

# Minerali glina kao indikatori termalnih promjena u stijenama okolice Hrvatske Kostajnice

---

**Topalović, Ena**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*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:217:491557>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-06**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Ena Topalović

**Minerali glina kao indikatori termalnih promjena  
u stijenama u okolini Hrvatske Kostajnice**

Diplomski rad

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Ena Topalović

**Minerali glina kao indikatori termalnih promjena  
u stijenama u okolini Hrvatske Kostajnice**

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

Zagreb, svibanj 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Geološkom odsjeku pod mentorstvom prof. dr. sc. Darka Tibljaša u sklopu Diplomskog sveučilišnog studija Geologija (smjer mineralogija i petrologija) na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

*Zahvaljujem...*

*...mentoru prof.dr.sc. Darku Tibljašu na pomoći, savjetima i primjedbama tijekom izrade ovog rada,*

*...članovima povjerenstva prof.dr.sc. Draženu Balenu i dr.sc. Borni Lužar-Oberiter na literaturi i sugestijama koje su pridonijele poboljšanju ovog rada,*

*...dipl.ing. Štefci Kampić i Dejanu Vončini na pomoći tijekom pripreme uzoraka,*

*...svojim kolegicama i kolegama za sve ove godine zajedničkog učenja i druženja,*

*...svojoj obitelji na nesebičnoj potpori tijekom cijelog studija,*

*...i na kraju najboljim prijateljicama Anji, Ireni i Ivani na zabavnim i nezaboravnim trenutcima tijekom svih ovih godina.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

Diplomski rad

### **Minerali glina kao indikatori termalnih promjena u stijenama u okolici Hrvatske Kostajnice**

Ena Topalović

Rad je izrađen na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta

Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

**Sažetak:** U ovom radu istraživane su sedimentne i metasedimentne stijene kredne do ranopaleogenske starosti s područja Unutrašnjih Dinarida. Uzorci su prikupljeni na prostorima sjeveroistočne Banovine nedaleko od Hrvatske Kostajnice i manjih naselja kao što su Donja i Gornja Velešnja, Volinja i Prevršac. U svrhu određivanja mineralnog sastava i stupnja metamorfnih promjena korištena je metoda rendgenske difrakcije uključujući "kristalinitet" illita i klorita. Rezultati su pokazali da su u ranopaleogenkim stijenama od minerala glina najzastupljeniji smektiti uz primjese illita i klorita što ukazuje na dijagenetske uvjete. Miješanoslojni klorit-smektiti i corrensit također su nađeni u pojedinim uzorcima. Stijene kredne starosti sadrže illite i klorite bez smektitnih slojeva što je karakteristično za anhizonu. Stupanj metamorfnih promjena utvrđen je izmjerenim Küblerovim i Árkaijevim indeksima koji indiciraju dijagenetske promjene u ranopaleogenkim stijenama, te anhimetamorfne promjene u stijenama kredne starosti.

**Ključne riječi:** Banovina, dijageneza, "kristalinitet" illita, "kristalinitet" klorita, minerali glina, vrlo niski stupanj metamorfizma, Unutrašnji Dinaridi, XRD analiza

**Rad sadrži:** V + 69 stranica, 55 slika, 20 tablica, 86 referenci.

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102A, 10 000 Zagreb, Hrvatska

**Mentor:** dr.sc. Darko Tibljaš, redoviti profesor

**Ocjenjivači:** dr.sc. Darko Tibljaš, redoviti profesor

dr.sc. Dražen Balen, redoviti profesor

dr.sc. Borna Lužar-Oberiter, viši predavač

**Rad prihvaćen:** 10.3.2017.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Geology

Master Thesis

### **Clay minerals as indicators of thermal alteration in the rocks in the vicinity of Hrvatska Kostajnica**

Ena Topalović

Thesis completed at the Department of Geology, Faculty of Science, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

**Abstract:** In this study Cretaceous and Eocene clastic and metasedimentary rocks, which crop out as a part of the Inner Dinarides, have been investigated. Rock samples were collected in the vicinity of Hrvatska Kostajnica, Donja and Gornja Velešnja, Volinja and Prevršac in the northeastern part of Banovina. In order to determine the mineral composition and degree of thermal changes of the examined rocks standard X-ray powder diffraction analysis was used including illite and chlorite "crystallinity". Results show that clay minerals in early Paleogene rocks are represented mainly by smectite with a small amount of illite and chlorite which is typical for the diagenetic zone. Mixed-layer chlorite-smectite and corrensite are also present in some of studied samples. Cretaceous rocks contain discrete illite and discrete chlorite characteristic for the anchizone. Kübler and Árkai indices values confirm diagenetic conditions for the early Paleogene rocks and anchimetamorphic conditions for the Cretaceous rocks.

**Key words:** Banovina, chlorite "crystallinity", clay minerals, diagenesis, illite "crystallinity", Inner Dinarides, very low-grade metamorphism, XRD analysis

**Thesis contains:** V + 69 pages, 55 figures, 20 tables, 86 references

**Original in:** Croatian

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

**Supervisor:** Professor Darko Tibljaš, PhD

**Reviewers:** Professor Darko Tibljaš, PhD

Professor Dražen Balen, PhD

Senior Lecturer Borna Lužar-Oberiter, PhD

**Thesis accepted:** 10.3.2017.

## Sadržaj

<b>1. Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2. Teorijski dio</b>	<b>2</b>
2.1. Geografski smještaj istraživanog područja	2
2.2. Geološka i geotektonska građa istraživanog područja	2
2.3. Minerali glina	8
2.3.1. Razvoj minerala glina u uvjetima niskog stupnja metamorfizma	15
2.3.2. "Kristalinitet" illita	19
2.3.3. "Kristalinitet" klorita	21
2.3.4. Određivanje granica metapelitnih zona	23
<b>3. Materijali i metode istraživanja</b>	<b>24</b>
3.1. Terensko istraživanje i uzorkovanje	24
3.2. Fazna analiza istraživanih uzoraka	26
3.2.1. Opće karakteristike metode rendgenske difrakcije	26
3.2.2. Priprema uzoraka	28
3.2.2.1. Otapanje karbonata	31
3.2.2.2. Test za razlikovanje kaolinita i klorita	31
3.2.3. Određivanje mineralnog sastava	32
3.2.4. Određivanje vrijednosti "kristaliniteta" illita i klorita	32
<b>4. Rezultati istraživanja</b>	<b>33</b>
4.1. Makroskopski opis uzoraka	33
4.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize	35
4.2.1. Neorijentirani cjelostijenski preparati	35
4.2.2. Orijentirani preparati	38
4.2.3. Neorijentirani preparati frakcije <2 μm	54
4.2.4. "Kristalinitet" illita i klorita	56
<b>5. Rasprava</b>	<b>59</b>
<b>6. Zaključak</b>	<b>63</b>
<b>7. Popis korištene literature</b>	<b>64</b>
<b>8. Prilozi</b>	<b>69</b>



## 1. Uvod

Minerali glina su hidratizirani alumosilikati u najvećoj mjeri nastali trošenjem primarnih minerala uslijed njihova kontakta s atmosferom. Intenzivna istraživanja glina započeta su 20-ih i 30-ih godina prošlog stoljeća primjenom metode rendgenske difrakcije kojom je otkrivena kristalna priroda minerala glina (Moore & Reynolds, 1997). Prvotne analize vršile su se u industrijske svrhe, naročito u proučavanju ugljikovodika i naftnomatičnih stijena.

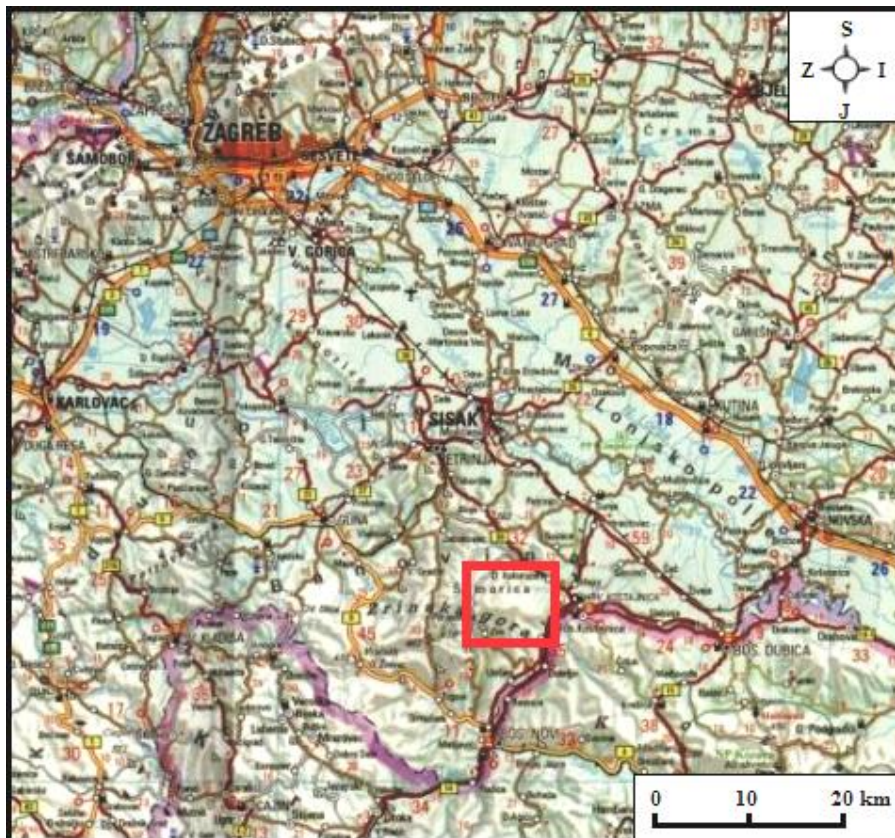
Ranih 1960-ih otkrivena je metoda "kristaliniteta" koja je omogućila primjenu minerala glina u određivanju termalnih promjena, a time i metamorfnog stupnja koji su stijene pretrpjele (Kübler & Jaboyedoff, 2000). Korištenjem raznih tehnika kao što su elektronska mikroskopija i rendgenska difrakcijska analiza uočene su promjene u sastavu i strukturi minerala glina u pelitnim i metapelitnim stijenama koje su bile izložene temperaturama do 300°C. Minerali glina su time dobili veliki značaj u proučavanju dijagenetskih i niskometamorfničkih promjena, posebno smektiti i miješanoslojne gline kao illit-smektiti ili klorit-smektiti koji porastom temperature i dubine zalijeganja prelaze u uređenije illite i klorite.

U sklopu ovog istraživanja prikupljeni su i analizirani uzorci sitno- do srednjezrnatih klastičnih stijena kredne do eocenske starosti s područja Banovine u blizini Hrvatske Kostajnice, Gornje i Donje Velešnje. Cilj rada je pomoću rendgenske difrakcijske analize određivanjem pristunih minerala glina te "kristaliniteta" illita i klorita utvrditi koji stupanj termalnih promjena su ispitane stijene mogle dosegnuti.

## 2. Teorijski dio

### 2.1. Geografski smještaj istraživanog područja

Istraživano područje smješteno je u središnjoj Hrvatskoj u Sisačko-moslavačkoj županiji na prostorima Banovine. Obuhvaća područje sjeveroistočnog dijela Zrinske gore nedaleko od grada Hrvatske Kostajnice i manjih naselja kao što su Donja i Gornja Velešnja, Volinja i Prevršac. Topografska karta razmatranog područja prikazana je na slici 1.



Slika 1. Isječak auto-karte Hrvatske mjerila 1:1.000.000 (Birin, 2004) s označenim područjem istraživanja - crveni kvadrat.

### 2.2. Geološka i geotektonska građa istraživanog područja

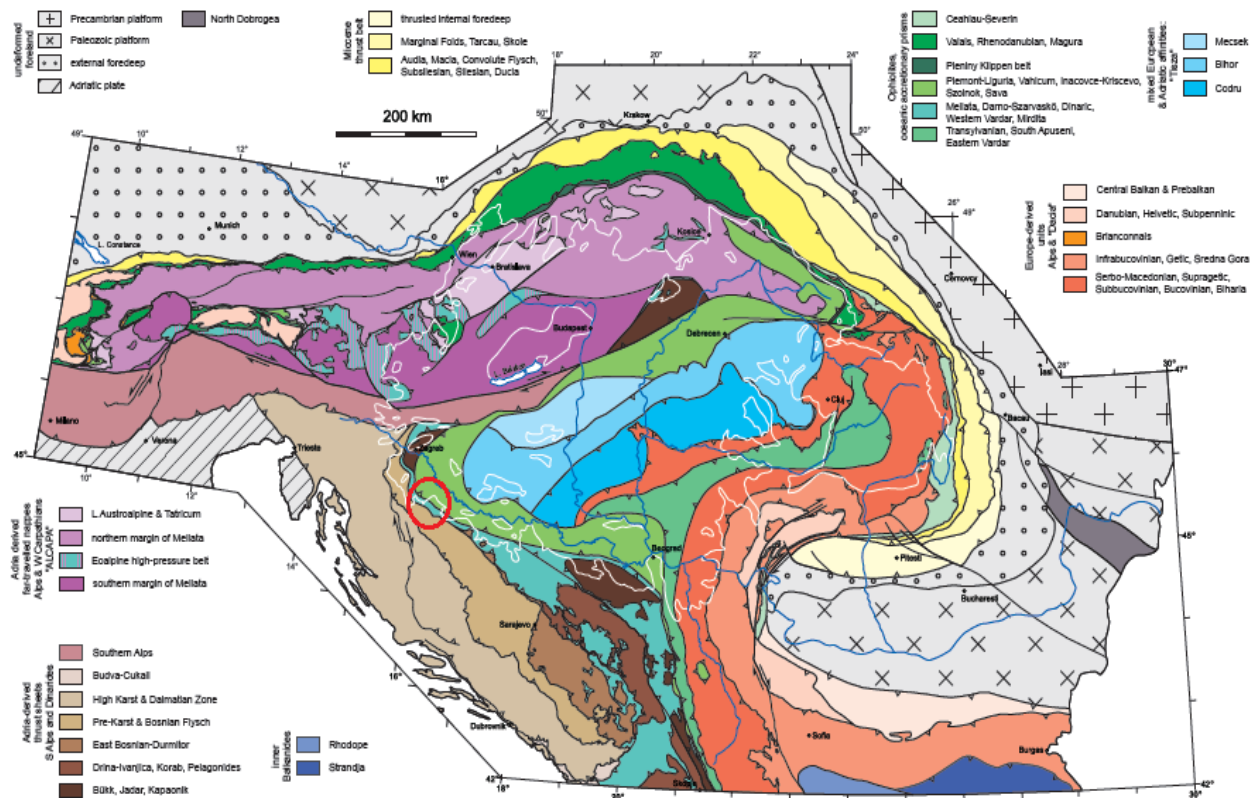
Prostor Banovine u širem geotektonskom sklopu pripada Unutrašnjim Dinaridima i predstavlja geološki složeno područje gdje su stiješnjeni tektostratigrafski elementi formirani tijekom otvaranja i zatvaranja oceana Tethys. Dinaridi su smješteni na sjeveroistočnom rubu Jadranske mikroploče i dio su alpskog orogenog pojasa praćeni Helenidima na jugoistoku,

dok se na južne Alpe nadovezuju na sjeverozapadu i graniče na sjeveroistoku s megajedinicom Tisijom, odnosno Panonskim bazenom (Slika 2).



Slika 2. Geografski položaj Dinarida na širem prostoru južne Europe (preuzeto iz: Handy *et al.*, 2015).

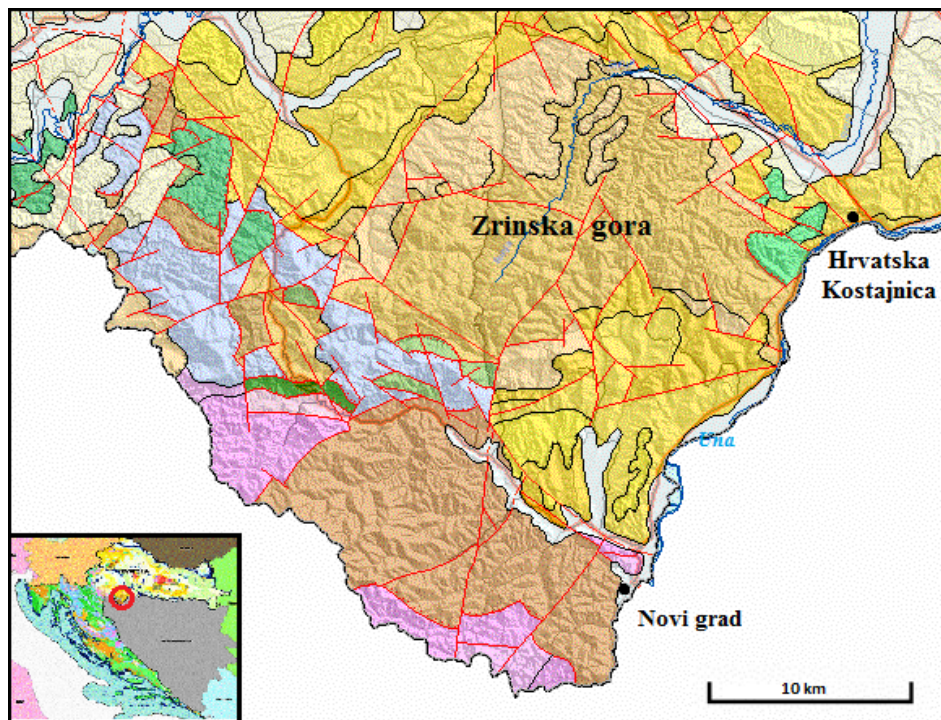
Usprkos svojoj složenoj tektonskoj građi s brojnim sustavima navlaka, bora i rasjeda, Dinaridi pokazuju pravilnu prostornu raspodjelu karakterističnih alpskih tektostratigrafskih jedinica (Pamić, 1993) nastalih tijekom konvergencije Jadranske i Euroazijske ploče te otvaranja novog oceanskog prostora. Od jugozapada prema sjeveroistoku, odnosno od Jadranske mikroploče prema Tisiji, obuhvaćaju sljedeće zone (Pamić *et al.*, 1998): 1) Vanjski Dinaridi predstavljeni Jadransko-Dinaridskom karbonatnom platformom mezozojske starosti; 2) karbonatno-klastične sedimentne stijene i fliš kontinentalnog ruba oceana Tethys gornjojurske do ranopaleogenske starosti - "Bosanski fliš"; 3) tektonski melanž Dinaridske ofiolitne zone (K-Ar i Sm-Nd starosti od  $174 \pm 14$  do  $136 \pm 15$  milijuna godina, Pamić *et al.*, 2002); 4) sedimentne, magmatske i metamorfne formacije aktivnog kontinentalnog ruba Tethysa nastale tijekom krede prije  $109,6 \pm 6,6$  do  $62,2 \pm 2,5$  milijuna godina - Sava-Vardar ofiolitna zona (Pamić *et al.*, 2002), 5) paleozojsko-trijaske navlake koje su tektonski utisnute u unutrašnjodinarsku jedinicu. Tektostratigrafske jedinice od 2) do 4) definiraju Unutrašnje Dinaride i protežu se područjem Banovine (Slika 3).

















Slika 3. Geotektonske jedinice Alpa, Karpata i Dinarida, Banovina je označena crvenom elipsom (preuzeto iz: Schmid *et al.*, 2008).

Na prostoru Banovine zastupljeni su sljedeći litostratigrafski članovi (prema Geološkoj karti Hrvatske M 1:300.000 (HGI, 2009; Slika 4): 1) paleozojski pješčenjaci i šejlovi s lećama vapnenaca i konglomerata, 2) trijasko-karbonatne i klastične naslage, 3) jurski magmatsko-sedimentni ofiolitni kompleks, 4) kredni karbonatni klastiti, fliš i 'scaglia' vapnenac, 5) flišne naslage paleocena i eocena, 6) mlađe neogenske naslage zastupljene karbonatnim i klastičnim stijenama, te 7) kvartarni sedimenti.





**Tumač oznaka:**

	klastične i karbonatne naslage (D, C, P)		litavac i klastične naslage s vulkanitima (baden)
	karbonatne i klastične naslage (srednji trijas)		vapnenačko-klastične naslage (sarmat, panon)
	dolomiti (gornji norik, ret)		klastiti i ugljen (pont)
	ofiolitne stijene (srednja, gornja jura)		kvartarne naslage
	hemipelagičke i turbiditne naslage (donja kreda)		rasjed
	karbonatni klastiti (fliš), scaglia vapnenci (gornja kreda)		navlaka
	karbonatni klastiti i fliš (Pc, E)		
	klastiti i karbonati s klastitima (otnang, karpat)		

Slika 4. Geološka građa Banovine, isječak Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000 (HGI, 2009).

O geološkoj građi, naročito strukturno-geološkim odnosima Zrinske gore i užeg područja Hrvatske Kostajnice još uvijek ima malo objavljenih radova. Najstariji podatci ovih prostora nalaze se u izvještaju Stura (1863) o geologiji središnje Hrvatske u kojem navodi pojave pješčenjaka, škriljavaca, serpentinita i željezovitih stijena na području Zrinske gore. Detaljna geološka kartiranja navedenog područja započeta su tek tijekom pedesetih i šezdesetih godina prošlog stoljeća koja su vršili Neděla-Devidé (1951-1953\*<sup>1</sup>), Magdalenić (1955\*), Magdalenić *et al.* (1966\*) i Šikić (1963\*, 1964\*), čiji rezultati su prikazani u neobjavljenim izvještajima s priloženim geološkim kartama mjerila 1:25.000. Šćavničar i Magdalenić (1967\*) izvršili su detaljno geološko kartiranje područja u blizini Kostajnice i

<sup>1</sup> - sa \* su označeni neobjavljeni radovi.

Volinje, petrografski i paleontološki opisali uzorkovane stijene te lokalitete uzorkovanja. Ustanovljeno je da najveći dio terena pokrivaju konglomerati i pješčenjaci u kojima je utvrđena prisutnost minerala glina illita, montomorillonita i klorita. Krajem 1960-ih započinju sedimentološka, naftogeološka i fotogeološka istraživanja u sklopu projekta Naftaplina koja su izvodili Jelaska *et al.* (1969), Vučković i Vukasinović (1970). U blizini Velešnje nađeni su i minerali iz grupe zeolita, stilbit i laumontit, u dolinama potoka Ljuboviti i Bujinovac (Tibljaš & Šćavničar, 1985).

O ofiolitnim pojavama na području Banovine pišu Jelaska *et al.* (1969), Šparica *et al.* (1979), Majer (1983a, 1983b), Šušnjar i Grimani (1986). Magmatske stijene u okolici Hrvatske i Bosanske Kostajnice, određene kao bazalti, dijabazi, spiliti i keratofiri s proslojcima piroklastita (tufita), pripadaju gornjojurskoj Dinaridskoj ofiolitnoj zoni, a dolaze u blokovima ili komadima stijena u potocima Kamešnice i Volinje. Istovjetne su magmatskim stijenama na području između Kozare i Prosare te sjeverno od Prijedora u Bosni i Hercegovini (Jovanović & Magaš, 1986). Prisutnost metamorfnih stijena (mramori, kloritni i amfibolski škriljavci, amfiboliti) ukazuje na mehanizam tektonskog melanža nastalog tijekom intenzivnog rasjedanja i navlačenja ofiolita na pasivni kontinentalni rub (Majer, 1983a).

Nalazi fliša, karbonatnih i klastičnih stijena plitkovodnog i obalnog okoliša na području sjeverozapadne i središnje Hrvatske ukazuju na postojanje morskog prostora koji se protezao od Medvednice preko Banovine do donjeg toka rijeke Drine (Babić *et al.*, 1976). Naime, početkom trijasa na prostorima današnje južne i jugoistočne Europe dolazi do riftovanja i otvaranja novog oceanskog prostora Tethys, što dovodi do odvajanja Jadranske mikroploče duž sjeverne obale tadašnjeg kontinenta Gondwane (Pamić *et al.*, 2002). Time se na mjestu do tada plitkovodne platforme formira dubokovodni oceanski prostor koji danas predstavlja Unutrašnje Dinaride, a u kojem se odvijalo taloženje dubokomorskih sedimenata, uključujući i fliša tijekom gornje jure, krede i mlađeg paleogena. Debljina naslaga fliša gornje krede i paleogena na području Hrvatske i Bosanske Kostajnice, odnosno od Une do Mrakovice obuhvaćajući i veći dio Kozare iznosi oko 550 metara (Jovanović & Magaš, 1986). U području Banovine, najstariji član gornjokrednih-paleogenskih bazenskih naslaga su kredne karbonatno-klastične naslage koje leže transgresivno na ofiolitima i prisutne su u tektonski poremećenom području sjeveroistočnog dijela Zrinske gore na više manjih ili većih površina (Šparica *et al.*, 1995). Bazalni klastiti zastupljeni polimiktnim brečama i konglomeratima nastali su pretaloživanjem stijenske podloge jurskog magmatsko-sedimentnog kompleksa, a najvećim dijelom potječu od serpentinita, bazičnih i neutralnih eruptiva, rožnjaka, vapnenaca i grauvaka. Na njima slijede glinoviti 'scaglia' vapnenci s proslojcima sitno do krupnozrnatih

kalkarenita i tufita (Babić & Zupanić, 1976; Šparica *et al.*, 1995). Prvotno je starost naslaga određena kao gornjopaleozojska na temelju njihove litološke sličnosti s pješčanom serijom u blizini Bešlinca (Magdalenić, 1955\*), no kasnije je utvrđena gornjokredna starost prema nalazima globotruncanida i drugih planktonskih foraminifera u vapnencima (Babić & Zupanić, 1976; Šparica *et al.*, 1995).

Taloženje fliša i karbonata nastavljeno je i tijekom paleocena i eocena. Na sjevernom dijelu Banovine rijetke su i pojave paleocenskih grebena (Babić *et al.*, 1976). Česti proslojci pješčenjaka unutar vapnenaca svjedoče o blizini kopna i donosu terigenog materijala nastalog trošenjem kloritnih škriljavaca, kiselih intruziva, dijabaza, spilita i vulkanskog stakla, a rijetko i rožnjaka, dok pojave krupnozrnatih klastita u podini vapnenačke mase ukazuju na produbljivanje okoliša (Babić *et al.*, 1976). Pojave paleocenskog fliša ukazuju na postojanje istovremenih dubokomorskih okoliša (Babić & Zupanić, 1976; Benić *et al.*, 1983). Paleocen je dokazan mikrofosilima algi i foraminifera: *Peyssonnelia antiqua*, *Pycnoporidium levantinum*, *Elianella elegans*, *Globorotalia cf. trinidadensis* i dr. (Babić *et al.*, 1976). Tijekom eocena dolazi do napredovanja transgresije i širenja morskog prostora prema sjevernijim dijelovima Hrvatske (Šimunić, 1995). Najveći dio Banovine, naročito prostor Zrinske gore, izgrađen je od eocenskih naslaga taloženih u uskom sedimentacijskom bazenu dinarskog pružanja sjeverozapad-jugoistok (Jelaska *et al.*, 1970). Magdalenić (1955\*) dijeli eocen Banovine na tri serije. Prvu i najstariju seriju, koja je prisutna na području između Gornje i Donje Velešnje, čine laporoviti škriljavci i vapnenački pješčenjaci unutar kojih dolaze koraljni vapnenci, čija starost je kasnije u sklopu izrade Geološke karte Hrvatske 1:300.000 (HGI, 2009) određena kao gornjokredna. Drugu seriju karakterizira izmjena sitnozrnatih pješčenjaka, šejlova i podređeno sitnozrnatih konglomerata, dok je treća serija zastupljena konglomeratima s velikim valuticama u izmjeni s pješčenjacima i šejlovima s proslojcima ugljena. Eocenska starost dokazana je mikrofaunom pelagičkih foraminifera globigerinsko-globorotalijskih zajednica unutar sekvenci sitnozrnatih pješčenjaka i pelitnih stijena, te briozoa, neritskih foraminifera: *Robulus*, *Operculina*, *Nummulites*, *Discocyclina* i crvenih algi (*Lithotamnium*) u krupnije zrnatim klastitima (Magdalenić, 1955\*; Magdalenić *et al.*, 1966\*; Jelaska *et al.*, 1970).

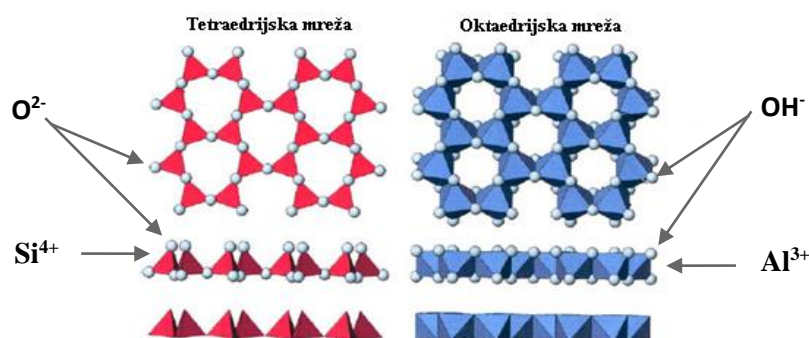
Tijekom miocena današnji sjeverni i sjeveroistočni prostor Hrvatske predstavljao je priobalno područje u kojem su, zbog čestih oscilacija morske razine, izmjenjivani marinski, brakični i slatkovodni taložni okoliši. Izrazita marinska transgresija dogodila se u donjem badenu, a do oslađivanja dolazi u starijem panonu uslijed odvajanja Panonskog bazena od Paratethysa (Šimunić, 1995). Neogenske naslage Banovine mogu se naći u Zrinsko-Dvorskoj

kotlini, na Trgovskoj gori i sjevero-sjeveroistočnim padinama Zrinske gore. Predstavljene su slatkovodnim taložinama konglomerata, pješčenjaka, glina i lapora mjestimično s proslojcima vapnenaca i ugljena (Oluić, 1975). Sjeveroistočno od Kostajnice prisutni su "croatica" slojevi zastupljeni bijelim do sivim laporima s fosilima puževa i školjkaša: *Radix croatica*, *Planorbis dubius*, *Limnea extensa* i dr., a sjeverozapadno "banatica" slojevi koje čine lapori bogati vapnenačkom komponentom i fosilima vrsta *Congeria banatica*, *C. zsigmandyi*, *Limnocardium winkleri* i dr. (Jovanović & Magaš, 1986). Duž rijeke Une i većih potoka nalaze se kvartarni riječni, obrončani i potočni nanosi i naplavine izgrađeni od nesortiranih krupno do sitnozrnatih sedimenata: šljunci, pijesci i dr. (Oluić, 1975).

### 2.3. Minerali glina

Minerali glina uglavnom pripadaju filosilikatima i definiraju se kao oni minerali koji uzrokuju plastičnost gline, a nakon sušenja ili žarenja postaju kruti. Sam pojam glina odnosi se na prirodni materijal koji je prvenstveno izgrađen od sitnozrnatih minerala, čija veličina je manja od 2  $\mu\text{m}$ , i koji se, uz dodatak vode, ponaša plastično, a na suhome kruto (Guggenheim & Martin, 1995).

Filosilikate karakterizira listićavost što je posljedica njihove unutrašnje građe (Slika 5). Tetraedri  $\text{SiO}_4$  međusobno su povezani preko tri zajednička vrha u jednu beskonačnu ravninu koja je sastavljena od heksagonskih prstenova i čini tetraedrijsku mrežu (Barton & Karathanasis, 2002). Tetraedrijske mreže imaju jednu neaktivnu stranu uz baze tetraedara i aktivnu uz vrhove tetraedara, na koje su vezani oktaedri u čijem središtu se nalazi kation, najčešće  $\text{Mg}^{2+}$  ili  $\text{Al}^{3+}$ . Oktaedri su međusobno povezani preko zajedničkih bridova u jednu oktaedrijsku mrežu.



Slika 5. Fragmenti strukture filosilikata - prikaz tetraedrijske i oktaedrijske mreže (preuzeto i preuređeno iz: Schulze, 2002).

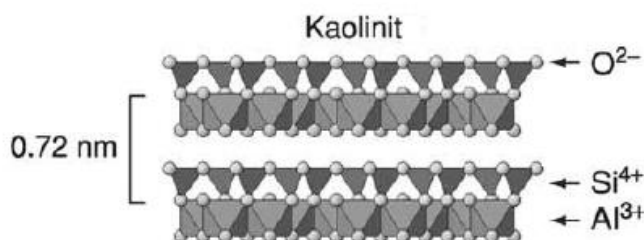


Tetraedrijske i oktaedrijske mreže zajedno mogu tvoriti tromrežni 2:1 sloj, gdje se između dvije tetraedrijske mreže nalazi jedna oktaedrijska (TOT), ili dvomrežni 1:1 sloj s jednom oktaedrijskom i jednom tetraedrijskom mrežom (TO). Ovisno o tome koji je kation dominantan na oktaedrijskim položajima, oktaedrijske mreže mogu biti gibbsitnog ( $\text{Al}^{3+}$ ) ili brucitnog ( $\text{Mg}^{2+}$ ) tipa i prema tome se razlikuju dioktaedrijski i trioktaedrijski filosilikati. U slučaju dioktaedrijskih minerala dominantni kationi su trovalentni i zauzimaju 2/3 oktaedrijskih šupljina, dok su kod trioktaedrijskih dominantni divalentni kationi koji ispunjavaju sve šupljine (Slovenec & Bermanec, 2006). U strukturi minerala česte su izomorfne zamjene kationa unutar tetraedra i oktaedra s nekim drugim ionima sličnog ionskog radijusa. Česta je zamjena  $\text{Si}^{4+}$  s  $\text{Al}^{3+}$  u središtu tetraedara, odnosno  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  sa  $\text{Fe}^{3+/2+}$  u oktaedarima. Ionske zamjene, zbog razlike u valenciji, uzrokuju promjenu naboja TO ili TOT paketa koji se kompenzira međuslojnim kationima (Barton & Karathanasis, 2002).

Minerali glina su hidratizirani alumosilikati koji se mogu podijeliti u šest skupina ovisno o načinu slaganja paketa (preuzeto iz Moore & Reynolds, 1997; Slovenec & Bermanec, 2006):

1) dvoslojni 1:1 minerali - bez ili s vrlo malim nabojem paketa, predstavljeni grupom **kaolina-serpentina**. Struktura dvoslojnih minerala prikazana je na slici 6.

Dioktaedrijski minerali su kaolinit, dickit i nakrit, formule  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , koji se međusobno razlikuju po načinu slaganja slojeva. Debljina jediničnog paketa iznosi oko 7 Å. Uz spomenute politipove, predstavnik grupe je i halloysit, 7 Å ili, ukoliko sadrži sloj vode od 2,9 Å među paketima, 10 Å. Kaolinski minerali nalaze se u hidrotermalnim i sedimentnim ležištima. Nastaju alteracijom kiselih magmatskih stijena (pr. granit i riolit) pri niskim temperaturama i tlakovima djelovanjem hidrotermi ili trošenjem. Ishodišni minerali su feldspati i muskovit.

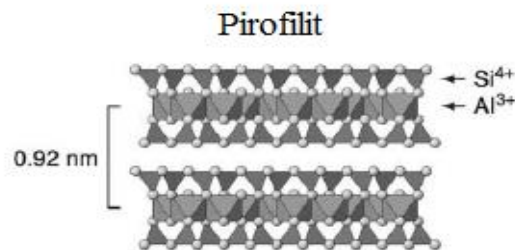


Slika 6. Prikaz strukture dvoslojnih 1:1 minerala glina na primjeru kaolinita (preuzeto iz: Schulze, 2005).

Trioktaedrijski serpentinski minerali su antigorit, krizotil, lizardit i amesit, formule  $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ , uz berthierin i odinit. Individui su obično većih dimenzija od drugih minerala glina. Kako su tetraedrijski i oktaedrijski slojevi različitih veličina, dolazi do njihova povijanja i stvaranja valovitih slojeva (antigorit) ili cilindričnih svitaka (krizotil), što je uzrok njegovog finovlaknastog habitusa (azbest). Lizardit i amesit su listićavi s ravnim 1:1 slojevima.

2) troslojni 2:1 minerali - bez naboja paketa (Slika 7), što je karakteristično samo za talk i pirofilit, ili s negativnim nabojem uzrok čemu su ionske zamjene  $Si^{4+}$  i  $Al^{3+}$  na tetraedrijskim položajima ili zamjene na oktaedrijskim položajima.

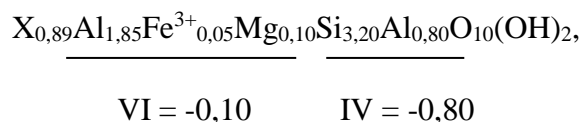
**Grupa talk-pirofilita** s trioktaedrijskim talkom,  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , i dioktaedrijskim pirofilitom,  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ . U idealnom slučaju su bez naboja, tetraedrijskih ili oktaedrijskih zamjena i međuslojnih iona. Slojevi su međusobno povezani slabim van der Waalsovima silama, što je uzrok njihove savršene kalavosti i niske tvrdoće. Periodičnost iznosi oko 9 Å.



Slika 7. Prikaz strukture troslojnih 2:1 minerala glina bez naboja paketa na primjeru pirofilita (preuzeto iz: Schulze, 2005).

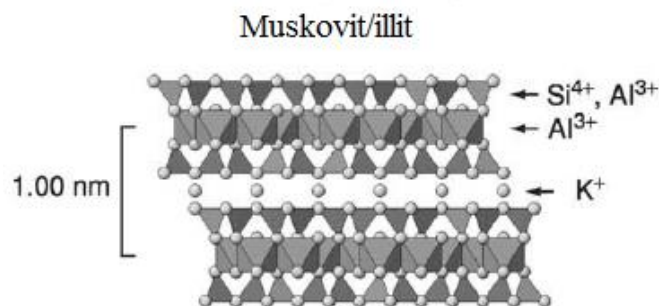
Negativni naboj paketa u strukturama pravih **tinjaca** iznosi približno -1 po formulskoj jedinici  $T_4O_{10}(OH)_2$  i kompenziran je međuslojnim nehidratiziranim jednovalentnim kationima, najčešće  $K^+$  i rjeđe  $Na^+$ . Dvije su podgrupe - dioktaedrijski pravi tinjci, s predstavnicima muskovitom ( $K^+$ ) i paragonitom ( $Na^+$ ); te trioktaedrijski pravi tinjci kojima pripadaju biotit, flogopit i annit. Međusobno se razlikuju prema dominantnom kationu u oktaedrima:  $Mg^{2+}$  u flogopitu,  $Fe^{2+}$  u annitu, te  $Mg^{2+}$  i  $Fe^{2+}$  u biotitu. Ukoliko je pozitivni međuslojni naboj  $<0,85$  i  $\geq 0,6$ , tada govorimo o tinjcima s manjkom međuslojnih kationa. Primjer su dioktaedrijski illit i glaukonit. Po kemijskom sastavu illit predstavlja prijelazni oblik između muskovita i smektita (ili pirofilita). U prosjeku sadrži više Si, Mg i  $H_2O$ , te

manje Al i međuslojnog K od muskovita. Debljina jediničnog paketa iznosi oko 10 Å. Pojam *illit* uveli su Grim *et al.* (1937) kao općeniti naziv za sitnozrnate tinjce čija veličina odgovara glinovitim mineralima (<2µm). Strukturnu formulu illita odredili su Šrodoň *et al.* (1992):



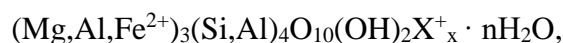
gdje je X kation u međusloju, najčešće K, rjeđe NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; -0,80 naboj tetraedrijske, a -0,10 naboj oktaedrijske mreže prema kojima je ukupan naboj jednak -0,90 što je gotovo pa kompenzirano nabojem međuslojnih kationa +0,89. Struktura illita prikazana je na slici 8.

Illit često sadrži interstratificirane slojeve drugih minerala glina kao smektita, vermikulita ili klorita. Dominantno nastaje iz smektita pri višim temperaturama (preko 50 °C) uz prisutne kalijem bogate minerale, koji su izvor K<sup>+</sup> iona nužnih za formiranje illita. Također može nastati illitizacijom muskovita, kaolinita i K-feldspata, kao i kristalizacijom u porama pješčenjaka. Rasprostranjen je u sedimentnim, hidrotermalnim i dijagenetskim/metamorfnim okolišima.



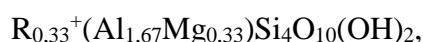
Slika 8. Struktura troslojnog muskovita, odnosno illita (preuzeto iz: Schulze, 2005).

**Vermikuliti** su troslojni minerali slični tinjcima iz kojih nastaju uslijed zamjene međuslojnih K<sup>+</sup> iona hidratiziranim kationima. Glavna razlika je u slojnom naboju koji iznosi 0,6-0,9 na formulsku jedinicu T<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>. Negativni naboj kompenziraju hidratizirani međuslojni kationi, najčešće Mg<sup>2+</sup> te rjeđe Ca<sup>2+</sup> i Na<sup>+</sup>. Uglavnom su trioktaedrijski, no mogu se naći i dioktaedrijski vermikuliti. Karakterizira ih svojstvo adsorpcije vode i u vlažnim uvjetima sadrže dva sloja molekula vode u međuslojnom prostoru pri čemu se period ponavljanja povećava s 9,1 Å na 14,3 Å. Formula trioktaedrijskog vermikulita je:

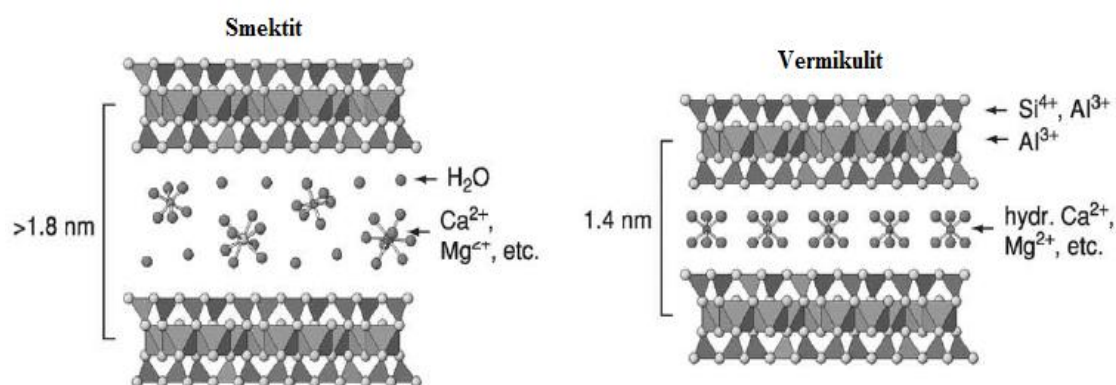


gdje je  $X^+$  međuslojni kation, a  $x$  naboj sloja. Dominantno nastaju iz biotita i klorita u hidrotermalnim uvjetima ili uvjetima površinskog trošenja. Dio je serija postanka biotit - trioktaedrijski vermikulit - tri-smektit, muskovit - dioktaedrijski vermikulit - di-smektit i klorit - vermikulit.

Osim vermikulita, sposobnost bubrenja imaju i **smektiti**. Period ponavljanja dehidratiziranog smektita iznosi oko 9,6 Å, a hidratacijom se vrijednost povećava i do 18 Å. Ukupni naboj paketa je između 0,2 i 0,6 na jedinicu  $\text{T}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  i posljedica je ionskih zamjena u tetraedarskom i/ili oktaedarskom sloju. Naboj je, kao i kod vermikulita, kompenziran hidratiziranim međuslojnim kationima (uglavnom  $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$ ) koji su zamjenjivi. Strukture bubrećih glina prikazane su na slici 9. Hidratacija takvih kationa odvija se u koracima i odgovara dodavanju jednog, dva ili tri sloja molekula vode. Bubrenje mogu uzrokovati i organske molekule kao etilen glikol. Smektiti mogu biti dioktaedrijski (montmorillonit, beidellit, nontronit) i trioktaedrijski (saponit, hectorit). Formula montmorillonita glasi:

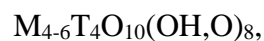


gdje  $R^+$  predstavlja kation u međusloju. Smektiti mogu nastati izmjenom piroklastičnog materijala u alkalnoj sredini (morska sredina), alteracijom illita, kolinita i klorita, hidrotermalnom alteracijom i trošenjem bazičnih i ultrabazičnih stijena.

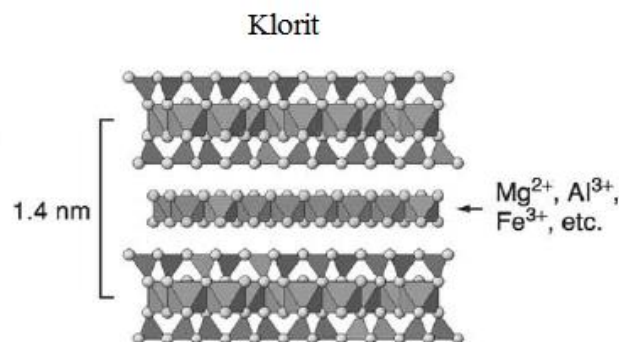


Slika 9. Struktura bubrećih glina smektita i vermikulita s 2:1 paketima i hidratiziranim međuslojnim kationima (preuzeto iz: Schulze, 2005).

Gruppu **klorita** karakterizira 2:1:1 struktura (Slika 10) s negativno nabijenim 2:1 paketima između kojih se nalazi jedan pozitivno nabijeni hidroksidni oktaedrijski sloj s mogućim kationima  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+/3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ili  $Al^{3+}$ . Debljina jediničnog paketa iznosi oko 14 Å. Kako sadrže dvije oktaedrijske mreže u strukturi, kloriti su podijeljeni u tri podgrupe: di-dioktaedrijski, gdje su obje mreže dioktaedrijske; di-trioktaedrijski, s jednom dioktaedrijskom mrežom u 2:1 sloju i trioktaedrijskom u međusloju; te tri-trioktaedrijski s oba trioktaedrijska sloja. Tri-dioktaedrijski kloriti još nisu pronađeni. Zbog jednostavnosti, kloriti se dijele prema dominantnom divalentnom oktaedarskom kationu, npr. Mg-klinoklor, Ni-nimit, Mn-pennanit. Opća formula klorita je:



gdje na položaju *M* mogu doći ioni  $Fe^{2+/3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  i  $Zn^{2+}$ ; a položaj *T* popunjavaju kationi  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Be^{2+}$  ili  $B^{3+}$ . Kloriti su prisutni u stijenama niskog do srednjeg stupnja metamorfizma, niskotemperaturnim hidrotermalnim okolišima i u sedimentnim stijenama, najčešće u porama pješčenjaka ili šejlovima. Nastaju hidrotermalnom alteracijom tinjaca i primarnih Fe-Mg minerala bazičnih i ultrabazičnih stijena.



Slika 10. Struktura klorita tipa 2:1:1 s TOT paketima i jednim oktaedrijskim slojem u međuprostoru (preuzeto iz: Schulze, 2005).

Osim izmjenjivih kationa i hidratiziranih kationa (smektiti) ili cijelog oktaedarijskog sloja (kloriti), u međuslojnom prostoru minerala glina mogu se nalaziti kationsko-hidroksilni kompleksi koji nisu razvijeni u potpune mreže već predstavljaju Al-polimere ("otok" gibbsitnog tipa), a takvi minerali su hidroksil interstratificirani minerali (HIM), koji mogu biti ekspanzirajući (bubreći) ili ne, ovisno o stupnju polimerizacije. Razlikuju se hidroksil interstratificirani smektiti (HIS) i hidroksil interstratificirani vermikuliti (HIV), koji se zovu i sekundarni kloriti jer im je struktura slična kloritima (Velde & Meunier, 2008).

Posebnu kategoriju čine **miješanoslojne gline** koje su rezultat pravilnog ili nepravilnog izmjenjivanja paketa duž kristalografske osi *c*. U slučaju pravilnog izmjenjivanja slojeva, 50/50, radi se o novom mineralu - pr. corrensit je interstratificirani tri-smektit (ili tri-vermikulit) i tri-klorit. Miješanoslojne gline zapravo predstavljaju metastabilnu, neuređenu fazu koja s vremenom uz porast temperature i tlaka ili djelovanje fluida prelazi u uređeniju, homogenu fazu bez defekta u strukturi (Moore & Reynolds, 1997). Mogu se definirati kao međučlanovi unutar serije transformacija od jednog krajnjeg člana prema drugom. Primjerice, uobičajena je interstratifikacija illit-smektit, koja predstavlja prijelazni oblik između smektita i illita, odnosno muskovita. Uređenost interstratificiranih minerala glina opisuje se pomoću Reichweite vrijednosti *R* koja označava vjerojatnost pojavljivanja sloja tipa B iza sloja tipa A. Vrijednost *R* za neuređene miješanoslojne gline iznosi 0 što znači da se iza sloja tipa A ne mora nužno opet pojaviti sloj tipa A. Za uređene gline *R* je jednak 1 i označava da iza sloja A nužno slijedi sloj B, a zatim opet sloj A. Ukoliko je udio pojedinih slojeva 50/50, tada se radi o novom mineralu s poredanim slojevima ABABABAB... Određeni stupanj neuređenosti postoji ako udjeli A i B nisu 50/50, jer se tada sloj koji je u suvišku mora statistički rasporediti. Prema tome, ako su udjeli komponenti 70 % A i 30 % B, vrijedi da iza B nužno dolazi A, no iza A ne mora doći B jer je tih slojeva znatno manje. Moguće su i strukture tipa ABAA što znači da je sloj B okružen s najmanje tri sloja tipa A s obje strane (Moore & Reynolds, 1997).

### 2.3.1. Razvoj minerala glina u uvjetima niskog stupnja metamorfizma

Pri proučavanju stijena vrlo niskog stupnja metamorfizma veliku ulogu imaju filosilikati, posebno minerali glina. Prijelaz jednih glinovitih minerala u druge, naročito u serijama smektit-illit-muskovit ili smektit-corrensit-klorit, moguć je pokazatelj stupnja metamorfnih promjena (Frey & Robinson, 1999). Glinoviti minerali su metastabilni i kao takvi podložni promjenama pri povišenoj temperaturi i tlaku, te stoga pružaju korisne informacije o metamorfnim uvjetima kojima je stijena bila izložena.

Istraživanja se ponajviše provode na pelitnim i metapelitnim stijenama bogatim mineralima glina jer pokazuju pravilan i očekivani trend promjena mineralnih parageneza u ovisnosti o temperaturi. Frey i Robinson (1999) opisuju nekoliko metapelitnih zona od dijageneze do niskog stupnja metamorfizma (facijes zelenih škriljavaca). Glavne metapelitne zone i njihove podzone, zajedno s podacima o "kristalinitetu", karakterističnoj litologiji i mikrostrukturnim obilježjima prikazane su na slici 11. Prva je ranodijagenetska zona koja se od kasnodijagenetske zone razlikuje na temelju prijelaza smektit u illit i stvaranju paralelne folijacije, što se odvija pri temperaturama višim od 100° C. Kasnodijagenetska faza poistovjećuje se s dijagenezom tonjenja (Kisch, 1983). Anhizona predstavlja prijelaznu zonu između dijageneze i niskog stupnja metamorfizma, pri temperaturama između 200 i 300 °C i sve većim dubinama zalijeganja koje dovode do povišenog stresa i time do prve pojave klivaža. Određivanjem "kristaliniteta" illita, odnosno Küblerovog indeksa, može se odrediti anhizona, što pak omogućuje utvrđivanje gornje granice dijageneze i donje granice epizone (Kübler, 1967; Kisch, 1991).

Za sekvenciju od dijageneze do epizone svojstveno je smanjenje neuređenosti pri čemu peliti prelaze preko metastabilnih faza prema kemijskoj uravnoteženosti kakva je karakteristična za niskometamorfne stijene kao što su slejtovi, filiti ili tinjčevi škriljavci, a krajnji produkt u epizoni je krupnokristalasti škriljavac s minimalnim brojem mineralnih faza. Porastom temperaturnih uvjeta i glinoviti minerali postaju strukturno uređeniji i homogeniji, a njihovi kristaliti sve veći, te jednostavnijeg kemijskog sastava i s manjim udjelom interstratificiranih slojeva drugih faza (Peacor, 1992; Frey & Robinson, 1999; Árkai, 2002). Uređenost interstratificiranih minerala glina (R) raste od početne  $R=0$  vrijednosti karakteristične za nasumično interstratificirane faze u zoni dijageneze, gdje su dominantni smektitni slojevi (SSSISSISS), do anhizonalne  $R=1$ , s pravilnom izmjenom illitnih (ili kloritnih) i smektitnih slojeva (ISISIS), i epizonalne  $R=3$  interstratifikacije kod koje dominiraju illitni (ili kloritni) slojevi (IISIISIII) (I - illitni slojevi, S - smektitni slojevi).

Metapelitne zone (dubina, km)	Temperatura (°C)	KI ( $\Delta^2\Theta$ )	% illita u I/S	TEM prosječna debljina paketa illita (Å)	Illit-muskovit poliipovi	Karakteristična litologija	Karakteristične mikrostrukture	Metamorfni facijes
Ranodijagenetska ----- 3.5-4 ----- Kasnodijagenetska	~100	~1.00	60-80		1M <sub>d</sub> (1M?)	šejl / mudstone		zeolitni
----- 6.5-8 ----- Niskotemperaturna anhizona	~200	0.42	~90	200			slojevitost (S <sub>0</sub> ) krenulirana (S <sub>0</sub> )	
----- 10-12 ----- Visokotemperaturna anhizona		0.30	95	400	2M <sub>1</sub> (3T)	slejt	slejtna	prehnit - pumpellitni
Epizona	~300	0.25	>99	500	2M <sub>1</sub> (3T)	slejt (filit)	klivaž (S <sub>1</sub> ) (S <sub>1+</sub> )	zelenih škrljavaca

Slika 11. Prikaz metapelitnih zona s odgovarajućom dubinom zalijeganja i temperaturom, Küblerovim indeksom, udjelom illita u illit-smektitu, karakterističnom litologijom i strukturnim obilježjima, te pripadnim metamorfnim facijesom (preuzeto i preuređeno prema: URL1).

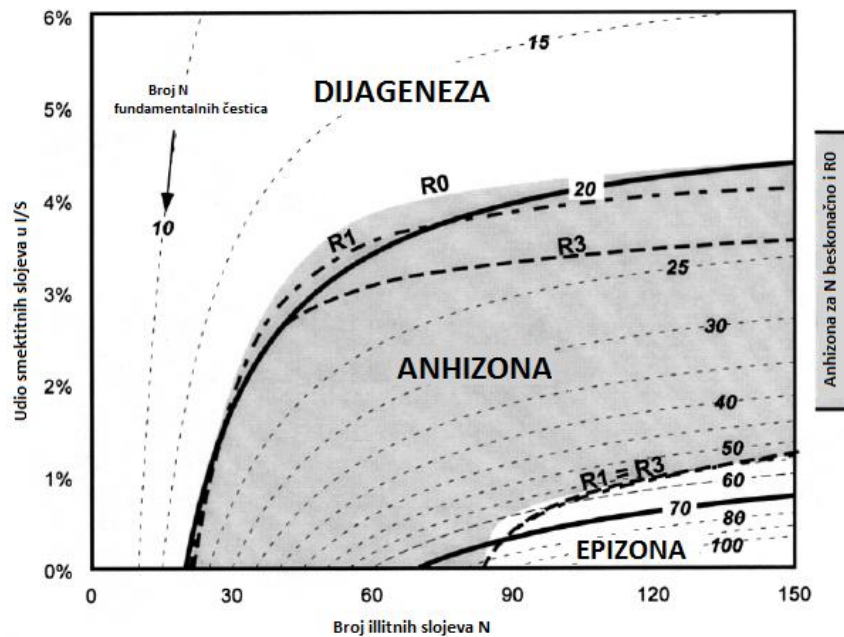
Pri prijelazu iz jedne zone u drugu uslijed porasta temperature odvijaju se dva osnovna reakcijska niza dioktaedrijskih i trioktaedrijskih minerala glina:

**1) smektit → miješanoslojni illit-smektit (I-S) → illit → muskovit**

Na prijelazu rane i kasne dijageneze pri temperaturama oko 60 °C, započinje prva transformacija smektita u illit, pri čemu prvotno nastaje miješanoslojni illit-smektit. Porastom temperature i povećanjem dubine zalijeganja dolazi do sve značajnije ugradnje K<sup>+</sup> iona u strukturu smektita i gubitka međuslojne vode. Udio smektitnih slojeva u illit-smektitu se time smanjuje, a debljina illitnih slojeva povećava (Nadau *et al.*, 1984). Pri temperaturi od 90 °C i na dubini od oko 3000 metara formira se illit s tankim paketima debljine oko 100 Å. Daljnjim povišenjem temperature, pri prijelazu prema anhizoni i epizoni, autigeni illit zamjenjuje se velikim kristalima muskovita debljine nekoliko stotina angstrema kakvi su karakteristični za škrljavce (Frey & Robinson, 1999). Na slici 12 prikazane su pojedine metazone u ovisnosti o udjelu smektitnih i illitnih slojeva uz odgovarajuće Reichweite vrijednosti. Može se primijetiti



da sve veća debljina illitnih slojeva, a sve manji udio smektita u I-S, odgovara višem metamorfnom stupnju, odnosno anhizonalnim i epizonalnim uvjetima.

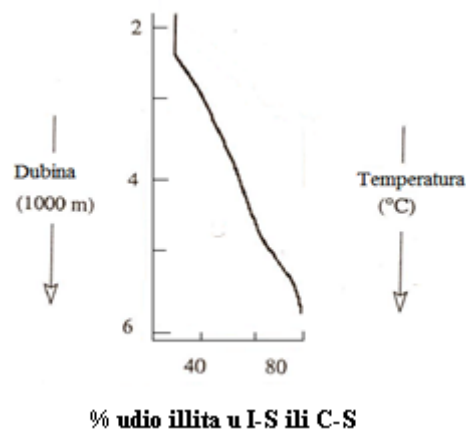


Slika 12. Interpretacija pojedinih metapelitnih zona prema broju fundamentalnih čestica, odnosno uzastopnih illitnih slojeva i udjelu smektitnih slojeva uz odgovarajuće Reichweite vrijednosti R (preuzeto iz: Kübler & Jaboyedoff, 2000).

## 2) smektit → miješanoslojni klorit-smektit (C-S) → klorit

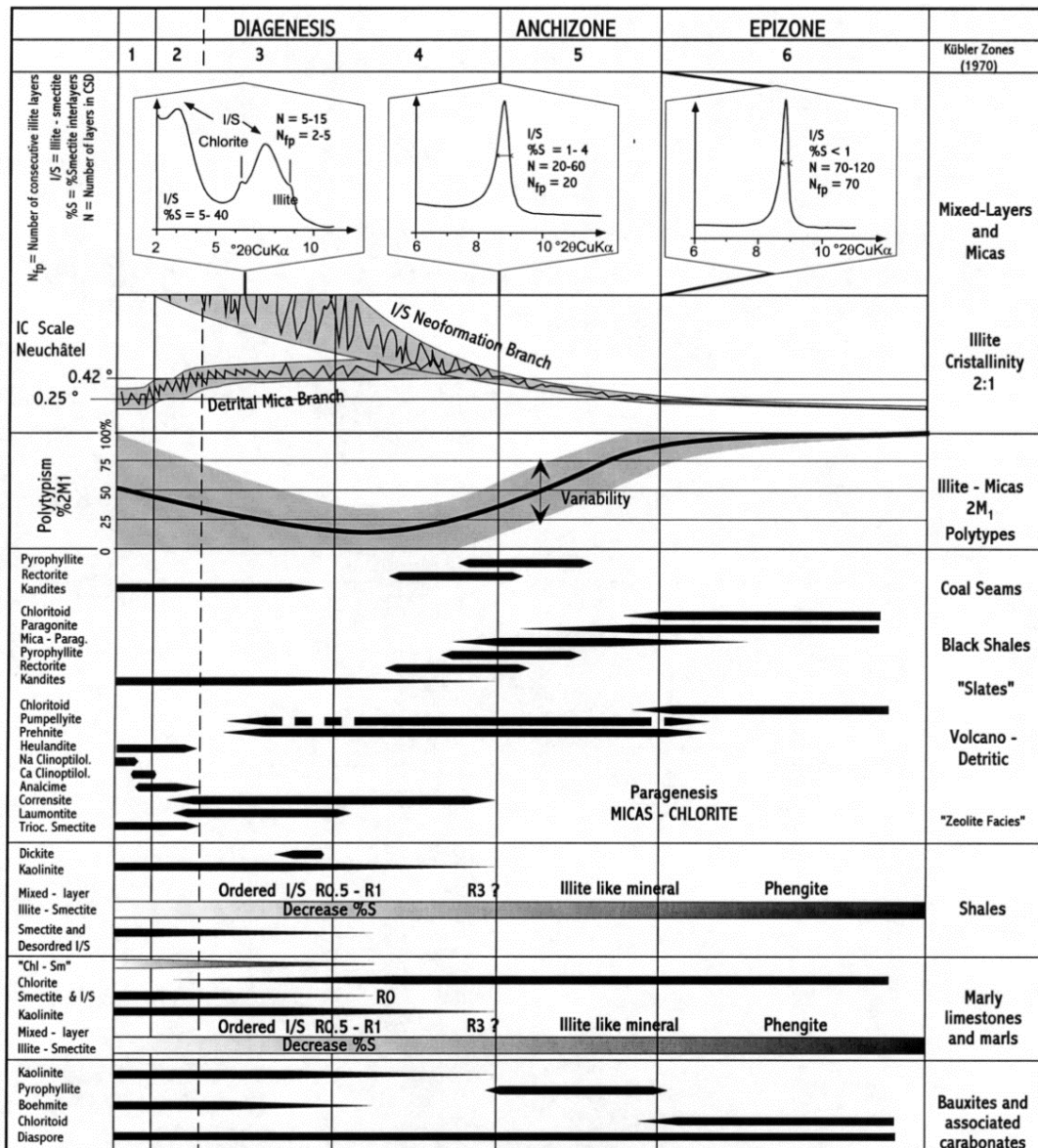
Analogno prvoj sekvencijskoj promjeni odvija se i transformacija trioktaedrijskih minerala glina bogatih magnezijem i željezom. Niz započinje ili saponitom ili vermikulitom s dominantnim  $Mg^{2+}$  ionom na oktaedrijskom položaju, koji porastom temperature prelaze u miješanoslojne klorit-smektite, odnosno klorit-vermikulite, što se odvija tijekom kasne dijageneze pri temperaturama nižim od 200 °C. Za razliku od trenda razvoja smektit-illit, gdje su pojave uređenog rectorita, minerala s pravilnom izmjenom illitnih i smektitnih slojeva (R1 50/50), rijetke, u slučaju trenda smektit-klorit gotovo je uvijek prisutan uređeni R1 corrensit. Prisutan je ili kao zasebna faza ili je interstratificiran s dodatnim kloritom, no nikada i sa smektitom (Shau & Peacor, 1992). Corrensit pri povišenim temperaturama karakterističnim za niskotemperaturnu anhizonu prelazi u klorit (Frey & Robinson, 1999). Serija smektit-klorit smatra se diskontinuiranom jer krajnji članovi nikad nisu zasebne, nemiješane faze, već uvijek

sadrže manji udio slojeva drugog člana. Prema tome, početni smektit sadržat će nešto klorita, a klorit kao konačni produkt niza bit će i dalje interstratificiran sa smektitom (Moore & Reynolds, 1997). Za ovaj trend dovoljno je reći da se, kao i u slučaju I-S, udio smektitne komponente smanjuje što je viša temperatura i tlak, a klorit postaje dominantan mineral u C-S. Na slici 13 grafički je prikazan utjecaj temperature i dubine zalijeganja na količinu fundamentalnih čestica klorita (ili illita) u miješanoslojnim klorit-smektitima, odnosno illit-smektitima.



Slika 13. Generalni trend promjena u sastavu klorit-smektita, odnosno illit-smektita s porastom dubine zalijeganja i temperature (preuzeto i preuređeno prema: Moore & Reynolds, 1997).

U pelitnim i metapelitnim stijenama često su prisutni i kaolinski minerali, naročito kaolinit koji je karakterističan za rano- do kasnodijagensku zonu (Kisch, 1983). U aluminijem bogatim i željezom siromašnim pelitima, kaolinit reagira sa  $\text{SiO}_2$  pri čemu nastaje pirofilit i to prema reakciji: kaolinit + kvarc = pirofilit +  $\text{H}_2\text{O}$  (Frey & Robinson, 1999). Utvrđeno je da se takva reakcija odvija na prijelazu kasne dijageneze i rane anhizone (Wang *et al.*, 1996), a Frey (1987) je utvrdio metamorfne uvjete na 240-260 °C i 2,1 kbar, što također odgovara granici dijageneze i anhizone. U pelitima bogatim kalijem iz kaolinita nastaje illit ili klorit ukoliko je prisutan magnezij ili željezo, što se odvija na prijelazu kasnodijagenetske zone u anhizonu (Kisch, 1983). Prisutnost pojedinih mineralnih vrsta u ovisnosti o metapelitnim zonama prikazana je na slici 14.



Slika 14. Pojava pojedinih mineralnih vrsta u dijagenetskoj zoni, anhezoni i epizoni (preuzeto iz: Kübler & Jaboyedoff, 2000).

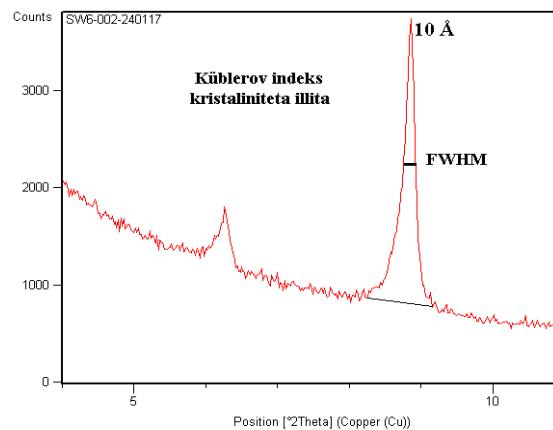
### 2.3.2. "Kristalinitet" illita

Pojam "kristalinitet" predstavlja stupanj strukturne uređenosti kristala (Kübler, 1967). Najčešće se koristi za opisivanje illita i klorita, ali i drugih silikatnih minerala kao što su pirofilit i kaolinit (Frey, 1987). Primjerice, u slučaju već navedene transformacije smektita u illit, uslijed porasta temperature prvo će nastati illit nižeg, a zatim illit višeg "kristaliniteta".

Metodu "kristaliniteta" illita predstavio je Kübler (1964, 1967, 1968) kao metodu za određivanje prijelazne anhimetamorfne zone između dijagenetske i epimetamorfne zone, odnosno zone vrlo niskog stupnja metamorfizma metapelitnih stijena. Metoda je prvotno

primjenjivana u naftnoj geologiji u svrhu pronalaženja naftnomatičnih stijena pošto se uslijed porasta temperature uz promjene mineralnog sastava mijenja i organska tvar. Kasnije se metoda počela široko primjenjivati i u geološkim istraživanjima početnih metamorfnih uvjeta (Kübler & Jaboyedoff, 2000).

"Kristalinitet" se može izražavati pomoću različitih indeksa među kojima je najrašireniji Küblerov indeks (KI) koji se definira kao širina prvog difrakcijskog maksimuma illita ( $10 \text{ \AA}$ ) mjerena na polovici njegove visine (FWHM - *Full width at half maximum*) izražena u  $\Delta^\circ 2\theta \text{ CuK}_\alpha$  (Slika 15). Mjerenja se provode na orijentiranim preparatima frakcije  $< 2 \text{ \mu m}$  sušenim na zraku kako bi se smanjio utjecaj detritnih tinjaca koji interpretaciju kristaliniteta illita mogu činiti nepouzdanom. Izmjerene vrijednosti KI opadaju sa stupnjem termalnih promjena, odnosno s povećanjem "kristaliniteta" (Kübler, 1967, 1968). Debljina domena koje koherentno raspršuju rendgensko zračenje raste što je viša temperatura i time difrakcijski maksimumi postaju sve oštriji i uži.



Slika 15. Prikaz principa određivanja Küblerovog indeksa "kristaliniteta" illita - širine prvog difrakcijskog maksimuma (001) illita na  $10 \text{ \AA}$  mjerene na polovici njegove visine (FWHM - *Full width at half maximum*) i izražene u  $\Delta^\circ 2\theta \text{ CuK}_\alpha$ .

"Kristalinitet" illita može se definirati i kao Scherrerova širina ( $\beta$ ) pomoću koje se određuje veličina čestica (Klug & Alexander, 1974). Vrijedi da što su čestice manje, time je širina difrakcijskog maksimuma veća. Prema tome, i debljina fundamentalnih čestica, odnosno uzastopnih illitnih slojeva u I-S može se odrediti pomoću Scherrerove jednadžbe:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

gdje je  $D_{hkl}$  debljina čestica u Å,  $\lambda$  valna duljina rendgenskog zračenja,  $K$  konstanta (faktor oblika kristala, ~0,9),  $\beta$  širina difrakcijskog maksimuma na polovici visine (rad) i  $\theta$  kut pod kojim dolazi do difrakcije.

Na mjerene vrijednosti "kristaliniteta" illita utječu geološki i instrumentalni faktori. Na geološke uvjete pri kojima je stijena nastala ne može se utjecati, a uključuju temperaturu, pritisak fluida, pretrpljeno naprezanje, vrijeme izloženosti povišenom tlaku i temperaturi, litološke karakteristike, kemijski i mineralni sastav stijene (Frey, 1987). Problem stvaraju detritne čestice illita ili muskovita koje uzrokuju smanjene vrijednosti kristaliniteta illita i tako pogrešno ukazuju na viši metamorfni stupanj. Zato se "kristalinitet" određuje na sitnozrnatim, pelitnim stijenama gdje je manje detritnih minerala, koji se u većim količinama mogu naći u krupnijezrnatim klastičnim stijenama. Također, problem su i drugi minerali čiji su difrakcijski maksimumi blizu illitnog, kao kod pirofilita, biotita ili paragonita (Tibljaš *et al.*, 2013).

Instrumentalni uvjeti, kao i sama priprema uzoraka, imaju značajan utjecaj na dobivene rezultate kristaliniteta. Neki od njih su starost rendgenske cijevi, oblik i materijal nosača, vrsta brojača, geometrija difraktometra, i prisutnost monokromatora (Kübler & Jaboyedoff, 2000). Bitan je i utjecaj brzine snimanja i vremenske konstante čije povišene vrijednosti uzrokuju porast širine difrakcijskog maksimuma na 10 Å (Kisch, 1990). U obzir treba uzeti i količinu materijala nanesenog na preparat (Frey, 1988; Kisch, 1991; Lezzerini *et al.*, 1995). Preporučene su vrijednosti između 1 i 5 mg/cm<sup>2</sup>, a idealna količina iznosi 3 mg/cm<sup>2</sup> jer je time omogućena pouzdana usporedba s podacima drugih autora (Kisch, 1991; Lezzerini *et al.*, 1995). Stoga, zbog osjetljivosti KI na eksperimentalne parametre, koristi se standardna metoda pripreme uzoraka prema preporukama Kisch (1991) i Árkai (1993), čime se postižu rezultati usporedivi kako međusobno, tako i s drugim laboratorijima.

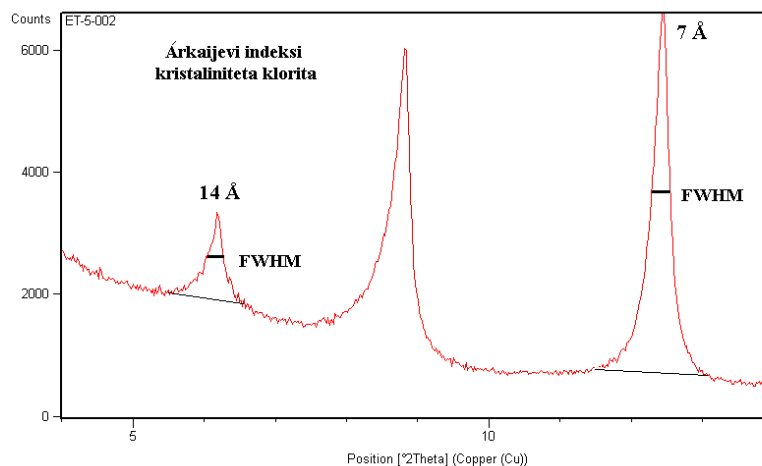
### 2.3.3. "Kristalinitet" klorita

Kako je klorit uz illit/muskovit često prisutan mineral u metamorfnim stijenama pa tako i u metapelitima, početkom 90-ih godina prošlog stoljeća razvila se i metoda "kristaliniteta" klorita (ChC) kao mogući pokazatelj metamorfnog stupnja.

Árkai (1991) je proveo istraživanje na metapelitnim stijenama i dobivene vrijednosti

kristaliniteta klorita usporedio s vrijednostima illitnog "kristaliniteta" i vitrintinom refleksijom. Rezultati su pokazali pozitivnu korelaciju iz čega se može zaključiti da je termalna evolucija klorita analogna illitnoj, te se stoga može primjenjivati za određivanje stupnja metamorfnih promjena (Árkai *et al.*, 1995).

Analogno "kristalinitetu" illita također vrijedi da povećanjem temperature dolazi do gubitka smektitnih slojeva i rasta fundamentalnih čestica, što se na rendgenogramu očituje kao manja širina difrakcijskog maksimuma. "Kristalinitet" klorita izražava se pomoću Árkajevih indeksa (ÁI) koji se definira kao širina prvog (14Å) i drugog difrakcijskog maksimuma klorita (7Å), odnosno bazalnih refleksa (001) i (002), na polovici njihove visine (Slika 16). Mjerene vrijednosti izražavaju se u  $\Delta^{\circ}2\theta$   $\text{CuK}_{\alpha}$  i smanjuju s povećanjem "kristaliniteta", odnosno metamorfnog stupnja. Povišena temperatura dovodi do smanjenja napetosti i deformacija unutar kristalne rešetke i rasta kristalita klorita, čime su difrakcijski maksimumi klorita uži, a vrijednosti ÁI manje (Árkai 1991; Árkai *et al.*, 1995a).



Slika 16. Prikaz principa određivanja Árkajevih indeksa "kristaliniteta" klorita - širine prvog (001) i drugog (002) difrakcijskog maksimuma klorita na 14 i 7 Å mjerene na polovici njihove visine (*FWHM* - *Full width at half maximum*) i izražene u  $\Delta^{\circ}2\theta$   $\text{CuK}_{\alpha}$ .

Treba uzeti u obzir i da neki autori kao Wang *et al.* (1996) nisu dobili podudarne vrijednosti "kristaliniteta" klorita i illita kao Árkai (1991). Jedan od mogućih razloga tome je što su kristali klorita osjetljiviji na naprezanje i stoga će mjerenja na izrazito tektoniziranim materijalima davati neusporedive rezultate u odnosu na illit. Zatim, miješanoslojni klorit-smektiti i corrensit-kloriti kao međufaze u razvojnoj sekvenci od smektita do klorita mogu

ostati perzistentni i na višim temperaturama od njima ekvivalentnih illit-smektita. Stoga, metoda "kristaliniteta" klorita ne može se u potpunosti smatrati pouzdanom za utvrđivanje stupnja metamornih promjena. Točnije vrijednosti mogu se dobiti ukoliko se primjenjuje na područjima s jednostavnom termalnom evolucijom i minimalnom tektonikom (Frey & Robinson, 1999).

#### 2.3.4. Određivanje granica metapelitnih zona

Kako bi se utvrdila granica gdje počinju metamorfni, a završavaju dijagenetski procesi, potrebno je odrediti granice prijelazne zone - anhizone. Kübler (1967) je granice metapelitnih zona odredio pomoću vrijednosti "kristaliniteta" illita, koji je uobičajen mineral u metapelitnim stijenama. Granicu dijageneza-anhizona postavio je na  $0,42 \Delta^{\circ}2\theta$ , a anhizona-epizona na  $0,25 \Delta^{\circ}2\theta$ .

Prema tome za pojedinu zonu vrijedi sljedeće:

- dijagenetska zona:  $KI > 0,42 \Delta^{\circ}2\theta \text{ CuK}\alpha$ ,
- anhizona:  $0,42 > KI > 0,25 \Delta^{\circ}2\theta \text{ CuK}\alpha$ ,
- epizona:  $KI < 0,25 \Delta^{\circ}2\theta \text{ CuK}\alpha$ .

U skladu s "kristalinitetom" illita, Árkai (1991) je odredio granice metapelitnih zona koristeći metodu "kristaliniteta" klorita (ChC). Granice su postavljene zasebno za pojedini difrakcijski maksimum i iznose:

- dijagenetska zona:  $\text{ChC}_{001} > 0,43$  i  $\text{ChC}_{002} > 0,33 \Delta^{\circ}2\theta \text{ CuK}\alpha$ ,
- anhizona:  $0,43 > \text{ChC}_{001} > 0,31$  i  $0,33 > \text{ChC}_{002} > 0,26 \Delta^{\circ}2\theta \text{ CuK}\alpha$ ,
- epizona:  $\text{ChC}_{001} < 0,31$  i  $\text{ChC}_{002} < 0,26 \Delta^{\circ}2\theta \text{ CuK}\alpha$ .

Árkai *et al.* (1991) i Potel *et al.* (2006) opisuju temperaturne uvjete na granicama pojedinih zona. Prihvaćeno je da anhizona započinje pri temperaturama višim od  $200^{\circ}\text{C}$ , a epizona iznad  $300^{\circ}\text{C}$ .

### 3. Materijali i metode istraživanja

#### 3.1. Terensko istraživanje i uzorkovanje

Uzorci analizirani u ovom radu prikupljeni su 2016. godine na više lokaliteta na području Banovine u blizini naselja Donja i Gornja Velešnja, Volinja i Hrvatska Kostajnica. S obzirom da je najveći dio terena prekriven vegetacijom, uzorkovanje se ponajviše vršilo u koritima rijeka, potoka i njihovim pritokama. Prikupljeno je 13 uzoraka sitno- do srednjezrnatih pješčenjaka u blizini rijeka Kamešnica i Una, u koritu Plavičevica, te u koritu jedne od pritoka Veleške rijeke smještene jugozapadno od naselja Donja Velešnja. Gotovo svi uzorci su sitno- do srednjezrnati pješčenjaci, osim dva uzorka gline koji su nađeni kao proslojci unutar krupnije zrnatih klastita. Dio uzoraka za izradu ovog rada ustupio je prof. dr. sc. Darko Tibljaš koji su također uzorkovani u području Velešnje 1985. godine. Istraženo područje s označenim lokalitetima uzorkovanja prikazano je na topografskoj karti (Slika 17), a popis analiziranih uzoraka zajedno s njihovim točnim geografskim koordinatama i stratigrafskom pripadnošću određenoj prema Geološkoj karti Hrvatske 1:300.000 (HGI, 2009) prikazan je u tablici 1.

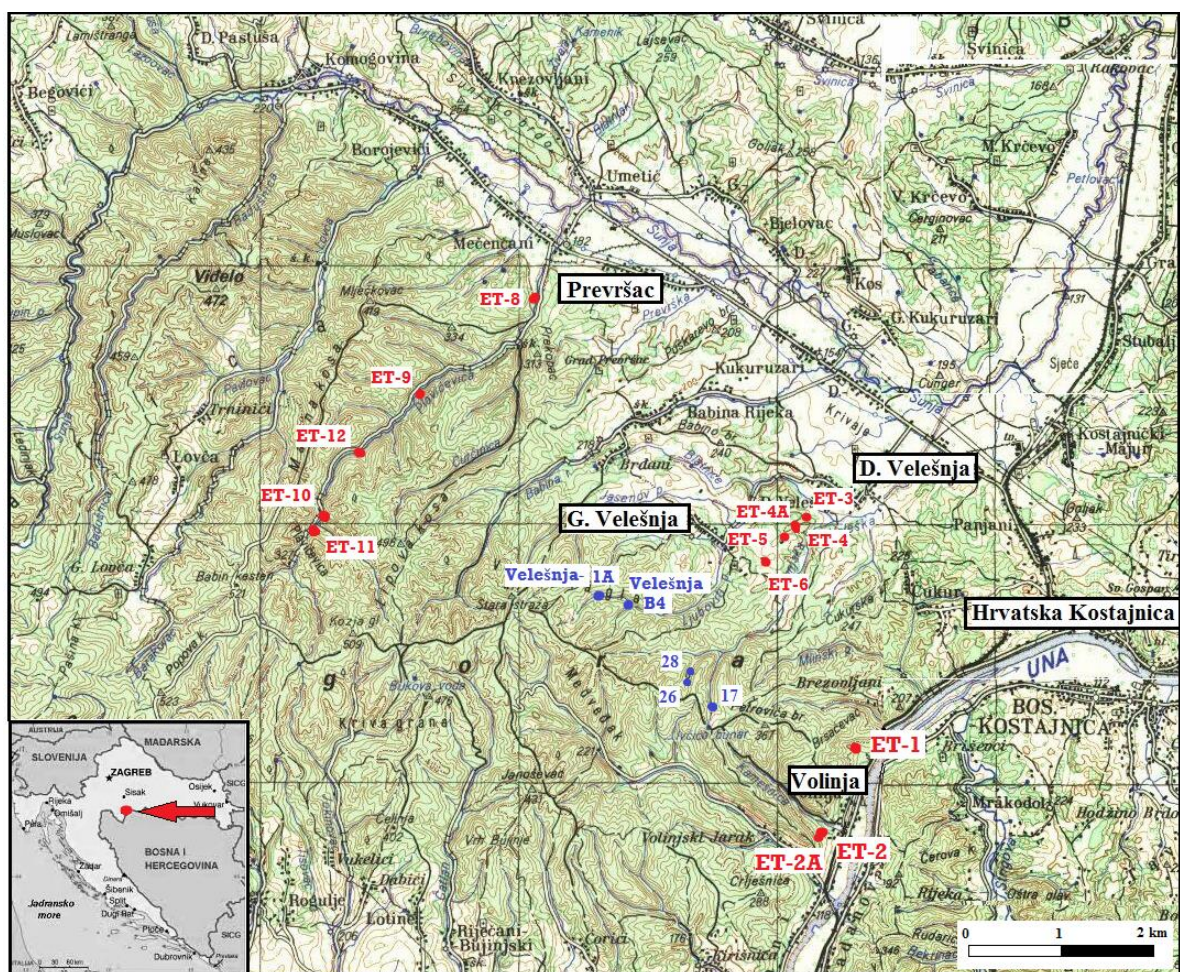
Tablica 1. Popis analiziranih uzoraka s geografskim koordinatama i stratigrafskom pripadnošću prema Tumaču geološke karte Hrvatske mjerila 1:300.000, HGI (2009). Crvenom bojom označeni su uzorci prikupljeni 2016. godine, plavom bojom uzorci korišteni u radu Tibljaš & Šćavničar (1985).

Oznaka uzorka	Lokalitet uzorkovanja	Geografske koordinate	Starost
ET-1	Volinja	N 45°12'39,3" E 16°29'31,0"	K
ET-2	Kamešnica	N 45°12'4,3" E 16°28'52,7"	Pc, E
ET-2A	Kamešnica	N 45°12'4,0" E 16°28'52,7"	Pc, E
ET-3	Donja Velešnja	N 45°14'38,3" E 16°28'46,5"	K
ET-4	Donja Velešnja	N 45°14'37,7" E 16°28'42,9"	K
ET-4A	Donja Velešnja	N 45°14'37,7" E 16°28'42,9"	K
ET-5	Donja Velešnja	N 45°14'35,6" E 16°28'38,6"	K
ET-6	Donja Velešnja	N 45°14'27,6" E 16°28'24,0"	Pc, E
ET-8	Plavičevica	N 45°16'26,7" E 16°25'33,5"	Pc, E
ET-9	Plavičevica	N 45°15'42,6" E 16°24'7,2"	Pc, E



Nastavak tablice 1.

Oznaka uzorka	Lokalitet uzorkovanja	Geografske koordinate	Starost
<b>ET-10</b>	Plavičevica	N 45°14'43,7" E 16°22'58,7"	Pc, E
<b>ET-11</b>	Plavičevica	N 45°14'35,9" E 16°22'51,3"	Pc, E
<b>ET-12</b>	Plavičevica	N 45°15'14,3" E 16°23'25,7"	Pc, E
<b>Velešnja-1A</b>	Ljuboviti potok	N 45°14'1,4" E 16°26'13,2"	Pc, E
<b>Velešnja-B4</b>	Ljuboviti potok	N 45°13'57,2" E 16°26'35,2"	Pc, E
<b>17</b>	Bujinjska rijeka	N 45°13'21,7" E 16°27'57,5"	Pc, E
<b>26</b>	Bujinjska rijeka	N 45°13'19,0" E 16°27'48,2"	Pc, E
<b>28</b>	Bujinjska rijeka	N 45°13'22,5" E 16°27'48,3"	Pc, E



Slika 17. Karta Hrvatske s označenim područjem istraživanja i topografska karta 1:100.000 s označenim lokalitetima uzorkovanja (oznake kao u tablici 1) (dio listova Sisak i Bosanska Dubica, preuzeto iz: URL2).

### 3.2. Fazna analiza istraživanih uzoraka

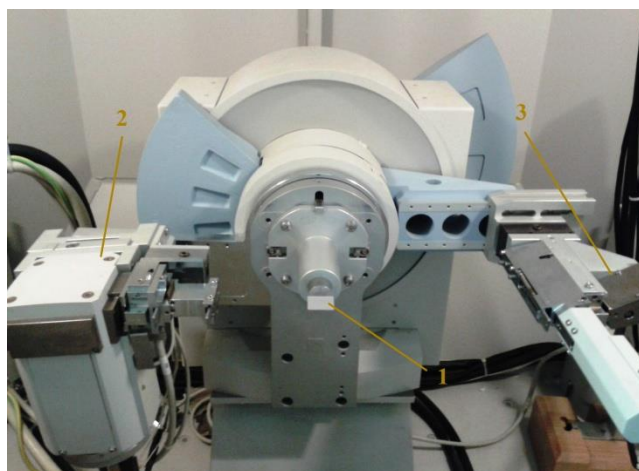
Fazna analiza izvršena je metodom rendgenske difrakcije praha (XRD) koja predstavlja jednu od osnovnih metoda u mineraloškim istraživanjima, naročito u analizi minerala glina. Od svih prikupljenih uzoraka napravljeni su neorijentirani i orijentirani preparati koji su snimljeni difraktometrom Phillips X'Pert Pro (Slika 18) na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Za očitavanje dobivenih difraktograma korišten je program X'Pert HighScore Plus opremljen s JCPDS (1996) bazom podataka.



Slika 18. Rendgenski difraktometar Phillips X'Pert Pro, Mineraloško-petrografski zavod.

#### 3.2.1. Opće karakteristike metode rendgenske difrakcije

Metoda rendgenske difrakcije temelji se na difrakciji rendgenskih zraka na mrežnim ravninama kristala. Difrakcijske metode istraživanja dijele se s obzirom na registriranje zračenja na filmske i brojačke tehnike, te na metodu praha i metodu monokristala ovisno o tome kakav je uzorak. Osnovni dijelovi difraktometra za prah su rendgenska cijev, koja je izvor rendgenskog zračenja, i detektor (brojač) difraktiranog zračenja (Slika 19). Divergetne pukotine, smještene između rendgenske cijevi i praškastog uzorka, te između detektora i uzorka, ograničavaju raspršeno zračenje, umanjuju šum (background) i usmjeravaju zračenje.

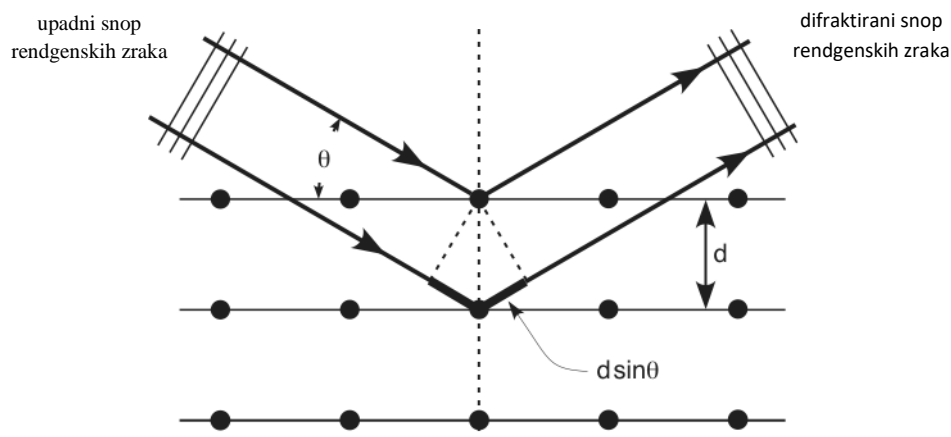


Slika 19. Difraktometar s označenim dijelovima: 1) nosač s uzorkom, 2) izvor rendgenskog zračenja, 3) detektor.

Rendgenske cijevi emitiraju rendgenske zrake koje nastaju pri udaru elektrona u metu. Snop zraka pada na površinu praškastog uzorka koji se sastoji od bezbroj čestica, veličine par do nekoliko desetaka  $\mu\text{m}$ , koje su u prostoru orijentirane na sve moguće načine. Za vrijeme snimanja mijenja se kut pod kojim zrake padaju na pločasti uzorak na metalnom nosaču, a detektor registrira promjene intenziteta difraktiranog zračenja. Do difrakcije rendgenskih zraka dolazi kada je zadovoljen Braggov zakon (Slika 20):

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

gdje je  $n$  cijeli broj koji označava red difrakcije,  $\lambda$  valna duljina rendgenskog zračenja,  $d$  međumrežni razmak određenog tipa mrežnih ravnina, a  $\theta$  kut difrakcije. Prema Braggovom zakonu do difrakcije na nekom skupu mrežnih ravnina ( $hkl$ ) s međumrežnim razmakom  $d_{hkl}$  dolazi samo uz onaj kut  $\theta_{hkl}$  za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih (difraktiranih) s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina.



Slika 20. Braggov zakon (preuzeto iz: URL3).

Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine valne duljine rendgenskih zraka što omogućava pojavu difrakcije. U nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala, pojavljuju se difrakcijski maksimumi dovoljnog intenziteta i, kao takvi, mogu se detektirati. Raspored maksimuma ovisi o unutarnjoj simetriji kristala, a intenziteti maksimuma ovise o sadržaju jedinične ćelije, odnosno o vrsti i rasporedu atoma u strukturi (Slovenec, 2011).



Difraktirano zračenje, prije nego što dođe do detektora, prolazi kroz monokromator radi dobivanja monokromatiziranog zračenja određene valne duljine, čime se postižu jednostavnije difrakcijske slike. Rezultat snimanja difraktometrom je rendgenogram (difraktogram) koji prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o kutu  $\theta$ . Kako je karakterističan za svaku kristaliziranu tvar, služi za identificiranje ispitivanih tvari i određivanje njenih strukturnih parametara. Determinacija nepoznate tvari vrši se uspoređivanjem dobivenih rendgenograma s rendgenogramima poznatih materijala iz baze podataka.

### 3.2.2. Priprema uzoraka

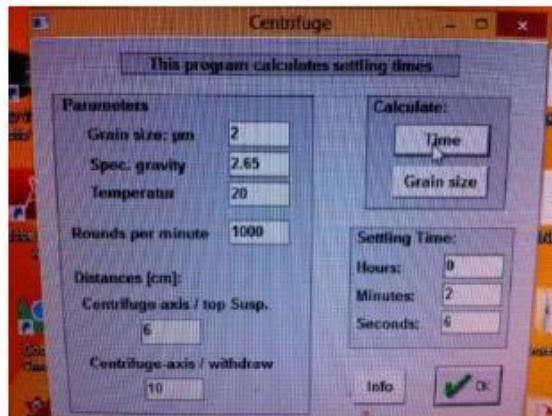
Uzorci stijena su prvotno temeljito oprani u toploj vodi radi uklanjanja svih površinskih nečistoća i potom osušeni na sobnoj temperaturi. Nakon toga su grubo usitnjeni čekićem, a zatim čeličnom drobilicom (Retsch/BB 51) do veličine čestica od oko 2 mm. Dodatno su smrvljeni u ahatnom mlinu (Fritsch pulverisette) u trajanju od 3 minute. Sljedeći korak u pripremi je izdvajanje glinovite frakcije kako bi se dobili orijentirani preparati. Za izradu orijentiranih preparata prethodno smrvljeni uzorak prvo je razmuljen u destiliranoj vodi i dobro promiješan pomoću magnetne miješalice (Slika 21) kako bi se postigla homogenost suspenzije. Na dvije plastične kivete za centrifugu označene su visine od 6 i 10 cm od dna. Razmuljeni uzorak dodan je do prve oznake i razrijeđen destiliranom vodom do druge, kako veće čestice ne bi povukle manje čestice na dno pri procesu centrifugiranja.



Slika 21. Suspenzija uzorka na magnetnoj miješalici.

Kivete su potom stavljene u centrifugu Technica/Centric 322A. Uzorci su centrifugirani pri 1000 rpm (okretaja po minuti) u trajanju od 2 minute i 6 sekundi što je vrijeme potrebno da čestice promjera 2  $\mu\text{m}$  potonu kroz stupac tekućine visine 4 cm. Vrijeme je izračunato pomoću računalnog programa Centrifuge (Krumm, 1994; Slika 22) koji se temelji na principu poznatih parametara, kao što su veličina čestica, visina vodenog stupca, temperatura vode i udaljenost površine suspenzije od središta centrifuge. Izračunato vrijeme se odnosi na staklene kivete i, kako su korištene plastične kivete veće visine stupca,

centrifugiranje je trebalo trajati duže (2,43 s) i stoga je moguće da su u izdvojenoj glinovitoj frakciji prisutne i čestice veće od 2  $\mu\text{m}$ .



Slika 22. Sučelje programa Centrifuge od Krumm (1994).

Na taj način izvršena je separacija na temelju veličine zrna prema Stokesovom zakonu sedimentacije za koji vrijedi da čestice promjera  $d$  i gustoće  $\rho$  u vodenom stupcu tonu pod utjecajem gravitacije  $g$ , a otpor im pruža viskoznost tekućine  $\eta$  gustoće  $\delta$ , u kojoj dolazi do sedimentacije. Kako su sile u ravnoteži, akceleracije nema i čestice tonu stalnom brzinom  $v$ , koja se računa prema sljedećoj formuli:

$$v = \frac{g(\rho - \delta)d^2}{18\eta}$$

Za vrijeme  $t$  potrebno da čestice promjera  $d$  potonu kroz stupac visine  $h$  vrijedi:

$$t = \frac{18\eta h}{g(\rho - \delta)d^2}$$

Nakon centrifugiranja iz kiveta je špricom izdvojena vodena suspenzija iz stupca visine 4 cm, u kojem su preostale čestice manje od 2  $\mu\text{m}$ . Postupak centrifugiranja i izdvajanja fine frakcije ponovljen je nekoliko puta, sve dok u staklenoj čaši nije postignuta dovoljna gustoća suspenzije za postizanje što veće količine materijala na orijentiranim preparatima. Orijetirani preparati frakcije  $<2 \mu\text{m}$  napravljeni su nakapavanjem suspenzije na stakalaca koja su prethodno izmatirana na prahu 500, kako ne bi došlo do razlijevanja suspenzije glina s površine stakalca. Po potrebi je ponovljen i postupak nakapavanja radi postizanja preporučene gustoće materijala za mjerenje "kristaliniteta" illita od 3  $\text{mg}/\text{cm}^2$

(Kisch, 1991). Preparati su sušeni pod infracrvenom lampom (Slika 23) nakon čega su snimani u rasponu od 4 do  $65^\circ 2\theta$ . Nadalje, preparati su ostavljeni 24 sata u eksikatoru s etilen-glikolom kako bi se utvrdila prisutnost bubrećih glina. Snimani su u rasponu kutova od 2 do  $35^\circ 2\theta$ . Preparati su zatim žareni sat vremena prvo na temperaturi od  $400^\circ \text{C}$ , a potom na  $550^\circ \text{C}$ , također na sat vremena u peći (Inko/LP 08). Nakon svakog žarenja preparati su snimani u rasponu od 4 do  $20^\circ 2\theta$ . Nekoliko uzoraka dodatno je snimano pri nižim kutovima  $^\circ 2\theta$  radi točnije determinacije minerala glina.



Slika 23. Sušenje orijentiranih preparata pod infracrvenom lampom.

Također, prilikom separacije nekih uzoraka uočeno je slabije ili jače nakupljanje nepoznate materije bijelosive boje na površini suspenzije uzorka (Slika 24) koja se sve više oslobađala iz taloga prilikom miješanja.



Slika 24. Nakupljanje bijelosive nepoznate materije na površini suspenzije uzorka ET-9.

### 3.2.2.1. Otapanje karbonata

Prisutnost karbonata kod nekoliko uzoraka ustanovljena je na prethodno snimljenim cijelostijenskim neorijentiranim preparatima čiji rendgenogrami su pokazali difrakcijske maksimume kalcita. Pošto se pikovi karbonatnih minerala poklapaju s pikovima minerala glina i mogu zaostati u izdvojenoj glinovitoj frakciji, otežavaju njihovu identifikaciju i stoga ih je potrebno ukloniti. Karbonatna komponenta u uzorcima otopljena je 5 %-tnom octenom kiselinom uz konstantno miješanje i nanovo dodavanje kiseline u otopinu s uzorkom. Nakon prestanka reakcije kiseline i karbonata u otopini, koja je vidljiva u obliku mjehurića, prisutnost karbonata još je dodatno provjerena testiranjem s HCl 1:10, koja je nakapana na manju, osušenu količinu uzorka. Ukoliko više nije dolazilo do reakcije s kiselinom, uzorak je nekoliko puta ispran u destiliranoj vodi, a zatim podvrgnut izdvajanju glinovite frakcije po gore opisanom postupku.

### 3.2.2.2. Test za razlikovanje kaolinita i klorita

Difrakcijski maksimum (001) refleksa kaolinita i (002) refleksa klorita pojavljuju se na istom položaju na rendgenogramu ( $\sim 12^\circ 2\theta$  i  $7 \text{ \AA}$ ) zbog čega je teško utvrditi koji mineral je uistinu prisutan u uzorku. Kloriti se u pravilu mogu prepoznati prema prvom difrakcijskom maksimumu (001) na  $14 \text{ \AA}$  čiji intenzitet raste žarenjem na  $550\text{--}600^\circ \text{ C}$ , a kaolinit prema padu intenziteta difrakcijskog maksimuma na  $7 \text{ \AA}$  nakon žarenja na temperaturi od  $550^\circ \text{ C}$ . Međutim, slabo iskristalizirani kloriti, kakvi su mogu naći u recentnim sedimentima i serpentinitima, također mogu pokazivati pad intenziteta na  $7 \text{ \AA}$ . Osim toga, prisutnost kaolinita teže je utvrditi (posebno ako je slabo iskristaliziran), ukoliko je klorit dominantan mineral u uzorku. Stoga je razvijena jednostavna metoda koja olakšava njihovo razlikovanje.

Prašasti uzorak glinovite frakcije  $< 2 \text{ \mu m}$  prvo je otopljen u 100 mL 2N klorovodične kiseline i kuhan oko 30 minuta. Nakon toga otopine su ostavljene kako bi se čestice istaložile, a bistri dio je dekantiran. Zatim je uzorak ispiran destiliranom vodom nekoliko puta kako ne bi došlo do kristalizacije klorida. Od tako pripremljenog materijala izrađeni su orijentirani preparati nakapavanjem na predmetna stakalca, koji su snimljeni difraktometrom kao sušeni na zraku, bubreni etilen-glikolom i žareni na  $400$  i  $550^\circ \text{ C}$ . Ovim postupkom otopljeni su kloriti, a kaolinit je ostao i dalje prisutan u uzorku.

Za ovu metodu odabrano je nekoliko uzoraka prema prethodno proučenim rendgenogramima orijentiranih preparata koji su reprezentativni za njima slične uzorke i čiji su difrakcijski maksimumi na  $7 \text{ \AA}$  relativno visokog intenziteta.

### 3.2.3. Određivanje mineralnog sastava

Determinacija cjelostijenskog mineralnog sastava svakog pojedinog uzorka izvršena je na neorijentiranim preparatima. Uzorci su prethodno grubo usitnjeni čekićem, a potom u ahatnom tarioniku u prah. Tako pripremljeni materijal stavljen je na aluminijski nosač (Slika 25), a zatim u difraktometar na snimanje. Korišteni su sljedeći instrumentalni uvjeti: bakrovo  $\text{CuK}\alpha$  zračenje pri naponu od 40 kV i jakosti struje od 40 mA, veličina koraka snimanja iznosila je  $0,02^\circ$  s vremenom mjerenja po koraku od 1 s, a kutno područje snimanja bilo je između  $4$  i  $63^\circ 2\theta$ .



Slika 25. Aluminijski nosač s praškastim uzorkom.

Determinacija minerala glina vrši se na orijentiranim preparatima za čiju izradu je potrebno prvo izdvojiti glinovitu frakciju postupkom centrifugiranja, što je opisano u tekstu. Orijetirani preparati sadrže čestice preferirane orijentacije pri čemu su pojačani bazalni refleksi 001 što olakšava razlikovanje minerala glina. Korišteni su isti instrumentalni uvjeti uz različito kutno područje snimanja. Snimljeni su prema postupku Starkey *et al.* (1984) kao sušeni na zraku, tretirani etilen-glikolom 24 sata, žareni sat vremena na  $400^\circ\text{C}$  i zatim sat vremena na  $550^\circ\text{C}$ .

### 3.2.4. Određivanje vrijednosti "kristaliniteta" illita i klorita

Kako vrijednosti "kristaliniteta" najviše ovise o eksperimentalnim parametrima, naročito o pripremi uzoraka i količini materijala na preparatu, izvršena je standardna priprema uzoraka, opisana prethodno u tekstu, prema preporukama Árkai (1993) i Kisch (1991), čime se postižu pouzdani i točni rezultati koji su usporedivi s onima dobivenim u drugim laboratorijima.

Za određivanje vrijednosti "kristaliniteta" odabrani su uzorci s najbolje izraženim difrakcijskim maksimumima illita i klorita. Orijetirani preparati odabranih uzoraka snimljeni su na difraktometru pri sljedećim instrumentalnim postavkama:  $\text{CuK}\alpha$  zračenje pri jakosti



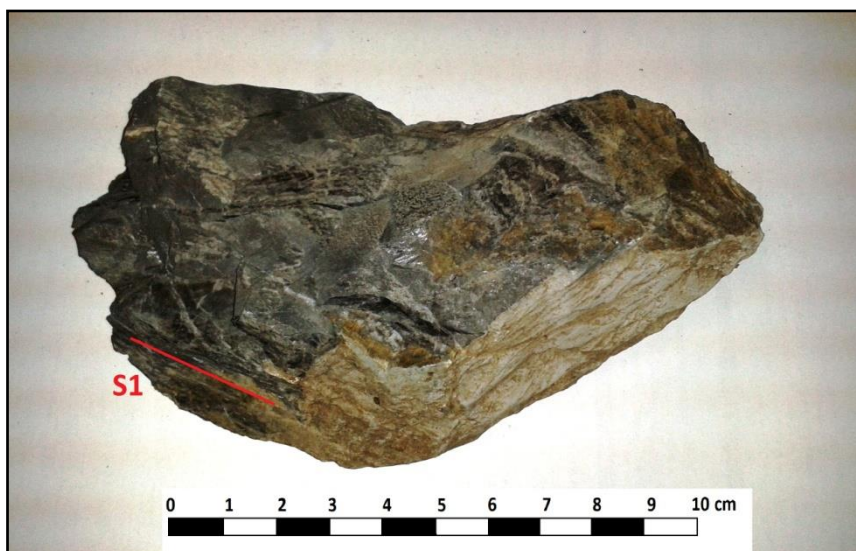
struje od 40 mA i naponu od 40 kV, korak snimanja od  $0,02^\circ 2\theta$ , vrijeme snimanja od 5 s po koraku, divergentni prorez od  $1^\circ$ , antiraspršujući prorez od  $1^\circ$ , ulazna pukotina od 0,1 mm, grafitni monokromator i proporcionalan brojač. Preparati su snimani u kutnom području od  $4^\circ$  do  $14^\circ 2\theta$ .

Za standardizaciju vrijednosti "kristaliniteta" illita i klorita korišteni su Warrovi standardi (Warr & Rice, 1994), koji su snimani pri istim instrumentalnim uvjetima kao i uzorci. Standardi su orijentirani preparati uzoraka stijena, pripremljeni također prema uputama Árkai (1993) i Kisch (1991), te listić minerala muskovita. Na temelju dobivenih vrijednosti "kristaliniteta" illita izmjerenih standarda i referentnih Küblerovih vrijednosti za iste standarde određen je pravac opisan jednadžbom pomoću koje su vrijednosti "kristaliniteta" illita analiziranih uzoraka prevedene na referentnu Küblerovu skalu.

## 4. Rezultati istraživanja

### 4.1. Makroskopski opis uzoraka

Prikupljeni su uzorci klastičnih sedimentnih stijena, većinom sitno do srednjezrnatih pješčenjaka uz dva rastresita sedimenta glinovitog materijala - uzorci ET-3 i ET-12. Uzorak ET-1 je svijetlosive boje s relativno dobro izraženom škriljavosti i klastima veličine sitnog pijeska (Slika 26). Determiniran je kao metapješčenjak.



Slika 26. Uzorak metapješčenjaka ET-1 prikupljen u blizini rijeke Volinje.

Ostali uzorci su masivnog izgleda, bez vidljive folijacije i tamnosive do smeđe boje (Slika 27). Određeni su kao sitnozrnati ili srednjezrnati pješčenjaci. Kod pojedinih uzoraka mogu se golim okom razaznati tinjčasti minerali. Među njima se razlikuje uzorak ET-2A koji sadrži krupnije klaste i stoga je određen kao konglomerat. U uzorcima iz doline Ljubovitog potoka i Bujinjske rijeke nerijetko se mogu naći zeolitne žile (Slika 28).



Slika 27. Uzorak pješčenjaka ET-10 iz doline rijeke Plavičevice.



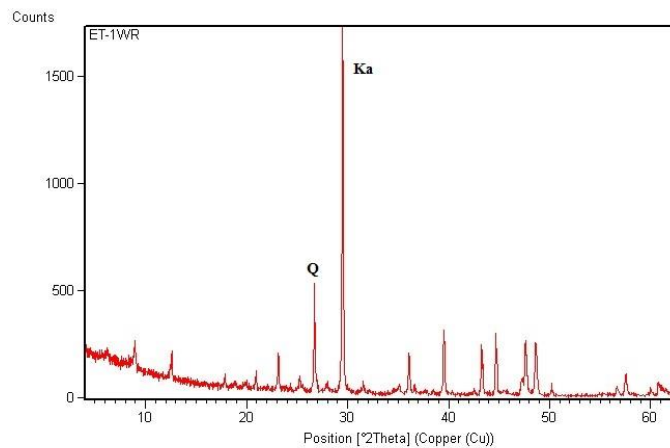
Slika 28. Uzorak sitnozrnatog pješčenjaka 28 iz doline Bujinjske rijeke s vidljivim zeolitnim žilama.

## 4.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize

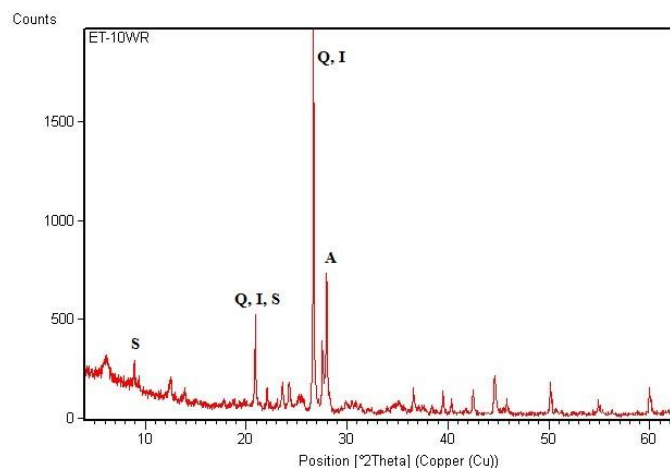
### 4.2.1. Neorijentirani cjelostijenski preparati

Neorijentirani preparati cjelokupne stijene snimljeni su kako bi se ustanovilo koji minerali su još prisutni u uzorcima osim minerala glina čija determinacija se vršila na orijentiranim preparatima.

U svim ispitanim uzorcima uz glinovite minerale nađeni su kvarc i plagioklasi (albit). Uzorci kredne starosti ET-1, ET-4, ET-4A i ET-5, te paleogenske starosti ET-2 i ET-6 sadrže i kalcit (Slika 9, Tablica 2). U uzorcima ET-9 i ET-10 s područja Plavičevice paleogenske starosti prisutni su zeolitni minerali laumontit i stilbit (Slika 30, Tablica 3).



Slika 29. Rendgenogram neorijentiranog cjelostijenskog preparata uzorka ET-1 (Ka-kalcit, Q-kvarc).



Slika 30. Rendgenogram neorijentiranog cjelostijenskog preparata uzorka ET-10 (Q-kvarc, I-illit, A-albit, S-stilbit).

Tablica 2. Rendgenografski podatci za uzorak ET-1 s položajem difrakcijskih maksimuma  $^{\circ}2\theta$ , međumrežnim razmakom  $d$  [Å], relativnim intenzitetom  $I_{rel}$  [%] i hkl indeksima minerala.

$^{\circ}2\theta$	$d$ [Å]	$I_{rel}$ [%]	Mineral	h	k	l
8,94	9,89	7	illit-muskovit	0	0	1
12,62	7,01	6	klorit	0	0	2
17,86	4,96	3	illit-muskovit	0	0	2
19,95	4,45	2	illit-muskovit	-1	1	1
20,95	4,24	5	kvarc	1	0	0
23,16	3,84	10	kalcit	0	1	2
25,26	3,52	4	klorit	0	0	4
			albit	1	1	-2
26,72	3,33	30	kvarc	1	0	1
			illit-muskovit	0	0	3
27,95	3,19	2	albit	0	0	2
29,50	3,03	100	kalcit	1	0	4
31,54	2,84	2	kalcit	0	0	6
			klorit	0	0	5
35,12	2,55	2	illit-muskovit	1	3	1
36,07	2,49	11	kalcit	1	1	0
			illit-muskovit	-1	3	3
39,51	2,28	18	kalcit	1	1	3
			kvarc	1	0	2
			albit	-1	1	3
42,57	2,12	2	kvarc	2	0	0
			albit	0	0	3
43,24	2,09	13	kalcit	2	0	2
44,67	2,03	14	kvarc	2	0	1
			klorit	2	0	-5
47,61	1,91	14	kalcit	0	1	8
50,19	1,82	3	kvarc	1	1	2
			klorit	2	0	5
56,67	1,62	3	kalcit	2	1	1
			albit	-5	-1	2
57,52	1,60	6	kalcit	1	2	2
			kvarc	2	1	0
			albit	3	-1	2
60,06	1,54	2	kvarc	2	1	1
60,76	1,52	3	kalcit	2	1	4

Tablica 2. Rendgenografski podatci za uzorak ET-10 s položajem difrakcijskih maksimuma  $^{\circ}2\theta$ , međumrežnim razmakom  $d$  [Å], relativnim intenzitetom  $I_{rel}$  [%] i hkl indeksima minerala.

$^{\circ}2\theta$	$d$ [Å]	$I_{rel}$ [%]	Mineral	h	k	l
6,17	14,32	6	klorit	0	0	1
8,91	9,92	7	illit-muskovit	0	0	1
9,37	9,44	4	stilbit	1	1	-1
12,53	7,07	6	klorit	0	0	2
13,91	6,36	3	albit	0	0	1
17,76	4,99	1	illit-muskovit	0	0	2
20,90	4,25	25	kvarc	1	0	0
			illit-muskovit	1	1	1
			stilbit	3	1	1
22,06	4,03	5	albit	-2	0	1
			stilbit	1	3	1
23,59	3,77	7	albit	3	1	1
			laumontit	1	3	-1
24,26	3,67	6	stilbit	2	0	1
			laumontit	4	0	-1
25,63	3,48	3	albit	-2	-2	1
26,67	3,34	100	kvarc	1	0	1
			illit-muskovit	0	0	3
27,95	3,19	37	albit	0	0	2
29,86	2,99	3	illit-muskovit	0	2	5
			stilbit	1	3	-3
30,87	2,89	3	laumontit	5	1	-1
35,16	2,55	3	albit	-2	-4	1
			klorit	2	0	1
36,56	2,46	6	kvarc	1	1	0
			illit-muskovit	2	0	2
			klorit	2	0	-3
			laumontit	2	4	-2
38,43	2,34	2	albit	-2	-4	2
39,49	2,28	5	kvarc	1	0	2
			albit	-1	1	3
40,33	2,24	3	kvarc	1	1	1
			albit	-3	3	2
			illit-muskovit	2	0	4
42,44	2,13	5	kvarc	2	0	0
			albit	0	0	3
			illit-muskovit	1	3	5
44,63	2,03	10	stilbit	2	6	-4
45,81	1,98	4	kvarc	2	0	1
			albit	0	2	3
			illit-muskovit	0	0	5
50,15	1,82	9	kvarc	1	1	2
54,89	1,67	3	kvarc	2	0	2
			albit	-4	4	1
			klorit	2	0	6
59,97	1,54	7	kvarc	2	1	1

#### 4.2.2. Orijentirani preparati

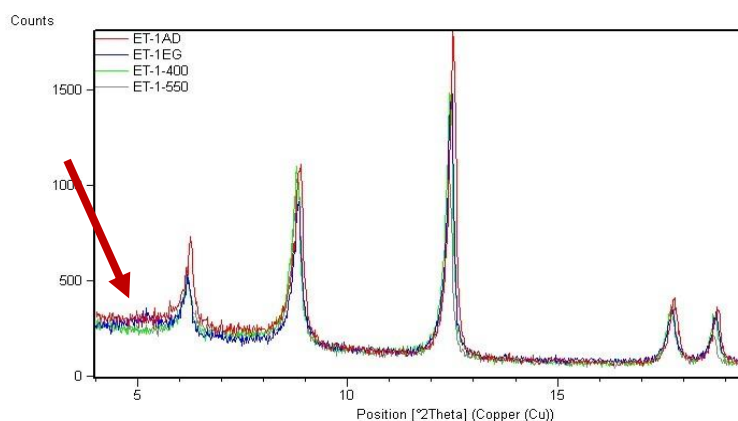
Rezultati rendgenske difrakcijske analize na orijentiranim preparatima prikazani su kao usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata sušenih na zraku (AD), bubrenih etilen-glikolom (EG) i žarenih na 400° i potom na 550° C. Pojedini ispitani uzorci pokazuju identične rezultate i stoga su stavljeni u istu skupinu, a za svaku takvu grupu prikazani su reprezentativni rendgenogrami. U prilogu 1 nalaze se rendgenogrami ostalih uzoraka. Uzorci su također grupirani prema geološkoj starosti (vidi Slika 16, Tablica 1). Rezultati uzoraka tretiranih klorovodičnom kiselinom također su prikazani u obliku usporednih rendgenograma. Bubreće minerale glina, koji su pronađeni u pojedinim uzorcima, nije bilo moguće točno determinirati jer nisu provedena dodatna ispitivanja nužna za razlikovanje smektita, vermikulita i hidroksil interstratificiranih minerala. Za daljne analize potrebno je napraviti zasićivanje s kalijem i žarenje na 300° C, kao i zasićivanje s magnezijem i bubrenje glicerolom.

#### KREDA

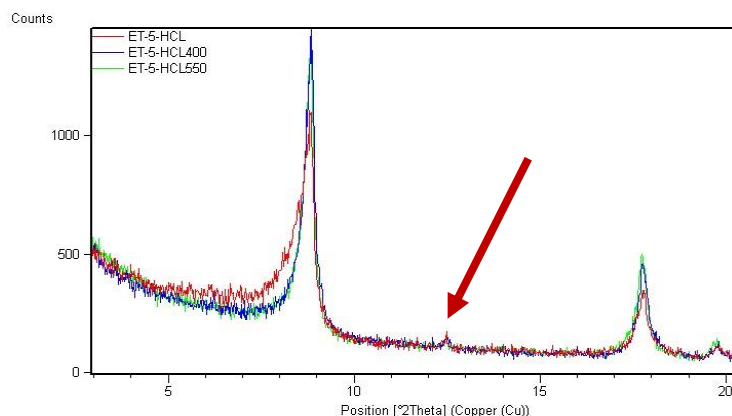
Uzorak **ET-1** s područja sjeverno od rijeke Volinje, te uzorci **ET-4A** i **ET-5** s područja jugozapadno od naselja Donja Velešnja pokazuju gotovo identične rezultate, uz manje razlike u intenzitetima difrakcijskih maksimuma pojedinih minerala glina. Rezultati su prikazani na primjeru uzorka ET-1 na slici 31 i u tablici 4. Prisutni minerali glina su illit i klorit uz manji udio bubreće komponente. Illit je određen prema difrakcijskim maksimumima na 9,97, 4,98, 3,34 i 2,49 Å. Klorit je prepoznat prema seriji difrakcijskih maksimuma koji se pojavljuju na 14,14, 4,72, 3,54 i 2,83 Å. Žarenjem na 550° C dolazi do manjeg pada intenziteta 001 refleksa, dok je za 002 i 003 pad intenziteta nešto izraženiji, što je karakteristično za mineral klorit. Prisutnost klorita u uzorku utvrđena je nakon otapanja u klorovodičnoj kiselini pri čemu su maksimumi na 14,14 i 7,07 Å najvećim dijelom nestali, no mogu se i dalje uočiti manji pikovi u području 7,07 Å (Slika 32), što ukazuje na prisutnost manje količine neke druge faze, dobro kristaliziranog kaolinita, klorita s velikim udjelom Fe ili serpentina koji je otporan na otapanje u HCl. Nakon tretiranja etilen-glikolom na ~5° 2θ dolazi do pojave maksimuma niskog intenziteta što ukazuje na prisutnost bubrećih minerala glina, na što ukazuje i porast intenziteta 10-Å maksimuma nakon žarenja na 400°, odnosno 550° C.

Tablica 4. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d$  (Å) za pojedine minerale glina u uzorku ET-1 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju.

Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,14	14,16	14,10	14,12	klorit + smektit
9,97	9,94	9,94	9,94	illit
7,07	7,06	7,06	7,07	klorit
4,98	4,98	4,98	4,98	illit
4,72	4,71	4,71	4,73	klorit



Slika 31. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak ET-1 sušenih na zraku (ET-1-AD), bubrenih etilen-glikolom (ET-1-EG), žarenih na 400° C (ET-1-400) i žarenih na 550°C (ET-1-550), strijelicom je označen porast intenziteta maskimuma na poziciji smektita nakon bubrenja etilen-glikolom (nepodudaranje rendgenograma ET-1AD s ostalim rendgenogramima, tj. manji pomak u  $2\theta$  kutovima posljedica je nove kalibracije instrumenta).

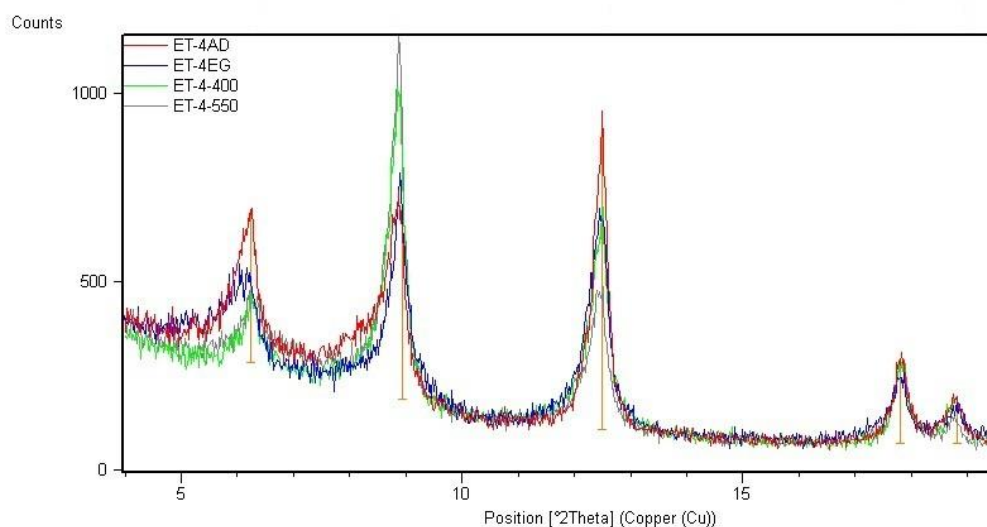


Slika 32. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata sušenih na zraku nakon tretiranja s HCl (ET-5-HCL), žarenih na 400° C (ET-5-HCL400) i žarenih na 550° C (ET-5-HCL550) za uzorak ET-5; strijelica pokazuje difrakcijski maksimum faze (serpentin ili kaolinit) otporne na otapanje u HCl.

Slični rezultati dobiveni su i za uzorak **ET-4** koji je uzorkovan nedaleko od ET-4A (Slika 33, Tablica 5) - određeni su minerali illit, klorit i smektit. Za razliku od prethodno opisanih uzoraka, sadrži nešto veći udio bubreće komponente jer nakon bubrenja etilen-glikolom dolazi do manje promjene u položaju difrakcijskog maksimuma s 14,14 na 14,30 Å, uz pojavu maksimuma smektita na  $\sim 5^\circ 2\theta$ . Racionalan slijed difrakcijskih maksimuma klorita na 14,14, 7,09 i 4,72 Å i illita na 9,89, 4,98 i 3,35 Å ukazuje na čiste minerale bez prisutnih smektitnih slojeva.

Tablica 5. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d$  (Å) za pojedine minerale glina u uzorku ET-4 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju.

Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,14	14,30	14,09	14,08	klorit + smektit
9,89	9,93	9,94	9,93	illit
7,09	7,05	7,07	7,09	klorit
4,98	4,98	4,98	4,97	illit
4,72	4,72	4,72	4,73	klorit



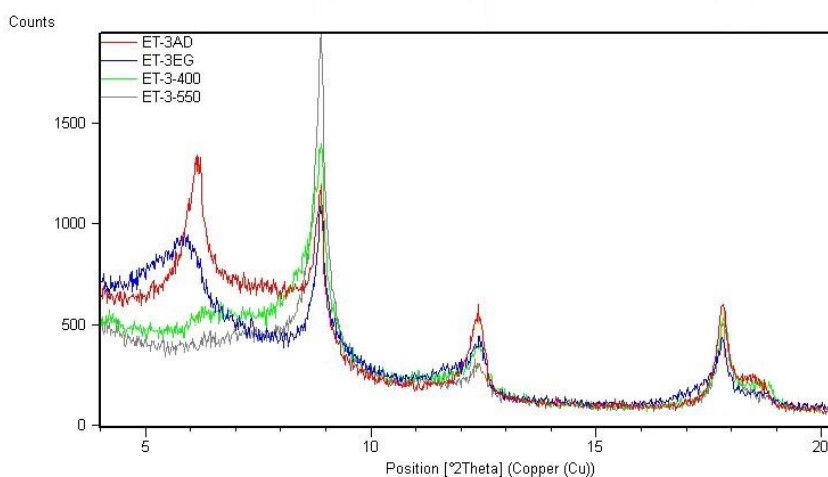
Slika 33. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak ET-4 sušenih na zraku (ET-4AD), bubrenih etilen-glikolom (ET-4EG), žarenih na 400° C (ET-4-400) i žarenih na 550°C (ET-4-550).



U uzorku **ET-3**, smještenom sjeverno od prethodno opisanog uzorka ET-4, (Slika 34, Tablica 6) prema seriji difrakcijskih maksimuma na 14,35, 7,15, 4,76 i 3,57 Å određen je mineral klorit, a illit prema seriji maksimuma na 9,95, 4,98, 3,35 i 2,46 Å. Promjena položaja maksimuma s 14,35 Å na 14,70 Å posljedica je bubrenja i ukazuje na prisutnost bubrenih glina, a razdvajanje ili proširenje navedenog refleksa prema nižim 2θ kutovima, kao i refleksa na 7,15 i 4,98 Å, ukazuje na različite mineralne faze bubrenih glina i/ili miješanoslojne gline. Kako je bubrenje slabo izraženo (pomak s 14,35 na 14,70 Å), može se pretpostaviti prisutnost hidroksil interstratificiranih smektita (HIS) ili vermikulita. Za to je potrebno provesti dodatna ispitivanja.

Tablica 6. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d (Å) za pojedine minerale glina u uzorku ET-3 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju (HIS-hidroksil interstratificirani smektit).

Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,35	14,70	13,90	13,65	HIS? vermikulit? + klorit
9,95	9,94	9,94	9,94	illit
7,15	7,12	7,12	7,13	klorit
4,98	4,98	4,97	4,97	illit
4,76	4,75	4,73	4,73	klorit



Slika 34. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak ET-3 sušenih na zraku (ET-3-AD), bubrenih etilen-glikolom (ET-3EG), žarenih na 400° C (ET-3-400) i žarenih na 550°C (ET-3-550).

## PALEOCEN, EOCEN

Uzorci **ET-2** i **ET-2A** s područja južno od rijeke Kamešnice, te uzorak **ET-6** s područja jugozapadno od naselja Donja Velešnja međusobno pokazuju slične difraktograme. Na slici 35 prikazani su usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka ET-2, na slici 36 uzorka ET-2A, a na slici 37 uzorka ET-6. Rendgenografski podatci nalaze se u tablicama 7, 8 i 9. Sva tri uzorka sadrže smjesu illita, kaolinita i bubrećih glina, uz moguće primjese klorita. Illit je određen prema difrakcijskim maksimumima na  $\sim 10 \text{ \AA}$  i  $\sim 5 \text{ \AA}$ , a pravilan niz difrakcijskih maksimuma na EG rendgenogramima ukazuje na čisti illit. Nakon bubrenja etilen-glikolom difrakcijski maksimum na  $\sim 6^\circ 2\theta$  pomiče se prema nižim  $2\theta$  kutovima, a nakon žarenja na  $400^\circ$  i  $550^\circ \text{ C}$  prema nižim vrijednostima međumrežnih razmaka pri čemu dolazi i do porasta intenziteta maksimuma na  $\sim 10 \text{ \AA}$  zbog gubitka vode u strukturi, što ukazuje na prisutnost bubrećih glina. Vrijednosti međumrežnih razmaka na EG rendgenogramima su  $\sim 15\text{-}16,6 \text{ \AA}$  i vjerojatno pripadaju ili smektitu ili vermikulitu ili hidroksil interstratificiranom smektitu (HIS). Kako bi se utvrdilo o kojem mineralu se točno radi, potrebno je provesti dodatne testove, odnosno zasićivanje s Mg i bubrenje glicerolom, kao i zasićivanje s K i žarenje na  $300^\circ \text{ C}$ . Kod uzorka ET-2 prije, a naročito nakon bubrenja, mogu se uočiti dva maksimuma na  $15,01$  i  $16,58 \text{ \AA}$  koji pripadaju različitim mineralnim fazama bubrećih glina. Kod uzorka ET-6 dolazi do manjeg proširenja refleksa na  $15,25 \text{ \AA}$ . Difrakcijski maksimum na  $\sim 7 \text{ \AA}$  nakon žarenja na  $550^\circ \text{ C}$  u potpunosti nestaje uslijed raspada strukture, što je karakteristično za mineral kaolinit. Kaolinit je dokazan otapanjem u HCl pri čemu je difrakcijski maksimum na  $\sim 7 \text{ \AA}$  ostao i dalje prisutan (Slika 38). Na slici 38 može se uočiti da nakon žarenja na  $550^\circ \text{ C}$   $7\text{-\AA}$  refleks nije u potpunosti nestao i može se pretpostaviti da uzorak sadrži i serpentin ili je riječ o dobro kristaliziranom kaolinitu. Maksimum na  $4,72 \text{ \AA}$  ukazuje i na prisutnost klorita u uzorcima ET-2 i ET-6.

Tablica 7. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d (Å) za pojedine minerale glina u uzorku ET-2 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju (HIS-hidroksil interstratificirani smektit).

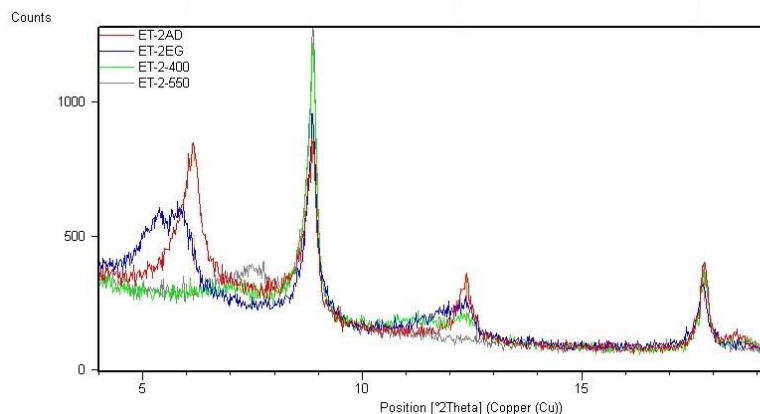
Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,33	15,01; 16,58	13,28	11,66	HIS? smektit? vermikulit? + klorit
9,97	9,96	9,95	9,93	illit
7,15	7,15	7,15	Ø	kaolinit + klorit
Ø	7,60	7,65	Ø	HIS? S? V?
4,99	4,99	4,98	4,97	illit
4,72	4,72	4,73	Ø	klorit

Tablica 8. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d (Å) za pojedine minerale glina u uzorku ET-2A prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju.

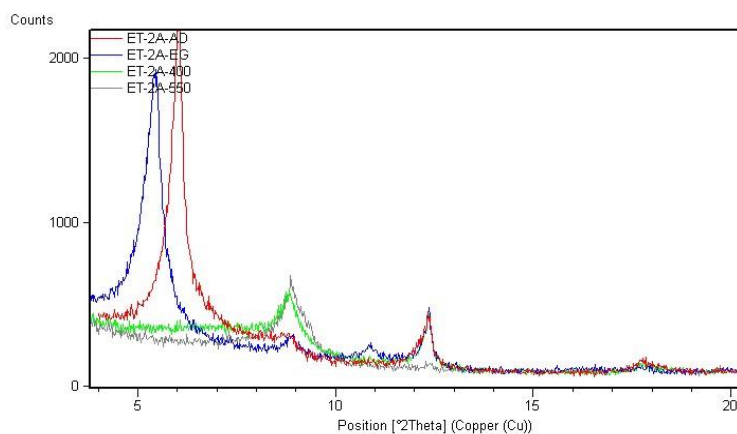
Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,56	16,10	Ø	Ø	vermikulit?
9,99	9,97	10,02	10,01	illit
7,15	7,16	7,15	Ø	kaolinit
Ø	8,13	Ø	Ø	vermikulit?
4,99	4,99	4,98	4,98	illit

Tablica 9. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d (Å) za pojedine minerale glina u uzorku ET-6 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju (HIS-hidroksil interstratificirani smektit).

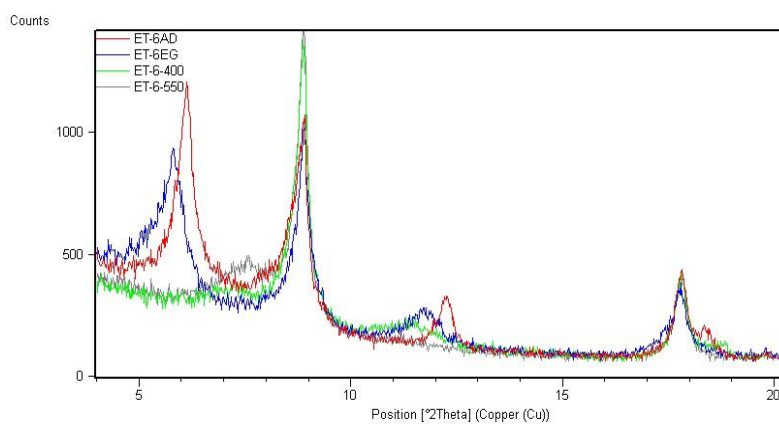
Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,33	15,25	13,28	11,66	klorit + HIS? vermikulit?
9,94	9,93	9,95	9,93	illit
7,22	7,53	7,70	Ø	klorit + kaolinit
4,98	4,99	4,97	4,97	illit
4,81	5,0	4,71	Ø	klorit



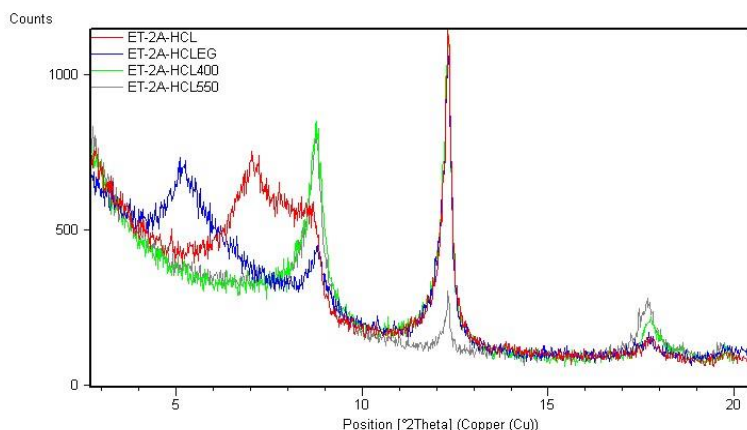
Slika 35. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak ET-2 sušenih na zraku (ET-2AD), bubrenih etilen-glikolom (ET-2EG), žarenih na 400° C (ET-2-400) i žarenih na 550° C (ET-2-550).



Slika 36. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak ET-2A sušenih na zraku (ET-2A-AD), bubrenih etilen-glikolom (ET-2A-EG), žarenih na 400° C (ET-2A-400) i žarenih na 550° C (ET-2A-550).

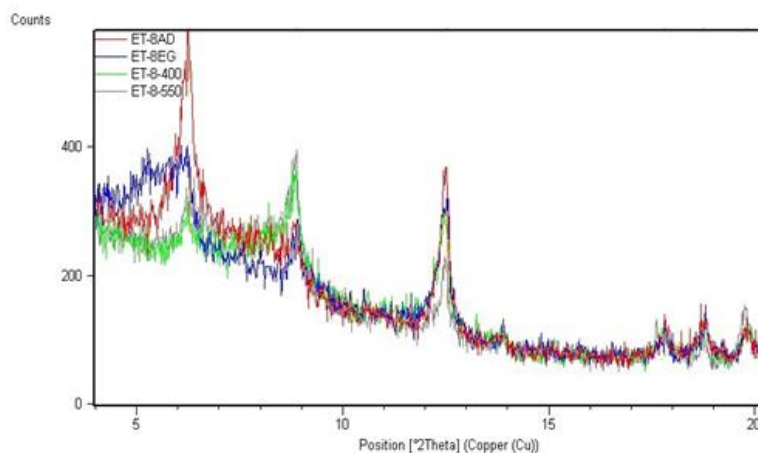


Slika 37. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak ET-6 sušenih na zraku (ET-6AD), bubrenih etilen-glikolom (ET-6EG), žarenih na 400° C (ET-6-400) i žarenih na 550° C (ET-6-550).



Slika 38. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata sušenih na zraku nakon tretiranja s HCl (ET-2A-HCL), bubrenih etilen-glikolom (ET-2A-HCLEG) žarenih na 400° C (ET-2A-HCL400) i žarenih na 550° C (ET-2A-HCL550) za uzorak ET-2A.

U frakciji <math><2 \mu\text{m}</math> uzorka **ET-8** iz korita rijeke Plavičevice (Slika 39, Tablica 10) utvrđeni su minerali klorit, illit uz bubreće minerale glina. Prema seriji difrakcijskih maksimuma na 14,09, 7,07, 4,73 i 3,55 Å određen je mineral klorit. Racionalan slijed od 9,98, 4,98 i 3,34 Å ukazuje na prisutnost illita. Promjena položaja maksimuma s 14,09 Å na 14,60 Å posljedica je bubrenja i ukazuje na prisutnost bubrećih glina, a razdvajanje navedenog refleksa prema nižim  $2\theta$  kutovima na različite mineralne faze – klorit i bubreća glina. Prema vrijednostima međumrežnih razmaka nakon tretiranja etilen-glikolom može se pretpostaviti da su prisutni hidroksil interstratificirani smektiti.



Slika 39. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak ET-8 sušenih na zraku (ET-8AD), bubrenih etilen-glikolom (ET-8EG), žarenih na 400° C (ET-8-400) i žarenih na 550° C (ET-8-550).

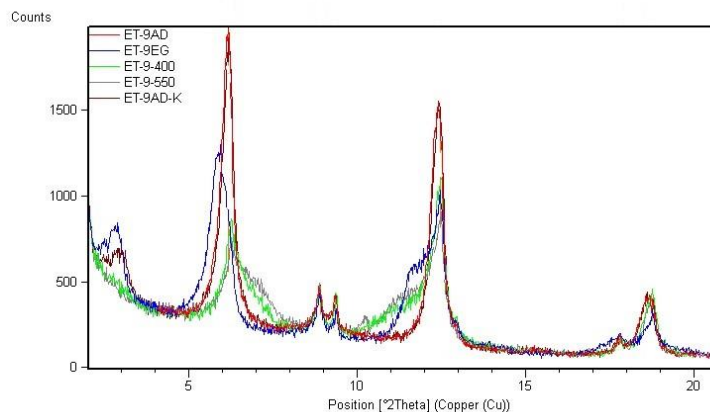
Tablica 10. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d$  (Å) za pojedine minerale glina u uzorku ET-8 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju (HIS-hidroksil interstratificirani smektit).

Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,09	14,15; 14,60	14,22	14,14	klorit + HIS?
9,98	9,94	9,99	9,99	illit
7,07	7,09	7,09	7,08	klorit
4,98	4,98	4,98	4,99	illit
4,73	4,72	4,73	4,73	klorit

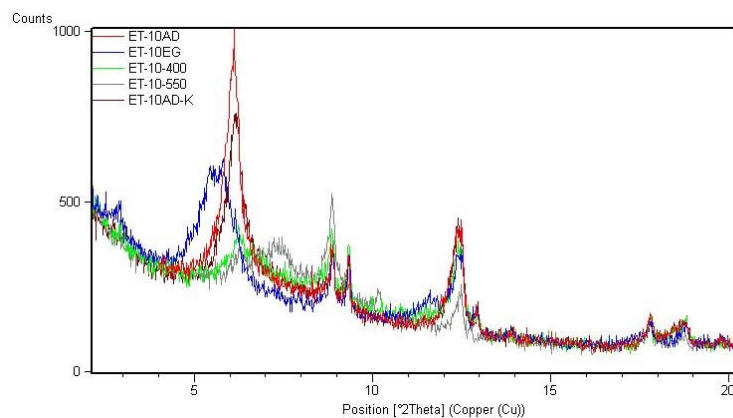
Južnije od ET-8 duž rijeke Plavičevice uzorkovani su **ET-9** i **ET-10** koji međusobno pokazuju slične rezultate. Rezultati uzorka ET-9 prikazani su na slici 40 i u tablici 11, a uzorka ET-10 na slici 41 i u tablici 12. Oba uzorka karakterizira pojava difrakcijskog maksimuma na  $\sim 3^\circ 2\theta$  koji se nakon tretiranja etilen-glikolom pomiče prema nižim vrijednostima  $2\theta$  kutova ( $\sim 31$  Å), što ukazuje na prisutnost uređenog 50/50 klorit-smektita, odnosno corrensita. Kod uzorka ET-9 to potvrđuje i pomak 7,10-Å maksimuma prema većim vrijednostima međumrežnih razmaka nakon žarenja na 400° i 550° C, kao i pojava novog maksimuma na  $\sim 7,75$  Å i  $\sim 3,45$  Å nakon bubrenja etilen-glikolom. Kod uzorka ET-10 difrakcijski maksimum corrensita na  $\sim 31$  Å pojavljuje se samo nakon bubrenja i slabijeg je intenziteta, a EG maksimumi klorit-smektita nalaze na  $\sim 7,55$  Å i  $\sim 3,49$  Å što odgovara udjelu od oko 60 % klorita u klorit-smektitu. Kako su nakon bubrenja i žarenja maksimumi i dalje prisutni na 7,10 i 4,73 Å, u uzorcima se nalazi i čisti klorit. Prema seriji refleksa na 9,97, 4,98, 3,35 i 2,46 Å određen je illit, a prema refleksu na 9,46 Å zeolit laumontit. U uzorku ET-10 dolazi do pojave maksimuma na 16,30 Å nakon bubrenja što ukazuje na prisutnost smektita.

Tablica 11. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d$  (Å) za pojedine minerale glina u uzorku ET-9 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju.

Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
29,90	31,10	Ø	Ø	corrensit
14,32	15,27	14,18	14,14	corrensit + klorit
9,95	9,94	9,97	9,95	illit
9,45	9,44	9,43	9,43	laumontit
7,10	7,75; 7,09	7,08	7,09	corrensit + klorit
4,98	4,99	4,99	4,98	illit
4,73	4,72	4,72	4,73	klorit



Slika 40. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak ET-9 sušenih na zraku (ET-9AD, ET-9AD-K), bubrenih etilen-glikolom (ET-9EG), žarenih na 400° C (ET-9-400) i žarenih na 550°C (ET-9-550).



Slika 41. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak ET-10 sušenih na zraku (ET-10AD, ET-10AD-K), bubrenih etilen-glikolom (ET-10EG), žarenih na 400° C (ET-10-400) i žarenih na 550°C (ET-10-550).

Tablica 12. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d$  (Å) za pojedine minerale glina u uzorku ET-10 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju.

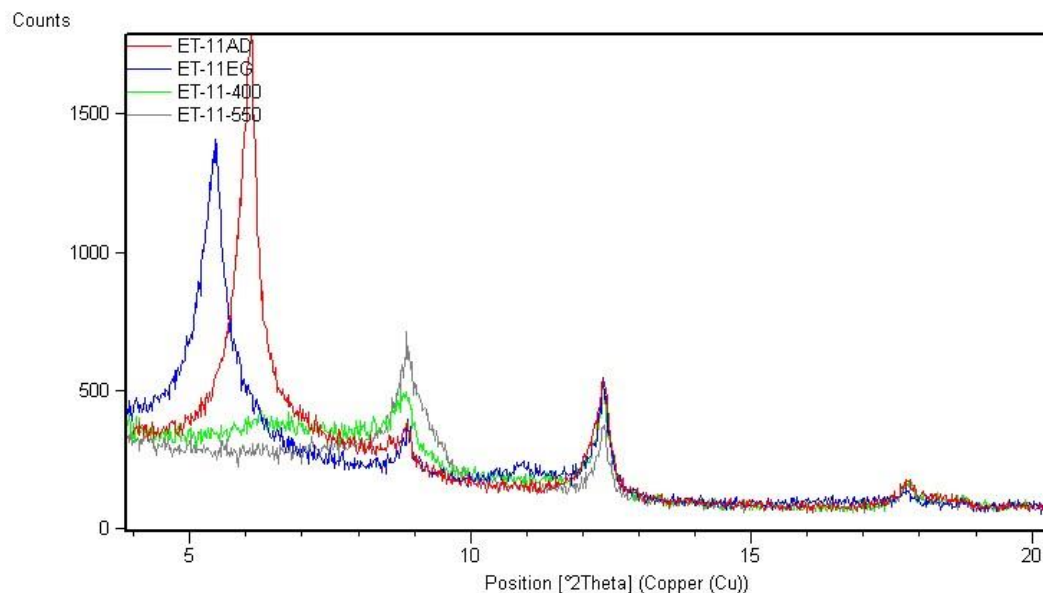
Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
Ø	31,10	Ø	Ø	corrensit
14,36	16,30; 15,17	14,15	11,93	klorit-smektit + smektit
9,97	9,96	9,97	9,95	illit
9,46	9,46	9,46	9,43	laumontit
7,10	7,08; 7,55	7,09	7,09	klorit-smektit + klorit
4,98	4,99	4,99	4,99	illit
4,72	4,72	4,73	4,73	klorit



Uzorak **ET-11** s područja Plavičevice (Slika 42, Tablica 13) sadrži smektit, serpentin i illit. Smektit je određen prema difrakcijskim maksimumima na 16,20 i 8,15 Å nakon tretiranja etilen-glikolom. Ostali bazalni refleksi su vrlo niskog intenziteta i njihov položaj je stoga teško utvrditi, a time i radi li se o čistom ili miješanoslojnom smektitu. Difrakcijski maksimumi na 14,55 i 7,15 Å pripadaju serpentinu, a slabi maksimum na 9,96 Å pripada illitu.

Tablica 13. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d$  (Å) za pojedine minerale glina u uzorku ET-11 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju.

Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,55	16,20	13,80	∅	smektit + serpentin
9,97	9,96	9,98	9,96	illit
7,15	7,15	7,15	7,15	serpentin
∅	8,15	∅	∅	smektit
4,99	4,99	4,98	4,99	illit

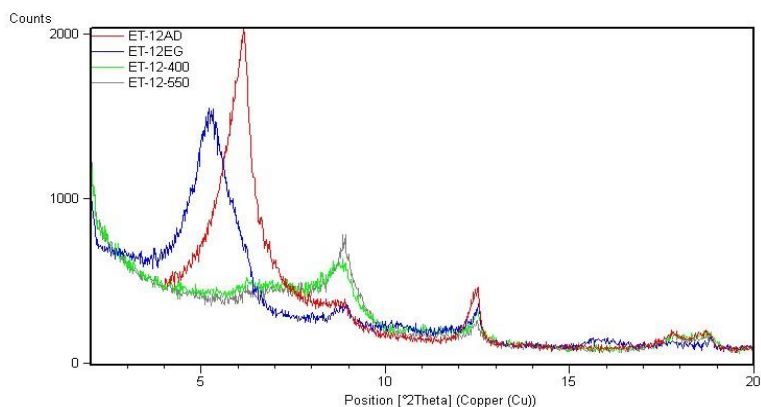


Slika 42. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak ET-11 sušenih na zraku (ET-11AD), bubrenih etilen-glikolom (ET-11EG), žarenih na 400° C (ET-11-400) i žarenih na 550°C (ET-11-550).

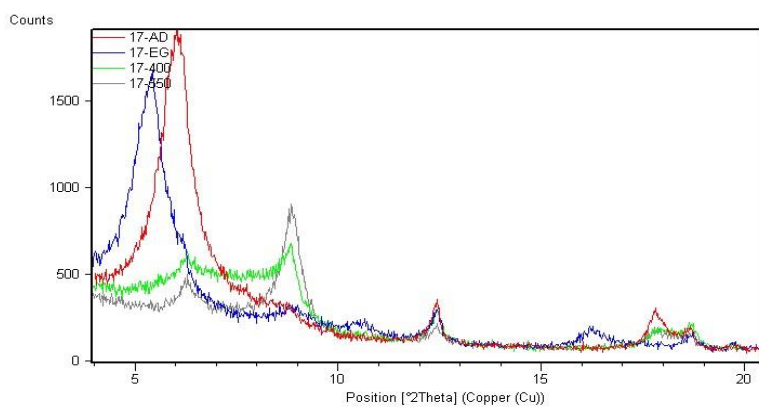
Uzorak **ET-12** s područja Plavičevice i **17** iz korita Bujinjske rijeke pokazuju međusobno sličan mineralni sastav. Rezultati su prikazani na slikama 43 i 44, te u tablicama 14 i 15. Određeni su minerali klorit, smektit, illit uz moguće miješanoslojne illit-smektitne gline. Klorit je prepoznat prema difrakcijskim maksimumima na 14,32, 7,10 i 4,75 Å, te dokazan u uzorku 17 nakon otapanja u HCl pri čemu su kloritni refleksi u potpunosti nestali (Slika 45). Na EG rendgenogramima mogu se uočiti pomaci 14-Å maksimuma prema višim vrijednostima međumrežnih razmaka, što ukazuje na prisutnost smektita u uzorcima. Također, navedeni maksimum karakterizira i proširenje prema nižim međumrežnim razmacima, odnosno dijelom ostaje na 14 Å jer se na položaju smektita nalazi i druga faza koja ne bubri, a to je klorit. Kod oba uzorka nakon bubrenja dolazi do pojave difrakcijskih maksimuma niskih intenziteta na 10-11° i 16-17° 2θ. Kod uzorka ET-12 maksimumi su prisutni na ~8,45 i ~5,65 Å i pripadaju smektitu, što potvrđuje i racionalna serija bazalnih refleksa smektita. Kod istog uzorka nakon bubrenja pojavljuje se i maksimum na 11-12° i 16-17° 2θ što bi moglo ukazivati na prisutnost illit-smektita, ali drugi maksimumi miješanoslojnih illit-smektita nisu uočeni i stoga se ne može pouzdano govoriti nalaze li se uistinu u uzorku. Uzorak 17 karakterizira pravilna serija difrakcijskih maksimuma na 16,50, 8,35 i 5,46 Å. Kako nisu provedena dodatna istraživanja potrebna za razlikovanje bubrećih minerala glina, može se samo pretpostaviti kako se radi o smektitu s visokim nabojem ili pak o vermikulitu koji je interstratificiran s manjim udjelom illita. Oba uzorka sadrže i primjese čistog illita koji je određen prema difrakcijskim maksimumima na 9,99, 4,98 i 3,34 Å, te dodatno otežava određivanje illit-smektita i udjela illita i smektita u miješanoslojnoj glini.

Tablica 14. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d$  (Å) za pojedine minerale glina u uzorku ET-12 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju.

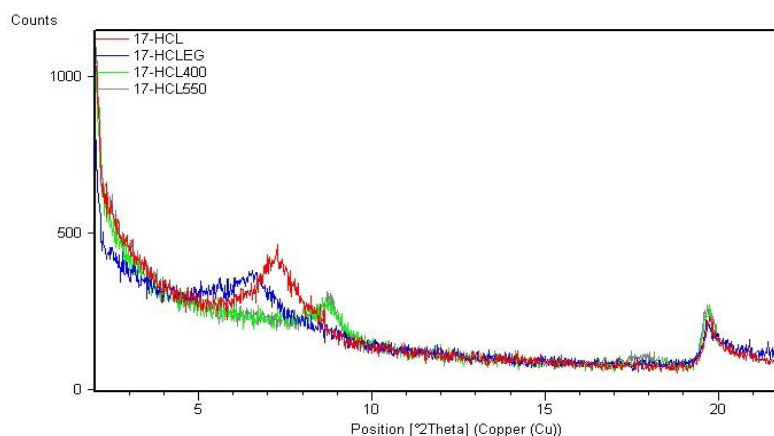
Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,30	16,85	13,85	13,70	klorit + smektit
9,99	9,93	9,94	9,97	illit
7,07	7,08	7,07	7,10	klorit
Ø	8,45	Ø	Ø	smektit
4,98	4,98; 5,65	4,99	4,99	illit + smektit + illit-smektit
4,74	4,71	4,72	4,73	klorit



Slika 43. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak ET-12 sušenih na zraku (ET-12AD), bubrenih etilen-glikolom (ET-12EG), žarenih na 400° C (ET-12-400) i žarenih na 550°C (ET-12-550).



Slika 44. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak 17 sušenih na zraku (17-AD), bubrenih etilen-glikolom (17-EG), žarenih na 400° C (17-400) i žarenih na 550°C (17-550).



Slika 45. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata sušenih na zraku nakon tretiranja s HCl (17-HCL), bubrenih etilen-glikolom (17-HCLEG) žarenih na 400° C (17-HCL400) i žarenih na 550° C (17-HCL550) za uzorak 17.

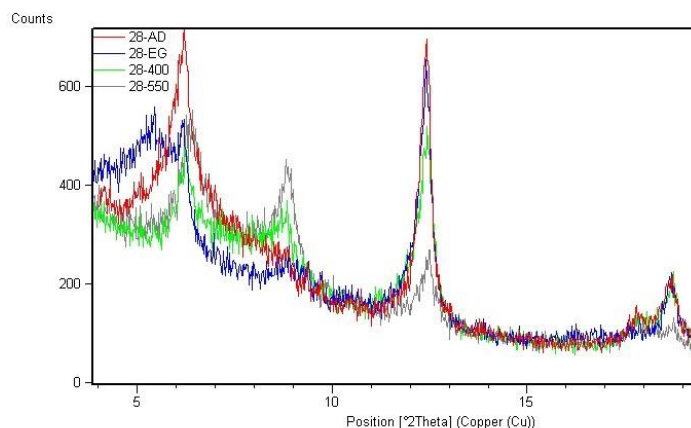
Tablica 15. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d$  (Å) za pojedine minerale glina u uzorku 17 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju.

Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,32	16,50	14,13	14,13	klorit + vermikulit?
9,93	9,92	10,02	9,95	illit
7,10	7,12	7,12	7,13	klorit
∅	8,35	∅	∅	vermikulit?
4,98	4,98; 5,46	4,98	4,99	illit + vermikulit?
4,75	4,75	4,75	4,76	klorit

Gotovo identični rezultati dobiveni su i za ostale uzorke s područja Bujinjske rijeke, **26** i **28**. Rezultati su prikazani na primjeru uzorka 28 na slici 46 i u tablici 16. Kao i prethodno opisani uzorci sadrže illit, klorit i smektit uz miješanoslojne illit-smektite. Nakon bubrenja također dolazi do pojave maksimuma na 16,57, 8,48 i 5,53 Å što ukazuje na prisutnost smektitne faze. Kako se radi o nepravilnoj seriji 00l refleksa smektita, navedeni maksimumi pripadaju miješanoslojnoj glini. Problem je nepodudaranje vrijednosti određenih na temelju maksimuma na 5,53 Å, koji ukazuje na udio illita u illit-smektitu od 30 %, dok maksimum na 8,48 Å odgovara čistom smektitu, a ostali potrebni difrakcijski maksimumi za precizno određivanje udjela i utvrđivanje prisutnosti miješanoslojne gline nedostaju. Također, prema razlici  $\Delta 2\theta$  u iznosu od 5,59, udio illita u illit-smektitu iznosi oko 15 %. Može se pretpostaviti da primjese čistih faza illita i smektita otežavaju određivanje udjela pojedine komponente u illit-smektitu, ali i o kojoj se točno miješanoslojnoj glini radi.

Tablica 16. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d$  (Å) za pojedine minerale glina u uzorku 28 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju.

Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,30	16,57; 14,30	14,21	13,81	klorit + smektit
9,88	9,98	9,99	9,98	illit
7,13	7,13	7,11	7,10	klorit
∅	8,48	∅	∅	smektit
4,98	5,53	4,99	4,99	illit + illit-smektit
4,74	4,75	4,73	4,73	klorit

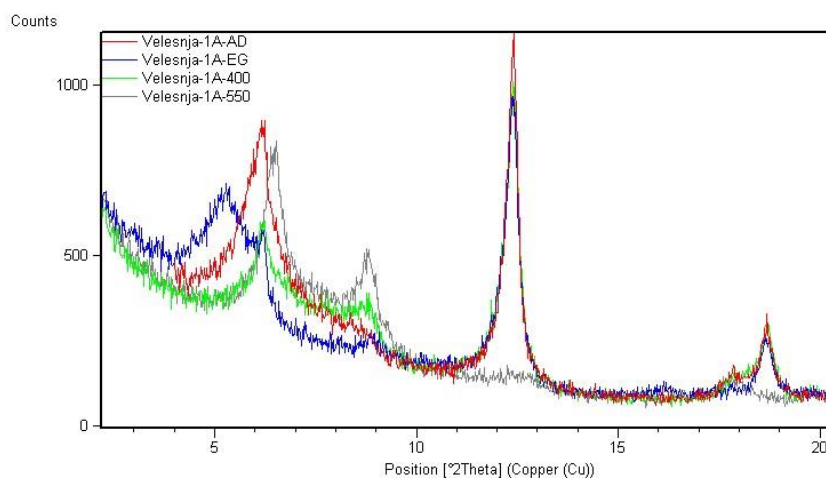


Slika 46. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak 28 sušenih na zraku (28-AD), bubrenih etilen-glikolom (28-EG), žarenih na 400° C (28-400) i žarenih na 550°C (28-550).

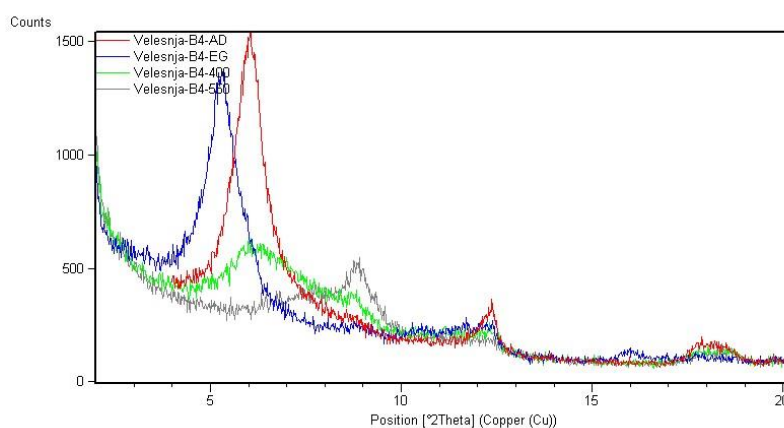
Slični rezultati dobiveni su za uzorke **Velešnja-1A** i **Velešnja-B4** iz Ljubovitog potoka uz manje razlike u intenzitetima pojedinih minerala. Rezultati su prikazani na slikama 47 i 48, te u tablicima 17 i 18. Oba uzorka sadrže kaolinit, smektit i illit uz primjese klorita. Kaolinit je određen prema padu intenziteta maksimuma na  $\sim 7 \text{ \AA}$  nakon žarenja na 550° C što je posljedica raspada strukture, a to je svojstveno mineralu kaolinitu. Nakon djelovanja etilen-glikola maksimum na  $\sim 14 \text{ \AA}$  pomiče se prema nižim  $2\theta$  kutovima prema čemu su određene bubreće gline. Kako navedeni maksimum dijelom ostaje i na položaju od  $\sim 14 \text{ \AA}$ , uzorci sadrže i manje količine klorita, na koji ukazuje i maksimum na  $4,75 \text{ \AA}$ . Nakon bubrenja, kao i kod prethodnih uzoraka, na  $\sim 16^\circ 2\theta$  pojavljuje se maksimum koji bi mogao ukazivati na prisutnost illit-smektita, ali kako bi se to dokazalo, potreban je difrakcijski maksimum na  $10-11^\circ 2\theta$  koji nije uočen na EG rendgenogramu uzorka Velešnja-1A, dok je kod uzorka Velešnja-B4 prisutan, ali ne podudara se s vrijednostima udjela illit-smektita dobivenih prema maksimumu na  $16^\circ 2\theta$  jer ukazuje na čisti smektit. Također, na EG rendgenogramu uzorka Velešnja-B4 prisutan je maksimum na  $\sim 11,60^\circ 2\theta$  koji vjerojatno pripada kaolinit-smektitima, ali zbog maksimuma čistih faza kaolinita i illita u području  $25-26^\circ 2\theta$ , ne uočava se maksimum mješanoslojne gline i stoga nije moguće odrediti udio pojedine interstratificirane komponente, kao ni potvrditi prisutnost kaolinit-smektita. Oba uzorka sadrže i manju količinu illita koji je određen prema difrakcijskom maksimumu na  $\sim 10 \text{ \AA}$ . Potrebni su dodatni testovi kako bi se utvrdilo o kojim točno bubrećim mineralima glina se radi, smektitima ili vermikulitima, kao i jesu li čiste faze ili interstratificirane s drugim mineralima.

Tablica 17. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d (Å) za pojedine minerale glina u uzorku Velešnja-1A prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju.

Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,24	14,22; 16,88	14,25	13,54	smektit + klorit
9,94	9,94	9,97	9,99	illit
7,13	7,12	7,14	Ø	kaolinit + klorit
4,98	5,52	4,97	4,99	illit + illit-smektit
4,75	4,75	4,75	Ø	klorit



Slika 47. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak Velešnja-1A sušenih na zraku (Velešnja-1A-AD), bubrenih etilen-glikolom (Velešnja-1A-EG), žarenih na 400° C (Velešnja-1A-400) i žarenih na 550°C (Velešnja-1A-550).



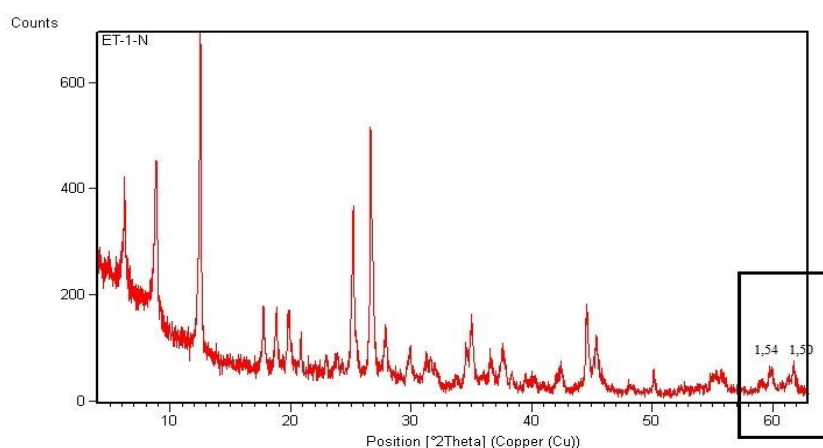
Slika 48. Prikaz usporednih rendgenograma orijentiranih preparata za uzorak Velešnja-B4 sušenih na zraku (Velešnja-B4-AD), bubrenih etilen-glikolom (Velešnja-B4-EG), žarenih na 400° C (Velešnja-B4-400) i žarenih na 550°C (Velešnja-B4-550).

Tablica 18. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka  $d$  (Å) za pojedine minerale glina u uzorku Velešnja-B4 prije i nakon tretmana potrebnih za identifikaciju.

Sušen na zraku	Etilen-glikol	400°C	550°C	Minerali
14,65	16,58	14,60	12,75	smektit + klorit
9,94	9,94	9,99	9,99	illit
7,13	7,16	7,12	Ø	kaolinit + klorit
Ø	8,15	Ø	Ø	smektit
4,96	5,52	4,97	4,99	illit + illit-smektit
4,75	4,75	4,75	4,76	klorit

#### 4.2.3. Neorijentirani preparati frakcije <2 µm

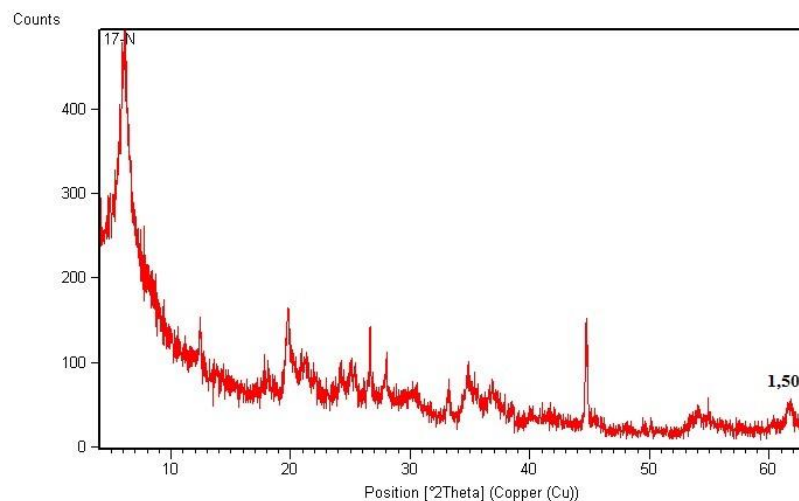
U neorijentiranim preparatima sitne frakcije svih uzoraka prisutni su minerali glina koji su već određeni na orijentiranim preparatima. Samo su u uzorcima ET-9 i ET-10 prisutni još i zeolitni minerali. Neorijentirani preparati <2 µm snimljeni su kako bi se odredilo jesu li pojedini minerali glina (smektiti, vermikuliti, kloriti) dioktaedrijski, odnosno trioktaedrijski što se određuje prema 060 refleksu na 1,50 Å, odnosno 1,54 Å. Kako su u većini ispitanih uzoraka prisutni i drugi dioktaedrijski (pr. illit, kaolinit, klorit) ili trioktaedrijski minerali (pr. serpentin, klorit), difrakcijski maksimumi nalaze se i na 1,50 i 1,54 Å (Slika 49), te stoga nije moguće odrediti radi li se o di- ili trioktaedrijskim glinama.



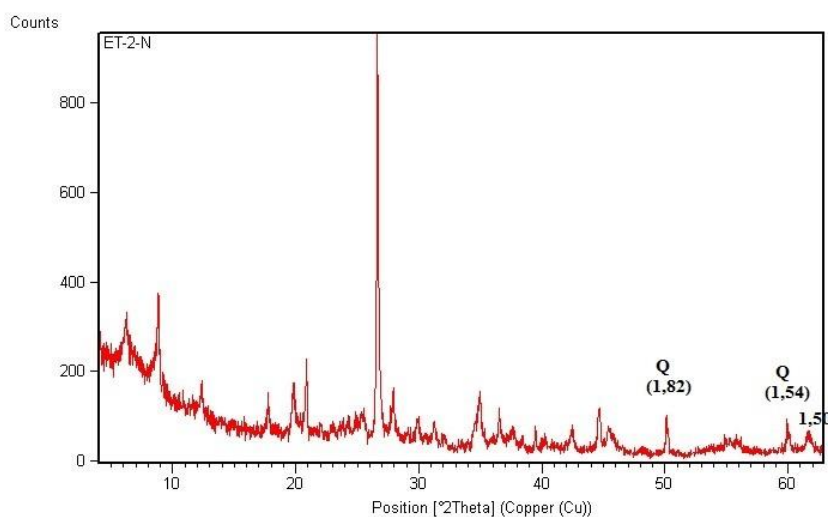
Slika 49. Rendgenogram neorijentiranog preparata <2 µm uzorka ET-1 s označenim 060 refleksima.



Samo se na rendgenogramu uzorka 17 difrakcijski maksimum nalazi na 1,50 Å (Slika 50) i stoga se može odrediti kao dioktaedrijski. Dodatni problem stvara i maksimum kvarca koji se nalazi na 1,54 Å, ali kod nekih uzoraka (ET-2, ET-3, ET-11) može se na temelju usporedbe relativnih intenziteta kvarca (na 1,82 i 1,54 Å) pretpostaviti prisutnost dioktaedrijskih minerala glina (Slika 51).



Slika 50. Rendgenogram neorijentiranog preparata <2 μm uzorka 17 s označenim 060 refleksom na 1,50 Å.



Slika 51. Rendgenogram neorijentiranog preparata <2 μm uzorka ET-2 s označenim refleksima kvarca (Q) na 1,82 i 1,54 Å i 060 refleksom na 1,50 Å.

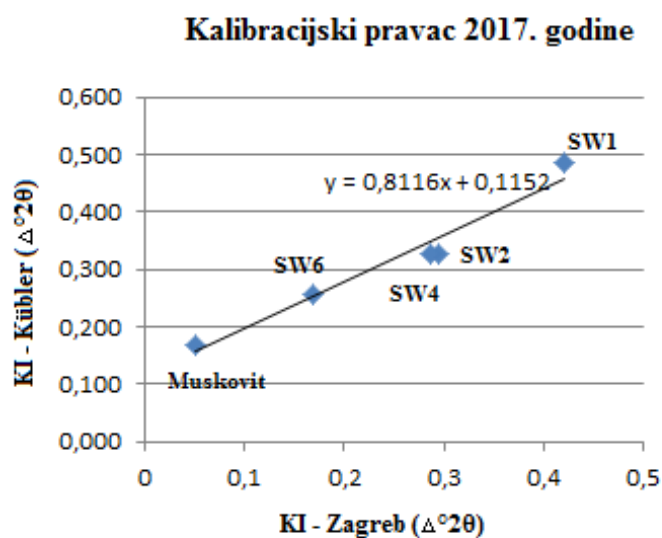
#### 4.2.4. Kristalinitet illita i klorita

Rezultati standardizacije korištenog instrumenta za određivanje kristaliniteta illita i klorita dobiveni su postupkom prethodno opisanom u metodama i prikazani su u tablici 19 te kalibracijskim pravcem na slici 52. Na temelju izmjerenih vrijednosti kristaliniteta illita Warrovih standarda i njima ekvivalentnih Küblerovih referentnih vrijednosti dobivena je jednadžba korištena za preračunavanje vrijednosti kristaliniteta illita i klorita analiziranih uzoraka na referentne Küblerove vrijednosti koja glasi:

$$KI_{\text{(Kübler)}} = 0,8116 \cdot KI_{\text{(Zagreb)}} + 0,1152.$$

Tablica 19. Izmjerene vrijednosti Warrovih standarda (Warr & Rice, 1994) i njima ekvivalentne Küblerove referentne vrijednosti koje su korištene za nadgledanje promjena u širini difrakcijskog maksimuma illita na polovici njegove visine (KI=Kublerov indeks, AD=sušen na zraku).

STANDARD	Mjerene vrijednosti	
	KI -AD ( $\Delta^\circ 2\theta$ ) Kübler	KI ( $\Delta^\circ 2\theta$ ) MPZ laboratorij
SW 1	0,486	0,421
SW 2	0,327	0,295
SW 4	0,328	0,287
SW 6	0,257	0,168
Muskovit	0,169	0,051

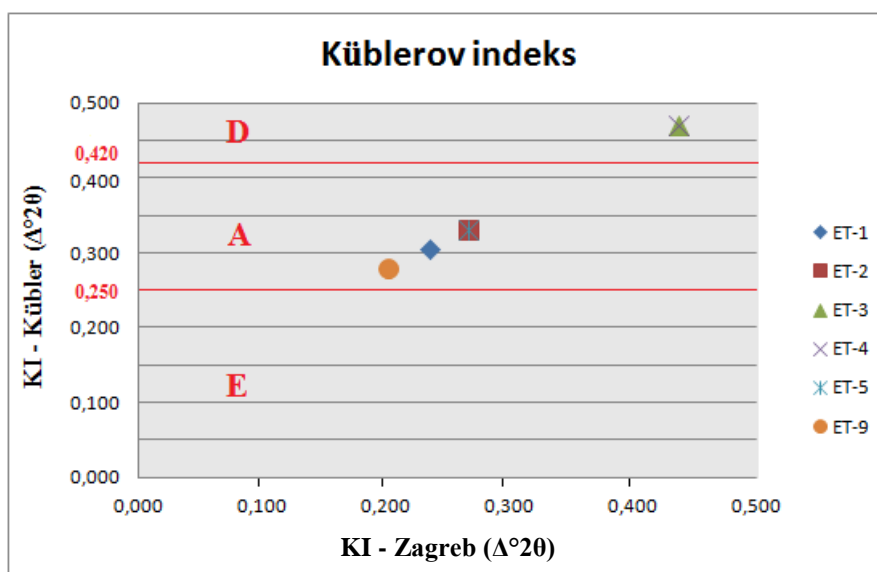


Slika 52. Kalibracijski pravac za određivanje Küblerovog indeksa dobiven pomoću Warrovih standarda.

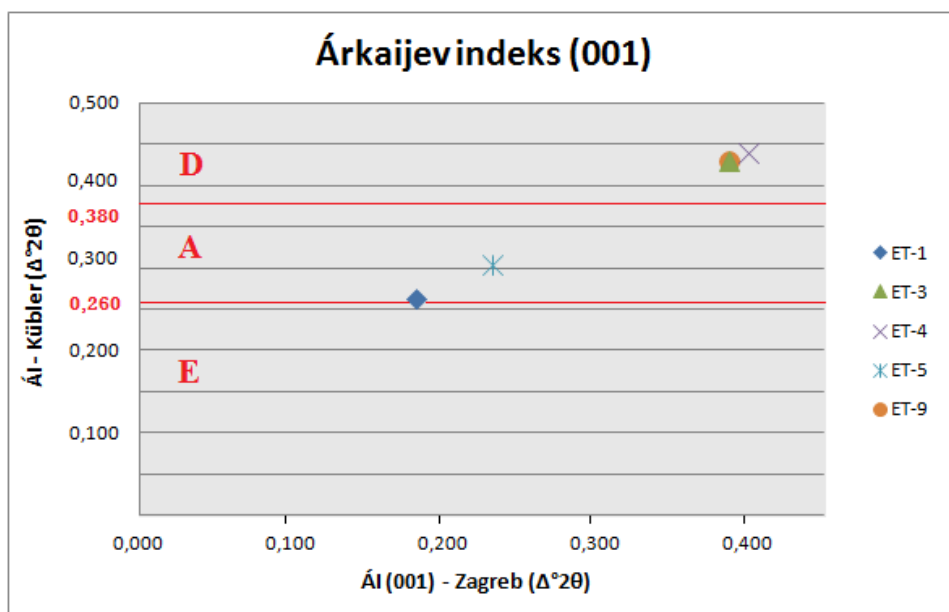
U tablici 20 dane su izmjerene vrijednosti kristaliniteta illita i klorita za analizirane uzorke, te iz njih izračunate Küblerove referentne vrijednosti na temelju kojih su određene metamorfne zonama čije granice su definirane granicama anhizone 0,25-0,42  $\Delta^{\circ}2\theta$  za Küblerov indeks (Kübler, 1967), te 0,26-0,38  $\Delta^{\circ}2\theta$  za Árkaijev (001) indeks i 0,24-0,30  $\Delta^{\circ}2\theta$  za Árkaijev (002) indeks (Árkai, 1991). Dobivene vrijednosti Küblerovog indeksa za analizirane uzorke prikazane su grafički na slici 53, a Árkaijevih indeksa na slikama 54 i 55.

Tablica 20. Izmjerene vrijednosti kristaliniteta illita ( $KI_{iz}$ ) i klorita ( $\acute{A}I_{iz}$ ) analiziranih uzoraka svedene na referentnu Küblerovu skalu ( $KI_{ref}$ ,  $\acute{A}I_{ref}$ ) s ekvivalentnim metamorfnim zonama, u skladu s granicama anhizone 0,25-0,40  $\Delta^{\circ}2\theta$  za Küblerov indeks - KI (001) (Kübler, 1967), 0,26-0,38  $\Delta^{\circ}2\theta$  za Árkaijev (001) indeks -  $\acute{A}I$  (001) i 0,24-0,30  $\Delta^{\circ}2\theta$  za Árkaijev (002) indeks -  $\acute{A}I$  (002) (Árkai, 1991), D-dijageneza, A-anhizona, E-epizona, (-) nije mjereno.

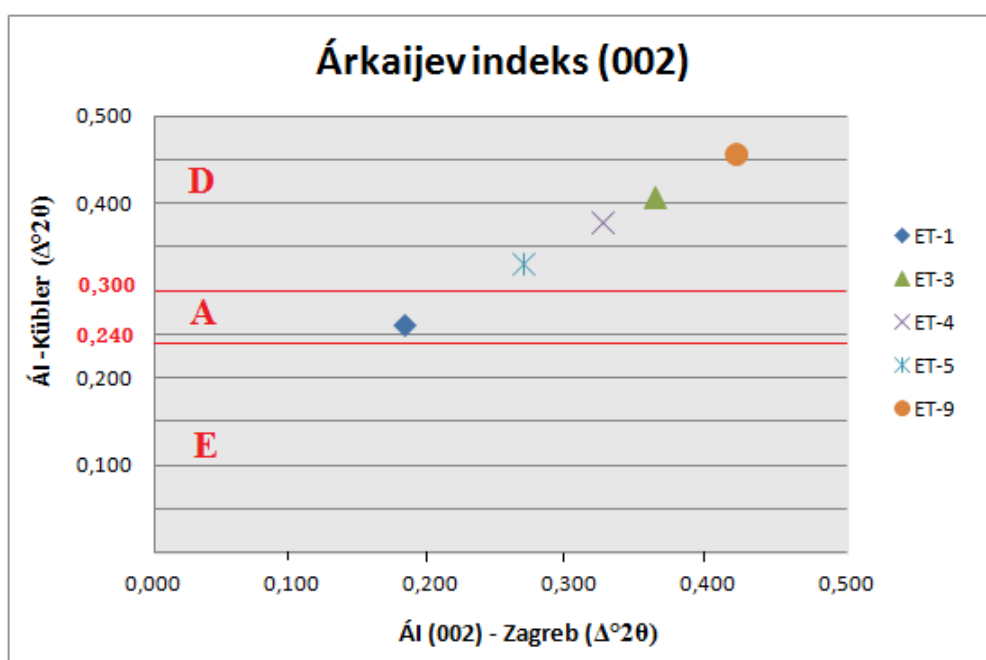
Uzorak	$KI_{iz}$ (001)	$KI_{ref}$ (001)	$\acute{A}I_{iz}$ (001)	$\acute{A}I_{ref}$ (001)	$\acute{A}I_{iz}$ (002)	$\acute{A}I_{ref}$ (002)	KI (001)	$\acute{A}I$ (001)	$\acute{A}I$ (002)
ET-1	0,235	0,306	0,182	0,263	0,181	0,262	A	A	A
ET-2	0,266	0,331	-	-	-	-	A	-	-
ET-3	0,437	0,470	0,387	0,429	0,361	0,408	D	D	D
ET-4	0,437	0,470	0,400	0,440	0,324	0,378	D	D	D
ET-5	0,266	0,331	0,232	0,303	0,266	0,331	A	A	D
ET-9	0,202	0,279	0,387	0,429	0,420	0,456	A	D	D



Slika 53. Grafički prikaz vrijednosti iz tablice 20 za Küblerov indeks. Crvenim linijama označene su granice anhizone 0,25-0,42  $\Delta^{\circ}2\theta$  prema Kübler (1967), D-dijageneza, A-anhizona, E-epizona.



Slika 54. Grafički prikaz vrijednosti iz tablice 20 za Árkaijev indeks - ÁI (001). Crvenim linijama označene su granice anhizone 0,26-0,38  $\Delta^2\theta$  prema Árkai (1991) za ÁI (001), D-dijageneza, A-anhizona, E-epizona.



Slika 55. Grafički prikaz vrijednosti iz tablice 20 za Árkaijev indeks - ÁI (002). Crvenim linijama označene su granice anhizone 0,24-0,30  $\Delta^2\theta$  prema Árkai (1991) za ÁI (002), D-dijageneza, A-anhizona, E-epizona.

## 5. Rasprava

Zeoliti su tipični minerali vrlo niskog stupnja metamorfizma (zeolitni facijesi), a nastaju pri temperaturama 50-150° C i karakteristični su za dijagenetsku zonu (Slika 14, Kübler & Jaboyedoff, 2000). U ranijim istraživanjima (Tibljaš & Šćavničar, 1985) zeoliti stilbit i laumontit nađeni su u žilama stijena u dolinama Ljubovitog potoka i Bujinjske rijeke, te ukazuju da je na tom području moglo doći do termalnih promjena u geološkoj prošlosti. Ovim istraživanjem zeolitni minerali detektirani su i u ispitanim naslagama paleogenske starosti u dolini rijeke Plavičevce gdje zajedno s mineralima glina dolaze u vezivu stijene. Od glinovitih minerala u svim analiziranim uzorcima detektiran je illit koji je, uz klorit, dominantan mineral u krednim naslagama (ET-1, ET-3, ET-4, ET-4A, ET-5), dok se u paleogenkim naslagama nalazi u manjim količinama, gdje su pak zastupljenije bubreće gline koje ovim istraživanjem nisu točno određene budući da nisu provedene dodatne analize nužne za njihovo razlikovanje. U svim analiziranim uzorcima pojavljuju se kvarc i plagioklasi, a u pojedinima i kalcit. Proces albitizacije čest je u uvjetima vrlo niskog stupnja metamorfizma gdje albit nastaje na račun K-feldspata ili anortita pri čemu se oslobađa Ca koji se veže uz kalcit ili zeolite. Pojedini uzorci paleogenske starosti sadrže kaolinit koji ukazuje na rano- do kasnodijagenetsku zonu, a na prijelazu prema anhizionalnim uvjetima prelazi u klorit ili illit (Kisch, 1983).

Klorit je čest mineral u metamorfnim stijenama facijesa zelenih škriljavaca, no nerijetko se može naći i u sedimentnim stijenama gdje dolazi kao detritalni ili dijagenetski mineral. Metodom rendgenske difrakcijske analize detektiran je u gotovo svim analiziranim uzorcima. Prisutnost miješanoslojnih klorit-smektitnih (ili klorit-vermikulitnih) glina može se samo pretpostaviti budući da su prisutne i čiste mineralne faze koje otežavaju njihovu determinaciju. Pouzdane rezultate po pitanju interstratificiranih glina pokazuju samo dva uzorka Pc-E starosti s područja Plavičevce (ET-9 i ET-10) u kojima je detektiran mineral corrensit i klorit-smektit sa 60-postotnim udjelom klorita.

Općeprihvaćena teorija formiranja klorita u sedimentnim stijenama odnosi se na transformaciju trioktaedrijskog smektita (ili vermikulita) u klorit uslijed porasta temperature i dubine zalijeganja. Prema Liou *et al.* (1985) i Robinson *et al.* (1993) takav prijelaz je kontinuirani i uključuje miješanoslojne klorit-smektite kao međučlanove, dok drugi autori kao Reynolds (1988), Shau & Peacor (1992) i Schmidt & Robinson (1997) razvojni niz određuju kao diskontinuirani gdje corrensit predstavlja zasebnu fazu, a ne miješanoslojnu međufazu klorita i smektita, a interstratifikacija, ukoliko je prisutna, odvija se između corrensita i

smektita ili corrensita i klorita. Robinson *et al.* (2002) navode i treću mogućnost transformacije koja uključuje direktni prijelaz smektita u klorit. Spomenuti razvojni nizovi ovise prvenstveno o temperaturi, sastavu cjelokupne stijene i omjeru fluid/stijena (Robinson *et al.*, 2002). Gornja temperaturna granica stabilnosti smektita je između 180° i 210° C, a prva pretvorba smektita u klorit zabilježena je na temperaturama 150-200° C (Robinson *et al.*, 2002), dok se zasebna kloritna faza pojavljuje pri različitim temperaturama - 120-160° C (Robinson & Santana de Zamora, 1999), 210° C (Kristmanskottir, 1979), 250° C (Schiffman & Staudigel, 1995). Neki autori su povezali pojavu corrensita uz temperaturni raspon od 140° do 160° C (Robinson & Santana de Zamora, 1999).

Postoje dvije teorije mehanizma transformacije smektita u klorit. Prva teorija uključuje zamjenu elemenata od jednog sloja do drugog u krutoj fazi pri čemu se formira brucitni sloj između dva smektitna sloja, a ionske zamjene na tetraedrijskim položajima dovode do formiranja kloritnog sloja, za što je potreban donos iona  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $OH^-$ , te odnos  $Si^{4+}$  (Bettison-Varga & MacKinnon, 1997). Druga teorija odnosi se na transformaciju putem otapanja i precipitacije za što je nužna prisutnost fluida. Altaner i Ylagan (1997) smatraju da je manja količina fluida potrebna i za zamjenu elemenata u krutoj fazi jer bi proces u suprotnom bio poprilično dugotrajan.

Navedeni mehanizmi vrijede i za transformaciju smektita u illit. Proces illitizacije smektita odvija se uslijed ionske zamjene  $Al^{3+}$  i  $Si^{4+}$  na tetraedrijskim, te  $Mg^{2+}$  i  $Al^{3+}$  na oktaedrijskim položajima, što dovodi do porasta negativnog naboja i fiksiranja  $K^+$  iona u međusloj (Howard, 1981; Howard & Roy, 1985). Nastanak illita vezan je uz trošenje stijena i odnošenje novonastalog materijala u sedimentacijski bazen. Trošenjem primarnih minerala oslobađaju se ioni  $Al^{3+}$  i  $Si^{4+}$  što dovodi do formiranja novih minerala - smektita, miješanoslojnih illit-smektita ili illita. Uslijed porasta debljine nastalog sedimenta povećava se dubina zalijeganja, a time i temperatura, pri čemu započinje transformacija smektita u illit. U istraživanju illit-smektitnih glina temperaturna stabilnost smektita određena je na 150° C, a illit-smektita R1 tipa uređenosti od 150° do 225° C, te illita iznad 275° C (Inoue *et al.*, 2004). Prema drugim autorima na temperaturi 200-250° C prisutno je 5-10 % smektitnih slojeva (Weaver, 1989), a na 90-130° C oko 50 % smektitne komponente u illit-smektitima (Vicizian, 1994).

Illit je detektiran u svim analiziranim uzorcima, dok su illit-smektiti zabilježeni u uzorcima Pc-E starosti iz Ljubovitog potoka i Bujinjske rijeke (Velešnja-1A, Velešnja-B4, 17, 26, 28), no kao i u slučaju klorit-smektita, čiste faze smektit i illit otežavaju njihovu determinaciju i određivanje postotnog udjela pojedine komponente u miješanoslojnoj glini.

Uzorci kredne starosti sadrže dobro iskristalizirani illit i klorit bez smektitnih slojeva što odgovara termalnoj promjeni stijena pri temperaturama višim od 200-250° C. Ostali uzorci paleogenske starosti najvećim dijelom sadrže manje količine illita i klorita uz dominantne bubreće gline što pokazuje da su termalne alteracije koje su stijene pretrpjele vjerojatno bile ispod 150° C, što je gornja termalna granica stabilnosti smektita. Među njima se razlikuju dva uzorka ET-9 i ET-10 koji u svom sastavu uz illit i klorit sadrže i miješanoslojne klorit<sub>0,6</sub>-smektite i corrensit prema čemu se može pretpostaviti da se termalna promjena odvijala ispod 200-250° C budući da corrensit u potpunosti prelazi u klorit u niskotemperaturnoj anhizoni (Frey & Robinson, 1999).

Ove tvrdnje provjerene su metodom "kristaliniteta" illita i klorita. Određeni "kristalinitet" illita i klorita indicira da su ispitani uzorci prošli kroz dijagenetske, odnosno anhizionalne metamorfne promjene (Tablica 20, Slike 53, 54 i 55). Granica između dijageneze i anhizone postavljena je na 200° C, uz granicu od 250° C za niskotemperaturnu i visokotemperaturnu anhizonu, a između anhizone i epizone na 300° C (Árkai *et al.*, 1991; Potel *et al.*, 2006). Podudarne vrijednosti Küblerovog i Árkaijevih indeksa dobivene su za uzorak ET-1 kredne starosti i pokazuju da je stijena bila izvrgnuta anhimetamornim uvjetima pri temperaturama između 200 i 300° C. Uzorci paleogenske starosti pokazuju međusobno različite rezultate. Uzorak ET-2 karakteriziraju iste promjene kao i uzorak ET-1, a određeni "kristalinitet" illita i klorita pokazuje da su uzorci ET-3 i ET-4 pretrpjeli dijagenetske promjene pri temperaturama nižim od 200° C. Preostala dva uzorka, ET-5 i ET-9, pokazuju nepodudarne vrijednosti "kristaliniteta" illita i klorita - illit ukazuje na anhizionalne uvjete, dok klorit na dijagenetske. Uzorak ET-5 prema "kristalinitetu" klorita pripada dijagenetskoj zoni (Slika 55), ali, kako se radi o manjem odstupanju od granice dijageneze i anhizone, može se zaključiti da je riječ o manjoj pogrešci prilikom očitavanja rendgenograma, te se stoga i pretpostaviti da je stijena ipak bila izvrgnuta anhizionalnim uvjetima, na što ukazuje "kristalinitet" illita. Uzorak ET-9 karakterizira znatno veće odstupanje od granice anhizone i dijageneze u slučaju Árkaijevih indeksa, te stoga vjerojatno nije riječ o pogrešnom očitavanju rendgenograma. Jedan od mogućih uzroka je netočno određeno vrijeme centrifugiranja potrebno da čestice veće od 2 µm potonu na dno kivete, budući da su korišteni parametri za staklene kivete, dok su za potrebe ovog istraživanja korištene plastične. Moguće je da su zbog toga u sitnoj frakciji zaostale i krupnije čestice, među kojima i detritični illit. Zato "kristalinitet" illita pokazuje manje vrijednosti Küblerovog indeksa, odnosno viši stupanj termalnih promjena (Slika 53). Problem također uzrokuje i prisutnost različitih kloritnih faza ili "nečistoća" unutar klorita, odnosno interstratificiranih klorit-smektitnih glina čiji

difrakcijski maksimumi se nalaze na istim položajima na rendgenogramu kao i kod minerala klorita što rezultira proširenjem njegova maksimuma, a to dovodi do većih vrijednosti "kristaliniteta" klorita koji ukazuju na niži stupanj metamorfnih promjena. Stoga su rezultati dobiveni mjerenjem "kristaliniteta" illita pouzdaniji. No, uzevši u obzir prisutne corrensite i zeolite (laumontit) u mineralnom sastavu uzorka ET-9 koji su stabilni u dijagenetskoj zoni (Slika 14, Kübler & Jaboyedoff, 2000), može se zaključiti da je stijena ipak pretrpjela dijagenetske promjene, što je u skladu s dobivenim rezultatima "kristaliniteta" klorita.

U razdoblju od gornje krede do mlađeg paleogena vrlo niski do niski metamorfizam sedimentnih stijena s područja Unutrašnjih Dinarida vezan je uz zatvaranje Neotethys oceana što je dovelo do kolizije Jadranske mikroploče i megajedinica Tisije i Dacije odvojenih od Europske ploče (Schmid *et al.*, 2008; Ustaszewski *et al.*, 2009). Ispitane stijene istaložene su na pasivnom rubu i u tektonskom su odnosu s karbonatima mezozojske platforme i obduciranim ofiolitima nekadašnjeg oceana Neotethys. Termalne promjene koje su stijene prošle vjerojatno su posljedica dijageneze (metamorfizma) tonjenja pri čemu uslijed sve veće težine krovinskih naslaga u sedimentacijskom bazenu dolazi do porasta temperature i tlaka, a time i metamorfnog stupnja od dijagenetskih uvjeta sve do niskog stupnja metamorfizma (facijes zelenih škriljavaca). Znatna utjecaj na porast temperature u sedimentacijskom bazenu imali su i tektonski, ali i magmatski procesi koji su na području Unutrašnjih Dinarida Sava-Vardar zone zabilježeni u gornjoj kredi i paleogenu (Kovacz *et al.*, 2007). Pojava zeolitnih žila u pojedinim analiziranim uzorcima ukazuje na prodiranje hidrotermalnih fluida obogaćenih ionima nužnim za formiranje laumontita i stilbita. Prisutnost fluida također je potrebna i za nastanak glinovitih minerala u porama pješčenjaka, prvenstveno smektita koji zatim prelaze u illitne ili kloritne materijale pri višoj temperaturi i dubini zalijeganja.



## 6. Zaključak

Analizirane stijene determinirane su makroskopski kao sitno- do srednjezrnati pješčenjaci i glinoviti sedimenti. Usporedbom s literaturnim podacima starost stijena određena je kao kredna do ranopaleogenska.

Rezultati rendgenske difrakcijske analize cjelokupne stijene pokazuju da svi ispitani uzorci imaju sličan mineralni sastav. Najzastupljeniji minerali su kvarc i plagioklasi, te minerali glina. U pojedinim uzorcima paleogenske starosti s područja Plavičevice detektirani su minerali iz grupe zeolita, laumontit i stilbit, a uzorci u blizini Volinje i Kamešnice, te Donje Velešnje sadrže kalcit.

U krednim naslagama od minerala glina zastupljeni su illit i klorit, uz primjese bubrećih minerala, dok paleogeni uzorci dominatno sadrže bubreće gline, a illit i klorit u manjoj količini. Samo pojedini uzorci sadrže i kaolinit te serpentinske minerale. Interstratificirane illit-smektitne gline detektirane su u uzorcima u dolinama Ljubovitog potoka i Bujinjske rijeke, no primjese čistih mineralnih faza otežavaju njihovu točnu determinaciju. U dolini Plavičevice nađeni su miješanoslojni klorit-smektiti i uređeni 50/50 klorit-smektit - corrensit.

Glinoviti mineralni sastav i određeni "kristalinitet" illita i klorita indicira da su analizirane stijene pretrpjele dijagenetske i anhimetamorfne promjene. Većina uzoraka ukazuje na anhizionalne uvjete što odgovara temperaturama između 200° i 300° C. Pojedine uzorke karakterizira niži stupanj termalnih promjena i temperature ispod 200° C što odgovara dijagenetskoj zoni.

Termalne promjene mogu se pripisati dijagenezi (metamorfizmu) tonjenja pri čemu uz porast temperature i dubine zalijeganja dolazi do transformacije smektitnih glina preko illit-smektita ili klorit-smektita u čiste mineralne faze illit ili klorit, ali i tektonskim i magmatskim procesima tijekom gornje krede i paleogena koji su vezani uz zatvaranje oceana Neotethys. Na prisutnost hidrotermalnih fluida ukazuju zeolitne žile nađene u pojedinim analiziranim uzorcima.

## 7. Popis korištene literature

- Altaren, S.P & Ylagan, R.F.** (1997): Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanism of smectite illitization. *Clays Clay Minerals*, 45, 517-533.
- Árkai, P.** (1991): Chlorite cristallinity: An empirical aproach and correlation with illite cristalinity, coal rocks of northeast Hungary. *J. Metamorph. Geol.*, 9, 723-734.
- Árkai, P.** (1993): The effects of lithology, bulk chemistry and modal composition on illite cristallinity - a case study from Bacony Mts., Hungary. *Clay Miner.*, 28, 417-433.
- Árkai, P.** (2002): Phyllosilicates in Very Low-Grade Metamorphism: Transformation to Micas. U: Mottanna, A., Sassi, F.P., Thompson, J.B. & Guggenheim, S. (ur.): *Reviews in mineralogy and gechemistry: Micas: Crystal chemistry & metamorphic petrology*. Vol. 46, Rim.
- Árkai, P., Sassi, R. & Zirpoli, G.** (1991): On the boundary between the low- and very low-grade South-Alpine basement in Pustertal: Y-ray characterization of white mica in metapelites between Dobbiaco (Toblach, Italy) and Leiten (Austria) (Eastern Alps). *Memorie di Scienze Geologiche, Padova*, 43, 293-304.
- Árkai, P., Sassi, F.P. & Sassi, R.** (1995): Simultaneous measurement of chlorite and illite cristallinity: a more reliable tool for monitoring low- to very low-grade metamorphism in metapelites. A case study from the Southern Alps (NE Italy). *Eur. J. Mineral.*, 7, 1115-1128.
- Árkai, P., Balogh, K. & Dunkl, I.** (1995a): Timing of low-temperature metamorphism and cooling of Paleozoic and Mesozoic formations of the Bükkium, innermost Western Carpathians, Hungary. *Geol. Rundsch.*, 84, 334-344.
- Babić, Lj. & Zupanić, J.** (1976): Sedimenti i paleogeografija zone *Globotruncana calcarata* (gornja kreda) u Baniji i Kordunu (Središnja Hrvatska). *Geol. vjesnik*, 29, 49-73.
- Babić, Lj., Gušić, I. & Zupanić, J.** (1976): Grebenski paleocen u Baniji (Središnja Hrvatska). *Geol. vjesnik*, 29, 11-47.
- Barton, C.D. & Karathanasis, A.D.** (2002): *Clay Minerals*. U: R. Lal, *Encyclopedia of Soil Science*. 187-192, Dekker, New York.
- Benić, J., Benček, Đ. & Magdalenić, Z.** (1983): Paleocenski fliš i vapnenački nanoplankton u području sjeverno od Virginmosta (Hrvatska). *Geol. vjesnik*, 36, 21-25.
- Bettison-Varga, L.A. & MacKinnon, D.R.** (1997): The Role of randomly mixed-layer chlorite/smectite in the transformation of smectite to chlorite. *Clays Clay Mineral*, 45, 506-516.
- Frey, M.** (1987): *Low temperature metamorphism*. Blackie, New York, 351 str.
- Frey, M.** (1988): Discontinuous inverse metamorphic zonation, Glarus Alps, Switzerland: evidence from illite crystallinity data. *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.* 68, 171-183.
- Frey, M. & Robinson, D.** (1999): *Low grade metamorphism*. Blackwell Science Ltd., London, 313str.
- Grim, R.E., Bray, R.H. & Bradley, W.F.** (1937): Mica in argillaceous sediments. *Am. Mineral.*, 22, 813-829.
- Guggenheim, S. & Martin, R.T.** (1995): Definition of clay and clay mineral. Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays Clay Minerals*, 43/2, 255-256.

- Handy, M.R., Ustaszewski, K. & Kissling, E.** (2015): Reconstructing the Alps-Carpathian-Dinarides as a key to understanding switches in subduction polarity, slab gaps and surface motion. *Int.J. Earth Sci. (Geol. Rundsch)*, 104/1, 1-26.
- Howard, J.J.** (1981): Lithium and potassium saturation of illite/smectite clays from interlaminated shales and sandstones. *Clays Clay Minerals*, 29, 136-142.
- Howard, J.J. & Roy, D.M.** (1985): Development of layer charge and kinetics of experimental smectite alteration. *Clays Clay Minerals*, 33, 81-88.
- Inoue, A., Meunier, A. & Beaufort, D.** (2004): Illite-smectite mixed-layer minerals in felsic volcanoclastic rocks from drill cores, Kakkonda, Japan. *Clays Clay Minerals*, 52/1, 66-84.
- JCPDS** (1996): Powder diffraction file PDF-2 Database sets 1-46. International sets for diffraction data, Philadelphia.
- Jelaska, V., Amšel, V., Kapović, B. & Vukasinović, B.** (1969): Sedimentološke karakteristike klastične gornje krede zapadnog dijela Bosanske Krajine. *Nafta*, 20/10, 487-495.
- Jelaska, V., Bulić, J. & Oreški, E.** (1970): Stratigrafski model eocenskog fliša Banije. *Geol. vjesnik*, 23, 81-94.
- Jovanović, Č. & Magaš, N.** (1986): Tumač Osnovne geološke karte, list Kostajnica 1:100.000. Institut za geologiju Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
- Kisch, H.J.** (1983): Mineralogy and petrology of burial diagenesis (burial metamorphism) and incipient metamorphism in clastic rocks. U: Laursen, G., Chilingar, G.V. (ur): *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*. 289-493, 513-541, 2, Elsevier, Amsterdam.
- Kisch, H.J.** (1990): Calibration of the anchizone: a critical comparison of illite crystallinity scales used for definition. *J. Metamorph. Geol.*, 8, 31-46.
- Kisch, H.J.** (1991): Illite crystallinity: recommendations on sample preparation, X-ray diffraction settings, and interlaboratory samples. *J. Metamorph. Geol.*, 9, 665-670.
- Klug, H.P. & Alexander, L.E.** (1974): X-ray diffraction procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. John Wiley & Sons, New York, 966 str.
- Kovacz, I., Csontos, L., Szabo, Cz., Bali, E., Falus, Gy., Benedek, K. & Zajacz, Z.** (2007): Paleogene-early Miocene igneous rocks and geodynamics of the Alpine-Carpathian-Pannonian-Dinaric region: An integrated approach. *Geol. Soc. of America*, 418, 93-112.
- Kristmannsdottir, H.** (1979): Alteration of basaltic rocks by hydrothermal activity at 100-300°C. U: *Developments in Sedimentology*, 27 (ur. Mortland, M. & Farmer, V.), 359-367, Elsevier, Amsterdam.
- Krumm, S.** (1994): Centrifuge, Erlangen. <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/krumm/html/software/winsoft.html>.
- Kübler, B.** (1964): Les argiles, indicateurs de métamorphisme. *Rev. Inst. Franc. Pétrol.*, 19, 1093-1112.
- Kübler, B.** (1967): Anchimetamorphisme et schistosité. *Bull. Centre Rech. Pau SNPA* 1, 269-278.
- Kübler, B.** (1968): Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. Pau-SNPA* 2, 385-397.

- Kübler, B. & Jaboyedoff, M.** (2000): Illite crystallinity. *C. R. Acad. Sci. Paris, Earth and Planetary Sci.*, 331, 75-89.
- Lezzerini, M., Sartori, F. & Tamponi, M.** (1995): Effect of amount of material used on sedimentation slides in the control of illite crystallinity measurements. *Eur. J. Mineral.*, 7, 819-823.
- Liou, J.G., Seki, Y., Guillemette, R.N. & Sakai, H.** (1985): Compositions and parageneses of secondary minerals in the Onikobe geothermal system, Japan. *Chem. Geol.*, 49, 1-20.
- Majer, V.** (1983a): Stijene dijabaz-spilit-keratofirske asocijacije u okolici Hrvatske i Bosanske Kostajnice (Jugoslavija). *Jugosl. ak. znan. i umj.*, 404, 7-26.
- Majer, V.** (1983b): Magmatske stijene spilit-keratofirske asocijacije iz tercijarnih konglomerata s oboda Zrinske gore u Baniji (Hrvatska, Jugoslavija). *Jugosl. ak. znan. i umj.*, 404, 27-52.
- Moore, D.M. & Reynolds, R.C.** (1997): *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford, 1-378.
- Nadau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J. & Tail, J.M.** (1984): Interstratified clays as fundamental particles. *Science* 225, 923-925.
- Oluić, M.** (1975): Glavne karakteristike tektonskog sklopa jednog dijela Dinarida (područje Zrinske i Trgovske gore). II god. skup. *Znan. savjeta za naftu, JAZU*, 5, 152-160.
- Pamić, J.** (1993): Eoalpine to Neoalpine magmatic and metamorphic processes in the northwestern Vardar Zone, the easternmost Periadriatic Zone and the southwestern Pannonian Basin. *Tectonophysics*, 226, 503-518.
- Pamić, J., Gušić, J. & Jelaska, V.** (1998): Geodynamic evolution of the Central Dinarides. *Tectonophysics*, 297, 251-268.
- Pamić, J.; Tomljenović, B. & Balen, D.** (2002): Geodynamic and petrogenetic evolution of Alpine ophiolites from the central and NW Dinarides: an overview. *Lithos*, 65, 113-142.
- Peacor, D.R.** (1992): Diagenesis and low grade metamorphism of shales and slates. U: *Minerals and reactions at the atomic scale: Transmission Electron Microscopy* (ur: P.R. Buseck), 335-380, Mineralogical Society of America. *Reviews in Mineralogy*, 27.
- Potel, S., Ferreira Mählmann, R., Stern, W.B., Mullis, J. & Frey, M.** (2006): Very low-grade metamorphic evolution of pelitic rocks under high pressure/low temperature conditions, NW Caledonia (SW Pacific). *J. Petrol.*, 47, 991-1015.
- Reynolds, R.C.** (1988): Mixed-layer chlorite minerals. *Min.Soc.Am, Reviews in Mineralogy*, 19, 601-629.
- Robinson, D., Bevins, R.E. & Rowbotham, G.** (1993): The characterization of mafic phyllosilicates in low grade metabasalts from eastern North Grenland. *Amer. Min.*, 78, 377-390.
- Robinson, D. & Santana de Zamora, A.** (1999): The smectite to chlorite transition in the Chipilapa geothermal system, El Salvador. *Amer. Min.*, 84, 607-619.
- Robinson, D., Schmidt, S.Th. & Santana de Zamora, A.** (2002): Reaction pathways and reaction progress for the smectite-to-chlorite transformation: evidence from hydrothermally altered metabasites. *J. metamorphic Geol.*, 20, 167-174.
- Schiffman, P. & Staudigel, H.** (1995): The smectite to chlorite transition in a fossil seamount hydrothermal system: the basement complex of La Palma, Canary Islands. *J. metamorphic Geol.*, 13, 487-498.

- Schmid, S.M., Bernoulli, D., Fügenschuh, 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. Sci.*, 101, 139-183.
- Schulze, D.G.** (2002): An Introduction to Soil Mineralogy. U: J.B. Dixon (ur.: Lisa Al-Amoodi, Warren A. Dick), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. 1-35, Soil Science Society of America, No.7, Madison, Wisconsin, SAD.
- Schulze, D.G.** (2005): Clay Minerals. U: D. Hillel, *Encyclopedia of Soils in the Environment*. 246-254, Elsevier, Academic press, Boston.
- Shau, Y-H. & Peacor, D.R.** (1992): Phyllosilicates in hydrothermally altered basalts from DSDP Hole 504B, Leg 83 - a TEM and AEM study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 112, 119-133.
- Slovenec, D.** (2011): Opća mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 335 str.
- Slovenec, D. & Bermanec, V.** (2006): Sistematska mineralogija - mineralogija silikata. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Denona, Zagreb, 359 str.
- Starkey, H.C., Blackmon, P.D. & Hauff, P.L.** (1984): The routine mineralogical analysis of clay-bearing samples. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 31, 1563 str.
- Stur, D.** (1868): Fossile Pflanzenreste aus dem Schiefergebirge von Tergove in Croatien. *Jahrb. geol. Reichsanst.*, 131-138.
- Šrodoň, J., Elsass, F., McHardy, W.J. & Morgan, D.J.** (1992): Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. *Clay Miner.*, 27, 137-158.
- Šebečić, B.** (1971): The granulometric and petrographic composition of the Eocene deposits of Zrinska gora and Kozara mountains. *Bull. sci. Cons. Acad. Yugosl.*, 16/3-4, 79-81.
- Šimunić, A.** (1995): Karbonatni fliš i klastiti (paleocen, eocen - Pc-E). U: Vlahović, I., Velić I. (ur.), Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. 75-77, HGI, Zagreb.
- Šparica, M., Benček, Đ. & Magdalenić, Z.** (1979): Facijelne karakteristike vulkanogeno-sedimentnog kompleksa stijena područja Abes-Lasinja u Baniji (Hrvatska). *Zbornik radova IV god. znan. skupa Sekc. za primj. geol., geofiz. i geokem., JAZU*, 138-146.
- Šparica, M., Bukovac, J. & Bergant, S.** (1995): Karbonatni klastiti (pretežito fliš) i 'Scaglia' vapnenci (gornja kreda - K<sub>2</sub>). U: Vlahović, I., Velić I. (ur.), Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. 70-72, HGI, Zagreb.
- Šušnjar, M. & Grimani, I.** (1986): Strukturno-tektonski odnosi ofiolitnog pojasa Banije. *Geol. vjesnik*, 39, 109-119.
- Tibljaš, D. & Šćavničar** (1985): Zeoliti u eocenskom konglomeratu kod Velešnje (zapadno od Kostajnice). *Mineralogija, Godišnjak, JAM*, 1, 207-215.
- Tibljaš, D., Biševac, V., Grizelj, A. & Balen, D.** (2013): Kristalokemijska istraživanja filosilikata i njihova primjena u interpretaciji geoloških procesa. U: *Kristalografija u Hrvatskoj* (ur. S. Popović), 243-253, HAZU, Razred za matematičke, fizičke i kemijske znanosti, Hrvatska kristalografska zajednica, Zagreb.

**Ustaszewski, K., Schmid, S. M., Lugovic, B., Schuster, R., Schaltegger, U., Bernoulli, D., Hottinger, L., Kounov, A., Fugenschuh & B., Schefer, S.** (2009): Late Cretaceous intra-oceanic magmatism in the internal Dinarides (northern Bosnia and Herzegovina): Implications for the collision of the Adriatic and European plates. *Lithos*, 108, 1-4, 106-125.

**Velde, B. & Meunier, A.** (2008): *The Origin of Clay mineral sin Soils and Weathered Rocks*. Springer-Verlag, XII + 406.

**Viczian, I.** (1994): A szmektit-illit atalakulas függese a hömersekklettöl, *Földt. Közl.*, 124/3, 367-379 (in Hungarian, with English Abstr.).

**Vučković, J. & Vukasinović, B.** (1970): Tektonsko-strukturološka proučavanja Glinke i Zrinsko-dvorske kotline. *Fond. dok. Industroprojekta*, Zagreb.

**Wang, H., Frey, M. & Stern, W.B.** (1996): Diagenesis and metamorphism of clay minerals in the Helvetic Alps of eastern Switzerland. *Clays Clay Minerals*, 44, 96-111.

**Warr, L.N. & Rice, H.** (1994): Interlaboratory standardization and calibration of clay mineral crystallinity and crystallite size data. *J. Metamorph. Geol.*, 12, 141-152.

**Weaver, C.E.** (1989): *Clay, muds and shale*. *Developments in sedimentology*, 44, Elsevier, Amsterdam, 819 str.

#### Posebne publikacije:

Birin, I. (2004): *Auto karta Hrvatska, Bosna i Hercegovina, Srijem, Boka kotorska*, M 1:1.000.000. *Večernji list*, Zagreb.

*Geološka karta Republike Hrvatske*, M 1:300000. HGI, *Zavod za geologiju*, Zagreb, 2009.

#### Neobjavljeni radovi:

**Magdalenić, Z.** (1955\*): Izvještaj o geološkom kartiranju područja Volinja-Kostajnica-Dubica s geološkom kartom područja (1:25.000). *Arh. Inst. geol. istr.* br. 2513, Zagreb.

**Magdalenić, Z., Muldini-Mamužić, S. & Šćavničar, B.** (1966\*): Izvještaj o sedimentno-petrografskoj i mikrofaunističkoj obradi klastičnih naslaga na području Kostajnica-Volinja s geološkom kartom (1:25.000). *Arh. Inst. geol. istr.* br. 188, Zagreb.

**Neděla-Devidé, D.** (1951-1953\*): Tumač geološke karte Trgovske gore s geološkom kartom (1:25.000). *Arh. Inst. geol. istr.* br. 2080, Zagreb.

**Šćavničar, B. & Magdalenić, Z.** (1967\*): Izvještaj o sedimentno-petrografskoj obradi klastičnih eocenskih naslaga na području Kostajnica-Volinja. *Arh. Inst. geol. istr.* br. 128, Zagreb.

**Šikić, K.** (1963\*): Geološko kartiranje područja Brubno-Brestik-Zrin-Lovča (Banija) s geološkom kartom (1:25.000). *Arh. Inst. geol. istr.* br. 3597, Zagreb.

**Šikić, K.** (1964\*): Zrinsko-dvorska kotlina. Tumač i geol. karta (1:25.000). *Arh. Inst. geol. istr.* br. 6470/3, Zagreb.

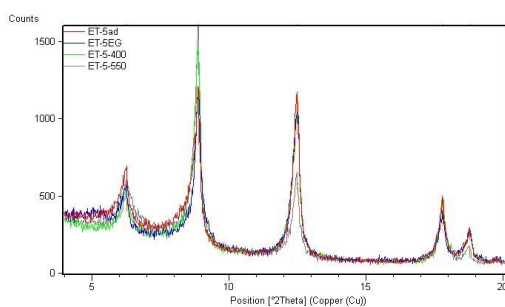
#### Internet izvori:

URL1 - <http://nabyworks.com/physical-meaning-and-applications-of-the-illite-kubler-index-a120427714/> (20.2.2017.)

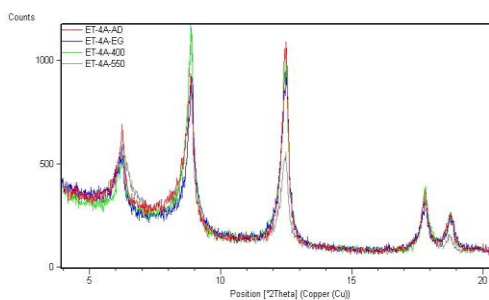
URL2 - <http://www.kartografija.ba> (20.2.2017.)

## 8. Prilozi

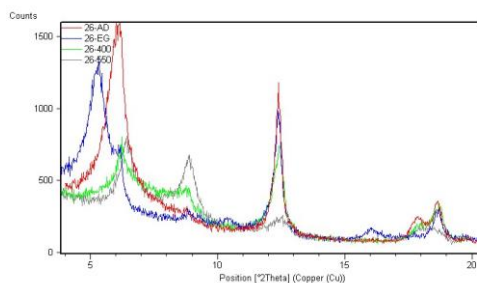
Prilog 1 - Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata sušenih na zraku (AD), bubrenih etilen-glikolom (EG), žarenih na 400°C i žarenih na 550°C.



Usporedni rendgenogram orijentiranih preparata uzorka ET-5.



Usporedni rendgenogram orijentiranih preparata uzorka ET-4A.



Usporedni rendgenogram orijentiranih preparata uzorka 26.