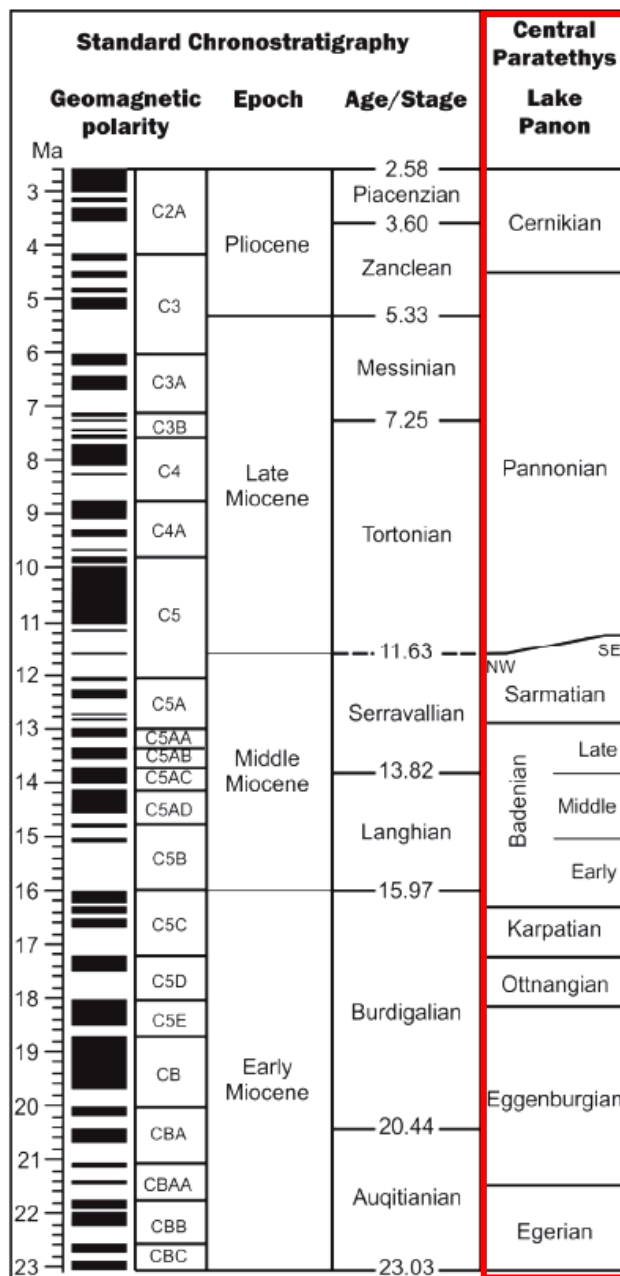
Miocenska epoha je započela pred 23 milijuna godina te trajala do pred pet milijuna godina. U to je vrijeme alpska orogeneza, započela još u kredi, već znatno napredovala. U paleogenu započinje uzdizanje planinskih lanaca te su u miocenu već izdignuti planinski lanci Alpi, Dinarida, Helenida i Taurusa. Istočni se dio Tethysa podijelio na južni i sjeverni dio. Sjeverni dio se naziva Parathetys (slika 2). Parathetys je bio epikontinentalno more koje je pokrivalo prostor od Bavarske na zapadu do Aralskog jezera na istoku. (SCHMID i sur., 2008). U sarmatu puca veza između južnog kraka Tethysa i Parathetysa u području Alpi te tada Parathetys postaje veliko jezero koje se postupno oslađuje (RÖGL i STEININGER, 1983).



Slika 2. Položaj Istočnog, Zapadnog i Središnjeg Paratethysa tijekom neogena (preuzeto i preuređeno iz RÖGL i STEININGER, 1983).

Središnji Paratethys bio je veliki sedimentacijski prostor koji se protezao od Bavorske do Karpata (slika 2), a nastao je zatvaranjem Tethysa u oligocenu. U geotektonskom smislu njegov najveći dio je upravo Panonski bazen okružen Alpama, Karpatima i Dinaridima. Miocenskom ekstenzijom došlo je do formiranja polugraba te se on tako sastoji od manjih bazena i depresija pa je stoga poznat i pod nazivom Panonski bazenski sustav (PAVELIĆ, 2001; 2002).

Do mlađeg miocena prostor Panonskog bazenskog sustava bio je povremeno povezan s Mediteranskim i Indo-pacifičkim oceanom, a tada dolazi do prekida veza i evolucije Panonskog bazenskog sustava kao zasebnog sedimentacijskog prostora (PAVELIĆ, 2001). Zbog njegove izoliranosti došlo je do postupnog oslađivanja i prilagođavanja biote na takve uvjete pa time i razvoja endemske faune što je dovelo do problema u korelaciji miocenskih sedimenata Panonskog bazenskog sustava s istovremenim naslagama u ostalim bazenima nekadašnjeg Paratethysa (HARZHAUSER i PILLER, 2007). Iz tog se razloga uvode posebne podjele neogena za područje Središnjeg Paratethysa (slika 3).



Slika 3. Stratigrafska podjela miocena s naglaskom na posebnu podjelu za područje Centralnog Paratethysa i korelacija sa standardnim stratigrafskim jedinicama (preuzeto iz MARKOVIĆ, 2017).

1.3. Slijed srednjemiocenskih naslaga na profilu Bukova glava

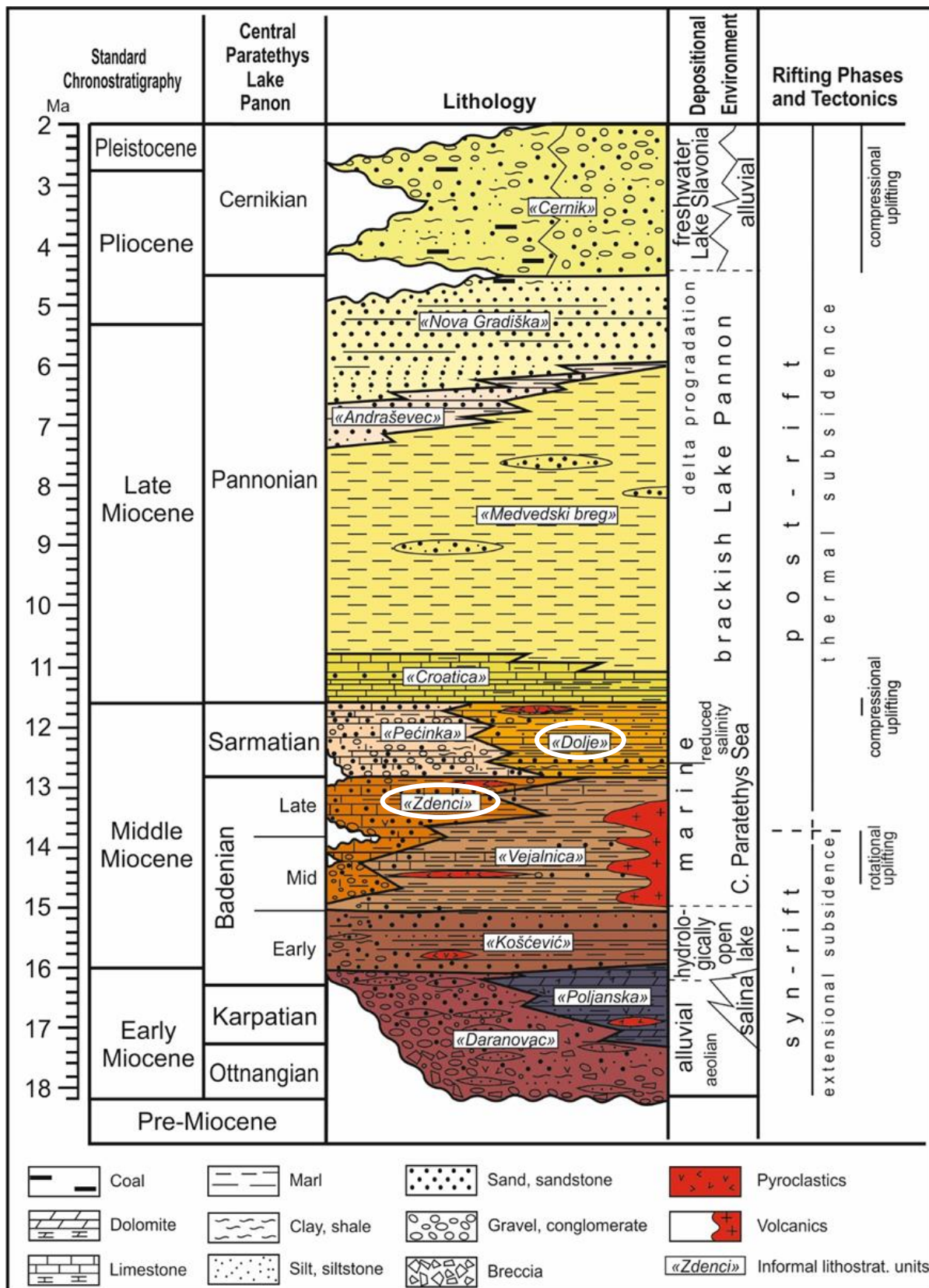
Na kopu Bukova glava je proučavan slijed naslaga sedimenata debljine oko sto metara koji je opisan u radu KOVAČIĆ i sur. (2017). Slijed se može podijeliti na dva dijela. U donjem dijelu kopa otkriveni su gornjobadenski sedimenti litostratigrafske jedinice „Zdenci“, dok se u gornjem dijelu pronalaze sarmatski sedimenti jedinice „Dolje“ (slika 4).

U donjoj polovici profila koja pripada badenu prevladavaju horizontalno uslojeni algalni vapnenci. Unutar njih dominiraju crvene alge koralinaceje, a još se mogu pronaći i fragmenti mekušaca, mahovnjaka i bentičkih foraminifera. Navedena fauna ukazuje na plitkovodni marinski okoliš taloženja bez donosa siliciklastičnog materijala. Okoliš se može interpretirati kao lagunarni, nalik manjoj karbonatnoj platformi.

Sredinu profila te njegov gornji dio grade biokalkareniti i biokalkruditi koji su ponegdje u izmjeni sa laporima. Navedeni sedimenti vjerojatno su produkt erozije algalnih livada i manjih grebena te prerade erodiranog materijala vjetrom i olujama. Sukladno tome bioklasti su česti, obično fragmenti crvenih algi koralinaceja, mekušaca, mahovnjaka, bentičkih i ponegdje planktonskih foraminifera. Prema skupini foraminifera pretpostavljeno je da je veći dio sedimenta ovog dijela profila taložen u plitkom marinskom okolišu, a tanji prosljoci u izmjeni s laporima ukazuju na taloženje gravitacijskim tokovima u nešto dubljem, mirnom, od obale udaljenom, okolišu. Laporiti takvog *offshore* okoliša taloženi su iz suspenzije. U njima je određena sarmatska zajednica mekušaca i bentičkih foraminifera tipična za okoliše reduciranog saliniteta.

Prethodno opisan raspored facijesa sugerira da je krajem badena došlo do pada morske razine, što je dovelo do emerzije i erozije plitkovodnih sedimenata gornjeg badena koji su pretaloženi za vrijeme sarmata.

Unutar ovog diplomskog rada biti će analizirani prosljoci tufa pronađeni unutar lapora gornjeg dijela profila. Slojevi tufa su debeli dva do deset centimetara i prema dosadašnjim istraživanjima se radi o čistom vulkanskom materijalu koji je naknadno alteriran u minerale glina, odnosno bentonit (KOVACIĆ i sur., 2015). U sklopu ovoga rada spomenuti produkt izmjene će biti određen na temelju analize rendgenskom difrakcijom svih pet uzoraka. Na svim je uzorcima napravljena i kalcimetrija te cijelostijenska kemijska analiza pomoću metode induktivno spregnute plazme s emisijskom spektroskopijom (ICP-OES). Uzorcima BGM5 3/1 i BGM5 31/1 je dodatno analiziran granulometrijski i modalni sastav te su određeni minerali teške i lake frakcije pomoću optičkog mikroskopa.



Slika 4. Geološki stup profila Bukova glava (preuzeto iz KOVAČIĆ i sur., 2017).

2. Pregled dosadašnjih istraživanja

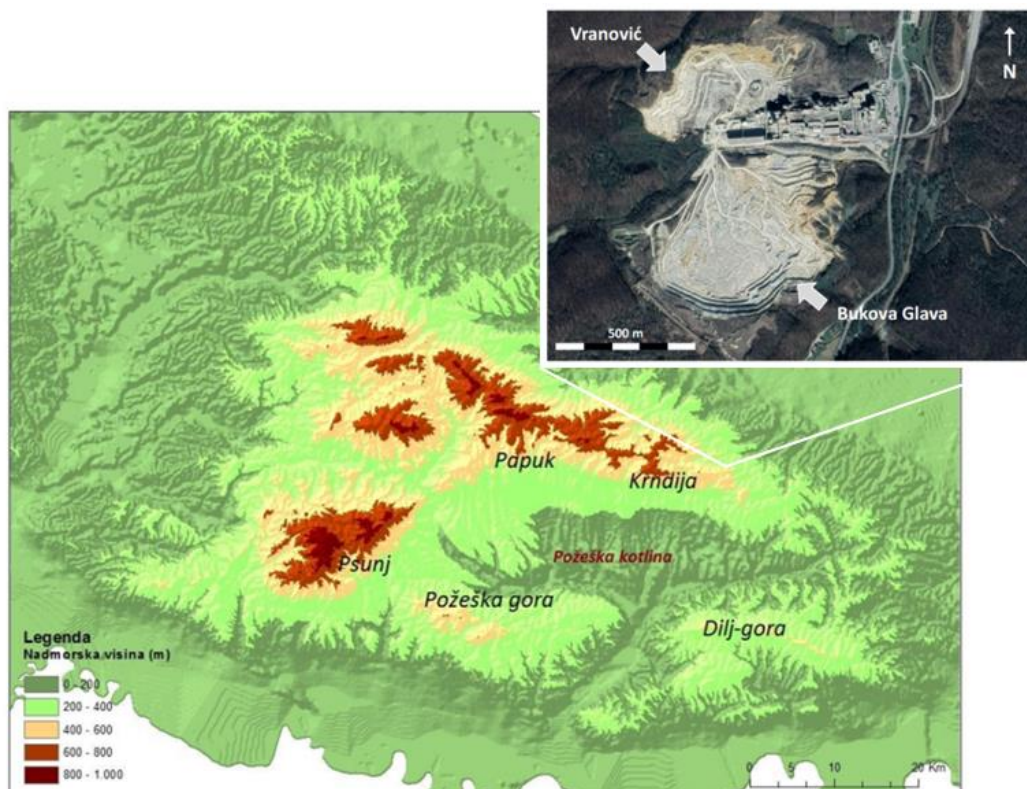
Prve podatke za područje Našica i Krndije iznosi STUR (1861 – 1862) u preglednoj geološkoj karti područja između Save, Drave, Ilove i Dunava. Više o stratigrafiji i tektonici Krndije u svom radu 1897. godine iznosi GORJANOVIĆ, dok KIŠPATIĆ (1916) među prvima opisuje metamorfne i eruptivne stijene Krndije.

POLJAK (1923) istražuje geomorfološke značajke Krndije. Detaljnu analizu lapora Krndije daje TOLIĆ (1960), sa svrhom istraživanja mineralnih sirovina kao osnovnu sirovinsku bazu buduće našičke cementare. Osnovna geološka karta SFRJ lista Našice, mjerila 1:100 000, snimljena je u radoblju od 1981. do 1985. godine, a petrografske odredbe stijena eruptivno-metamornog kompleksa Krndije, u sklopu projekta izrade karte, prikazao je PAMIĆ (Tumač lista Našice, 1989).

PAVELIĆ i sur. (2003) istražuju miocenske naslage na području Slavonskih gora, a na Krndiji su obradili lokalitete Bukova glava i Vranović. KOVAČIĆ (2004) opisuje sedimentološke značajke gornjomiocenskih naslaga jugozapadnog dijela Panonskog bazenskog sustava i utvrđuje porijeklo klastičnog materijala. ZEČEVIĆ i sur. (2010) analiziraju naslage kopa Bukova glava u kamenolomu Našicecement te određuju da su naslage gornjobadenske i sarmatske starosti. Na tom je području opisan kontinuirani prijelaz badenskih u sarmatske naslage (KOVAČIĆ i sur., 2015; 2017). Nedavna istraživanja profila Bukova glava prema KOVAČIĆ i sur. (2017) zabilježila su prisutnost piroklastičnih sedimenata upravo u toj prijelaznoj zoni koji su potom i opisani u radu. Donji je dio naslaga pridružen gornjebadenskoj „Zdenci“ formaciji, a gornji dio sarmatskoj „Dolje“ formaciji. Najnovija detaljna istraživanja tufova na području Sjevernohrvatskog bazena napravio je MARKOVIĆ (2017) u sklopu doktorske disertacije. Predmet njegovog istraživanja bili su već poznati, ali i novootkriveni izdanci tufova na području Medvednice, Banovine i Korduna, Papuka, Požeške gore i Krndije. Uz metodu $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ provedenu na sanidinima u svrhu određivanja radiometrijske starosti, u disertaciji su određeni i okoliši taloženja prema mineralnoj i fosilnoj zajednici, geotektonski smještaj te kemijska klasifikacija tufova. Tufovi lokaliteta Bukova glava i fosilne zajednice njihovih krovinskih i podinskih naslaga su analizirani i u diplomskim radovima OLIĆ (2018), ILEKOVIĆ (2019) i ŠUŠNJAR (2022) te je na temelju fosilnog zapisa određena njihova relativna starost.

3. Smještaj istraživanog područja

Profil Bukova glava BGM5 (slika 4) smješten je na sjevernim padinama Krndije i pozicioniran na oko 45°26' sjeverne geografske dužine i 18°01' istočne geografske dužine. Nalazi se u sklopu aktivnog ležišta sirovine za cement u vlasništvu tvornice Našicecement d.o.o., koja je udaljena pet kilometara jugozapadno od Našica. Kamenolom se sastoji od dva kopa: Bukova glava i Vranović. Bukova glava je južni kop (slika 5).



Slika 5. Položaj lokaliteta – digitalni atlas Republike Hrvatske (uređeno na temelju: JAPUNDŽIĆ i sur., 2015; izvor 1).

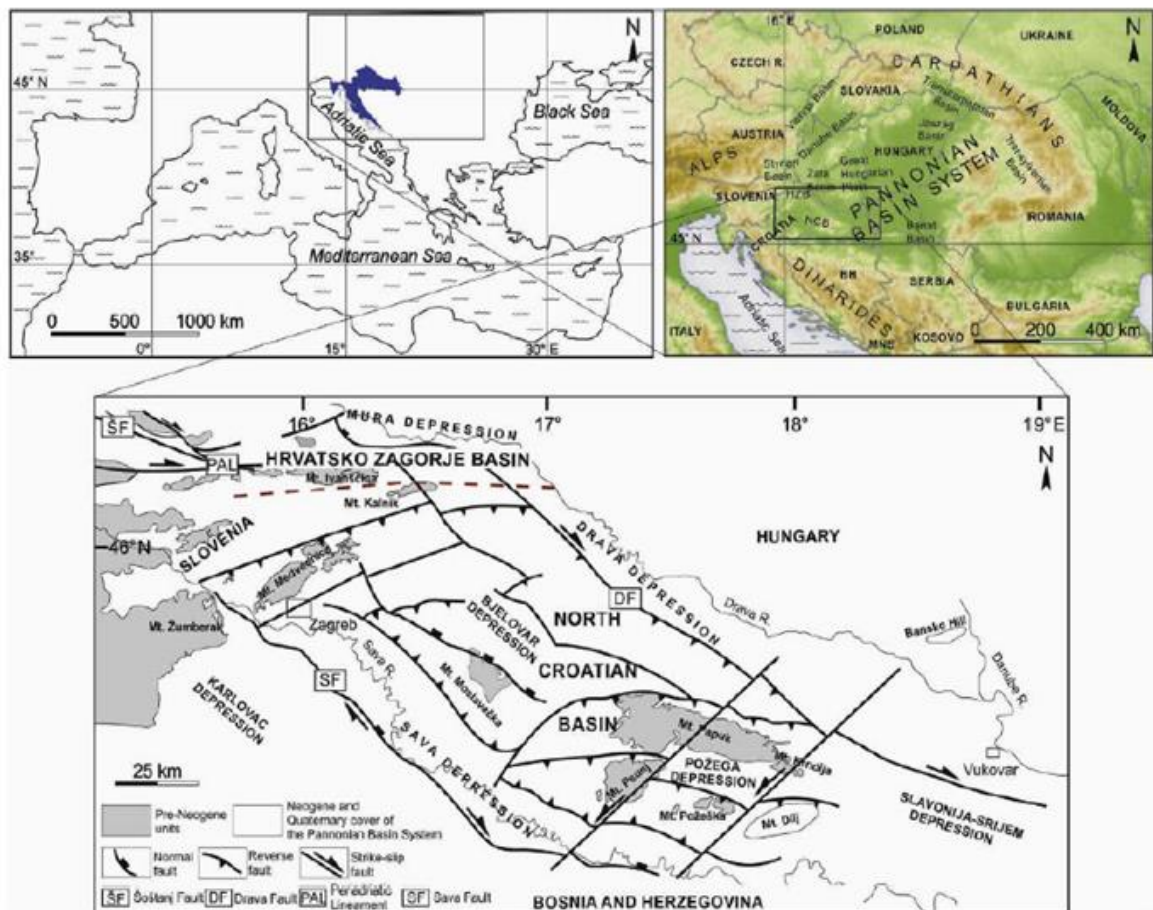
Istraživano područje u geotektonskom smislu pripada Panonskom, odnosno Sjevernohrvatskom bazenu.

3.1. Položaj i podloga Panonskog bazenskog sustava

Panonski bazenski sustav je smješten između planinskih lanaca Alpi, Karpata i Dinarida te je sastavljen od niza bazena odvojenih relativno plitko položenim stijenama podloge (SCHMIDT i sur., 2008). Unutar Panonskog bazenskog sustava na području Republike Hrvatske izdvajaju se dva bazena; Sjevernohrvatski bazen i znatno manji bazen Hrvatskog

zagorja (PAVELIĆ, 2001). U geotektonskom smislu Sjevernohrvatski bazen predstavlja južni i jugozapadni dio Panonskog bazenskog sustava (SCHMIDT i sur., 2008), a ekstenzijska tektonika je na njegovom prostoru uzrokovala nastanak više manjih pod-bazena odnosno depresija (Savska, Dravska, Bjelovarska, Požeška, Karlovačka) pružanja sjeverozapad-jugoistok (slika 6) (PAVELIĆ, 2001).

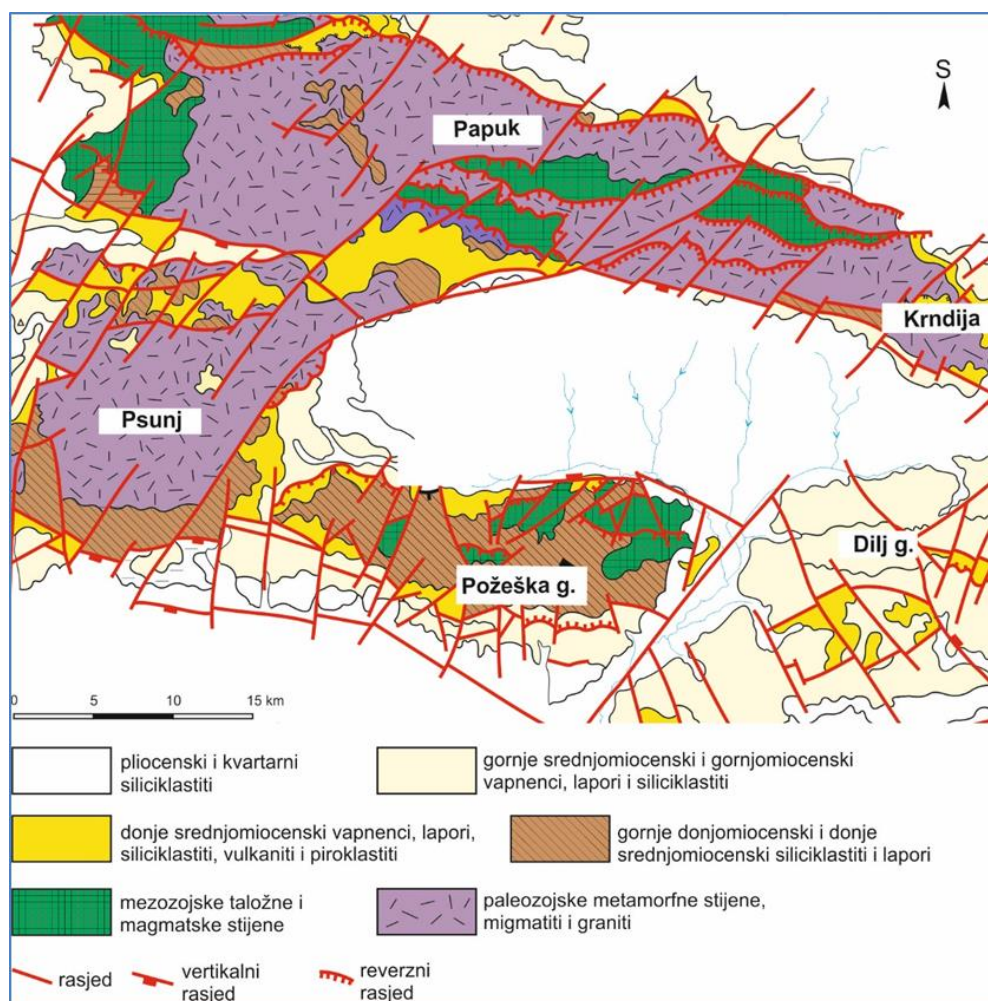
Izraz Slavonske gore se odnosi na pet gora smještenih u području središnje Slavonije (slika 5). Jedna od njih je Krndija, a ostale četiri su: Papuk, Pšunj, Požeška gora i Dilj gora. Uzdignute su tijekom pliocena i kvartara, a protežu se južnim rubom Panonskog bazenskog sustava i predstavljaju velike blokove sastavljene od različitih, tektoniziranih predmiocenskih podinskih stijena na koje naliježu miocenske i mlađe naslage (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2017).



Slika 6. Položaj Panonskog bazenskog sustava, Sjevernohrvatskog bazena i Bazena Hrvatskog zagorja, pružanje rasjeda sjeverozapad-jugoistok (preuzeto iz PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018).

Miocenski talozi i taložne stijene Slavonskih gora diskordantno prekrivaju snažno tektoniziranu podlogu (slika 7). Podlogu Panonskog bazenskog sustava čine različiti varijeteti magmatskih i metamornih stijena koje su nastale u vrijeme hercinske orogeneze. Najzastupljenije su stijene amfibolitnog facijesa koje se nalaze u kontaktu s granitima i migmatitima. Ove su stijene asocirane s miocenskim vapnencima, laporima, siliciklastitima, vulkanitima i piroklastitima. Mezozojske formacije su manje raširene, a čine ih trijasko, jurske i gornjokredne siliciklastične i karbonatne stijene te gornjokredne magmatske i taložne stijene nastale krednim kolizijsko-ekstenzijskim procesima (PAMIĆ, 1999; PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018).

Na Krndiji se od navedenih stijena pronalaze paleozojske metamorfne stijene, migmatiti i graniti, miocenski vapnenci, lapori, siliciklastiti te srednjemiocenski vulkaniti i piroklastiti koji su istraživani u sklopu ovog rada (slika 7).

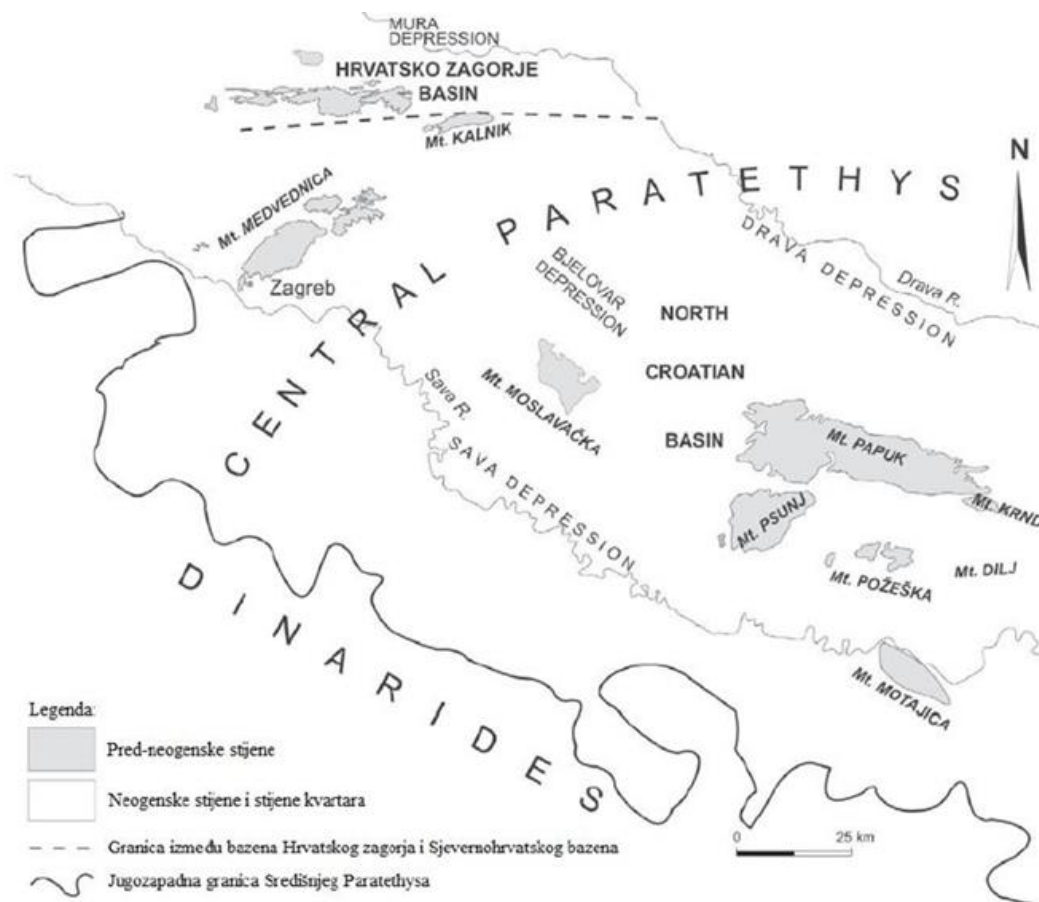


Slika 7. Pojednostavljena geološka karta područja Slavonskih gora (HGI, 2009).

3.2. Razvoj Panonskog bazenskog sustava

Panonski bazen je zalučni bazen nastao uslijed kontinentalne kolizije i podvlačenja Europske ploče pod Panonski fragment kore (Jadransku mikroploču). Formirao se kao rezultat navedenih tektonskih pokreta započetih još u mezozoiku. Zbog miocenske ekstenzije koja je zahvatila cjelokupni profil litosfere, Panonski bazenski sustav je u svom središnjem dijelu područje izrazito stanjene kore (HORVATH i sur., 2006).

Proces formiranja Panonskog bazenskog sustava na području Hrvatske obuhvaća dva evolucijski različita bazena; bazen Hrvatskog Zagorja i Sjevernohrvatski bazen (slika 8). Bazin Hrvatskog Zagorja je manji bazen u kojem je sedimentacija započela u egeru, za razliku od Sjevernohrvatskog bazena koji obuhvaća puno šire područje od čak 32 000 km² i u kojem je sedimentacija započela u otnangu. Bazin Hrvatskog zagorja je obuhvaćao sjeverozapadno područje Hrvatske, a prelazi i u susjednu Sloveniju. Veći Sjevernohrvatski bazen obuhvaćao je gotovo cijelu sjevernu Hrvatsku (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018).



Slika 8. Sjevernohrvatski bazen i Bazin Hrvatskog Zagorja (preuzeto iz ĆORIĆ i sur., 2009).

Panonski bazen je bio u svojoj početnoj fazi većim djelom prekriven Paratethys morem, ali se tijekom neogena smanjio površinom pa tako i izolirao od okolnih svjetskih mora. Kao posljedica izolacije razvile su se endemske vrste kao prilagodba na klimatske promjene i promjene saliniteta vode. Evoluciju bazena pratimo kroz dvije faze. Prva odnosno sin-riftna faza je trajala od donjeg do starijeg dijela srednjeg miocena, a druga ili post-riftna faza je započela sredinom badena, a traje i danas (PAVELIĆ, 2001).

Sin-riftna faza je obilježena stanjivanjem kore uslijed tektonskih zbivanja i transgresivno-regresivnim slijedom naslaga. Okoliši taloženja su prešli iz kontinentalnih u marinske. Rani otnang i početak sin-riftna faze obilježilo je normalno rasjedanje i formiranje polugrabenskih struktura. Sedimentne naslage ovog razdoblja su kopnene odnosno aluvijalne, a u kasnom otnangu u jezerskom okolišu prilikom otvaranja akomodacijskog prostora dolazi do pojačane ekstenzije što rezultira kiselim vulkanizmom (PAVELIĆ, 2001; MARKOVIĆ i sur., 2021). Nastavak kontinentalnog taloženja karakterizira donji dio badena, a sedimentacija je praćena jačanjem eksplozivnog vulkanizma te taloženjem tufova. Tijekom srednjeg badena dolazi do uspostave marinskih uvjeta taloženja te do vrhunca vulkanske aktivnosti i pojave piroklastita i vulkanskih stijena s različitim udjelom SiO₂ (bazalti, andeziti i rioliti). Tijekom sin-riftna faze vulkanska aktivnost je bila najintenzivnija te je svoj vrhunac dosegla u badenu (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018).

Krajem srednjeg badena dolazi do intenzivne erozije sin-riftnih naslaga te do izlaganja i erozije predmiocenskih stijena na površini što je rezultiralo drugačijim paleogeografskim uvjetima u badenu. Takva promjena uvjeta predstavlja prijelaz iz sin-riftna u post-riftnu fazu razvoja Panonskog bazenskog sustava (PAVELIĆ, 2001).

Post-riftnu fazu također karakterizira transgresivno-regresivan slijed naslaga. U ovoj fazi okoliši taloženja prelaze iz marinskih u kontinentalne koji su ovisili o naglom i intenzivnom smanjenju vulkanske aktivnosti uz prestanak riftovanja i uz tonjenje kore uslijed hlađenja litosfere. U post-riftnoj fazi razvoja bazena vulkanska aktivnost postupno slabi te je u jugozapadnom dijelu Panonskog bazenskog sustava u potpunosti prestala (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018). Budući da u post-riftnoj fazi slabi vulkanska aktivnost, unutar sarmatskih naslaga pronalaze se samo proslojci bentonita kao alteracijskog produkta vulkanskog stakla (KOVAČIĆ i sur., 2015).

Na kraju sarmata i na prijelazu u panon dolazi do konačne izolacije Sjevernohrvatskog bazena i početka oslađivanja. Izoliranost bazena i sve veće oslađivanje doveli su do evolucije endemskih školjkaša u Panonskom jezeru. Progradacijom riječnih delti bogatih sedimentom s Karpata i Alpa, dolazi do postupnog zapunjavanja Panonskog jezera. Na kraju panona (pred oko 5 milijuna godina), a intenzivno u pliocenu i pleistocenu, započinje kompresijska faza razvoja Panonskog bazenskog sustava u kojoj se reaktiviraju već postojeći normalni rasjedi nastali u ranom i srednjem miocenu za vrijeme sin-riftne faze. Reaktiviranjem rasjeda i stvaranjem novih, oblikovan je današnji izgled hrvatskog dijela Panonskog bazenskog sustava (PAVELIĆ, 2001; PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018). Donos velike količine klastičnog detritusa s obližnjih planinskih lanaca i izoliranost bazena doveli su krajem miocena do postupnog smanjenja površine bočatog jezera. Početkom pliocena najveći dio Panonskog jezera već je bio ispunjen materijalom donesenog s prostora Alpa i Karpata (KOVAČIĆ, 2004). Zadnju fazu jezerske sedimentacije predstavlja Slavonsko jezero na čijem su prostoru klastični sedimenti taloženi tijekom kata cernika (u rasponu od 4,5 do 2 milijuna godina).

Istraživanje u sklopu doktorske disertacije MARKOVIĆ (2017) potvrđuje da je aktivnost bila najintenzivnija u razdoblju karpata te donjeg i srednjeg badena. Osim značajne vulkanske aktivnosti u sin-riftnoj fazi zabilježena je po prvi puta i znatno slabija vulkanska aktivnost u post-riftnoj fazi razvoja bazena pred 12 milijuna godina, odnosno krajem sarmata, nakon čega i prestaje.

4. Metode

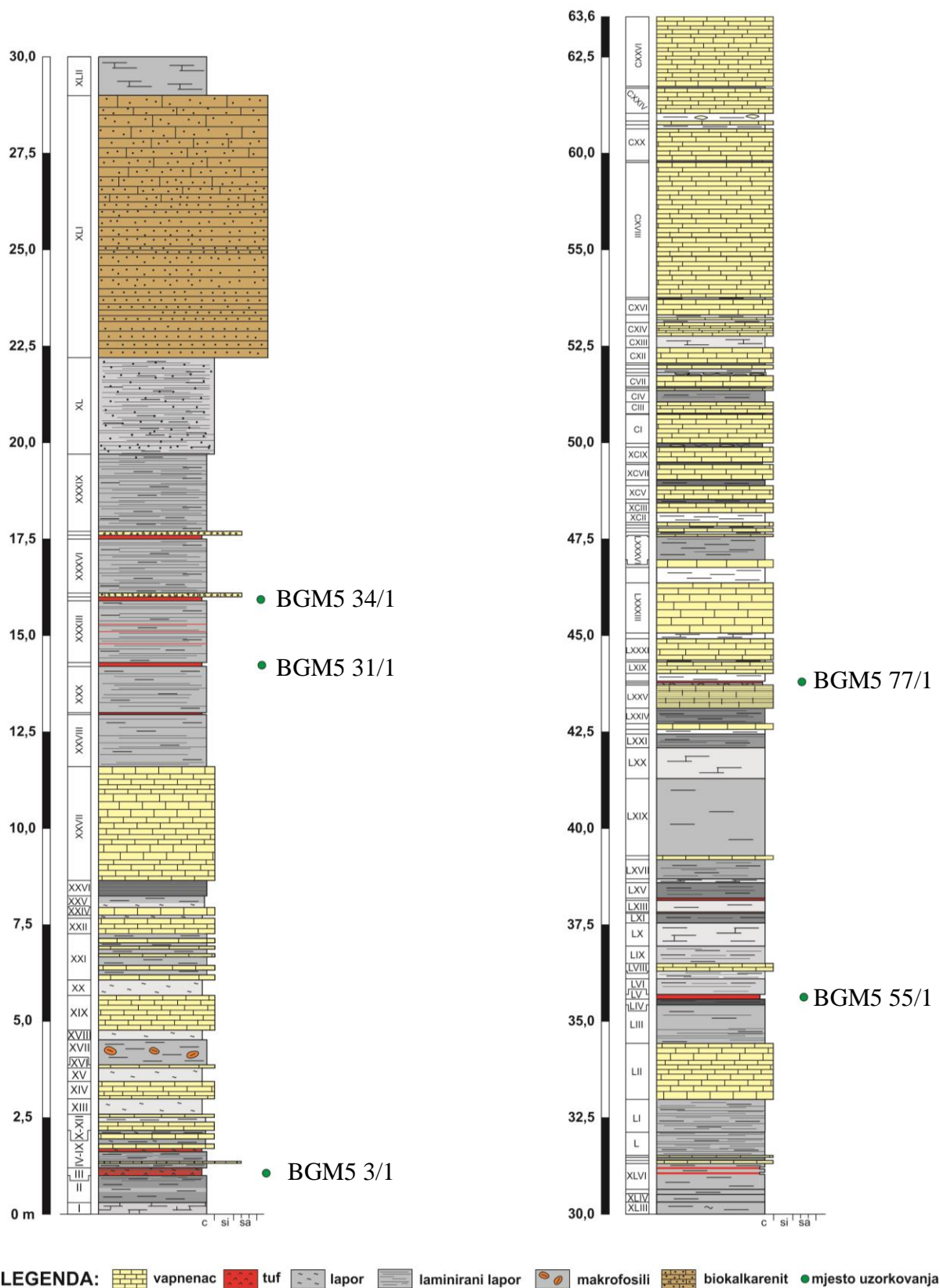
Na svim uzorcima koji su prethodno uzeti sa profila Bukova glava je napravljena analiza rendgenskom difrakcijom cjelokupnih uzoraka, neorijentiranih preparata te orijentiranih preparata frakcije manje od dva mikrometra. Na svim uzorcima je napravljena cijelostijenska kemijska analiza te kalcimetrija, a na uzorcima BGM5 3/1 i BGM5 31/1 je dodatno analiziran granulometrijski i modalni sastav, mikroskopirani su preparati teške i lake frakcije. Sastav teške mineralne frakcije je pomoću optičkog mikroskopa određen kvalitativno i kvantitativno. Sastav lake frakcije je optički određen samo kvalitativno jer u njoj prevladava devitrificirano vulkansko staklo, ali je dodatno snimljen njen rendgenogram.

U sklopu rada ŠUŠNJAR (2022) napravljena je granulometrijska analiza i analiza modalnog sastava uzoraka BGM5 34/1, BGM5 55/1 i BGM5 77/1.

4.1. Uzorkovanje

Na lokalitetu Bukova glava, 2021., uzorkovani su tufovi pod oznakama: BGM5 3/1, BGM5 31/1, BGM5 34/1, BGM5 55/1 i BGM5 77/1. Točna mjesta uzorkovanja označena su na geološkom stupu Bukova glava mjerila 1:100 (slika 9).

Sloj tufa BGM5 77/1 se nalazi u asocijaciji s tanjim slojevima lapora unutar vapnenca, dok se ostatak uzorkovanih slojeva nalazi kao tanak proslojak unutar lapora. Neposredno iznad sloja BGM5 34/1 i u blizini sloja BGM5 3/1 nalazi se tanji sloj biokalkarenita.



Slika 9. Stup Bukova glava mjerila 1:100 s označenim mjestima uzorkovanja.

4.2. Granulometrijska analiza

Mokrim sijanjem sitima promjera: 0,500 mm, 0,250 mm, 0,125 mm i 0,063 mm dobiven je granulometrijski sastav tufova BGM5 3/1 i BGM5 31/1. Suspenzija pripremljenog uzorka se izlije na najkrupnije sito, seta koji je prethodno odgovarajućim redom postavljen na tresilicu, te se konstantno zalijeva destiliranom vodom. Na dnu stupca sa sitima se nalazi posuda s otvorom koji je gumenim crijevom spojen u posudu postavljenu za skupljanje vode i sedimenta s česticama manjim od veličine otvora na mreži najsitnijeg sita. Dobivene frakcije su osušene i izvagane pomoću tehničke vage.

4.3. Metoda rendgenske difrakcije

Metoda rendgenske difrakcije je najučestalija metoda određivanja minerala glina upravo zbog njihovih sitnih čestica. Kod metode rendgenske difrakcije, rendgenske zrake upadaju na kristal pod određenim kutom te dolaze u interakciju s atomima koji leže periodično raspoređeni u mrežnim ravninama. Ukoliko na takav materijal upadne rendgensko zračenje pod kutom za koji je zadovoljen Braggov uvjet za difrakciju, razlika u hodu između valova raspršenih na susjednim mrežnim ravninama biti će cijeli broj valnih duljina, što će rezultirati time da će se valovi raspršeni na njima međusobno pojačati. Kutovi pod kojim zrake upadaju su poznati, a instrument zabilježi intenzitet difraktiranog zračenja pod svakim od njih. Pomoću Braggovog zakona mogu se izračunati međumrežni razmaci koji su karakteristični za svaki mineral što je ključno za njihovu identifikaciju.

Rendgenska difrakcija je rađena na Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a na uređaju Philips PW3040/60 X'Pert PRO uz karakteristično bakreno zračenje. Snimanje je kontinuirano, pri naponu od 40 kV i jakosti struje od 40 mA. Dobiveni rendgenogrami analizirani su pomoću X'pert Highscore Plus programa koji koristi PDF-2 bazu podataka (ICDD, 2004).

Određen je mineralni sastav cjelokupnog uzorka, kao i sastav sitne frakcije.

4.3.1. Mineralni sastav cjelokupnih uzoraka stijena

Mineralni sastav cjelokupnih uzoraka stijena određen je rendgenskom difrakcijom praha. Radi se neorijentirani preparat jer je potrebno registrirati intenzitete koji su reprezentativni za sve mrežne ravnine, a to se može postići samo kada u preparatu postoji puno čestica u nasumičnim orijentacijama. Svaki je uzorak smrvljen u prah kojim je punjen nosač tako da

površina bude ravna, a da se ne primjeni pritisak kako se ne bi dobila preferirana orijentacija. Uzorci su snimani s kutom 2Θ u rasponu od 4° do 65° .

Snimljeni rendgenogrami cjelokupnih uzoraka stijena (oznaka: WR - *whole rock*) su priloženi u poglavlju Rezultati dok se rendgenografski podatci za svaki od njih nalaze u tablicama u Prilogu 2. Na temelju međumrežnog razmaka je definiran mineralni sastav po prijedlogu programa te dodatno prema BROWN (1961).

4.3.2. Mineralni sastav sitne frakcije

Rendgenogrami minerala glina su slični, a najviše se razlika može uočiti po bazalnim refleksima, koji su karakteristični za pojedine grupe, stoga se pripremaju orijentirani preparati sitne frakcije, manje od dva mikrometra (MOORE i REYNOLDS, 1997).

Uzorci tufova su prvo usitnjeni i uronjeni u destiliranu vodu kako bi se razmuljili. Razmuljeni uzorci su centrifugirani dvije minute i 45 sekundi pri 1000 okretaja u minuti na centrifugi Tehnica/Centric 322A. Prilikom centrifugiranja, čestice manje od dva mikrometra zaostaju u suspenziji koja se zatim izdvoji. Proces centrifugiranja se ponavlja dok se ne dobije dovoljno sitne frakcije. Izdvojena suspenzija je nakapavana na prethodno izbrušeno predmetno stakalce i sušena na sobnoj temperaturi. Na nakapanim preparatima se minerali glina orijentiraju po plohi baznog pinakoida.

U svrhu određivanja minerala glina uzorci su nakon snimanja na zraku sušenih preparata (AD) stavljeni preko noći u eksikator sa etilen-glikolom (EG) te su idući dan ponovno snimljeni s kutom snimanja 2Θ od 4° do 60° . Preparati su potom žareni na 400°C , snimani, a onda žareni i na 550°C te ponovno snimani s kutom snimanja 2Θ od 4° do 20° . Prate se vrijednosti baznih maksimuma preko kojih se identificiraju minerali glina (STARKEY i sur., 1984).

Bentoniti su sedimentne stijene nastale prirodnom alteracijom vulkanskog pepela. U bentonitima dominiraju minerali iz grupe smektita (TIŠLJAR, 2004), koje je teško razlikovati nakon prethodno opisanih standardnih tretmana pa se zato provodi i Greene-Kelly test. Pojam smektiti se odnosi na skupinu minerala sa rasponom kemijskih sastava i fizičkih svojstava. Od dioktaedarskih minerala u grupu smektita spada montmorillonit koji ima naboj u prvenstveno oktaedarskom sloju te beidellit i nontronit koji imaju naboj u tetraedarskom sloju. U grupi se nalaze i trioktaedarski minerali; hectorit koji ima naboj u oktaedarskom sloju te saponit koji ima naboj u tetraedarskom sloju (WOLTERS i sur., 2009). Razlika između dioktaedarskih i trioktaedarskih glina je u tome što su kod

dioktaedarskih dva od tri položaja popunjena trovalentnim kationom, a kod trioktaedarskih su sva tri mjesta popunjena dvovalentnim kationom (BERGAYA i LAGALY, 2006). Dioktaedarske i trioktaedarske smektite se može razlikovati preko izračunatog međumrežnog razmaka (gleda se međumrežni razmak za refleks šestog reda s mrežne ravnine 010 (d_{060}) – istaknuto u Prilogu 2). Dioktaedarske smektite karakterizira da d_{060} iznosi između 1.492 i 1.504 Å, dok kod trioktaedarskih on iznosi 1,52 Å (MOORE i REYNOLDS, 1997)

Njihov je naboj relativno mali pa imaju mogućnost zamjene kationa iz međusloja i pokazuju svojstvo bubrenja, ukoliko voda ili polarne organske molekule uđu u međusloj, i ponovne kontrakcije strukture bez rušenja dvodimenzionalne periodičnosti. Naboj je posljedica zamjena u tetraedarskom i/ili oktaedarskom sloju te je kompenziran izmjenjivim hidratiziranim međuslojnim kationima, uglavnom natrijem i kalcijem. U umjerenoj vlazi smektiti imaju periodičnost ponavljanja slojeva oko 14Å, ovisno o količini vode između njih. Kada je međuslojni kation hidratizirani Na^+ vrijednost d_{001} iznosi približno 12.4 Å, dok uzorci s dvovalentnim kationima u međusloju, kao što je Ca^{2+} , pokazuju vrijednost d_{001} oko 15 Å (FERRAGE i sur., 2005).

Greene-Kelly test se temelji na tome da je montmorillonit dioktaedarski i da stvara naboj zamjenama kationa u oktaedarskoj mreži. Djelovanjem litijeveg klorida na uzorak, litijevi kationi ispune praznine u oktaedarskoj mreži što uravnotežuje naboj. Zbog toga kod kasnijeg zasićivanja glicerolom montmorillonit ne bubri dok na preostale minerale grupe smektita litijevi kationi ne djeluju pa oni nakon zasićivanja glicerolom bubre. Hectorit također ima naboju oktaedarskom sloju, ali bubri jer je trioktaedarski pa nema praznog mjesta gdje bi mogli ući litijevi kationi, a ostali minerali grupe smektita imaju naboj u tetraedarskom sloju (GREENE-KELLY, 1955).

Osim Greene-Kelly testa provedeno je i zasićivanje kalijevim kationima u svrhu definiranja njihovog naboja. Smektiti većeg naboja sloja nakon zasićivanja kalijem manje bubre, a oni manjeg naboja više bubre. Prema CHRISTIDIS i EBERL (2003) smektiti manjeg naboja sloja će bubriti na $>16,6$ Å, dok će oni većeg naboja pokazivati vrijednost između 13.5 i 15.5 Å.

Zasićivanja su rađena tako da je odvagano 200 mg svakog uzorka u plastične kivete. U svaku je kivetu uliveno po 30 ml 3M otopine LiCl, odnosno 1M otopine KCl, kojom se frakcija zasiti. Kivete su stavljene u centrifugu 15 minuta na 3500 okretaja te je

proces ponovljen tri puta. Tekućina se nakon centrifugiranja dekantira, a talogu se dodaje 20 mililitara osamdeset postotnog etanola pa se ponovno centrifugira tri puta po 15 minuta na 3500 okretaja. Zatim se suspenzija nakapava na prethodno izbrušena stakalca. Dobiveni preparati se snimaju nakon sušenja na zraku. Potom se u slučaju zasićivanja litijem, odnosno Green-Kelly testa, preparati žare na 200°C te se zasite glicerolom, a u slučaju zasićivanja kalijevim kationima su tretirani etilen-glikom.

4.4. Analiza modalnog sastava

Za analizu modalnog sastava korištena je frakcija između 0,063 mm i 0,125 mm koja je izvagana pomoću analitičke vage. Uzorak je pripremljen za analizu modalnog sastava tako da je tretiran sa 5%-tnom octenom kiselinom kako bi se otopili karbonate te s 15%-tnom otopinom vodikovog peroksida u svrhu uklanjanja organske tvari. Zatim je provedeno odglinjavanje pomoću ultrazvučne kadice. Kada je uzorak odglinjen potrebno je odvojiti tešku od lake mineralne frakcije kako bi se analizirala svaka zasebno. Separacija frakcije na teške i lake minerale napravljena je pomoću teške tekućine (natrijevog polivolframata) gustoće 2.89 g/cm³. Nakon centrifugiranja u trajanju od pet minuta pri 2500 okretaja u minuti, u teškoj tekućini došlo je do razdvajanja teške mineralne frakcije na dnu i lake mineralne frakcije na vrhu plastične kivete. Plastične kivete se ostave u zamrzivaču dok se tekućina ne zaledi u potpunosti te se zatim pojedine frakcije filtriraju pomoću filter papira crne oznake retencije 12-15 µm te zatim dobro isperu destiliranom vodom kako ne bi zaostala sol natrijevog polivolframata.

Frakcije su osušene i ponovno izvagane kako bi se dobio točan postotni udio pojedine frakcije u uzorku i kako bi bile spremne za izradu mikroskopskog preparata. Preparati pojedinih frakcija su lijepljeni pomoću kanada balzama indeksa loma 1,537. Za optičko određivanje minerala u prolaznoj svjetlosti u ovom se slučaju radi preparat mineralnih zrnaca (VRKLJAN i sur., 2018).

Kvalitativni i kvantitativni sastav teške mineralne frakcije je određen brojanjem zrna, dok je sastav lake frakcije određen samo kvalitativno. Kod prikazivanja kvantitativnog udjela pojedinih mineralnih vrsta u teškoj mineralnoj frakciji posebno su kao grupe izdvojeni opaki, listićavi i prozirni teški minerali. Kod lake mineralne frakcije nije rađena kvantitativna analiza jer dominira vulkansko staklo. Kako bi se točno napravila kvalitativna analiza lake frakcije, snimljen je njen rendgenogram u *step-scan* programu.

U svrhu analize modalnog sastava provedeno je mikroskopiranje. Dobiveni preparati analizirani su na petrografskom mikroskopu Zeiss AxioLab s korištenim rasponom povećanja od 25x do 200x. Pri mikroskopiranju teške frakcije, metodom trake (*ribbon counting method*) određuje se i broji minimalno 300 zrna prozirnih teških minerala u preparatu te se računa udio svake mineralne vrste. Lakoj frakciji se optički određuju dominantni minerali te se definiraju i svi ostali minerali prisutni u njenom sastavu. Tijekom mikroskopiranja provedeno je fotografiranje mineralnih zrna digitalnom refleksnom kamerom Canon EOS 500D uz korištenje programa kamere EOS Utility kojim je omogućeno kontroliranje postavki kamere i izravno snimanje putem računala. Kalibracija kamere napravljena je pomoću Carl Zeiss mikrometra u programu Zeiss AxioVision Rel. 4.8..

4.5. Kemijska analiza

Uzorci su usitnjeni ručno u ahatnom tarioniku i u automatiziranom ahatnom mlinu kako bi se dobila veličina čestica manja od 0,125 mm te je na svima napravljena cijelostijenska kemijska analiza te kalcimetrija zbog mogućeg utjecaja na rezultate cijelostijenske kemijske analize. Metodom četvrtanja je izdvojeno oko 12 – 13 grama svakog uzorka za kemijsku analizu.

4.5.1. Kalcimetrija

Udio kalcita je određen kalcimetrijom, odnosno volumetrijom plina na Schreiberovoj aparaturi. Metoda se zasniva na reakciji karbonata s klorovodičnom kiselinom pri čemu nastaje određen volumen ugljikovog dioksida koji se očitava.

Od usitnjenih uzoraka su napravljene odvage 0,3 grama. Prije analize uzoraka, napravljena je provjera metode korištenjem standarda (čistog kalcijevog karbonata). Pri svakom je mjerenju potrebno očitati tlak i temperaturu (za očitavanje faktora f iz tablice) te volumni udio oslobođenog ugljikovog dioksida kako bi se prema odgovarajućoj formuli izračunao udio kalcita.

Formula za izračunavanje postotka kalcita u uzorku:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{V(\text{CO}_2) * f * 2.274 * 100}{m_{\text{uzorka}}}$$

Kako bi izračun bio što precizniji za svaki uzorak su provedene po dvije analize te je zatim izračunata njihova aritmetička sredina.

4.5.2. Cijelostijenska kemijska analiza

Cijelostijenske kemijske analize tufova provedene su na Zavodu za geologiju, Fakulteta geografije i geologije, Sveučilišta Jagiellonian u Krakowu, Poljska. Analize su obuhvaćale odredbu glavnih elemenata i elemenata u tragovima pri čemu su analizirani navedeni elementi: Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr, Ti, Ba, Ce, Co, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Ni, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, V, Y, Yb, Zr.

Ukupne količine oksida glavnih elemenata i jednog dijela elemenata u tragovima dobivene su metodom induktivno spregnute plazme s emisijskom spektroskopijom (ICP-OES). Neposredna priprema uzoraka za obje metode obuhvaćala je taljenje uzorka i otapanje u koncentriranoj dušičnoj (HNO_3), klorovodičnoj (HCl), fluorovodičnoj (HF) i bornoj kiselini (H_3BO_3) nakon čega je uslijedila analiza. Također je određen i gubitak žarenjem (*loss on ignition*, LOI) na svim uzorcima razlikom masa nakon žarenja. Za praćenje točnosti analize korišten je odnosno pripremljen i analiziran na isti način kao i ispitivani uzorci, standard OREAS 920 (Oreas®, Melbourne, Australia).

Dobiveni podaci cijelostijenske kemijske analize obrađeni su u računalnom programskom paketu GeoChemical Data Toolkit (GCDkit), verzija 4.1 (JANOŠEK i sur., 2006) koji je napisan u programskom jeziku R.

5. Rezultati

U ovom poglavlju prikazani su dobiveni rezultati analiza provedenih na pet uzoraka tufa koji su predmet istraživanja ovog diplomskog rada. Rezultati su prikazani pomoću tablica, histograma, tortnih grafikona i slika, a grupirani su prema korištenim metodama analiza.

5.1. Rezultati terenskih istraživanja

Uzorkovani slojevi tufa nalaze se unutar lapora te se uočava kako su na površini alterirani (slika 10).



Slika 10. Sloj tufa BGM 34/1, kao mjerilo je priložen gornji dio čekića duljine 17 cm.

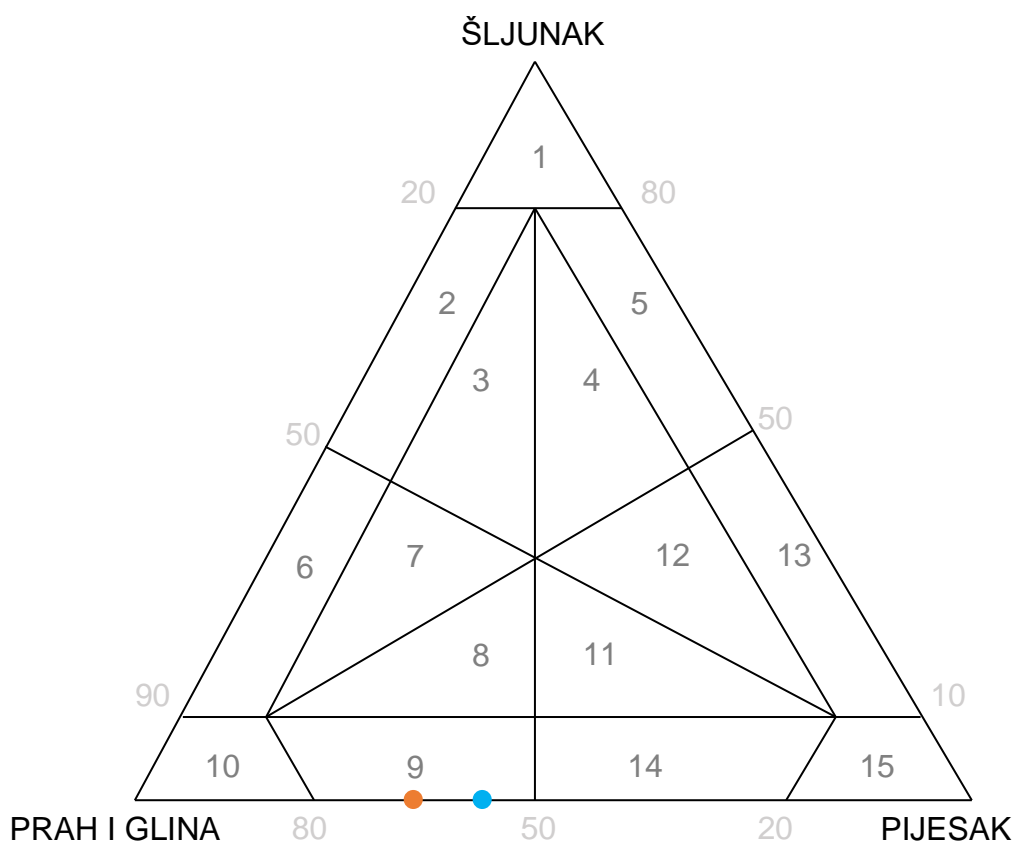
Svježi se uzorci znatno razlikuju prema boji pa je tako uzorak tufa BGM5 3/1 gotovo crn, uzorci BGM5 31/1 i BGM5 3/1 su sivi, dok je uzorak BGM5 55/1 izrazito svijetle nijanse smeđe, a BGM5 77/1 gotovo bijel. Svi su uzorci nevezani, odnosno nisu litificirani.

5.2. Granulometrijski sastav

Udio svake frakcije zaostale na sitima je izračunat i prikazan u tablici 1. Rezultati su pokazani u obliku trokomponentnog dijagrama i histograma. Mase zaostale na sitima prikazane su u prilogu 1.

Tablica 1. Udio frakcija uzorka BGM5 3/1 i BGM5 31/1 zaostalih na sitima.

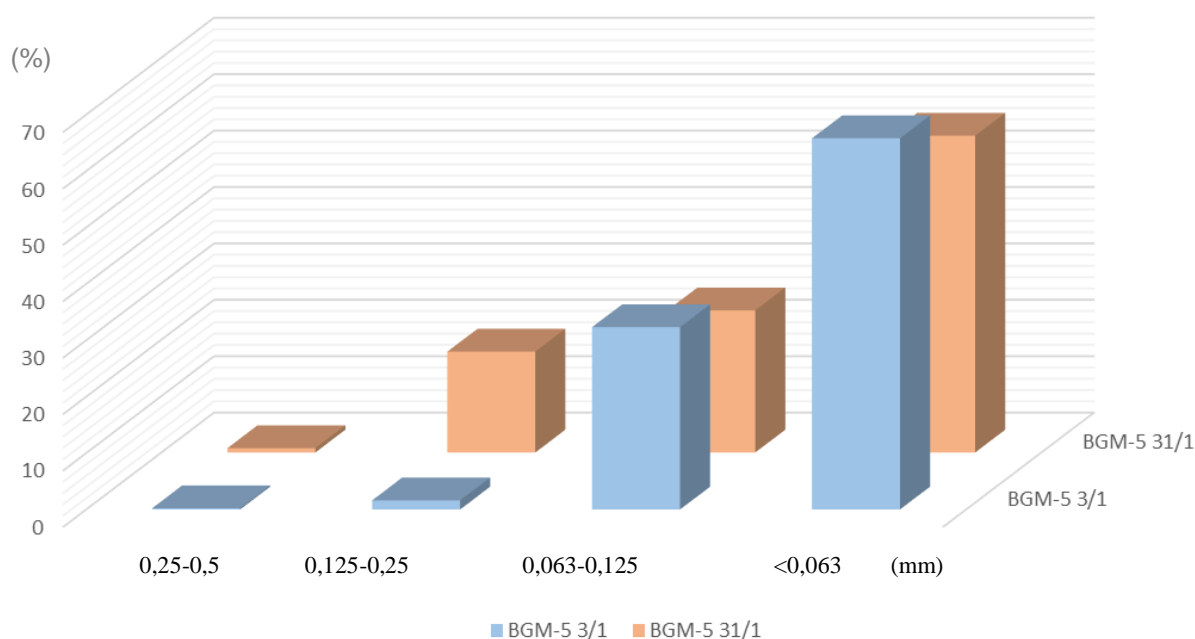
Mjere (mm)	Udio (%)	
	BGM5 3/1	BGM5 31/1
0,25-0,5	0,23	0,77
0,125-0,25	1,62	17,88
0,063-0,125	32,33	25,19
<0,063	65,82	56,16



Slika 11. Trokomponentni klasifikacijski dijagram uzorka BGM5 3/1 (narančasta točka) i BGM5 31/1 (plava točka); 1 – šljunak, 2 – prahoviti šljunak, 3 – pjeskovito-prahoviti šljunak, 4 – prahovito-pjeskoviti šljunak, 5 – pjeskoviti šljunak, 6 – šljunkoviti prah (silt),

7 – pjeskovito-šljunkoviti prah (silt), 8 – šljunkovito-pjeskoviti prah (silt), **9 – pjeskoviti prah (silt)**, 10 – prah (silt), 11 – šljunkovito-prahoviti pijesak, 12 – prahovito-šljunkoviti pijesak, 13 – šljunkoviti pijesak, 14 – prahoviti pijesak, 15 – pijesak; (klasifikacija prema FOLK i WARD (1957)).

Oba uzorka su prema FOLK i WARD (1957) klasificirani kao pjeskoviti prah (slika 11). Usporedni histogrami također pokazuju da su u uzorcima najzastupljenije čestice manje od 63 mikrometra, a da čestica veličine šljunka ni nema u uzorku. U oba su uzorka od čestica veličine pijeska najzastupljenije one najsitnije, veličine od 125 do 63 mikrometara (slika 12).



Slika 12. Usporedni 3D histogrami granulometrijskog sastava uzoraka BGM5 3/1 i BGM5 31/1.

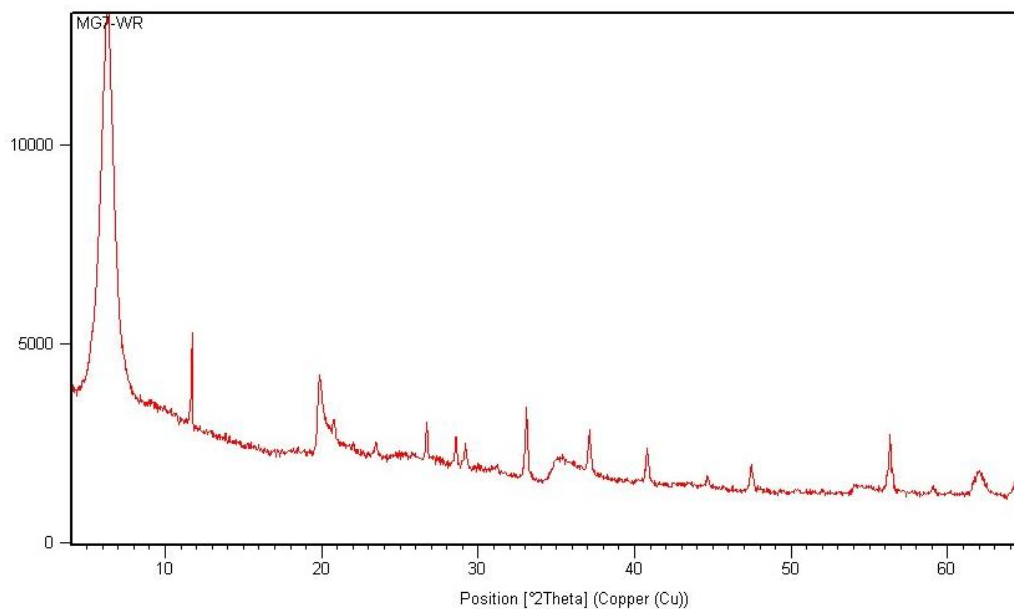
5.3. Rezultati difrakcijske analize

Provedena je rendgenska difrakcijska analiza kako bi definirali koji su minerali glina prisutni u uzorcima. Snimljeni su rendgenogrami cjelokupnih uzoraka stijena (WR) te su ispisani rendgenografski podaci za svaki uzorak. Dobiveni rendgenogrami analizirani su pomoću X'pert Highscore Plus programa u kojem su pronađeni difrakcijski maksimumi te je sustav sam ponudio kojem mineralu pripadaju koji difrakcijski maksimumi. Minerale glina je teško razlikovati samo na temelju difraktograma jer su dosta slični, a JCPDS

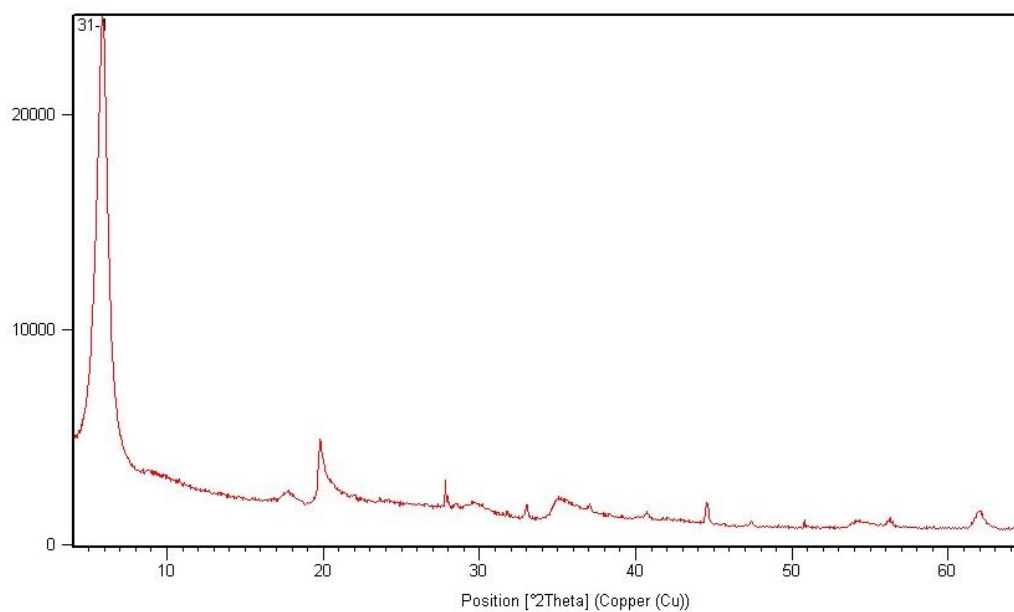
kartice za minerale glina nisu idealne zbog njihove preferirane orijentacije. Stoga su u svrhu određivanja minerala glina provedeni i dodatni testovi.

5.3.1 Rezultati rendgenske difrakcije cjelokupnih uzoraka

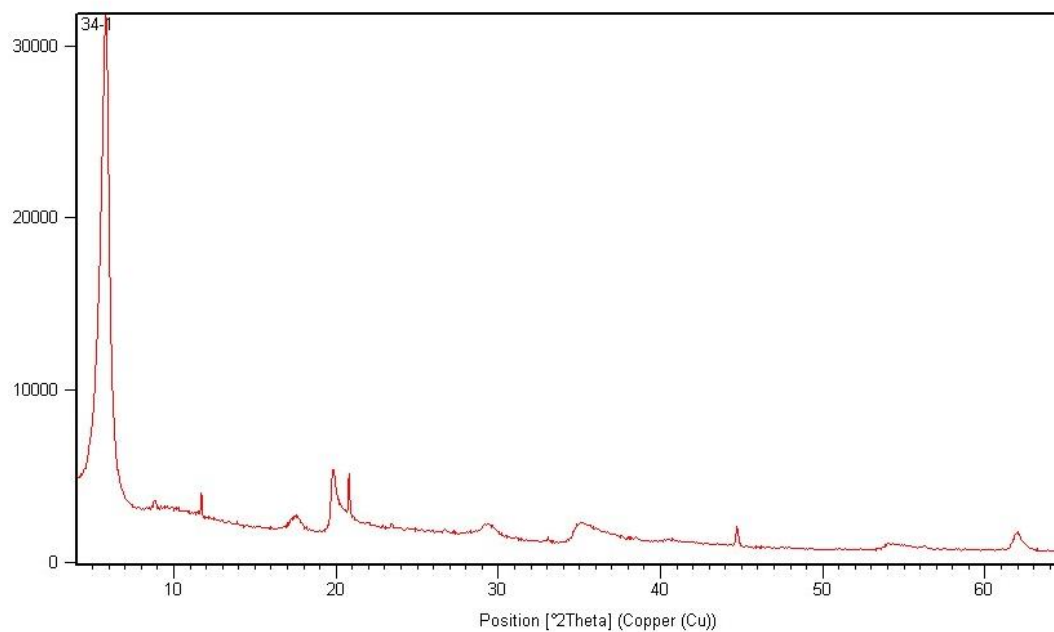
Snimljeni rendgenogrami cjelokupnih uzoraka stijena (WR) prikazani su slikama 13 – 17, dok se rendgenografski podatci za svaki od njih nalaze u tablicama u prilogu 2.



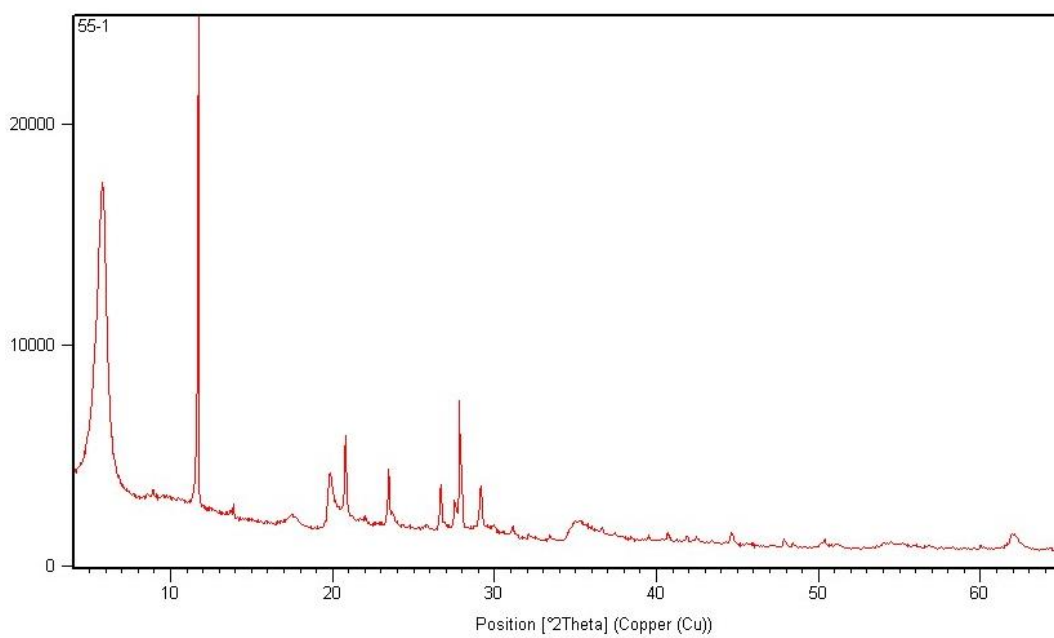
Slika 13. Rendgenogram cjelovitog uzorka BGM5 3/1.



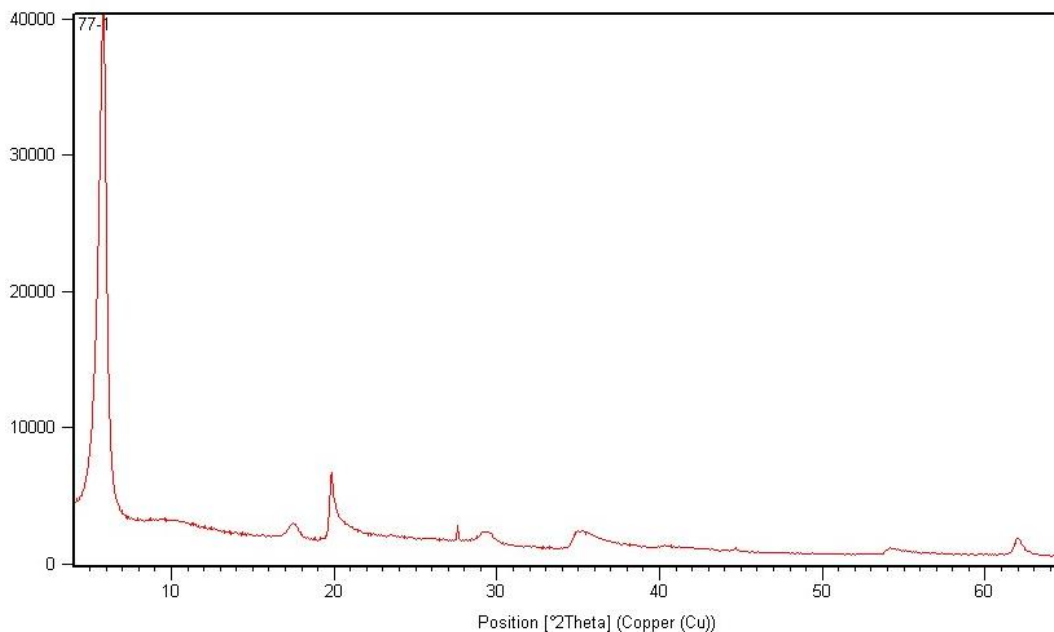
Slika 14. Rendgenogram cjelovitog uzorka BGM5 31/1.



Slika 15. Rendgenogram cjelovitog uzorka BGM5 34/1.



Slika 16. Rendgenogram cjelovitog uzorka BGM5 55/1.

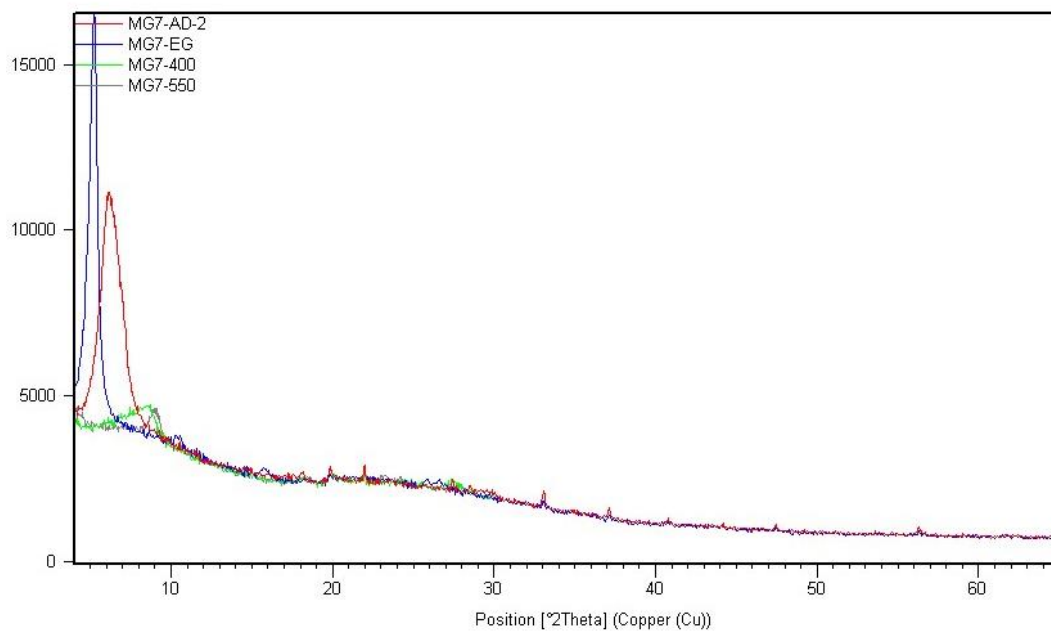


Slika 17. Rendgenogram cjelovitog uzorka BGM5 77/1.

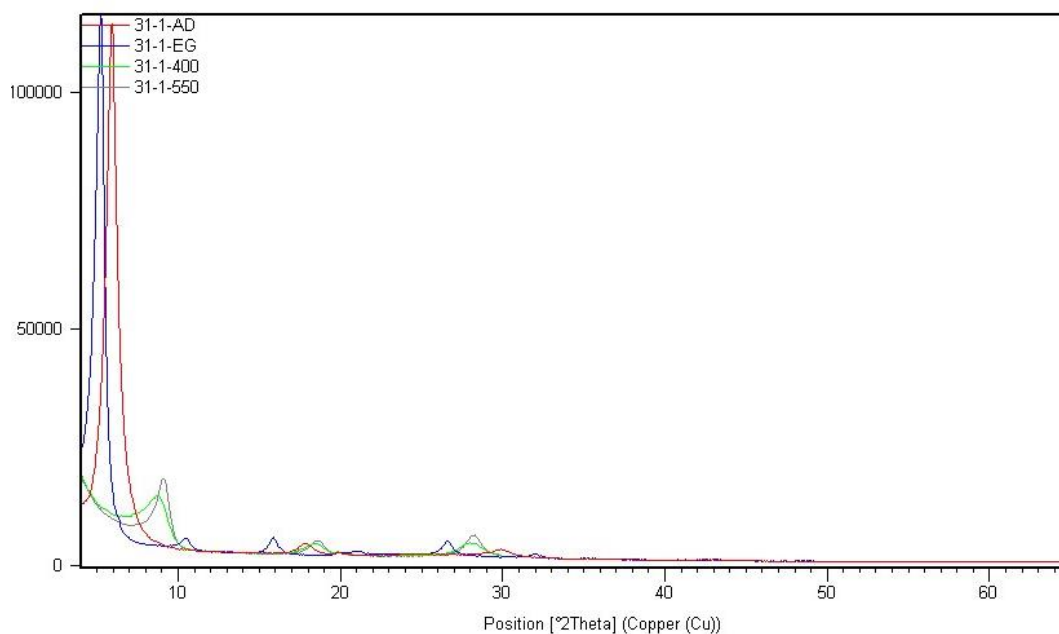
Pri obradi rendgenografskih podataka (prilog 2) prvo je za svaki mineral glina stavljena oznaka MG (koja označava da se radi o mineralu glina), tek je nakon svih testova i analiza provedenih na sitnoj frakciji definirano o kojem se točno mineralu glina radi te je tablica naknadno uređena. Za sve ostale difrakcijske maksimume, koji ne pripadaju mineralima glina, su prihvaćeni prijedlozi X'pert Highscore programa. Indeksi *hkl* su određeni prema BROWN (1961).

5.3.2. Rezultati sitne frakcije

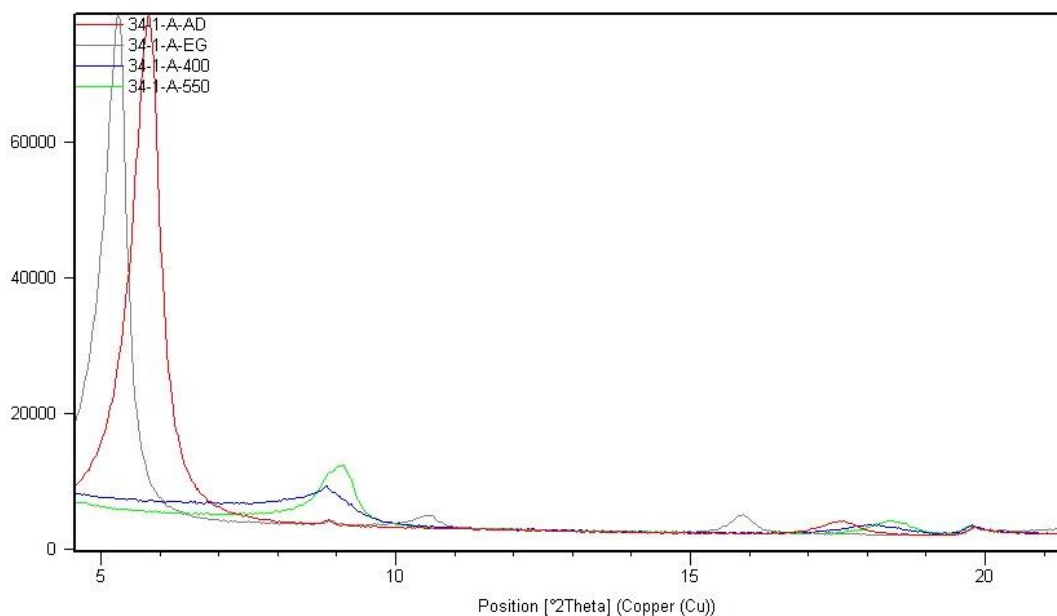
Rendgenogrami orijentiranih preparata sitne frakcije spojeni su tako da svaka slika prikazuje rendgenograme sušene na zraku (AD), potom zasićene etilen-glikolom (EG), žarene na 400°C, a zatim i na 550°C. Usporedni rendgenogrami sitne frakcije snimani nakon različitih standardnih tretmana se nalaze na slikama 18 – 22, a podaci vrijednosti međumrežnog razmaka se nalaze u prilogu 3.



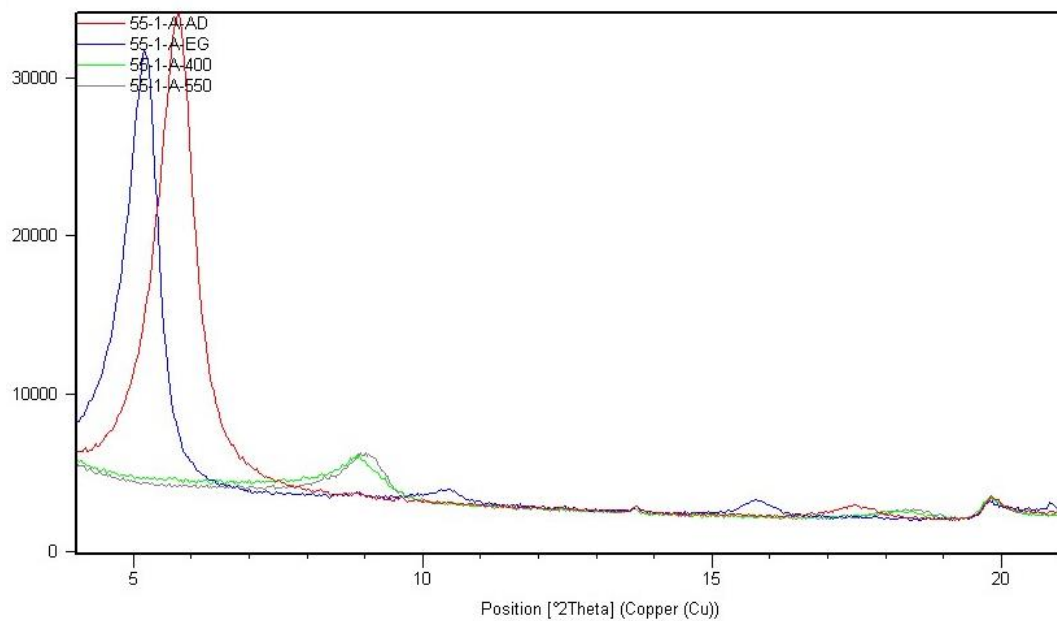
Slika 18. Usporedba rendgenograma sitne frakcije uzorka BGM5 3/1 snimljenih nakon različitih tretmana.



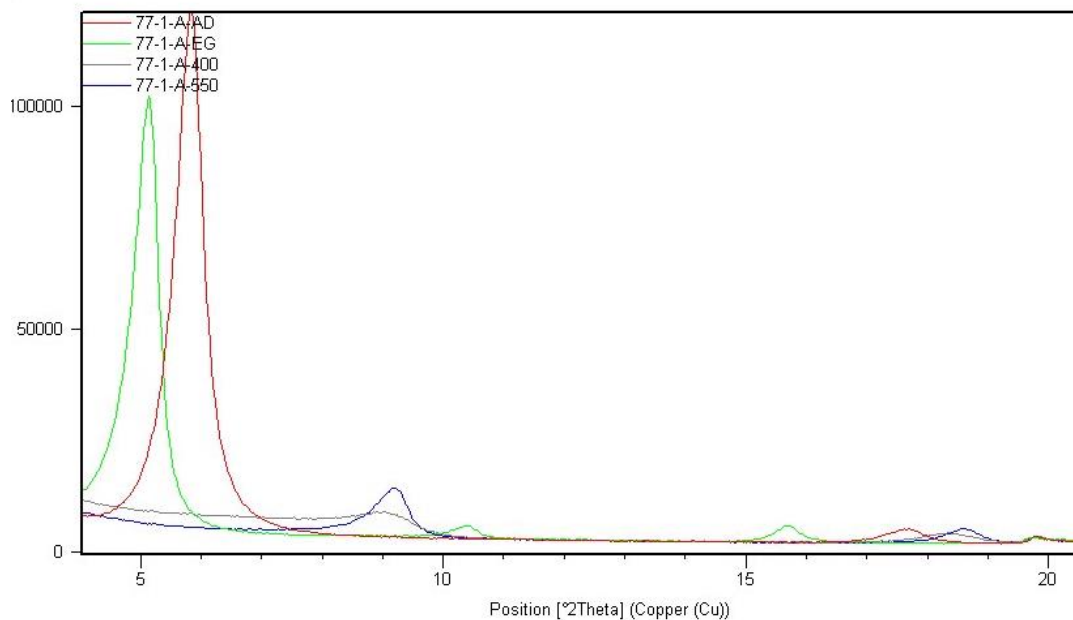
Slika 19. Usporedba rendgenograma sitne frakcije uzorka BGM5 31/1 snimljenih nakon različitih tretmana.



Slika 20. Usporedba rendgenograma sitne frakcije uzorka BGM5 34/1 snimljenih nakon različitih tretmana.



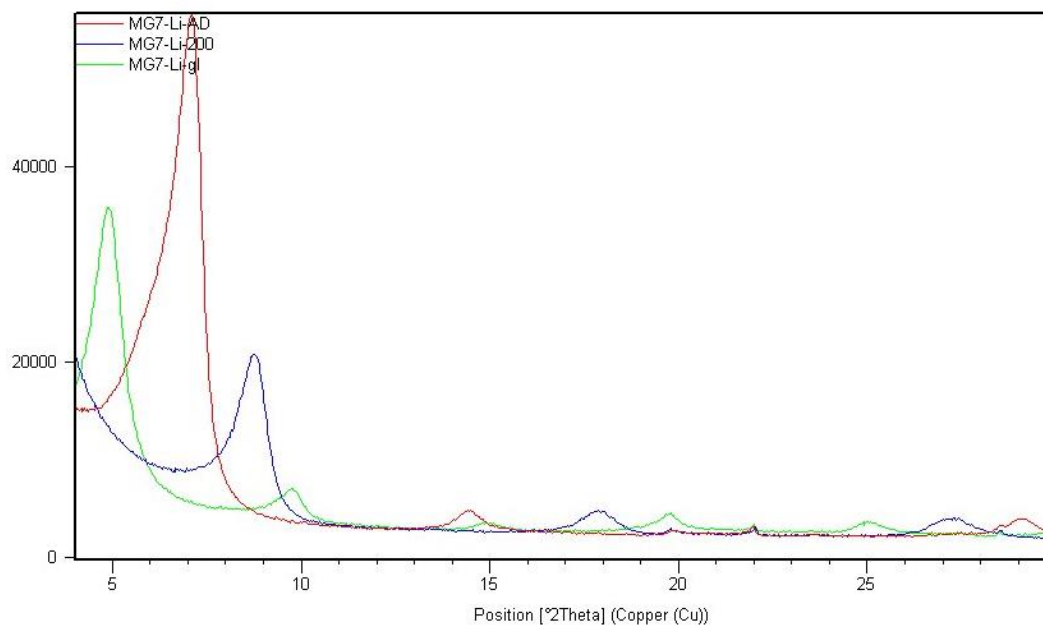
Slika 21. Usporedba rendgenograma sitne frakcije uzorka BGM5 55/1 snimljenih nakon različitih tretmana.



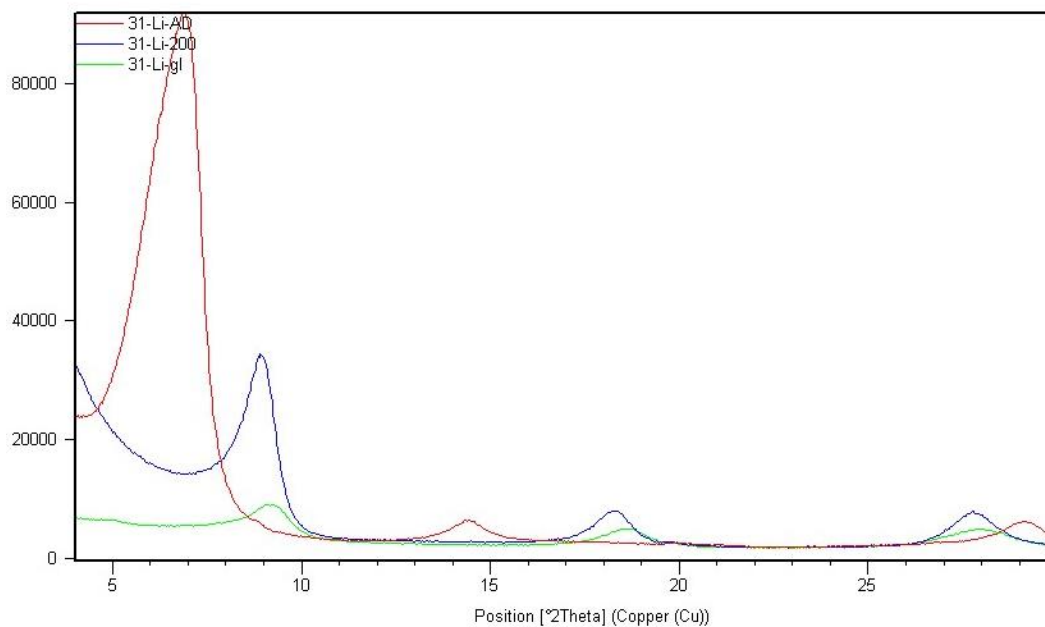
Slika 22. Usporedba rendgenograma sitne frakcije uzorka BGM5 77/1 snimljenih nakon različitih tretmana.

5.3.3. Greene-Kelly test

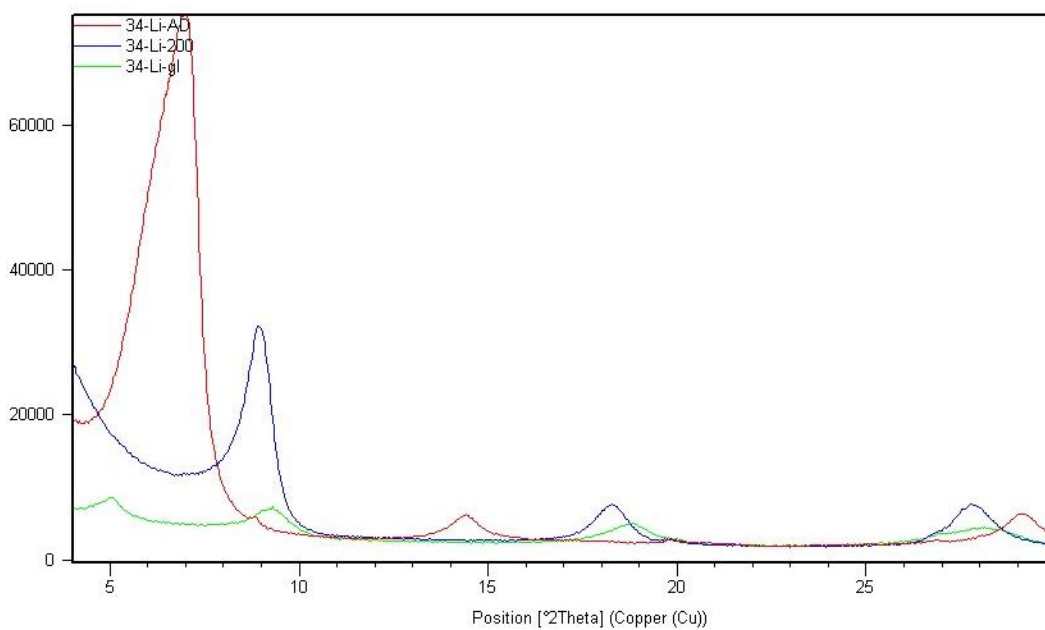
Rendgenogrami snimani nakon zasićivanja litijevim kationima se nalaze na slikama 23 – 27, a vrijednosti međumrežnih razmaka su prikazane u prilogu 3.



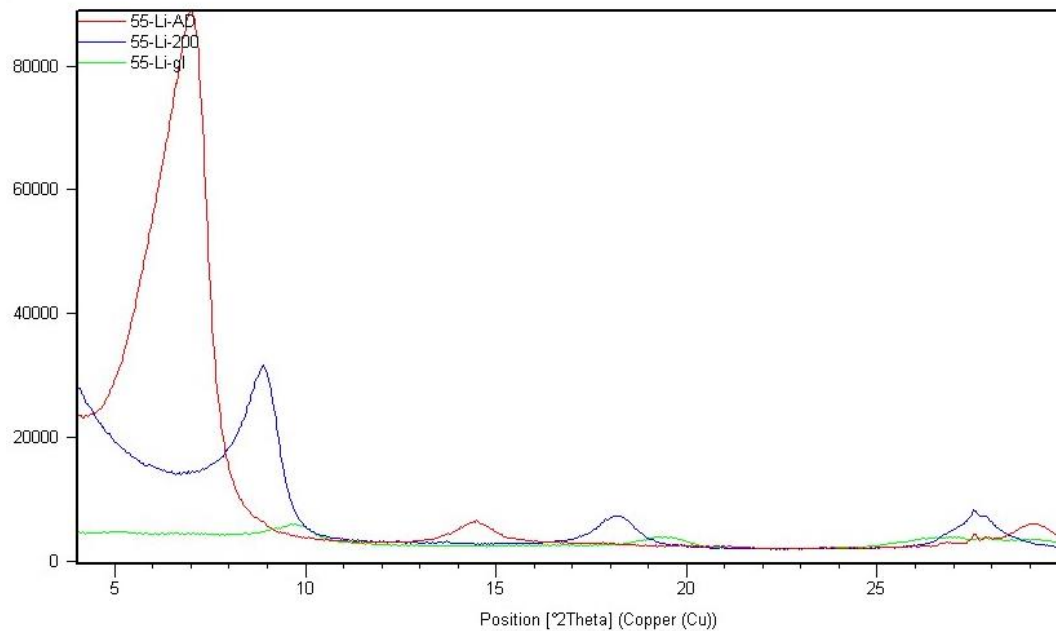
Slika 23. Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak BGM5 3/1 snimljeni nakon različitih tretmana.



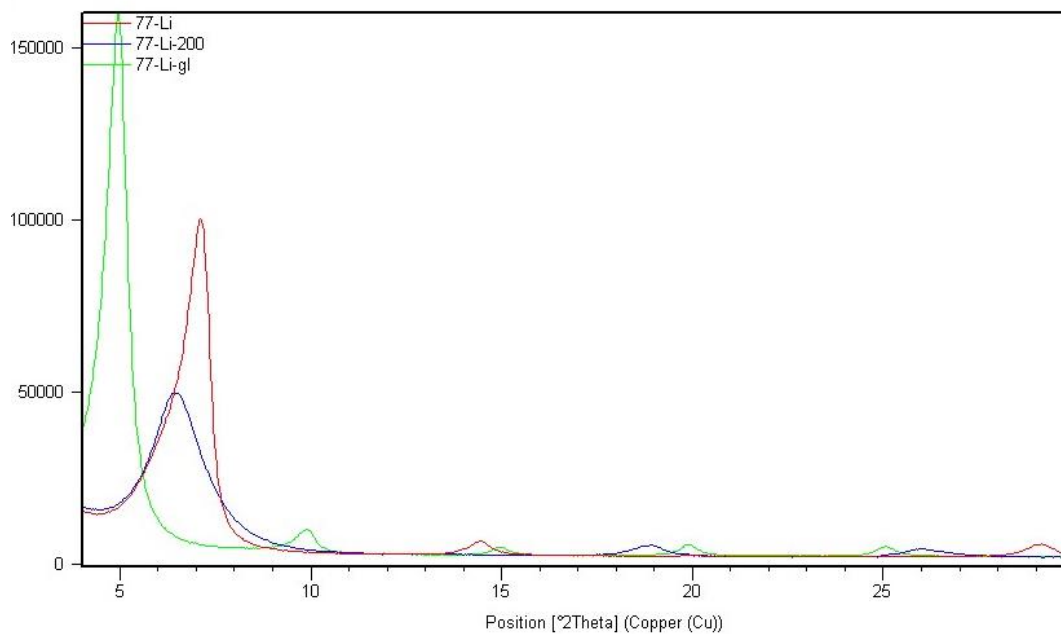
Slika 24. Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak BGM5 31/1 snimljeni nakon različitih tretmana.



Slika 25. Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak BGM5 34/1 snimljeni nakon različitih tretmana.



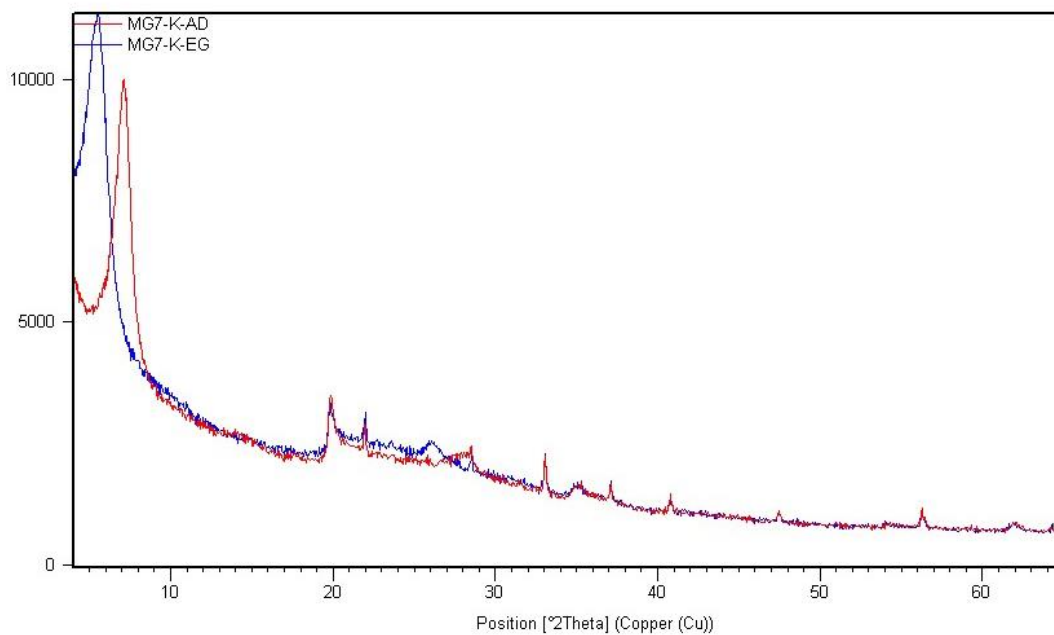
Slika 26. Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak BGM5 55/1 snimljeni nakon različitih tretmana.



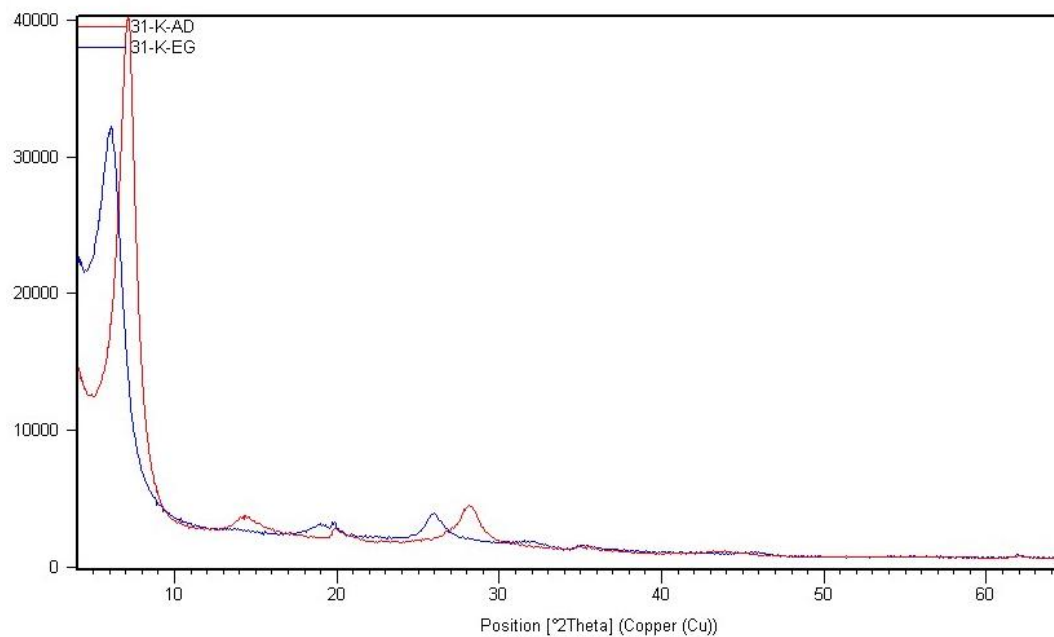
Slika 27. Rezultati Greene-Kelly testa za uzorak BGM5 77/1 snimljeni nakon različitih tretmana.

5.3.4. Zasićivanje kalijevim kationima

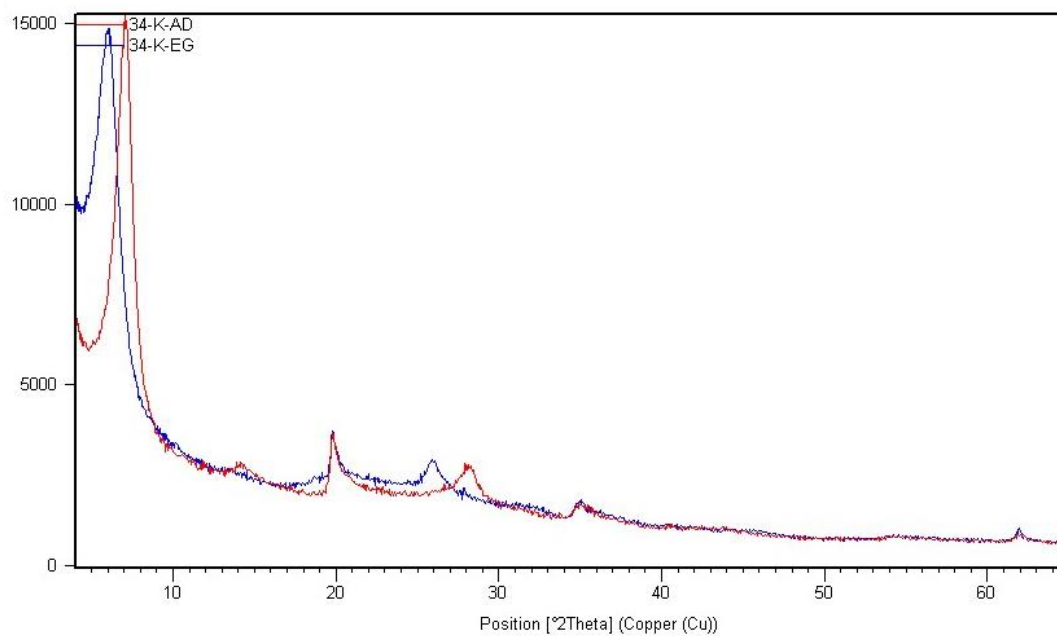
Rendgenogrami snimani nakon zasićivanja kalijevim kationima se nalaze na slikama 28 – 31, a vrijednosti međumrežnih razmaka su prikazane u prilogu 3.



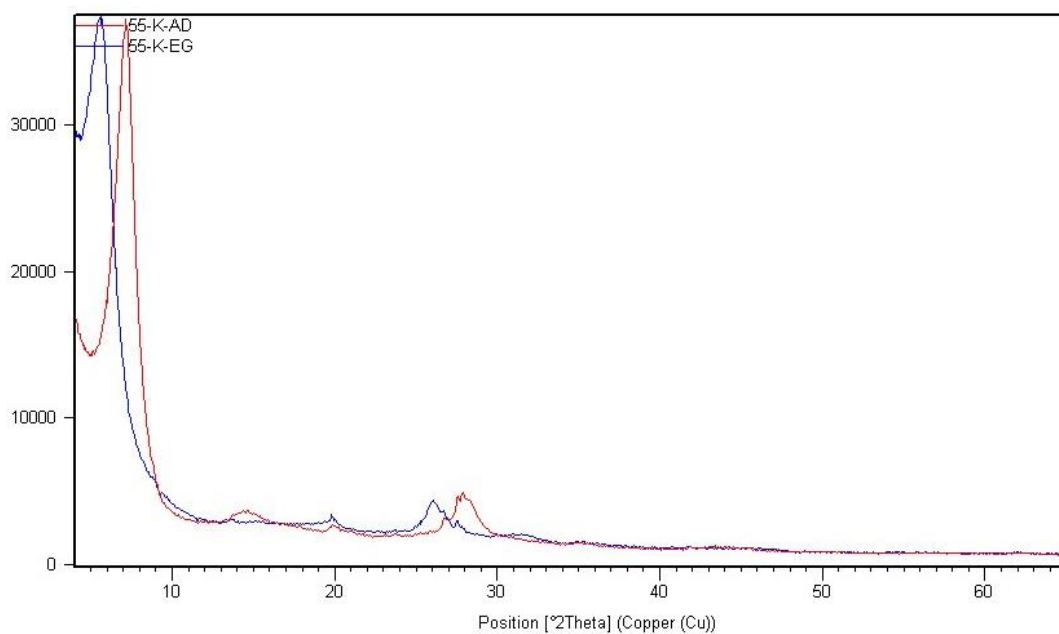
Slika 28. Rezultati zasićivanja kalijevim kationima za uzorak BGM5 3/1 snimljeni nakon različitih tretmana.



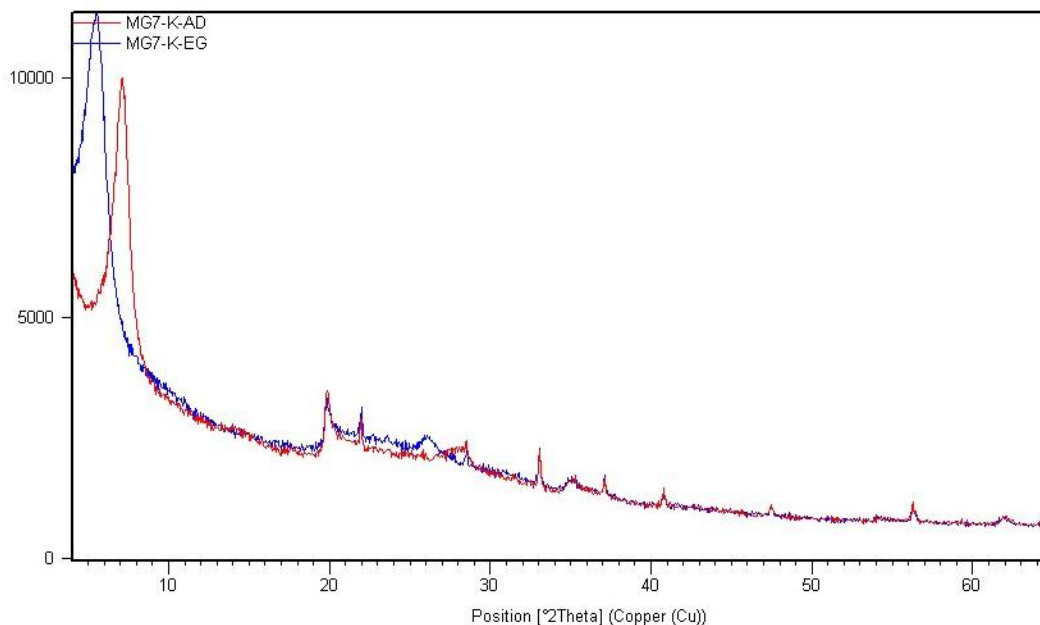
Slika 29. Rezultati zasićivanja kalijevim kationima za uzorak BGM5 31/1 snimljeni nakon različitih tretmana.



Slika 30. Rezultati zasićivanja kalijevim kationima za uzorak BGM5 34/1 snimljeni nakon različitih tretmana.



Slika 31. Rezultati zasićivanja kalijevim kationima za uzorak BGM5 55/1 snimljeni nakon različitih tretmana.



Slika 32. Rezultati zasićivanja kalijevim kationima za uzorak BGM5 77/1 snimljeni nakon različitih tretmana.

5.4. Rezultati kemijske analize

5.4.1. Kalcimetrija

Sve vrijednosti dobivene metodom kalcimetrije za uzorke prikazane su u tablici 2. U svim mjerenjima očitana je tlak 1001mb i temperatura 21°C, prema tome faktor očitana iz tablice ima vrijednost od 1,848. Srednja vrijednost prosječnog sadržaja CaCO_3 je zaokružena na jednu decimalu.

Tablica 2. Odvage i očitane vrijednosti ml CO_2 za svaki pojedini uzorak i rezultati izračuna.

Uzorak	Odvaga (mg)	Volumen CO_2 (ml)	Postotak CaCO_3 (%)	Prosječni sadržaj CaCO_3 (%)
STANDARD	303,4	72	99,7	100,9
	303,8	73	102,0	
BGM5 3/1	300,8	1,5	2,1	2,4
	300,3	2	2,8	
BGM5 31/1	302,1	3	4,2	3,8
	302,2	2,5	3,5	

BGM5 34/1	303,3	3	4,1	4,5
	303,2	3,5	4,8	
BGM5 55/1	303,5	4	5,5	5,5
	303,6	4	5,5	
BGM5 77/1	304,4	4	5,5	5,5
	304,8	4	5,5	

5.4.2. Rezultati cijelostijenske analize

Rezultati cijelostijenske kemijske analize su prikazani u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati cijelostijenske kemijske analize uzoraka tufova.

Uzorak	BGM5 3/1	BGM5 31/1	BGM5 34/1	BGM5 55/1	BGM5 77/1
Udio glavnih elemenata (%)					
Al ₂ O ₃	13,65	15,77	15,60	15,75	17,47
CaO	0,76	2,29	2,03	2,97	2,50
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	7,79	1,74	1,23	1,43	0,56
K ₂ O	0,24	0,15	0,13	1,15	0,09
MgO	3,75	4,63	4,94	3,12	4,51
MnO	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00
Na ₂ O	0,37	0,48	0,38	1,12	0,33
P ₂ O ₅	0,04	0,05	0,01	0,02	0,00
SO ₃	5,87	1,52	1,18	1,35	0,06
SiO ₂	46,47	51,59	52,04	54,50	54,71
SrO	0,02	0,02	0,02	0,05	0,02
TiO ₂	0,69	0,24	0,19	0,41	0,23
LOI	20,80	16,50	17,20	14,00	16,60
Suma	100	95	95	96	97
Udio elemenata u tragovima (ppm)					
Ba	371	53,7	31	50,3	146
Ce	<3,24	9,51	3,32	58,7	<3,29
Co	10,7	6,79	5,46	3,65	2
Dy	<2	<2	<2	<2	<2
Er	<2,69	<2,73	<2,72	<2,73	<2,73

Eu	<0,736	<0,747	<0,743	<0,747	<0,747
Gd	<1,72	<1,75	<1,74	<1,75	<1,75
Hf	13,02	3,49	4,02	15,42	2,9
Ho	<1,01	<1,53	<1,64	<2,77	<1,95
La	2,2	4,72	2,43	10,6	1,42
Lu	<2	<2	<2	<2	<2
Nb	6,19	8,45	4,2	15,2	0,77
Nd	6,94	3,1	3,12	8,39	1,9
Ni	151	33,1	55,5	35,2	27,5
Sc	11,6	2,9	2,65	3,17	5,65
Sm	<2	<2	<2	<2	<2
Ta	<2	<2	<2	<2	<2
Tb	<0,246	<0,25	<0,249	0,25	<0,25
Th	17,2	31	36,6	28,4	32,1
Tm	<0,246	<0,25	<0,249	<0,25	<0,25
V	67	23,7	38,74	19,4	31,3
Y	4,42	1,87	1,21	11,7	0,773
Yb	<0,0718	<0,0728	<0,0725	0,6	<0,0728
Zr	102	123	104	726	105

5.5. Rezultati modalne analize

Separacija teške i lake mineralne frakcije pokazala je kako uzorak sadrži znatno veći udio lakih u odnosu na teške minerale. Rezultati separacije prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Ukupna masa stavljena na separaciju; udio teške frakcije.

Uzorak	Masa stavljena na separaciju (g)	Teška frakcija (g)	Udio teške frakcije (%)
BGM5 3/1 (1)	0,480	0,006	1,20
BGM5 31/1 (1)	3,155	0,015	0,48
BGM5 31/1 (2)	3,255	0,016	0,50

5.5.1. Sastav teške mineralne frakcije

Pri analizi su mineralna zrna brojana metodom linije. Teška je frakcija određena kvantitativno i kvalitativno (tablica 5) te su napravljeni tortni grafikoni (slike 33 – 36).

Tablica 5. Određeni minerali teške mineralne frakcije uzorka tufova. Ispod je izražen i postotni udio zrna. Oznake: Opq – opáki minerali; Bt – biotit, Grt – granat; Zrn – cirkon; Tur – turmalin, Ap – apatit, Chl – klorit; St – staurolit; Ep – epidot; Rt – rutil; Jrs – jarosit; Brt – barit; Dgl – devitrificirano vulkansko staklo; Msk – muskovit; ++ - dominantna mineralna vrsta, + - prisutno unutar uzorka. Oznake minerala napisane su prema WHITNEY i EVANS (2010).

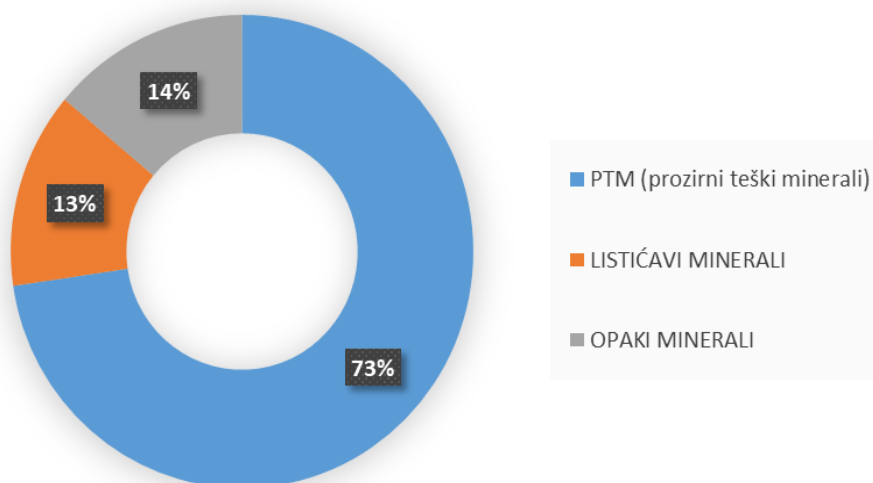
Preparat	Teška mineralna frakcija uzorka BGM5 3/1								
	Jrs	Dgl	Opq	Msk	Bt	Zrn	Brt	Chl	Ost. Min.
(1)	210	80	45	37	14	10	7	2	1
(%)	51,7	19,7	11,1	9,1	3,5	2,5	1,72	0,5	0,3
(2)	365	182	76	38	28	3	22	4	9
(%)	50,2	25,0	10,5	5,2	3,9	0,4	3,03	0,3	1,2
AS* (%)	51,0	22,3	10,8	7,2	3,7	1,4	2,38	0,4	0,8

*aritmetička sredina

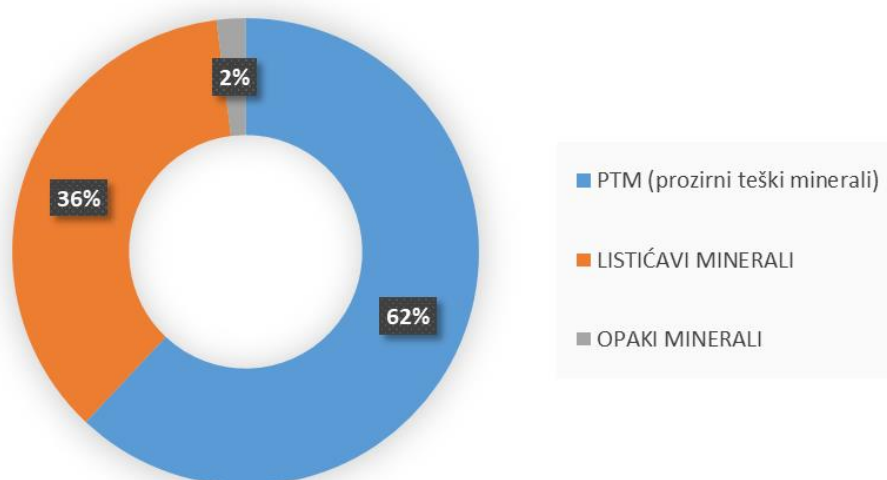
Preparat	Teška mineralna frakcija uzorka BGM5 31/1					
	Bt	Brt	Ap	Opq	Chl	Ost. Min.
(1)	1065	559	71	41	12	4
(%)	62,1	32,6	4,1	2,4	0,7	0,2

Preparat	Teška mineralna frakcija uzorka BGM5 3/1												
	Jrs	Dgl	Opq	Msk	Bt	Ap	Brt	Chl	Zrn	Tur	Ep	Rt	Grt
(1)	+++	++	++	+	+	+	+	+	+	/	/	/	/
(2)	+++	++	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

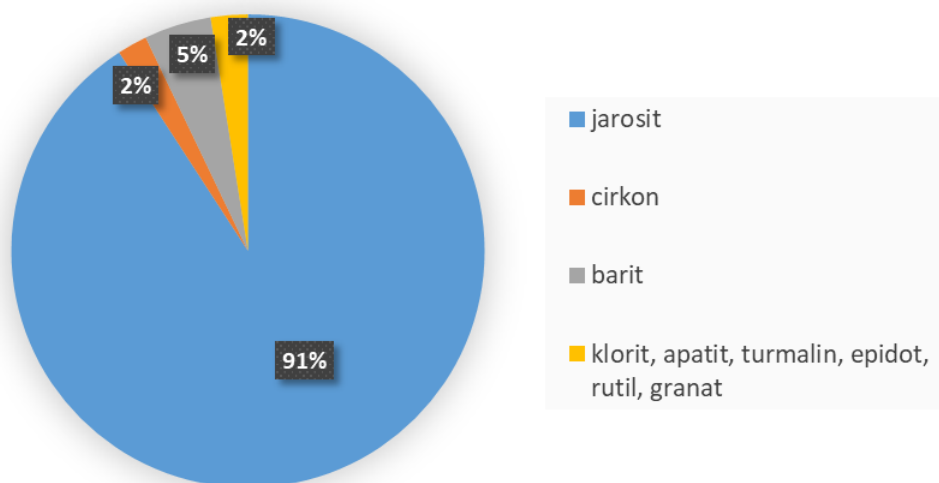
Preparat	Teška mineralna frakcija uzorka BGM5 31/1								
	Bt	Brt	Ap	Opq	Chl	Grt	Tur	Zrn	St
(1)	+++	++	+	+	+	+	+	+	+



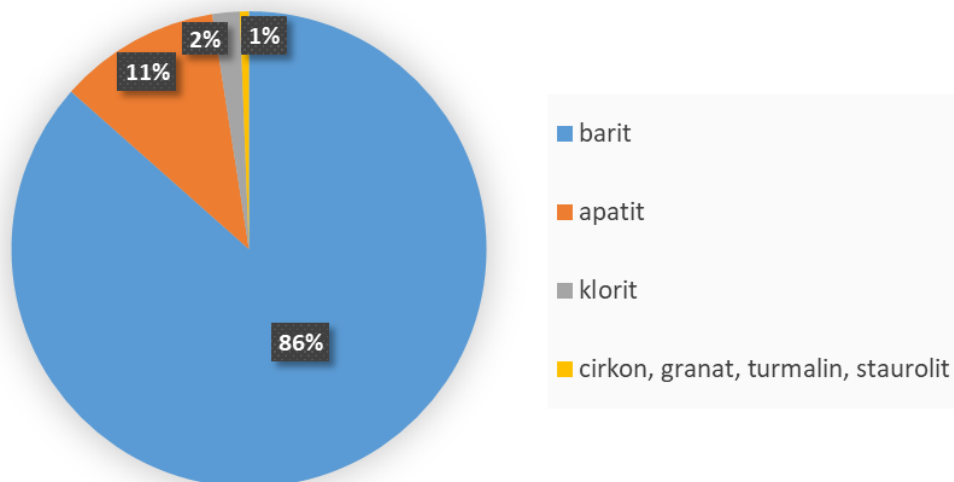
Slika 33. Grafički prikaz odnosa listićavih, opakih i prozirnih teških minerala u uzorku BGM5 3/1.



Slika 34. Grafički prikaz odnosa listićavih, opakih i prozirnih teških minerala u uzorku BGM5 31/1.

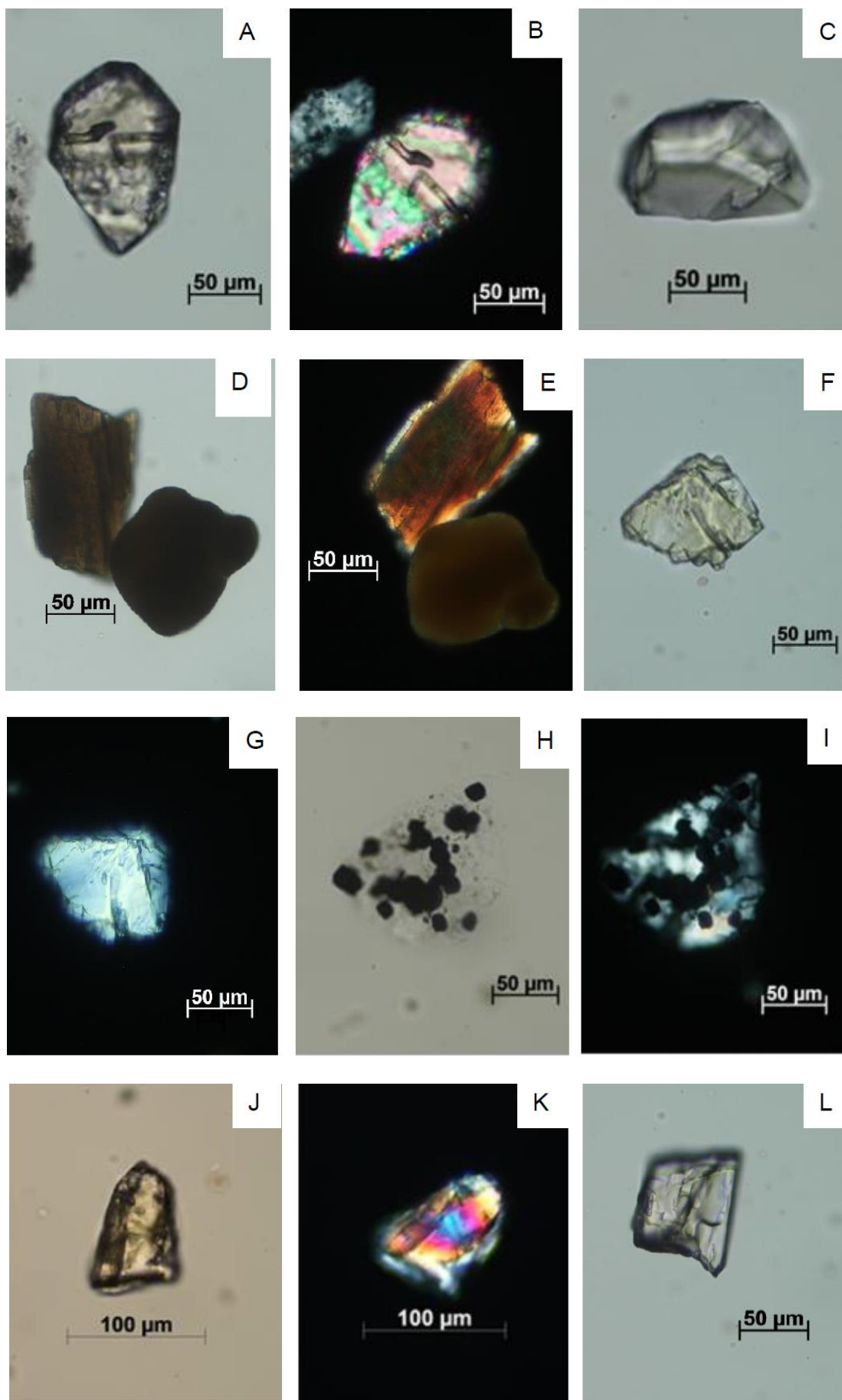


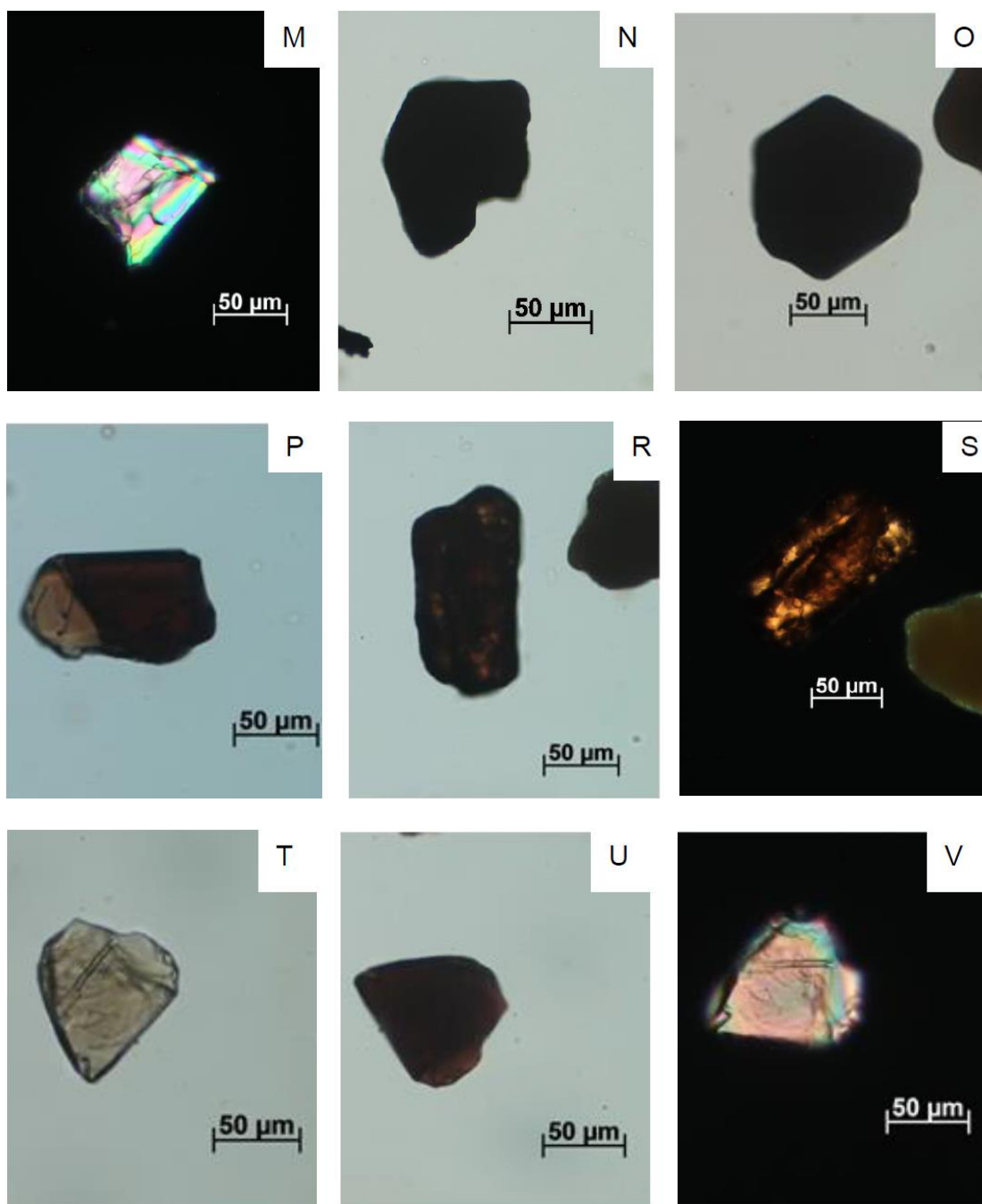
Slika 35. Grafički prikaz odnosa minerala unutar kategorije PTM (prozirnih teških minerala) u uzorku BGM5 3/1.



Slika 36. Grafički prikaz odnosa minerala unutar kategorije PTM (prozirnih teških minerala) u uzorku BGM5 31/1

U teškoj frakciji uzorka BGM5 3/1 se nalazi i velika količina devitrificiranog vulkanskog stakla koje je uklopilo u sebe teške minerale pa je potonulo u tešku frakciju (slika 37H, I).





Slika 37. Zrna teške mineralne frakcije: A, B – cirkon; C – granat; D, E – biotit i jarosit; F, G – apatit; H, I – devitrificirano vulkansko staklo s uklopcima teških minerala; J, K – staurolit; L, M – epidot; N, O – heksagonski presjeci opakih minerala; P, R, S – rutil; T, U, V – turmalin.

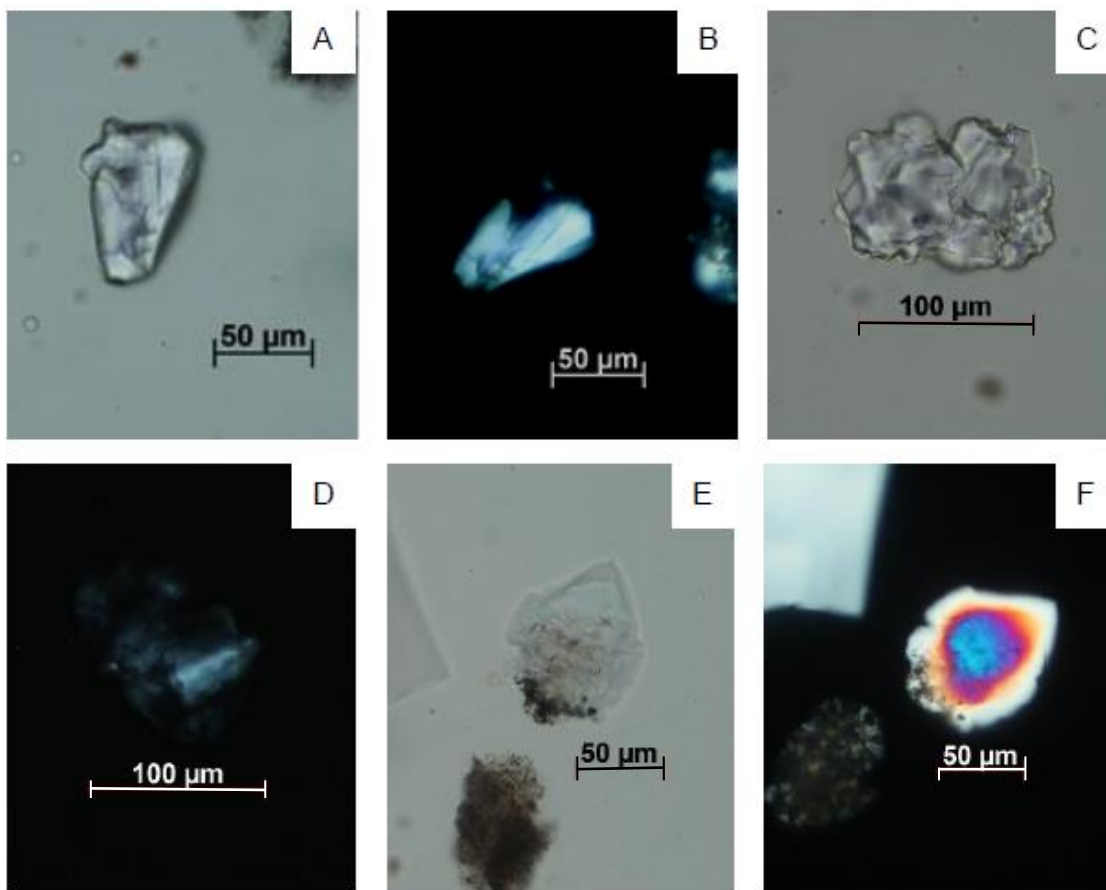
Priložene su fotografije zrna teške mineralne frakcije uslikane na petrografskom mikroskopu (slika 37, tabla 2) te su kao dodatna potvrda odredbe minerala u tabli 1 priložene i SEM fotografije.

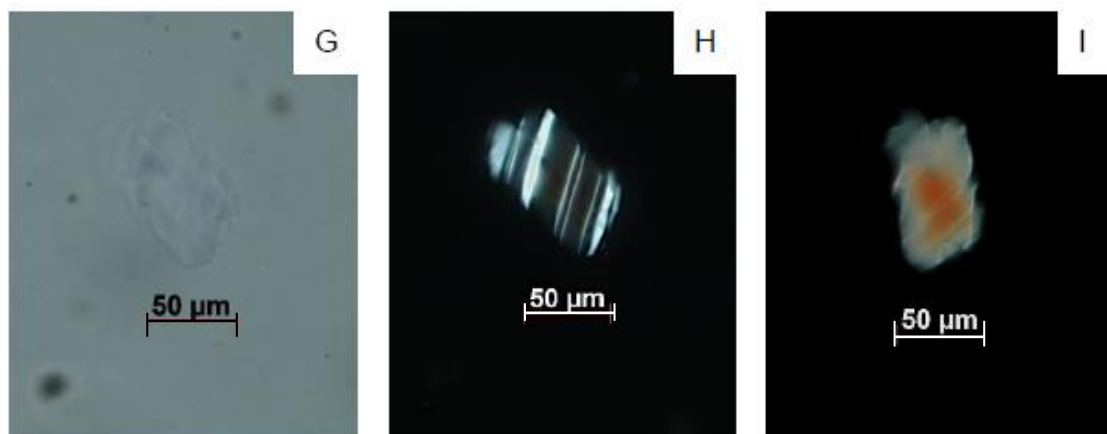
5.5.2. Sastav lake mineralne frakcije

U tablici 6 su prikazani rezultati kvalitativne analize lake mineralne frakcije te su priložene fotografije mineralnih zrna na petrografskom mikroskopu (slika 38)

Tablica 6. Određeni minerali lake mineralne frakcije uzorka tufova. Oznake: Bt - biotit, Chl - klorit; Gl - vulkansko staklo; Dgl - devitrificirano vulkansko staklo; Qtz - kvarc; Msk - muskovit; San - sanidin; Trd - tridimit; Jrs - jarosit ; Pl – plagioklas; ++ - dominantna mineralna vrsta, + - prisutno unutar uzorka Oznake minerala napisane su prema WHITNEY i EVANS (2010).

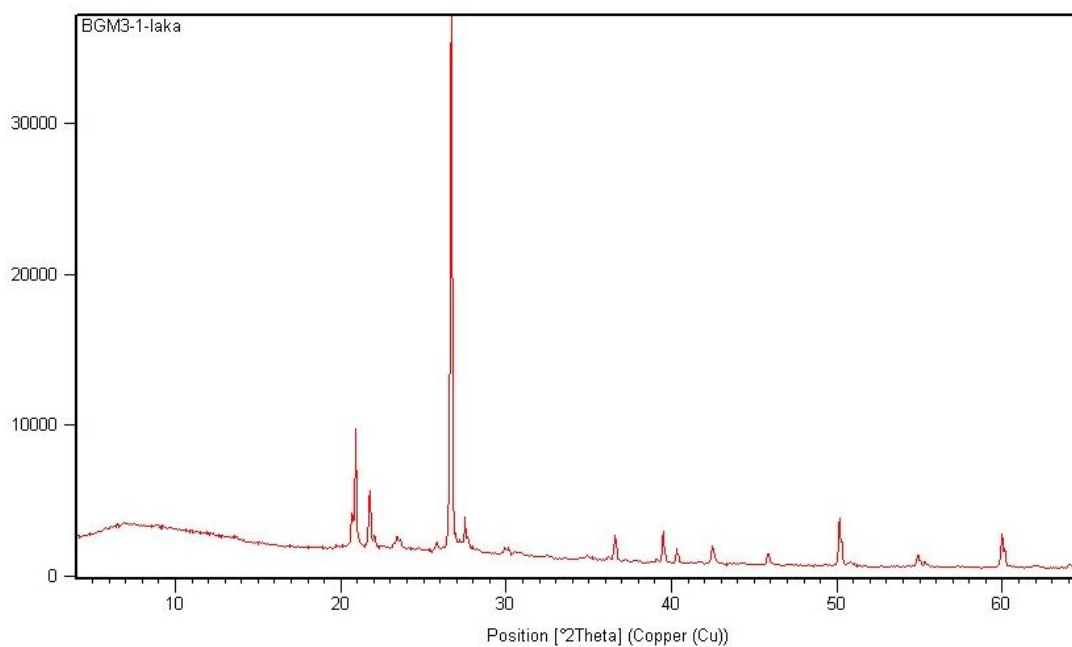
Preparat	Laka mineralna frakcija uzorka BGM5 3/1									
	Dgl	Gl	Qtz	Msk	Trd	San	Chl	Bt	Jrs	Pl
(1)	+++	++	++	+	++	+	+	+	+	+
(2)	+++	++	++	+	++	+	+	+	+	+





Slika 38. Zrna lake mineralne frakcije uzoraka: A, B – sanidin, C, D – tridimit, E, F – kvarc, G, H, I – plagioklas.

Priložen je rendgenogram lake mineralne frakcije (slika 39) te tablica 7 s dobivenim rendgenografskim podacima. Podaci potvrđuju kako se u sastavu lake mineralne frakcije uzorka BMG5 3/1 nalaze tridimit, sanidin, kvarc i muskovit.



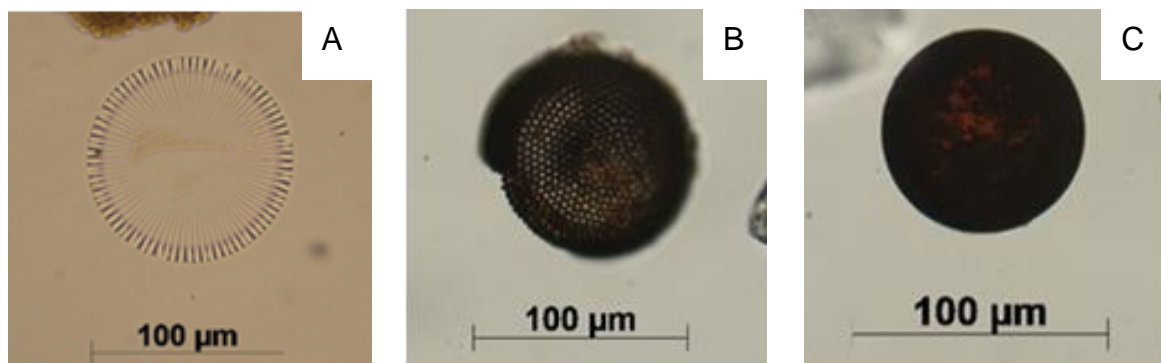
Slika 39. Rendgenogram lake mineralne frakcije uzorka BMG5 3/1.

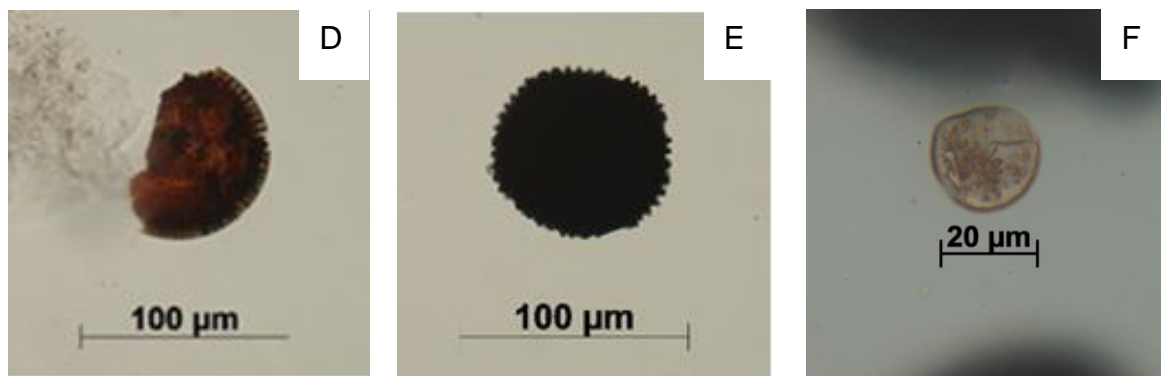
Tablica 7. Rendgenografski podaci lake mineralne frakcije uzorka BGM5 3/1.

Položaj difrakcijskog maksimuma ($^{\circ}2\theta$.)	d-međumrežni razmak (Å)	Relativni intenzitet (%)	Mineral
20.67	4.2937	6	tridimit
20.89	4.2487	22	sanidin
21.73	4.0861	10	tridimit
23.39	3.8039	3	tridimit
23.60	3.7693	2	sanidin
25.79	3.4548	2	sanidin
26.68	3.3411	100	kvarc
27.51	3.2422	6	tridimit
29.91	2.9875	1	sanidin
30.15	2.9643	1	tridimit
30.85	2.8984	1	sanidin
36.57	2.4574	5	kvarc; muskovit
39.50	2.2815	6	kvarc
40.31	2.2374	3	kvarc; muskovit
42.47	2.1286	3	kvarc
45.81	1.9807	2	kvarc; muskovit
50.17	1.8186	9	kvarc
54.89	1.6713	2	kvarc; muskovit
59.98	1.5411	6	kvarc; muskovit

5.6. Pronađena mikrofossilna zajednica unutar teške i lake frakcije uzorka BGM5 3/1 i BGM5 31/1.

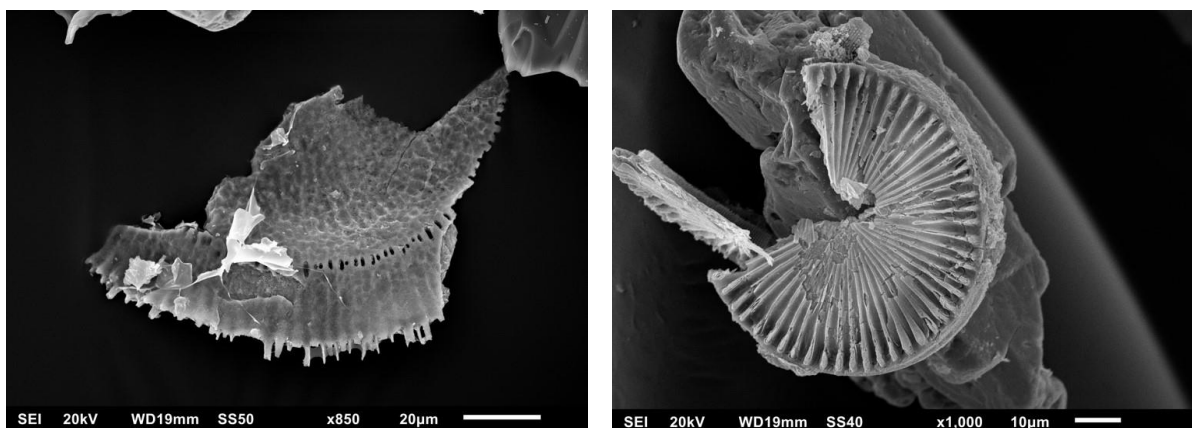
U sklopu ovog diplomskog rada nije provedena analiza mikrofossilnog sadržaja. Navedeni mikrofossilni sadržaj (slika 40) je pronadjen tijekom mikroskopiranja teške i lake frakcije tufova BGM5 3/1 i BGM5 31/1.





Slika 40. A-E - različite vrste marinskih planktonskih dijatomeja pronađenih u teškoj frakciji minerala uzorka BGM5 31/1 (fotografije su načinjene polarizacijskim mikroskopom) (usmeno priopćenje, D. Kukoč); F – mikrofosili uočeni u teškoj i lakoj frakciji uzorka BGM5 3/1 (fotografija je načinjena polarizacijskim mikroskopom).

U sklopu izrade završnog rada KEČA (2020), pomoću pretražujućeg elektronskog mikroskopa dobiveno je nekoliko kvalitetnih fotografija mikrofosilnog sadržaja uzorka BGM5 31/1. Potvrđeno je da se radi o marinskim planktonskim diatomejama (slika 41).



Slika 41. Diatomeje uslikane skenirajućim elektronskim mikroskopom.

6. Rasprava

U ovom poglavlju je iznesen osvrt na rezultate prezentirane u prethodnom poglavlju. Također je na temelju prethodnih istraživanja pretpostavljena starost, okoliš i geotektonski smještaj uzoraka.

6.1. Analiza rezultata dobivenih metodama ovog diplomskog rada

Slojevi tufa analizirani u sklopu ovog diplomskog rada nalaze se unutar lapora. Površina slojeva je trošna i alterirana, a svježiji se uzorci znatno razlikuju prema boji. U blizini slojeva BGM5 3/1 i BGM5 34/1 pronalaze se i biokalkareniti.

Rezultati dobiveni granulometrijskom analizom, mokrim sijanjem, pokazuju kako su u uzorku tufa zastupljene čestice pelitnih dimenzija i dimenzija pijeska. Pelitne čestice, odnosno čestice manje od 0,063 mm, čine 65,82% sastava uzorka BGM5 3/1 i 56,16% sastava uzorka BGM5 31/1, dok je udio pjeskovite frakcije u uzorcima 34,18% i 43,84%. Unutar pjesčane frakcije najmanje je krupnijih čestica veličine od 0,25 do 0,5 mm (0,23% i 0,77%), a najviše sitnijih od 0,063 do 0,125 mm (32,33% i 25,19%). Prema klasifikaciji koju je su predložili Folk i Ward uzorci su određeni kao pjeskoviti prah, odnosno pjeskoviti silt. Međutim, nakon odglinjavanja za modalnu analizu utvrđeno je da su frakciju od 0,063 do 0,125 mm činile konkrete sitnijeg materijala te da bi zapravo uzorak na trokomponentnom dijagramu prema FOLK i WARD (1957) (slika 11) trebao „pasti“ u polje 10, uzorak bi trebao biti klasificiran kao prah. Granulometrijskom analizom u radu ŠUŠNJAR (2022) određeno je kako su u uzorcima BGM5 34/1, BGM5 55/1 i BGM5 77/1 također dominantno prisutne čestice glinovitih i siltoznih dimenzija uz vrlo malu prisutnost pjeskovite frakcije unutar uzorka BGM5 55/1.

Vulkansko staklo, koje u velikom postotku i čini tufove, relativno lako alterira u minerale glina i zeolite. Prema prethodnim istraživanjima je pretpostavljeno da su tufovi ovog područja alterirali u minerale glina, točnije smektite.

Metodom rendgenske difrakcije je utvrđeno da se zaista radi o smektitima, kada je preparat zasićen etilen-glikolom uzorak pokazuje pomak difrakcijskog maksimuma mrežne ravnine 001 prema manjim vrijednostima kuta 2θ (slike 18 – 22), odnosno vrijednost međumrežnog razmaka pridruženog refleksu s te mrežne ravnine raste i iznosi približno 16,9 Å kao što je i karakteristično za grupu smektita (prilog 3.1.). Difrakcijski maksimumi

su široki zbog turbostratskog slaganja. Paketi su paralelni, ali su ili pomaknuti ili zakrenuti za nasumičan kut što rezultira time da su jedino bazalni refleksi oštri jer su paketi paralelni pa je udaljenost među njima stalna, a hk refleksi su široki. Analiza neorijentiranih preparata je pokazala kako je glavni mineral u svim uzorcima dioktaedarski smektit ($d_{060} \approx 1.50 \text{ \AA}$). U umjerenoj vlazi smektiti imaju periodičnost ponavljanja slojeva oko 14 \AA , ovisno o količini vode između njih. Prema FERRAGE i sur, 2005 se preko vrijednosti međumrežnog razmaka dolazi do zaključka da je kod smektita iz uzorka BGM5 3/1 međuslojni kation natrij ($d_{001} \approx 12.4 \text{ \AA}$), dok je kod ostalih međuslojni kation kalcij ($d_{001} \approx 15 \text{ \AA}$). Žarenjem na svim uzorcima dolazi do pomaka maksimuma prema 10 \AA što potvrđuje da je riječ o smektitima, ali se taj kolaps ne događa u potpunosti nakon žarenja na 400°C , nego se difrakcijski maksimum tek izoštri nakon žarenja na 550°C . Kao moguć uzrok je pretpostavljen naboj, koji vjerojatno nije ravnomjeran nego je u pojedinim dijelovima sloja jači. Relativni naboj smektita je pretpostavljen nakon zasićivanja kalijem i bubrenja etilen-glikolom prema CHRISTIDIS i EBERL (2003). Nakon bubrenja uzorci BGM5 31/1 i BGM5 34/1 pokazuju vrijednosti međumrežnog razmaka od $14,5 \text{ \AA}$ i $14,26 \text{ \AA}$ što odgovara manjem naboju slojeva, dok se vrijednosti međumrežnih razmaka za uzorke BGM5 3/1, BGM5 55/1 i BGM5 77/1 kreću od $15,89 \text{ \AA}$ do $16,03 \text{ \AA}$ što odgovara kategoriji srednjeg naboja sloja (vrijednosti međumrežnih razmaka su prikazane u Prilogu 3.3.). Na temelju alteracije u smektite je pretpostavljeno da je vulkanski pepeo neutralnog do kiselog karaktera istaložen u umjereno alkalnoj sredini, odnosno da se radi o marinskom okolišu.

Greene-Kelly test točnije definira o kakvim je smektitima riječ. Nakon zasićivanja glicerolom beidellit i nontronit bubre, a montmorillonit ne bubri. Nontronit u strukturi sadrži željezo, a količina željeza utječe na intenzitete. Tako bi kod nontronita difrakcijski maksimum drugog reda s mrežne ravnine 001 trebao biti slabiji nego kod beidellita no maksimumi 002 i viših redova su slabi i vide se samo ako smektita ima puno pa je to teško procijeniti. Beidellit je puno češći od nontronita. Rezultati Greene-Kelly testa pokazuju kako u uzorcima BGM5 31/1 i BGM5 55/1 ne dolazi do bubrenja, dok se u ostalim uzorcima bubrenje jasno uočava (prilog 3.2.; slike 23 – 27)). Tako su uzorci BGM5 31/1 i BGM5 55/1 određeni kao montmorilloniti, dok su ostali uzorci određeni kao beidelliti.

Novija klasifikacija EMMERICH i sur. (2009) je sveobuhvatnija i temelji se na kemijskom sastavu (rasporedu naboja u tetraedarskom i oktaedarskom sloju), naboju sloja, dioktaedarskom ili trioktaedarskom karakteru, sadržaju željeza te strukturi oktaedarskog

sloja (trans- i cis- vakanciji). Treba uzeti u obzir da podjela nije strogo na beidellit ili montmorillonit već postoje i kategorije obzirom na to koji se postotak naboja nalazi u kojem sloju, tako se smektiti koji imaju manje od 10% tetraedarskog naboja klasificiraju kao montmorilloniti, a oni koji imaju više od 90% oktaedarskog naboja kao beidelliti. U slučaju kada se 11-55% naboja nalazi u tetraedarskom sloju uzorak se klasificira kao beidelitični montmorillonit, a kada se u tetraedarskom sloju nalazi 51-90% naboja uzorak se klasificira kao montmorilonitični beidelit.

Uzorci BGM5 31/1 i BGM5 55/1 ne pokazuju pomak maksimuma što govori da u uzorku nema beidellita već je u sastavu montmorillonit. Uzorci BGM5 3/1 i BGM5 77/1 pokazuju jasan pomak maksimuma po čemu se vidi kako u uzorku dominira beidellit, dok uzorak BGM5 34/1 pokazuje pomak maksimuma, ali dio uzorka ostaje na istim maksimumima. Prema tome se može zaključiti kako se u uzorku BGM5 3/1 pretežito nalazi beidellit, ali on sadrži i montmorillonit.

U uzorcima su osim smektita registrirani i difrakcijski maksimumi gipsa, tridimita (koji se često javlja s opalom-CT) i kvarca. Cijelostijenska analiza uzorka BGM5 3/1 pokazuje kako je u njemu prisutan i pirit, a u uzorku BGM5 31/1 je zabilježeno prisustvo titanita.

Provedene analize modalnog sastava pokazuju kako svi uzorci sadrži puno veći udio lakih nego teških minerala. Modalna analiza uzoraka BGM5 34/1, BGM5 55/1 i BGM5 77/1 je napravljena u sklopu rada ŠUŠNJAR (2022).

U lakoj mineralnoj frakciji uzorka BGM5 3/1 i BGM5 31/1 dominira devitrificirano vulkansko staklo, često je vulkansko staklo i kvarc, a prisutni su još i muskovit, tridimit, sanidin, klorit, jarosit i plagioklas. Prema ŠUŠNJAR (2022) u lakoj frakciji uzorka BGM5 34/1 dominira devitrificirano vulkansko staklo, muskovit i sanidin, a pronalazi se i gips, plagioklasi te kvarc, dok u lakoj mineralnoj frakciji uzorka BGM5 55/1 i BGM5 77/1 dominiraju sanidin i muskovit, a prisutni su devitrificirano vulkansko staklo i gips.

Teška mineralna frakcija uzorka BGM5 3/1 pokazuje dominaciju jarosita (51,0%), a u njoj se nalazi i velik udio devitrificiranog vulkanskog stakla (22,4%) koje je u sebe uklopilo teške minerala te stoga palo na dno kivete pri separaciji. Opakih minerala ima relativno puno (10,8%) i to su najčešće presjeci minerala heksagonskog te rijeđe kubičnog habitusa. Osim navedenih minerala određeno je još prisustvo muskovita (7,2%) i biotita

(3,7%), barita (2,4%), cirkona (1,4%), klorita (0,4%) te turmalina, epidota, rutila i granata (0,8%).

U zajednici teških minerala u uzorku BGM5 31/1 dominira biotit (77,2%), a značajno je još zastupljen i barit (18,6%). Osim njih utvrđeno je još prisustvo apatita (2,4%), opakih minerala (1,4%), klorita (0,4%), granata, cirkona, turmalina i staurolita (0,1%). Dobiveni rezultati potvrđeni su na skenirajućem elektronskom mikroskopu (slika 16) i energetski dispergiranom rendgenskom spektroskopijom (slika 15).

U zajednici teških minerala prema radu ŠUŠNJAR (2022) unutar uzorka BGM5 34/1 dominira barit, prisutni su i opaki i listićavi minerali te cirkon. U teškoj mineralnoj zajednici uzorka BGM5 55/1 je dominantan jarosit, a sadrži i opake i listićave minerale, dok je u istoj frakciji uzorka BGM5 77/1 najzastupljeniji klinozoisit, epidot i listićavi minerali, a prisutni su i opaki minerali, zoisit, granat i apatit.

Biotit, apatit, cirkon i granat su tipični vulkanogeni minerali. U tufovima nije neobično pronaći ni rutil, klorit, muskovit, epidot i staurolit, dok se barit inače ne pronalazi u tufovima. Stoga je pretpostavljeno da su barit i marinske planktonske dijatomeje vezani za okoliš u kojemu je tuf taložen. Formiranje barita je uzrokovano biološkom aktivnošću u gornjem vodenom stupcu, ali točan mehanizam nije poznat. Istraživanja u radu BISHOP (1988) su pokazala kako barit gotovo isključivo precipitira u specifičnom mikrookolišu koji sadrži raspadnutu organsku materiju, što su u slučaju uzorka BGM5 31/1 diatomeje. Ta organska materija predstavlja izvor sumpora, dok se barij iz vode lako adsorbira na površinu kremenita ili opala. Jarosit je sekundarni mineral koji se u sedimentima formira alteracijom glaukonita, pirita i markazita (MANGE, 1992). Obzirom da rendgenogram uzorka BGM5 3/1 ukazuje na prisustvo pirita, jarosit je najvjerojatnije nastao upravo njegovom alteracijom. Gips zabilježen na rendgenogramu WR uzorka također može biti produkt izmjene pirita. U uzorku BGM5 31/1 nije zabilježeno prisustvo jarosita, a niti rendgenogram tog uzorka ne pokazuje difrakcijske maksimume pirita. U uzorcima je prisutan i tridimit koji se u pravilu može pojavljivati zajedno sa opalom-CT. Opal-CT je niskotemperaturna modifikacija SiO₂, stabilna ispod 270°C koja nastaje dijagenozom iz opalnih skeleta (TIŠLJAR, 2004).

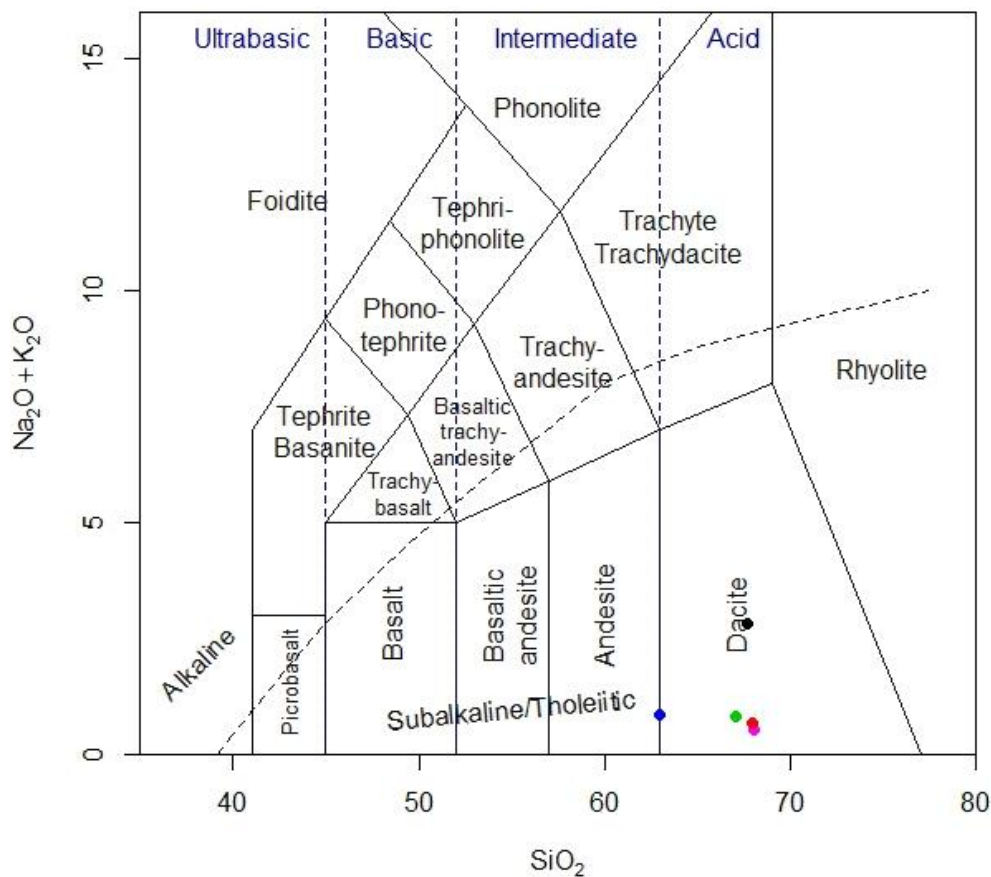
Podjela prema kemijskom sastavu se temelji na ukupnom sadržaju SiO₂. Ultrabazične stijene sadrže manje od 45% SiO₂, bazične između 45 i 52% SiO₂, neutralne od 52 do 63% SiO₂ i kisele više od 63% SiO₂. Mineralni sastav određuje različite vrste

stijena unutar ultrabazičnih, bazičnih, neutralnih i kiselih stijena, ali kod tufova podjela po mineralnom sastavu nema smisla jer ih velikim dijelom čini vulkansko staklo pa se klasificiraju temeljem kemijskog sastava. Kemijski sastav magme određuje viskoznost lave. Bazične magme, odnosno magme sa niskim sadržajem silicija, su viskozne i one izlaskom na površinu sporo teku. Neutralne i kisele magme imaju visok sadržaj silicija, viskoznije su te bogate volatiliba i u kontaktu s vodom mogu stvoriti eksplozivne vulkanske erupcije.

Rezultati cijelostijenske kemijske analize ukazuju na sličan sastav sva tri analizirana uzorka tufa. Uzorke tufova karakterizira udio SiO_2 u rasponu od 46,47 tež.% do 54,71 tež.%. Svih pet tufova pokazuje i visoke vrijednosti Al_2O_3 (13,65 – 17,47 tež.%). Dobivene vrijednosti za gubitak žarenjem (LOI) su relativno visoke visoke i kreću se u rasponu od 14,00 tež.% do 20,80 tež.%

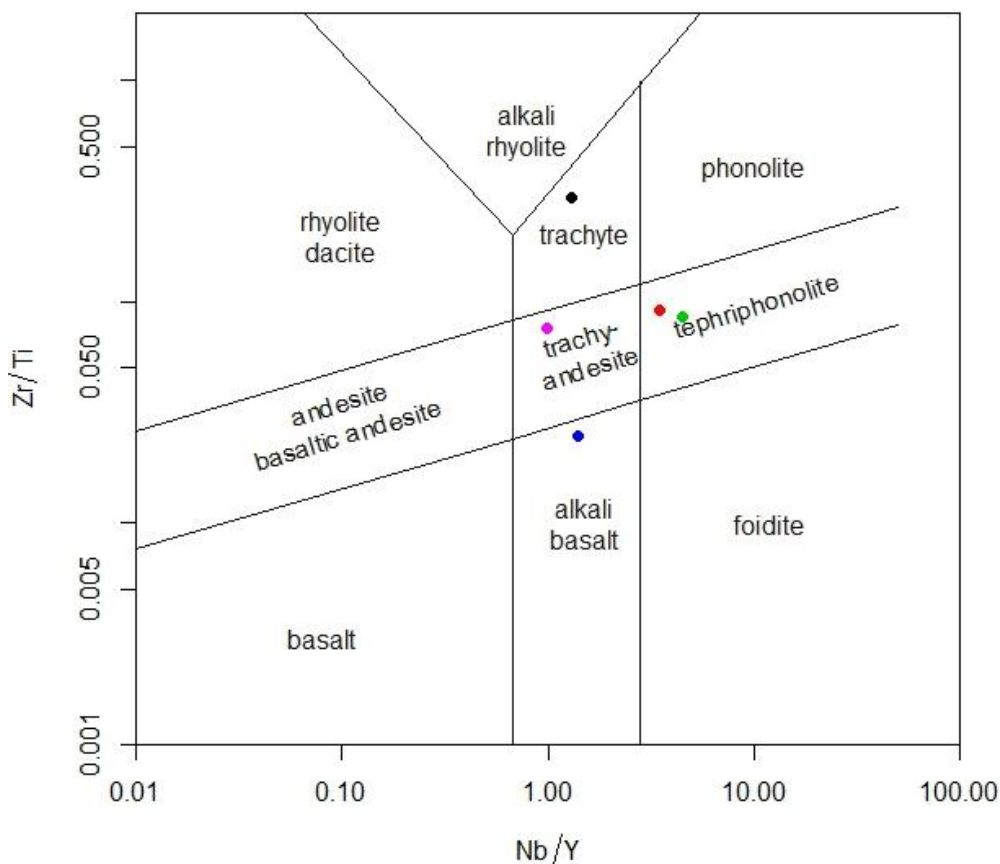
Kalcimetrija je pokazala, kao što je i očekivano, mali udio kalcita – između 2,44% i 5,52%.

Korištenjem TAS klasifikacijskog dijagrama (LE BAS i sur., 1986) određeno je da se uzorak BGM5 3/1 nalazi na granici kiselih i neutralnih stijena dok se ostali uzorci nalaze u polju kiselih stijena, što se vidi na slici 42.



Slika 42. TAS (*Total Alkalies vs. Silica*) klasifikacijski dijagram za vulkanske stijene prema LE BAS i sur. (1986) Točke u navedenim bojama označavaju pojedine uzorke tufova: plava – BGM5 3/1, zelena – BGM5 31/1, crvena – BGM5 34/1, crna – BGM5 55/1, ljubičasta – BGM5 77/1.

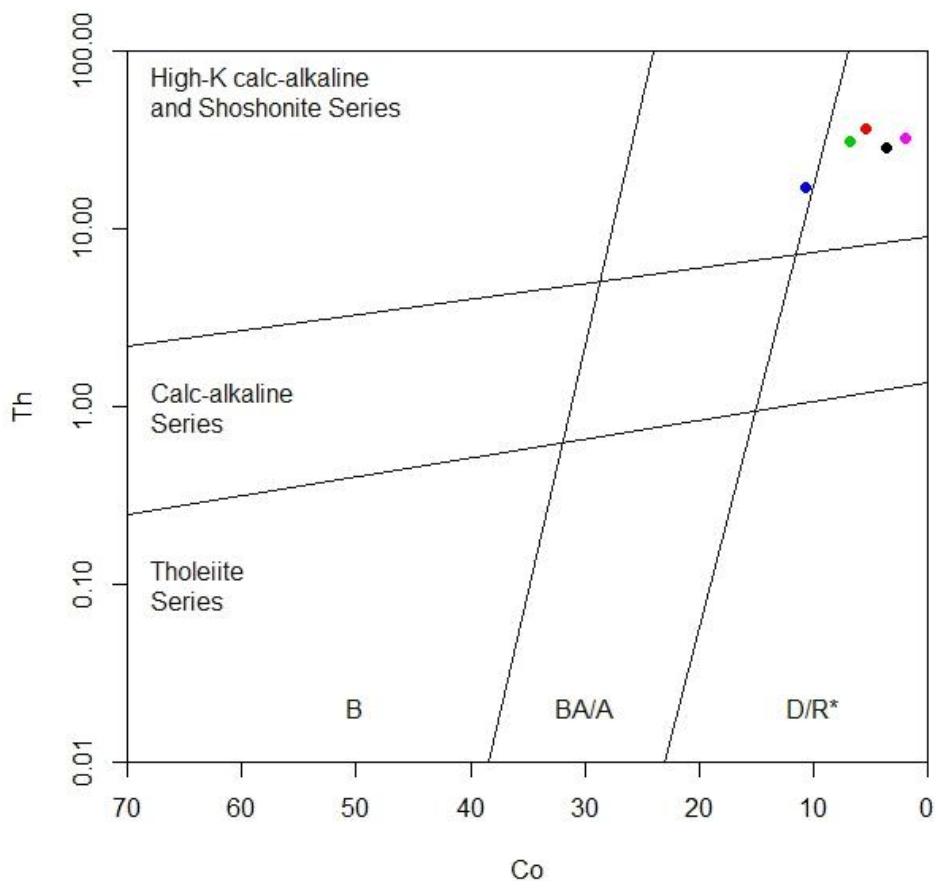
Prema omjeru SiO_2 , TAS klasifikacijski dijagram ukazuje kako se radi o kiselim stijenama, no udio Na_2O i K_2O kod izrazito alteriranih uzoraka predstavlja problem zbog lake mobilnosti natrija i kalija. Stoga se ne može sa sigurnošću reći da se radi o dacitu. Iz tog je razloga u svrhu točnije klasifikacije korišten klasifikacijski dijagram koji se temelji na omjerima imobilnih elemenata Zr/Ti i Nb/Y (WINCHESTER i FLOYD, 1977, modificirano prema PEARCE, 1996).



Slika 43. Klasifikacijski dijagram prema WINCHESTER i FLOYD (1977), modificirano prema PEARCE (1996). Točke u navedenim bojama označavaju pojedine uzorke tufova: plava – BGM5 3/1, zelena – BGM5 31/1, crvena – BGM5 34/1, crna – BGM5 55/1, ljubičasta – BGM5 77/1.

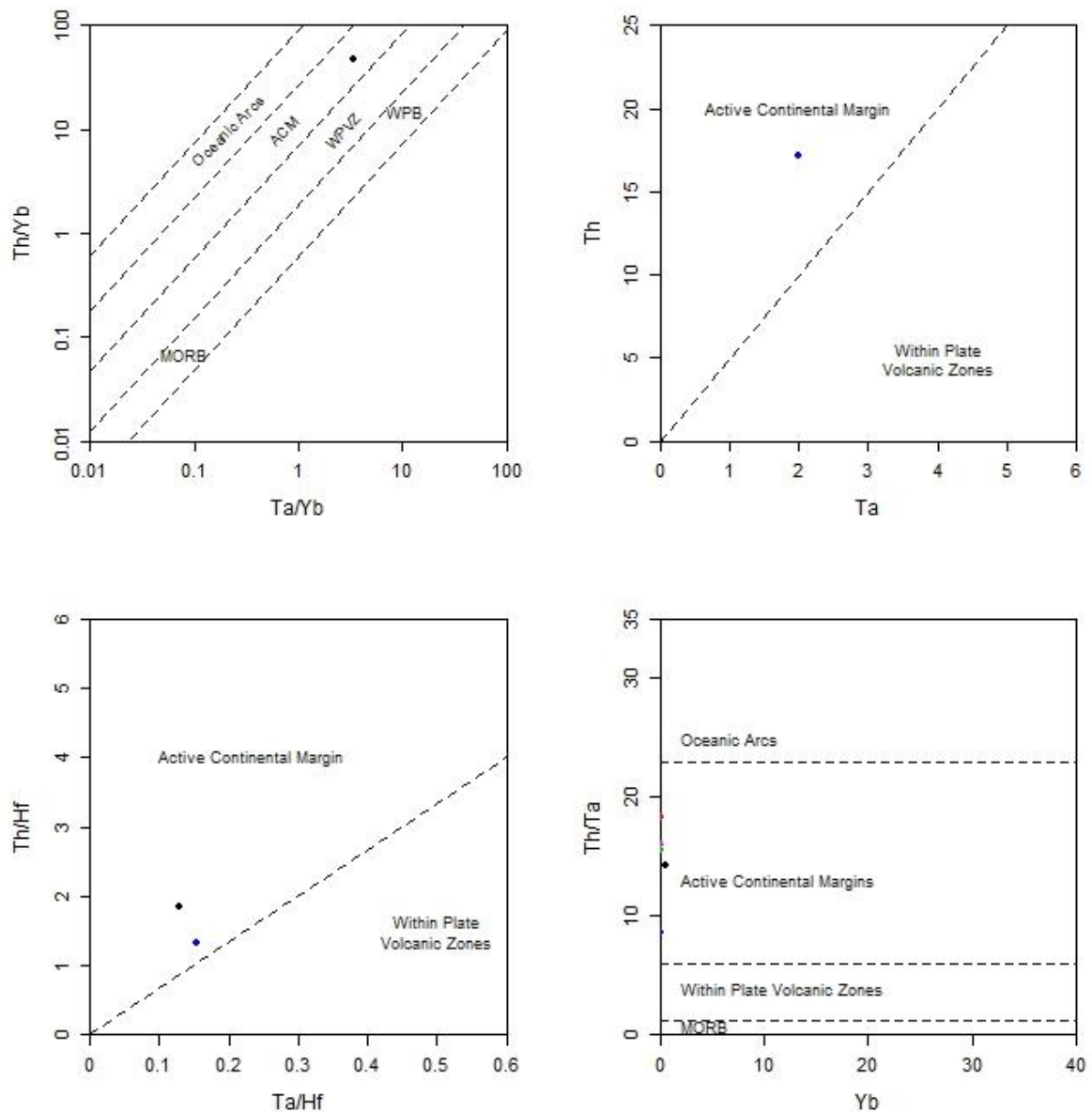
Klasifikacijski dijagram prema WINCHESTER i FLOYD (1977) prikazuje kako je uzorak BGM5 3/1 određen kao alkalijski bazalt, BGM5 55/1 kao trahit, BGM5 77/1 kao trahi-andezit, dok su uzorci BGM5 31/1 i BGM5 34/1 klasificirani kao tefrifonoliti. Postoji vjerojatnost da klasifikacijski dijagram (slika 43) ne predstavlja realnu situaciju zbog terigenog donosa. Prisutnost ilmenita unutar kategorije opakih minerala teške mineralne frakcije uzorka BGM5 3/1 je mogla promijeniti Zr/Ti omjer i tako nerealno prikazati uzorak u kategoriji bazalta.

Korišten je i klasifikacijski dijagram (HASTIE i sur., 2007) koji pokazuje kako uzorak BGM5 3/1 pripada bazaltno andezitnom, odnosno andezitnom polju kalcijsko-alkalijske serije s visokim udjelom kalija, dok ostali uzorci pripadaju polju dacita i riolita kalcijsko-alkalijske serije s visokim udjelom kalija (slika 44).



Slika 44. Klasifikacijski dijagram prema HASTIE i sur. (2007). Oznake: B – bazalt, BA/A – bazalt andezit i andezit, R/D – riolit i dacit. Točke u navedenim bojama označavaju pojedine uzorke tufova: plava – BGM5 3/1, zelena – BGM5 31/1, crvena – BGM5 34/1, crna – BGM5 55/1, ljubičasta – BGM5 77/1.

Za određivanje geotektonskog smještaja korišten je dijagram prema SCHANDL i GORTON (2002) (slika 45). Na dijagramu nisu prikazani svi uzorci jer su vrijednosti udjela traženih elemenata u pojedinim uzorcima izvan područja crtanja grafa.



Slika 45. Dijagrami za geotektonski smještaj kiselih vulkanskih stijena prema SCHANDL i GORTON (2002). Točke u navedenim bojama označavaju pojedine uzorke tufova: plava – BGM5 3/1, crna – BGM5 55/1.

Iz gornjeg desnog dijagrama je vidljivo da se uzorak BGM5 3/1 nalazi u polju aktivnog kontinentalnog ruba, ostali se uzorci također nalaze iznad isprekidane linije (udio Th im iznosi između 28,4 ppm i 36,6 ppm, dok je udio Ta ispod granice detekcije, manji od 2 ppm) te se može zaključiti kako i oni pripadaju aktivnom kontinentalnom rubu. Istu situaciju prikazuje i donji lijevi dijagram gdje je na ordinati omjer Th/Hf, kojih ima iznad limita detekcije, što omogućuje da se sve točke nalaze iznad isprekidane linije, odnosno da im je izvoriste određeno kao aktivni kontinentalni rub.

6.2. Pretpostavljena starost usporedbom sa prethodnim istraživanjima stupa BGM5

Dosadašnja istraživanja na lokalitetu Bukova glava (KOVAČIĆ i sur., 2015; 2017) su na temelju fosilnog sadržaja pokazala da vršni dio naslaga pripada *Anomalinoidea dividens* zoni donjeg sarmata, a geološki stup Bukova glava BGM5 se nastavlja upravo na te naslage. Starost naslaga na profilu BGM5 određena je u radu ILEKOVIĆ (2019) temeljem preklapanja stratigrafskih raspona određenih rodova i vrsta bentičkih foraminifera kao sarmat.

U tufovima je prisutan cirkon koji je koristan za određivanje radiometrijske starosti u budućim istraživanjima.

6.3. Geotektonski smještaj, evolucija taložnog bazena i okoliš taloženja

Većina aktivnih vulkana je povezana s granicama tektonskih ploča. Mineralni i geokemijski sastav tufa pokazatelj je sastava magme iz koje potječe i upućuje na geotektonski smještaj izvorišta (FISHER i SCHMINCKE, 1984).

Pomoću klasifikacijskih dijagrama, na temelju kemijskog sastava tufova, za geotektonski smještaj je određen aktivni kontinentalni rub, odnosno subdukcija, smještena u Istočnim Karpatima. U neogenu se aktivni kontinentalni rub nalazi u Karpatima i postupno se premješta od zapada prema istoku uz slabljenje vulkanske i seizmičke aktivnosti. Pred 17,5 milijuna godina on je bio na području Zapadnih Karpata i sjeverozapadnog dijela Istočnih Karpata, a sada zauzima područje jugoistočnog dijela Istočnih Karpata (KONEČNÝ i sur., 2002). Uz aktivni kontinentalni rub se povezuje prisutnost eksplozivnog tipa vulkanizma i kiselih stijena. Vulkanski pepeo se može prenositi na velike udaljenosti do čak deset tisuća kilometara daleko od izvora, ovisno o veličini čestica samog pepela (FISHER i SCHMINCKE, 1984), što upućuje na to kako je zaista moguće da je izvor vulkanizma za tufove na lokalitetu Bukova glava stvarno bio smješten u Istočnim Karpatima

Prema PAVELIĆ i KOVAČIĆ (2018) za donji sarmata je karakteristično podizanje morske razine i taloženja sitnozrnatih siliciklastičnih sedimenata, dok u gornjem sarmatu morska razina pada i talože se većinom pješčenjaci. Unutar sarmatskog slijeda mjestimice se pronalaze i bentoniti kao rezultat dijagenetske promjene vulkanskog stakla. To upućuje na post-riftni sarmatski vulkanizam, što se uklapa u pretpostavku starosti tufova analiziranih u ovom radu.

Na temelju alteracije vulkanskog stakla u smektite je pretpostavljeno da se vulkanski pepeo taložio u umjereno alkalnoj sredini, odnosno da se radi o marinskom okolišu. Prisutnost barita i marinskih planktonskih diatomeja potvrđuje tu tezu. Mineralna zajednica uzorka ukazuje na moguć terigen donos materijala u marinski okoliš.

7. Zaključak

- Rezultati dobiveni granulometrijskom analizom pokazuju kako su u uzorcima tufa dominantne čestice pelitnih dimenzija te ponegdje zastupljene čestice dimenzija pijeska.
- Tufovi su zbog velikog udjela vulkanskog stakla, koje je termodinamički nestabilno, podložni alteraciji. Metodom rendgenske difrakcije je određeno da su produkt alteracije minerali glina, točnije smektiti niskog do srednjeg naboja sloja; od kojih su uzorci BGM5 31/1 i BGM5 55/1 montmorilloniti, a ostali su uzorci određeni kao beidelliti.
- Na temelju alteracije vulkanskog stakla u smektite je pretpostavljeno da je vulkanski pepeo taložen u umjereno alkalnoj sredini, odnosno da se radi o marinskom okolišu.
- Barit nije uobičajen mineral koji se pronalazi u tufovima, a prisutan je u malim količinama u tufu BGM5 3/1 te u većem postotku u tufovima BGM5 31/1 i BGM5 34/1. Barit i marinske planktonske dijatomeje ukazuju da se taloženje zaista odvijalo u marinskom okolišu.
- Jarosit je sekundarni mineral koji je najvjerojatnije unutar uzoraka BGM5 3/1 i BGM5 55/1 formiran alteracijom pirita čije je prisustvo zabilježeno rendgenskom difrakcijskom analizom.
- Pretpostavljena je sarmatska starost tufova na temelju prethodnih istraživanja stupa BGM5.
- Na temelju klasifikacijskih dijagrama, u svrhu geokemijske analize, tufovi su određeni većinom kao kiseli piroklastiti, a geotektonski su smješteni u polje aktivnog kontinentalnog ruba.
- Kao izvor vulkanizma pretpostavlja se aktivni kontinentalni rub, odnosno subdukcija na prostoru Istočnih Karata.

8. Sažetak

Cilj istraživanja ovog diplomskog rada je istražiti mineraloški i geokemijski sastav miocenskih tufova s lokaliteta Bukova glava, nedaleko od Našica.

Istraživano područje u geotektonskom smislu pripada Sjevernohrvatskom bazenu. Sjevernohrvatski bazen je dio Panonskog bazenskog sustava koji je nastao na početku miocena uslijed kolizije i subdukcije Europske ploče pod Jadransku mikroploču. Razvoj bazena odvijao se kroz sin-riftnu i post-riftnu fazu. Sin-riftna faza je poznata po intenzivnoj vulkanskoj aktivnosti, a u post-riftnoj fazi, dolazi do njenog naglog slabljenja vulkanske aktivnosti. Prisustvo vulkanske aktivnosti vidljivo je na prostoru Sjevernohrvatskog bazena u obliku piroklastičnih stijena, koje su zastupljenije u sin-riftnoj fazi razvoja bazena.

Na svim je uzorcima napravljena XRD analiza (analiza rendgenske difrakcije) cjelokupnih uzoraka, te sitne frakcije, također je na svih pet uzoraka napravljena i cijelostijenska kemijska analiza te kalcimetrija. Uzorcima BGM5 3/1 i BGM5 31/1 je dodatno analiziran granulometrijski i modalni sastav, određeni su minerali teške i lake frakcije. Sastav teške mineralne frakcije je pomoću optičkog mikroskopa određen kvalitativno i kvantitativno. Sastav lake frakcije je optički određen samo kvalitativno jer u njoj prevladava devitrificirano vulkansko staklo.

Tufovi sadrže značajnu količinu vulkanskog stakla, koje je izmijenjeno u minerale gline, smektite. Rezultati Greene-Kelly testova pokazali su da su tri uzorka beidelliti (BGM5 3/1, BGM5 34/1 i BGM5 77/1), a druga dva montmorilloniti (BGM5 31/1 i BGM5 55/1). Svojstva bubrenja kalijevim kationima zasićenih uzoraka pokazala su da su naboji slojeva analiziranih smektita srednjeg do niskog stupnja.

Prema rezultatima mineraloških i geokemijskih istraživanja te usporedbom s prethodnim istraživanjima tufova ovog područja je pretpostavljeno da su analizirani uzorci sarmatske starosti te su taloženi u marinskom okolišu. Kao izvor vulkanizma je pretpostavljen aktivni kontinentalni rub u Istočnim Karpatima.

9. Summary

The aim of the research within this master thesis is to analyse the mineralogical and geochemical composition of Miocene tuffs from Bukova glava locality, not far from the town of Našice.

The researched area in the geotectonic sense belongs to the North Croatian basin. The North Croatian Basin is a part of the Pannonian basin, which originated in the Early Miocene due to collision and subduction of the European plate under the Adriatic microplate. The basin evolution took place through the syn-rift and post-rift phases. Syn-rift phase, is characterized by high volcanic activity, and post-rift phase, is characterized by rapidly decreasing volcanism. The presence of volcanic activity of the North Croatian Basin is visible in appearance of pyroclastic rocks, which are more numerous in syn-rift phase of basin evolution.

All samples were analysed using XRPD (X-ray powder diffraction), chemical analyses (major and trace elements) and calcimetry. On samples BGM5 3/1 and BGM5 31/1 granulometric analysis and modal composition analysis were carried out. Heavy mineral assemblage analysis and light mineral assemblage analysis were carried out also on those two samples together with petrographic determinations.

Tuffs contain a significant amount of volcanic glass, which was altered to clay minerals, smectites. Results of Greene-Kelly tests showed that three samples are beidellite minerals (BGM5 3/1, BGM5 34/1 and BGM5 77/1), and the other two are montmorillonit minerals (BGM5 31/1 and BGM5 55/1). Properties of K-saturated samples showed that smectites are medium to low-charged.

The results of mineralogical and geochemical analyses have shown that tuffs are most likely Sarmatian age and they are deposited in the marine environment. The active continental margin in the Eastern Carpathians has been assumed as a source of volcanism.

10. Literatura

- BERGAYA, F., LAGALY, G. (2006): General introduction: Clays, clay minerals and clay science. U: Handbook of Clay Science (Ur.: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G.), Elsevier, Amsterdam, 1–18.
- BISHOP J. (1988): The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature*, 341–343.
- BROWN, G. (1961): The X-ray identification and crystal structures of clay minerals.– Mineralogical Society, Clay Minerals Group, London, 544 str.
- CHRISTIDIS, G.E., EBERL, D.D. (2003): Determination of layer charge characteristics of smectites. *Clay. Clay Miner.*, 51, 644–655. doi: 10.1346/CCMN.2003.0510607
- EMMERICH, K., WOLTERS, F., KAHR, G., LAGALY, G. (2009): Clay profiling: The classification of montmorillonites. *Clay. Clay Miner.*, 57, 1, 104–114. doi: 10.1346/CCMN.2009.0570110
- FISHER, R.V., SCHMINCKE, H.U. (1984): *Pyroclastic Rocks*. Springer-Verlag, Berlin, 472 str.
- FOLK, R.L., WARD, W.C. (1957): Brazor River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology* 27, 3–26.
- GORJANOVIĆ-KRAMBERGER D. (1897): *Geologija okolice Kutjeva*. Rad JAZU, Zagreb, 131, 10–29.
- GREENE-KELLY, R. (1955): Dehydration of the montmorillonite minerals.– *Mineral. Mag.*, 30, 604–615. doi: 10.1180/minmag.1955.030.228.06
- HARZHAUSER, M., PILLER, W.E. (2007): Benchmark data of a changing sea – Palaeogeography, palaeobiogeography and events in the Central Paratethys during the Miocene. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 253, 8–31.
- HORVATH, F., BADA, G., SZAFIAN, P., TARI, G., ADAM, A., CLOETINGH, S. (2006): Formation and deformation of the Pannonian Basin: constraints from observational data.- U: Gee, D.G. & Stephenson, R.A. (ur.): *European Lithosphere Dynamics*. Geol. Soc. London, Mem., 32, 191–206.
- 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, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 48 str.
- FERRAGE, E., LANSON, B., SAKHAROV, B.A., DRITS, V.A. (2005): Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90, 1358–1374.
- KEČA, P. (2020): Mineralni sastav tufa s Bukove glave kod Našica. Seminar III, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 24. str.
- KIŠPATIĆ M. (1916): Eruptivgesteine des Krndija – Gebirges. *Glasnik Hrvatskog prirodoslovnog društva*, Zagreb, 28, 65–79.
- KONEČNÝ, V., KOVÁČ, M., LEXA, J., ŠEFARA, J. (2002): Neogene evolution of the Carpatho-Pannonian region: an interplay of subduction and back-arc diapiric uprise in the mantle. *EGU Stephan Mueller Special Publication Series 1*, 105–123.
- KOROLIJA, B., JAMIČIĆ, D. (1989): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Našice L34–85. Geološki zavod, Zagreb (1988); Savezni geološki institut, Beograd, 40 str.
- KOVAČIĆ, M. (2004): Sedimentologija gornjomiocenskih naslaga jugozapadnog dijela Panonskog bazena. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1–203.
- KOVAČIĆ, M., PAVELIĆ, D. (2017): Neogene stratigraphy of the Slavonian mountains. Neogene of Central and South-Eastern Europe. 7th international workshop, 28–31 May 2017-Velika, Field trip guidebook, 5–9.
- KOVAČIĆ, M., PAVELIĆ, D. (2018): Vodič ekskurzije kroz Panonski bazen, 22 str.
- KOVAČIĆ, M., MARKOVIĆ, F., ČORIĆ, S., PEZELJ, Đ., HERNITZ-KUČENJAK, M., PREMEC-FUČEK, V., BALEN, D. (2015): Geological section Nježić - Badenian marine sediments with tuff. 5. Hrvatski geološki kongres - Vodič ekskurzija. Hrvatski geološki institut, Zagreb, 44–47.
- KOVAČIĆ, M., VRSALJKO, D., PEZELJ, Đ., PREMEC FUČEK, V., HERNITZ-KUČENJAK, V., GALOVIĆ, I., ČORIĆ, S., ZALOVIĆ, M. i MARKOVIĆ, F. (2017): A middle miocene marine deposition with pyroclastics. U: Field Trip Guidebook (eds. Kovačić, M., Wacha, L. & Horvat, M.). 7th International Workshop on the Neogene from the Central and South-Eastern Europe, Velika, 19–21.

- MANGE, M. A., MAURER, H. F. W. (1992): *Heavy Minerals in Colour*. Chapman i Hall, London, 151 str.
- MARKOVIĆ, F. (2017): *Miocenski tufovi Sjevernohrvatskoga bazena*. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 174 str.
- MARKOVIĆ, F., KUIPER, K., CORIĆ, S., HAJEK-TADESSE, V., HERNITZ KUČENJAK, M., BAKRAČ, K., PEZELJ, Đ., KOVAČIĆ, M. (2021): Middle Miocene marine flooding: New $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age constraints with integrated biostratigraphy on tuffs from the North Croatian Basin. *Geologia Croatica*, 74, 237–252.
- MOORE, D.M., REYNOLDS Jr. R.C. (1997): *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*.– Oxford University Press, Oxford, 378 str.
- OLIĆ, I. (2018) : *Mineraloške i geokemijske karakteristike srednjemiocenskih tufova s lokaliteta Bukova glava, Krndija*. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 53 str.
- PAMIĆ, J. (1999): *Kristalinska podloga južnih dijelova Panonskog bazena – temeljena na površinskim i bušotinskim podacima*. *Nafta*, 50/9, 291–310.
- 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. (2002): The South-Western Boundary of Central Paratethys. *Geologia Croatica*, 55/1, 83–92.
- PAVELIĆ, D., KOVAČIĆ, M., MIKNIĆ, M., AVANIĆ, R., VRSALJKO, D., BAKRAČ, K., TIŠLJAR, J. (2003): Environments in the Slavonian Mts. Area (northern Croatia). U: VLAHOVIĆ, I. & TIŠLJAR, J. (ured.): *Evolution of Depositional Environments from the Palaeozoic to the Quaternary in the Karst Dinarides and the Pannonian Basin*. 22nd IAS Meeting of Sedimentology. Opatia – September 17–19, 2003, Field Trip Guidebook, Zagreb, 173–181.
- PAVELIĆ, D., KOVAČIĆ, M. (2018): Sedimentology and stratigraphy of the Neogene rift-type North Croatian Basin (Pannonian Basin System, Croatia): A review. *Marine and Petroleum Geology*. Zagreb, 455–469.

- POLJAK, J. (1923): Prinos geološkom i morfološkom poznavanju Krndije. Glasnik Hrv. prirod. dr. Sv. 1 i 2. Zagreb.
- RÖGL, F., STEININGER, F. F. (1983): Vom Zerfall der Tethys zu Mediterran und Paratethys. Die Neogene Palaeogeographie und Palinspastik des zirkum-mediterranen Raumes. Annalen des Naturhistorischen Museums, Wien, 85/A, 135–163.
- SCHMID, S. M., BERNOULLI, D., FUEGENSCHUH, B., MATENCO, L., SCHEFER, S., SCHUSTER, R., TISCHLER, M., USTASZEWSKI, K. (2008.): The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system – correlation and evolution of tectonic units. Swiss J. Geosciences 101, Basel, 139–183.
- STARKEY, H.C., BLACKMON, P.D., HAUFF, P.L. (1984): The Routine Mineralogical Analysis of Clay-Bearing Samples. U.S. Geol. Surv. Bull., 1563, Washington, 32 str.
- STUR D. (1862): Die neogen-tertiären Ablagerungen von West-Slavonien. Jahrb. Geol. Reichsanst, Wien, 12/2.
- ŠUŠNJAR, S. (2022) : Mineraloške značajke sarmatskih tufova s Bukove glave, Krndija. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 53 str.
- TIŠLJAR, J. (2004): Sedimentologija klastičnih i silicijskih taložina. Zagreb, 426 str.
- TOLIĆ, LJ. (1960): Analiza sirovinske baze tvornice cementa Našice. Arhiv rudišta Geol. zavoda br. 3301, Zagreb.
- VRKLJAN, M., BOROJEVIĆ ŠOŠTARIĆ, S., TOMAŠIĆ, N. (2018): Optička mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Zagreb, 331 str.
- VRSALJKO, D., JAPUNDŽIĆ, S., BOŠNJAK MAKOVEC, M., BORTEK, Ž., SREMAC, J. (2015): Novi nalazi srednjomiocenskih fosila s lokaliteta Bukova glava (Našice, Hrvatska). U: Horvat, M. i Wacha, L. (ured.): Knjiga Sažetaka, V. Hrvatski geološki kongres, Osijek, 23–25.09.2015., Hrvatski geološki institut, 122–123.
- WHITNEY, D. L., EVANS, B. W. (2010): Abbreviations for names of rock-forming minerals. American Mineralogist 95, 185–187.
- WOLTERS, F., LAGALY, G., KAHR, G., NUEESCH, R., EMMERICH, K. (2009): A comprehensive characterization of dioctahedral smectites. Clays and Clay Minerals, 57, 1, 115–133.

Internetski izvori:

Izvor 1: Google Earth. Dostupno na: <https://www.google.com/earth/> (pristupljeno: 30.06.2020.)

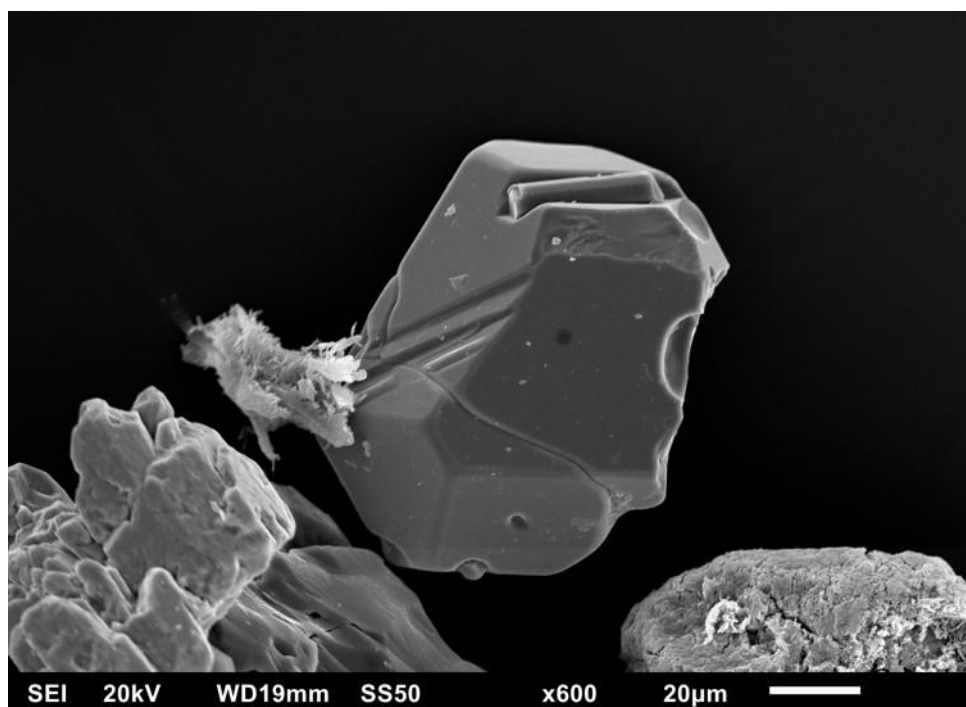
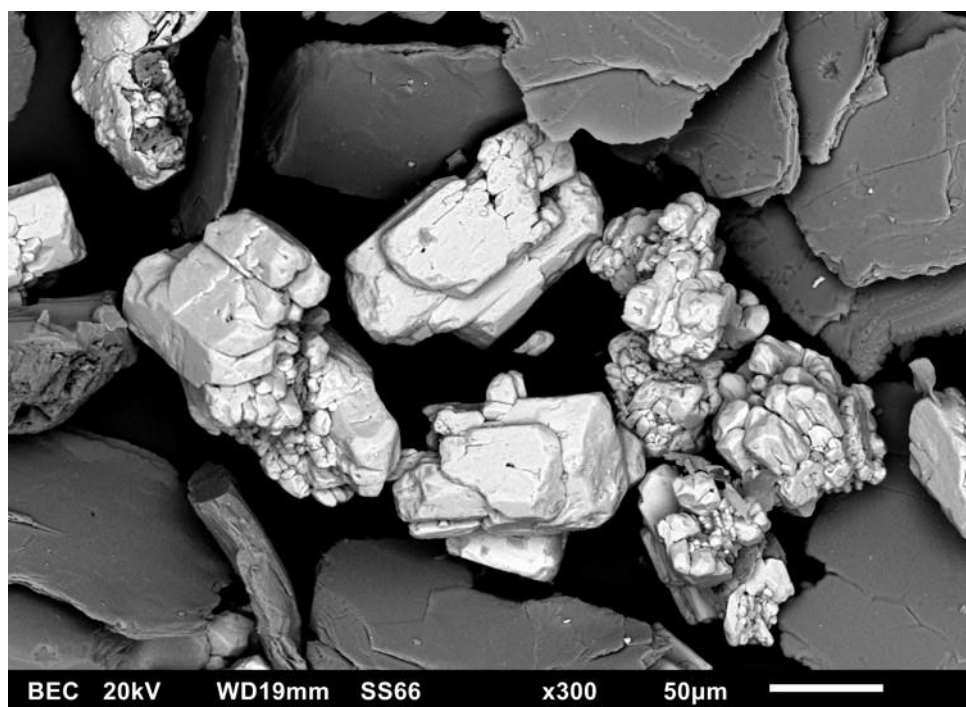
11. Table

TABLA 1 - SEM fotografije minerala teške frakcije uzorka BGM5 31/1

A – barit okružen biotitom ; B - ilmenit s uklopkom apatita (izrađeno u sklopu završnog rada KEČA, 2020).

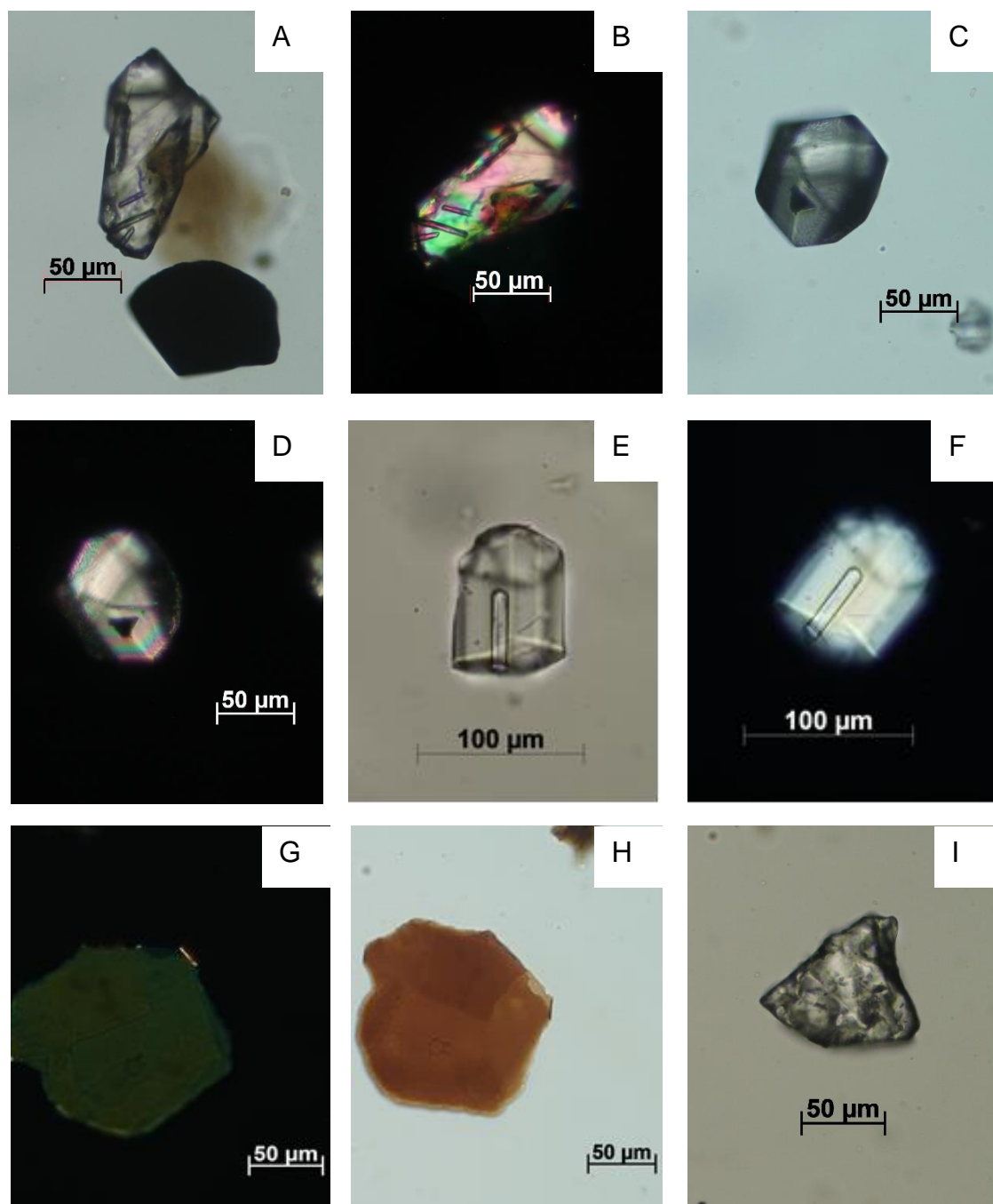
TABLA 2 – fotografirana zrna teške mineralne frakcije uzorka BGM5 3/1 i 31/1

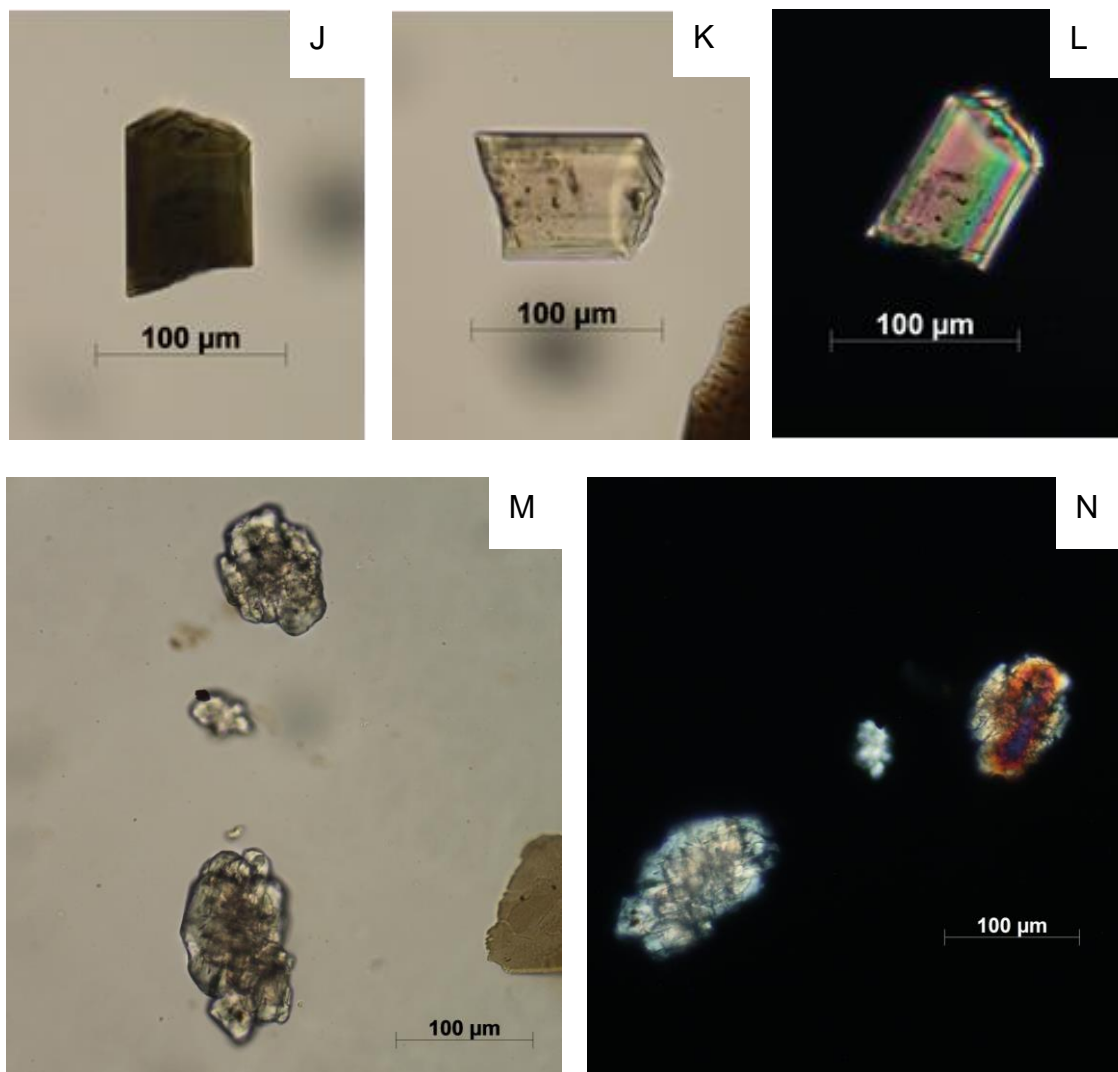
A, B, C, D – cirkon; E, F – apatit; G, H – pseudoheksagonski presjek biotita; I – granat; J, K, L – turmalin; M, N – barit.

TABLA 1 - SEM fotografije minerala teške frakcije uzorka BGM5 31/1

SEM fotografije minerala teške frakcije uzorka BGM5 31/1: A – barit okružen biotitom ; B - ilmenit s uklopkom apatita (izrađeno u sklopu završnog rada KEČA, 2020).

TABLA 2 – fotografirana zrna teške mineralne frakcije uzoraka BGM5 3/1 i 31/1





A, B, C, D – cirkon; E, F – apatit; G, H – pseudoheksagonski presjek biotita; I – granat; J, K, L – turmalin; M, N – barit.

12. Prilozi

PRILOG 1 – Rezultati granulometrijske analize

Prilog 1.1. Masa zaostala na sitima i udio pojedinih frakcija uzorka BGM5 3/1.

Prilog 1.2. Masa zaostala na sitima i udio pojedinih frakcija uzorka BGM5 31/1.

PRILOG 2 - Rezultati rendgenske difrakcije

Prilog 2.1. Rendgenografski podatci za cjeloviti uzorak BGM5 3/1.

Prilog 2.2. Rendgenografski podatci za cjeloviti uzorak BGM5 31/1.

Prilog 2.3. Rendgenografski podatci za cjeloviti uzorak BGM5 34/1.

Prilog 2.4. Rendgenografski podatci za cjeloviti uzorak BGM5 55/1.

Prilog 2.5. Rendgenografski podatci za cjeloviti uzorak BGM5 77/1.

PRILOG 3 – Rezultati XRD analize sitne frakcije uzoraka (vrijednosti za bazalni refleks)

Prilog 3.1. Vrijednosti međumrežnih razmaka nakon zasićivanja etilen-glikolom i žarenja na 400°C i 550°C.

Prilog 3.2. Vrijednosti međumrežnih razmaka nakon Greene-Kelly testa.

Prilog 3.3. Vrijednosti međumrežnih razmaka nakon zasićivanja kalijevim kationima.

PRILOG 1 - Rezultati granulometrijske analize

Prilog 1.1. Masa zaostala na sitima i udio pojedinih frakcija uzorka BGM5 3/1.

BGM5 3/1				
Phi Φ	Mjere (mm)	Mase (g)	Udio (%)	Kumulativno (%)
2	0,25-0,5	0,235	0,23	100,00
3	0,125-0,25	1,661	1,62	99,77
4	0,063-0,125	33,176	32,33	98,15
≥ 5	<0,063	67,528	65,82	65,82
		$m_{uk} = 102,60$		

Prilog 1.2. Masa zaostala na sitima i udio pojedinih frakcija uzorka BGM5 31/1.

BGM5 31/1				
Phi Φ	Mjere (mm)	Mase (g)	Udio (%)	Kumulativno (%)
2	0,25-0,5	0,944	0,77	100,00
3	0,125-0,25	22,076	17,88	99,23
4	0,063-0,125	31,092	25,19	81,35
≥ 5	<0,063	69,328	56,16	56,16
		$m_{uk} = 123,44$		

PRILOG 2 - Rezultati rendgenske difrakcije

Prilog 2.1. Rendgenografski podatci za cjeloviti uzorak BGM5 3/1.

Položaj difrakcijskog maksimuma (°2Th.)	d-međumrežni razmak (Å)	Relativni intenzitet (%)	Mineral	h	k	l
6.30	14.018	100	MG - smektit (beidellit)	0	0	1
11.72	7.5482	43	gips	0 1	2 1	0 0
19.87	4.4655	31	MG - smektit (beidellit)	0 1	2 1	0 0
20.77	4.2741	11	gips, kvarc			
22.04	4.0308	4	opal-CT/tridimit			
23.46	3.7885	7	gips	0 0	3 4	1 0
26.72	3.3339	19	MG - smektit (beidellit), kvarc			
28.58	3.1210	13	pirit	1	1	1
29.19	3.0572	10	gips	1	4	-1
31.19	2.8656	3	gips	0	0	2
33.09	2.7047	28	pirit	2	0	0
34.91	2.5684	5	MG - smektit (beidellit); gips			
37.12	2.4201	18	pirit	2	1	0
40.80	2.2097	12	pirit; gips; MG - smektit (beidellit)			
47.45	1.9144	10	pirit	2	2	0
50.36	1.8106	3	gips	2	6	-2
54.10	1.6938	2	opal-CT/tridimit; MG - smektit (beidellit)			
56.31	1.6325	25	pirit; opal-CT/tridimit			
59.06	1.5630	4	pirit	2	2	2
61.96	1.4964	10	MG - smektit (beidellit)	0	6	0
64.27	1.4482	6	pirit	3	2	1

Prilog 2.2. Rendgenografski podatci za cjeloviti uzorak BGM5 31/1.

Položaj difrakcijskog maksimuma (°2Th.)	d- međumrežni razmak (Å)	Relativni intenzitet (%)	Mineral	h	k	l
5.99	14.7575	100	MG - smektit (montmorillonit)	0	0	1
17.69	5.0147	2	MG - smektit (montmorillonit)			
19.82	4.4803	16	MG - smektit (montmorillonit)	1	0	0
21.91	4.0560	2	MG - smektit (montmorillonit)			
27.82	3.2071	7	titanit			
28.55	3.1263	1	pirit	1	1	1
29.69	3.0090	2				
30.20	2.9596	2	MG - smektit (montmorillonit); titanit			
31.78	2.8155	1	MG - smektit (montmorillonit); titanit			
33.05	2.7100	3	pirit	2	0	0
35.03	2.5618	5	MG - smektit (montmorillonit)	1 2	3 0	0 0
37.06	2.4260	4	pirit			
40.72	2.2161	3	MG - smektit (montmorillonit)	2 0	2 4	1 1
44.53	2.0348	6	titanit			
47.41	1.9177	1	MG - smektit (montmorillonit)			
50.79	1.7962	2	titanit			
54.16	1.6936	2	MG - smektit (montmorillonit)	3 1 2	1 5 4	1 1 1
56.27	1.6350	3	pirit; titanit	3	1	1
61.94	1.4983	4	MG - smektit (montmorillonit)	0	6	0

Prilog 2.3. Rendgenografski podatci za cjeloviti uzorak BGM5 34/1.

Položaj difrakcijskog maksimuma (°2Th.)	d- međumrežni razmak (Å)	Relativni intenzitet (%)	Mineral	h	k	l
5.85	15.1087	70	MG - smektit (beidellit)	0	0	1
8.89	9.9610	50				
11.68	7.5687	55	MG - smektit (beidellit)			
11.70	7.5600	100				
17.50	5.0637	22	MG - smektit (beidellit)			
17.54	5.0637	11				
19.79	4.4824	81	MG - smektit (beidellit)	0 1 1	2 1 2	0 0 1
20.79	4.2685	71	kvarc	1	0	0
21.95	4.0456	8	opal-CT/tridimit			
23.43	3.7941	9	opal-CT/tridimit			
26.68	3.3386	7				
29.25	3.0510	25	MG - smektit (beidellit)			
33.05	2.7082	12	MG - smektit (beidellit)			
34.89	2.5698	18	MG - smektit (beidellit)	2	0	1
38.49	2.3369	8	opal-CT/tridimit; smektit (beidellit)			
40.56	2.2225	5	MG - smektit (beidellit)	0 0	4 4	1 2
44.69	2.0260	46	opal-CT/tridimit; smektit (beidellit)			
54.05	1.6954	7	smektit (beidellit)			
56.27	1.6335	4	opal-CT/tridimit; smektit (beidellit)			
60.42	1.5310	2	opal-CT/tridimit			
61.97	1.4962	23	MG - smektit (beidellit)	0	6	0

Prilog 2.4. Rendgenografski podatci za cjeloviti uzorak BGM5 55/1.

Položaj difrakcijskog maksimuma (°2Th.)	d- međumrežni razmak (Å)	Relativni intenzitet (%)	Mineral	h	k	l
5.76	15.3319	100	MG – smektit (montmorillonit)	0	0	1
8.88	9.9479	5				
10.84	8.1564	7	gips			
11.70	7.5600	50	gips	0	2	0
17.46	5.0750	2	MG – smektit (montmorillonit)			
19.86	4.4667	15	MG – smektit (montmorillonit)	1	0	0
20.78	4.2714	19	gips	1	2	-1
23.44	3.7926	12	gips	0 0	3 4	1 0
26.68	3.3388	10	kvarc; MG – smektit (montmorillonit)			
27.72	3.2151	5	MG – smektit (montmorillonit)			
27.85	3.2006	33	MG – smektit (montmorillonit)			
29.15	3.0616	11	gips	1	4	-1
31.08	2.8750	2	gips	0	0	2
34.92	2.5672	5	MG – smektit (montmorillonit)	1 2	3 0	1 1
35.45	2.5299	5	gips; MG – smektit (montmorillonit)			
36.24	2.4770	3	gips; opal-CT/tridimit; MG – smektit (montmorillonit)			
41.81	2.1590	2	MG – smektit (montmorillonit)	2 0	2 4	1 1
42.41	2.1297	2	kvarc	2	0	0
44.63	2.0288	3	gips			
47.87	1.8987	2	gips	0 0 0	8 6 1	0 1 3
54.26	1.6893	1	MG – smektit (montmorillonit)	3 1 2	1 5 4	1 1 1
62.05	1.4944	3	MG – smektit (montmorillonit)	0	6	0

Prilog 2.5. Rendgenografski podatci za cjeloviti uzorak BGM5 77/1.

Položaj difrakcijskog maksimuma (°2Th.)	d- međumrežni razmak (Å)	Relativni intenzitet (%)	Mineral	h	k	l
5.77	15.3088	100	MG - smektit (beidellit)	0	0	1
13.29	6.6589	4				
17.28	5.1277	12	MG - smektit (beidellit)			
19.87	4.4642	83	MG - smektit (beidellit)	0 1	2 1	0 0
27.59	3.2309	25	kvarc			
29.12	3.0638	15	MG - smektit (beidellit)			
29.26	3.0498	16	MG - smektit (beidellit)			
35.20	2.5473	20	MG - smektit (beidellit)			
35.93	2.4971	9	opal-CT/tridimit			
41.01	2.1990	10	MG - smektit (beidellit)	0 0	4 4	1 2
44.60	2.0301	4	opal-CT/tridimit			
54.18	1.6916	6	opal-CT/tridimit; MG - smektit (beidellit)			
62.00	1.4956	29	MG - smektit (beidellit)	0	6	0
64.93	1.4350	5	opal-CT/tridimit			

PRILOG 3 – Rezultati XRD analize sitne frakcije uzoraka (vrijednosti za bazalni refleks)

Prilog 3.1. Vrijednosti međumrežnih razmaka nakon zasićivanja etilen-glikolom i žarenja na 400°C i 550°C.

	d(A)				
	3/1	31/1	34/1	55/1	77/1
AD	12,4158	14,9399	15,1575	15,2881	15,0983
EG	16,8520	16,7130	16,5983	16,7199	17,1062
400°C	10,0900	9,9796	10,0228	9,9592	9,8903
550°C	9,9309	9,7680	9,7680	9,9434	9,5498

Prilog 3.2. Vrijednosti međumrežnih razmaka nakon Greene-Kelly testa.

	d(A)				
	BGM5 3/1	BGM5 31/1	BGM5 34/1	BGM5 55/1	BGM5 77/1
Li - AD	12,3689	12,9020	12,7745	12,3377	12,2583
Li – 200°C	9,9775	9,9409	9,9571	9,9364	13,4558
Li - GL	17,7089	9,4936	17,6484	9,1621	17,6742

Prilog 3.3. Vrijednosti međumrežnih razmaka nakon zasićivanja kalijevim kationima.

	d(A)				
	BGM5 3/1	BGM5 31/1	BGM5 34/1	BGM5 55/1	BGM5 77/1
K - AD	12,4789	12,2835	12,6163	12,4109	12,4008
K – EG	16,0250	14,4765	14,2594	15,9627	15,8863