Mineralni sastav zelenih nakupina iz vulkanoklastičnih stijena Donjeg Jesenja

Šarić, Lovro

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:346802

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Lovro Šarić

MINERALNI SASTAV ZELENIH NAKUPINA IZ VULKANOKLASTIČNIH STIJENA DONJEG JESENJA

Seminar III
Preddiplomski studij geologije

Mentor:
Darko Tibljaš

Zagreb, 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Seminar III

MINERALNI SASTAV ZELENIH NAKUPINA IZ PIROKLASTIČNIH STIJENA DONJEG JESENJA

Lovro Šarić

Rad je izrađen: Mineraloško petrografski zavod, Horvatovac 95

Sažetak:

U ovome radu analiziran je mineraloški sastav zelenih nakupina iz miocenskih zeolitiziranih tufova iz kamenoloma Donjega Jesenja. Naslage predstavljaju piroklastite koji su taloženi u miocenskom bazenu Hrvatskog zagorja. Korištene su optičke metode analize uzoraka pomoću lupe, kvalitativna (te semi- kvantitativna) metoda rendgenske difrakcije na praškastome uzorku (PXRD) te žarenje uzorka radi razlikovanja minerala heulandita od klinoptilolita, koji tvore seriju čvrstih otopina. Identificirani su minerali iz skupine zeolita (klinoptilolit, heulandit), različiti minerali iz skupine feldspata, opal – CT, biotit, a zeleni mineral na kojem je zapravo bilo težište rada determiniran je kao seladonit. Minerali su interpretirani kao produkti devitrifacijskoga procesa vulkanskoga stakla pod utjecajem vodenoga medija.

Ključne riječi: mineraloški sastav, rendgenska difrakcija na praškastom uzorku (PXRD), vulkanoklastične naslage, filosilikati, zeoliti, žarenje

Rad sadrži: 43+IV stranica, 24 slika, 5 tablica, 29 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: prof. dr. sc. Darko Tibljaš, PMF, Zagreb

Ocjenjivači:

prof. dr. sc. Nenad Tomašić PMF, Zagreb

izv. prof. dr. sc. Đurđica Pezelj PMF, Zagreb

Datum završnog ispita: 15. 07. 2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Seminar III

MINERALOGICAL COMPOSITION OF GREEN MASSES FROM VOLANOCLASTIC ROCKS OF DONJE JESENJE

LOVRO ŠARIĆ

Thesis completed in: Division of Mineralogy and Petrology, Department of Geology, Faculty of Science

Abstract:

In this work, analysis of the mineralogical composition of Miocene aged zeolite bearing tuffs from the Donje Jesenje quarry was carried out. The analysed deposits represent pyroclastic sedimentation during the Miocene period in the Hrvatsko Zagorje Basin. Optical analysis was carried out using a magnifier whilst the qualitative and semi – quantitative chemical analysis was carried out using X- ray powder diffraction (PXRD). Due to the possible presence of heulandite, wich forms a solid solution series with clinoptilolite, calcination was carried out on the samples to be able to distinguish them from one another. Identified minerals belong to the zeolite group (clinoptilolite, heulandite), Opal- CT, feldspars, biotite and the green mica of interest is identified as being a mineral from the celadonite group. The identified minerals are interpreted as being alteration products during the devitrification process of volcanic glass in interaction with aqueous media.

Keywords: mineralogical composition, powder X- ray diffraction (PXRD), volcanoclastic deposits, phyllosilicates, zeolites, calcination

Seminar contains: 43+IV pages, 24 figures, 29 references, and 5 Tables

Original in: Croatian …

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

Supervisor: prof. dr. sc. Darko Tibljaš, PMF, Zagreb

Reviewers: prof. dr. sc. Nenad Tomašić, PMF, Zagreb;

izv. prof. dr. sc. Đurđica Pezelj, PMF, Zagreb

Date of the final exam: 15. 07. 2021

Sadržaj

1. Uvod 1
2. Pregled dosadašnjih istraživanja 2
3. Materijali i metode istraživanja 13
4. Rezultati 25
5. Rasprava 36
   5.1. Rezultati rendgenske difrakcije 36
6. Zaključak 41
7. Literatura 42

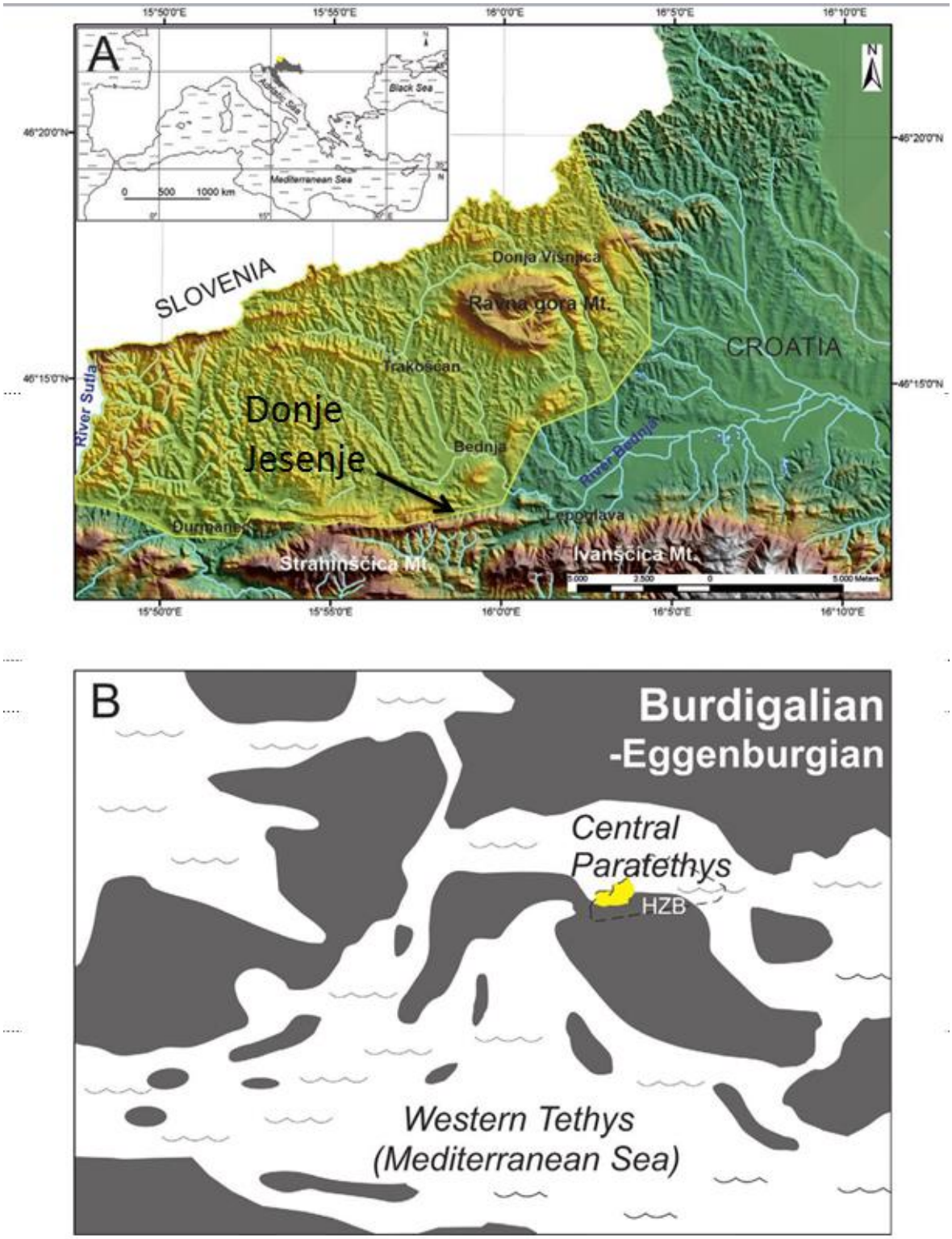
1. Uvod

Ovaj rad se bavi problematikom odredbe sastava zelenih nakupina koje se mogu pronaći unutar piroklastičnih stijena Donjeg Jesenja koje su analizirane i ranije, ali se javljao problem separacije pa su ovdje analizirane nakupine koje su se donekle razlikovale po izgledu.

Cilj ovoga rada jest utvrditi koji je točan mineraloški sastav promatranih zelenih nakupina kako bi se u široj slici moglo razjasniti kemijske procese koji su se odvijali prilikom alteracije stijenskoga materijala te opisati sredinu u kojoj se materijal nalazio tijekom tih procesa. Metode koje su korištene za odredbu navedenih procesa jesu rendgenska difrakcija na praškastom uzorku (PXRD – powder X- ray diffraction).

2. Pregled dosadašnjih istraživanja

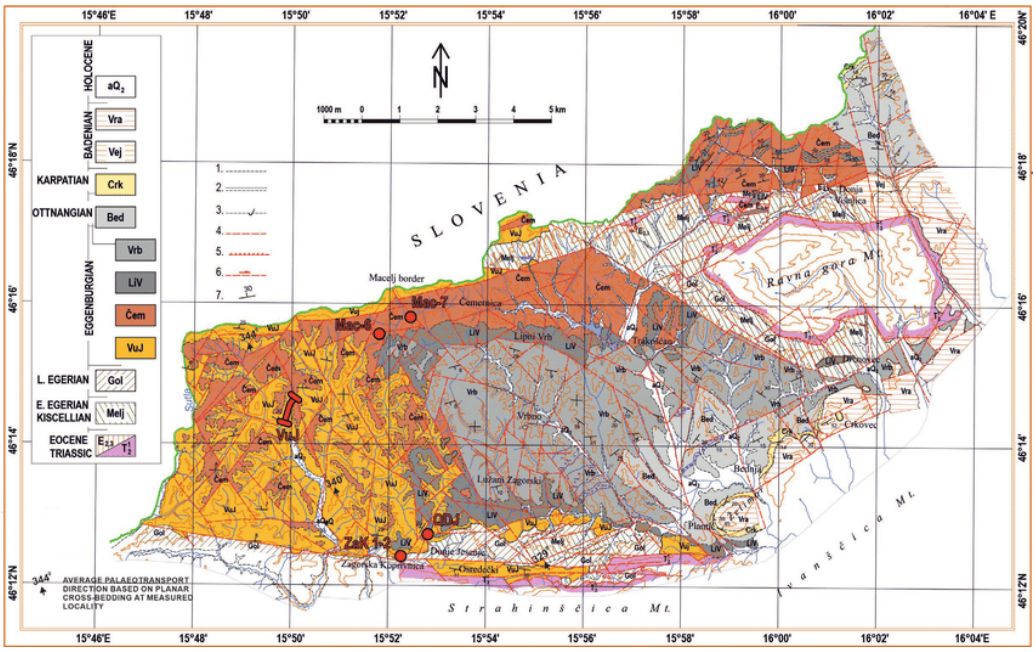
Piroklastične naslage proučavane u ovom radu predstavljaju dio Maceljske formacije donjega miocena koja je do sad kartirana i opisana u istočnom dijelu Slovenije te sjeverozapadnom dijelu Zagorskog bazena (Slika 1) (Šimunić an. et al., 1995; Aničić i Juriša, 1984, 1985). Formacija je taložena u plitkomorskim marinskim i deltnim okolišima (Avanić, 2012) južnoga ruba egenburškoga središnjeg Paratethysa (Rögl & Steininger, 1983), Sedimentološka istraživanja ukazuju na specifične taložne uvjete, uglavnom pod utjecajem plime (Avanić et al., 2005). Naslage ove formacije su debljine između 300 i 350 metara, te su sastavljene od takozvanih „maceljskih pješčenjaka“ odnosno glaukonitičnih pješčenjaka, konglomerata, muljnjaka, pelita i piroklastita. Maceljska formacija je na temelju detaljnih snimanja geoloških stupova i kartiranja podijeljena u 3 člana : Vučji Jarek, Čemernica i Lipni vrh gdje je facijes horizontalno i koso uslojenih piroklastita (F3) dio člana Vučji Jarek (Avanić et al, 2021).



Slika 1 - A) Geografski položaj promatranoga područja, B) Paleogeografski smještaj zagorskoga bazena tijekom burdigala do egenburga (Preuzeto i modificirano iz Avanić et al., 2021)

Na temelju analize fosilnoga sadržaja Maceljske formacije, je ona kronostratigrafski smještena u egenburg do rani otnang (Šimunić An. et al., 1995 ; Avanić,

2012). Precizna i sistematska geokronološka studija temeljena na radiometrijskom datiranju K-Ar metodom na uzorcima glaukonita ovih naslaga je dala rezultate koji se poklapaju sa starošću dobivenom biostratigrafskom analizom [egenburg, 19.2±0.64 Mya - 23.1±0.82 Mya (Mya – million years ago) . Provođenjem takvoga oblika izučavanja ove taložne sekvence, bi dovelo do boljega uvida u razumijevanje regionalne raspodjele sličnih naslaga donjega miocena u središnjem Paratethysu (Avanić et al., 2021).



Slika 2 - Geološka karta proučavanoga područja (Preuzeto iz Avanić et al., 2021)

Facijes koso i horizontalno uslojenih piroklastita (F3) (Slika 3) je detaljno proučen na izdancima u kamenolomu kod Donjeg Jesenja. Geološko kartiranje ukazuje na to da ove naslage predstavljaju leću unutar naslaga facijesa horizontalno i koso uslojenih glaukonitičnih pješčenjaka (F2) te su u lateralnoj korelaciji sa naslagama toga facijesa. Naslage tvore sukcesije debljine 52,5 metra. Uglavnom su horizontalno uslojene sa debljinom slojeva u prosjeku od 1 do 30 cm, a povremeno se mogu naći amalgamirane naslage debljine do 5 m. Određeni slojevi prepoznati su kao koso uslojeni piroklastiti veličine zrna pijeska (Avanić, 2021). Od mogućih litologija, dominira tuf uz vertikalnu alteraciju vitričnih, vitrično – kristalnih, kristalnih i kristalno- litičnih varijeteta (Golub & Brajdić, 1969). Plovućac sa šupljikavošću nepravilnoga rasporeda ili sa rasporedom paralelnim slojnoj plohi se može povremeno pronaći u vidu proslojaka unutar ovih naslaga. Ovakve šupljine mogu bit prazne ili ispunjene materijalom koji je nastao devitrifikacijom vulkanskoga stakla. Kao produkti devitrifikacijskoga procesa su identificirani razni

minerali glina, zeoliti (klinoptilolit, analcim, mordenit), feldspati te različite faze SiO_2 (Tibljaš,1996; Tibljaš & Šćavničar, 1988, 2007). U vitričnim i kristalnim tufovima se pretežito mogu pronaći krhotine vulkanskoga stakla, i kristalna zrna feldspata (andezin) i biotita, i u manjoj mjeri kvarc i amfiboli (Šimunić Al. et al, 1990.). Litični tufovi uglavnom su sastavljeni od čestica tufita i efuzivnih stijena, mineralnih porfiroklasta i krhotina vulkanskoga stakla. Vitrični tufovi sadrže manji udio alkalijskih metala i željeza, dok kristalni tufovi sadrže veći udio aluminija, željeza i alkalijskih metala. Na temelju udjela SiO_2, su tufovi određeni kao dacitno – andezitni tip (Golub & Brajdić, 1969).

U gornjim i donjim dijelovima sukcesije se mogu naći kaotične naslage piroklastita uz teksture slampiranja. Sastavljene su od tufova sa dispergiranim fragmentima lapila sastavljenim od kristalnih, litičnih i vitričnih čestica (Avanić et al., 2021). Taloženje piroklastita se najvjerojatnije odvijalo u vodenom mediju, na što indicira prisustvo kamena plovućca sa šupljinama paralelnim sa plohom slojevitosti. Ovakva obilježja su odraz brzoga hlađenja vulkanskoga pepela u vodenome mediju te relativno brzoga slijeganja na dno vodenoga stupca (Whitham & Sparks, 1986). Asocijacija navedenoga facijesa sa facijesom glaukonitičnih pješčenjaka ukazuje na taloženje u plitkomorskoj sredini. Piroklastični materijal sa horizontalnom slojevitošću najvjerojatnije ukazuje na preradbu trakcijskim strujama obalnoga lica. Daljnji argument koji govori u prilog hipotezi o plitkomorskom taloženju je prisustvo kose slojevitosti za čiji se nastanak interpretira da se odvio migracijom podvodnih dina. Odsustvo miješanja sa siliciklastičnim materijalom obalnoga lica je najvjerojatnije posljedica proksimalnosti vulkana (Avanić et al., 2021). Teksture slampiranja u gornjem i donjem dijelu naslaga su interpretirane kao posljedica seizmičke aktivnosti koja je prouzrokovala destabilizaciju i likvefakciju materijala putem šok-valova (Cas & Wright, 1995).

Slika 3 – Stijena iz facijesa horizontalno i koso uslojenih piroklastita (preuzeto iz Avanić et al.,2021)

Prisutne asocijacije zeolita, minerala glina i amorfne silike (opal), ukazuju na procese alteracije vulkanskoga stakla tijekom dijageneze i zatrpavanja (Tibljaš, 1996). Najbolje vidljivi izdanci mogu se naći u kamenolomu Donjeg Jesenja. U gornjem dijelu sedimentacijskoga stupa, dijagenetski alterirane vulkanoklastične stijene često su zeleno obojene zbog prisustva zelenoga minerala koji se javlja u vidu nakupina.

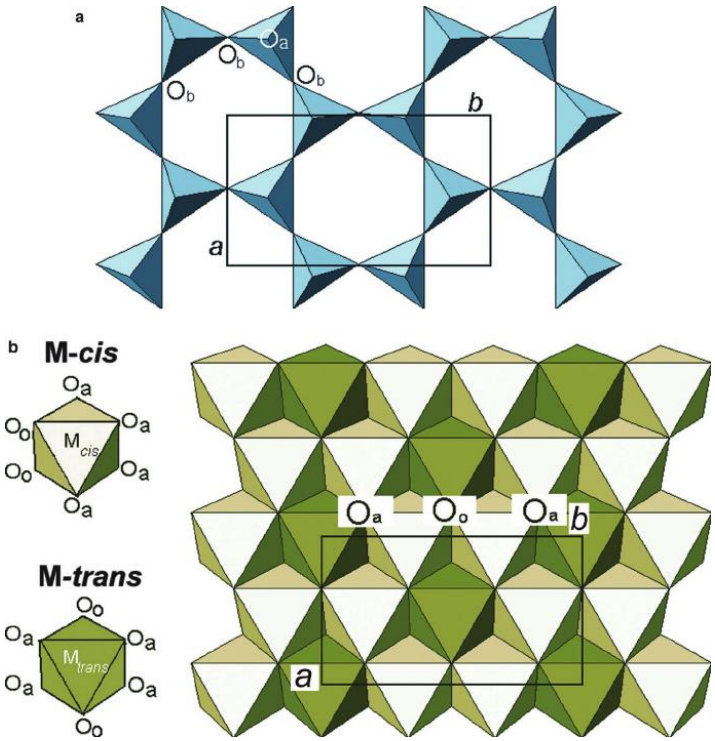
Golub i Brajdić (1969) su već ranije utvrdili prisustvo ovoga minerala odnosno dvaju sličnih minerala i to na temelju optičkih istraživanja, gdje su jednoga determinirali kao glaukonit a drugoga kao klorit. Tibljaš i Šćavničar (1988) su na temelju podataka dobivenih rendgenskog difrakcijom utvrdili prisustvo difrakcijskoga maksimuma pri 10 Å, odsustvo difrakcijskoga maksimuma pri 14 Å, te opaženi međumrežni razmak $d_{060} < 1{,}510$ Å. S obzirom na sve navedene podatke, mineral je određen kao Seladonit, koji pripada skupini filosilikata.

Istraživani zeleni mineral koncentrira se u pločastim česticama koje su orijentirane paralelno plohi slojevitosti. Uočene strukture upućuju na to da bi se moglo raditi o dijagenetski alteriranim česticama plovućca. U optičkim preparatima rezanim okomito na slojnu plohu, vidljive su žile širine do 0.1 mm ispunjene sa zelenim tinjčastim mineralom. Uočen je pleokroizam , sa blijedozelenim obojenjem duž vibracijskoga smjera X te zelenim obojenjem duž smjerova Y i Z. Promatranjem sa ukrštenim nikolima je mineral

vidljiviji radi interferencijskih boja 2. reda. Unatoč nekoliko provedenih separacijskih procedura, nije se uspjelo dobiti čistu fazu istraživanoga zelenog minerala.

Pomoću polarizacijskoga mikroskopa, SEM-a i rendgenske difrakcije utvrđeno je da su primarni konstituenti stijena vulkansko staklo, plagioklas sa 25 do 50 % anortitne komponente i biotit, a kao sekundarni se mogu naći zeleni tinjac, klinoptilolit, opal-CT, opal-C, smektit, mordenit i kalijski feldspat (Tibljaš et al., 2004).

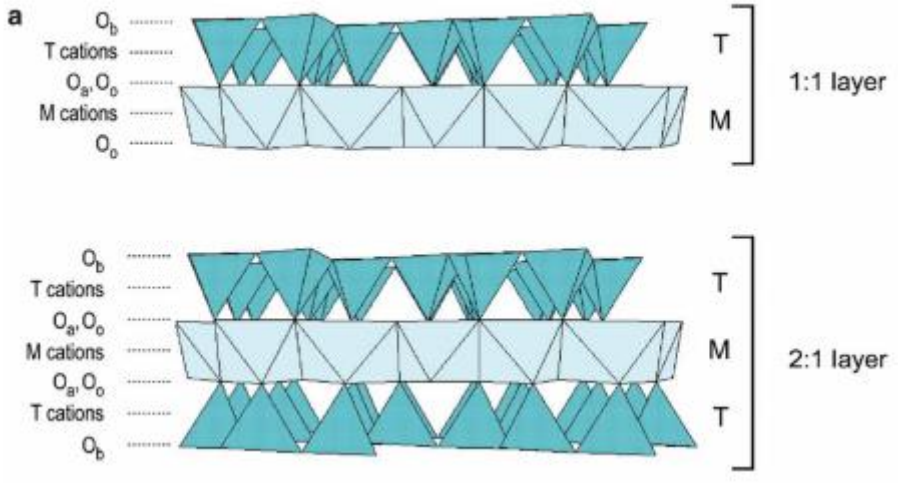
Filosilikati su karakterizirani kontinuiranim tetraedarskim slojem. U tetraedarskome sloju, pojedini TO_4 tetraedri, su u ravnini međusobno povezani na način da svaki međusobno dijeli 3 vrha te se atomi kisika koji tvore veze nazivaju bazalnim kisicima (Slika 4, O_b- bazalni kisik) time tvoreći beskonačni dvodimenzionalni heksagonski uzorak duž kristalografskih osi *a* i *b*. Uobičajeni tetraedarski kationi su Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}. Četvrti atom kisika (Slika 4, O_a- apikalni kisik) tvori rubni dio oktaedarske koordinacijske jedinice oko oktaedarskih kationa. U oktaedarskome sloju, svaki se oktaedar (M) povezuje sa susjednim oktaedrom putem bridova. Takvi oktaedri koji su povezani putem bridova tvore slojeve heksagonske to jest pseudoheksagonske simetrije. Najčešći oktaedarski kationi su Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+} , Fe^{2+}. Oktaedri pokazuju dvije različite topologije ovisno o položaju oktaedarskog aniona (Slika 4, O_o – oktaedarski anion kisika kao primjer) te razlikujemo *trans*-orijentaciju gdje anion pada uzduž oktaedrijske dijagonale, a kod *cis*-orijentacije O_O tvori dijeljeni brid između 2 oktaedara (Slika 4) (Brigatti et al., 2011). Uobičajeni anioni koji karakteriziraju O_O, te se nalaze u blizini centra svakog šesteročlanog tetraedrijskoga prstena su O, OH, F, Cl (Brigatti M.F. & Guggenheim, 2002).



Slika 4- Shematski prikaz kristalne strukture slojevitih silikata, gdje a) predstavlja tetraedarski sloj, b) oktaedarski sloj (Preuzeto iz Brigatti M.F. et al, 2011)

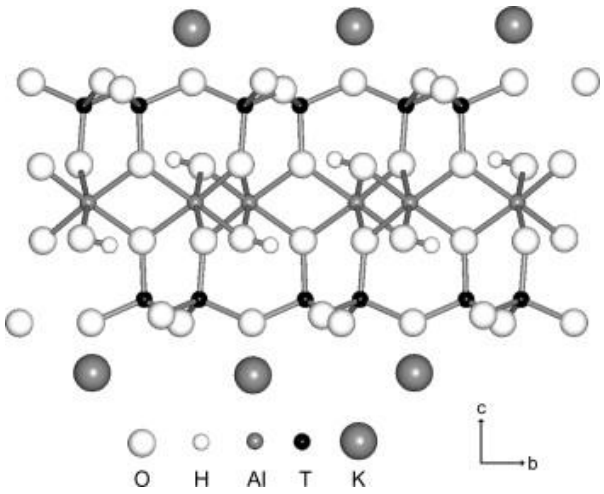
Kontinuirani oktaedarski sloj se formira ukoliko su svi slobodni vrhovi tetraedarskih slojeva usmjereni u istome smjeru sloja čime se tvori oktaedarski sloj koji u idealnom slučaju sadrži oktaedarski anion . Kod nekih slojevitih silikata, vrhovi tetraedara su usmjereni u suprotnim smjerovima čime povezuju oktaedarske „vrpce“. Takvi silikati ne posjeduju kontinuiranu oktaedarsku mrežu. Mreža se može definirati kao slaganje tetraedarskih i oktaedarskih slojeva te ovdje možemo definirati dva osnovna načina slaganja: slaganje 1:1 koje se sastoji od ponavljanja jednog oktaedarskog sloja pa jednog tetraedarskogsloja duž kristalografske osi *c*, i 2:1 slaganje koje se sastoji od jednog oktaedarskog sloja pozicioniranog između 2 tetraedarska sloja. Kod strukture sa slaganjem 1:1 (Slika 5), jedinična ćelija sadrži 6 M položaja (4 M-*cis* i 2 M-*trans* orijentirana oktaedra.) i 4 T mjesta. Kod slojeva sa slaganjem 2:1 (Slika 5), jedinična ćelija sadrži 6 M položaja (4 M-*cis* i 2 M-*trans* orijentirana oktaedra.) i 8 T mjesta Strukture kod kojih su svih 6 M položaja okupirani, definiraju se kao trioktaedarske. Ukoliko su okupirana 4 od 6 M položaja, tada je struktura dioktaedrijska. Također se mogu koristiti i termini sloj brucitnoga tipa za dioktaedrijske filosilikate i sloj gibbsitnoga tipa za trioktaedrijske filosilikate. Dva sloja su međusobno separirana međuslojnim prostorom koji može biti prazan ili okupiran. U njega mogu ući kationi, hidratizirani kationi, organski materijal,

hidroksidni oktaedri ili hidroksidni oktaedarski slojevi. Periodičnost okomito na slojeve svakog 1:1 sloja iznosi otprilike 7 Å, dok za tinjce iznosi oko 10 Å (Brigatti M.F. et al, 2011).



Slika 5 - Shematski prikaz slaganja 1:1 i 2:1 (preuzeto iz Brigatti M.F. et al, 2011.)

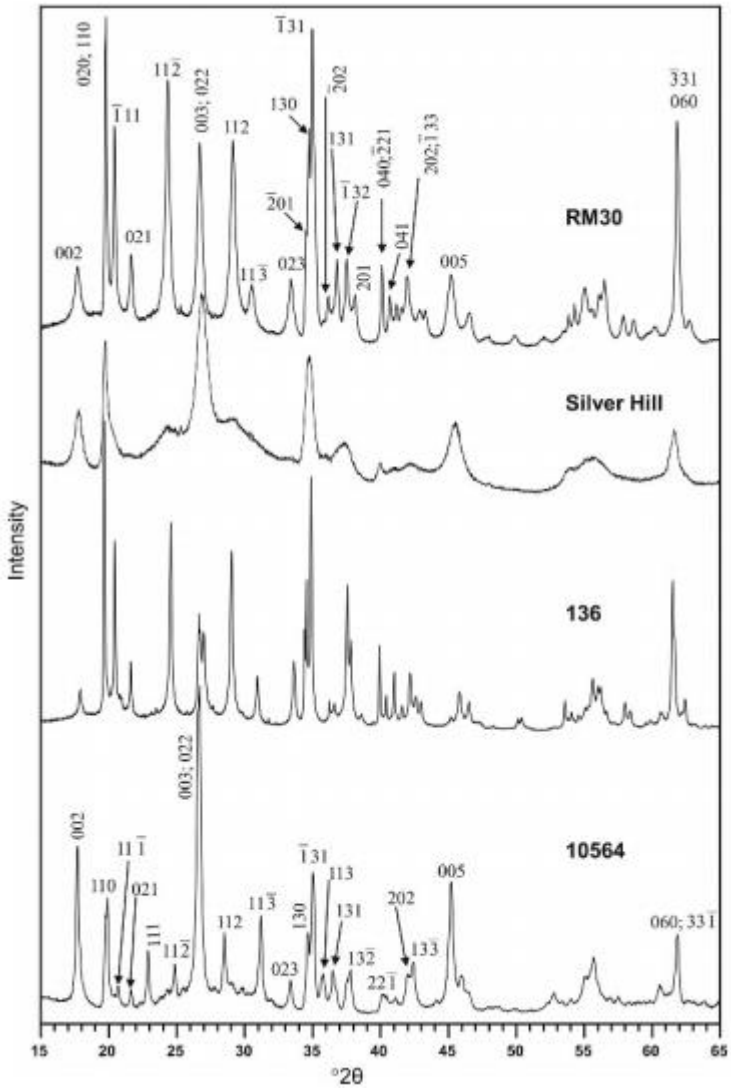
Opća karakteristika tinjaca (K-dioktaedrijskih tinjaca) je raznolikost izomorfnih substitucija kationa u tetraedrijskim i oktaedrijskim slojevima. Jedna od takvih čvrstih otopina je muskovit – alumoseladonit ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ – $KAl(Mg,Fe)Si_4O_{10}(OH)_2$). Varijeteti sa alumoseladonitnim kationskim sastavom su uspješno sintetizirani pri ekstremno visokim vrijednostima tlaka i temperature (Zviagina B. Et al., 2015). Visokotemperaturni tinjci tvore kontinuiranu seriju sa krajnjim članovima muskovit- fengit (Bailey, 1984.) dok niskotemperaturni tinjci tvore kontinuiranu seriju sa krajnjim članovima illit – alumoseladonit (Drits & Kossovskaya, 1991).



Slika 6 - Shematski prikaz kristalne strukture seladonita, promatrane duž "a" osi (Preuzeto sa ScienceDirect)

Zviagina et al. (2015) prema determiniranim kristalokemijskim sastavima, koji su utvrđeni elementnom analizom na nizu uzoraka, strukture tinjaca koji tvore ranije navedenu čvrstu otopinu su kategorizirali u 3 grupe :

- Illiti s niskim udjelom Mg, Fe. Oktaedrijski kationi su uglavnom Al (1,81 – 1,96 c.p.h.f.u) (c.p.h.f.u. – broj kationa na pola formulske jedinice $O_{10}(OH)_2$) uz manji udio Mg (0,05-0,19 c.p.h.f.u) te Fe < 0,05 c.p.h.f.u Deficijencija međuslojnoga kalija je tipično obilježje illita te je kompenzirano malenim stupnjem substitucije Al za Si (0,64-0,85 c.p.h.f.u)
- Iliti s povećanim udjelom Mg. Sastav im je sličan fengitnom uz relativno visoki udio Mg (0,21 – 0,43 c.p.h.f.u) te niski stupanj supstitucije silicija aluminijem (0,37-0,56 c.p.h.f.u). Uz navedeno, uzorci sadrže oktaedarski Fe^{2+} (do 0.16 c.p.h.f.u) i/ili Fe^{3+} (0,04-0,25 c.p.h.f.u).
- Grupa u kojoj uzorci sastavom najviše odgovaraju idealnoj formuli alumoseladonita sa malenim udjelom ili odsutnošću substitucije Al za Si (0-0,29 c.p.h.f.u) te uz veliku količinu oktaedrijskoga Mg (0,51-0,60 c.p.h.f.u). Uz navedeno, sadrže oktaedrijski Fe^{2+} (0,06-0,19 c.p.h.f.u) i/ili Fe^{3+} (0,04-0,25 c.p.h.f.u). Ukupan broj dvovalentnih oktaedrijskih kationa (Mg^{2+}+Fe^{2+}) varira između 0,54 i 0,79 c.p.h.f.u .
- Posebno, postoji jedan uzorak *cis*-vakantnoga illita za koji kristalokemijska analiza nije vršena (Slika 7 – difraktogram uzorka 10564).



Slika 7 - Difraktogrami praškastih uzoraka za Ilit osiromašen na (Mg,Fe) (RM30), Ilit obogaćen Mg-om (Silver Hill), Aluminoseladonit (136) i cis-vakantni ilit (10564) (Preuzeto iz Zviagina et al., 2015)

Difraktogrami minerala, sve 3 prije opisane grupe izuzev *cis*-vakantnoga ilita, pokazuju položaje i intenzitete maksimuma tipične za skupinu trans-vakantnih 1M tinjaca. *02l, 11l* područja sadrže difrakcijski maksimum *020* kao maksimum najjačega intenziteta te jake maksimume ravnina *11(-1), 11(-2), 112* te *11(-3)* puno manjega intenziteta (Zviagina et al., 2007). Pomniji pregled difraktograma pokazuje razliku u položajima maksimuma, gdje je najbitnije da d_{003}, d_{005} imaju znatno niže vrijednosti kod Aluminoseladonita (3,299 Å, 1,979 Å) negoli kod Ilita osiromašenog na (Mg,Fe) (3,339 Å, 2,003 Å) dok Ilit obogaćen na Mg ima međuvrijednosti između ove dvije krajnje vrijednosti (3,325 Å, 1,993 Å) (Zviagina et al., 2015).

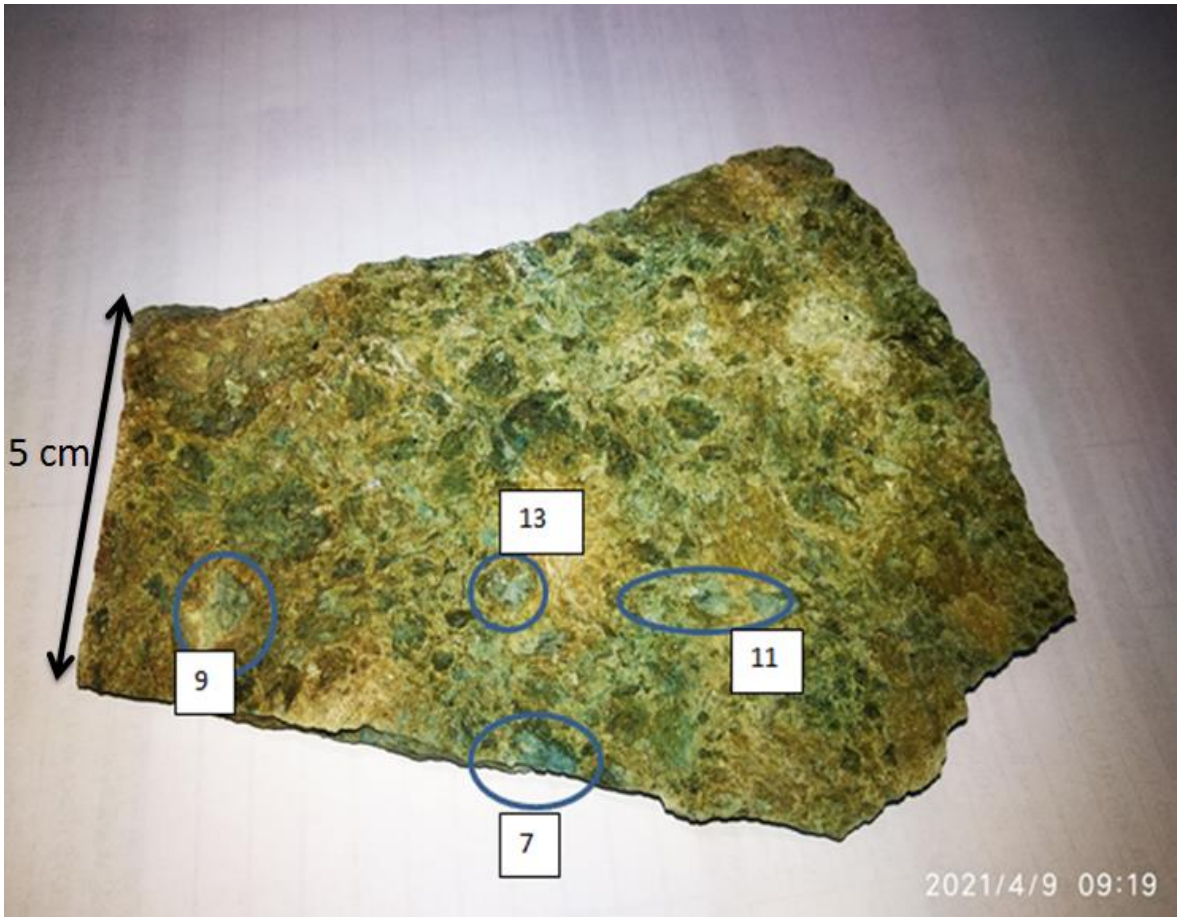
Što se tiče parametara jedinične ćelije, Iliti obogaćeni sa (Mg,Fe) su karakterizirani relativno velikim međuslojnim razmakom ($c\sin\beta$ = 10,018 – 10,024 Å) te relativno malenim lateralnim dimenzijama (a = 5,197-5,204 Å, b = 8,980 – 8,999 Å), vrijednosti za poravnanje slojeva, $c\cos\beta/a$ iznose između -0,391 i -0,396 za *trans*-vakantne i -0,305 za *cis*-vakantne tinjce. Ilitne strukture obogaćene sa Mg posjeduju niže vrijednosti $c\sin\beta$ = 9,936 – 9,962 Å, te veće lateralne dimenzije (a = 5,208 – 5,325 Å, b = 9,020 – 9,042 Å) , a vrijednosti poravnanja slojeva u iznosu $|c\cos\beta/a|$ = 0,362 – 0,374 Å). Lateralne dimenzije jedinične ćelije za aluminoseladonite su manje nego vrijednosti za Ilite obogaćene Mg-om te malo veće nego vrijednosti Ilita osiromašenih na Mg,Fe (a = 5,214 – 5,232 Å, b = 9,000 – 9,020 Å) (Zviagina et al., 2015).

Značajke difraktograma feroseladonita jesu znatno niže vrijednosti d_{003}, d_{005} za razliku od vrijednosti ostalih željezovitih tinjaca. Dobiveni parametri jedinične ćelije su manje vrijednosti od glaukonita, gdje je vrijednost međuslojnog razmaka $c\sin\beta$ = 9,961 – 9,982 Å, a i vrijednosti lateralnih dimenzija i poravnanja sloja su reducirane ($b \approx 9{,}95$ Å, $|c\cos\beta/a|$ = 0,355 – 0,364) (Zviagina et al., 2017).

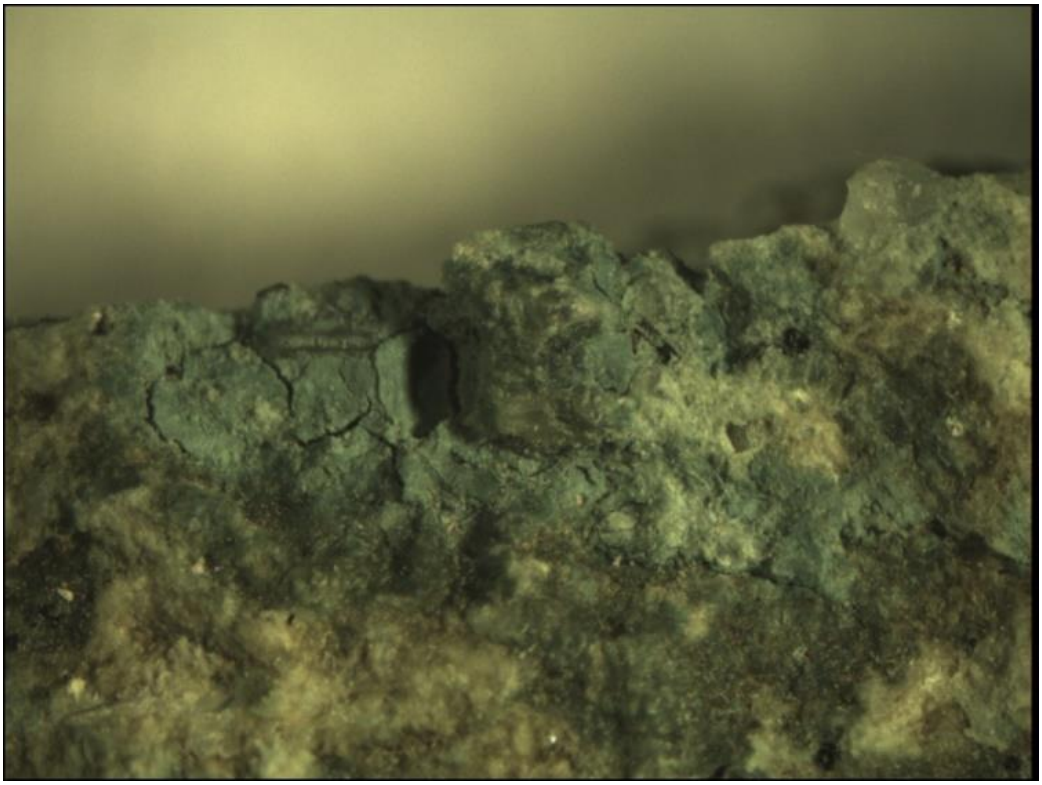
Tibljaš et al. (2004) su analizirali podatke dobivene rendgenskom difrakcijom zelenoga minerala i uspjeli utvrditi da mineral od interesa pripada 1M tinjcima unatoč tomu što veliki broj difrakcijskih maksimuma pripada drugim mineralima. Niski, ali varijabilni intenziteti maksimuma ravnine 002 ukazuju na to da je oktaedarski sloj sadrži Fe uz određenu varijabilnost sastava. 060 refleks je proširen, a međumrežna vrijednost iznosi 1,508 Å, što može ukazivati opet na varijabilni sastav materijala. Zbog navedenih karakteristika, prošireni, ali i dalje relativno oštri peakovi (primjerice *130* i *13(-1)*) sa intenzitetima (omjer visina peakova *023*, *130* - *13(-1)*) > 0.2 odgovaraju Seladonitu. Izračunati parametri jedinične ćelije iznose a = 5,208 Å, b = 9,039 Å, c = 10,069 Å, β = 100,69° te $|c\cos\beta/a|$ = 0,359. Intenziteti peakova indiciraju (Drits et al., 1997) da mineral posjeduje *trans* – vakantne oktaedre.

3. Materijali i metode istraživanja

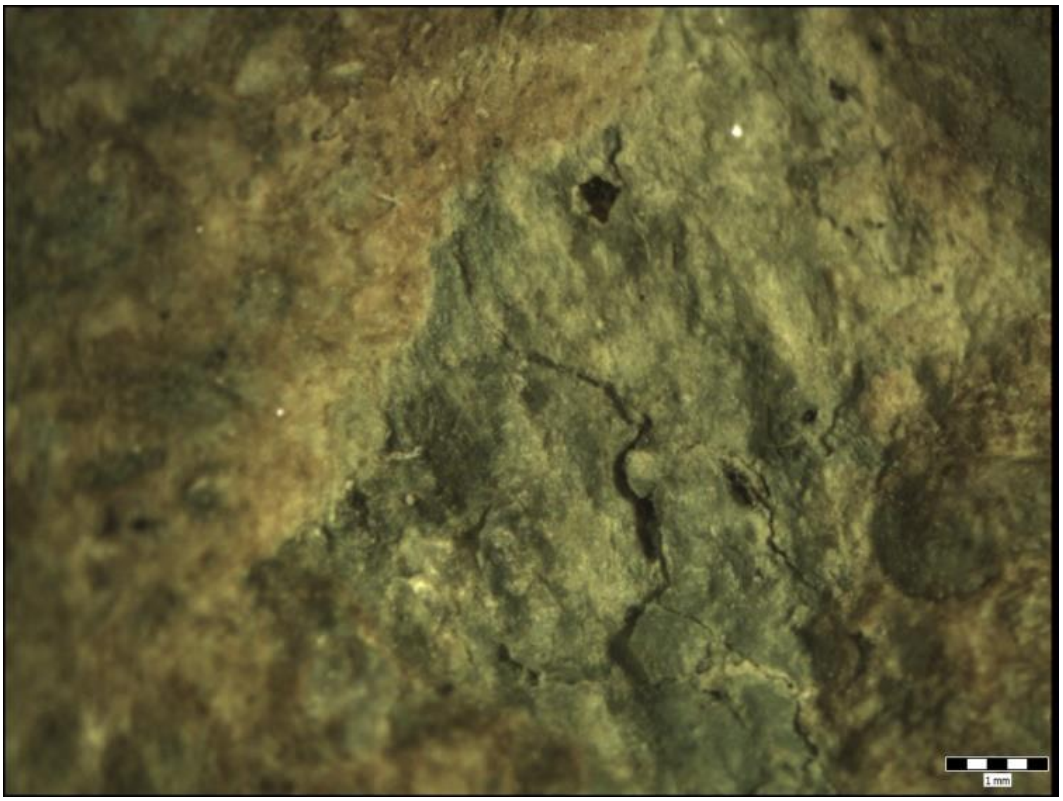
Za kvalitativnu i semikvantitativnu determinaciju sastava promatranih zelenih nakupina korištena je tehnika rendgenske difrakcije na praškastom uzorku. Mjesta uzorkovanja su fotografirana pomoću mikroskopske lupe. Uzorak tufa uzet je iz depoa Mineraloško-petrografskoga zavoda.



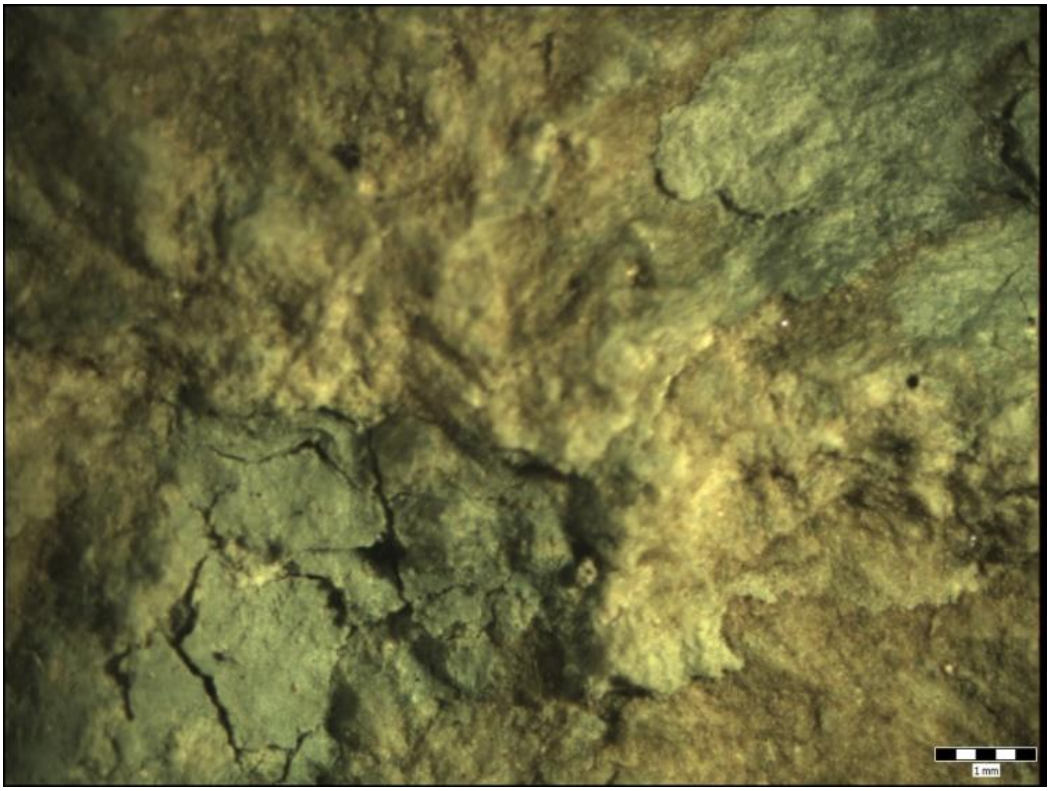
Slika 8. Tuf sa odabranim područjima uzorkovanja koja kolektivno predstavljaju uzorak "Glina"



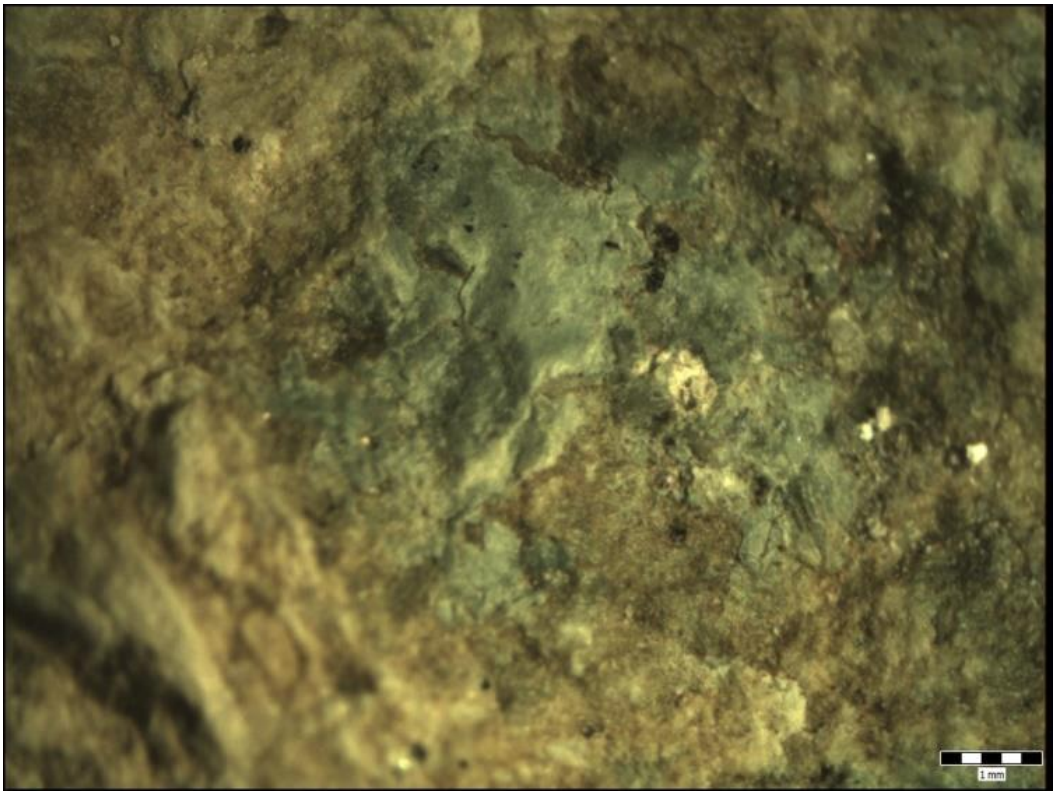
Slika 9. Uvećana slika područja 7



Slika 10. Uvećana slika područja 9

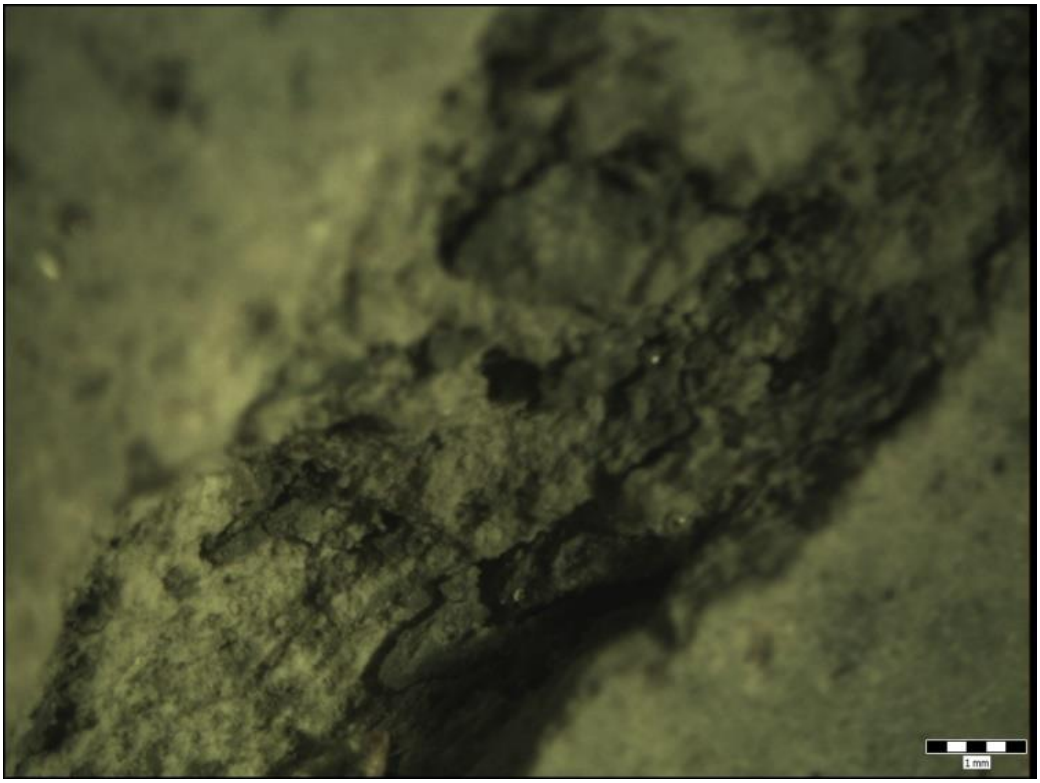


Slika 11. Uvećana slika područja 11

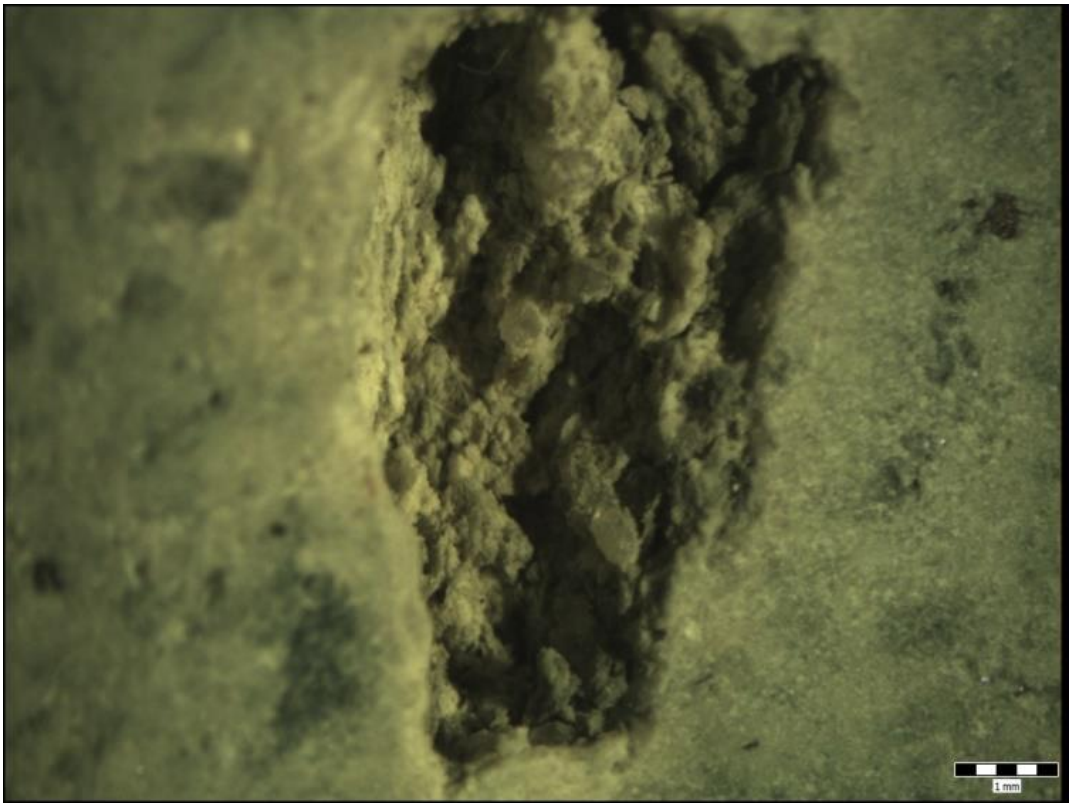


Slika 12. Uvećana slika područja 13

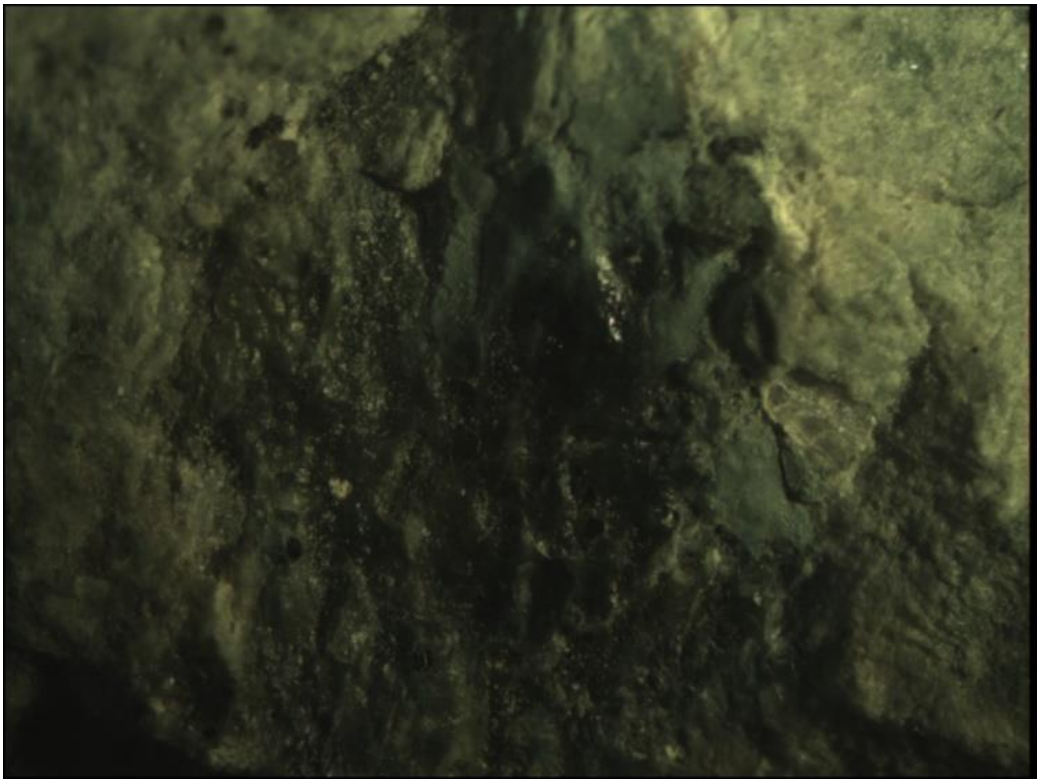
Slika 13. Donja strana tufa s plavo označenim područjima koja predstavljaju mjesta uzorkovanja uzorka "Šupljina" te crveno označeno područje koje predstavlja mjesto uzorkovanja uzorka "Zeleno"



Slika 14. Uvećano područje mjesta uzorkovanja za uzorak "šupljina"

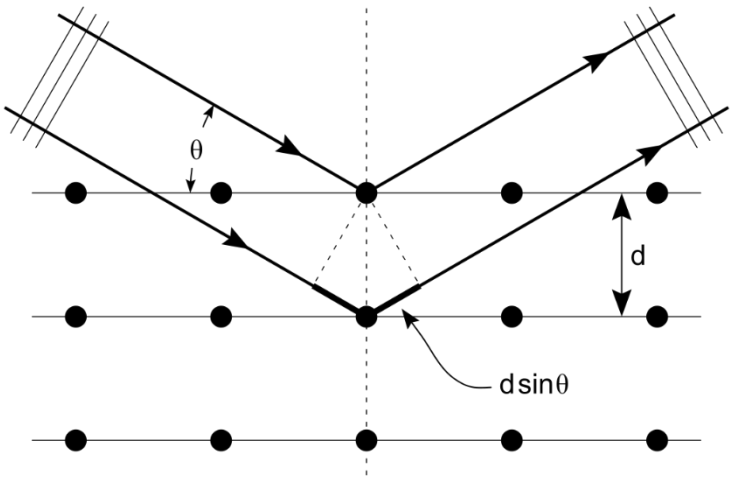


Slika 15. Uvećano područje mjesta uzorkovanja za uzorak "šupljina"



Slika 16. Uvećano područje mjesta uzorkovanja za uzorak "zeleno"

Tehnika rendgenske difrakcije temelji se na Braggovom zakonu koji ukratko tvrdi da će do koherentnoga raspršenja zraka određene valne duljine na atomima u kristalnoj strukturi doći pri točno određenom kutu. U svom objašnjenju, Bragg uzima u obzir superpoziciju valnih fronti raspršenih sa mrežnih ravnina, čime postavlja striktnu relaciju između valne duljine i kuta raspršenja. Iako je početno Braggov zakon formuliran kako bi opisao fenomen difrakcije rendgenskih zraka prolaskom kroz kristalični materijal, on je primjenjiv i na druge vrste kvantnih zračenja kao što su elektronske i neutronske zrake.



Slika 17 - Slikovni prikaz Braggovog zakona

Do Braggove difrakcije će doći kada se zračenje valne duljine **λ**, koje je slične vrijednosti kao međuatomski razmak u kristalnoj rešetci, reflektira upadom na atome kristalne rešetke, te podliježe konstruktivnoj interferenciji. Za kristaličnu krutinu, su valovi raspršeni sa mrežnih ravnina, odvojenih međumrežnim razmakom **d**, između sukcesivnih slojeva atoma. Kada dolazi do konstruktivne interferencije raspršenoga zračenja, ono ostaje u fazi. Do konstruktivne interferencije će doći samo onda kada reflektirano zračenje upada pod točno određenim kutom upada **θ** (koji je u slučaju Braggovog zakona mjeren od ravnine kristalne rešetke, a ne od normale kao kod Snellovog zakona), koji je povezan sa **λ** i **d**, putem relacije :

$$\boldsymbol{n\lambda = 2d\sin\theta}$$

U relaciji, **n** predstavlja red difrakcije (gdje je **n** = 1, predstavlja prvi red, **n** = 2, drugi red itd...) . Izvod relacije dan je slijedećim jednadžbama i slikovnim prikazom :

Pretpostavimo da monokromatsko valno zračenje upada na poredane ravnine točaka u rešetki, uz separaciju ravnina **d**, pod kutom **θ**. Točke **A** i **C** se nalaze u jednoj ravnini dok se točka **B** nalazi u ravnini ispod nje. Zajedno formiraju tetragonski poligon **ABCC'**. Postoji razlika puta između zrake reflektirane uzduž **AC'** te zrake transmitirane uzduž **AB**, te potom reflektirane duž **BC**, te iznosi $(\boldsymbol{AB} + \boldsymbol{BC}) - (\boldsymbol{AC'})$**.** Dva različita valna zračenja će doći do neke točke u istoj fazi, i time podlijegati konstruktivnoj

interferenciji, ako i samo ako je razlika puta jednaka nekoj cjelobrojnoj vrijednosti valne duljine :

$$\boldsymbol{n\lambda = (AB + BC) - (AC')}$$

Gdje se iste definicije kao ranije navedene primjenjuju na **n** i **λ**, stoga :

$$\boldsymbol{AB = BC = \frac{d}{\sin\theta}}$$

$$\boldsymbol{AC = \frac{2d}{\tan\theta}}$$

Slijedi :

$$\boldsymbol{AC' = AC * \cos\theta = \frac{2d}{\tan\theta}\cos\theta = \left(\frac{2d}{\sin\theta}\cos\theta\right)\cos\theta = \frac{2d}{\sin\theta}cos^2\theta}$$

Naposljetku dobivamo:

$$\boldsymbol{n\lambda = \frac{2d}{\sin\theta} - \frac{2d}{\sin\theta}cos^2\theta = \frac{2d}{\sin\theta}(1 - cos^2\theta) = \frac{2d}{\sin\theta}sin^2\theta = 2d\sin\theta}$$

Braggov zakon se primjenjuje za dobivanje vrijednosti međumrežnoga razmaka **d** te će relacija za dobivanje vrijednosti ovisiti o kristalnom sustavu materijala koji je analiziran. Primjerice, za kubični sustav će relacija biti :

$$\boldsymbol{d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}}$$

gdje je **a** parametar jedinične ćelije kubičnoga sustava, a ***h,k,l*** Millerovi indeksi Braggove ravnine. Kada se navedena relacija poveže sa Braggovim zakonom, dobiva se :

$$\boldsymbol{\left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 = \left(\frac{\lambda}{2d}\right)^2 \frac{1}{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Iz navedene jednadžbe se u kombinaciji sa drugim relacijama određenim računom mogu izvesti selekcijska pravila za Millerove indekse različitih Bravaisovih rešetki te će refleksije s određenih ravnina biti dozvoljene a s određenih zabranjene.

U ovom radu korišten je difraktometar Philips PW3040/60 X'Pert PRO na Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a te je analiza izvršena uz CuKα zračenje. Determinacija maksimumi i fitting rendgenograma izvršeni su uz pomoć računalnoga programa *X'Pert Highscore plus 95*.

Slika 18 - Philips PW3040/60 X'Pert PRO difraktometar na mineraloško petrografskom zavodu PMF-a

Kako su rezultati analize pokazali prisustvo različitih minerala gdje poneki pripadaju istoj skupini, specifično govoreći, klinoptilolit i heulandit koje je na temelju rendgenografskih podataka teško razlikovati, uzorci su žareni 24 sata pri 450 i 550 °C te snimani nakon tih žarenja. Detaljnije razmatranje ovoga problema uz navođenje svih specifičnosti biti će obrađeno u poglavlju rasprave. Žarenje je izvršeno u Inko/ LP 08 peći na Mineraloško – petrografskom zavodu PMF-a.

Slika 19 - Inko/ LP 08 peći za žarenje na Mineraloško petrografskom zavodu PMF-a

Parametri jedinične ćelije su izračunati pomoću računalnoga programa *UnitCell* (Holland & Redfern, 1996).*)*. Izračun parametara se temelji na utočnjavanju parametara jedinične ćelije koristeći statističke metode regresijske dijagnostike u kombinaciji sa nelinearnom metodom najmanjih kvadrata nad podacima dobivenim rendgenskom difrakcijom (Holland & Redfern, 1996). Navedenom problemu se pristupa metodom koju je prvi put predložio Cohen (1935), gdje se parametri jedinične ćelije utočnjavaju iterativnom metodom najmanjih kvadrata, koristeći metodu sume kvadrata razlika u $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{d_{hkl}}^{-2}$. Ovisnost međumrežnoga razmaka $\boldsymbol{d_{hkl}}$ o nepoznatim vrijednostima parametara jedinične ćelije se može opisati relacijom: $\boldsymbol{Q_{hkl}} = \boldsymbol{d_{hkl}}^{-2} = \boldsymbol{h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^* + 2hka^*b^*\cos\gamma^*}$

Vrijednosti recipročnih konstanti, odnosno dimenzija recipročne rešetke ($\boldsymbol{a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*}$), su dobivene fittingom gornjega izraza uz vrijednosti $\boldsymbol{Q_{hkl}}$ dobivenih mjerenjem $\boldsymbol{2\theta_{hkl}}$, nelinearnom metodom najmanjih kvadrata. Parametri jedinične ćelije realnoga prostora se potom determiniraju iz recipročnih konstanti. Gornja jednadžba je linearna u 6 parametara te je zapravo moguće odrediti parametre jedinične ćelije jednostavnijom, linearnom metodom najmanjih kvadrata : $\boldsymbol{Q_{hkl} = h^2x_1 + k^2x_2 + l^2x_3 + klx_4 + lhx_5 + hkx_6}$. Nedostatci ove metode su u tome što su varijable $\boldsymbol{x_4}$, $\boldsymbol{x_5}$, $\boldsymbol{x_6}$ produkt različitih kombinacija parametara jedinične ćelije te nisu neovisne o prva tri parametra. Velika korelacija svih navedenih parametara onemogućava preciznu odredbu određenih parametara jedinične ćelije. Nadalje druga jednadžba je linearna u parametrima $\boldsymbol{x_1 ... x_6}$ samo kada ju se izrazi u vidu $\boldsymbol{Q_{hkl}}$. (Kelsey, 1964). Umjesto minimizacije razlika u $\boldsymbol{Q}$,

koristi se prikladnija metoda uporabe neke od eksperimentalno mjerenih veličina (poput $2\theta_{hkl}$ ili E_{hkl}) kao zavisnih varijabli za minimalizaciju.U svrhu odredbe parametara jedinične ćelije u ovome radu, korištene su mjerene vrijednosti $2\theta_{hkl}$.

4. Rezultati

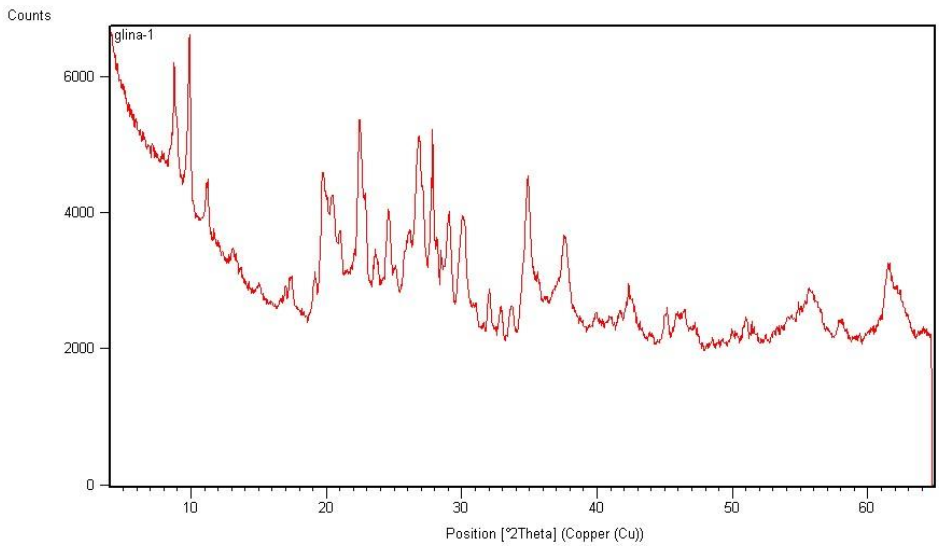
Prema rezultatima dobivenim rendgenskom difrakcijom, mineraloški sastav odabranih uzoraka je raznovrstan te se pretežito sastoji od seladonita i klinoptilolita, uz manji udio feldspata, biotita i rijeko opala-CT.

Za uzorak „Glina“, dobiveni podaci difraktograma na prahu (Tablica 1; Slika 20) ukazujuna mineraloški sastav uzorka gdje su difrakcijski maksimumi određeni kao pripadni seladonitu, klinoptilolitu, tinjcu iz serije biotita i 3 maksimuma koji se nisu uspjeli identificirati kao pripadni određenoj fazi.

Tablica 1. Podaci dobiveni difrakcijom uzorka "Glina"

položaj maksimuma 2θ/°	međumržni razmak d/ Å	rel. intenzitet/ %	Mineral	***h k l***
8.78	**10.06783**	**46**	**biotit**	**0 0 2**
9.86	**8.96367**	**87**	**klinoptilolit**	**0 2 0**
11.17	**7.91451**	**28**	**klinoptilolit**	**2 0 0**
13.21	**6.69793**	**8**	**klinoptilolit**	**0 0 1**
15.02	**5.89356**	**10**	**klinoptilolit**	**2 2 0**
16.95	**5.22682**	**14**	**klinoptilolit**	**3 1 -1**
17.39	**5.09547**	**23**	**klinoptilolit**	**1 1 1**
19.11	**4.64025**	**28**	**klinoptilolit**	**1 3 -1**
19.73	**4.49501**	**81**	**seladonit;**	**0 2 0**
20.3	**4.37146**	**69**	**seladonit;**	**1 1 -1**
20.86	**4.25497**	**46**	**?**	
21.93	**4.04930**	**28**	**?**	
22.51	**3.94717**	**99**	**klinoptilolit**	**4 0 0**
23.71	**3.74920**	**31**	**biotit**	**0 2 3**
24.59	**3.61803**	**65**	**seladonit**	**1 1 -2**
25.11	**3.54380**	**16**	**klinoptilolit**	**3 1 -2**
25.77	**3.45491**	**35**	**klinoptilolit**	**5 1 -1**
26.09	**3.41233**	**50**	**klinoptilolit**	**2 2 -2**
26.82	**3.32106**	**100**	**klinoptilolit**	**0 0 2**
27.81	**3.20486**	**94**	**biotit**	**1 1 4**
28.15	**3.16715**	**90**	**klinoptilolit**	**4 2 -2**
28.5	**3.12909**	**79**	**biotit**	**1 1 2**
29.05	**3.07114**	**64**	**seladonit**	**1 1 2**
30.05	**2.97111**	**65**	**klinoptilolit**	**3 5 0**
30.86	**2.89524**	**19**	**seladonit**	**1 1 -3**
32.03	**2.79210**	**26**	**biotit**	**-1 1 6**

32.86	**2.72328**	**19**	**klinoptilolit**	**0 6 1**
33.64	**2.66237**	**21**	**seladonit**	**0 2 3**
34.83	**2.57390**	**80**	**seladonit**	**1 3 -1**
35.54	**2.52399**	**34**	**biotit**	**1 1 3**
37.6	**2.39050**	**94**	**seladonit**	**1 3 -2**
40	**2.25199**	**16**	**biotit**	**0 4 1**
40.96	**2.20161**	**13**	**seladonit**	**0 4 1**
41.68	**2.16539**	**16**	**biotit**	**-1 3 3**
42.37	**2.13157**	**24**	**biotit**	**-1 3 5**
43.98	**2.05709**	**4**	**?**	
45.05	**2.01095**	**17**	**seladonit**	**2 2 -3**
45.5	**1.99202**	**9**	**biotit**	**1 3 3**
46.22	**1.96237**	**19**	**biotit**	**-1 3 7**
47.21	**1.92362**	**13**	**biotit**	**1 1 9**
49.94	**1.82471**	**10**	**klinoptilolit**	**7 5 -3**
50.98	**1.79003**	**11**	**biotit**	**2 2 6**
51.44	**1.77494**	**15**	**biotit**	**1 1 (10)**
55.14	**1.66434**	**20**	**biotit**	**-1 1 6**
55.73	**1.64812**	**30**	**biotit**	**1 3 9**
57.99	**1.58923**	**15**	**biotit**	**-2 4 5**
61.56	**1.50533**	**38**	**seladonit**	**0 6 0**



Slika 20 - Difraktogram praškastog uzorka "Glina"

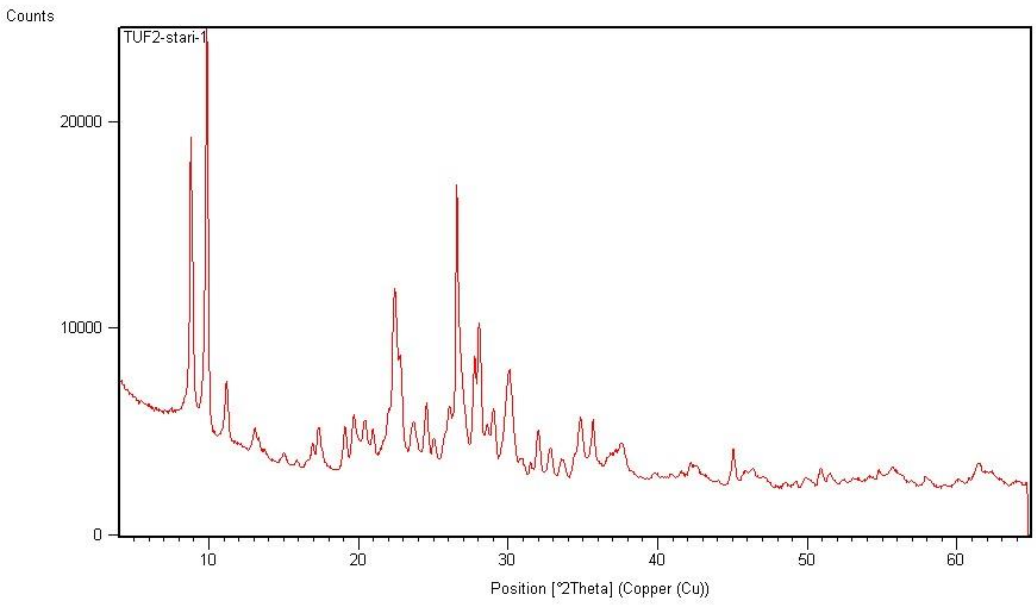
Kod uzorka „Tuf“, dobiveni podaci također ukazuju na raznovrsni mineraloški sastav uzorka (Tablica 2 ; Slika 21). Difrakcijski maksimumi su pripisani kao pripadni

seladonitu, klinoptilolitu, mineralu iz skupine feldspata te nekoliko maksimuma neidentificirane faze.

Tablica 2 - Podaci dobiveni difrakcijom uzorka "Tuf"

2θ/°	d/ Å	rel. intenzitet/ %	Mineral	*h k l*
8.8	**10.04221**	**67**	**seladonit**	**0 0 1**
9.85	**8.97235**	**100**	**klinoptilolit**	**0 2 0**
11.17	**7.91503**	**15**	**klinoptilolit**	**2 0 0**
13.06	**6.77332**	**7**	**klinoptilolit**	**-2 0 1**
13.34	**6.63182**	**5**	**klinoptilolit**	**0 0 1**
13.64	**6.48435**	**2**	**(?)**	**1 -1 0**
15	**5.90301**	**3**	**klinoptilolit**	**2 2 0**
15.87	**5.58101**	**2**	**klinoptilolit**	**1 3 0**
16.56	**5.34882**	**2**	**klinoptilolit**	**0 2 1**
16.9	**5.24297**	**6**	**klinoptilolit**	**-3 1 1**
17.3	**5.12229**	**10**	**klinoptilolit**	**1 1 1**
17.63	**5.02766**	**4**	**klinoptilolit**	**3 1 0**
19.07	**4.64908**	**11**	**klinoptilolit**	**-1 3 1**
19.7	**4.50349**	**14**	**seladonit**	**0 2 0**
20.41	**4.34793**	**13**	**seladonit**	**-1 1 1**
20.95	**4.23602**	**10**	**klinoptilolit**	**2 0 1**
22.24	**3.99413**	**26**	**klinoptilolit**	**1 3 1**
22.42	**3.96271**	**47**	**klinoptilolit**	**4 0 0**
22.78	**3.90032**	**30**	**klinoptilolit**	**2 4 0**
23.64	**3.76008**	**13**	**feldspat**	**1 -3 0**
24.53	**3.62675**	**17**	**seladonit**	**-1 1 2**
25.03	**3.55456**	**8**	**klinoptilolit**	**-3 1 2**
25.73	**3.46027**	**8**	**klinoptilolit**	**-5 1 1**
26.03	**3.41999**	**17**	**klinoptilolit**	**-2 2 2**
26.56	**3.35333**	**73**	**seladonit**	**0 2 2**
26.73	**3.33228**	**35**	**seladonit**	**0 0 3**
27.69	**3.21847**	**23**	**klinoptilolit**	**-1 5 1**
28.05	**3.17837**	**35**	**feldspat**	**0 0 2**
28.58	**3.12062**	**16**	**klinoptilolit**	**-4 4 1**
29	**3.07665**	**16**	**seladonit**	**1 1 2**
29.97	**2.97917**	**25**	**klinoptilolit**	**3 3 1**
30.18	**2.95875**	**24**	**klinoptilolit**	**4 4 0**

30.89	**2.89280**	**4**	**seladonit**	**-1 1 3**
31.49	**2.83870**	**5**	**klinoptilolit**	**-1 3 2**
31.99	**2.79532**	**12**	**klinoptilolit**	**5 3 0**
32.77	**2.73085**	**8**	**klinoptilolit**	**-2 6 1**
32.85	**2.72438**	**8**	**klinoptilolit**	**0 6 1**
33.55	**2.66913**	**5**	**seladonit**	**0 2 3**
33.9	**2.64203**	**0**	**klinoptilolit**	**6 0 0**
34.79	**2.57652**	**14**	**seladonit**	**-1 3 1**
35.67	**2.51527**	**13**	**klinoptilolit**	**-5 5 1**
36.7	**2.44657**	**6**	**klinoptilolit**	**-4 0 3**
37.54	**2.39366**	**9**	**seladonit**	**-1 3 2**
39.73	**2.26709**	**3**	**seladonit**	**0 4 0**
40.93	**2.20340**	**3**	**seladonit**	**0 4 1**
41.59	**2.16973**	**6**	**seladonit**	**-2 2 2**
42.18	**2.14058**	**5**	**feldspat**	**0 6 0**
42.65	**2.11810**	**5**	**feldspat**	**-1 -3 3**
45.03	**2.01177**	**11**	**seladonit**	**2 2 -3**
46.21	**1.96289**	**6**	**seladonit**	**1 3 3**
48.38	**1.87977**	**2**	**?**	
49.16	**1.85184**	**2**	**feldspat**	**-4 0 3**
49.95	**1.82423**	**3**	**seladonit**	**0 2 5**
50.85	**1.79433**	**5**	**feldspat**	**1 1 3**
51.48	**1.77365**	**4**	**feldspat**	**-2 0 4**
52.38	**1.74539**	**2**	**?**	
53.04	**1.72501**	**3**	**klinoptilolit**	**-10 2 2**
54.74	**1.67551**	**5**	**seladonit**	**0 4 4**
55.74	**1.64785**	**4**	**seladonit**	**-1 5 2**
56.67	**1.62305**	**2**	**seladonit**	**-3 1 3**
57.87	**1.59202**	**3**	**seladonit**	**2 4 -3**
60.1	**1.53816**	**2**	**?**	
61.35	**1.50991**	**6**	**seladonit**	**0 6 0**
61.94	**1.49690**	**4**	**seladonit**	**0 4 5**
63.88	**1.45605**	**2**	**feldspat**	**-2 8 0**



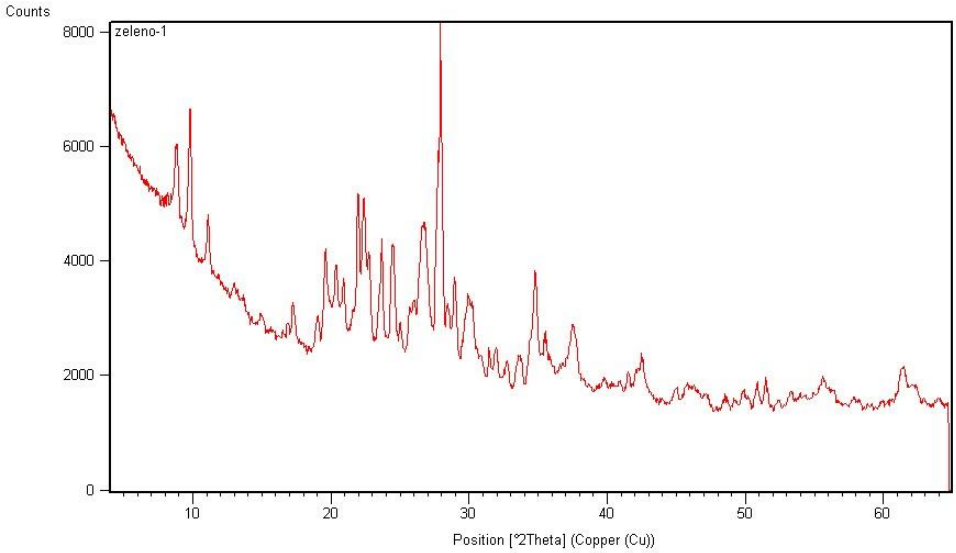
Slika 21 - Difraktogram praškastog uzorka "Tuf"

Nešto drukčiji rezultati su dobiveni za uzorak „Zeleno“ (Tablica 3; Slika 22). Uočeni su difrakcijski maksimumi koji kao i u prijašnjim uzorcima pripadaju seladonitu, klinoptilolitu uz manji broj peakova koji su pripadni biotitu i feldspatima. Manji broj maksimuma su ostali nepripisani odnosno pripadaju neidentificiranoj fazi. Za razliku od prijašnjih uzoraka, kod ovoga uzorka su također uočeni i difrakcijski maksimumi glaukonita i jedan koji odgovara Opalu-CT. Upitno je radi li se zaista o difrakcijskim maksimumima glaukonita, a ne seladonita iz razloga što ih se rendgenografski ponekad teško razlikuje radi sličnih kristalokemijskih karakteristika.

Tablica 3 - Podaci dobiveni difrakcijom uzorka "Zeleno"

2θ/°	d/ Å	rel. intenzitet/ %	Mineral	*h k l*
8.8	**10.04617**	**34**	**seladonit**	**0 0 1**
9.78	**9.03557**	**57**	**klinoptilolit**	**0 2 0**
11.09	**7.97046**	**17**	**klinoptilolit**	**2 0 0**
12.98	**6.81272**	**12**	**klinoptilolit**	**2 0 -1**
13.66	**6.47545**	**11**	**feldspat**	**0 2 0**
15.1	**5.86250**	**7**	**feldspat**	**-1 -1 1**
16.87	**5.25219**	**9**	**klinoptilolit**	**3 1 -1**
17.22	**5.14397**	**19**	**klinoptilolit**	**1 1 1**
19.25	**4.60596**	**11**	**klinoptilolit**	**1 3 -1**

19.59	**4.52875**	**41**	**seladonit**	**0 2 0**
20.37	**4.35521**	**27**	**seladonit**	**1 1 -1**
20.83	**4.26181**	**20**	**biotit**	**1 1 1**
21.94	**4.04842**	**67**	**opal-ct**	
22.37	**3.97184**	**64**	**klinoptilolit**	**1 3 1**
22.75	**3.90643**	**46**	**klinoptilolit**	**2 4 0**
23.63	**3.76171**	**46**	**feldspat**	**1 -3 0**
24.45	**3.63791**	**54**	**glaukonit**	
25	**3.55925**	**18**	**feldspat**	**3 1 -2**
25.79	**3.45223**	**20**	**biotit**	**-1 1 4**
26.71	**3.33527**	**58**	**seladonit**	**0 0 3**
27.9	**3.19553**	**100**	**feldspat**	**-2 2 3**
28.96	**3.08325**	**67**	**klinoptilolit**	**1 3 -2**
29.99	**2.97697**	**25**	**klinoptilolit**	**1 5 1**
31.41	**2.84614**	**16**	**glaukonit**	
31.98	**2.79631**	**6**	**klinoptilolit**	**5 3 0**
32.71	**2.73591**	**11**	**klinoptilolit**	**0 6 1**
34.74	**2.58042**	**45**	**seladonit**	**1 3 -1**
35.53	**2.52454**	**20**	**feldspat**	**-2 -2 5**
37.38	**2.40383**	**22**	**seladonit**	**1 3 -2**
40.5	**2.22544**	**6**	**feldspat**	**3 -1 1**
41.28	**2.18512**	**8**	**feldspat**	**0 4 2**
42.44	**2.12811**	**18**	**glaukonit**	
44.92	**2.01623**	**8**	**klinoptilolit;**	**7 5 -2**
45.63	**1.98668**	**6**	**seladonit**	**-2 0 4**
46.12	**1.96657**	**10**	**feldspat**	**2 3 3**
48.51	**1.87496**	**10**	**feldspat**	**2 2 2**
50.05	**1.82095**	**5**	**feldspat**	**2 6 0**
50.83	**1.79483**	**12**	**feldspat**	**1 1 3**
51.47	**1.77407**	**14**	**feldspat**	**-2 0 4**
55.61	**1.65132**	**15**	**seladonit**	**2 4 1**
57.9	**1.59139**	**5**	**seladonit**	**-2 4 3**
59.82	**1.54472**	**3**	**muskovit**	**-2 4 6**
61.31	**1.51079**	**16**	**seladonit**	**0 6 0**
62.03	**1.49503**	**9**	**muskovit**	**-3 3 2**
62.31	**1.48890**	**8**	**muskovit**	**-2 4 7**



Slika 22 – difraktogram praškastog uzorka „zeleno“

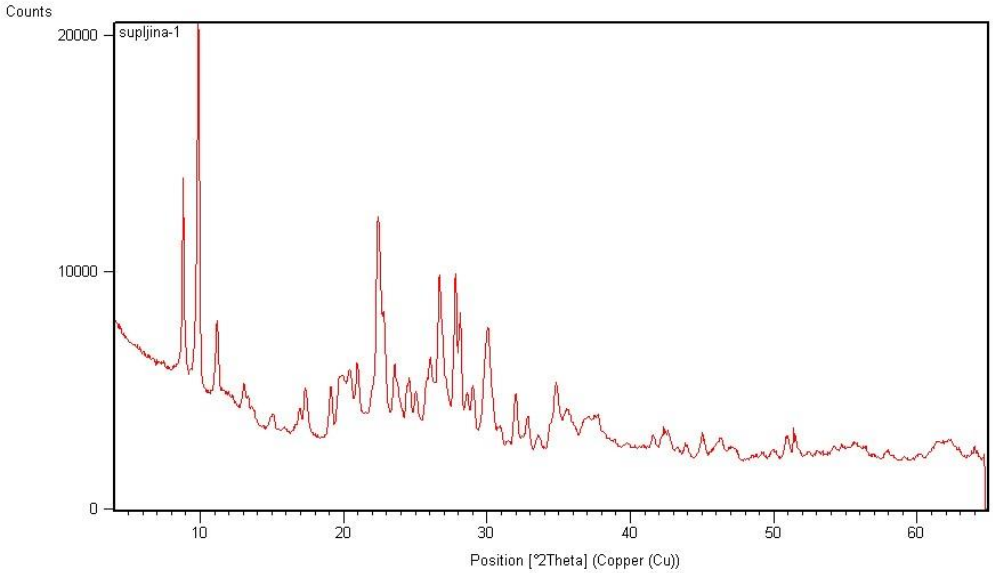
Rezultati difrakcije za uzorak „Šupljina“ (Tablica 4; Slika 23) se od ostalih uzoraka razlikuje po tome što su identificirani difrakcijski maksimumi zeolita iz skupine klinoptilolita- heulandita. Također su prepoznati difrakcijski maksimumi seladonita, feldspata te maleni broj difrakcijskih maksimuma neidentificirane faze. Rezultati ove analize su upitne točnosti budući da se klinoptilolit i heulandit na temelju rengdenografskih podataka teško razlikuju zato što su izostrukturni. Zbog toga se na temelju rendgenograma ne donosi zaključak te je u skladu sa ranijim istraživanjima ovih minerala (Alietti A., 1972), napravljen test žarenja koji može dati pouzdaniji podatak o tome o kojoj je fazi riječ.

Tablica 4 - Podaci dobiveni difrakcijom uzorka "Šupljina"

2θ / °	d / Å	rel. Intenzitet / %	Mineral	h k l
8.8	**10.04424**	**50**	**seladonit**	**0 0 1**
9.86	**8.96668**	**100**	**heulandit**	**0 2 0**
11.17	**7.91627**	**22**	**heulandit**	**2 0 0**
13.06	**6.77245**	**9**	**heulandit**	**-2 0 1**
13.34	**6.63265**	**7**	**heulandit**	**0 0 1**
13.65	**6.48111**	**4**	**feldspat**	**0 0 1**
15.05	**5.88281**	**13**	**feldspat**	**-1 1 1**

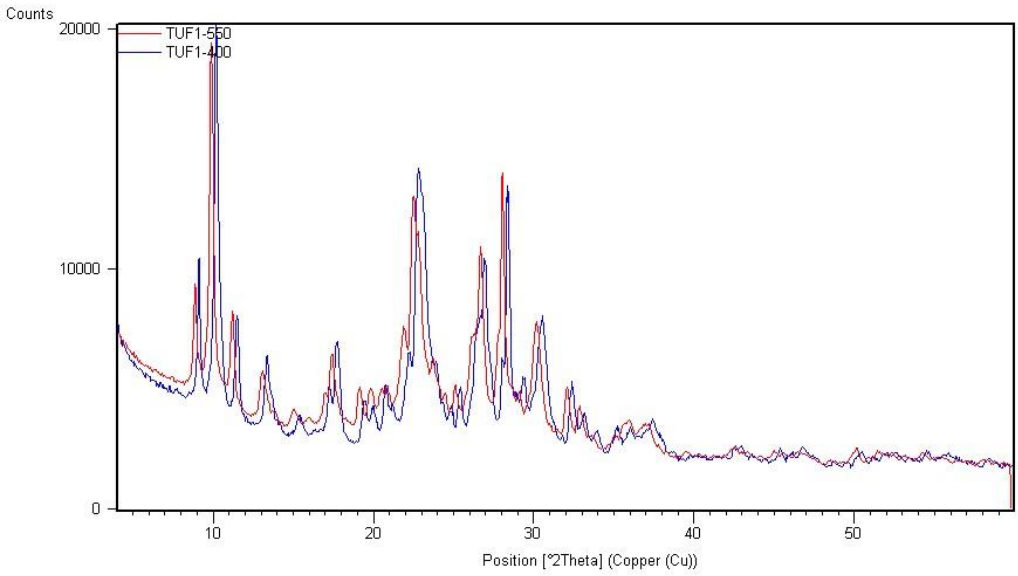
16.92	**5.23739**	**7**	**heulandit**	**-3 -1 1**
17.34	**5.11114**	**14**	**heulandit**	**1 1 1**
19.09	**4.64634**	**15**	**heulandit**	**-1 -3 1**
19.74	**4.49445**	**18**	**?**	
20.27	**4.37709**	**18**	**seladonit**	**1 1 -1**
20.95	**4.23616**	**15**	**feldspat**	**-2 0 1**
22.44	**3.95963**	**63**	**heulandit**	**3 3 0**
22.84	**3.88991**	**28**	**heulandit**	**-2 4 0**
23.55	**3.77515**	**20**	**feldspat**	**-1 3 0**
23.94	**3.71434**	**12**	**heulandit**	**-2 0 2**
24.35	**3.65179**	**14**	**?**	
24.55	**3.62301**	**17**	**feldspat**	**-1 3 1**
25.03	**3.55414**	**14**	**feldspat**	**-2 2 1**
25.95	**3.43082**	**22**	**heulandit**	**-2 -2 2**
26.01	**3.42342**	**22**	**heulandit**	**-2 2 2**
26.66	**3.34064**	**45**	**seladonit**	**0 0 3**
26.91	**3.31021**	**30**	**heulandit**	**0 0 2**
27.79	**3.20761**	**46**	**feldspat**	**0 0 2**
28.12	**3.17117**	**35**	**heulandit**	**-4 2 2**
28.56	**3.12252**	**15**	**heulandit**	**-4 -4 1**
29.02	**3.07492**	**17**	**heulandit**	**-1 -3 2**
30.02	**2.97400**	**32**	**heulandit**	**1 -5 1**
30.89	**2.89286**	**6**	**seladonit**	**1 1 -3**
31.98	**2.79623**	**13**	**feldspat**	**-3 1 1**
32.8	**2.72850**	**7**	**heulandit**	**-2 6 1**
33.56	**2.66823**	**5**	**heulandit**	**1 -3 2**
34.79	**2.57651**	**17**	**seladonit**	**1 3 -1**
35.58	**2.52138**	**11**	**heulandit**	**-5 -5 1**
37.06	**2.42412**	**8**	**feldspat**	**-1 5 1**
37.52	**2.39532**	**10**	**seladonit**	**1 3 -2**
38.89	**2.31374**	**4**	**feldspat**	**-1 1 3**
39.86	**2.25972**	**3**	**seladonit**	**0 4 0**
41.56	**2.17131**	**5**	**feldspat**	**0 6 0**
42.37	**2.13165**	**6**	**heulandit**	**-2 4 3**
43.84	**2.06335**	**3**	**?**	
45.03	**2.01148**	**5**	**feldspat**	**-4 2 2**
46.33	**1.95812**	**6**	**heulandit**	**-1 -5 3**
47.33	**1.91913**	**3**	**feldspat**	**-2 4 3**
49.22	**1.84962**	**2**	**feldspat**	**1 1 3**
49.95	**1.82438**	**3**	**feldspat**	**4 0 0**
50.91	**1.79236**	**6**	**feldspat**	**-2 0 4**
51.4	**1.77623**	**11**	**feldspat**	**-4 4 2**
52.45	**1.74315**	**3**	**seladonit**	**2 2 3**

53.02	**1.72583**	**3**	**feldspat**	**-1 1 4**
54.36	**1.68624**	**4**	**feldspat**	**-2 2 4**
55.69	**1.64919**	**6**	**seladonit**	**0 0 6**
57.95	**1.59013**	**3**	**seladonit**	**-2 4 3**
60.13	**1.53749**	**2**	**feldspat**	**-4 2 4**
61.42	**1.50834**	**4**	**seladonit**	**0 6 0**
63.99	**1.45381**	**2**	**seladonit**	**-3 3 3**

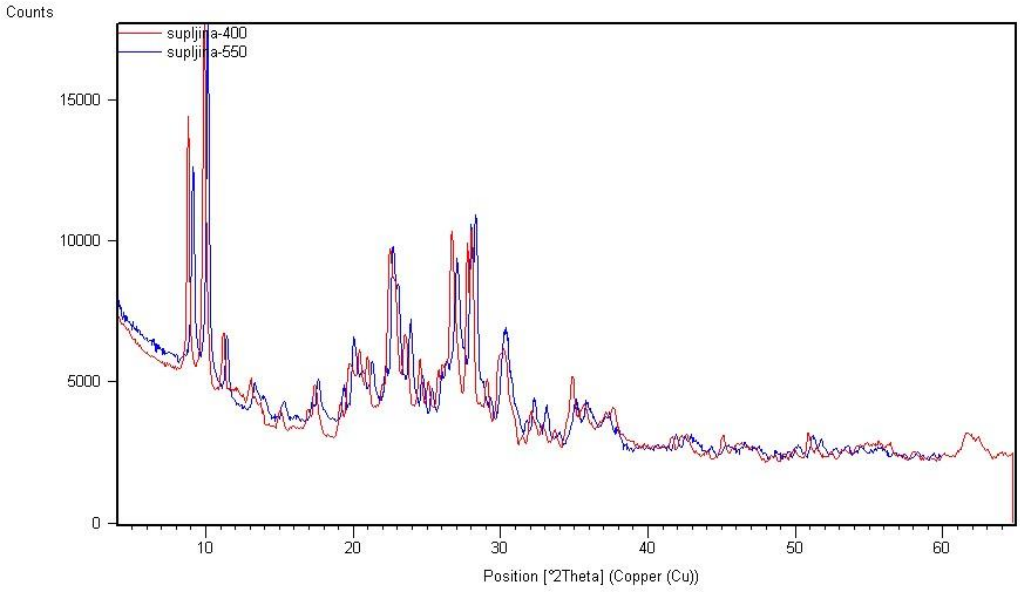


Slika 23 - Difraktogram praškastog uzorka "Šupljina"

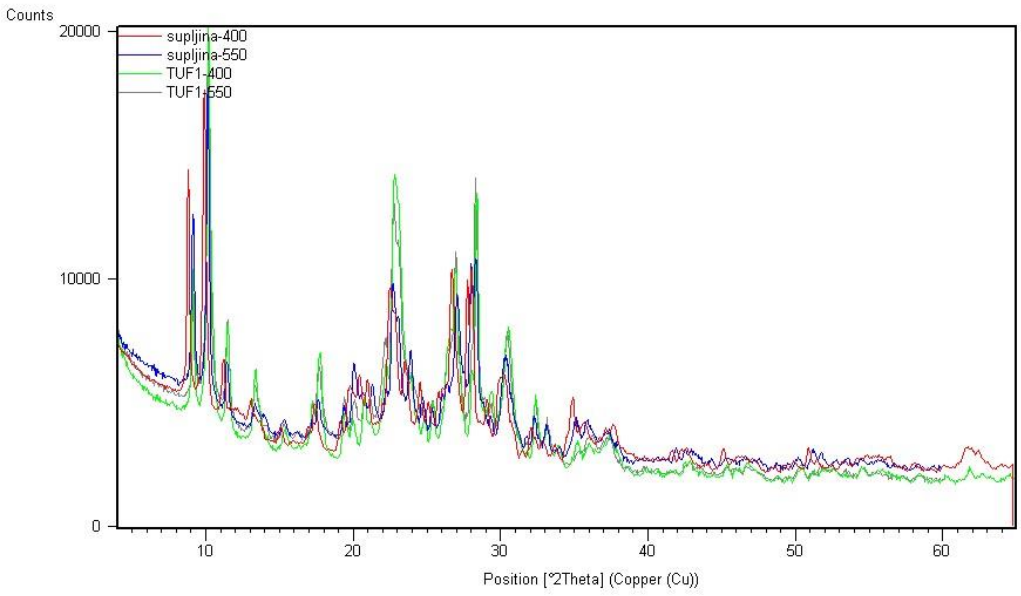
Za usporedbu sa navedenim uzorkom, odabran je „Tuf“ koji posjeduje veliki broj difrakcijskih maksimuma minerala iz iste skupine. Uzorak je najprije žaren pri 400 °C nakon čega je snimljen difraktogram, zatim je žaren do 550 °C i naposljetku je ponovno snimljen difraktogram (Slika 24). Isti postupak proveden je za uzorak „Šupljina“ kako bi se utvrdilo radi li se o Heulanditu ili Klinoptilolitu (Slika 25). Heulandit bi pri ovim temperaturama podlijegao procesu termičke dekompozicije u druge faze, što bi bilo vidljivo u difraktogramu nestankom maksimuma heulandita. Rezultati međutim pokazuju da nije došlo do promjene difraktograma oba uzorka pri povišenim temperaturama (Slika 26).



Slika 24 - Usporedba difraktogrami uzorka "Tuf" žareni pri 400 i 550 °C



Slika 25 - Usporedba difraktograma uzorka „šupljina“, žareni pri 400 i 550 °C



Slika 26 – Usporedba difraktograma uzoraka „tuf“ i „šupljina“ žarenih pri 400 i 550 °C

Parametri jedinične ćelije seladonita za svaki pojedini uzorak su dobiveni pomoću programa *Unitcell* (Tablica 5).

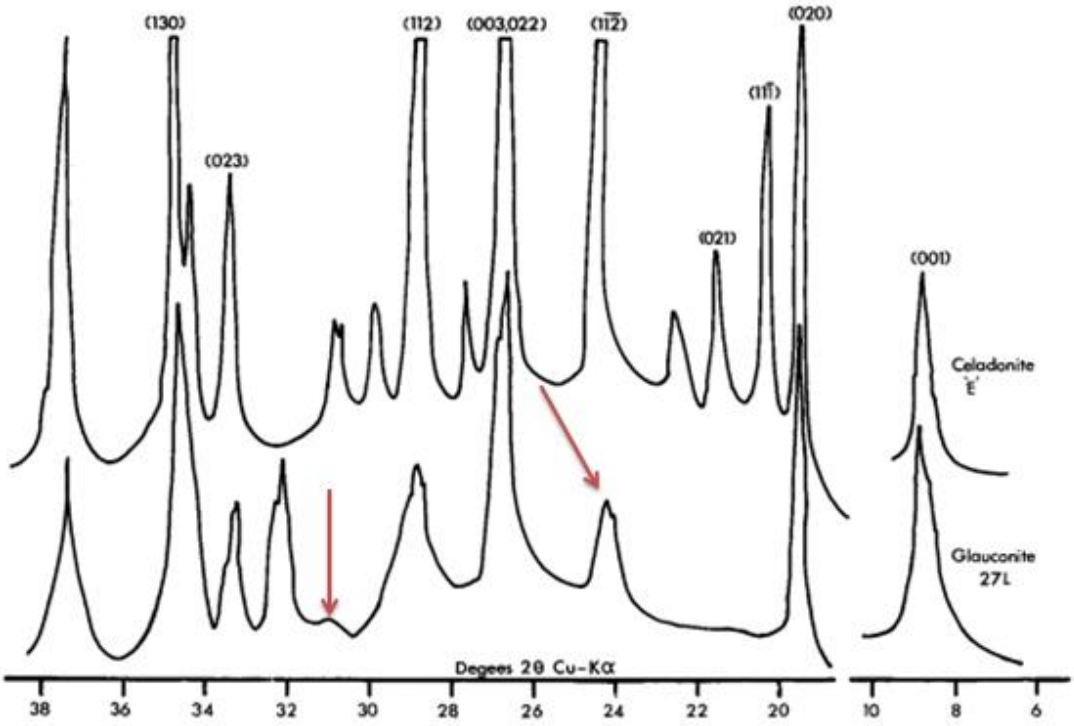
Tablica 5 - Podaci o parametrima jedinične ćelije za seladonit, dobiveni pomoću programa *Unitcell (u Å)*

Ime uzorka	*A*	*b*	*c*	*β*	*V*
Tuf	5,2184(5)	9,0555(4)	10,1409(7)	100,6484(9)	470,90(4)
Glina	5,235(1)	9,0293(5)	10,077(1)	100,99(1)	467,61(8)
Šupljina	5,251(2)	9,0431(5)	10,070(1)	100,59(2)	470,0(1)
Zeleno	5,264(1)	9,0626(5)	10,220(4)	99,99(2)	480,2(1)

5. Rasprava

5.1. Rezultati rendgenske difrakcije

Rezultati identifikacije faza dobivene rendgenskom difrakcijom se poklapaju sa prijašnjim istraživanjima vršenim na stijenama iz istoga kamenoloma (Tibljaš, 1996 ; Tibljaš et al., 2004). Što se tiče mineralnog sastava proučavanih uzoraka, zajedničko svojstvo svim uzorcima je prisustvo seladonita, minerala iz skupine klinoptilolita-heulandita,biotita i minerala iz skupine feldspata. Uzorak „Zeleno“ se razlikuje od ostalih uzoraka po tome što je identificiran i Opal-CT te potencijalno glaukonit. Prisustvo glaukonita je vrlo diskutabilno iz razloga što je kvaliteta kartice iz baze podataka manjkava (oznaka kvalitete : blank (B)) te postoji znatno preklapanje sa rendgenogramom seladonita. Rendgenogrami ovih dvaju minerala su vrlo slični te glaukonit najčešće ima šire maksimue nego seladonit. Položaji kod kojih su maksimumi pripisani glaukonitu, imaju otprilike isti položaj kao i maksimumi koji pripadaju seladonitu. Stoga se može reći da ovi maksimumi možda ipak ne ukazuju na glaukonit već na to da analizirani materijal nije idealni seladonit nego se po sastavu i strukturi približava glaukonitu. Kada bi identificirali maksimum pri 32° 2theta, tada bi se moglo reći da rezultati ukazuju na prisustvo čistoga glaukonita. (Slika 27).



Slika 27 – Rendgenogrami seladonita i glaukonita. Crvenim strelicama su označeni difrakcijski maksimumi koji su u ovom istraživanju pripisani glaukonitu (preuzeto iz Buckley H. et al, 1978)

Kod uzorka "Glina", maksimum pri 8,78° 2θ je pripisan biotitu (*002*) iako dolazi do preklapanja maksimuma seladonita i biotita te se u ovom uzorku maksimum položajem i širinom razlikuje od onoga u ostalim uzorcima.

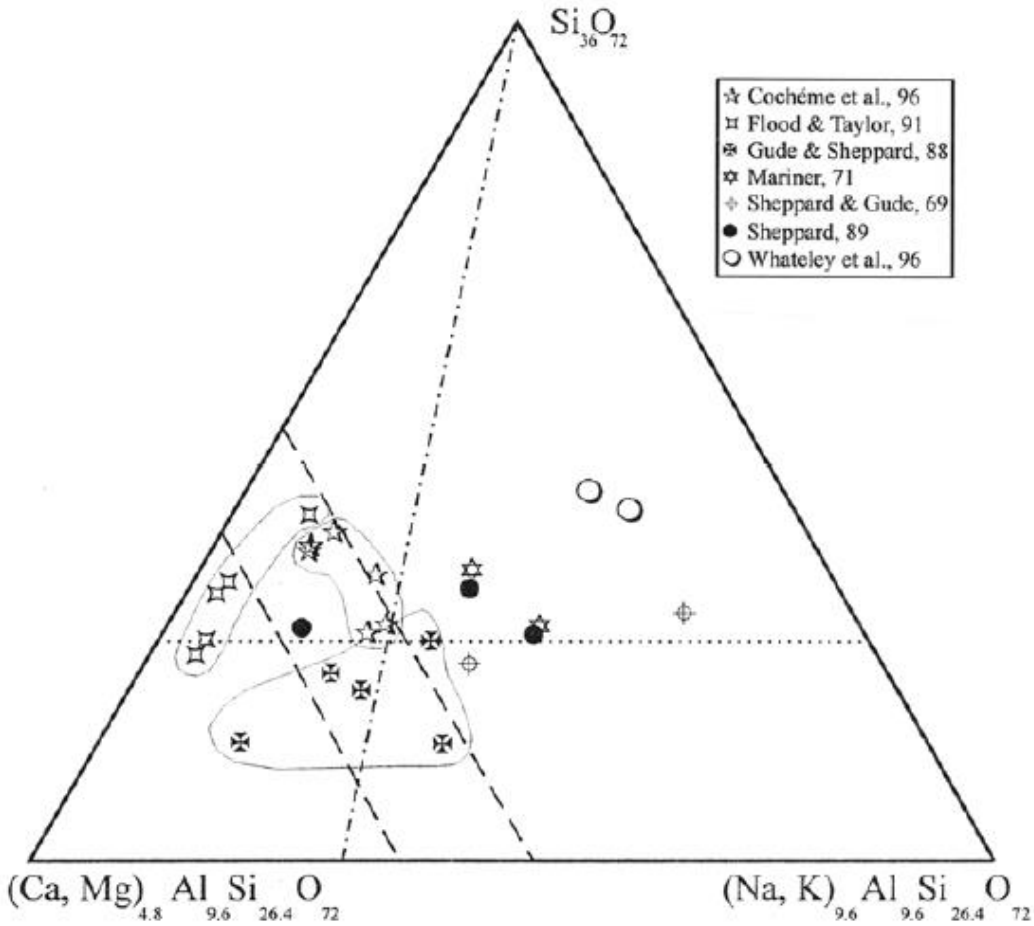
Što se tiče identificiranih maksimuma koji su pripadni feldspatima, nije provedena detaljnija determinacija kojem točno mineralu iz te skupine pripadaju zbog toga što navedeni minerali mogu tvoriti čvrste otopine između krajnjih članova pa je preduvjet za pouzdanu determinaciju kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza tih minerala metodama mokre kemije ukoliko je moguće separirati navedene minerale ili instrumentalnom analitikom (EDS spektar snimljen pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa, elektronska mikroproba, etc.). Dosadašnja istraživanja ovoga materijala govore o determinaciji materijala kao plagioklasa andezina (44% an), (Tibljaš, Šćavničar, 1988).

Slično vrijedi i za minerale iz serije biotita gdje se također ne može pouzdano reći o kojem točno mineralu je riječ ako nema prethodno provedene elementne analize navedenih uzoraka

Kod svih uzoraka je uočen difrakcijski maksimum *060* kod seladonita. Najčešći su maksimumi tipa *11l, 02l, 13l,* okarakterizirani relativno niskim intenzitetom i širokim maksimumima. Najmanji broj maksimuma pripisanih seladonitu je u uzorku „zeleno“. Dobiveni parametri jedinične ćelije (Tablica 5) pokazuju da su međusobno slične vrijednosti kod svih uzoraka. Za parametar *b*, najznačajnije odstupanje je vidljivo kod uzorka “Zeleno”. Razlog tomu može biti višestruk. Ono što je moglo utjecati na takav rezultat istraživanja je činjenica da se prilikom računa dimenzija jedinične ćelije općenito, a pogotovo kod uzoraka u kojima je seladonit prisutan u manjoj koncentraciji, koristio maleni broj difrakcijskih maksimuma, zbog njihovog preklapanja s drugim u uzorku prisutnim fazama. Međutim, ono što bi se također moglo navesti kao potencijalan uzrok jest varijabilnost sastava materijala, gdje će sastav potencijalno utjecati na varijacije u veličini parametara jedinične ćelije. Naposljetku valja uzeti u obzir mogućnost da se možda neki od difrakcijskih maksimuma pripisao krivoj fazi s obzirom na prisutnost glaukonita u ovom uzorku. Kod uzorka “Šupljina” su u računu parametara jedinične ćelije izostavljeni maksimumi ravnina *223* te *-333* zbog niskoga intenziteta te upitne pripadnosti navedenim ravninama te maksimum ravnine *0 0 3* zbog moguće interferencije s biotitom ili kvarcom. U usporedbi sa ranijim istraživanjima ovoga materijala (Tibljaš et al, 2004), utvrđeno je da su također uočeni maksimumi niskoga intenziteta te relativno široki (*11(-3), 13(-1), 11(-1), 112, 11(-2), 060)*. Odsutan je maksimum *002* koji je opisan kod ranijeg istraživanja. Vrijednosti međumrežnoga razmaka ravnine *001* se za maleni iznos razlikuje, dok su rezultati za međumrežne razmake za ostale maksimume sukladni. Parametri jedinične ćelije sličnih su vrijednosti. U usporedbi sa rezultatima Zviagina et al, (2015), može se reći da maksimumi koji su pripisani seladonitu (*020, 112, 113, 11(-1), 11(-2), 11(-3)*) su svi karakteristični za skupinu *trans*-vakantnih oktaedarskih tinjaca. Uz to su uočene slične vrijednosti međumrežnoga razmaka za ravninu *003* kao kod autora, ali uz malo odstupanje od očekivane vrijednosti što bi moglo indicirati na varijabilni sastav ovoga materijala. Za razliku od rezultata dobivenih kod autora, uočeni difrakcijski maksimumi s ravnine *020* nisu tolikoga intenziteta kao što je mjereno u njihovom istraživanju. Što se tiče parametara jedinične ćelije, vrijednosti više naginju k onima željezovitoga seladonita

(Zviagina et al., 2017) negoli alumoseladonita. Što se tiče sastava ovoga tinjca, usporedba podataka ukazuje na to da je prisutan povišeni udio željeza u oktaedarskome sloju.

Kao što je ranije navedeno, heulandit se ponekad teško razlikuje od klinoptilolita na temelju rendgenografskih podataka. Klinoptilolit ($(Na,K,Ca_{0.5},Mg_{0.5})_{5.4}(Al_{5.4}Si_{30.6}O_{72})\cdot 20H_2O$; Si:Al = 5.7) tvori seriju čvrstih otopina sa heulanditom ($(Na,K,Ca_{0.5},Mg_{0.5})_{10}(Al_{10}Si_{26}O_{72})\cdot 24H2O$; Si:Al=2.6) - (Bish & Boak, 2001). Prema sadašnjoj definiciji, razlikuju se omjeri Si/Al po kojima se definiraju klinoptilolit i heulandit (za omjer Si/Al < 4.0, mineral se definira kao heulandit) (Cooms et al, 1997.) Niz različitih kemijskih sastava može prikazati trokomponentnim dijagramom (Langella et al., 2001) :



Slika 28 - Trokomponentni dijagram za prikaz kemijskoga sastava klinoptilolita / heulandita. Crtkano - točkana linija predstavlja zeolite sa sastavom (Na + K = Ca + Mg) dok točkana linija predstavlja Si:Al = 4 (preuzeto

iz Langella et al., 2001), a iprekidane linije granice heulandita I, II i klinoptilolita, odnosno grupa prema termičkoj stabilnosti

Alietti (1972) utvrđuje 3 različite grupe heulandita i klinoptilolita koje dijeli prema termičkoj stabilnosti. Heulanditi tipa 1 će se termički raspasti iz **A** (heulandit **A**) faze u **B** fazu (heulandit **B**) pri temperaturama od 400 °C . Maksimum **A** faze se nalazi pri 8,92 Å. Pojava maksimuma pri 8,33 Å indicira na raspad na **B** fazu. Heulanditi tipa 2 će pri temperaturama od 550 °C ili više, će podlijegati termičkoj dekompoziciji u **B** (ili **C** (međufaza) fazu. Na pojavu C faze indicira pojava maksimuma 8,75 Å. Heulanditi tipa 3 i Klinoptiloliti se neće raspasti do temperature od 650 °C te će ostati stabilna **A** faza (Bish & Boak, 2001). Rezultati difraktograma uzoraka žarenih pri 400 °C ne pokazuju nikakve promjene prilikom žarenja. Isti rezultat se dobiva i pri žarenju do 550 °C. Zaključno se može utvrditi da nema promjena prilikom žarenja te da se determinacija ne može prepustiti računalnome programu (graf 7)

6. Zaključak

Zaključno se može reći da su identificirani produkti devitrifacijskoga procesa vulkanskoga stakla te da će sastav produkata ovisiti i kemizmu vodenoga medija ali i kemijskom sastavu prekursorskog materijala. Identificirani seladonit pokazuje potencijal za daljnja detaljnija istraživanja kemijskoga sastava i strukture ukoliko bi ga se dalo separirati od ostatka prisutnog materijala.

Analizirani su materijali koji su izgledali različito optičkim istraživanjem. Rezultati dobiveni rendgenskom difrakcijom međutim upućuju na to da se radi o međusobno sličnome materijalu koji prema istraživanjima (Zviagina et al, 2015. ; Zviagina et a, 2017) odgovara seladonitu sa povišenim udjelom željeza u oktaedarskim slojevima.

7. Literatura

- Alietti, A. (1972) : Polymorphism and crystal chemistry of heulandites and clinoptilolites., American Mineralogist, Vol. 57, pp. 7448-7462 (1972)
- Aničić B. & Juriša, M. (1984): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, list Rogatec L 33-68.– Geološki zavod, Ljubljana, Geološki zavod, Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd

- Aničić, B. & Juriša, M. (1985): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. Tolmač za list Rogatec L33-68 [Basic Geological Map of SFRY 1:100000, Geology of the Rogatec sheet – in Slovenian].– Geološki zavod Ljubljana in Geološki zavod Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd, 76 p

- Avanić R. (2012): Litostratigrafske jedinice donjeg miocena sjeverozapadne Hrvatske [Lower Miocene lithostratigraphic units from north-western Croatia – in Croatian].– Unpubl. PhD Thesis, Faculty of Science, University of Zagreb, 162 p. Avanić Radovan,Pavelić Davor, Pécskay Zoltan, Tibljaš Darko, Wacha Lara, Miknić Mirjana2021 : Tidal deposits in the Early Miocene Central Paratethys: the Vučji Jarek and Čemernica members of the Macelj formation (NW Croatia), Geologia Croatica, 2021 | 74/1 | 41–56
- Avanić R., Pécskay Z., Wacha L. & Palinkaš L. (2005): K-Ar dating of glauconitic sediments in Macelj Mt. (NW Croatia) : 3. Hrvatski geološki kongres, Opatija, Knjiga sažetaka, Zagreb, 5–6..
- Avanić R., Pavelić D., Pécskay Z., Miknić M., Tibljaš D., Wacha L. (2021) : Tidal deposits in the Early Miocene Central Paratethys: the Vučji Jarek and Čemernica members of the Macelj formation (NW Croatia). Geologia Croatica, 2021 | 74/1 | 41–56 |

- Bailey, S.W. (1984) Crystal chemistry of the true mica, Micas, ch 2, p 13-57, De gruyter, 1984
- Bish D., Boak M J. (2001) : Clinoptilolite – Heulandite nomenclature, Reviews in geochemistry, Volume 45, Issue 1, 2001
- Brigatti, M.F. & Guggenheim, S. (2002) : Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature,and solid solution on atomistic models, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 46, 1–97
- Brigatti M.F. et al., 2011 : Structure and mineralogy of layer silicates: recent perspectives and new trends, EMU Notes in Mineralogy, Vol. 11 (2011), Chapter 1, 1–71
- Buckley H. et al (1978) : Glauconite and celadonite: two separate mineral species, Mineralogical Magazine, September I978, Vol. 42, Pp. 373-82
- Cas, R.A.F. & Wright, J.V. (1995): Volcanic Successions - Modern and Ancient, Chapman & Hall, 528 p
- Cohen, M.U. (1935) Precision lattice constants from X-ray powder photographs, Review of Scientific Instruments

- Cooms D. Et al (1997) : Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names, The Canadian Mineralogist Vol. 35, pp. 1571-1606 (1997)
- Drits V.A. et al. (1997) : Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe – Illites determined by infrared, Mőssbauer and EXAFS spectroscopies, Clay Minerals, Volume 32, Issue 2
- Drits, V.A. and Kossovskaya, A.G. (1991) Clay Minerals: Micas and Chlorites, Moscow: Nauka. 175 p (in Russian).
- Golub, Lj. & Brajdić, V. (1969): Piroklastične stijene kod Donjeg Jesenja (Hrvatsko zagorje), Geol. vjesnik, 22, 411–422
- Holland T.J.B., Redfern S.A.T (1996) : Unit cell refinement from powder diffraction data : The use of regression diagnostics, Mineralogical Magazine, Vol. 61, February 1997, pp. 65±77
- Kelsey, C.H. (1964) The calculation of errors in a least squares estimate of unit-cell dimensions, Mineral.Mag., 33, 809-12.
- Langella A. Et al. (2001) : Zeolites in closed hydrologic systems, Reviews in geochemistry, Volume 45, Issue 1, 2001
- Rögl, F. & Steininger, F.-F. (1983): Vom Zerfall der Tethys zu Mediterran und Paratethys. Die Neogene Palaeogeographie und Palinspastik des zirkum-mediterranen Raumes, Ann. Naturhist. Mus. Wien, 85, 135–163.
- Šimunić, Al., Avanić, R. & Šimunić, An. (1990): „Maceljski pješčenjaci" i vulkanizam zapadnog dijela Hrvatskog zagorja, Rad Jugosl., akad. znan. umjetn., 449, 24, 179–194.
- Šimunić, An., Avanić, R., Šimunić, Al. & Hećimović, I. (1995): Litostratigrafska raščlamba donjomiocenskih klastita u Hrvatskom zagorju, 1. Hrvatski geološki kongres, Opatija, Zbornik radova (Proceedings), Zagreb, 2, 581–584.
- Tibljaš D. (1996) : Zeoliti i drugi produkti alteracijskih procesa u oligocenskim i donjomiocenskim piroklastitima na širem području Macelja, Doktorska disertacija

- Tibljaš D., Šćavničar S. (1988) : Mineraloško istraživanje klinoptilolita, plagioklasa i seladonita iz tufa Donjeg Jesenja u Hrvatskom Zagorju, Geol. vjesnik, 41, 99–117.
- Tibljaš et al. (2004) : Authigenic mica in Early Miocene volcaniclastic rocks of the Macelj area, Hrvatsko zagorje, Croatia. N.Jb.Miner.Mh., Jg.2004 (2), 69-82
- Tibljaš, D. & Šćavničar, S. (2007): Nalazište zeolitnog tufa na području Krapine, – In: Filipan, T., Tišma, S. & Farkaš, A. (eds.): Prirodni zeolitni tuf iz Hrvatske u zaštiti okoliša, Zagreb, 13–23.
- Zviagina et al. (2015) :The Illite—Aluminoceladonite Series: Distinguishing Features and Identification Criteria from X-ray Diffraction and Infrared Spectroscopy Data, Clays and ClayMinerals volume 63, pages 378–394 (2015)
- Zviagina et al. (2015) :The Illite—Aluminoceladonite Series: Distinguishing Features and Identification Criteria from X-ray Diffraction and Infrared Spectroscopy Data, Clays and Clay Minerals volume 63, pages 378–394 (2015)

- Zviagina et al. (2017) : Crystal-Chemical Regularities and Identification Criteria in Fe-Bearing, K-Dioctahedral 1M Micas from X-ray Diffraction and Infrared Spectroscopy Data, Clays and Clay Minerals volume 65, pages234–251 (2017)
- Zviagina, B.B., Sakharov, B. A., and Drits V. A. (2007) X-ray diffraction criteria for the identification of trans- and cis- vacant varieties of dioctahedral micas, Clays and Clay Minerals volume 55, pages467–480 (2007)