

# Elementna i strukturna analiza impaktom rastaljenih stijena i staklenih sferula

---

Čalogović, Marina

Doctoral thesis / Disertacija

2020

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:217:051169>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-13**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marina Čalogović

**ELEMENTNA I STRUKTURNA ANALIZA  
IMPAKTOM RASTALJENIH STIJENA  
I STAKLENIH SFERULA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marina Čalogović

**ELEMENTNA I STRUKTURNA ANALIZA  
IMPAKTOM RASTALJENIH STIJENA  
I STAKLENIH SFERULA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Tihomir Marjanac

Ernest Meštrović

Zagreb, 2020.





University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE

Marina Čalogović

**ELEMENTAL AND STRUCTURAL  
ANALYSIS OF IMPACT MELT-ROCKS  
AND GLASS SPHERULES**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Tihomir Marjanac

Ernest Meštrović

Zagreb, 2020.



## ZAHVALE

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Tihomiru Marjancu na pomoći, uloženom trudu i usmjeravanju tijekom izrade doktorske disertacije, hvala mu što je uvijek bio uz mene, i u najtežim trenucima.

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Ernestu Meštroviću na korisnim savjetima i poticanju da izađem iz zone komfora.

Zahvaljujem dr. sc. Stjepku Faziniću iz Zavoda za eksperimentalnu fiziku i ostalim djelatnicima Laboratorija za interakcije ionskih snopova IRB-a na pomoći pri snimanju uzoraka metodama PIXE i  $\mu$ -PIXE.

Zahvaljujem dr. sc. Ivanu Nemetu na pomoći kod pripreme i snimanja uzoraka metodom ICP-AES.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Nenadu Tomašiću s Geološkog odsjeka PMF-a što mi je omogućio snimanje rentgenograma prahova uzoraka obuhvaćenih ovim radom.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Ferencu Kilaru što me je pozvao i ugostio na Sveučilištu u Pečuhu, gdje sam napravila dio analiza, te CEEPUS stipendiji koja mi je financijski omogućio boravak u Mađarskoj. Zahvaljujem i prof. H. Abraham te prof. L. Seress iz Central Electron Microscope Laboratory, Sveučilišta u Pečuhu na pomoći prilikom istraživanja na elektronskom mikroskopu.

Zahvaljujem svim profesorima i profesoricama, asistentima i asistenticama koji su me podučavali tijekom studija.

Zahvaljujem dr. sc. Nenadu Raosu na poticaju da se prihvatim popularizacije kemije i ugodnim razgovorima uz pivu koji su bili nadasve ohrabrujući i poticajni.

Zahvaljujem i pokojnom prof. Petru Vrkljanu na nesebičnom prenošenju znanja i inspirativnom izvođenju pokusa koji me i danas motiviraju u prenošenju ljubavi prema kemiji.

Veliko hvala svim prijateljima s IRB-a na korisnim diskusijama i ugodnom druženju.

Zahvaljujem i studentima geologije i kemije u čijem sam se društvu uvijek osjećala dobrodošla, te prijateljima i prijateljicama iz udruge ProGEO s kojima sam upoznala ljepote geologije i terenskog istraživanja.

Na kraju zahvaljujem najboljim prijateljicama i prijateljima koji su uvijek bili spremni za druženje.





# SADRŽAJ

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIII</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1. Stakla u prirodi</b> .....	<b>4</b>
2.1.1. Vulkanska stakla .....	4
2.1.2. Fulguriti .....	5
2.1.3. Impaktna stakla .....	6
2.1.3.1. Impaktna stakla u užem smislu .....	6
2.1.3.2. Tektiti .....	9
2.1.3.3. Staklene sferule i mikrotektiti.....	11
2.1.4. Antropogena stakla .....	13
<b>2.2. Impakti</b> .....	<b>14</b>
2.2.1. Nastanak impaktnog kratera .....	14
2.2.2. Mehanizmi impaktnog šoka .....	17
2.2.3. Mikrostrukture i metamorfizam inducirane impaktnim šokom .....	17
2.2.4. Produkti impaktnog događaja .....	19
2.2.4.1. Makroprodukti .....	19
2.2.4.2. Mikrostrukture .....	23
2.2.4.3. Visokotemperaturne i visokotlačne promjene .....	23
2.2.4.4. Izbačaj .....	29
2.2.4.4.1. Tektiti .....	30
2.2.4.4.2. Mikrotektiti i sferule .....	32
2.2.5. Impakti u Zemljinoj prošlosti .....	33
2.2.6. Impaktne strukture u Europi .....	35
2.2.7. Pregled znanstvenih dostignuća u karakterizaciji impaktnih stakala i sferula .....	36
<b>§ 3. MATERIJALI I METODE</b> .....	<b>38</b>
<b>3.1. Istraživani materijali</b> .....	<b>38</b>
3.1.1. Makrouzorci (stijene) .....	38
3.1.2. Mikrouzorci (sferule i čestice) .....	41
3.1.3. Komparativni materijal .....	45
<b>3.2. Analitičke metode</b> .....	<b>46</b>
3.2.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD) .....	46
3.2.2. Rentgenska fluorescencija pri potpunoj refleksiji ( <i>Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy (Analysis) -TXRFS(A)</i> ) .....	47
3.2.3. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)..	47
3.2.4. Protonima inducirana emisija rentgenskog zračenja (PIXE) .....	48
3.2.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija uz energijsko disperzijsku spektrometriju (SEM+EDS) .....	49
<b>3.3. Priprema uzoraka za analizu</b> .....	<b>49</b>
3.3.1. Uzorkovanje .....	49
3.3.2. Obrada uzoraka .....	50

3.3.3. Priprema uzoraka za analize elementnog sastava .....	50
3.3.4. Priprema uzoraka za određivanje mineralnog sastava .....	51
<b>§ 4. REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>52</b>
<b>4.1. Makrouzorci .....</b>	<b>52</b>
4.1.1. Analiza morfologije makrouzoraka (SEM) .....	53
4.1.2. Elementni sastav makrouzoraka (EDS, PIXE, TXRF i ICP) .....	55
4.1.3. Mineralni sastav analiziranih uzoraka (PXR D analiza) .....	67
4.1.4. Usporedba sastava analiziranih materijala .....	69
4.1.4.1. Usporedba s drugim prirodnim staklima .....	69
4.1.4.2. Usporedba s antropogenim (arheološkim) staklom .....	69
<b>4.2. Mikrouzorci .....</b>	<b>70</b>
4.2.1. Analiza morfologije mikrouzoraka (SEM) .....	70
4.2.1.1. Sferule .....	70
4.2.1.2. Matriks .....	75
4.2.1.3. Vesikularno staklo .....	75
4.2.1.4. Mineralna zrna .....	76
4.2.1.5. Mikrotektiti .....	77
4.2.2. Elementni sastav mikrouzoraka ( $\mu$ -PIXE i EDS) .....	78
4.2.3. Usporedba sastava staklenih sferula i njihovog matriksa .....	84
<b>4.3. Diskusija o kontaminaciji .....</b>	<b>85</b>
<b>4.4. Interpretacija mogućeg izvorišta .....</b>	<b>87</b>
4.4.1. Makrouzorci .....	87
4.4.2. Sferule i čestice .....	88
4.4.2.1. Sferule permske starosti .....	88
4.4.2.2. Sferule eocenske starosti .....	89
4.4.2.3. Sferule miocenske starosti .....	91
4.4.2.4. Sferule pleistocenske starosti .....	92
<b>§ 5. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>94</b>
<b>§ 6. LITERATURA .....</b>	<b>97</b>
<b>§ 7. PRILOZI .....</b>	<b>XV</b>
7.1. Popis potvrđenih impaktnih kratera na Zemlji .....	XV
7.2. Distribucija antropogenih sferula na cesti .....	XXI
7.3. Table 1-7.....	XXIV
7.4. Difraktogrami praškastih uzoraka .....	XXXIX
<b>§ 8. BIOGRAFIJA .....</b>	<b>XLIII</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### ELEMENTNA I STRUKTURNA ANALIZA IMPAKTOM RASTALJENIH STIJENA I STAKLENIH SFERULA

Marina Čalogović  
Horvatovac 102a, Zagreb

Elementni i mineralni sastav uzoraka stijena za koje se pretpostavljalo da su nastale iz impaktnih taljevina, analizirani su metodama TXRF, ICP-AES, PIXE i XRD, a staklene sferule i mikroskopske čestice analizirane su metodom  $\mu$ -PIXE. Za morfološku karakterizaciju površine i elementni sastav uzoraka u mikro-mjerilu korištena je metoda SEM-EDS. Analitičke metode TXRF, ICP-AES i PIXE primijenjene na istim uzorcima dale su usporedive rezultate. Elementne analize uzoraka stijena s otoka Krka, Raba i Cresa pokazale su da uzorci imaju heterogeni sastav i da nisu vulkanskog ni antropogenog porijekla. Elementni sastav analiziranih uzoraka ukazuje da su izvorišne stijene bile po sastavu slične lesu, te da bi mogli biti impaktno staklo iz predložene impaktne strukture na otoku Krku.

Sferule permske starosti koje su po prvi put nađene, mogle su nastati uslijed impakta u današnjoj južnoj Kini. Sferule i mikrotektiti eocenske starosti vjerojatno su distalni izbačaj iz kratera Popigai (Rusija) i impaktne strukture Chesapeake Bay (SAD), dok su sferule miocenske starosti vjerojatno distalni izbačaj iz kratera Ries (Njemačka). Sferule pleistocenske starosti mogu potjecati iz predložene impaktne strukture na otoku Krku na što ukazuje njihov elementni sastav.

(112 + XLVIII stranica, 78 slika, 40 tablica, 163 literaturnih navoda, 4 priloga, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: impaktna stakla/ izvorište/ PIXE/ SEM-EDS/ staklene sferule

Mentori: izv. prof. dr. sc. Tihomir Marjanac i prof. dr. sc. Ernest Meštrović

Rad prihvaćen: 6. veljače 2020.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević, PMF SuZ
2. dr. sc. Goran Štefanić, IRB
3. prof. dr. sc. Željka Soldin, PMF SuZ





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### ELEMENTAL AND STRUCTURAL ANALYSIS OF IMPACT MELT-ROCKS AND GLASS SPHERULES

Marina Čalogović  
Horvatovac 102a, Zagreb

Elemental and mineral compositions of suspected impact glass samples were analyzed by TXRF, ICP-AES, PIXE and XRD methods. Glass spherules and microscopic particles were analysed by  $\mu$ -PIXE method. For morphological characterization of surface and elemental composition on microscale SEM-EDS method was used. Analytical methods TXRF, ICP-AES and PIXE applied on the same samples gave comparable results. The analyses of rock samples from Krk, Rab and Cres Islands documented their heterogeneous composition and denied their volcanic or anthropogenic origin. Elemental composition of analyzed samples indicates their origin from rocks similar to loess by chemical composition and that they could represent impact glass from proposed impact structure on Krk Island.

Spherules of Permian age, first reported herein, could originate from an unknown impact crater located somewhere in today's South China. Spherules and microtektites of Eocene age could be distal ejecta from Popigai crater (Russia) and Chesapeake Bay impact structure (USA), whereas spherules of Miocene age could originate from the Ries crater (Germany). Spherules of Pleistocene age probably originated from the proposed Krk impact structure as suggested by their elemental composition.

(112 + XLVIII pages, 78 figures, 40 tables, 163 references, 4 appendices, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: impact glass/ glass spherules/ origin/ PIXE /SEM-EDS

Supervisors: dr. Tihomir Marjanac, Associate Professor and dr. Ernest Meštrović, Professor

Thesis accepted: 6th February 2020

Reviewers:

1. dr. Sanda Rončević, Associate Professor, PMF UNIZG
2. dr. Goran Štefanić, IRB
3. dr. Željka Soldin, Full Professor, PMF UNIZG



## § 1. UVOD

Cilj ove disertacije je analiza elementnog i mineralnog sastava stijena nastalih iz impaktnih taljevina te sferula koja pruža uvid u njihov način nastanka i izvorišni materijal. Sastav taljevina i sferula je uspoređen sa sličnim ili istovrsnim česticama i materijalima s drugih nalazišta kako bi se utvrdilo pripadaju li analizirani materijali nekom poznatom impaktnom događaju ili su posve novi nalazi.

Mineralni i kemijski sastav taljevina i staklenih sferula ukazuje na izvorišni materijal, tj. na stijene koje su bile izložene impaktu i pri tom rastaljene i izbačene iz kratera. Poznavanje izvorišnog materijala može ukazati na lokaciju impakta i na najveću moguću starost tog događaja. Radna hipoteza je da su staklene sferule zemaljskog porijekla, a da metalne potječu od impaktora.

Proučavanjem drugih planeta i mjeseca u Sunčevom sustavu otkriveno je koliko su impakti važni u procesu nastanka i evoluciji nebeskih tijela pa tako i Zemlje.<sup>1</sup> Krateri na Mjesecu poznati su od otkrića teleskopa, a danas znamo da je i on nastao u sudaru proto-Zemlje i nekog manjeg planeta.

Danas je opće prihvaćeno postojanje i važnost impaktnih događaja u geološkom ‘zapisu’ Zemljine prošlosti. Impaktni događaji su prepoznati kao uzrok nastanka velikih kružnih geoloških struktura, velikog volumena magmatskih stijena, ekonomski važnih nalazišta minerala i barem jednog velikog biološkog izumiranja<sup>2</sup>. Preokret u istraživanju impakata dogodio se kad su geolozi uspjeli potvrditi impaktne strukture i razlikovati ih od sličnih struktura nastalih drugim geološkim procesima. Impaktni projektil (impaktor) je najčešće posve uništen u impaktnom događaju, pa se najbolji dijagnostički pokazatelji mogu naći u stijenama na mjestu udara koje su tom prilikom bile izložene ekstremnim tlakovima i temperaturama.

Neke geološke značajke nisu jedinstvene za impaktne strukture; na primjer kružni oblik strukture, intenzivna frakturiranost (razlomljenost stijena) i prisutnost magmatskih stijena mogu nastati i drugim geološkim procesima (tektonikom, vulkanskim erupcijama pa i trošenjem stijena).

Nedvosmislena potvrda neke impaktne strukture bazira se na malom setu karakterističnih efekata šok-metamorfizma koji su jedinstveni produkti impaktnog događaja (tablica 1).<sup>3</sup> Na temelju tih kriterija do danas je na Zemlji potvrđeno oko 190 impaktnih struktura, uz barem 400 nepotvrđenih.



Tablica 1. Šokom inducirani deformacijski efekti

---

Dijagnostički indikatori šok metamorfizma i impaktnog događaja:
<ol style="list-style-type: none"><li>1. Sačuvani fragmenti meteorita (impaktora)</li><li>2. Kemijski i izotopni 'potpis' impaktora</li><li>3. Udarni konusi (<i>shatter cones</i>)</li><li>4. Visokotlačno (dijaplektičko) mineralno staklo</li><li>5. Visokotlačne mineralne faze</li><li>6. Visokotemperaturna stakla i taljevine</li><li>7. Planarne pukotine (frakture) u kvarcu (PF)</li><li>8. Planarne deformacijske strukture u kvarcu (PDF)</li></ol>
Karakteristike koje nisu dijagnostičke za impaktni događaj i mogu nastati i drugim geološkim procesima:
<ol style="list-style-type: none"><li>1. Kružna morfologija strukture</li><li>2. Kružna strukturna deformacija</li><li>3. Lomljenje stijena i nastanak breča</li><li>4. Mozaicizam u kristalima kvarca</li><li>5. Metamorfne stijene i stakla</li><li>6. Sferule i mikrosferule</li></ol>

---

Postoji veliki broj mogućih impaktnih struktura na Zemlji koje još treba istražiti i potvrditi. Buduća identifikacija i potvrđivanje impaktnih struktura dati će bolju bazu podataka za procjenjivanje učestalosti impaktnih događaja u Zemljinoj prošlosti, a detaljna istraživanja novih struktura pomoći će u boljem razumijevanju mehanizma nastanka kratera i utjecaja tih događaja na geologiju, okoliš i živi svijet. Proširenje znanja o prirodi efekata impaktnog šoka biti će kritično za prepoznavanje impaktnih struktura koje nastaju na različitim stijenama i identifikaciju regionalne i globalne distribucije izbačaja iz kratera koji još nisu nađeni, nisu prepoznati ili su uništeni erozijom.

Ograničenja u pronalaženju i prepoznavanju impaktnih struktura na Zemlji su:

- A) mali broj očuvanih impaktnih struktura na Zemlji,
- B) većina stijena u nekoj impaktnoj strukturi pokazuje nedijagnostičke deformacijske strukture, dok su karakteristični i dijagnostički efekti impaktnog šoka ograničeni na relativno malo područje u impaktnoj strukturi,
- C) pozitivna identifikacija neke impaktne strukture može biti potvrđena samo petrografskim i geokemijskim dokazima sačuvanim u njenim stijenama,

D) daljinske metode istraživanja mogu biti korisne za proučavanje impaktnih struktura, ali ih ne mogu potvrditi. Terensko istraživanje, prikupljanje i analiza uzoraka je nužna za potvrđivanje geneze tih struktura.

Impaktni događaji razlikuju se od drugih geoloških procesa kao npr. potresa ili vulkanskih erupcija, glavne razlike su:

- A) ekstremni fizički uvjeti (temperatura, tlak),
- B) oslobađanje velike količine energije na malom dijelu Zemljine površine,
- C) vrlo kratko trajanje impaktnih procesa (gotovo trenutno),
- D) velika brzina naprezanja u stijenama ( $10^6 \text{ s}^{-1}$  do  $10^9 \text{ s}^{-1}$ )<sup>4</sup>.

Ovo istraživanje pružilo je nove spoznaje koje se mogu prikazati u četiri točke:

- Upoznavanje sastava impaktnih stakala, staklenih i metalnih sferula te mikrotektita s novih i od ranije poznatih lokacija, doprinosi upotpunjenju svjetske baze podataka o impaktima u geološkoj prošlosti.
- Utvrđivanje sastava i porijekla sferula, posebno permske starosti koje su prvi nalaz na svijetu, i sferula gornjoeocenske starosti koje predstavljaju distalni izbačaj impaktnih struktura u sjevernom Sibiru (Popigai) i Sjevernoj Americi (Chesapeake Bay).
- Utvrđivanje kemijskog sastava i posljedično porijekla miocenskih impaktogenih čestica koje su istovjetne starosti kao i impaktni krater Ries u južnoj Njemačkoj, te tektita u Češkoj, i dokazivanje njihove moguće genetske veze.
- Utvrđivanje genetske povezanosti impaktnih stakala i pleistocenskih sferula s Krčkom impaktnom strukturom i potvrđivanje njezine starosti.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Stakla u prirodi

U prirodi se mogu dosta rijetko naći stakla različitog postanka kao što su vulkanska stakla, fulguriti i impaktna stakla<sup>5</sup> koja će biti opisana u ovom poglavlju.

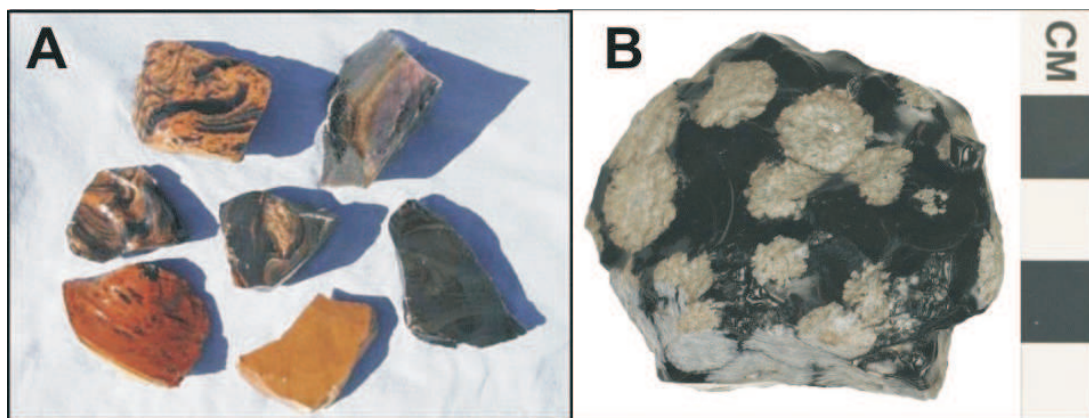
#### 2.1.1. Vulkanska stakla

Najpoznatije vulkansko staklo je opsidijan koji nastaje od lave relativno siromašne volatilima koja se zbog brzog hlađenja nije stigla kristalizirati.

Opsidijan se sastoji od oko, ili više od, 70 % nekristaliničnog  $\text{SiO}_2$  (tablica 2). Najčešće je crne boje, ali može biti i crvene ili smeđe ako sadrži sitne kristaliće i inkluzije hematita ili limonita.<sup>6</sup> Ako sadrži mikroskopske kristaliće različitih vrsta feldspata biti će plavkaste, zelene, ljubičaste ili brončane boje (slika 2.1 A). Iridescentna nijansa s duginim bojama nastaje zbog loma svjetlosti na inkluzijama nanočestica magnetita. Opsidijan može sadržavati nizove mjehurića uzduž ‘slojeva’ tečenja koji mogu dati zlatnu nijansu.<sup>7</sup> Neki opsidijani sadrže i male bijele ili sive inkluzije koje čine nakupine kristala kristobalita, koje izgledaju kao pahuljice pa se taj varijetet naziva “pahuljičasti” opsidijan (slika 2.1 B).

Tablica 2. Raspon masenih udjela oksida u opsidijanima  
( $w / \%$ )<sup>8,9</sup>

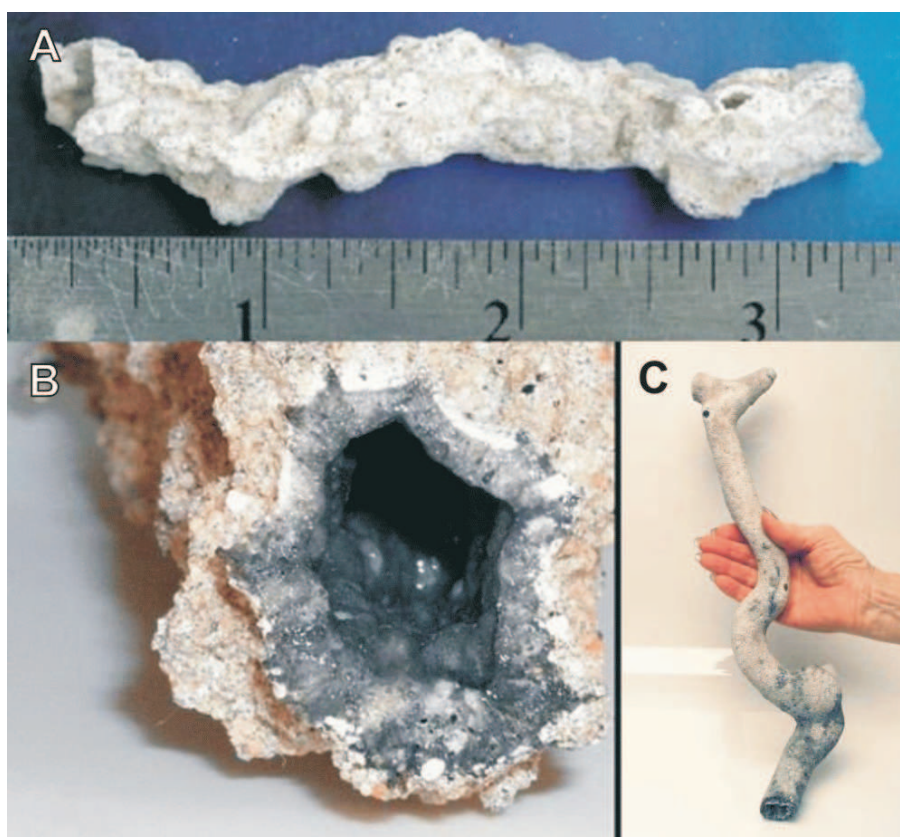
glavni oksidi	$w / \%$
$\text{SiO}_2$	71,38 – 77,21
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,43 – 14,59
$\text{TiO}_2$	0,07 – 0,33
$\text{FeO}$	0,95 – 8,13
$\text{MgO}$	0,04 – 0,52
$\text{CaO}$	0,30 – 1,62
$\text{Na}_2\text{O}$	3,52 – 6,98
$\text{K}_2\text{O}$	2,96 – 5,84



Slika 2.1. Vrste opsidijana: A) opsidijan može biti različitih boja<sup>11</sup>, B) "pahuljičasti" opsidijan

### 2.1.2. Fulguriti

Fulguriti su stakla nastala udarom munje u kvarcni pijesak, glinu ili druge silikatima bogate sedimente. Uslijed visoke temperature silikat se rastali i nastaju šuplje, razgranate, staklene cjevčice koje morfološki podsjećaju na fosilizirane biljne stapke ili korijenje (slika 2.2). Fulguriti imaju raznoliki sastav ovisno o vrsti podloge u koju je udarila munja tako da postoje pješčani, kameni i glineni fulguriti.<sup>10</sup> Primarna faza silikata u fulguritnim cjevčicama često je visokotemperaturno silikatno staklo lechatelierit.<sup>9</sup>



Slika 2.2. Fulguriti: A) fragment, B) poprečni presjek i C) fragment glinenog fulgurita<sup>12</sup>

### 2.1.3. Impaktna stakla

Impaktna stakla nastaju pri udaru impaktora u Zemljinu površinu, a mogu se podijeliti na a) impaktna stakla u užem smislu koja se nalaze unutar kratera ili u blizini njegovog ruba, b) manje komade stakla koji su izbačeni na veću udaljenost od kratera (tektiti) i c) staklene sferule i mikrotektite.

#### 2.1.3.1. Impaktna stakla u užem smislu

Veći komadi impaktnih stakala koji se mogu naći unutar ili u neposrednoj blizini kratera najčešće su nepravilnog oblika s teksturama tečenja i mogu biti različitih boja. Morfološki, impaktna stakla mogu biti vrlo slična magmatskim stijenama (slika 2.3).<sup>13</sup>

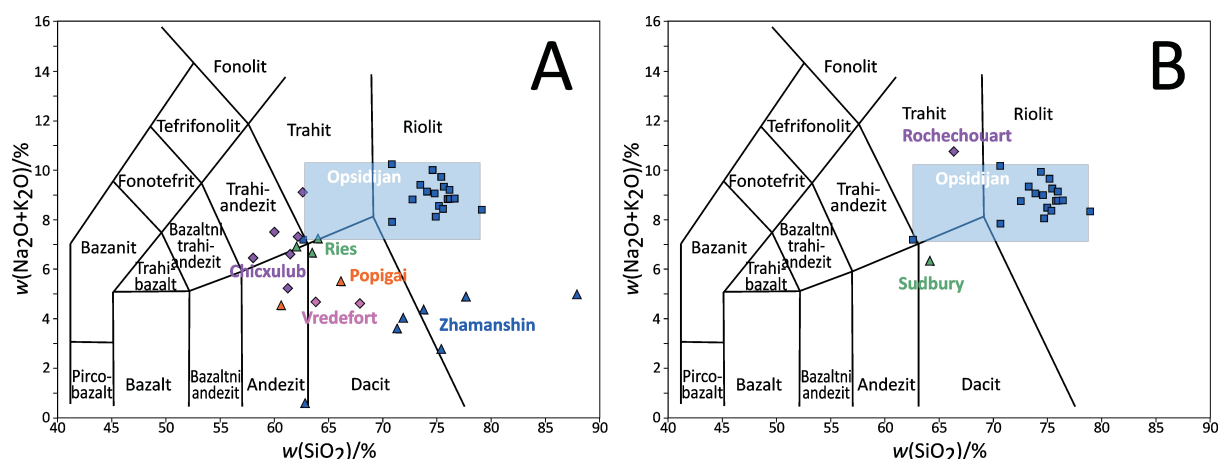
Po kemijskom sastavu, impaktna stakla slična su stijenama na mjestu udara impaktora, ali ne samo na površini nego i u dubini, i imaju međusobno različiti elementni sastav koji ovisi o vrsti stijena na mjestu impaktnog udara (tablice 3 i 4), a po sastavu se razlikuju od opsidijana (slika 2.4).

Tablica 3. Raspon masenih udjela glavnih oksida u impaktnim staklima nastalim pri impaktima u miješanu kristalinično-sedimentnu podlogu (w / %)

	krateri					
	Zhamanshin <sup>14</sup>	Ries <sup>15</sup>	Chesapeake Bay <sup>16</sup>	Popigai <sup>17</sup>	Chicxulub <sup>18</sup>	Vrederfort <sup>19</sup>
SiO <sub>2</sub>	52,42 – 88,1	60,07 – 66,26	42,61 – 98,98	60,70 – 66,20	58,1 – 62,6	63,90 – 67,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,99 – 22,16	14,10 – 16,60	0,33 – 30,48	13,00 – 14,70	13,9 – 17,6	12,00 – 13,00
TiO <sub>2</sub>	0,23 – 1,10	0,61 – 1,02	≤ 1,74	0,65 – 0,76	0,37 – 0,51	0,44 – 0,60
FeO	1,98 – 8,05	2,08 – 5,35	0,04 – 10,83	-	3,07 – 4,83	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	6,66 – 8,29	-	6,90 – 8,83
MgO	0,34 – 3,23	0,33 – 3,30	0,02 – 3,41	2,35 – 4,21	2,62 – 3,42	3,10 – 4,17
CaO	0,55 – 9,07	2,57 – 6,50	0,05 – 8,23	1,34 – 5,05	5,99 – 11,15	3,30 – 5,21
Na <sub>2</sub> O	0,57 – 4,55	2,28 – 5,44	0,04 – 2,70	2,10 – 2,50	3,14 – 6,12	1,85 – 3,40
K <sub>2</sub> O	0,10 – 3,07	2,56 – 5,10	0,2 – 6,45	2,40 – 2,95	0,51 – 2,85	1,90 – 2,65

Tablica 4. Maseni udjeli glavnih oksida u impaktnim staklima nastalim pri impaktnim događajima u kristaliničnu podlogu ( $w / \%$ )

	krateri	
	Rochechouart <sup>20</sup>	Sudbury <sup>21</sup>
SiO <sub>2</sub>	66,60	64,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,24	14,93
TiO <sub>2</sub>	0,76	0,76
FeO	3,8	6,67
MgO	1,29	2,91
CaO	0,25	4,11
Na <sub>2</sub> O	0,34	3,27
K <sub>2</sub> O	10,19	2,97



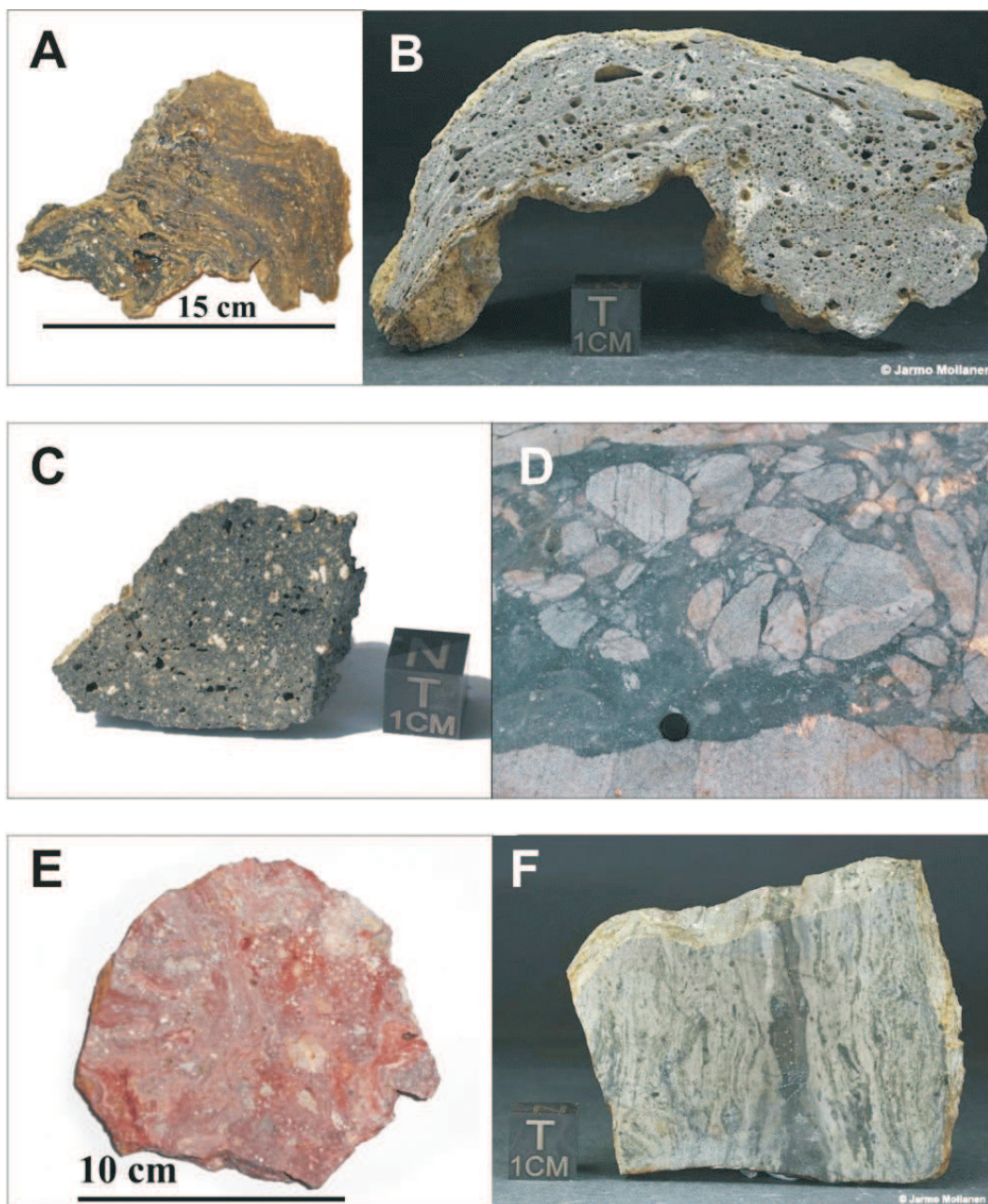
Slika 2.4. Usporedba sastava opsidijana i impaktnih stakala A) iz tablice 3 i B) iz tablice 4

Opis impaktnih stakala nađenih u kraterima (tablice 3 i 4)

- Impaktna stakla iz kratera Zhamanshin u Kazahstanu ( $\varnothing$  13 km, Prilog: Tablica 7.1) su većinom slojevita, siva, bijelo-žuta, smeđa i crna (slika 2.3 A), te različitog sastava<sup>14,22,23,24</sup>, a nađena su i impaktna stakla plave boje<sup>25,26</sup>. Slojevi različite boje su nastali nepotpunim miješanjem taljevina različitog sastava, a plavo staklo je bogato silikatom i sadrži varijabilne količine sferičnih inkluzija silikatnog stakla bogatog Ca, Fe, Mg i P koje imaju promjer reda veličine 100 nm.
- U suevitima iz kratera Ries u Njemačkoj ( $\varnothing$  24 km, Prilog: Tablica 7.1) mogu se naći komadi impaktnog stakla svjetlosive do crne (slika 2.3 B) ili crvene boje.<sup>27,28</sup>
- U suevitima nabušenima u središtu impaktne strukture Chesapeake Bay u SAD-u ( $\varnothing$  90 km, Prilog: Tablica 7.1) nađena su impaktna stakla koja su klasificirana u 6 tipova karakteriziranih vrstom faza (bistra do smeđa taljevina, smeđa taljevina izmijenjena u

filosilikate, bezbojna silikatna taljevina, taljevina s kristalitima piroksena i plagioklasa, tamnosmeđa taljevina, taljevina s globularnom strukturom) i preklapanjem kemijskog sastava zbog lošeg miješanja faza, tekstura tečenja i izmjena. Kemijski sastav ukazuje da je taljevina nastala od debelog sedimentnog pokrova koji se nalazio iznad kristalinskih stijena.<sup>16</sup>

- Impaktna stakla iz kratera Popigai u sjevernom Sibiru (ø 100 km, Prilog: Tablica 7.1) zovu se tagamiti i sadrže 5 – 30 % fragmenata izvorišne kristalinične stijene. Tagamiti su pretežito tamnosive boje (slika 2.3 C)<sup>29</sup> i sadrže impaktne dijamante.



Slika 2.3. Primjeri impaktnih stakala iz kratera: A) Zhamanshin<sup>32</sup>, B) Ries<sup>33</sup>, C) Popigai<sup>34</sup>, D) Vredefort<sup>35</sup>, E) Rochechouart<sup>32</sup> i F) Sudbury<sup>33</sup>

- Većina impaktnih stakala u krateru Chicxulub u podmorju Meksičkog Zaljeva ( $\varnothing$  oko 170 km, Prilog: Tablica 7.1) su crne boje i vesikularna, a rijetko i žuta.<sup>17</sup>
- U Južnoafričkom krateru Vredefort ( $\varnothing$  300 km, Prilog: Tablica 7.1) nađena su impaktna stakla tamnosive boje, homogenog sastava, s klastima nerastaljenih stijena (slika 2.3 D).<sup>18</sup>
- Impaktna stakla iz kratera Rochechouart u središnjoj Francuskoj ( $\varnothing$  24 km, Prilog: Tablica 7.1) su bijela i crvena (slika 2.3 E), vesikularna i lokalno imaju tekture tečenja.<sup>19, 30</sup>
- Impaktna stakla iz kratera Sudbury u Kanadi ( $\varnothing$  250 km, Prilog: Tablica 7.1) su sive i crne boje s teksturama tečenja (slika 2.3 F).<sup>21,31</sup>

### 2.1.3.2. Tektiti

Tektiti su relativno mali, rijetko veći od 10 cm, najčešće crni (ali mogu biti i zeleni), zaobljeni komadi stakla koji se mogu naći razbacani na nekoliko odvojenih područja na Zemljinoj površini koja se još nazivaju tektitnim ‘poljima’. Razlikuju se pojedine ‘porodice’ (skupine) tektita koje se nazivaju po području gdje su nađene, npr. Indohniti su nađenu u Indokini.

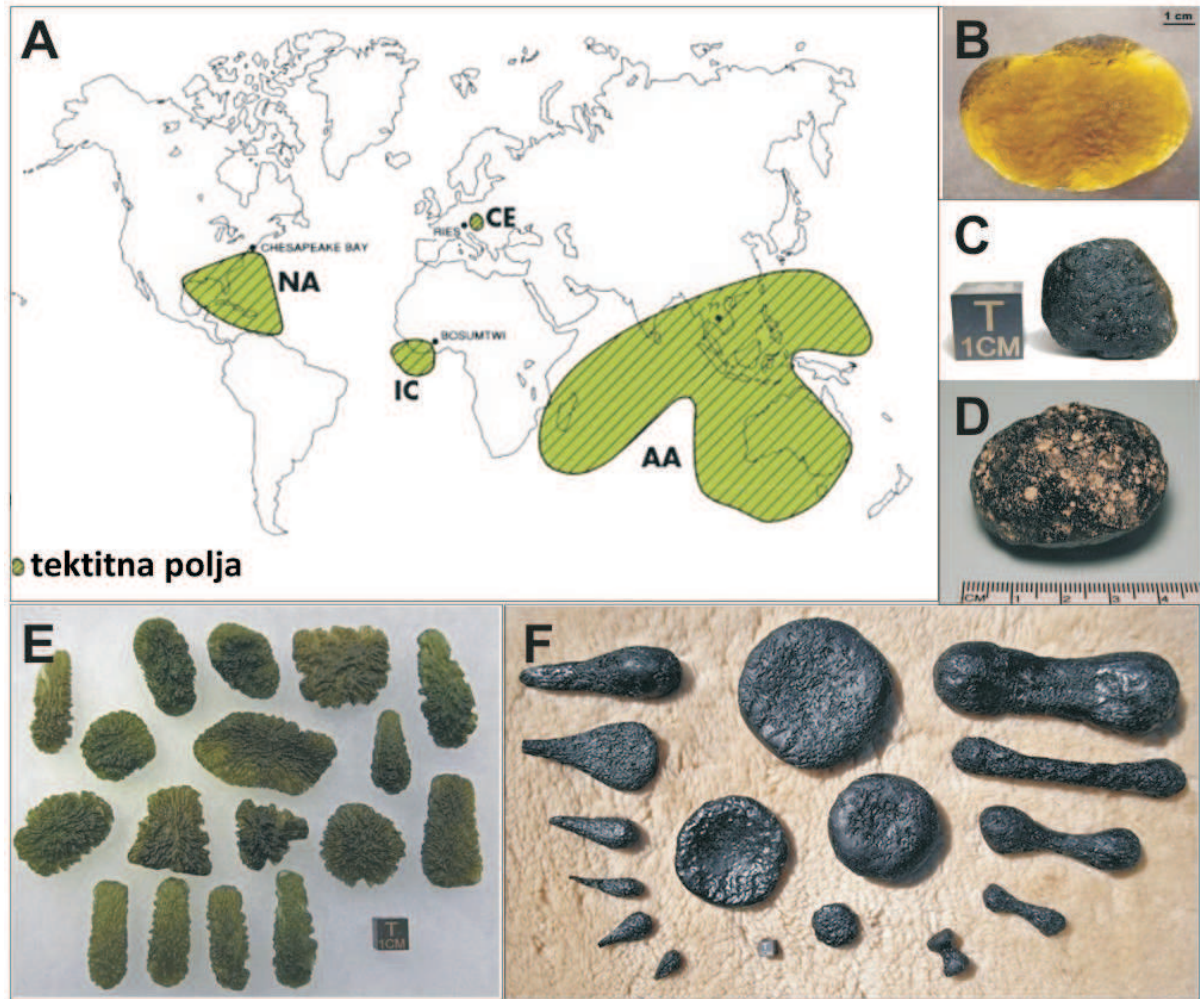
Četiri glavna ‘tektitna polja’ su: 1) Australoazijsko u kojem se nalaze Indohniti i Australiti, 2) Obala Bjelokosti gdje se nalaze Ivoriti, 3) srednje Europsko gdje se nalaze Moldaviti i 4) Sjeverno Američko u kojem se nalaze Georgianiti i Bediasiti (slika 2.5).<sup>36</sup>

Tektiti općenito imaju visoki udio  $\text{SiO}_2$  (60–85 %) (tablica 5) slično kao i opsidijan, ali se razlikuju po većem udjelu MgO i manjem udjelu  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (slika 2.6).

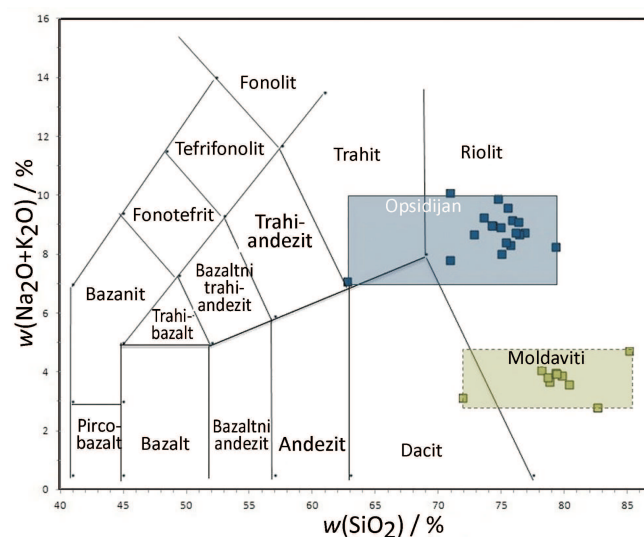
Tablica 5. Raspon masenih udjela glavnih oksida za pojedine skupine tektita (w / %)

	Moldaviti <sup>37</sup>	Indohniti <sup>38</sup>	Australiti <sup>38</sup>	Ivoriti <sup>39</sup>	Georgianiti <sup>40</sup>	Bediasiti <sup>38</sup>
$\text{SiO}_2$	71,90 – 85,10	67,2 – 80,61	64,72 – 82,4	67 – 71,05	78,9 – 83,4	71,89 – 81,31
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,27 – 13,80	6,07 – 17,7	8,2 – 17,7	14,6 – 17,1	10,3 – 12,3	10,96 – 17,6
$\text{TiO}_2$	0,23 – 1,40	0,5 – 0,89	0,43 – 1	0,52 – 0,7	0,42 – 0,6	0,53 – 1,05
FeO	1 – 3,5	3 – 5,87	3,09 – 8,63	5,51 – 6,8	1,85 – 3,68	2,29 – 5,95
MgO	0,88 – 3,73	1,3 – 3,65	1,13 – 7,95	2,64 – 3,93	0,49 – 0,76	0,37 – 0,95
CaO	0,61 – 4,56	1,01 – 9,77	0,73 – 9,77	0,71 – 1,67	0,4 – 0,53	0,41 – 0,96
$\text{Na}_2\text{O}$	0,19 – 1,08	1,04 – 1,76	0,62 – 1,74	1,54 – 2,44	0,78 – 1,06	1,2 – 1,84
$\text{K}_2\text{O}$	2,2 – 3,9	1,77 – 2,68	1,34 – 2,62	1,53 – 2,07	2,28 – 2,58	1,6 – 2,43





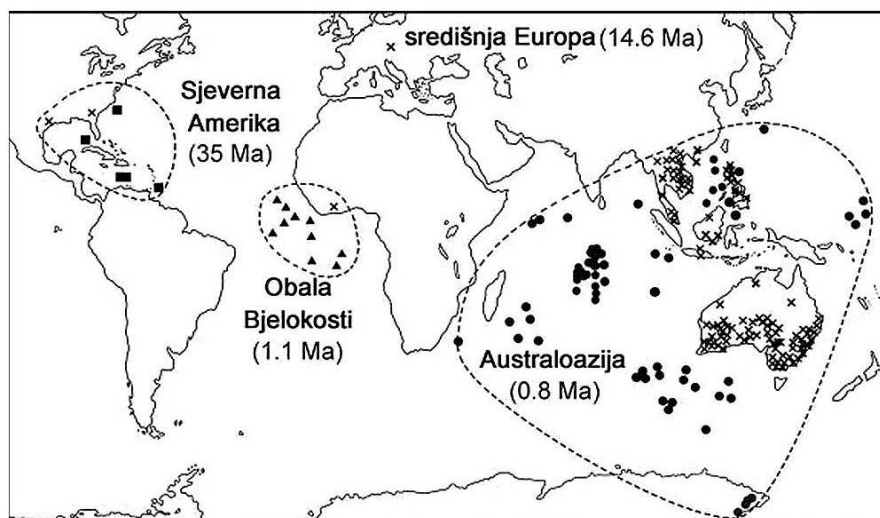
Slika 2.5. A) Karta tektitnih 'polja', njihovih izvorišnih kratera (iz Montanari & Koeberl<sup>36</sup>) i primjeri za svaku porodicu tektita: B) Georgianiti, C) Bediasiti, D) Ivoriti, E) Moldaviti, F) Indohniti



Slika 2.6. Usporedba sastava opzidijana i moldavita

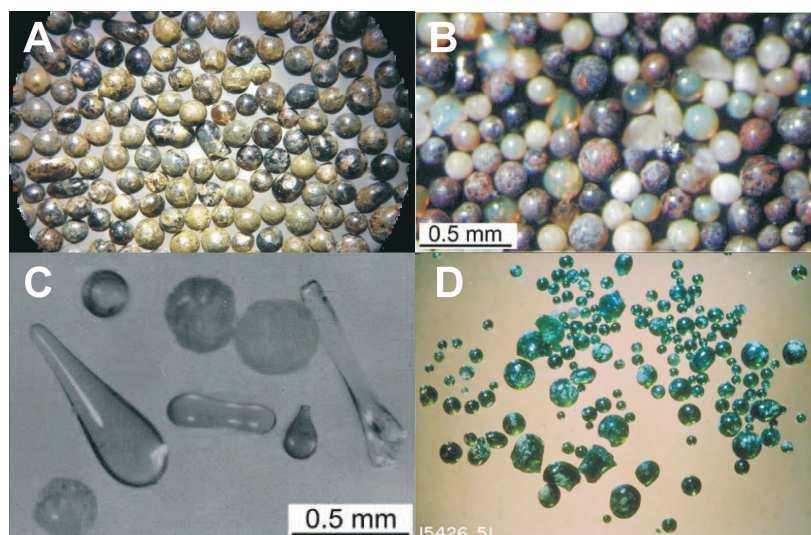
## 2.1.3.3. Staklene sferule i mikrotektiti

Impaktne staklene sferule iz distalnog izbačaja mogu se povezati s izvorišnim događajem po pratećim dokazima kao što su šokom metamorfizirane čestice i njihovoj starosti. Po sastavu mogu se povezati sa smjesom stijena kontinentalne ili oceanske kore.<sup>38</sup> Poznato je 28 slojeva distalnog impaktnog izbačaja starosti od 3470 Ma do 0,8 Ma<sup>41</sup> od kojih su samo neki povezani s izvorišnim kraterima, a neki s tektitnim poljima (slika 2.7).<sup>42</sup>



Slika 2.7. Lokalitete gdje su nađeni tektiti i mikrotektiti u četiri poznata tektitna 'polja' te njihove starosti u milijunima godina (Ma)<sup>1</sup>

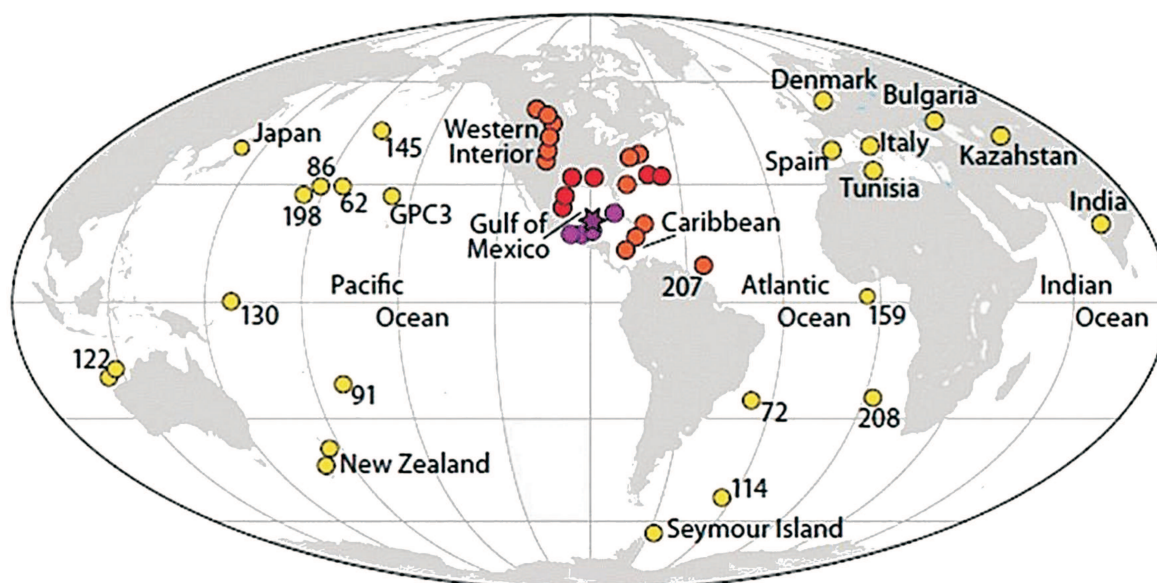
Najpoznatije i najbolje su istražene sferule distalnog izbačaja na granici krede i paleocena (K-T) (slika 2.8 A) koje se povezuje s impaktnim kraterom Chixculub u Meksičkom zaljevu<sup>43,44,45,46,47</sup>, uglavnom se nalaze u Sjevernoj i Južnoj Americi<sup>48,49,50,51,52,53,54,55</sup> (tablica 6), ali i u Apeninima<sup>56</sup> (slika 2.9). Te su sferule većinom sferične, promjera 0,2 – 5 mm i izgrađene od smektitske gline koja je nastala devitrifikacijom stakla.<sup>50</sup>



Slika 2.8. Impaktne sferule iz A) kratera Chixculub, B) kratera Popigai<sup>41</sup>, C) Australazijski mikrotektiti<sup>41</sup> i D) sferule s Mjeseca (promjer 0,04 – 0,25 mm)<sup>67</sup>

Tablica 6. Raspon masenih udjela glavnih oksida za impaktne sferule iz slojeva s granice kreda/paleocen na različitim lokacijama ( $w / \%$ )

	Colombia <sup>55</sup>	Haiti <sup>49</sup>	Mexico <sup>50</sup>
SiO <sub>2</sub>	46,43 – 68,41	47,64 – 86,00	52,2 – 66,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,69 – 15,85	6,93 – 15,71	12,40 – 18,70
TiO <sub>2</sub>	0,39 – 0,75	0,47 – 0,71	0,60 – 0,90
FeO	3,68 – 6,45	2,45 – 5,44	4,20 – 12,00
MgO	1,88 – 4,84	1,15 – 4,18	0,40 – 9,30
CaO	5,45 – 30,26	0,38 – 26,34	0,80 – 23,00
Na <sub>2</sub> O	0,97 – 4,00	0,38 – 4,09	0,10 – 3,85
K <sub>2</sub> O	0,28 – 1,87	0,55 – 2,21	0,58 – 3,70



Slika 2.9. Lokaliteti na kojima su na granici kreda/paleocen nađene impaktne sferule. Udaljenost od kratera Chixculub: ≤ 500 km ljubičaste, ≤ 1000 km crvene, ≤ 5000 km narančaste i > 5000 km žute boje<sup>44</sup>

U dubokomorskim jezgrama iz Tihog, Indijskog i Atlantskog Oceana nađene su sferule i mikrotektiti eocenske starosti koji se povezuju s kraterima Chesapeake Bay (Sjeverna Amerika)<sup>57,58,59,60</sup> i Popigai (Rusija)<sup>61,62</sup> (slika 2.8 B). Vode se mnoge rasprave koliko je različitih slojeva sferula i mikrotektita gornjoeocenske starosti<sup>63</sup>, ali većina autora se slaže da postoje samo dva sloja koja se međusobno razlikuju po elementnom sastavu sferula i mikrotektita<sup>64,65,66</sup> (tablica 7). Dosadašnja istraživanja eocenskih sferula i mikrotektita koje se pripisuju krateru Popigai ukazuju na njihovu radijalnu distribuciju, a njihov udio se mijena s udaljenošću od kratera.<sup>62</sup>

Tablica 7. Raspon masenih udjela glavnih oksida za impaktne sferule i mikrotektite eocenske starosti na različitim lokacijama ( $w / \%$ )

	Bath Cliff, Barbados <sup>64</sup>	RC9-58, Karibi <sup>66</sup>	DSDP 216 (Indijski Ocean) <sup>66</sup>	DSDP 786A (Pacifik) <sup>62</sup>
SiO <sub>2</sub>	76,28 – 82,03	62,74 – 77,05	58,87 – 83,17	50,3 – 53,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,69 – 12,42	12,17 – 17,72	5,44 – 8,92	2,4 – 7,0
TiO <sub>2</sub>	0,46 – 0,74	0,58 – 1,00	0,21 – 0,48	≤ 0,2
FeO	2,22 – 4,37	3,09 – 6,66	2,47 – 11,44	2,3 – 6,1
MgO	≤ 0,96	1,07 – 4,32	3,27 – 10,69	11,8 – 18,2
CaO	0,27 – 1,11	0,88 – 3,95	2,24 – 16,11	16,9 – 26,8
Na <sub>2</sub> O	0,81 – 1,32	0,70 – 1,42	0,41 – 1,47	0,1 – 4,1
K <sub>2</sub> O	2,36 – 3,29	2,64 – 3,70	1,32 – 2,71	≤ 1,8

Staklene sferule nađene su i u nekim mlađim kraterima; npr. u krateru Barringer u Arizoni, krateru Wabar u Saudijskoj Arabiji i krateru Lonar u Indiji.<sup>38</sup> Međutim, nisu nađene za većinu Zemaljskih impaktnih struktura, što može biti posljedica trošenja i erozije. Staklene sferule su nađene i u uzorcima prikupljenim s Mjesečeve površine (slika 2.8 D).<sup>67</sup>

#### 2.1.4. Antropogena stakla

U prirodi se može naći različite vrste antropogenih stakala koja se na prvi pogled mogu zamijeniti s prirodnim staklima. Najčešće antropogeno staklo je natrij-kalcij silikatno staklo koje ima 70 – 75 % SiO<sub>2</sub>, 5 – 10 % CaO, 13 – 17 % Na<sub>2</sub>O i 1 – 5 % MgO.<sup>38</sup> Rimska stakla na arheološkim nalazištima su također bogata Na<sub>2</sub>O.<sup>68,69</sup> Ostala česta antropogena stakla su olovno silikatno staklo koje sadrži 20 – 35 % PbO i borosilikatno staklo koje sadrži 10 – 25 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Antropogena stakla se mogu nalaziti u raznim okolišima, a uslijed erozije mogu imati različite veličine i oblik.

U novije vrijeme u prirodi se ponegdje mogu naći i antropogene staklene sferule koje potječu od cestovnih oznaka. Sastav tih staklenih čestica najčešće odgovara natrij-kalcij silikatnim staklima<sup>70</sup>, a ponekad se koriste i staklene čestice s dodatkom PbO, a njihova distribucija je isključivo lokalna, vezana uz ceste.

Posebnu vrstu antropogenih sferula čini pepeo koji je nastao sagorijevanjem ugljena u termoelektranama, a može se taložiti na velikom području oko njegovog izvorišta.<sup>71</sup> Čestice pepela su većinom sferične i promjera od 1 do 200 μm. Nastaju taljenjem mineralnih čestica u ugljenu i sastoje se od silikatnog stakla<sup>38</sup>, ali mogu sadržavati i kristalinične faze kao što su kvarc, hematit i druge. Neke čestice pepela sadrže vesikule, a neke su šuplje. Kemijski sastav pepela ovisi o vrsti ugljena i postoje dvije glavne klase pepela: klasa F i klasa C. Klasa F sadrži

20 – 60 % SiO<sub>2</sub>, 5 – 35 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 – 40 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 1 – 12 % CaO, a klasa C sadrži 15 – 60 % SiO<sub>2</sub>, 20 – 30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 – 15 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 5 – 40 % CaO.<sup>72</sup> Nađene su i sferule industrijskog porijekla koje sadrže lechatelierit<sup>73</sup>, što ukazuje da se moraju uzeti u obzir i ostali indikatori iz sedimenta u kojem su nađene sferule kada se utvrđuje impaktni nastanak sferula nepoznatog porijekla.

## 2.2. Impakti

Impakt je sudar planetarnih tijela s različitim impaktorima čije se putanje sijeku. Impakt nastaje kada dovoljno veliki impaktor uđe u Zemljinu atmosferu bez značajnog usporavanja i udari u površinu svojom izvornom svemirskom brzinom (većom od 11 km/s). Impaktori mogu biti asteroidi ili jezgre kometa. To su obično relativno veliki objekti, više od 50 m u promjeru za kamene i više od 20 m u promjeru za željezne<sup>74</sup>, ali im veličina može biti i do nekoliko kilometara u promjeru.

Impakti mogu biti u stijensku podlogu, pri čemu nastaju impaktni krateri, u ocean, a mogu biti i atmosferski koji ne stvaraju kratere. Impaktori mogu biti vrlo različitih dimenzija; od par metara pa do desetak kilometara u promjeru, a brzina im može biti od 1 do 70 km/s. Zbog velike brzine kinetička energija čak i manjih tijela biti će velika, na primjer kameni meteorit promjera 6 m koji se kreće brzinom od 20 km/s oslobodit će pri udaru energiju proporcionalnu atomskoj bombi od 20 kt TNT. Sudar s većim objektom kao što je asteroid promjera nekoliko kilometara osloboditi će energiju koja se mjeri u milijunima do milijardama Mt TNT.<sup>74</sup>

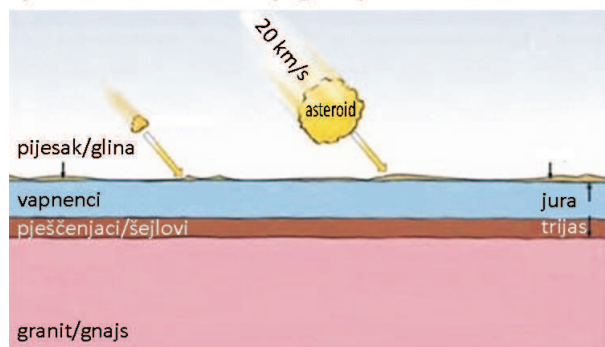
### 2.2.1. Nastanak impaktnog kratera

Termin “impaktni krater” koristi se za krater koji je nastao pri hiperbrzom sudaru Zemlje s nekim hladnim svemirskim tijelom - u impaktnom događaju ili skraćeno ‘impaktu’.

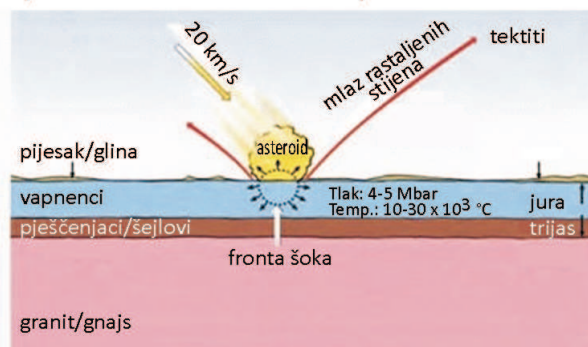
Impaktni krater nastaje uslijed udarnog vala (engl. *shock wave*) koji nastaje na mjestu udara i širi se radialno kroz stijene. Udarni valovi su visokotlačni valovi stresa koji ne nastaju pri drugim geološkim procesima. Širenje udarnog vala djeluje na površinu Zemlje i pokreće veliki volumen stijena, što uzrokuje izbacivanje materijala iz kratera prilikom njegovog iskapanja. Nastanak kratera je složen i kontinuiran proces koji uključuje i naknadnu modifikaciju nastalog kratera pod utjecajem gravitacije, ali u geološki vrlo kratkom vremenu.

U nastanku impaktnog kratera razlikuju se tri faze: 1) faza kontakta i kompresijskog šoka; 2) faza izbacivanja i nastanka inicijalnog kratera (engl. *transient crater*); 3) faza urušavanja i modifikacije inicijalnog kratera (slika 2.10).<sup>1, 74,75</sup>

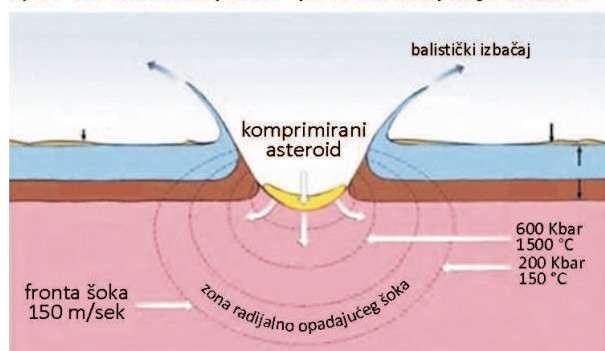
a) nekoliko milisekundi prije impakta



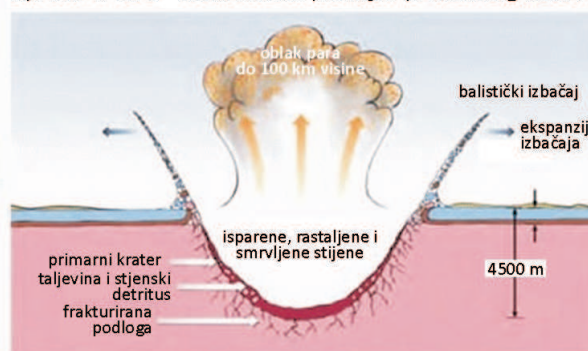
b) oko 10 milisekundi nakon impakta



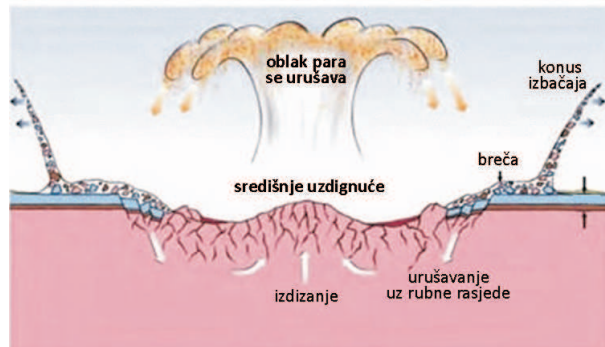
c) 60 ms nakon impakta - početak iskapanje kratera



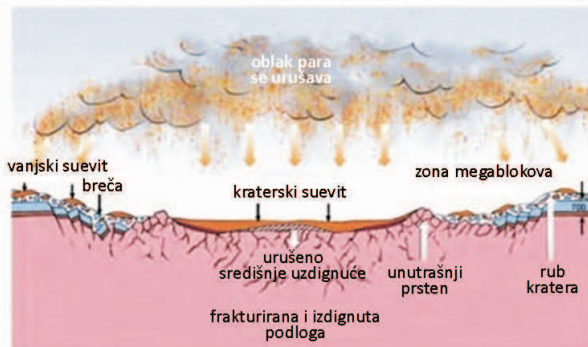
d) nakon 10 s - maksimalni promjer primarnog kratera



e) nakon 1 min. - urušavanje primarnog kratera i izbačaj



f) nakon 10 min. - završeno stvaranje kratera i taloženje

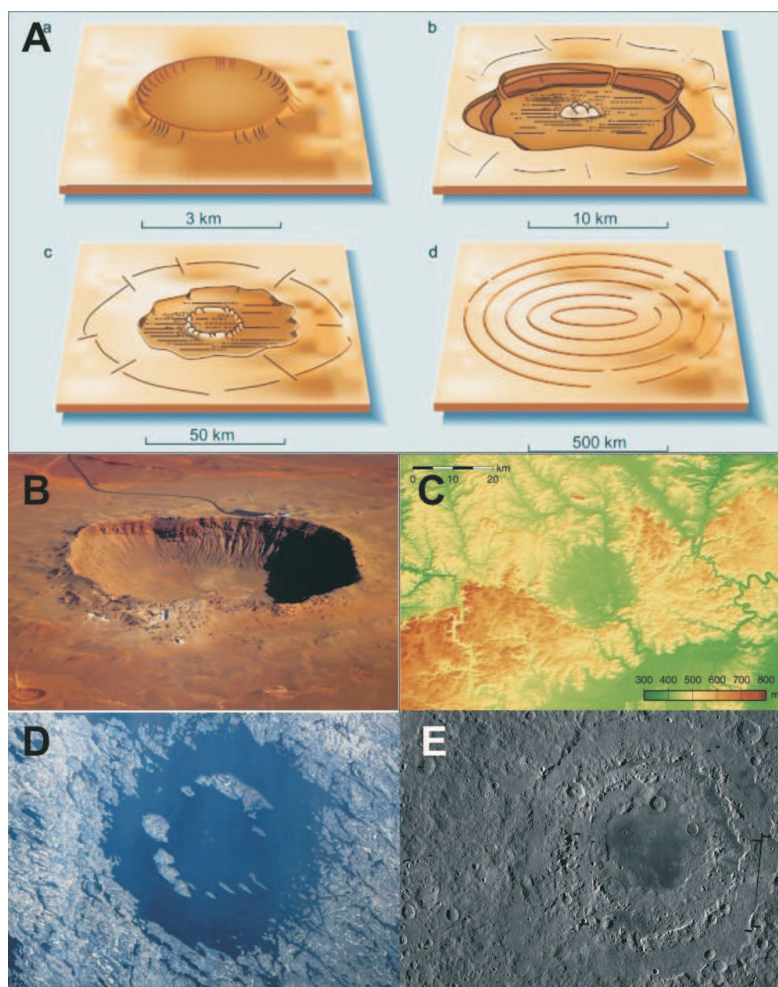


Slika 2.10. Faze nastanka impaktnog kratera<sup>1</sup>

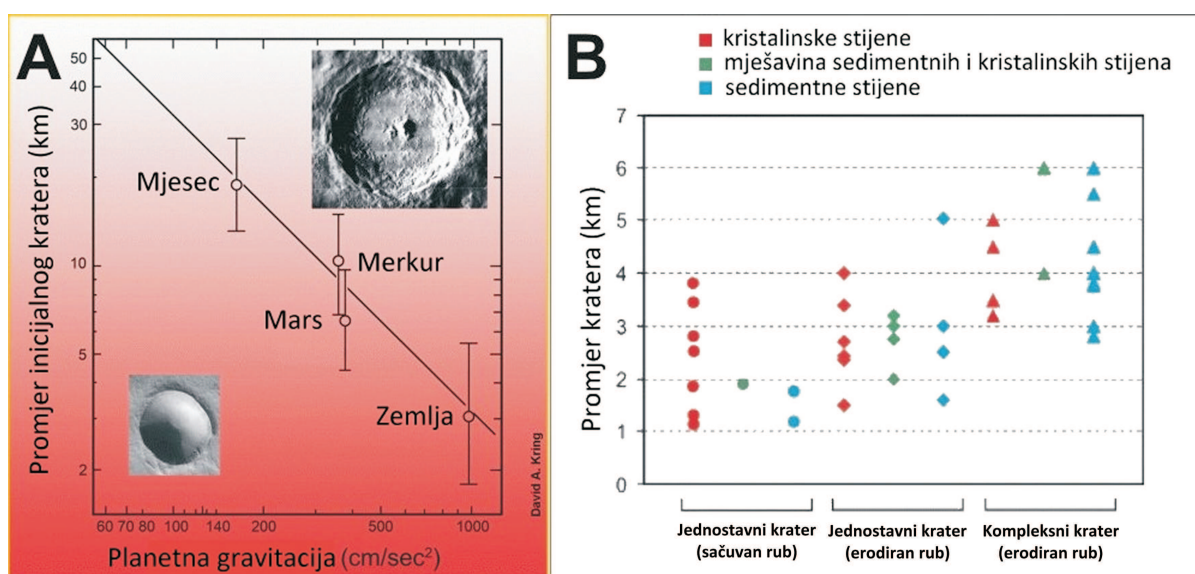
Stupanj do kojeg će se krater oblikovati tijekom faze modifikacije ovisi o njegovoj veličini, strukturi te svojstvima stijena na mjestu udara. Kod manjih kratera dolazi do urušavanja vanjskog ruba, pri čemu se oblik značajno ne mijenja. Kod većih kratera modifikacijska faza uključuje značajne promjene strukture, kao što su izdizanje središnjeg dijela dna kratera i urušavanje ruba kratera.

Ovisno o stupnju modifikacije, mogu nastati: a) jednostavni krateri, b) kompleksni krateri i c) impaktni bazeni (slika 2.11).<sup>76</sup> Veličina pojedinih tipova kratera ovisi o gravitaciji pa su tako

ti krateri na Zemlji i Mjesecu različito veliki<sup>77</sup>, ali to ovisi i o vrsti stijena (prvenstveno gustoći) na mjestu udara (slika 2.12)<sup>4</sup>.



Slika 2.11. A) Glavni tipovi impaktnih struktura (kratera)<sup>76</sup>, B) krater Barringer, C) krater Ries, D) krater Clearwater i E) Mare Orientale na Mjesecu



Slika 2.12. A) Granični promjeri iz jednostavnih u kompleksne krater na različitim planetima i Mjesecu<sup>78</sup>; B) Podjela poznatih impaktnih struktura različitog promjera ovisno o vrsti stijena na mjestu udara<sup>4</sup>

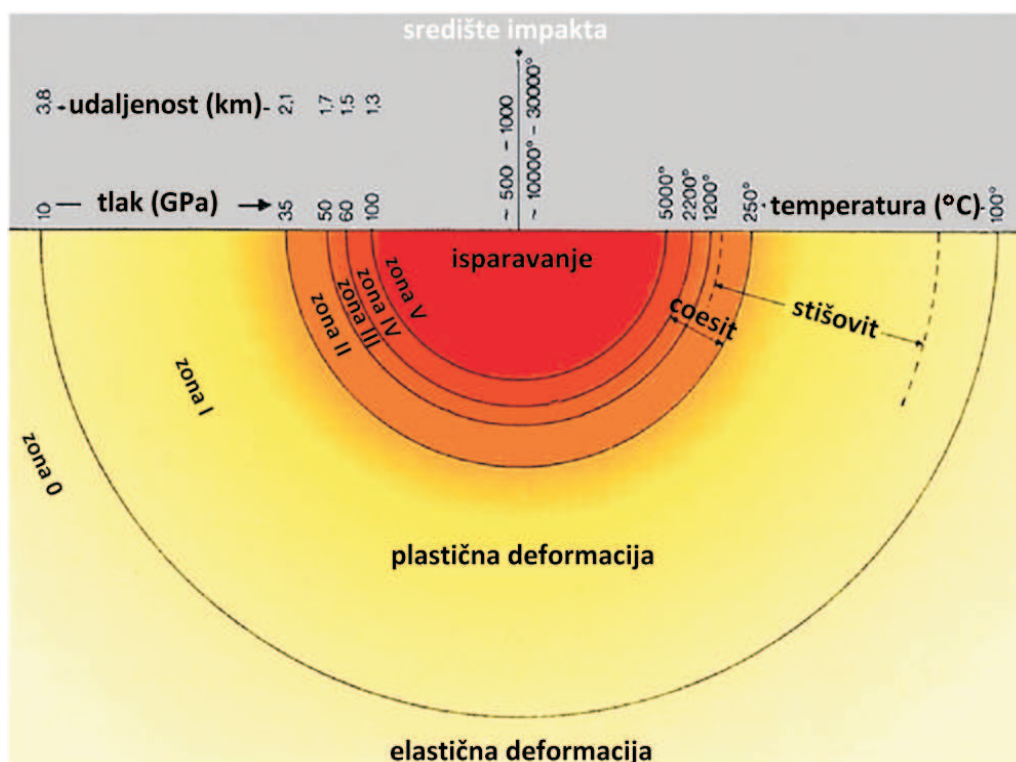
### 2.2.2. Mehanizmi impaktnog šoka

Eksperimentima koji simuliraju impaktni šok utvrđeno je više mehanizama kao što su intrakristalinična plastičnost, transformacija faza u čvrstom stanju i taljenje.

Najizraženiji mehanizam induciran impaktnim šokom je fazna transformacija pri visokoj kompresiji i taljenje uslijed relaksacije tlaka. Pri tome kvarc prelazi u amorfno stanje pri tlakovima od 5 do 35 GPa i mijenja se koordinacijski broj silicija iz 4 u 6.<sup>79</sup> Fazna transformacija je heterogena pri relativno nižim tlakovima i visokoj brzini naprežanja, a pri visokom tlaku je homogena.<sup>80</sup>

### 2.2.3. Mikrostrukture i metamorfizam inducirane impaktnim šokom

Određene mikrostrukture prihvaćene su kao karakteristične za metamorfizam induciran impaktnim šokom na temelju terenskog istraživanja, detaljnog istraživanja mikrostrukture i usporedbom s impaktnim pokusima. Posljedice impaktnog šoka nastaju pri tlakovima u rasponu od 5 do preko 100 GPa, temperaturi od 10000 °C (slika 2.13) i brzinom naprežanja (uzrokovanom kompresijskim šokom) u rasponu od  $10^6 \text{ s}^{-1}$  do  $10^9 \text{ s}^{-1}$ .<sup>79, 81</sup> Visoki tlak i temperatura uzrokuju deformacije, transformacije i raspad minerala koji su jedinstveni indikatori impaktnog događaja.



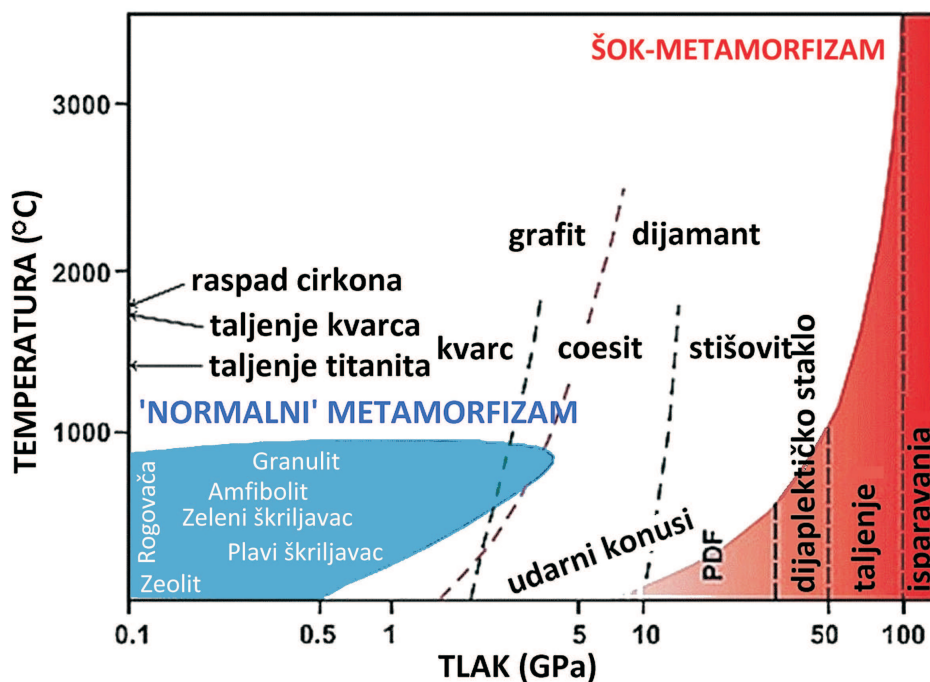
Slika 2.13. Shematski prikaz šok-metamorfizma u impaktnom krateru<sup>82</sup>



Produkti impaktnog šoka su drugačiji od ostalih geoloških mikrostruktura. Efekti šoka u mineralima su jedinstveni, često i jedini sačuvani tragovi impaktnog događaja. Čak i kad je krater potpuno erodiran, šokom metamorfizirani minerali mogu ostati sačuvani u impaktnom izbačaju i biti potvrda impaktnog događaja.

Učinci šok-metamorfizma su fizikalne i kemijske promjene u mineralima koje uključuju defekte kristalne rešetke, fazne transformacije, reakcije raspada, i promjene fizičkih i kemijskih svojstva.

Učinci i procesi tijekom kompresijskog i dekompresijskog šoka mogu se podijeliti na: a) deformacije - nastanak dislokacija, planarnih mikrostruktura (PDF), mozaicizam; b) fazne transformacije u visokotlačne mineralne faze i dijaplektičko staklo; c) raspad na čvrstu i plinovitu fazu; d) taljenje i uparivanje (engl. *vaporisation*) cijelih minerala (koji se naknadno skrute u staklo ili polikristalinični agregat) (slika 2.14).



Slika 2.14. Metamorfizam u ovisnosti o tlaku i temperaturi (prema French<sup>74</sup>, izmjenjeno)

Deformacijski i transformacijski efekti događaju se tijekom kompresijske faze udarnog vala, a raspad, taljenje i uparivanje (volatilizacija) su procesi kojima dominira temperatura, i događaju se tijekom dekompresijske faze kada tlak pada puno brže od temperature. Različiti minerali pokazuju jedinstveno ponašanje pod utjecajem udarnog vala.

Kako će se minerali ponašati pod kompresijskim impaktnim šokom najviše ovisi o njihovoj kristalnoj strukturi i kemijskom sastavu. Kristalna struktura određuje do kakve će deformacije doći. Kod minerala u čijoj su kristalnoj strukturi gradivne jedinice povezane

kovalentnim vezama (kvarc) ne može doći do dislokacije. Također, kod minerala koji nemaju hlapljivu komponentu ne može doći do dehidratacije i dekarbonizacije.

Šokom inducirani raspad tipičan je za karbonatne minerale kao što je kalcit. Oslobođanje CO<sub>2</sub> iz kalcita ne događa se pod visokim tlakom, ali može se dogoditi nakon dekompresije ako je temperatura dovoljno visoka. Pri nižim tlakovima u kalcitu dolazi do deformacije kristalne rešetke (dislokacija).

Efekti šoka u mineralima nisu samo nedvosmisleni pokazatelji impaktnog događaja, nego se mogu koristiti i za određivanje graničnih vrijednosti tlaka i temperature pri impaktnom događaju.<sup>81</sup>

Ponašanje poroznih i neporoznih materijala je također različito. Tako pijesak i pješčenjak šokiran tlakom od 15 GPa postižu temperaturu od 1000 °C, dok za kristal kvarca treba tlak od 45 GPa da bi postigao tu temperaturu (razlika poroznih i neporoznih stijena).<sup>79</sup>

#### 2.2.4. Produkti impaktnog događaja

Produkti impakta ovise o vrsti stijena na mjestu udara, tj. o njihovoj litologiji. Pri relativno velikim hiperbrzim impaktnim događajima na mjestu udara dolazi do taljenja značajnog volumena stijena, dok pri relativno malima dolazi samo do mehaničkog lomljenja stijena kao npr. u krateru Barringer u Arizoni.

##### 2.2.4.1. Makroprodukti

Sve stijene koje nastaju tijekom impaktnog događaja nazivaju se ‘impaktiti’, a dijele se ovisno o lokaciji u odnosu na impaktni krater (slika 2.15)<sup>83</sup>, izvorištu materijala i litološkim karakteristikama. Kriteriji klasifikacije su: veličina i raspon veličina čestica, relativni udio komponenti u breči (omjer fragmenata i matriksa), efekti šok-metamorfizma u fragmentima i kristaliničnost taljevina.<sup>84</sup>

Udarni konusi (engl. *shatter cones*) su karakteristični setovi izbrazdanih konusnih pukotina koji nastaju pri relativno niskom tlačnom šoku (2 – 10 GPa) u stijenama impaktnih struktura. Oni su jedini makroskopski dijagnostički efekt impaktnog šoka, a mogu biti manji od 1 cm pa sve do nekoliko metara veliki.<sup>3</sup> Udarni konusi se obično nalaze u stijenama koje čine dno kratera, a česti su i u centralnom (središnjem) uzvišenju (engl. *central uplift*) u kompleksnim kraterima (slika 2.15). Mogu biti erodirani pa se mogu naći i kao klasti

(fragmenti) u mlađoj breči. Udarni konusi mogu nastati u svim vrstama stijena (karbonatima, klastičnim sedimentima, granitu i drugim kristaliničnim stijenama). Makar nastaju pri relativno niskom tlaku, na površini velikih konusa može se uočiti lokalizirano taljenje i nastanak stakla.<sup>74</sup>

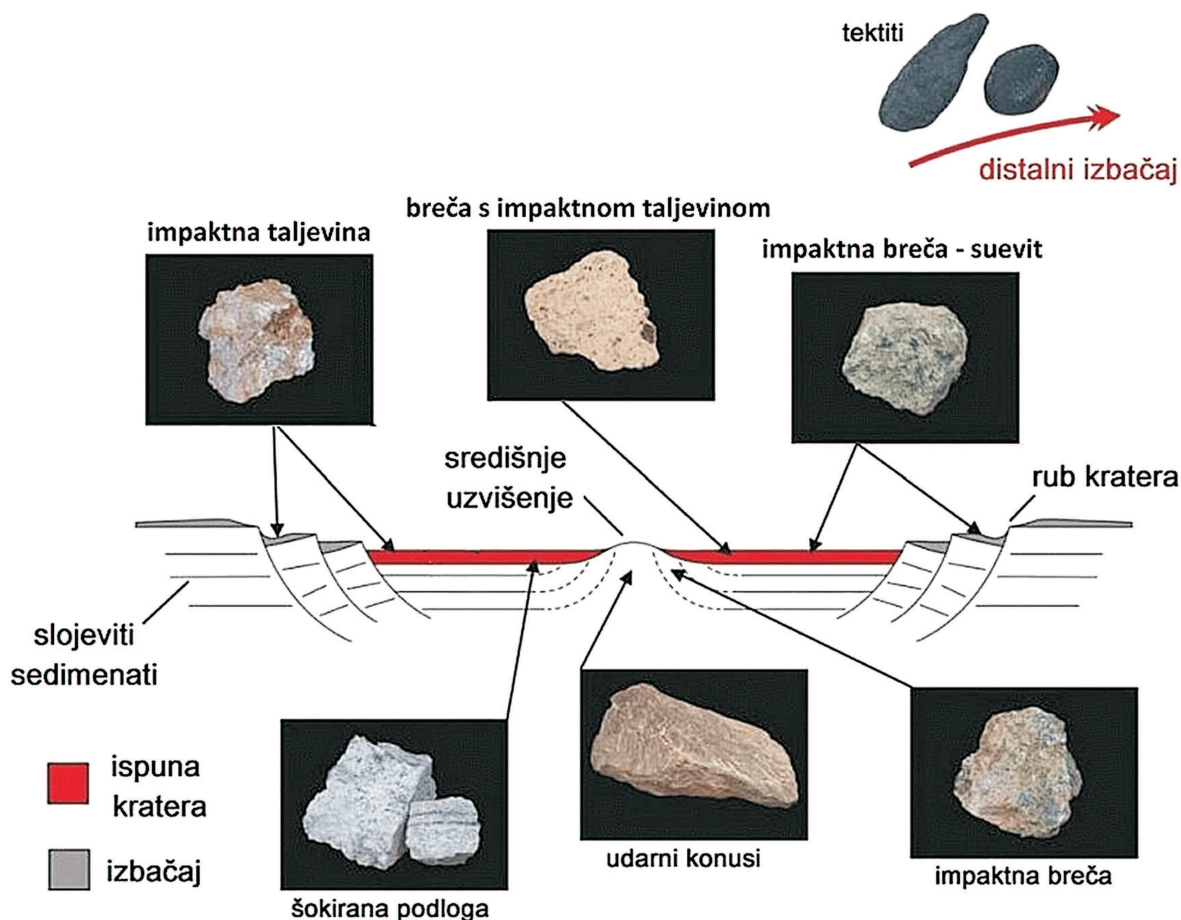
Breča je stijena koja sadrži uglate fragmente različitih vrsta stijena okružene sitnozrnatim matriksom (koji može biti sličan ili različit od fragmentiranog materijala) ili mineralnim cementom. Breče mogu nastati različitim geološkim procesima (na primjer tektonski, vulkanski). Impaktna breča se može naći na više mjesta u impaktnoj strukturi, u centralnom uzvišenju, u sedimentu koji ispunjuje krater, ali i u proksimalnom izbačaju (slika 2.15). Impaktna breča može sadržavati i matriks koji je staklasti ili je nastao kristalizacijom impaktne taljevine (engl. *impact-melt breccia*).

Sueviti se klasificiraju kao impaktna breča koja sadrži impaktno staklo i fragmente stijena metamorfizirane impaktnim šokom u klastičnom matriksu. Naziv “suevit” dolazi od lokaliteta gdje su prvotno nađeni kod kratera Ries u Njemačkoj, po nazivu Rimske provincije ‘Suevia’. Suevit sadrži litološke i mineralne klaste u svim stupnjevima šok-metamorfizma uključujući i impaktne taljevine koje mogu biti u staklenoj (amorfnoj) ili kristaliničnoj fazi.<sup>84</sup> Klastični matriks je najčešće sivi i sadrži tamne komade homogenog, djelomično i potpuno rekristaliziranog stakla.<sup>85,86,87,88</sup> Sueviti se mogu naći u sedimentu koji ispunjuje krater, i u proksimalnom izbačaju (slika 2.15).

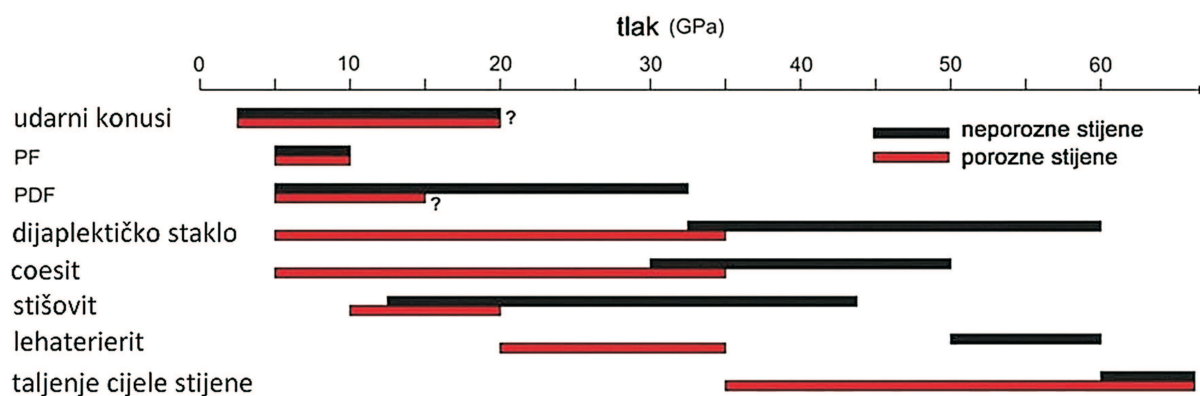
Istraživanja su pokazala da impakt u kristaliničnu podlogu stvara impaktne taljevine koje hlađenjem daju stijene (engl. *impact melt-rock*) koje imaju strukturu magmatskih stijena. Takve stijene se mogu naći u ispuni kratera i u proksimalnom izbačaju (slika 2.15).

U impaktnim strukturama koje sadrže neki udio sedimentnih stijena (kristalinična podloga prekrivena sedimentnim stijenama) nastaju različite smjese taljevine i komada stijena koje se mogu klasificirati kao ‘sueviti’ (impaktna breča koja sadrži klastični matriks s fragmentima i krhotinama impaktnog stakla, šokiranih minerala i klaste različite litologije). Mjestimično se mogu naći i manji komadi impaktnog stakla nepravilnog oblika ugrađeni u veće mase suevita. Novija istraživanja u impaktnim strukturama nastalim u pretežito sedimentnim stijenama ukazuju na nastanak impaktne karbonatne taljevine koja u ranijim istraživanjima nije bila prepoznata.

Sedimentne stijene razlikuju se od kristaliničnih stijena jer imaju veću poroznost, najčešće su uslojene i mogu biti bogate volatilima ( $H_2O$ ,  $CO_2$  i  $SO_x$ ), a ta svojstva imaju značajan utjecaj na procese pri impaktnom događaju (slika 2.16).<sup>89</sup>



Slika 2.15. Impaktni makroprodukti i njihova nalazišta<sup>83</sup>



Slika 2.16. Usporedba šok-metamorfizma u kvarcu u poroznim i neporoznim stijenama<sup>89</sup>

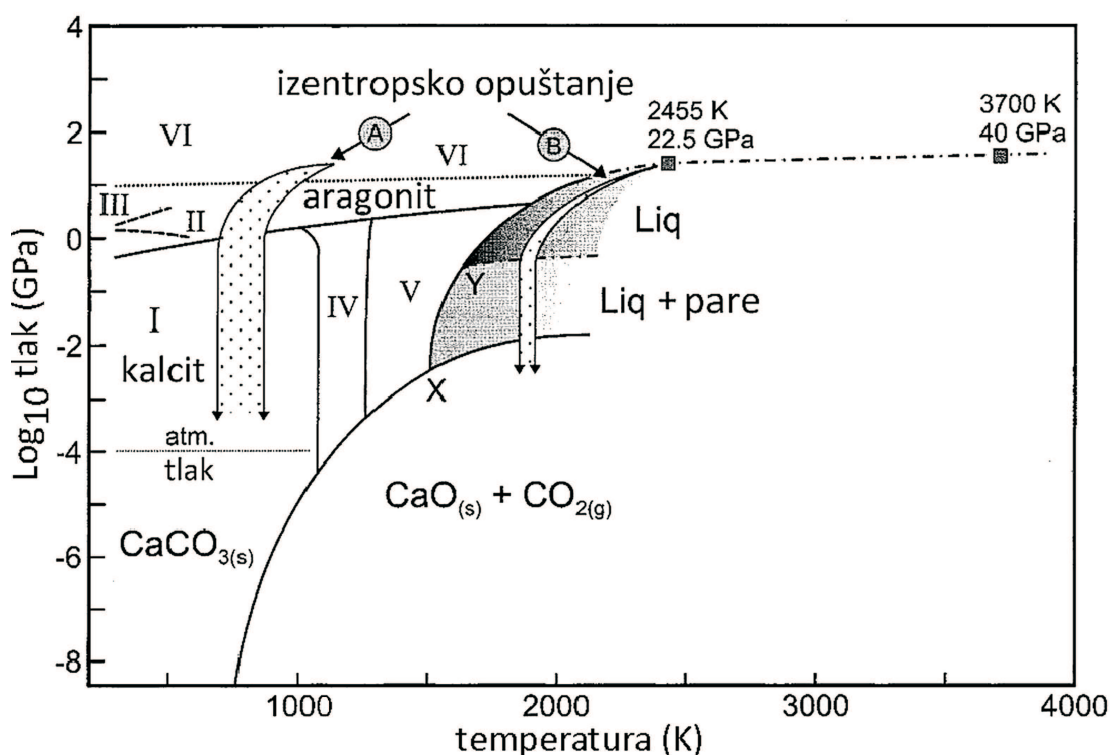
Dokazi da je neka taljevina karbonatnog porijekla su strukture koje nastaju zbog ne miješanja taljevine, kao što su karbonatne sferule, kristali kalcita u klastima impaktnog stakla, silikati bogati CaO-MgO i impaktna stakla bogata CaO-MgO-CO<sub>2</sub>.

U krateru Haughton (Kanada) komadi stijena se nalaze uklopljeni u karbonatno-silikatnom matriksu. Silikatna komponenta matriksa sadrži staklo bogato Si, Al i Mg, a karbonatna komponenta je mikrokristalinični kalcit koji sadrži vrlo mali udio Si i Al. Nađene su

i kalcitne sferule u silikatnom staklu s kojim tvore mikrostrukturu karakterističnu za taljevine koje se ne miješaju. Može se zaključiti da je došlo do disocijacije Ca-Mg komponente dolomita i da je Mg ušao u silikatnu taljevinu, dok Ca komponenta tvori  $\text{CaCO}_3$ -dominantnu taljevinu.<sup>90,91</sup>

Dokazi karakteristični za karbonatno-silikatne taljevine koje se ne miješaju nađeni su i u suevitima na pojedinim lokalitetima u krateru Ries.<sup>92</sup> Iz regionalne distribucije suevita s i bez karbonatne taljevine mogu se povezati s različitim izvorišnim stijinama.

Pokusi su pokazali da se će pri tlaku većem 10 GPa i temperaturi višoj od 2000 K nastati karbonatna taljevina, ali da neće doći do disocijacije karbonata uz oslobađanje  $\text{CO}_2$  (slika 2.17).<sup>90</sup>



Slika. 2.17. Fazni dijagram za  $\text{CaCO}_3$ .<sup>90</sup>

Određena količina  $\text{CaCO}_3$  se može raspasti pri relaksaciji tlaka zbog visoke temperature. Međutim, raspad karbonata biti će inhibiran jer će zbog brzog hlađenja doći do rekombinacije  $\text{CO}_2$  i CaO. Brzina difuzije  $\text{CO}_2$  može limitirati količinu oslobođenog plina iz karbonatne taljevine.<sup>93</sup>

Hlađenjem karbonatne taljevine neće nastati staklo čak i kad je hlađenje vrlo brzo, zbog ionske prirode karbonatne taljevine. Ionske taljevine sastavljene su od aniona i kationa povezanih ionskim silama i ne mogu polimerizirati što je uvjet za nastanak stakla. Ako se čisti kalcit rastali, kristalizirati će natrag u kalcit, tako da nastali produkt može biti vrlo sličan izvorišnoj stijeni.<sup>90</sup>

#### 2.2.4.2. Mikrostrukture

Pri relativno niskom tlaku nastaju planarne mikrostrukture koje uključuju samo djelomičnu i lokaliziranu deformaciju kristala (planarne pukotine, PF), a pri nešto višem tlaku nastaju planarne deformacijske strukture (engl. *planar deformation features*, PDF).

Planarne deformacijske strukture pojavljuju se kao višestruki setovi jako uskih ( $< 2 - 3 \mu\text{m}$ ) paralelnih lamela, koje su razmaknute od 2 do 10  $\mu\text{m}$ , a presijecaju cijeli kristal (npr. kvarca). Planarne deformacijske strukture se razlikuju od pukotina nastalih tektonskim procesima koje su znatno deblje (10  $\mu\text{m}$ ), jače razmaknute ( $\geq 20 \mu\text{m}$ ), diskontinuirane i ponekad zakrivljene.

U kvarcu su planarne deformacijske strukture najčešće orijentirane paralelno s određenim kristalografskim ravninama:  $c\{0001\}$ ,  $\omega\{1013\}$  i  $\pi\{1012\}$ .<sup>3</sup> Eksperimentalno se utvrdilo da planarne deformacijske strukture u kvarcu nastaju pri tlakovima od 7 – 35 GPa.<sup>74, 79</sup>

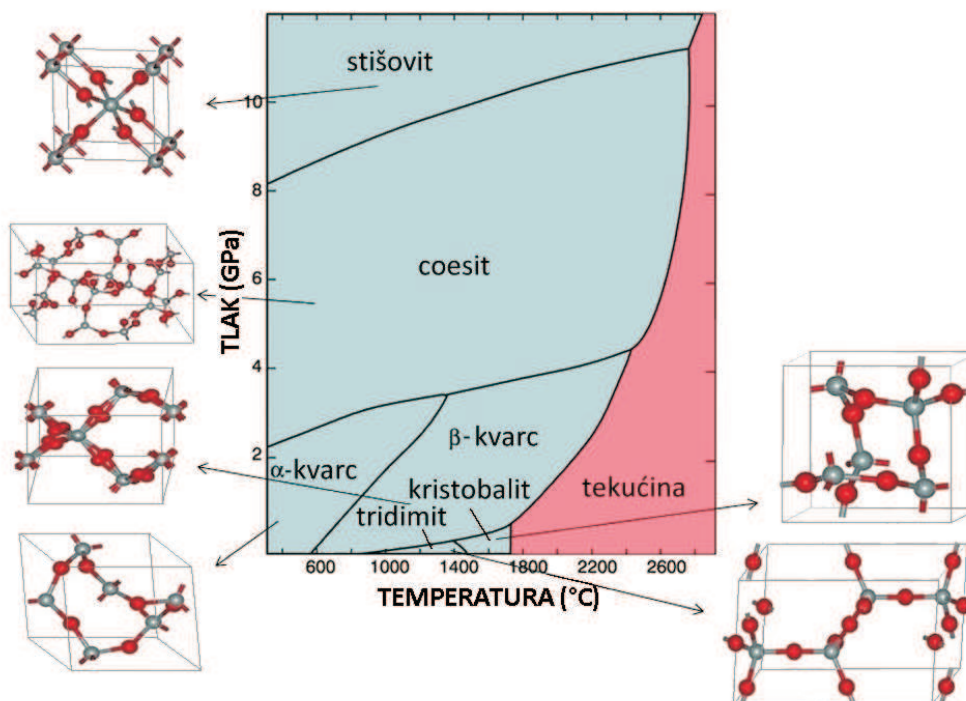
Učestalost različitih orijentacija planarnih deformacijskih struktura značajno varira ovisno o tlaku. Planarne deformacijske strukture paralelne s  $\omega\{1013\}$  nastaju pri tlakovima od 7 do 10 GPa, a paralelne s  $\pi\{1012\}$  pri oko 20 GPa. Pri višim tlakovima (20 – 30 GPa) ukupni broj setova planarnih deformacijskih struktura se povećava i nastaju i u drugim orijentacijama i manje su razmaknute.<sup>74</sup> U pojedinim planarnim deformacijskim strukturama kristalna struktura kvarca je jako deformirana tako da je kvarc prešao u amorfnu fazu. U izmijenjenim, geološki starim i metamorfiziranim uzorcima amorfna faza u ravninama planarnih deformacijskih struktura rekristalizira natrag u kvarc i u tom procesu nastaju nizovi malih (1 – 2  $\mu\text{m}$ ) inkluzija tekuće faze uz originalnu ravninu. Takve pojave se još nazivaju 'dekorirane' planarne deformacijske strukture<sup>79, 94</sup>, a mogu nastati i nizovi malih mozaičnih kristala kvarca.

Planarne deformacijske strukture mogu se naći i u drugim mineralima kao npr. plagioklasima, ali su teže uočljive pa se rjeđe koriste.

#### 2.2.4.3. Visokotemperaturne i visokotlačne promjene

Kvarc je jedan od najčešće korištenih minerala kao indikatora za metamorfizam šokom, kao i za kalibraciju tlaka. Kvarc pokazuje veliku raznolikost šokom induciranih deformacija i transformacija: PF, PDF, mozaicizam, transformaciju u coesit i stišovit, prijelaz u amorfnu fazu i taljenje.

Visokotemperaturni polimorfi kvarca su tridimit i kristobalit (slika 2.18) koji se mogu naći kao metastabilne faze na niskim temperaturama, gdje je njihova pretvorba (inverzija) u kvarc inhibirana brzim hlađenjem, na primjer u vulkanskom izbačaju, Mjesečevim stijenama i meteoritima.



Slika 2.18. Fazni dijagram  $\text{SiO}_2$

Tridimit može kristalizirati u više kristalnih sustava. Najčešći pri normalnom tlaku su  $\alpha$  koji je rompski i  $\beta$  koji je heksagonski.

Kristobalit također može kristalizirati u više kristalnih sustava, tako da pri visokim temperaturama ima kubičnu strukturu ( $\beta$ ), a hlađenjem ispod  $250\text{ }^\circ\text{C}$  prelazi u tetragonsku ( $\alpha$ ).

U impaktnoj strukturi Chesapeake Bay nađeni su monoklinski tridimit i  $\alpha$ -kristobalit u impaktnim taljevinama bogatim fragmentima stijena.<sup>95</sup> Da bi tridimit i kristobalit kristalizirali morala je temperatura taljevine biti viša od  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , a zatim se naglo ohladila, dovoljno brzo da spriječi potpuni prijelaz kristobalita i tridimita u kvarc.

$\alpha$ -kristobalit je nađen u impaktnim taljevinama u krateru Popigai<sup>17</sup>, u krateru Ries<sup>96</sup>, u impaktnoj strukturi Chixculub, u krateru Bosumtwi i drugim impaktnim kraterima<sup>97,98</sup>, a nalazi se u dijaplektičkom staklu, u inkluzijama visokotemperaturnog silikatnog stakla (lechatelierit) i kao samostalni klasti u impaktnim taljevinama i suevitima.

Tridimit i kristobalit ne mogu se koristiti kao siguran indikator impaktnog šok metamorfizma, ali mogu dati informacije o tlakovima i temperaturi tijekom nastanka impaktne taljevine.

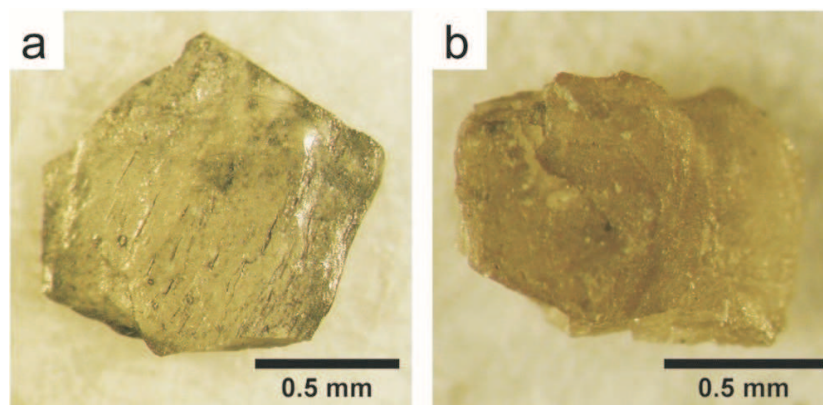
Visokotlačni udarni val može minerale u stijenama na mjestu udara pretvoriti u nove faze koje su stabilne samo pri visokom tlaku kao u dubljim dijelovima Zemljine kore. Ako se takve visokotlačne mineralne faze nađu u površinskim stijenama, u kružnoj strukturi to je siguran dokaz za udarni val i impaktni događaj.<sup>3</sup>

Dva visokotlačna polimorfa kvarca su coesit i stišovit (slika 2.18), a koriste se kao indikatori metamorfizma induciranog impaktnim šokom u impaktnim strukturama. Coesit i stišovit mogu nastati tijekom transformacije u čvrstom stanju ili direktnom kristalizacijom iz taljevine.  $\alpha$ -kvarc kristalizira u trigonskom, coesit u monoklinskom, a stišovit u tetragonskom kristalnom sustavu.

Coesit se javlja u obliku bezbojnih do smeđih polikristaliničnih agregata veličine 100 – 200  $\mu\text{m}$  sa zrnima manjim od 1  $\mu\text{m}$ , često okruženima diaplektičnim staklom ili izotropičnim kvarcom.<sup>94</sup> U sedimentnim stijenama može nastati pri tlakovima već od 5,5 GPa i čest je pri tlakovima od 10 GPa.<sup>99</sup> U pješčenjacima nastaje pri dosta nižem tlaku nego u kristaliničnim stijenama što se tumači utjecajem poroznosti i interakcija pri kolapsu pora. Zbog poroznosti se u tim stijenama tijekom i nakon šoka razvija puno viša temperatura, najviše u porama i pukotinama gdje i nastaje visokotlačni polimorf.<sup>100,101</sup> Coesit u suevitima u krateru Ries je nastao kristalizacijom iz silikatne taljevine pri visokim tlakom, a proces je povezan s prisutnošću inkluzija u kvarcu iz kojeg je nastao.<sup>102</sup>

Stišovit može nastati u neporoznim kristalnim stijenama pri tlakovima od 12 – 45 GPa, a coesit pri većem tlaku od 30 GPa do 60 GPa, što je suprotno ravnotežnom procesu gdje coesit nastaje pri nižim tlakovima od stišovita.<sup>79</sup> Ta se pojava događa jer stišovit nastaje tijekom kompresijskog šoka, dok coesit kristalizira tijekom tlačne relaksacije.<sup>103</sup>

U impaktnim strukturama mogu se naći i dijamanti koji su nastali uslijed impaktnog šoka (slika 2.19). Dijamant kristalizira u kubičnom sustavu, ali impaktni dijamanti mogu imati heksagonsku strukturu i naziva se lonsdaleit.<sup>104</sup>



Slika 2.19. Impaktni dijamanti iz kratera Popigai<sup>105</sup>



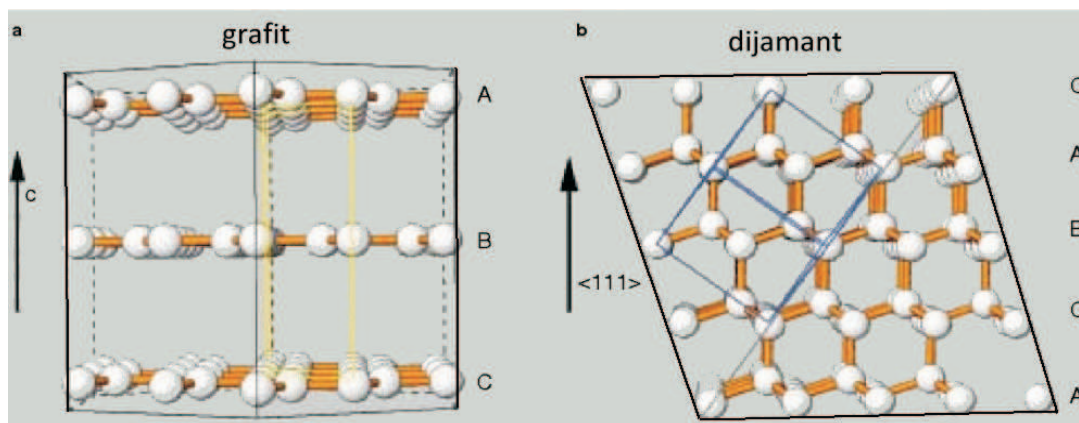
U krateru Popigai u Rusiji nađeni su impaktni polikristalinični dijamanti veličine do 1 cm. Imaju slične mineraloške (habitus kristala) i kristalografske karakteristike kao grafit iz kojega su nastali, što ukazuje da su nastali impaktnim šokom induciranom transformacijom u čvrstom stanju. Impaktni dijamanti bojom variraju od crnih, sivih i smeđih do žuto-bijelih. Veličina pojedinih kristalita u polikristaliničnom agregatu je do 1  $\mu\text{m}$ .<sup>106</sup>

Brojna istraživanja upućuju da su impaktni dijamanti polikristalinični agregati kubične i heksagonske faze.<sup>104</sup>

Po opaženim transformacijama u mineralima nađenima uz dijamante, može se procijeniti da je najniži tlak potreban za transformaciju grafita u dijamant 35 GPa. U centralnoj zoni impaktnog događaja temperatura je toliko visoka da će stijene na mjestu udara ispariti i biti rastaljene, a nastali dijamanti će biti uništeni. Minerali koji sadrže ugljik mogu reagirati sa silikatnom taljevinom i tvoriti silicijev karbid moisanit (SiC).

U krateru Popigai impaktni dijamanti nađeni su u suevitima i impaktnim taljevinama u zoni gdje je grafita bilo u značajnoj količini, a raspon tlakova je bio od 35 – 60 GPa.<sup>104,105</sup> U krateru Ries impaktni dijamanti su nađeni samo u suevitima i veličine su do 300  $\mu\text{m}$ .<sup>107</sup>

Za pretvorbu grafita u dijamant potrebna su dva procesa na razini atoma (slika 2.20). Heksagonski slojevi ugljika trebaju se približiti po osi c kompresijom, a zatim treba heksagonski raspored atoma preći u kubični.<sup>81</sup>



Slika 2.20. Usporedba kristalne strukture grafita i dijamanta<sup>81</sup>

Viši tlakovi (35 – 45 GPa) koji prenose više energije u kristal ne uzrokuju nastanak planarnih deformacijskih struktura, već uzrokuju prijelaz cijelog kristala u amorfnu fazu - dijaplektičko staklo. Takvo staklo nastaje transformacijom u čvrstom stanju i razlikuje se od stakla dobivenog taljenjem minerala na temperaturi višoj od njihovog tališta. Dijaplektička stakla zadržavaju originalnu strukturu minerala i oblik kristalnog zrna. Makar su optički izotropna, istraživanja rendgenskom difrakcijom na kvarcnim i feldspatnim diaplektičnim

staklima (maskelinit) su pokazala da zadržavaju dosta uređenosti atomske strukture originalnog kristala. Kvarc i feldspat su najčešći minerali koji prelaze u dijaplektičko staklo.<sup>74</sup>

Karakteristična svojstva dijaplektičkih stakala su posljedica djelomičnog uređenja dalekog doseg koji su naslijedila iz krutine. Dijaplektička stakla u prirodnim impaktnim stijenama rekristaliziraju u karakteristične strukture koje ovise o tlaku do kojeg su šokirani. Pri tlaku manjem od 35 GPa staklo posmeđi. Pri višim tlakovima nastaju mikrostrukture od sferičnih kristala  $\alpha$ -kvarca u istoj orijentaciji, a pri još višim tlakovima nastaju u različitim kristalografskim orijentacijama.<sup>80,94</sup>

Stijene nastale iz impaktnih taljevina imaju staklastu ili sitno do krupno kristaliničnu strukturu, a obično sadrže stijene i fragmente minerala koji su izmijenjeni impaktnim šokom.

Impaktna stakla su slična vulkanskim staklima, ali su povezana s mineralima transformiranim impaktnim šokom što upućuje da su nastala pri impaktnom događaju. Imaju homogeni kemijski sastav, ali su na mikroskopskoj razini izrazito heterogena. U impaktnim staklima se vide tekture tečenja i sadrže vesikule.<sup>100</sup>

Taljenje pojedinih minerala počinje pri tlakovima od 50 GPa i potpuno se rastale na oko 60 GPa u neporoznim kristaliničnim stijenama. U pješčenjacima, pojedina kvarcna zrna tale se već pri tlaku od 20 GPa, a cijela stijena se rastali pri tlakovima većim od 30 – 35 GPa. Taljevine minerala i stijena imaju isti sastav kao i originalni mineral ili smjese minerala.

Pri impaktnom šoku svako mineralno zrno se trenutno zagrije na temperaturu uzrokovanu šokom koja ovisi o tlaku, gustoći i stlačivosti samih minerala. Ako je ta temperatura više od temperature taljenja minerala, svako zrno tog minerala u stijeni će se rastaliti trenutno i neovisno o susjednim mineralima. Raspored taljevine će biti jednak rasporedu izvornih mineralnih zrna. Takvim selektivnim taljenjem nastaju neobične strukture gdje jedan ili više minerala u stijeni pokazuju tipična svojstva taljevina dok ostali, čak i susjedni mineral to ne pokazuju. Često se može uočiti da se zrno feldspata rastalilo, ali susjedno zrno kvarca nije (tablica 8).

Tablica 8. Vrste impaktnih stakala nastalih taljenjem

	<b>opis produkta</b>	<b>proces nastanka</b>
mineralno staklo	staklo istog sastava kao i izvorni mineral	selektivno taljenje pojedinih minerala
intersticijsko impaktno staklo	staklo ima sastav koji je smjesa susjednih minerala	lokalno taljenje granica mineralnih zrna
impaktno staklo	staklo ima sastav cijele stijene	taljenje cijele stijene

U suevitima se mogu naći različite vrste impaktnog stakla koje sadrže neki udio kristalita u amorfnoj osnovi.<sup>27,108</sup> Morfologija tih kristala ukazuje na brzu kristalizaciju iz taljevine pri čemu je nastala “spinifex” struktura. Stakla se razlikuju po vrsti minerala čije kristale sadrže, pa tako mogu sadržavati klinopiroksene ili plagioklase, a mogu sadržavati i čestice gline (montmorilonit).

Raznoliki kemijski sastav impaktnih stakala upućuje da su nastale miješanjem različitih stijena koje su se našle u zoni taljenja na mjestu udara. U većini slučajeva stupanj miješanja i homogenizacije je dovoljno visok da daje relativno jednolik sastav taljevine. U nekim slučajevima miješanje je nepotpuno, a do kojeg stupnja će se izmiješati impaktne taljevine ovisi o litološkim razlikama stijena na mjestu udara. Strukturni dokazi nemiješanja silikatnih taljevina su kapljice jednog stakla raspršene u matriksu različitog sastava i jasne granice između dvaju stakala.<sup>109</sup> Većina impaktnih stakala predstavlja smjesu taljevina različitih stijena, jer njihov sastav ne odstupa značajno od prosječnog sastava taljevine, a ne odražava sastav ni monomineralne taljevine ni binarne smjese glavnih minerala koji tvore stijenu.<sup>110</sup>

Staklena faza u impaktnim staklima predstavlja intersticijsku taljevinu koja je prešla u staklenu fazu prije nego što je kristalizacija završila. Kemijska heterogenost stakla ukazuje da je do razdvajanja kristalne i tekuće faze došlo zbog kristalizacije pri neravnotežnim uvjetima tijekom brzog hlađenja. Kemijska heterogenost može se objasniti i kristalizacijom nepotpuno homogenizirane taljevine.<sup>96</sup>

Visokotemperaturno silikatno staklo lechatelierit nastaje taljenjem kvarca na temperaturi višoj od 1713 °C i za taj proces potreban je tlak viši od tlaka pri kojem će se cijela stijena rastaliti (50 GPa). Ovo staklo ima teksture tečenja i šupljine od mjehurića što upućuje da nastaje iz taljevine pri niskom tlaku (tablica 9). Često se može naći u kraterima na pješčenjacima, za razliku od feldspatnog stakla koji je karakteristično za visoko šokirane kristalinične stijene.

Tablica 9. Razlike između dijaplektičkog stakla i visokotemperaturnog silikatnog stakla

dijaplektičko staklo	visokotemperaturno silikatno staklo (lechatelierit)
<ul style="list-style-type: none"> <li>sačuvana morfologija i struktura izvorišnih kristala (granice zrna, orijentirane inkluzije)</li> <li>nema teksture tečenja i vesikula</li> <li>sadrži inkluzije polikristaliničnih agregata visokotlačnih polimorfa (coesit i rjeđe stišovit)</li> <li>struktura s nekim udjelom uređenja dugog dosega</li> <li>rekristalizira u <math>\alpha</math>-kvarc i kristobalit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>glatke granice zrna koje ukazuju na nastanak iz taljevine</li> <li>sadrži teksture tečenja i vesikule</li> <li>ne sadrži inkluzije visokotlačnih polimorfa</li> <li>struktura bez uređenja dugog dosega</li> <li>rekristalizira u kristobalit</li> </ul>

Struktura impaktnog stakla ovisi o brzini hlađenja taljevine, sastavu i temperaturi taljevine te udjelu plinovite faze u njoj. Brzina hlađenja impaktne taljevine određuje brzinu kristalne nukleacije i rasta kristala. Temperatura i sastav taljevine određuju njenu gustoću i viskoznost koja utječe na mogućnost migracije iona kroz taljevinu i nastanak kristala. Visoki udio plinovitih faza u taljevini smanjuje njenu viskoznost što rezultira većim kristalima čak i pri nižoj temperaturi.

Prema svom obliku, vrsti staklenog matriksa i stupnju šokiranosti mineralnih inkluzija, impaktna stakla se mogu podijeliti u tri skupine: a) homogena stakla (bez klasta), b) stakla siromašna i c) stakla bogata fragmentima kristaliničnih stijena.<sup>26</sup>

Homogena stakla nastaju kada su kristalinične stijene dominantna litologija na mjestu udara. U slučajevima kad se na mjestu udara nalaze sedimentne ili miješane sedimentne i kristalinične stijene, zbog razlike u sastavu i temperaturi taljevine različitog litološkog porijekla nastat će heterogeni produkti.<sup>111</sup>

U krateru Ries osim impaktnog stakla u suevitima, na lokaciji Polsingen nađeno je crveno impaktno staklo koja sadrži fragmente kristalinične stijene s različitim stupnjem šok-metamorfizma. Crvenu boju matriksa daju sitni kristalići hematita.<sup>96</sup>

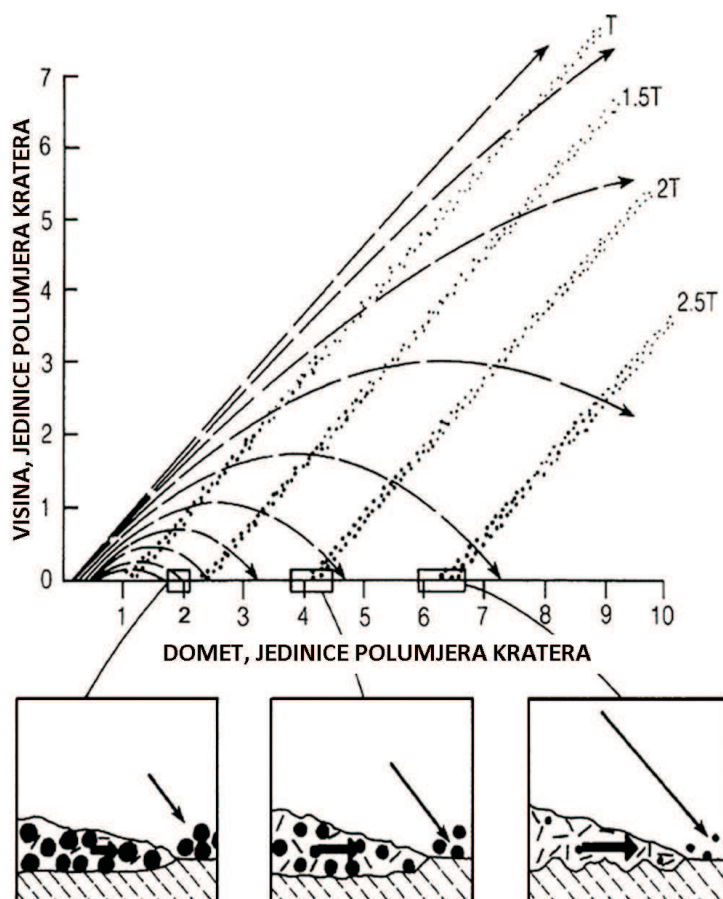
#### 2.2.4.4. Izbačaj

Tijekom nastanka velikih impaktnih kratera rastaljene i izmrvljene stijene bivaju izbačene iz kratera i padaju na velikom području Zemljine površine.

Većina impaktnog materijala je izbačena po balističkoj putanji na udaljenost koja ovisi o brzini i kutu izbačaja što ovisi i o gravitaciji i o radijusu planete.<sup>35</sup> Materijal koji potječe od stijena koje se nalaze najbliže središtu udara impaktora je izbačen prvi i putuje najvećom brzinom i po strmijoj putanji (veći kut izbačaja) (slika 2.21).

Izbačaj koji potječe od stijena koje su se nalazile podalje od središta mjesta udara, izbačen je kasnije i putuje sporije te pada bliže rubu kratera, jer je izbačen pod manjim kutem.<sup>77,112</sup> Zato je izbačaj nađen na većoj udaljenosti od kratera pokazuje viši stupanj šokiranosti i sastoji se pretežito od malih komada rastaljenih izvorišnih stijena, a njegov kemijski sastav upućuje da su ta staklena tijela nastala od površinskih stijena na mjestu udara.

Većina taljevine nastale u impaktnom događaju taloži se unutar ili u blizini nastalog kratera. Impaktna breča, sueviti i impaktne taljevine (opisane u poglavlju 2.2.4.) koje nalazimo u blizini kratera (do 5  $\phi$ ) nazivaju se 'proksimalni izbačaj' (slika 2.15).

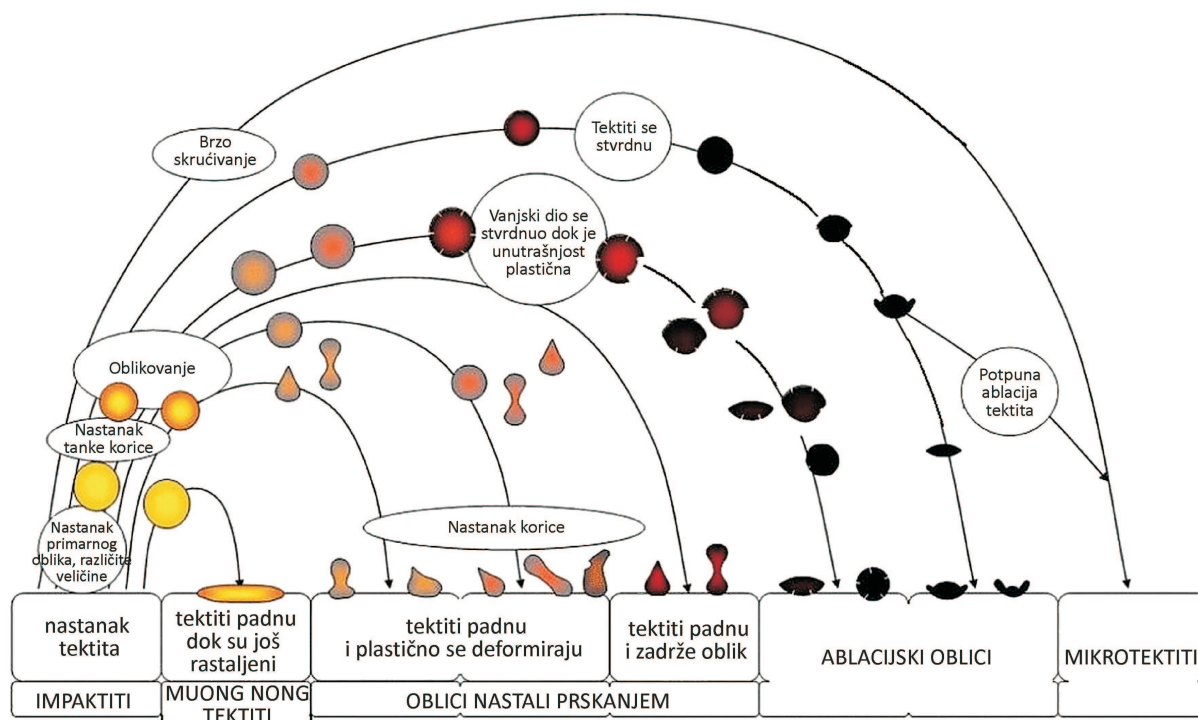


Slika 2.21. Putanje izbačaja, T je vrijeme nastajanja kratera<sup>112</sup>

Mali udio izbačaja (0,1 vol.%) su milimetarski do centimetarski komadi taljevine koji se ohlade i postanu staklo te se talože stotinama i tisućama kilometara daleko od mjesta udara. Materijal iz kratera na udaljenosti većoj od 5 promjera kratera naziva se ‘distalni izbačaj’, a obuhvaća tektite, mikrotektite i sferule.

#### 2.2.4.4.1. Tektiti

Tektiti su zaobljeni komadi silikatnog stakla najčešće manji od nekoliko centimetara u promjeru. Najčešće su crni, ali mogu biti prozirni, smeđi i zeleni. Glavne morfološke vrste tektita su: a) oblici nastali prskanjem (engl. *splash form*: u obliku kugle, diska, bučice ili kapljice), b) ablacijski oblici i c) Muong Nong vrsta koji su veći (10 cm), nepravilni i slojeviti komadi stakla (slika 2.22).<sup>113,114</sup> Tektite se može razlikovati od vulkanskog i drugog prirodnog stakla najčešće po obliku, ali i po kemijskom sastavu.<sup>115,116</sup>

Slika 2.22. Nastanak i podjela tektita po obliku<sup>114</sup>

Tektiti su raspršeni na većim područjima, što ukazuje da su pali iz atmosfere. Poznata su četiri velika tektitna “polja” od kojih se tri mogu povezati s ‘roditeljskim’ impaktnim kraterima po sličnoj starosti i geokemijskim obilježjima (slika 2.5 A).<sup>117</sup> Središnje Europski tektiti (Moldaviti u Češkoj) stari su 15 Ma i genetski ih se povezuje s kraterom Ries u Njemačkoj. Tektiti s područja Obale Bjelokosti (Ivoriti) stari su 1,1 Ma i povezuju se s kraterom Bosumtwi u Gani. Sjevernoameričke tektite (Amerikanite) koji su stari 35 Ma povezuje se s impaktnom strukturom Chesapeake Bay. Za Australoazijske tektite (Australiti, Indohniti) starosti 0,8 Ma, nije poznat izvorišni krater.

Tektiti nastaju prilikom impakata pod kutom od  $30^\circ$  do  $50^\circ$ <sup>38, 101</sup> u podlogu izgrađenu od silikatnih sedimentnih stijena, a njihov izvorni krater bi trebao biti promjera većeg od 10 km.<sup>74</sup> Tektiti nastaju iz silikatima bogate taljevine koja je bila izbačena iz kratera, a njena viskoznost određuje njihov oblik i veličinu. Tektiti koji su nastali prvi izbačeni su na najveću udaljenost. Proksimalni tektiti su oblikovani u atmosferi dok su se mogli plastično deformirati, a medijalni i distalni su prvo bili izbačeni u bliski svemir kao taljevine i ponovo su ušli u atmosferu kao krutine.<sup>118,119</sup>

Strukturno, tektiti su amorfnii prilično homogeni, za razliku od impaktnog stakla (tablica 10).<sup>35, 120</sup> Neki imaju tekture tečenja i česte inkluzije lechatelierita, a mogu sadržavati coesit i metalne sferule kao inkluzije. Muong Nong tektiti obično sadrže mjehuriće promjera 0,01 do nekoliko mm, rijetko preko 1 cm koji su ispunjeni plinom, pretežito CO ili CO<sub>2</sub>.<sup>121</sup>

Tablica 10. Usporedba tektita i impaktnih stakala

	<b>tektiti</b>	<b>impaktna stakla</b>
pojavljivanje u "poljima"	da	ne
nalaze se u izvorišnom krateru	ne	da
izvorišne stijene	površinske stijene	dublje litologije
kemijska homogenost	homogenost dalekog dosega	obično nehomogena
mineralne inkluzije	rijetke	česte
oblik	većinom pravilan, sferično simetričan	većinom nepravilan
ablacijski oblici	da	ne
sadržaj vode (w/%)	0,002-0,02	0,02-0,07

Najbolje istraženi tektiti u Europi su Moldaviti koji se mogu naći na području južne i zapadne Bohemije<sup>122, 123</sup> te Moravije u Češkoj, istočnoj Njemačkoj, sjevernoj Austriji<sup>124</sup> i jugozapadnoj Poljskoj<sup>125, 126, 127</sup>. Moldaviti iz različitih navedenih područja razlikuju se po elementnom sastavu koji odražava varijacije u udjelu pred-impaktnih sedimenata i nepotpuno miješanje barem tri litološke komponente (bogate karbonatima, glinom i silikatima).<sup>128</sup> Izvorna heterogenost taljevine sačuvana je zahvaljujući brzom hlađenju.<sup>129</sup> Boja moldavita varira od zelene do smeđe, a određena je udjelom iona željeza različitog oksidacijskog stanja kao i mangana(II).<sup>37</sup> Nehomogenost kratkog dosega submilimetarskog mjerila očituje se teksturama tečenja i prisutnosti čestica lechatelierita, a posljedica je spajanja manjih komada taljevine na temperaturi preniskoj za njihovo miješanje.<sup>130</sup> Moldaviti, kao i ostali tektiti, sadrže ugljik osim u plinovima iz mjehurića i u staklu. Analizom udjela ugljika u moldavitima utvrđeno je da je organska tvar bila glavni izvor ugljika tijekom nastanka moldavita, dok je uloga karbonata bila sporedna.<sup>131</sup>

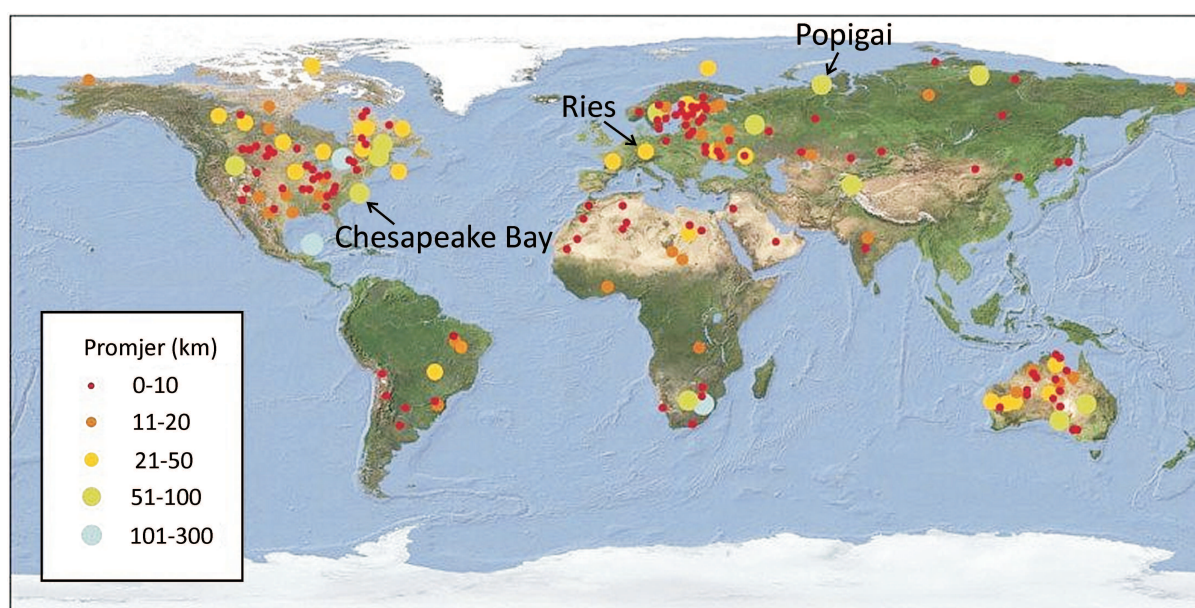
#### 2.2.4.4.2. Mikrotektiti i sferule

Na udaljenosti većoj od 10 promjera kratera, izbačeni materijal se sastoji od milimetarskih kuglastih staklenih čestica (sferula) koje su nastale kondenzacijom rastaljenih stijena/minerala ili para. Staklene impaktne čestice koje ne sadrže primarne kristalite obično se nazivaju 'mikrotektiti', a ako su djelomično kristalizirale tijekom hlađenja nazivaju se 'mikrokristiti'.<sup>38</sup> Mikrotektiti su većinom sferični, ali mogu se naći i u obliku kapljica, bučica ili diska (slika 2.8 C).<sup>41</sup> Osim staklenih, sferule mogu biti i željezne koje su nastale ablacijom željeznog impaktora ili od željeznih minerala na mjestu udara.

U distalnom izbačaju su uz sferule nađena i šokom metamorfizirana mineralna zrna kao šokirani kvarc ili coezit<sup>62</sup>. Takav nerastaljeni izbačaj može se naći na udaljenosti od ~110 promjera kratera od izvorišnog kratera.

### 2.2.5. Impakti u Zemljinoj prošlosti

Baza podataka impaktnih događaja na Zemlji još uvijek se dopunjuje.<sup>132</sup> Do danas je potvrđeno oko 190 impaktnih struktura (slika 2.23, Prilog: Tablica 7.1), a predviđa se da tek treba potvrditi još nekoliko stotina predloženih impaktnih struktura.

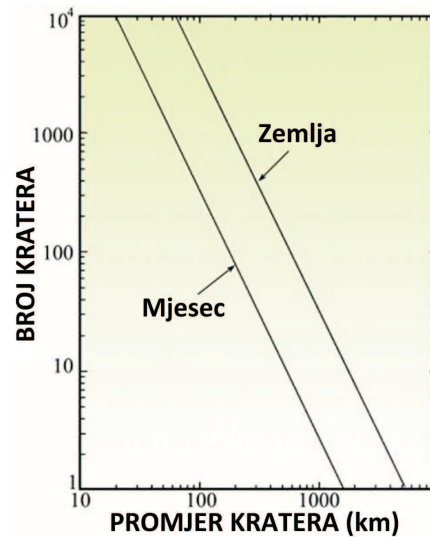


Slika 2.23. Distribucija impaktnih struktura i njihov promjer<sup>75</sup>

Geografska distribucija impaktnih struktura je neravnomjerna (slika 2.23) što je posljedica stupnja istraženosti pojedinih područja na Zemlji, vegetacijske pokrivenosti i erozije.<sup>4,133</sup> Većina poznatih impaktnih struktura nalaze se na kopnu, dok su na dnu oceana i mora koji pokrivaju oko 2/3 Zemljine površine, nađene samo 4 sedimentima zatrpane impaktne strukture. Impaktne strukture se na Zemlji nalaze u geološki aktivnoj okolini pa mogu biti uništene erozijom ili zatrpane mlađim sedimentima.

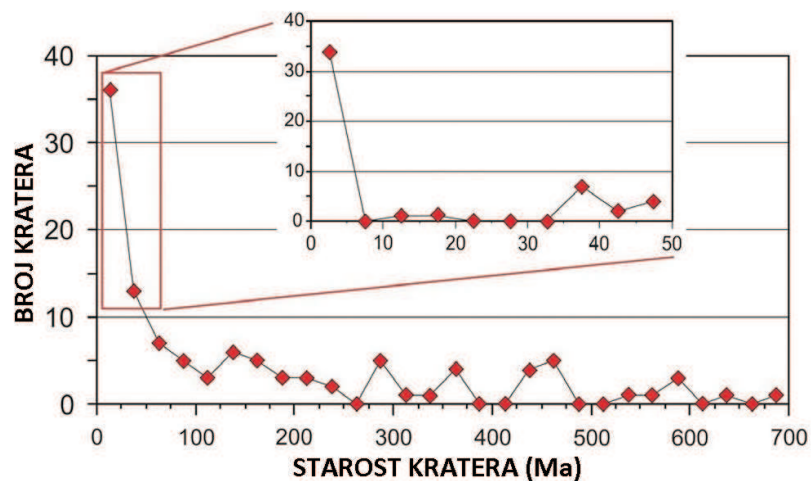
Utvrđeno je da broj kratera na Mjesecu ovisi o njihovom promjeru, tako je nađen samo jedan krater veći od 1000 km, a 250 kratera većih od 100 km (slika 2.24). Iz ovih podataka može se procijeniti da bi na Zemlji, koja je veća i ima veću gravitaciju, trebalo biti preko 10 kratera s promjerom preko 1000 km i preko 3000 većih od 100 km.<sup>134</sup> U Zemaljskoj bazi podataka<sup>132</sup> nalaze se samo 3 kratera veća od 100 km (Vredefort, Chixculub i Sudbury).





Slika 2.24. Ovisnost veličine i učestalosti kratera na Mjesecu i procjena za Zemlju<sup>134</sup>

Više od polovice poznatih struktura mlađe je od 200 milijuna godina (slika 2.25), jer je njih najlakše istraživati. Mlađe strukture su morfološki vidljive i manje su erodirane od starih, tako da je istraživanje starih struktura ograničeno samo na najveće.

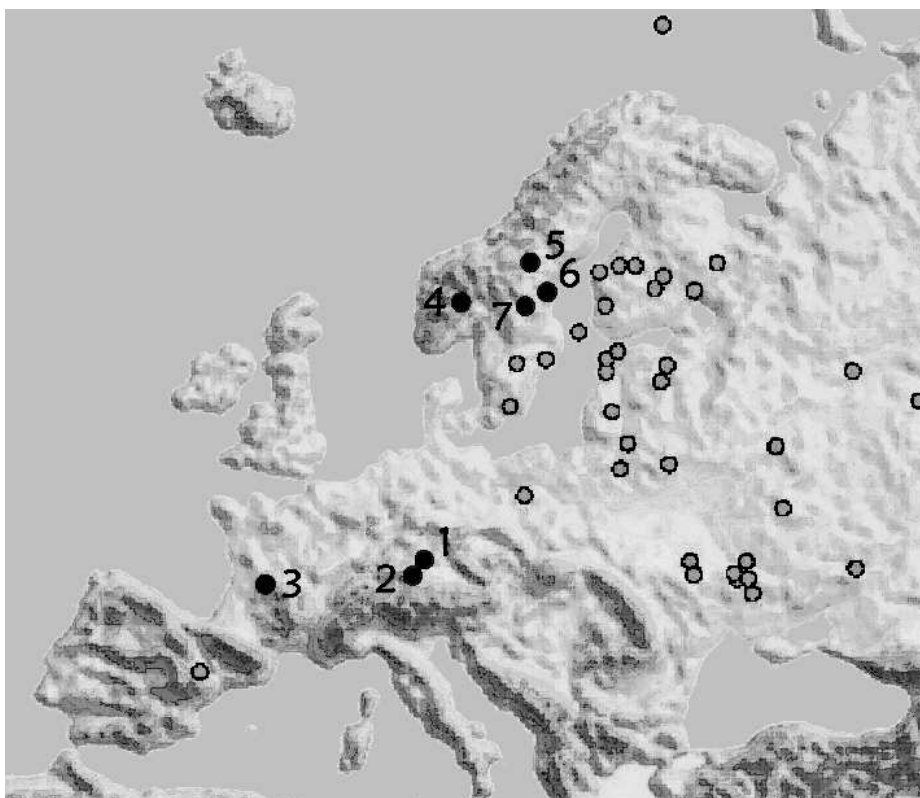


Slika 2.25. Frekvencijski graf kratera kojima je poznata starost<sup>4</sup>

Uočeno je da učestalost nastanka kratera na Mjesecu (pa tako i na Zemlji) nije bila ista tijekom prošlosti. Datiranjem kratera na Mjesecu pokazalo se da je najviše kratera nastalo u vrijeme nakon njegovog nastanka do 3,8 Ga (engl. *Late Heavy Bombardment*, LHB).

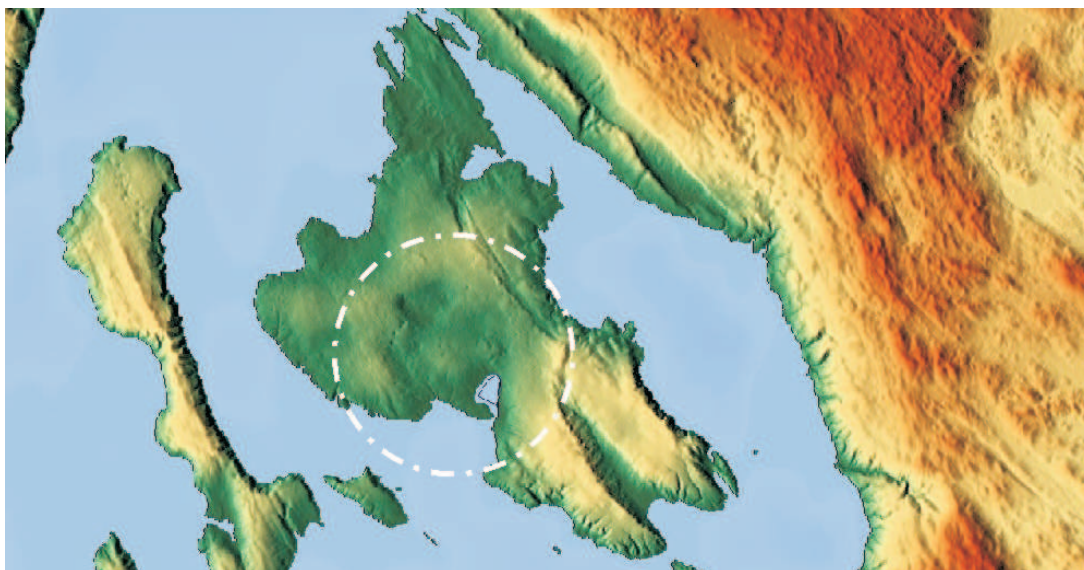
### 2.2.6. Impaktne strukture u Europi

U Europi je potvrđena 41 impaktna struktura, uz nekoliko za sada nepotvrđenih, ali predloženih struktura kao što su Azuara u Španjolskoj, Sirente u Italiji, Koefels u Austriji i Krk u Hrvatskoj. U ovom radu korišteni su i komparativni materijali iz kratera Ries u Njemačkoj uz neanalizirane uzorke iz kratera Rochechouart u Francuskoj, Steinheim u Njemačkoj, Gardnos u Norveškoj, Siljan, Lockne i Dellen u Švedskoj (slika 2.26), El'Gygytgyn u Rusiji i Zhamanshin u Kazahstanu (Prilog: Tablica 7.1).



Slika 2.26. Impaktne strukture u Europi: 1) Ries, 2) Steinheim, 3) Rochechouart, 4) Gardnos, 5) Lockne, 6) Dellen i 7) Siljan

Jedina, za sada predložena impaktna struktura u Hrvatskoj nalazi se na otoku Krku.<sup>135</sup> Vidljiva je u morfologiji otoka i na satelitskom snimku kao blaga depresija sa središnjim brežuljkom Sv. Mihovilov (slika 2.27). Strukturu je prepoznao i računalni program koji se koristi za kartiranje impaktnih kratera na Mjesecu i Marsu.<sup>136</sup> Krčka impaktna struktura blago je eliptična dimenzija približno  $14 \times 11$  km i danas je zatrpana s 1500 m debelom brečom što je potvrđeno dubokim bušenjem u njenom središtu. Ukupni volumen izbačenih stijena prilikom impakta iznosi preko  $100 \text{ km}^3$  i nalaze se razasute gotovo po cijelom otoku Krku i Rabu.



Slika 2.27. Reljefna slika otoka Krka s označenom impaktnom strukturom (radarski satelitski snimak)

### 2.2.7. Pregled znanstvenih dostignuća u karakterizaciji impaktnih stakala i sferula

Prvo istraživanje kemijskog sastava impaktnih stakala počelo je 1920-tih kad su znanstvenici uočili da postoje magmatske stijene (npr. Jänisjärvi “lava”) koje imaju neobičan sastav, koji nije karakterističan za vulkanske nego je sličniji sedimentnim stijinama. Otkrivanjem brojnih impaktnih struktura na Zemlji istraživači su mogli prepoznati impaktna stakla u većini slučajeva. Postalo je jasno da impaktna stakla imaju karakteristike koje se ne uklapaju u regionalno geološko i petrološko okruženje. Danas znamo da ta stakla nastaju miješanjem taljevina različitih stijena na mjestu udara. Makar se razlikuju, impaktna stakla mogu se opisati istim strukturnim pojmovima kao i magmatske stijene.<sup>13</sup> Neke impaktite je teško klasificirati prema odnosu klasta i matriksa, jer postoje impaktiti kao u krateru Rochechouart (Prilog: Tablica 7.1) koji pokrivaju cijeli niz prijelaznih oblika između impaktnih stakala bogatih klastima i klastičnih breča bogatih staklima.<sup>30</sup> Samo mali broj impaktnih struktura je detaljno istražen (npr. krater Ries i Popigai) i još uvijek neznamo zašto impaktna stakla u nekim kraterima imaju homogeni ukupni kemijski sastav dok su u drugim kraterima heterogena. Kako bi bolje razumjeli impaktne procese potreban je multidisciplinarni pristup u istraživanju impaktnih struktura.<sup>137</sup>

Jedan od najmlađih kratera s impaktnim staklima je krater Wabar u Saudijskoj Arabiji (Prilog: Tablica 7.1).<sup>138</sup> U crnom impaktnom staklu vide se emulzijske strukture koje nastaju nemiješanjem silikatnih taljevina. Analize dobivene metodama elektronska mikroproba (EMPA) i transmisijnska elektronska mikroskopija (TEM) sugeriraju da se meteoritsko željezo selektivno miješalo s taljevinom bogatom silikatom pri visokoj temperaturi i nastala je crna

taljevina s visokim omjerom Fe/Ni (matriks) i kapljice s niskim omjerom Fe/Ni ("FeNi sferule"). Razdvajanje faza koje se pojavljuje u impaktnim staklima i postignuto u eksperimentima upućuje da je nemiješanje taljevina glavni proces pri formiranju staklenih impaktita.

Nalazom impaktnih sferula može se identificirati sloj s impaktnim izbačajem kratera koji još nisu nađeni ili zbog erozije nisu sačuvani. Međutim, nisu sve sferule impaktnog porijekla i treba biti oprezan kod njihove identifikacije. Nađene su i geološki vrlo mlade sferule (stare 12900 godina)<sup>139</sup> za koje se misli da su nastale eksplozijom impaktora u zraku. Morfološki slične sferule mogu nastati i nuklearnim eksplozijama, što upućuje da su nastale sličnim mehanizmom u visokoenergetskom događaju. Analizirane su metodom skenirajuća elektronska mikroskopija uz energijsko disperzijsku spektrometriju (SEM-EDS) i po ukupnom sastavu razlikuju se od poznatih antropogenih i vulkanskih materijala.

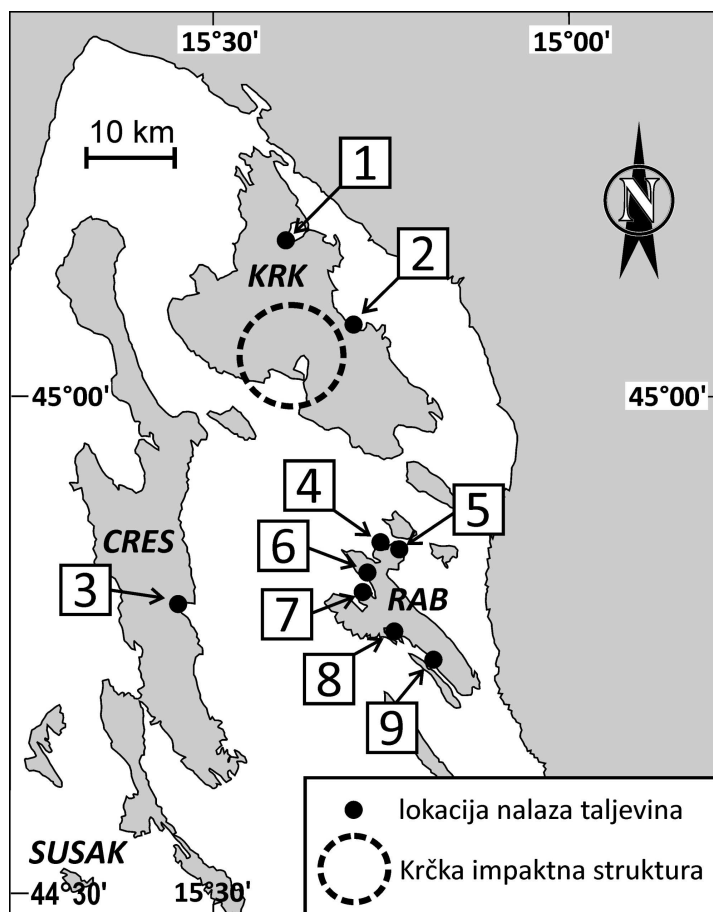
## § 3. MATERIJALI I METODE

### 3.1. Istraživani materijali

Istraživani makrouzorci pribavljeni su tijekom prethodnih i osobnih terenskih istraživanja u Hrvatskoj i južnoj Njemačkoj. Uzorci sedimenata s mikrouzorcima iz Hrvatske bili su nađeni prilikom geoloških istraživanja u okolici Splita, na središnjem Velebitu, u sjevernoj Dalmaciji, Hrvatskom Zagorju i na Medvednici. Starost uzorkovanih sedimenata je preuzeta po geološkim kartama istraživanog područja, osim u okolici Splita/Solina gdje je određena biostratigrafski<sup>140</sup> i pleistocenskih uzoraka čija je starost preuzeta iz literature<sup>141</sup>.

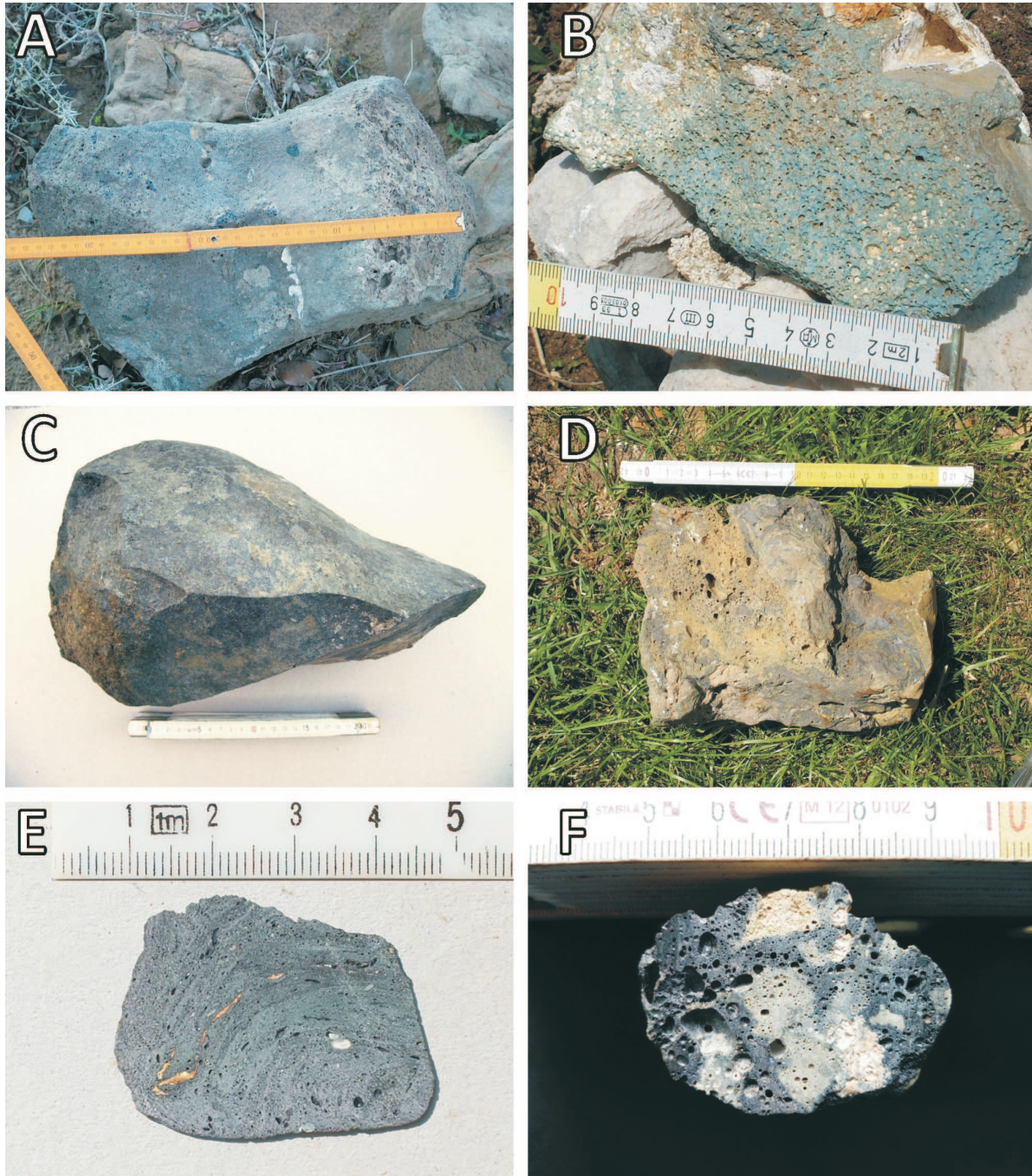
#### 3.1.1. Makrouzorci (stijene)

Uzorci stijena, koje su nastale hlađenjem taljevine, nađene su na otoku Krku na lokalitetima Vrbnik i Čižići, na otoku Rabu na lokalitetu Lopar i na otoku Cresu na lokalitetu Belej (slika 3.1).



Slika 3.1. Karta lokaliteta u sjevernom Jadranu s označenim točkama uzorkovanja: 1) Čižići, 2) Vrbnik, 3) Belej, 4) Lopar-Zidine, 5) Lopar-Groš i Podšilo, 6) G. Supetarska Draga, 7) Fuža, 8) Sv. Eufemija, 9) Barbat

Na otoku Rabu su nađeni najveći uzorci mase od 10 do 30 kg uz veliki broj manjih komada na plažama (slika 3.2 A-D, Prilog 7.3.1), a na Krku i Cresu nađeni su samo manji komadi na plažama (slika 3.2 E, F; Prilog 7.3.2).



Slika 3.2. Makrouzorci s otoka Raba: A) uzorak tamnoplave boje na terenu, B) uzorak RZ-2, C) ventifakt i D) uzorak žučkaste i crne boje s klastima, te s otoka Krka: E) uzorak VR-6 i F) uzorak 1303/4 Vrbnik

Uzorci se mogu podijeliti na varijetet siromašan klastima i varijetet bogat klastima (slika 3.2 D). Bojom variraju od crne, tamnoplave i svjetloplave do žute (slika 3.2). Uzorci RA7 i RA11 s otoka Raba i uzorak 1303/4 s otoka Krka iz Vrbnika imaju svijetla (žučkasta) i tamna

(crna) područja (slika 3.2 F). U uzorku VR-6 (Vrbnik, otok Krk) je vidljiva tekstura tečenja (slika 3.2 E), a većina uzorka je vesikularna premda broj vesikula nije ravnomjeran.

Većina uzoraka s otoka Raba su nađeni slobodni na podlozi, ali pet većih komada plavog stakla nađeni su u zidu stare rimske vile datirane između prvog i petog stoljeća Nove ere (uzorak RZ-2, slika 3.2 B). Jedan od većih komada nađenih na Rabu je ventifakt (slika 3.2 C).

Odabrani uzorci za analize prikazani su u tablici 11.

Tablica 11. Odabrani makrouzorci za analizu			
uzorak broj	analitička oznaka	nalazište	vanjski izgled uzorka
1	KC-3	Otok Krk, Čižići	crni vesikularni uzorak siromašan klastima
2	KC-4	Otok Krk, Čižići	crni vesikularni uzorak
3	VR-6	Otok Krk, Vrbnik	crni vesikularni uzorak siromašan klastima s teksturama tečenja
4	1303/1	Otok Krk, Vrbnik	crni uzorak
5	1303/2	Otok Krk, Vrbnik	crni uzorak
6	1303/3	Otok Krk, Vrbnik	tamnosomeđi uzorak bogat klastima
7	1303/4	Otok Krk, Vrbnik	vesikularni uzorak sa žučkastim i crnim područjima
8	GR2	Otok Rab, Lopar (Groš)	tamnoplavi uzorak
9	GR2/2	Otok Rab, Lopar (Groš)	tamnoplavi / crni vesikularni uzorak
10	365/4	Otok Rab	crni vesikularni uzorak
11	365/5	Otok Rab	svjetloplavi i crni vesikularni uzorak
12	RZ-2	Otok Rab, Lopar (Zidine)	svjetloplavi i crni vesikularni uzorak
13	1312	Otok Rab, Lopar (Siće)	crni vesikularni uzorak
14	1306	Otok Rab, Lopar (Podšilo)	crni vesikularni uzorak bogat klastima
15	RA7	Otok Rab, Lopar (Podšilo)	vesikularni uzorak sa žučkastim i crnim područjima te klastima
16	RA11	Otok Rab, Lopar (Podšilo)	uzorak ima žučkasta i crna područja te klaste
17	1337/1	Otok Cres, Belej	crni vesikularni uzorak

### 3.1.2. Mikrouzorci (sferule i čestice)

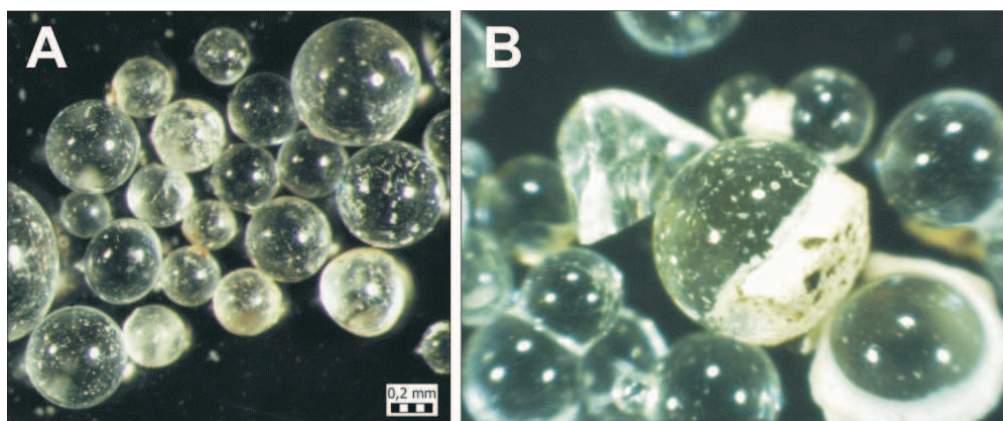
U ovom radu su analizirane sferule i mikro-čestice nađene na više lokaliteta u Hrvatskom zagorju kod Krapine i na Medvednici, srednjem i južnom Velebitu te u sjevernoj i srednjoj Dalmaciji, a imaju širok raspon geološke starosti. Prikazat ću ih od najstarijih prema mlađim.

A) Sferule permske starosti nađene na srednjem Velebitu kod Baških Oštarija (slika 3.3). Sferule su nađene samo u uzorcima iz dva horizonta; u crnim šejlovima 5,5 m ispod prvog grebenskog vapnenca i u šejlovima 1,5 m ispod drugog grebenskog vapnenca. Izdanak gdje smo uzeli uzorak nalazi se na oko 1 m iznad ceste. Ukupno je nađeno 579 sferula.



Slika 3.3. Nalazište sferula permske starosti: A) karta lokaliteta i B) slika izdanka, žute točke označavaju horizonte gdje su nađene sferule

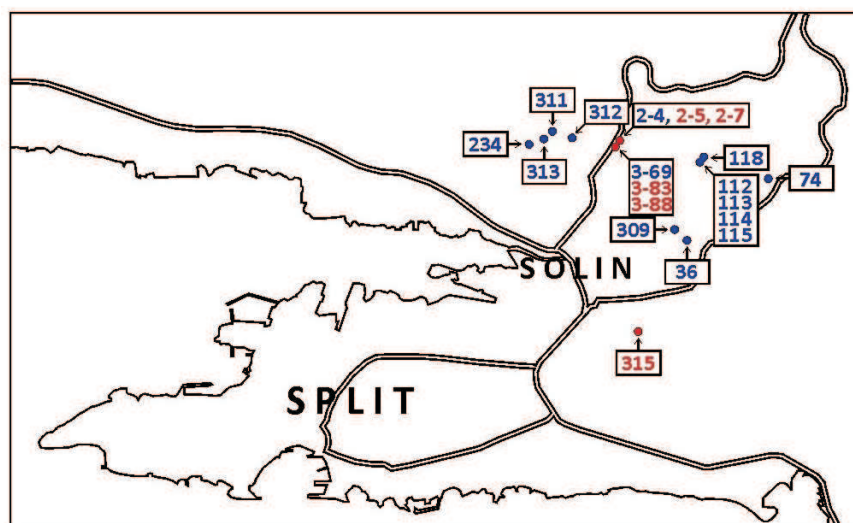
Sferule su prozirne i bezbojne, ponekad žućkaste do smeđkaste, većinom sferične. Promjer sferula je u rasponu od 180 do 620  $\mu\text{m}$ , eliptične su veličine do 1090  $\mu\text{m}$  i zastupljene sa 7 %. U prosjeku 37 % sferula sadrži vesikule, a 10 % su djelomično presvučene s bijelom "koricom" (cement) (slika 3.4). Nađeni su i komadi bijelog matriksa koje imaju udubljenja u kojima su najvjerojatnije bile sferule. U analiziranom uzorku 18 % sferula su slijepljene međusobno u nakupine. Nađena je i metalna sferula.



Slika 3.4. Sferule permske starosti: A) staklene sferule i B) sferule s bijelom "koricom"



B) Sferule i mikro-čestice u eocenskim sedimentima nađene su na otoku Krku ispod Velog Vrha kod lokve (Krk jezero) i u zaleđu Solina u Splitskom fliškom bazenu (slika 3.5). Na Krčkom nalazištu nađeno je oko 90 sferula, a na Solinskom nalazištu nađene su 534 sferule.

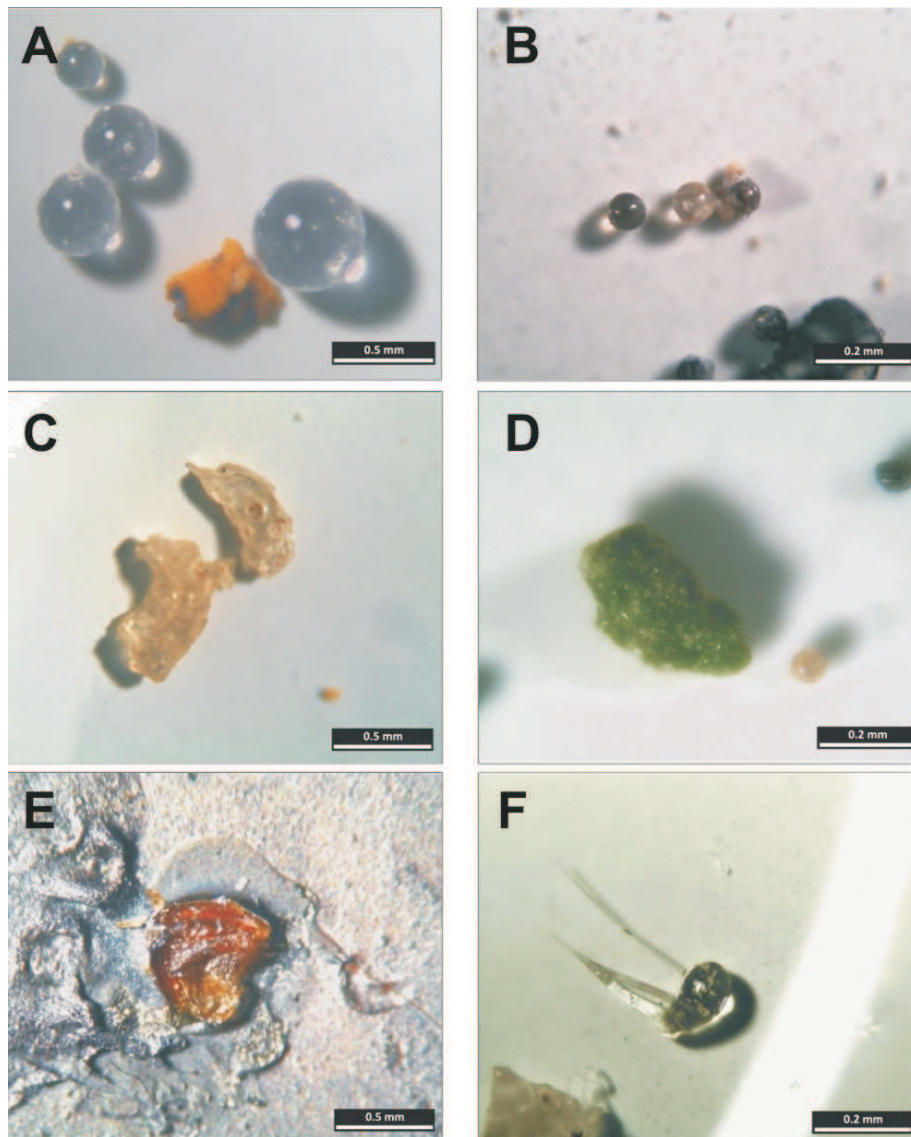


Slika 3.5. Karta lokaliteta gdje su nađene sferule eocenske starosti, crvenom bojom su označene točke s kojih su analizirane čestice

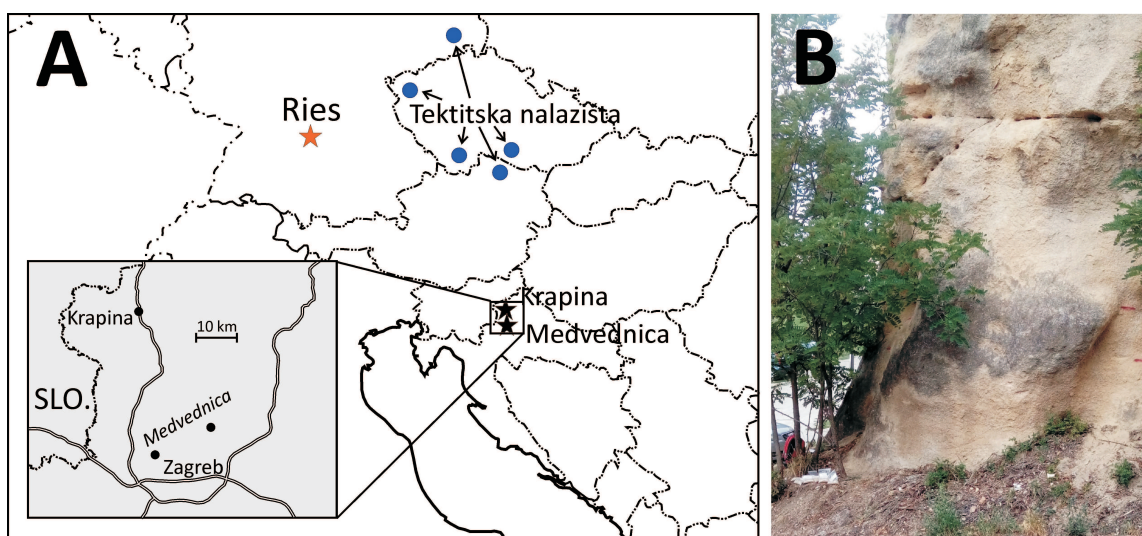
Na Krčkom nalazištu su nađene crne metalne sferule i zelena mineralna zrna (slika 3.6 D). Sferule sa Solinskog nalazišta nađene su u dva stratigrafska nivoa<sup>140</sup>, stariji koji pripada biostratigrafskoj zoni P15 sadrži manje prozirne sferule (slika 3.6 A) promjera 24 – 90  $\mu\text{m}$  i mlađi koji pripada biostratigrafskoj zoni P16 sadrži veće prozirne sferule promjera 60 – 528  $\mu\text{m}$ . Nađene su i crne sferule (slika 3.6 B) koje u starijem nivou imaju promjer 60 – 264  $\mu\text{m}$ , a u mlađem imaju promjer 72 – 144  $\mu\text{m}$ , te metalne sferule koje u starijem imaju promjer od 84  $\mu\text{m}$ , a u mlađem imaju promjer 84 – 96  $\mu\text{m}$ . Uz sferule kod Solina nađeni su i fragmenti vesikularnog stakla (slika 3.6 C), žutog matriksa sa sferulama (slika 3.6 A), crne nepravilne čestice (fragmenti, engl. *shard*), narančasta mineralna zrna (slika 3.6 E) i mikrotektiti (slika 3.6 F).

C) Sferule i mikro-čestice u sedimentima miocenske starosti nađene su u pješčenjacima ispod starog grada u Krapini i na dva lokaliteta na Medvednici: u zaleđu Gornjeg Stenjeveca na jugozapadu i kod Vejalnice na istoku (slika 3.7). Na Krapinskom nalazištu je nađeno 1981 sferula, a na Medvednici samo par sferula. Prozirne su i imaju promjer u rasponu od 200 do 800  $\mu\text{m}$ . U prosjeku 17 % sferula sadrži vesikule, 6 % ima na sebi bijelu “koricu”, a 4 % su crne i metalne (slika 3.8 A). Na Krapinskom nalazištu nađeni su i mikrotektiti (slika 3.8 B).

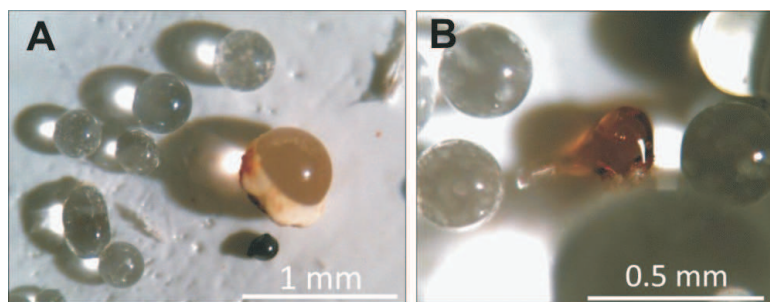
D) Sferule i mikro-čestice u pleistocenskim sedimentima nađene su na lokalitetima Kusača u južnom Velebitskom kanalu, Novigradsko More, Dubci na Biokovu (slika 3.9) i kod Malandre na otoku Krku (Krk 439). Te sferule su u promjeru 150 do 600  $\mu\text{m}$ , obično sferične, a nađene su i nakupine slijepljenih sferula (slika 3.10 A) te jedna eliptična (slika 3.10 B).



Slika 3.6. Mikrouzorci eocenske starosti: A) staklene sferule i žuti matiks, B) crne sferule, C) vesikularna stakla, D) zeleno mineralno zrno, E) narančasto mineralno zrno i F) mikrotektit

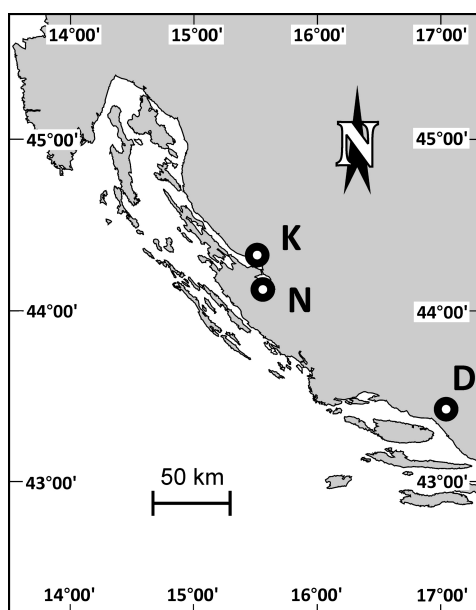


Slika 3.7. Nalazište sferula miocenske starosti: A) karta lokaliteta (crne točke), B) slika izdanka u Krapini

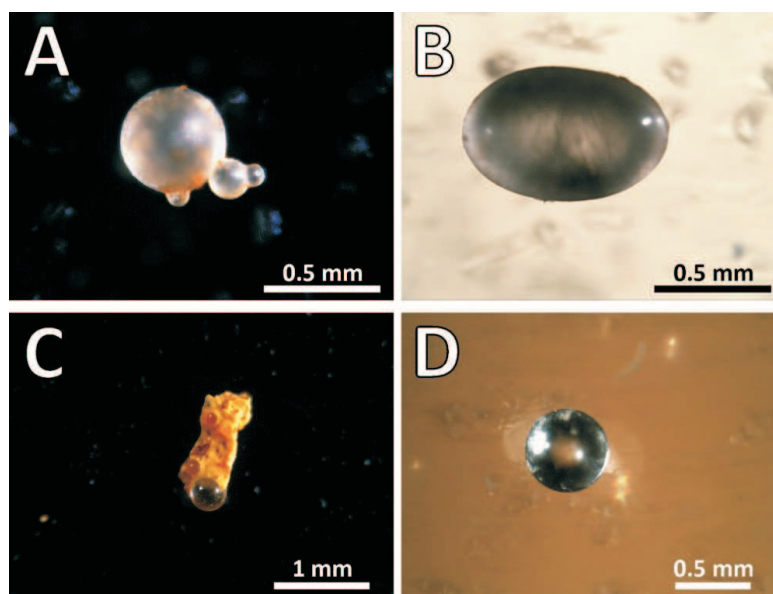


Slika 3.8. Sferule miocenske starosti: A) staklene i metalna, B) mikrotektit s Krapinskog nalazišta

Na lokaciji Dubci nađene su i sferule ugrađene u žuti matriks (slika 3.10 C). U uzorku sedimenta s lokaliteta Dubci nađeni su i fragmenti vesikularnog stakla, mineralna zrna i crne čestice. Na Krčkom nalazištu su nađeni samo crne nepravilne čestice.



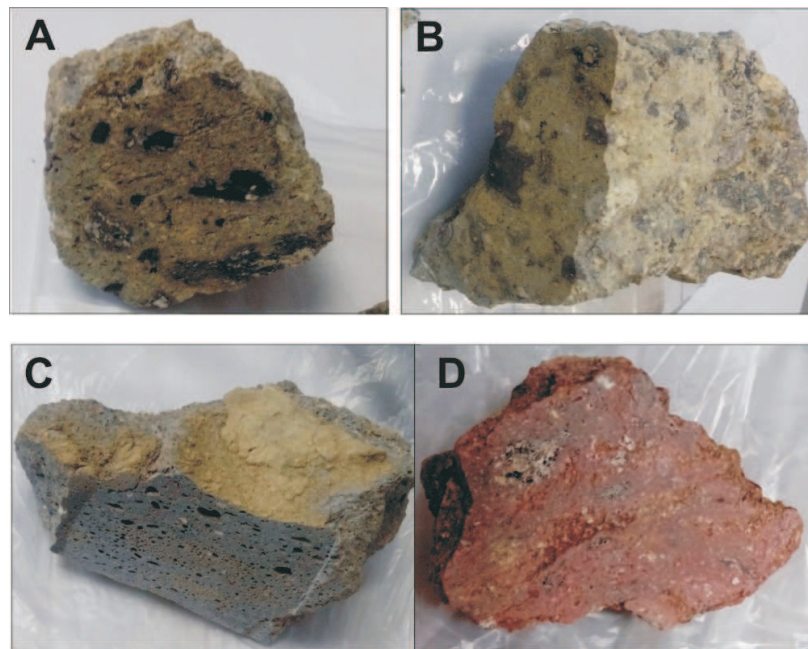
Slika 3.9. Lokaliteti s nalazima pleistocenskih sferula, K = Kusača, N = Novigradsko More i D = Dubci



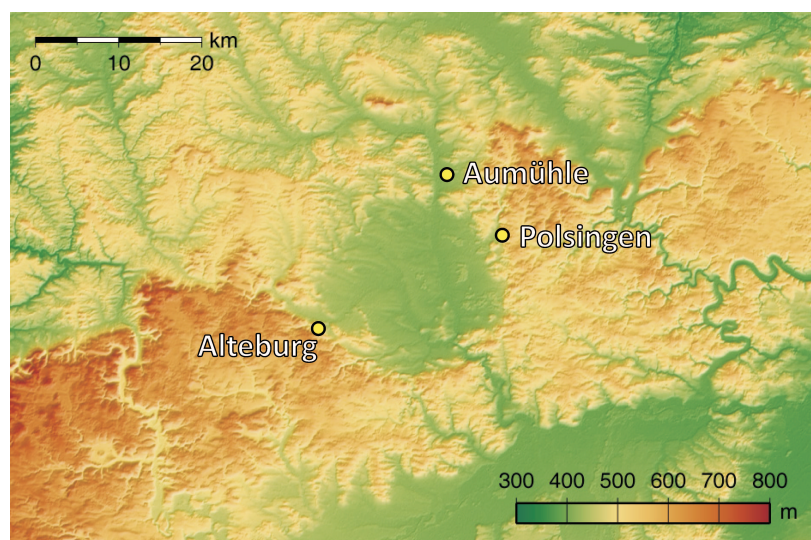
Slika 3.10. Sferule pleistocenske starosti: A) sljepljene sferule s Kusačkog nalazišta, B) eliptična sferula nađena kod Novigradskog Mora, C) staklena sferula u žutom matriksu s nalazišta Dubci i D) staklena sferula s nalazišta Dubci

### 3.1.3. Komparativni materijal

Za komparativni materijal korišteni su uzorci suevita, impaktnog stakla iz suevita i impaktna stakla (slika 3.11), koji su osobno prikupljeni na lokalitetima Alteburg, Aumühle i Polsingen u krateru Ries u Njemačkoj (slika 3.12). Analiziran je i uzorak moldavita kupljen na izložbi minerala u Münchenu.



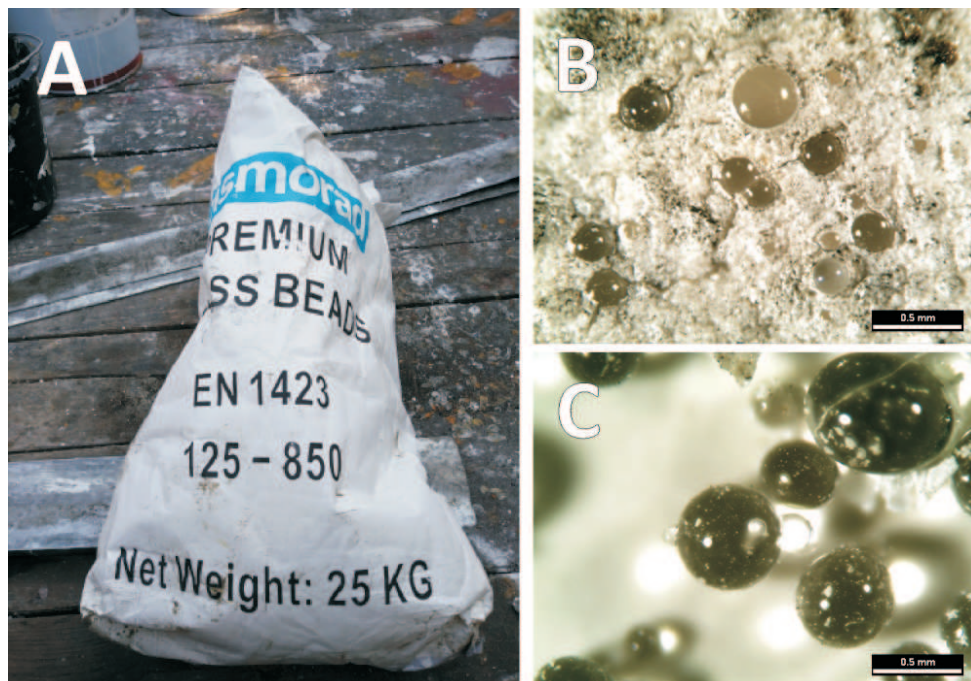
Slika 3.11. Uzorci iz kratera Ries: A) i B) uzorci suevita s lokaliteta Alteburg (R i R-1), C) impaktno staklo iz suevita s lokaliteta Aumühle (R-8/2) i D) impaktno staklo s lokaliteta Polsingen (R10)



Slika 3.12. Mjesta uzorkovanja analiziranih uzoraka iz kratera Ries (žute točke)

Za usporedbu s antropogenim sferulama prikupljene su staklene, prozirne sferule koje tvrtka Pismorad nanosi na cestovne oznake (zebre) iz originalnog pakiranja proizvođača

GritSablare i s ceste na Bijeničkoj cesti, Medveščaku i ispred zgrade PMF u ulici Horvatovac (slika 3.13).



Slika 3.13. Antropogene sferule: A) Pakovanje sferula koje koristi tvrtka Pismorad za posipavanje cestovnih oznaka, B) sferule nalijepljene na bijelu boju, C) samostalne sferule u reлектiranom svjetlu

## 3.2. Analitičke metode

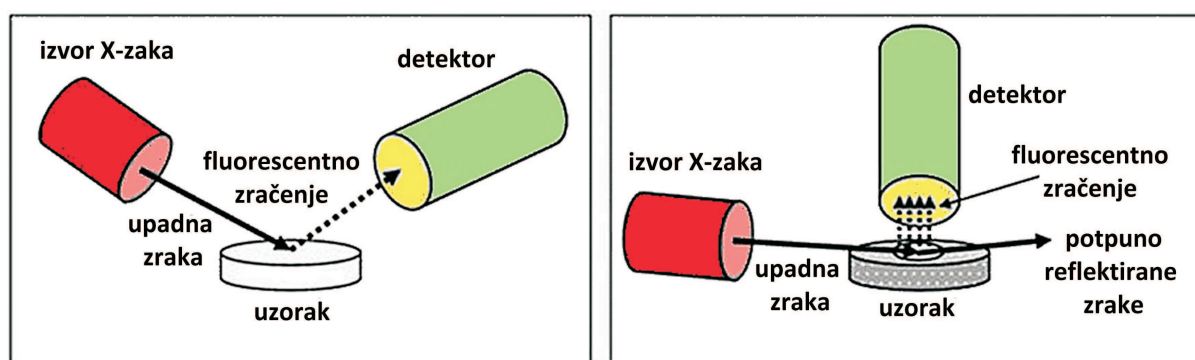
### 3.2.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD)

Rentgenska difrakcija na prahu koristi se za određivanje mineralnog sastava praškastog uzorka. Raspored i oblik difrakcijskih maksimuma ovisi o strukturi minerala tako da se mogu razlikovati različite kristalne modifikacije krutina koje imaju isti elementni sastav kao i amorfna faza (na pr. može se razlikovati kvarc, kristobalit, tridimit i silikatno staklo).

Mineralni sastav odabranih uzoraka analiziran je na difraktometru Philips X-Pert Pro na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Napon i struja na cijevi za vrijeme snimanja bili su 40kV i 40 mA, a difraktogram je sniman u  $2\theta$  rasponu od  $4,01^\circ$  –  $62,99^\circ$ . Dobiveni difraktogrami analizirani su u programima Match! i QualX2<sup>142</sup> koji radi na principu pretraživanja i prepoznavanja difraktograma iz baze podataka POW\_COD te programu X PowderX za vizualnu usporedbu difraktograma.

### 3.2.2. Rentgenska fluorescencija pri potpunoj refleksiji (engl. *Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy (Analysis) - TXRF(S(A))*)

Rentgenska fluorescencija pri potpunoj refleksiji (TXRF) koristi se za kvalitativno i kvantitativno određivanje elementnog sastava. Zasniva se na istim principima kao i fluorescentna spektroskopija (XRF), a glavna razlika metoda je u upadnom kutu rentgenskih zraka na uzorak koji je kod metode XRF obično  $45^\circ$ , dok je kod metode TXRF vrlo mali pa se rentgenskih zrake potpuno reflektiraju (slika 3.14). Na taj način se izbjegne apsorpcija u uzorku, smanji se raspršenje, te pozadinski šum i utjecaj matriksa.



Slika 3.14. Usporedba instrumentalnog postava za metode XRF i TXRF

Za rentgensku fluorescenciju pri potpunoj refleksiji dovoljna je vrlo mala količina uzorka i mogu se analizirati različite vrste uzoraka. Priprema uzorka za analizu je jednostavna i nije potrebno koristiti opasne kemikalije. Može se analizirati više elementa istovremeno i mogu se detektirati skoro svi elementi atomskog broja od Na do U. Za elemente većeg atomskog broja od 13 (Al) detekcijski prag je nizak (red veličine ppb), ali je za Na i Mg detekcijski prag visok (detektira se s velikom greškom). Za kalibraciju se koristi unutarnji standard tako da se doda element kojeg nema u uzorku (npr. Se).

Uzorci su analizirani u Bruker S2 Picofox spektrometru na Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Nakon sušenja, uzorci su snimani u trajanju od 1000 s.

### 3.2.3. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)

Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu je vrlo osjetljiva metoda za kvantitativne kemijske analize i pogodna je za analizu elemenata u tragovima. Radi na principu ioniziranja uzoraka u stanju plazme, čiji se elektroni vraćaju iz pobuđenog u

osnovno stanje pri čemu emitiraju spektar valnih duljina karakterističnih za pojedini kemijski element.

Za analizu potrebno je pripremiti otopinu uzorka i najčešće se koristi otapanje u kiselinama (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i druge) uz zagrijavanje.<sup>143</sup> Ovisno o uzorku priprema otopine obično zahtjeva dosta vremena dok se uzorak posve otopi.

Otopine uzorka analizirane su na Teledyne Instruments Leeman Labs Prodigy High Dispersion ICP spektrometru na Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Instrument je baždaren s dvije standardne otopine: MULTI otopina (za elemente Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Zn, Ag, Bi) i otopinom za elemente Y, Ce, Zr, Th, Ti, Hf. Svaka otopina mjerena je tri puta i izračunata je srednja vrijednost.

### 3.2.4. Protonima inducirana emisija rentgenskog zračenja (PIXE)

Protonima inducirana emisija rentgenskog zračenja (PIXE) se koristi za određivanje elementnog sastava. PIXE metodom se mogu analizirati različiti uzorci i pogodna je za analizu geoloških uzoraka.<sup>144, 145, 146</sup> Prednosti metode PIXE su da može analizirati više elemenata istovremeno (elementi atomskog broja od Na do U), ima visoku osjetljivost, brza je (oko 10 min. po uzorku), a mogu se analizirati i sitni uzorci ( $\mu$ -PIXE), i nedestruktivna je.

Metoda PIXE se može kombinirati s detektorima koji detektiraju ostalo zračenje ili čestice koje se emitiraju zajedno s rentgenskim zrakama tijekom bombardiranja i na taj način se mogu detektirati i lakši elementi (detektor za  $\gamma$ -zrake u PIGE metodi).

Uzorak je bombardiran fokusiranim snopom protona visoke energije (1 – 3 MeV) koji ionizira atome unutar mete. Pobuđeni atomi elemenata emitiraju karakteristično rentgensko zračenje koje se detektira detektorima. Mjerenjem intenziteta karakterističnih rentgenskih zraka, može se odrediti koncentracija elemenata u uzorku.

Mikro-PIXE ( $\mu$ -PIXE) omogućava elementnu analizu mikro-čestica. Radi na istom principu kao i PIXE, jedino je snop fokusiran na puno manju površinu.

PIXE i mikro-PIXE analize su provedene na Zavodu za eksperimentalnu fiziku na Institutu Ruđer Bošković. Svaki uzorak je sniman oko 15 minuta u visokom vakuumu. Snop protona od 2 MeV i 1 nA usmjeren je i fokusiran na određenu površinu na uzorku. Za detekciju rentgenskih zraka korištena su dva detektora: I) 80 mm<sup>2</sup> Si(Li) detektor s 350  $\mu$ m debelim Mylar filtrom pod veliki kutom za detekciju visokoenergetskog dijela spektra i II) 10 mm<sup>2</sup> SDD

detektor s 8  $\mu\text{m}$  Be prozorom pod malim kutem za detekciju niskoenergetskog dijela spektra. Istovremeno spektar elastično povratnih (EBS) raspešenih protona je praćen silicijskim detektorom kako bih se detektirali lakši elementi poput kisika i ugljika. Za kvantitativnu analizu dobiveni PIXE spektri su obrađeni u softveru GupixWIN.<sup>147</sup> Korišten je algoritam uz pretpostavku da su svi elementi prisutni kao oksidi.

### **3.2.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija uz energijsko disperzijsku spektrometriju (SEM-EDS)**

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) omogućava istraživanje površine uzorka u mikro- i nano-mjerilu, a energijsko disperzivni spektrometar (EDS) omogućava određivanje elementnog sastava na određenoj lokaciji površine istraživanog uzorka.

Pripremljeni uzorci snimani su elektronskim mikroskopom Jeol JSM-6300 SEM s Oxford Instruments EDX detektorom u Átalános Orvostudományi Kar na Pécsi Tudományegyetem u Mađarskoj. Dobiveni podaci su analizirani softverom INCA.

U radu su korišteni i rezultati SEM-EDS analize koje je snimio prof. Bermanec na Jeol JSM-6460LA u Parizu (2003. g.) i na Tescan Vega na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu (2006. – 2008. g.).

## **3.3. Priprema uzoraka za analizu**

### **3.3.1. Uzorkovanje**

Na istraživanim izdancima prikupljeno je 100 – 500 g uzorka stijena i sedimenta s dubine 10 – 20 cm ispod površine. Na nekim lokacijama obavljeno je i sistematsko uzorkovanje na razmaku od 5 – 10 cm, na primjer na srednjem Velebitu kako bi se utvrdilo uz koji su horizont vezane sferule. Na lokalitetima Baške Oštarije i Solin uzastopnim uzorkovanjem nastojalo se pribaviti veći broj sferula, ali i eliminirati moguću antropogenu kontaminaciju.

Kako bi se odredilo doseg raspršenja antropogenih sferula sa cestovnih oznaka (i moguće kontaminacije) proveli smo provjeru na svježem obojenom cestovnom prijelazu u ulici Horvatovac ispred zgrade fakulteta na dan kada su oznake postavljene (Prilog 7.2). Sferule su uzorkovane s površine ceste ljepljivom trakom ("selotejpom") dimenzija 5 × 2,5 cm, na udaljenostima od obojene površine od 0 cm, 25 cm, 50 cm, 1 m i 2 m. Prikupljene sferule s iste



površine su izbrojne, izdvojene u Frankove ćelije i pregledane optičkim mikroskopom i snimljene optičkim mikroskopom.

### 3.3.2. Obrada uzoraka

Kako bi se izdvojile staklene sferule i čestice prvo su u sterilnim uvjetima čekićem usitnjeni uzorci sedimenata, a zatim su stavljeni u otopinu  $H_2O_2$ . Neotopljeni ostatak je prosijan kroz čeličnih set sita s otvorima veličine 1000, 500, 90 i 62  $\mu m$  i izdvojene su pojedine frakcije različite veličinske klase. Nakon sušenja svaka frakcija je pregledana pod optičkim stereo-mikroskopom i pincetom su izdvojene staklene sferule i druge čestice (mikrotektiti, vesikularno staklo, mineralna zrna) u Frankovu ćeliju.

### 3.3.3. Priprema uzoraka za analize elementnog sastava

Kemikalije:

- klorovodična kiselina, HCl ( $w = 37 \%$ ) p.a. (Kemika)
- dušična kiselina,  $HNO_3$  ( $w = 65 \%$ ) p.a. (Kemika)
- fluorovodična kiselina, HF ( $w = 48 \%$ ) p.a. (Kemika)
- litijev tetraborat,  $Li_2B_4O_7$
- litijev metaborat,  $LiBO_2$

Metodom TXRF analiziran je 1 makro-uzorak s otoka Krka (KC-3) i 2 s otoka Raba (GR2/2 i RZ-2). Izvagano je 0,1 g uzoraka koji su usitnjeni u ahatnom tarioniku i suspendirani u 5 mL ultra čiste vode. Dodano je 5  $\mu L$  otopine Se (standard) i 10  $\mu L$  takve suspenzije je naneseo na nosač za spektrometar.

Metodom ICP-AES analizirani su isti uzorci kao i TXRF metodom (KC-3, RZ-2 i GR2/2). Izvagano je 0,1 g praškastih uzoraka koji su 1 sat žareni u porculanskim lončićima. Zatim su prebačeni u teflonske lončiće i otapani u smijesi  $HNO_3$ , HCl i HF uz zagrijavanje na 100 – 150  $^{\circ}C$  (oko 14 sati). Na početku je dodano 7 mL  $HNO_3$  i 1 mL HCl. Nakon 2 sata zagrijavanja dodano je 0,5 mL HF i zagrijavano do isparavanja pola volumena i onda dodano 2 mL  $HNO_3$  i opet zagrijavano. Dodavanje kiselina HF i  $HNO_3$  je ponavljano dok se uzorak nije posve otopio. Za kontrolu rezultata korišten je standard NIST 1633.

Za određivanje Si korištena je procedura alkalne fuzije miješanjem 0,1 g praškastog uzorka s 0,5 g smjese litijevog tetraborata i metaborata u omjeru 3:2. Smjesa je žarena u

grafitnom lončiću 15 min. u peći na 1000 °C. Dobivene kapljice su otapane u 10 ml conc. HNO<sub>3</sub> razrijeđene u 100 mL vode miješanjem u ultrazvučnoj kadi 1 sat (modificirana procedura iz Thompson & Walsh<sup>148</sup>, p.85). Za analizu standardna otopina Si je dodana u otopine uzoraka.

Metodom PIXE analiziran je elementni sastav 7 uzoraka s otoka Krka (KC-3, KC-4, VR-6, 1303/1, 1303/2, 1303/3 i 1303/4), 9 uzoraka s otoka Raba (GR2, GR2/2, 365/4, 365/5, RZ-2, 1312, 1306, RA7 i RA11) i 1 uzorak s otoka Cresa (1337/1). Analizirani su i uzorci suevita iz kratera Ries (R, R-1), impaktnog stakla iz suevita (R8/2), impaktnog stakla (R10) i uzorak moldavita.

Mikro-PIXE metodom analizirano je 20 mikro-čestica (14 permskih, 1 eocenska i 5 kvartarnih sferula).

Za PIXE analizu nije potrebna posebna priprema uzorka, prikladni uzorak samo treba pričvrstiti za nosač. Analizirani uzorci su narezani na komade dijamantnom pilom i pričvršćeni za nosač grafitnom ljepljivom trakom. Za kalibraciju korištena su dva standardna stakla NIST 620 i NIST 1107.

Metodom SEM-EDS analiziran je 1 uzorak s otoka Krka (VR-6), 4 uzorka s otoka Raba (GR-2, RZ-2, RA11 i 365/4) i 22 mikro-čestice (3 permske, 13 eocenskih, 3 miocenske i 3 kvartarne sferule). Uzorci su pričvršćeni za aluminijski nosač pomoću srebrne boje visoke čistoće. Kada se srebrna boja osušila uzorci su pozlaćeni u FINE COAT ion sputter JFC:1100 (5 mA, 1 kV) 20 min. Tako pripremljeni uzorci snimani su skenirajućim elektronskim mikroskopom pri različitim povećanjima od 120 × do 2700 ×.

### 3.3.4. Priprema uzoraka za određivanje mineralnog sastava

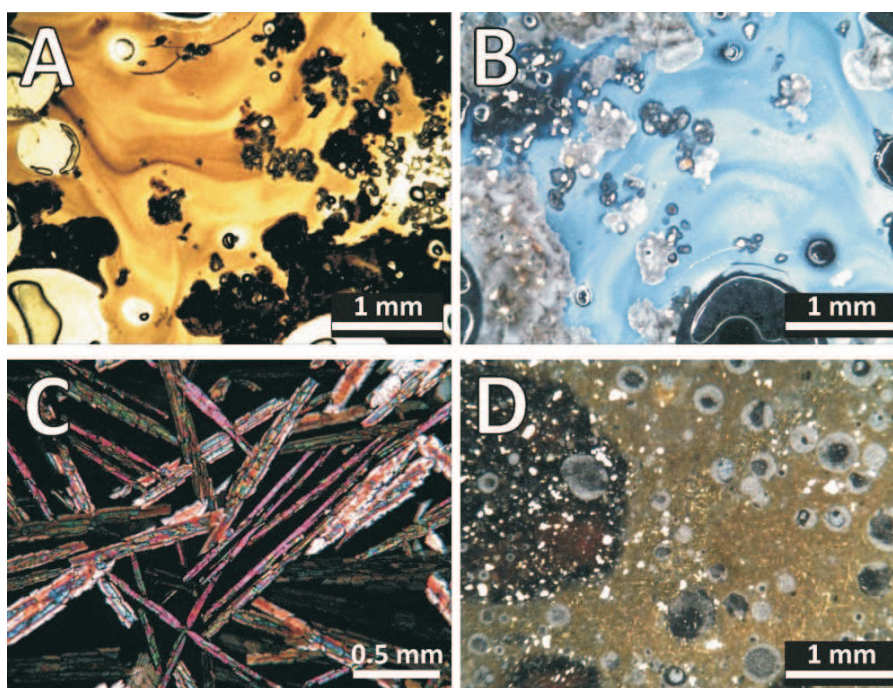
Rentgenskom difrakcijom na prahu analiziran je jedan uzorak s otoka Krka (KC-3), 8 uzoraka s otoka Raba (GR2/2, RZ-2, 365/4, RA7-s, RA7-t, RA11-s, RA11-t i RA11-k) i 1 uzorak impaktnog stakla iz kratera Ries (R8-2).

Uzorci su prvo grubo usitnjeni u sterilnim uvjetima, što znači sa su bili usitnjavani u polietilenskim vrećicama kako bi se izbjeglo dorektan kontakt s alatom. Zatim su dodatno usitnjeni u ahatnom tarioniku i stavljani u nosač za snimanje u difraktometru.

## § 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Makrouzorci

Izbrusci makrouzoraka istraženi su optičkim polarizacijskim mikroskopom kako bi se analizirala struktura uzorka (slika 4.1).



Slika 4.1. Mikroskopski snimci: A, B) izbrusak uzorka RZ-2 (otok Rab), C) izbrusak uzorka 1312 (otok Rab) i D) izbrusak uzorka RL-7 (otok Rab). Mikrosnimak A) prolazno polarizirano svjetlo, C) prolazno polarizirano svjetlo s ukrštenim nikolima, a B) i D) reflektirano polarizirano svjetlo

Izbrusak plavog uzorka RZ-2 je u prolaznom svjetlu smeđi (slika 4.1 A), a plave boje je u reflektiranom svjetlu (slika 4.1 B) slično kao kod uzorka plavog impaktnog stakla iz kratera Zhamanshin<sup>26</sup>. U izbrusku uzorka RZ-2 još se vide i teksture tečenja koje su nastale tečenjem rastaljene stijene. Slične teksture tečenja vidljive su u uzorcima impaktnog stakla iz kratera Ries<sup>74</sup>, Wabar<sup>138</sup> i Mistastin Lake<sup>101</sup>.

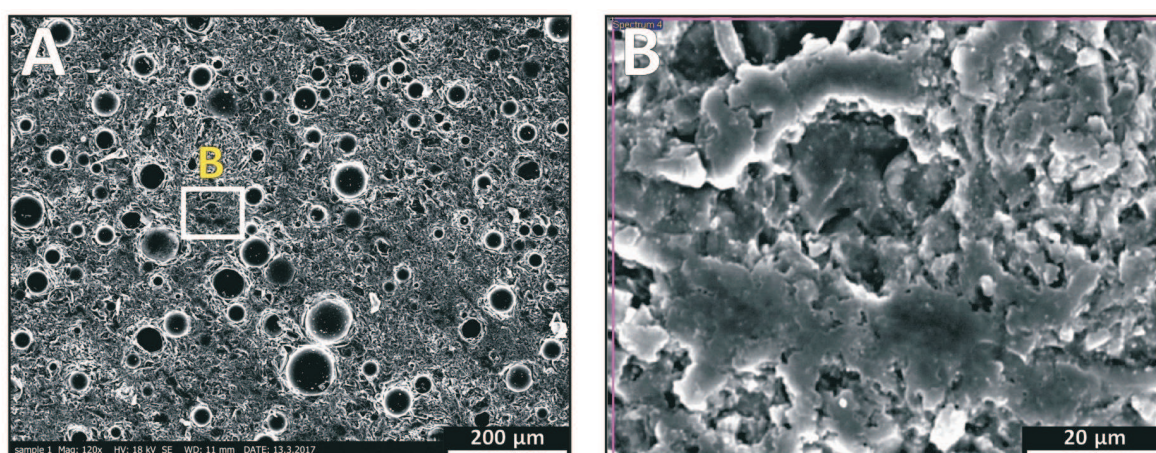
Iz izbrusaka uzorka RZ-2 i RL-7 (slika 4.1 A, B i D) vidi se da je izvorna stijena izmijenjena u vesikularnu stijenu s amorfnom strukturom slično kao kod uzorka impaktnog stakla iz kratera Ries<sup>74</sup>, Wabar<sup>138</sup> i Haughton<sup>89</sup>.

U izbrusku uzorka 1312 s otoka Raba (slika 4.1 C) (slične strukture se vide i u izbrusku uzorka GR2/2) vide se dugački i uski kristali koji obično nastaju brzim hlađenjem vulkanske ili impaktne taljevine u amorfnom matriksu. Slične strukture se vide i u uzorcima iz kratera Mistastin Lake<sup>111</sup> i Vredefort<sup>137</sup>.

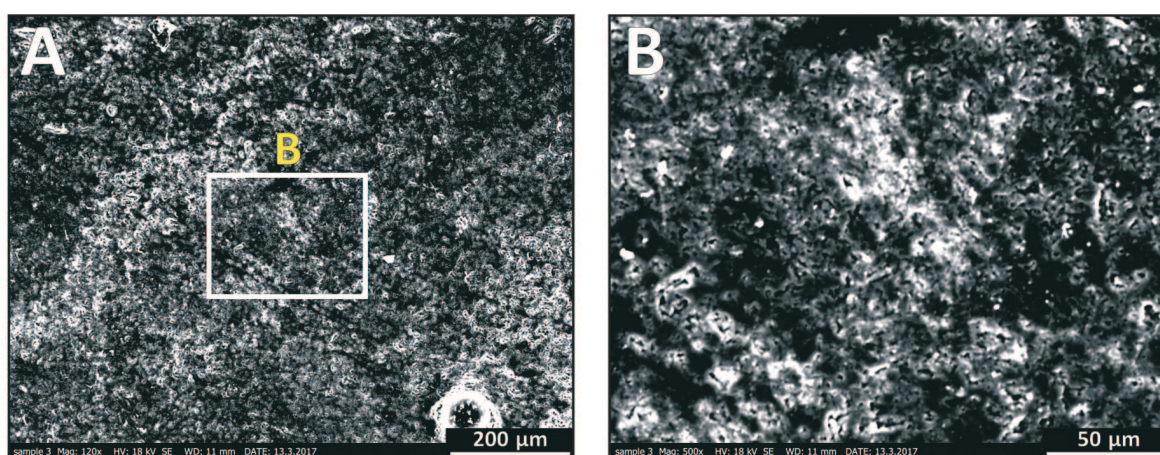
U izbrusku uzorka RL-7 (slika 4.1 D) vidi se svjetlo i tamno područje koja nastaju nemiješanjem taljevina različitog sastava, a slični uzorci su nađeni u krateru Ries<sup>74,92</sup> i Zhamanshin<sup>26</sup>.

#### 4.1.1. Analiza morfologije uzoraka (SEM)

Morfološke karakteristike površine uzoraka s otoka Krka i Raba analizirane su pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (slike 4.2-4.6).

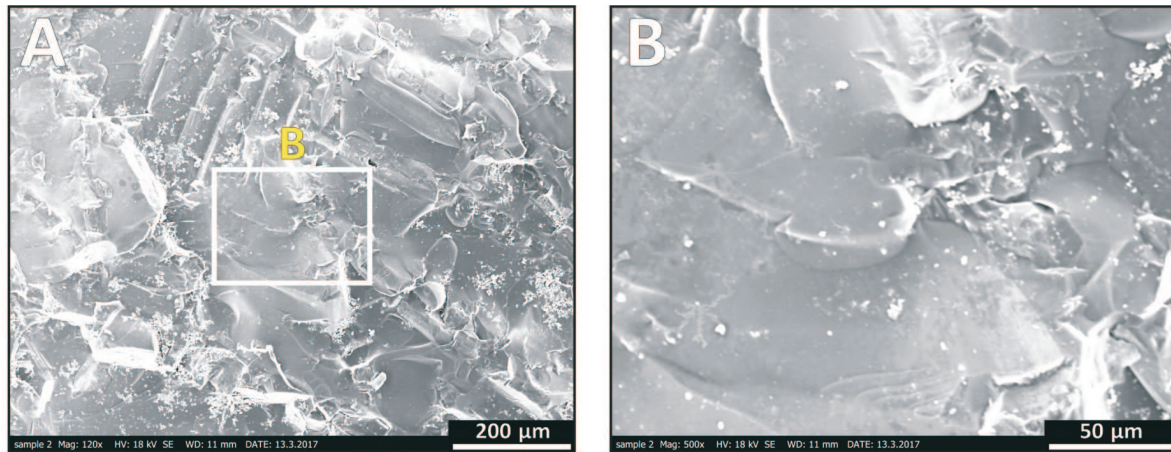


Slika 4.2. SEM slike površine uzorka VR-6

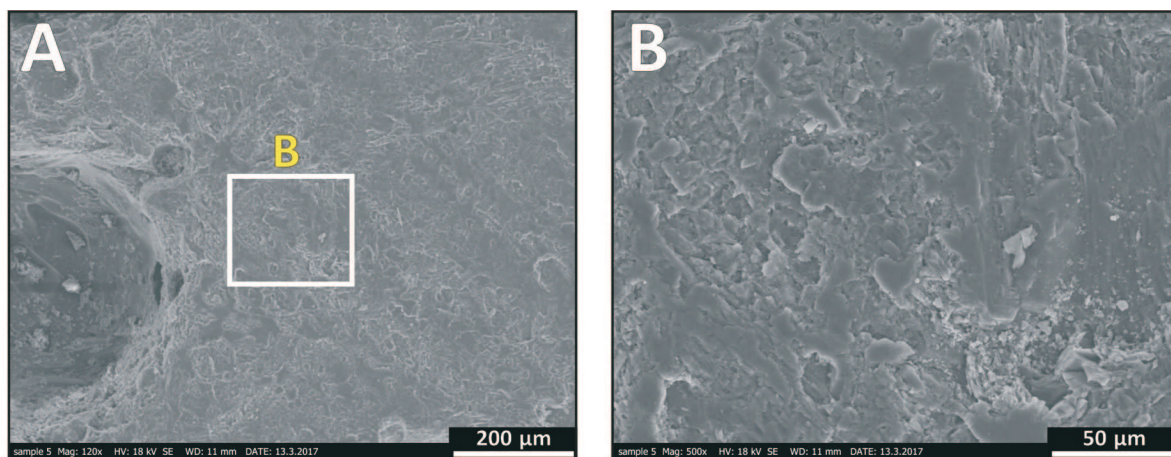


Slika 4.3. SEM slike površine uzorka RZ-2

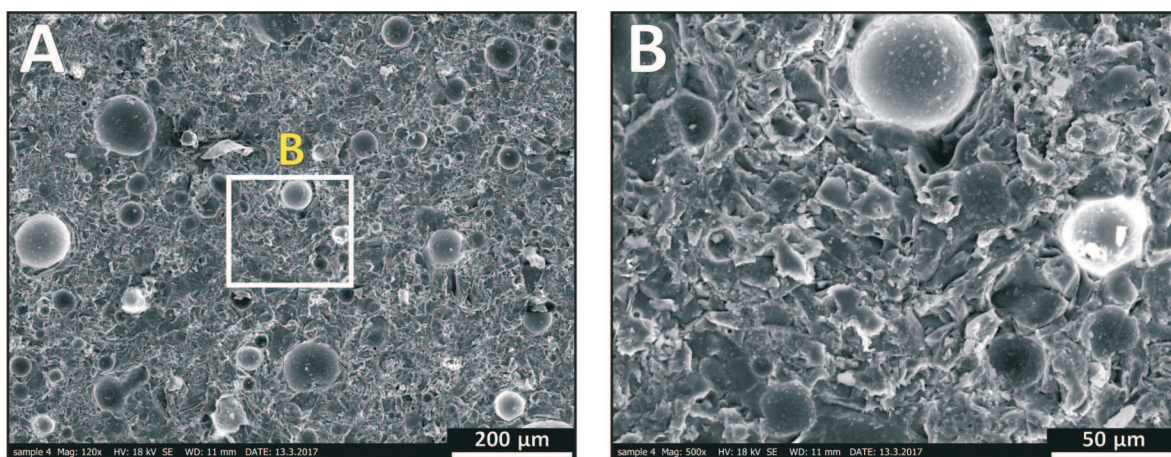
Snimana površina uzorka je prerez načinjen dijamantnom pilom i odražava izgled strukture stijene/materijala ispod prirodne površine. Vesikule su većinom pravilne, okrugle i šuplje, s izuzetkom sitnih čestica koje nije sigurno da li su precipitat u njima ili detritus koji je nastao rezanjem. Svi uzorci imaju razvedenu površinu koja ima listićavi habitus amorfne faze.



Slika 4.4. SEM slike površine uzorka GR2/2



Slika 4.5. SEM slika površine uzorka 365/4



Slika 4.6. SEM slika površine uzorka RA11

Uzorak VR-6 sadrži mnoštvo vesikula u širokom rasponu promjera od 5  $\mu\text{m}$  do 80  $\mu\text{m}$  (slika 4.2 A), a u nekim vesikulama se nalaze čestice veličine do 30  $\mu\text{m}$  (Prilog 7.3.3 E-F). Vesikule su sferične, ali njihov raspored nije ravnomjeran.

Uzorak RZ-2 ima samo pokoju malu vesikulu (slika 4.3), a snimljena ima promjer od 25  $\mu\text{m}$  (Prilog 7.3.4.F).

U uzorku GR2/2 vidi se školjkasti lom amorfne faze (slika 4.4). Uzorak sadrži malo vesikula, a jedna snimljena ima promjer od 50  $\mu\text{m}$  (Prilog 7.3.5 F).

U uzorku 365/4 snimljena je znatno veća vesikula promjera od 400  $\mu\text{m}$  (slika 4.5 A).

Uzorak RA11 sadrži mnoštvo vesikula u širokom rasponu promjera od 5  $\mu\text{m}$  do 100  $\mu\text{m}$  (slika 4.6 A i B) i nekoliko nepravilnih čestica (Prilog 7.3.7 F).

#### 4.1.2. Elementni sastav (EDS, PIXE, TXRF i ICP)

Elementni sastav dobiven metodom EDS površine uzorka s otoka Krka i Raba (Prilog 7.3. 3-7) prikazani su u tablicama 12-16.

Tablica 12. Elementni sastav uzorka VR-6 (otok Krk), EDS analiza označene površine uzorka na slikama u Prilogu 7.3.3 C-H ( $w / \%$ )

	C	D	E	F	G	H
Si	32,34	32,01	26,02	24,06	22,55	16,48
Ca	n.d.	n.d.	n.d.	0,89	n.d.	n.d.
Fe	4,89	5,35	9,43	18,22	29,72	48,41
K	3,79	4,15	3,48	2,71	3,57	2,21
Na	1,24	1,52	1,52	1,51	n.d.	n.d.
Mg	1,47	1,64	3,12	2,32	n.d.	n.d.
Ti	0,37	0,38	0,42	n.d.	1,84	n.d.
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	n.d.
Cl	0,32	0,63	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C	12,58	13,45	6,19	n.d.	n.d.	n.d.
O	42,99	40,87	49,82	50,3	42,27	32,9

n.d. = nije detektirano

Tablica 13. Elementni sastav uzorka RZ-2 (otok Rab), EDS analiza označene površine uzorka na slikama u Prilogu 7.3.4 C-H (w / %)

	C	D	E	F	G	H
Si	35,59	37,11	32,76	36,08	27,29	26,46
Ca	11,90	6,19	11,70	4,23	7,17	11,79
Fe	2,66	1,88	3,45	1,35	1,54	1,72
K	1,76	0,53	1,61	0,32	1,43	1,24
Na	0,73	0,47	0,62	n.d.	0,97	0,74
Mg	1,26	0,82	1,09	0,63	1,22	1,17
Ti	0,41	n.d.	0,53	n.d.	n.d.	n.d.
Cl	0,21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C	9,31	10,77	21,80	8,98	10,32	8,86
O	36,16	42,24	26,46	48,41	50,06	48,02

n.d. = nije detektirano

Tablica 14. Elementni sastav uzorka GR2/2 (otok Rab), EDS analiza označene površine uzorka na slikama u Prilogu 7.3.5 C-F (w / %)

	C	D	E	F
Si	40,44	34,36	31,87	28,86
Ca	18,45	15,46	12,65	12,40
Fe	3,58	3,71	5,49	4,34
K	1,57	1,65	1,81	2,17
Na	0,66	n.d.	0,46	n.d.
Mg	1,68	1,17	1,85	n.d.
Ti	0,62	n.d.	0,72	n.d.
C	n.d.	14,97	24,17	n.d.
O	33,00	28,59	20,99	52,23

n.d. = nije detektirano

Tablica 15. Elementni sastav uzorka 365/4 (otok Rab), EDS analiza označene površine uzorka na slikama u Prilogu 7.3.6 D-F (w / %)

	D	E	F
Si	34,76	31,60	22,10
Ca	14,85	9,42	12,79
Fe	2,61	2,67	2,61
K	1,88	2,08	0,86
Mg	n.d.	1,43	1,72
Ti	n.d.	1,05	n.d.
C	n.d.	9,05	12,36
O	45,91	42,70	47,56

n.d. = nije detektirano

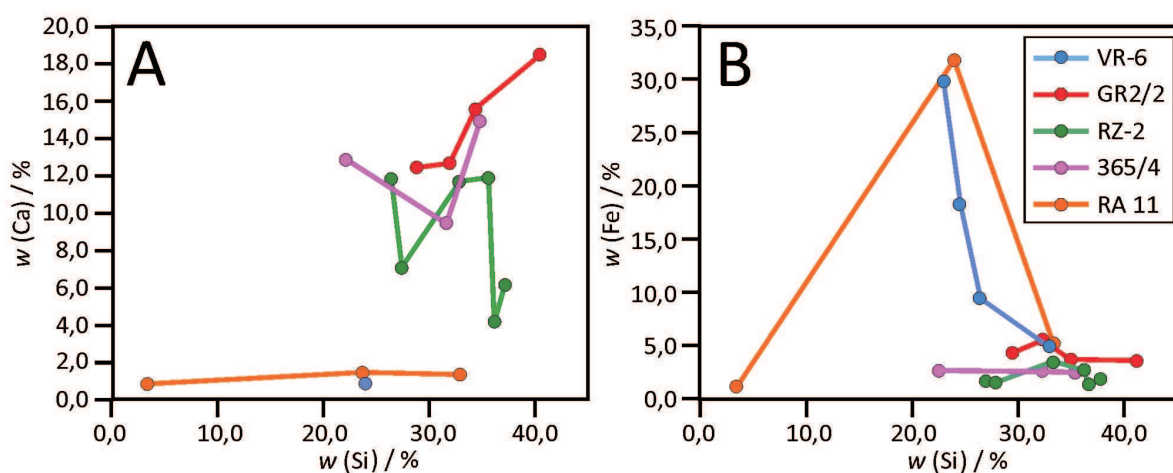
Tablica 16. Elementni sastav uzorka RA11 (otok Rab), EDS analiza označene površini uzorka na slikama u Prilogu 7.3.7 C, E i F ( $w / \%$ )

	C	E	F
Si	32,87	23,61	3,39
Ca	1,39	1,45	1,45
Fe	5,26	31,83	12,76
K	2,78	1,59	1,23
Na	0,98	n.d.	1,13
Mg	1,68	4,38	n.d.
Cl	n.d.	n.d.	2,57
C	17,34	n.d.	63,20
O	37,69	37,15	26,44

n.d. = nije detektirano

Heterogenost u mikro-mjerilu može se opisati rasponom varijacije koji je jednak razlici najveće i najmanje izmjerene vrijednosti udjela za neki element dobivene EDS analizom na istom uzorku, a odražava nemiješanje taljevina različitog sastava. Krčki i Rapski makrouzorci pokazuju značajni raspon varijacije udjela elemenata u mikro-mjerilu.

U uzorku VR-6 (otok Krk) udio Si varira u rasponu od oko 10 % (tablica 12), a analizirana je i čestica veličine oko 15  $\mu\text{m}$  koja ima samo 16,48 % Si (35,26 %  $\text{SiO}_2$ ). Ta čestica sadrži čak 48,41 % Fe (62,28 % FeO) (tablica 12 i Prilog 7.3.3 F). Udio Fe ima veliki raspon varijacije od oko 25 % na analiziranim lokacijama u uzorku (slika 4.7) i pada s povećanjem udjela Si (područja koja imaju veći udio Fe imaju manji udio Si). Udjeli K, Mg, Na i Ti imaju mali raspon varijacije, dok su Ca, Zn i Cl detektirani samo na nekim područjima na uzorku i udio ne varira značajno.



Slika 4.7. Varijacija sastava uzorka s Krka i Raba u mikro-mjerilu za udio A) Ca i B) Fe ovisno o udjelu Si



U uzorcima RZ-2, GR2/2 i 365/4 (otok Rab) udio Si ima raspon varijacije od 10,7 do 12,7 % (tablice 13-15), a udio Ca ima raspon varijacije od 5,4 do 7,7 % (slika 4.7 A). U uzorku GR2/2 udio Ca se povećava s povećanjem udjela Si, ali taj se trend ne vidi u uzorcima RZ-2 i 365/4. Udio Fe ima raspon varijacije samo oko 2 % u uzorcima RZ-2 i GR2/2, a u uzorku 365/4 je skoro isti na svim mjerenim područjima (slika 4.7 B). Udio K varira malo, a Na, Mg i Ti su detektirani samo na nekim područjima i njihov udio ne varira značajno. U uzorku RZ-2 analizirane su dvije sferule koje imaju nešto manji udio Si (26,46 – 27,29 %), ali se po udjelu ostalih elemenata ne razlikuju značajno do ostatka uzorka. U uzorku RA11 (otok Rab) udio Si i Fe ima veliki raspon varijacije od oko 30 % (tablica 16, slika 4.7 B) gdje najveći udio Fe ima sferula promjera oko 80  $\mu\text{m}$  (40,45 % FeO; Prilog 7.3.7 E), a najmanji udio Si i Fe ima nepravilna čestica (Prilog 7.3.7 F). Udijeli Ca i K variraju dosta malo, a udjeli Mg, Na su detektirani samo na nekim područjima i ne variraju značajno. Rezultati dobiveni EDS analizom pokazuju da je uzorak VR-6 heterogen s obzorom na udio Si i Fe, te da je najvjerojatnije nastao iz smjese taljevine bogate Si i taljevine bogate Fe koje se nisu pomiješale na što ukazuje i makroskopski vidljiva tekstura tečenja. Uzorci RZ-2, GR2/2 i 365/4 su heterogeni s obzirom na udio Si i Ca, dok su homogeni s obzirom na udio Fe. Uzorak RA11 je homogen s obzirom na udio Ca, ali sadrži sferulu bogatu Fe i česticu siromašnu Si i Fe.

Rezultati dobiveni metodom PIXE Rapskih makrouzoraka prikazani su u tablici 17.

Tablica 17. Elementni sastav Rapskih makrouzoraka\*, dobiven PIXE analizom ( $w / \%$ )

	1306 Podšilo	1312 Lopar Sice	GR2	RA11 svijetlo	365/5	GR2/2	365/4	RZ 2	RA11 tamno	RA7
Si	21,61	28,62	29,93	29,98	31,2	31,7	32,67	33,52	34,23	35,22
Al	5,12	3,85	4,14	5,42	4,61	4,69	4,84	4,06	6,74	5,19
Ca	18,64	17,21	14,94	10,8	11,65	11,33	9,32	9,79	1,48	3,89
Fe	3,11	2,2	2,25	3,28	1,29	2,71	2,52	2,21	3,96	3,57
K	0,88	1,21	1,26	1,73	1,17	1,36	1,44	1,45	2,46	1,45
Na	2,48	0,51	0,737	0,859	0,9	0,91	0,928	0,715	0,996	0,89
Mg	1,75	0,82	0,918	0,91	0,82	0,82	0,737	0,75	1,14	0,707
Ti	0,32	0,34	0,36	0,372	0,37	0,41	0,378	0,334	0,49	0,373
Mn	0,061	0,0649	0,072	0,107	0,074	0,076	0,0665	0,053	0,087	0,119
Cr	0,011	0,0268	0,033	0,046	0,028	0,032	0,025	0,061	0,054	0,03
Ni	0,01	0,006	0,0057	0,018	0,006	0,011	0,009	0,0074	0,02	0,01
Sr	0,039	0,068	0,044	0,0205	0,025	0,026	0,0246	0,0298	n.d.	0,0163
Zr	n.d.	0,029	n.d.	0,0231	0,028	0,027	0,0241	0,0261	n.d.	0,0267
Cu	n.d.	n.d.	n.d.	0,0054	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	0,0063	0,0042	n.d.	0,0082	n.d.	0,0091	0,0065	0,0057	0,0078	0,0062
Cl	1,91	0,039	0,057	0,076	0,071	0,043	0,104	0,073	0,077	0,102
S	0,05	n.d.	0,041	n.d.	n.d.	0,036	0,0346	n.d.	n.d.	n.d.
Rb	n.d.	n.d.	n.d.	0,0168	n.d.	n.d.	0,0128	0,011	0,029	0,0161

\* uzorci su poredani po udjelu Si od najmanjeg do najvećeg, n.d. = nije detektirano

Rezultati dobiveni metodom PIXE za Krčke i Creske makrouzorke prikazani su u tablici 18.

Tablica 18. Elementni sastav Krčkih i Creskih makrouzoraka\*, dobiven PIXE analizom (w / %)

	Krk								Cres
	1303/4 Vrbnik svijetlo	KC-3	1303/4 Vrbnik tamno	1303/3 Vrbnik	KC-4	VR-6	1303/1 Vrbnik	1303/2 Vrbnik	1337/1
Si	24,6	30,73	31,28	31,91	32,1	33,1	33,72	33,8	26,84
Al	6,71	8,59	7,53	7,79	9,42	8,36	7,78	7,73	7,68
Ca	15,42	4,21	4,056	3,3	0,618	0,64	0,545	0,65	6,89
Fe	3,115	4,595	1,73	3,925	5,625	3,65	3,83	3,74	6,21
K	0,468	1,59	3,59	2,595	1,390	3,075	3,105	2,81	2,69
Na	0,63	0,751	1,6	0,79	0,482	1,35	1,06	1,07	0,8
Mg	3,94	0,977	1,0	1,21	1,03	0,88	0,8	0,88	2,48
Ti	0,311	0,572	0,592	0,457	0,57	0,461	0,509	0,48	0,366
Mn	0,055	0,057	0,05	0,074	0,072	0,048	0,103	0,062	0,068
Cr	0,0199	0,0199	0,062	0,0059	0,028	0,058	0,004	n.d.	0,0078
Ni	0,0045	0,0246	0,0079	0,007	0,016	0,0036	0,0064	n.d.	0,0246
Sr	0,027	0,011	0,0148	0,0153	n.d.	n.d.	0,011	n.d.	n.d.
Zr	0,023	0,017	0,0224	0,0287	0,024	0,0191	0,03	n.d.	0,017
Cu	n.d.	0,0056	n.d.	n.d.	0,0042	0,0032	0,0036	n.d.	0,0056
Zn	0,0098	0,0099	0,0095	0,0151	0,013	0,0124	0,0137	0,012	0,0099
Cl	0,0494	0,205	0,038	0,044	0,06	0,044	0,094	0,076	0,046
S	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,045	n.d.

\* uzorci su poredani po udjelu Si od najmanjeg do najvećeg  
n.d. = nije detektirano

Elementni sastav komparativnih materijala iz kratera Ries i moldavitnog tektita prikazan je u tablici 19.

Tablica 19. Elementni sastav komparativnih materijala iz kratera Ries i tektita, dobiven PIXE analizom (w / %)

	sueviti		impaktna stakla		tektit
	R	R-1	R-8/2	R10	Moldavit
Si	28,59	24,42	32,46	30,14	37,68
Al	7,77	6,75	8,86	10,29	4,71
Ca	9,04	17,53	2,83	2,535	2,19
Fe	4,02	4,09	2,36	2,18	1,07
K	1,84	1,04	2,54	4,95	2,56
Na	0,695	0,797	1,9	1,99	0,266
Mg	1,48	1,43	0,577	0,282	1,22
Ti	0,558	0,424	0,611	0,79	0,161
Mn	0,0745	0,11	0,031	0,0024	0,0672
Cr	0,0034	0,0058	0,0091	0,0055	n.d.
Ni	0,0183	n.d.	0,0107	0,0061	n.d.
Sr	0,0441	0,0571	0,0596	0,0748	0,0193
Zr	0,0267	n.d.	0,0274	0,0417	0,0284
Cu	0,0075	n.d.	0,004	n.d.	n.d.
Zn	0,0107	0,0134	0,0102	n.d.	0,0017
Rb	0,0215	0,0177	0,023	0,0348	0,0138
S	0,071	0,0268	n.d.	n.d.	n.d.
Cl	0,0214	0,0144	n.d.	n.d.	0,0316

n.d. = nije detektirano

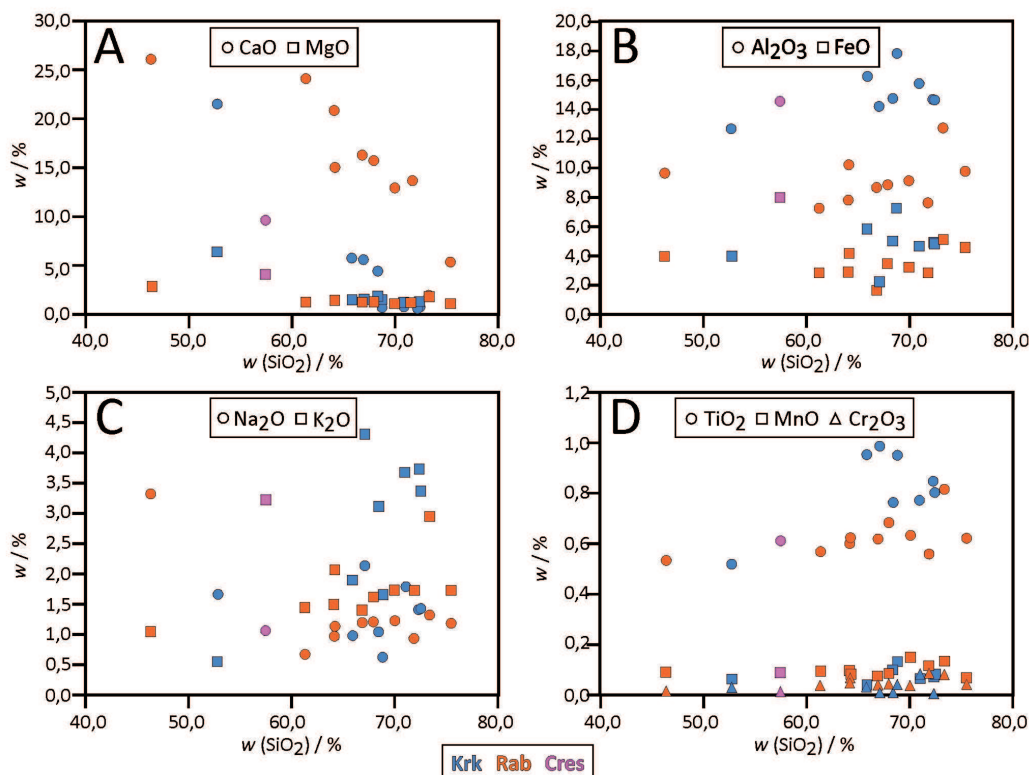
U analiziranim uzorcima metodom PIXE detektirano je ukupno 19 elemenata.

Uzorci s Raba, Krka i Cresa imaju sličan udio  $\text{SiO}_2$ , ali u Rapskima varira u većem rasponu (46,23 – 75,35 %) (tablica 20). Rapski i Krčki uzorci dosta variraju po udjelu  $\text{CaO}$  (od 0,76 do 21,75 % za Krčke, od 2,07 do 26,08 % za Rapske) makar Rapski imaju veći udio  $\text{CaO}$ , u prosjeku, od Krčkih (slika 4.8 A). U Rapskim i Krčkim uzorcima udio  $\text{CaO}$  se smanjuje s povećanjem udjela  $\text{SiO}_2$ . Po udjelu  $\text{CaO}$  Creski uzorak je sličniji Krčkom. Krčki uzorci imaju veći udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od Rapskih, a Creski je po udjelu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sličniji Krčkim nego Rapskim (slika 4.8 B). Po udjelu alkalijskih elemenata Na i K sve su tri skupine uzoraka dosta slične i u relativno malom rasponu (od 0,36 do 3,76 %) premda Krčka ima neznatno više udjele  $\text{K}_2\text{O}$  (slika 4.8 C). Udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  se ne mijenja značajno s povećanjem udjela  $\text{SiO}_2$ . Udio  $\text{MgO}$  ne varira značajno za sve tri skupine uzoraka (1 – 6,5 %), a i udjeli ostalih oksida ( $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) su slično zastupljeni u svim uzorcima (slika 4.8 B i D).

Tablica 20. Rasponi udjela oksida za Rapske, Krčke i Creske uzorke (PIXE analiza) (w / %)

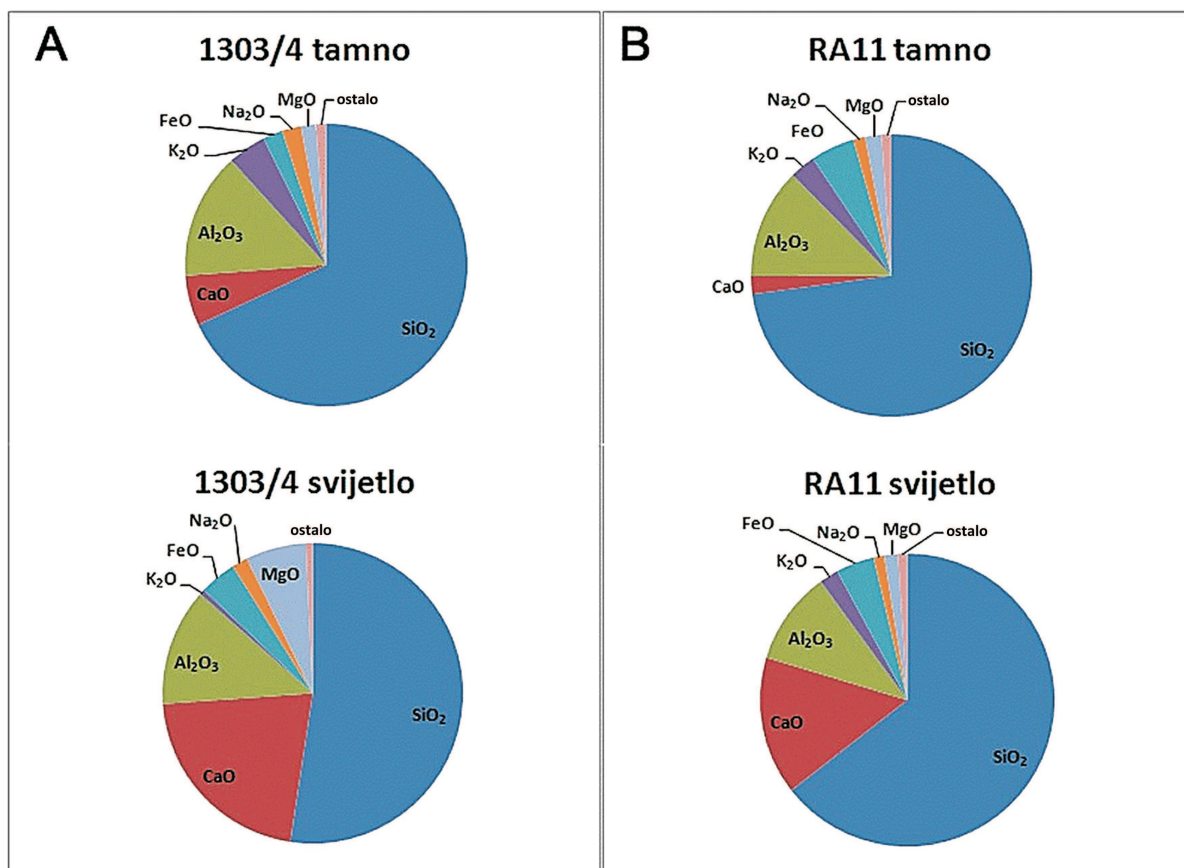
	Rab		Krk		Cres
	GR2, 365/5, GR2/2, 1312, 365/4, RZ-2, RA7, RA11	1306	VR-6, 1303/1, 1303/2	KC-3, KC-4, 1303/3, 1303/4	1337/1
SiO <sub>2</sub>	61,23 – 75,35	46,23	70,81 - 72,31	52,63 – 68,67	57,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,27 – 12,74	9,67	14,61 – 15,80	12,68 – 17,80	14,51
K <sub>2</sub> O	1,41 – 2,96	1,06	3,38 – 3,74	0,56 – 4,32	3,24
CaO	2,07 – 24,08	26,08	0,76 – 0,91	0,86 – 21,57	9,64
TiO <sub>2</sub>	0,56 – 0,82	0,53	0,77 – 0,85	0,52 – 0,99	0,61
MnO	0,08 – 0,15	0,08	0,06 – 0,13	0,04 – 0,10	0,09
FeO	1,66 – 5,09	4,00	4,70 – 4,93	2,23 – 7,24	7,99
Na <sub>2</sub> O	0,69 – 1,34	3,34	1,43 – 1,82	0,65 – 2,16	1,08
MgO	1,17 – 1,89	2,90	1,33 – 1,46	1,62 – 6,53	4,11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04 – 0,09	0,02	≤ 0,08	0,01 – 0,04	0,01
SrO	0,02 – 0,08	0,05	≤ 0,01	≤ 0,03	n.d.
ZrO <sub>2</sub>	≤ 0,04	n.d.	≤ 0,04	0,02 – 0,04	0,02
NiO	0,01 – 0,03	0,01	≤ 0,01	0,01 – 0,03	0,03
CuO	≤ 0,01	n.d.	≤ 0,004	≤ 0,01	0,01
ZnO	≤ 0,01	0,01	0,01 – 0,02	0,01 – 0,02	0,01
Rb <sub>2</sub> O	≤ 0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SO <sub>2</sub>	0,09 – 0,1	0,12	n.d.	≤ 0,15	n.d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n.d.	n.d.	≤ 0,10	n.d.	n.d.

n.d. = nije detektirano



Slika 4.8. Varijacija sastava uzoraka s Raba, Krka i Cresa za udio oksida A) CaO i MgO; B) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i FeO; C) Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O; D) TiO<sub>2</sub>, MnO i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u ovisnosti od udjelu SiO<sub>2</sub>

Heterogenost u mini-mjerilu možemo uočiti po rezultatima PIXE analize na istom uzorku. Na uzorcima 1303/4 i RA11 makroskopski su vidljiva područja žućkaste i sive boje (svijetlo) te područja crne boje (tamno), te su zasebno analizirana metodom PIXE i vidi se da se ta područja razlikuju po elementnom sastavu (tablice 17-18). Tamna područja imaju veći udio  $\text{SiO}_2$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , a manji udio  $\text{CaO}$  od svijetlih područja (slika 4.9). U uzorku RA11 tamno područje ima veći udio  $\text{SiO}_2$  od tamnog područja u uzorku 1303/4, ali manju udio  $\text{CaO}$ . Svijetla područja pokazuju sličan trend s tamnim područjima.



Slika 4.9. Usporedba sastava glavnih oksida tamnog i svijetlog područja u uzorku: A) 1303/4 i B) RA11

Sastav analiziranih impaktnih stakala i suevita iz kratera Ries (tablica 19) nalazi se unutar raspona sastava iz literaturnih izvora<sup>85, 96</sup>, a sastav analiziranog moldavita ima slični sastav s moldavitima iz literature<sup>37</sup>.

Elementni sastav analiziranih uzoraka dobiven metodom TXRF prikazan je u tablici 21, a metodom ICP-AES prikazani su u tablici 22.

Tablica 21. Elementni sastav uzoraka dobiven TXRF analizom (w / %)

	GR2/2	RZ-2	KC-3
Si	21,0500	16,8410	19,8000
Al	3,2320	2,5490	6,1630
Ca	9,6980	4,4180	3,5660
Fe	3,9640	1,1137	8,2830
K	1,1773	0,6825	1,4310
Mg	n.d.	0,2340	n.d.
Ti	0,3432	0,1483	0,6265
Mn	0,0987	0,0277	0,1243
Cr	0,0585	0,0119	0,0603
Ni	0,0170	0,0033	0,0309
Sr	0,0692	0,0153	0,0379
Zr	0,0604	0,0198	0,0755
Ba	0,0087	0,0035	0,0165
Cu	0,0042	0,0008	0,0069
Zn	0,0118	0,0025	0,0221
Y	0,0031	0,0003	0,0057
Pb	0,0029	0,0004	0,0088
Ce	0,0073	0,0021	0,0160
Hf	0,0006	0,0001	0,0007
Th	0,0006	0,00005*	0,0025
P	0,1580	0,0933	0,1030
Cl	n.d.	0,0408	0,0153
V	0,0104	0,0026	0,0225
Ga	0,0023	0,0005	0,0044
As	0,0018	0,0004	0,0013
Rb	0,0188	0,0038	0,0360
Hg	0,0004	0,0001	0,0002
Br	n.d.	0,0001	n.d.
W	n.d.	n.d.	0,0006
Tl	n.d.	n.d.	0,00006*

\*na granici detekcije

n.d. = nije detektirano

Metodom TXRF detektirano je ukupno 30 elemenata, ali nisu detektirani La, Pr, Nd, Sn i U.

Tablica 22. Elementni sastav uzoraka dobiven ICP-AES analiza (*w* / %)

	GR2/2	RZ-2	KC-3	standard
Si	21,1308	30,6280	6,9299	n.a.
Al	4,5914	4,3398	8,4029	13,4851
Ca	10,0727	9,3225	3,8810	1,9365
Fe	2,4243	2,3106	4,7098	7,1113
K	1,2140	1,3350	1,5557	1,5736
Na	0,6856	0,6060	0,6195	0,0434
Mg	0,8570	0,8626	1,0452	0,4213
Ti	0,6990	0,6469	0,9074	1,3053
Mn	0,0655	0,0570	0,0709	0,0146
Li	0,0476	0,0404	0,0446	0,0613
Cr	0,0209	0,0195	0,0107	0,0125
Ni	0,0011	0,0009	0,0037	0,0061
Sr	0,0465	0,0457	0,0349	0,0961
Zr	0,0690	0,0572	0,0372	0,0475
Ba	n.d.	n.d.	n.d.	0,0989
Y	0,0182	0,0160	0,0181	0,0276
Pb#	0,2949	0,3015	0,3482	0,1581
Ce#	0,0556	0,0634	0,0614	0,0685
Hf	0,0396	0,0209	0,0205	0,0148
Th#	0,6471	0,6029	0,8171	1,1847

# Pb, Ce i Th su detektirani, ali vrijednosti su drugačije zbog interferencije signala (teško je odrediti točnu vrijednost)

n.a. = nije analizirano

n.d. = nije detektirano

Metodom ICP-AES detektirano je ukupno 20 elemenata, ali nisu detektirani: B, Cd, Co, Cu, Zn, Ag i Bi.

Rezultati dobiveni metodama TXRF, ICP-AES i PIXE za uzorke GR2/2, RZ-2 i KC-3 međusobno su uspoređeni kako bi se utvrdilo mogu li sve tri metode dati slične vrijednosti elementnog sastava.

Ove tri metode se razlikuju u volumenu analiziranog uzorka: metode ICP-AES i TXRF daju sastav ukupnog uzorka (prosječni sastav), dok metoda PIXE daje sastav samo male površine uzorka (lokalni sastav). Ako je uzorak homogen onda bi sve tri metode trebale izmjeriti slične vrijednosti. Ako je heterogen, onda bi metode ICP-AES i TXRF trebale izmjeriti slične vrijednosti, ali bi metoda PIXE izmjerio različitu vrijednost.

Vrijednosti dobivene ovim metodama su usporedive, ali nisu svi elementi detektirani sa sve tri metode. Metoda TXRF može pouzdano detektirati elemente teže od Al tako da je za Mg detekcijski prag visok i detektiran je samo u uzorku RZ-2 i to u manjoj količini nego s

metodama ICP-AES i PIXE (tablica 21). PIXE je detektirao elemente teže od Na (tablice 17-19), a samo je s ICP-AES izmjerena količina Li u uzorcima (tablica 22).

PIXE i TXRF su komplementarne analitičke metode, jer se obje baziraju na detekciji karakterističnih X-zraka, ali metoda TXRF ima niži prag detekcije pa se mogu detektirati puno manje količine i elementi u tragovima, a analizira se vrlo mala količina uzorka. Korištenje male količine uzorka je dobro, jer se uništi samo mala količina uzorka, ali nije dobro ako je uzorak nehomogenog sastava i ne analizira se reprezentativni uzorak. Prednost metode PIXE je da je nedestruktivna, ali daje sastav površine uzorka.

Da bi se prikazala usporedivost podataka određena je korelacija rezultata za tri korištene metode: TXRF, PIXE i ICP-AES. Koeficijent korelacije izražava mjeru povezanosti između dvije varijabile. Koristi se kad između varijabila postoji linearna povezanost. Vrijednost koeficijenta korelacije kreće se od +1 (savršena pozitivna korelacija) do -1 (savršena negativna korelacija). Ako korelacijski koeficijent ima vrijednost blizu 0 to ukazuje da nema korelacije. Za izračunavanje koeficijenta korelacije potrebno je izračunati tri različite sume kvadrata: suma kvadrata varijabile X ( $SS_{XX}$ ), suma kvadrata varijabile Y ( $SS_{YY}$ ) i suma umnožaka varijabila X i Y ( $SS_{XY}$ ). Suma kvadrata varijabile X jednaka je sumi kvadrata odstupanja varijabile X od njezine prosječne vrijednosti:

$$SS_{XX} = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad (1)$$

Isto vrijedi za sumu kvadrata varijabile Y koja se računa po formuli:

$$SS_{YY} = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (2)$$

Suma umnožaka varijabila X i Y računa se po formuli:

$$SS_{XY} = \sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}) \quad (3)$$

Koeficijent korelacije može se izračunati iz sljedećeg omjera:

$$r = \frac{SS_{XY}}{\sqrt{SS_{XX} \times SS_{YY}}} \quad (4)$$

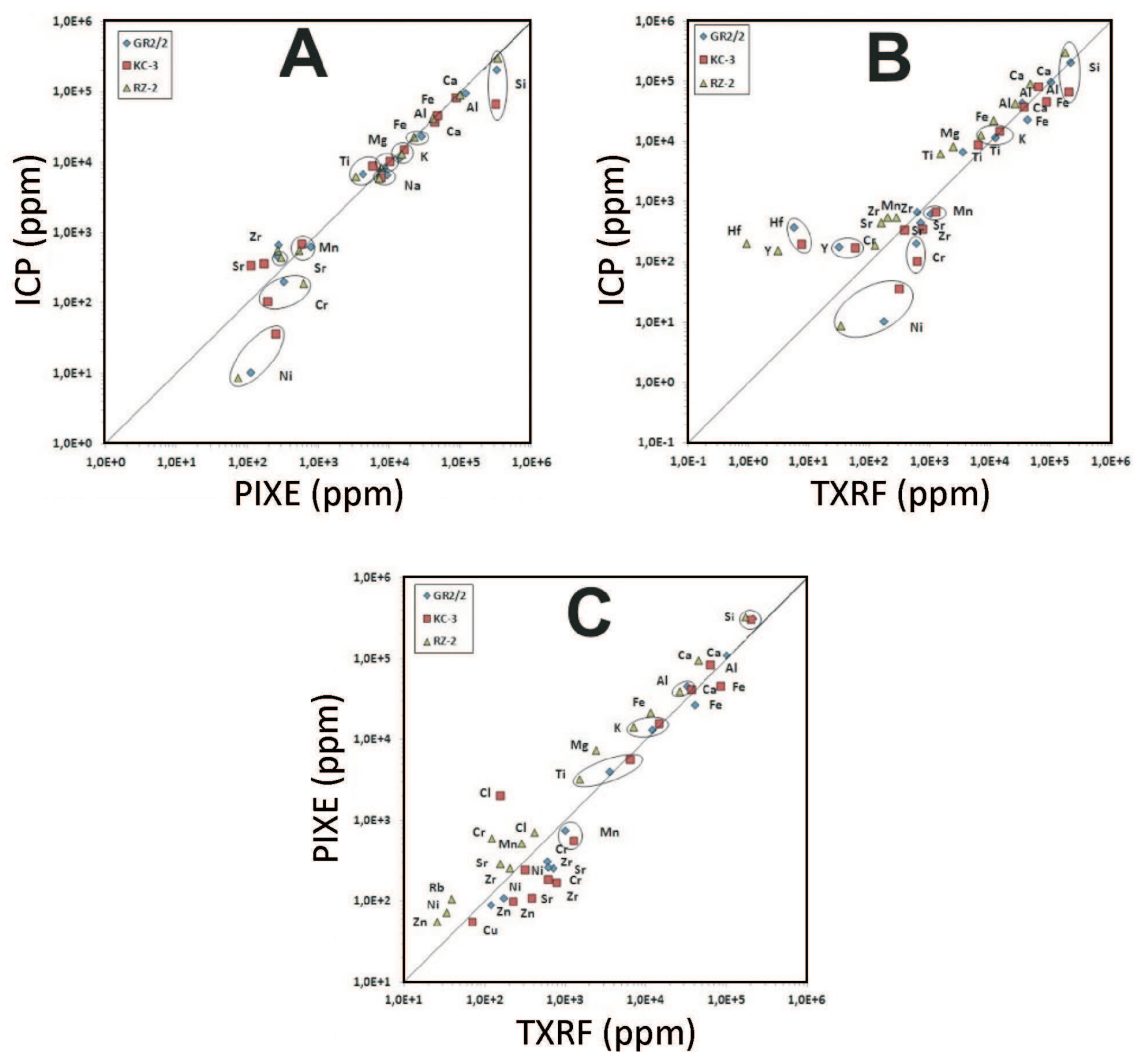


Koeficijent determinacije u slučaju linearne regresije, dobije se kvadriranjem korelacijskog koeficijenta, a izražava udio zajedničkih vrijednosti, tj. jačinu linearne povezanosti.

Korelacija između mjerenja je jako dobra za uzorke GR2/2 ( $0,983 < r^2 < 0,990$ ) i RZ-2 ( $0,998 < r^2 < 0,999$ ), a dobra za uzorak KC-3 ( $0,543 < r^2 < 0,936$ ) (tablica 23 i slika 4.10).

Tablica 23. Koeficijent determinacije ( $r^2$ )

	GR2/2	RZ-2	KC-3
PIXE vs. TXRF	0,983	0,998	0,936
ICP-AES vs. TXRF	0,990	0,998	0,647
ICP-AES vs. PIXE	0,985	0,999	0,543



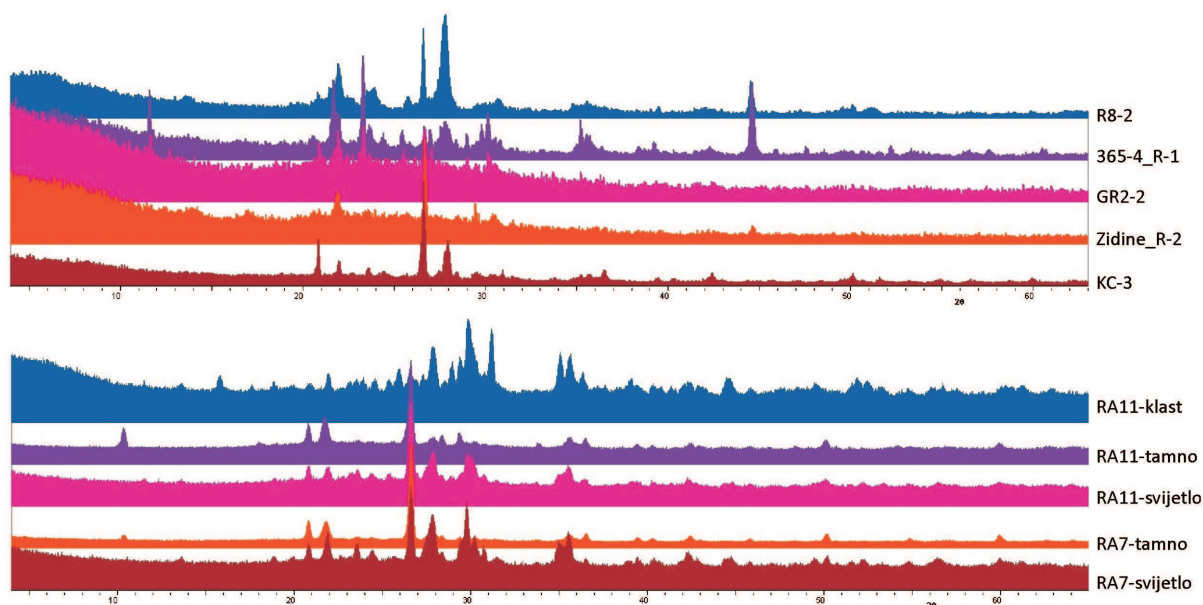
Slika 4.10. Log-log (logaritamsko-logaritamski) graf korelacije udjela elemenata u uzorcima GR2/2, RZ-2 i KC-3 dobiven metodama A) ICP-AES i PIXE, B) ICP-AES i TXRF, C) PIXE i TXRF

Metodom TXRF u uzorcima su utvrđeni Ba, Cu i Zn, ali metodom ICP-AES nisu. Metodom PIXE utvrđen je Zn u sva tri uzorka, dok je Cu utvrđen samo u KC-3, a Ba nije utvrđen. Metodama TXRF i ICP-AES utvrđeni su Y i Hf u sva tri uzorka. Od nemetala metodom TXRF je utvrđen P u sva tri uzorka, s metodom PIXE je u sva tri uzorka utvrđen Cl i s metodom TXRF u uzorcima RZ-2 i KC-3, dok je S utvrđen samo s metodom PIXE u uzorku GR2/2. Metodom TXRF je u sva tri uzorka utvrđen Rb, dok je metodom PIXE utvrđen samo u uzorku RZ-2. Metodom TXRF utvrđeni su i elementi u tragovima kao V, Ga, As, Hg, Br, W i Tl.

Prikazani rezultati pokazuju da su sve tri metode (ICP-AES, TXRF i PIXE) utvrdile većinu elemenata, kod se dopunjuju u detekciji ostalih elemenata. Kombinacijom ove tri metode utvrđeno je 30 elemenata u uzorcima GR2/2 i RZ-2 i 31 element u uzorku KC-3.

#### 4.1.3. Mineralni sastav analiziranih uzoraka (PXRD analiza)

Iz difraktograma analiziranih uzoraka (slika 4.11) određen je njihov mineralni sastav (Prilog 7.4).



Slika 4.11. Difraktogrami analiziranih uzoraka s Krka i Raba

U uzorcima KC-3, RZ-2, GR2/2 i 365-4 potvrđen je kvarc, u uzorcima KC-3, RZ-2, 365-4 i R-8/2 detektiran je i kristobalit, a u uzorku GR2/2 tridimit (tablica 24). Iz difraktograma se vidi i prisutnost amorfne faze koja je više zastupljena u uzorcima GR2/2 i RZ-2.

U uzorcima GR2/2 i 365-4 je potvrđen wollastonit, u uzorku 365-4 i augit, u uzorku KC-3 albit, a u uzorku R-8/2 anortit. U uzorcima RZ-2 i R-8/2 bi moglo biti i kamacita, na što ukazuje jedan karakterističan maksimum na  $44,6^\circ 2\theta$ .

Tablica 24. Mineralni sastav analiziranih uzoraka

minerali	uzorci				
	GR2/2	RZ-2	KC-3	365-4	R-8/2
albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )			+		
anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )					+
augit ( $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ )				+	
kristobalit ( $\text{SiO}_2$ )		+	+	+	+
kvarc ( $\text{SiO}_2$ )	+	+	+	+	+
tridimit ( $\text{SiO}_2$ )	+				
wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )	+			+	
kamacit		+			+

U uzorcima RA7 i RA11 svijetla područja imaju sličan mineralni sastav i sadrže osim kvarca, anortit i augit, dok tamna područja imaju više kvarca i manje anortita, a klast u uzorku RA11 ima pretežito augit (tablica 25).

Tablica 25. Mineralni sastav analiziranih uzoraka

mineral	uzorci				
	RA7-svijetlo	RA7-tamno	RA11-svijetlo	RA11-tamno	RA11-klast
anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	+	+	+	+	
augit ( $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ )	+		+		+
kordierit ( $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ )		+		+	
kvarc ( $\text{SiO}_2$ )	+	+	+	+	

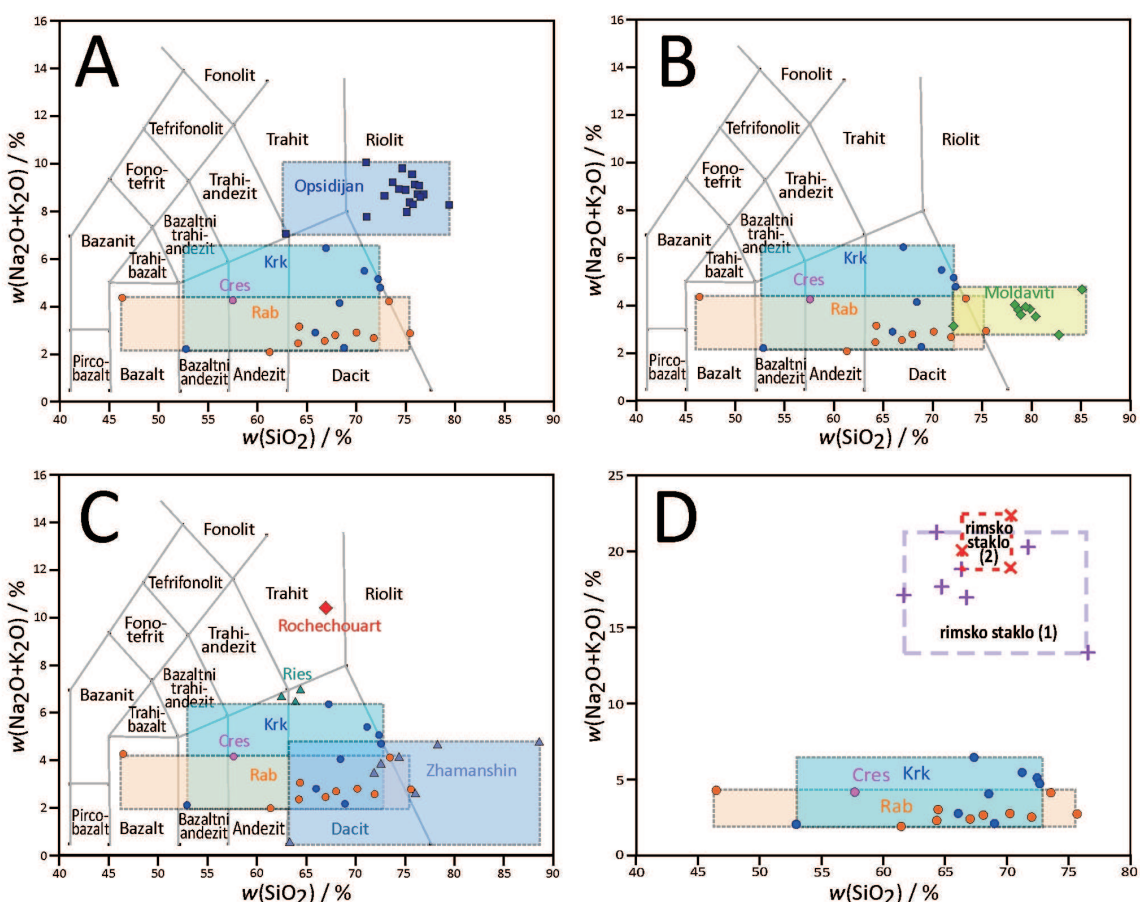
Prisutnost kristobalita odnosno tridimita koji su visokotemperaturni polimorfi kvarca ukazuju da su ti uzorci nastali hlađenjem visokotemperaturne taljevine pri niskom tlaku. Kristobalit i tridimit nisu sigurni indikatori impaktnog šok metamorfizma, jer se mogu naći i u vulkanskim stijinama, ali ukazuju da je taljevina bila na vrlo visokoj temperaturi. Međutim, u geološkoj građi otoka Krka i Raba<sup>149</sup> nema magmatskih niti vulkanskih stijena, pa je ta mogućnost nastanka visokotemperaturnih polimorfa kvarca odbačena.

Kamacit u uzorcima obično potječe od željeznog impaktora koji se pri udaru raspao i pomiješao s impaktnom taljevinom.

#### 4.1.4. Usporedba sastava analiziranih materijala

##### 4.1.4.1. Usporedba elementnog sastava s drugim prirodnim staklima

Analizirani uzorci s Raba, Krka i Cresa po izgledu su slični vulkanskom staklu, ali se razlikuju po kemijskom sastavu (slika 4.12 A). Imaju sličan udio  $\text{SiO}_2$ , ali manji udio alkalijskih elemenata (Na+K) od opsidijana. Također, imaju sličan sastav kao i tektiti (moldaviti) (slika 4.12 B). U odnosu na moldavite, analizirani uzorci imaju nešto manji udio  $\text{SiO}_2$ , ali su po udjelu alkalijskih elemenata (Na+K) isti. Također imaju dosta sličan sastav nekim impaktnim staklima npr. iz kratera Zhamanshin<sup>14</sup> i kratera Ries (slika 4.12 C).



Slika 4.12. Usporedba analiziranih uzoraka s Raba, Krka i Cresa s A) opsidijanom, B) moldavitima, C) impaktnim staklima i D) rimskim (arheološkim) staklom iz sjeverne Grčke (1) i Pompeja (2)

##### 4.1.4.2. Usporedba s antropogenim (arheološkim) staklom

Kemijski sastav analiziranih uzoraka s Raba, Krka i Cresa uspoređen je sa sastavom rimskog (arheološkog) stakla iz Pompeja<sup>68</sup> i sjeverne Grčke<sup>69</sup> (slika 4.12 D). Udio  $\text{SiO}_2$  je sličan, ali se razlikuju po udjelu alkalijskih elemenata (Na+K) kojih je u analiziranim uzorcima znatno manje čime je odbačena hipoteza da neki od uzoraka predstavljaju šljaku iz antičke staklane.

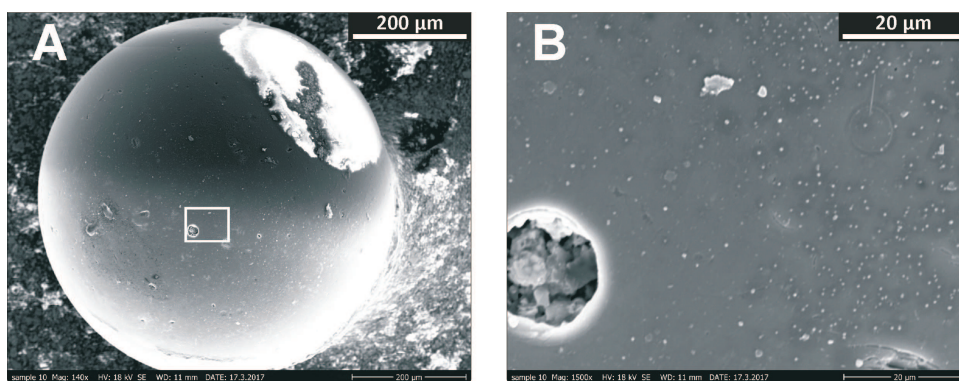
## 4.2. Mikrouzorci

### 4.2.1. Analiza morfologije uzoraka (SEM)

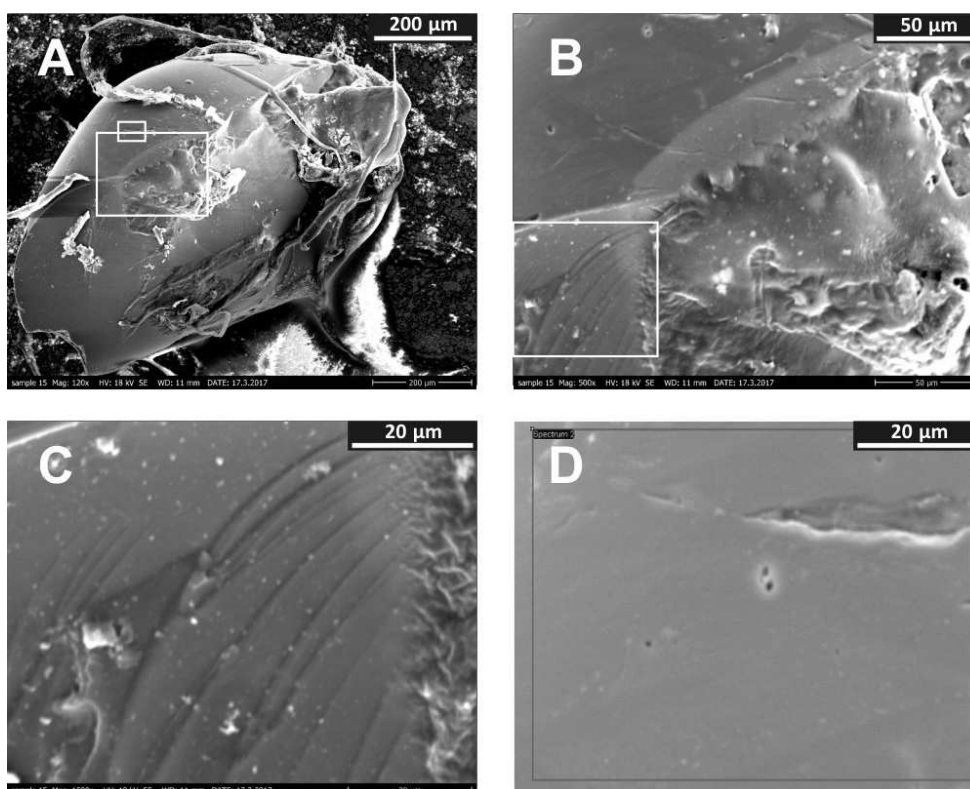
Morfološke karakteristike površine mikrouzoraka vidljive su na SEM-slikama (slike 4.13-4.33).

#### 4.2.1.1. Sferule

Snimljena sferula permske starosti iz uzorka PV2/2/5 ima glatku površinu s pokojom sitnom rupom (slika 4.13), a sferula iz uzorka PV2/2 je nepravilnog oblika (slika 4.14).

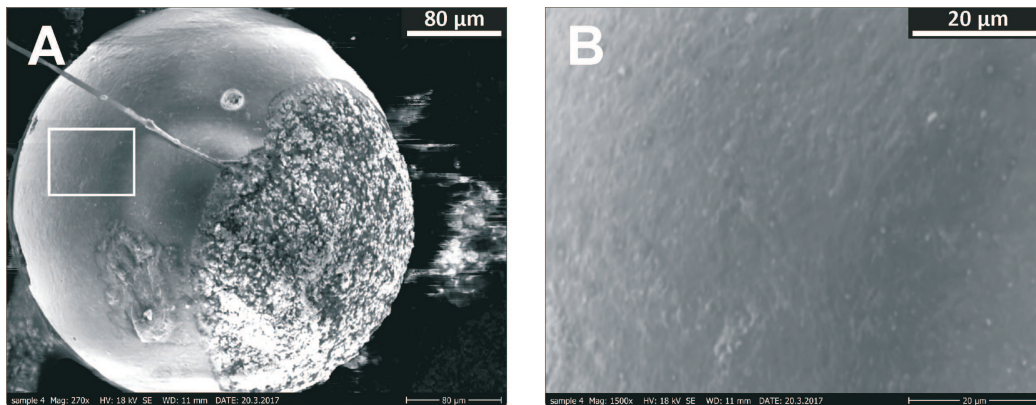


Slika 4.13. SEM slike sferule iz uzorka PV2/2/5: A) i B) prozirna sferula. Analiza sastava površine B je prikazana u tablici 26

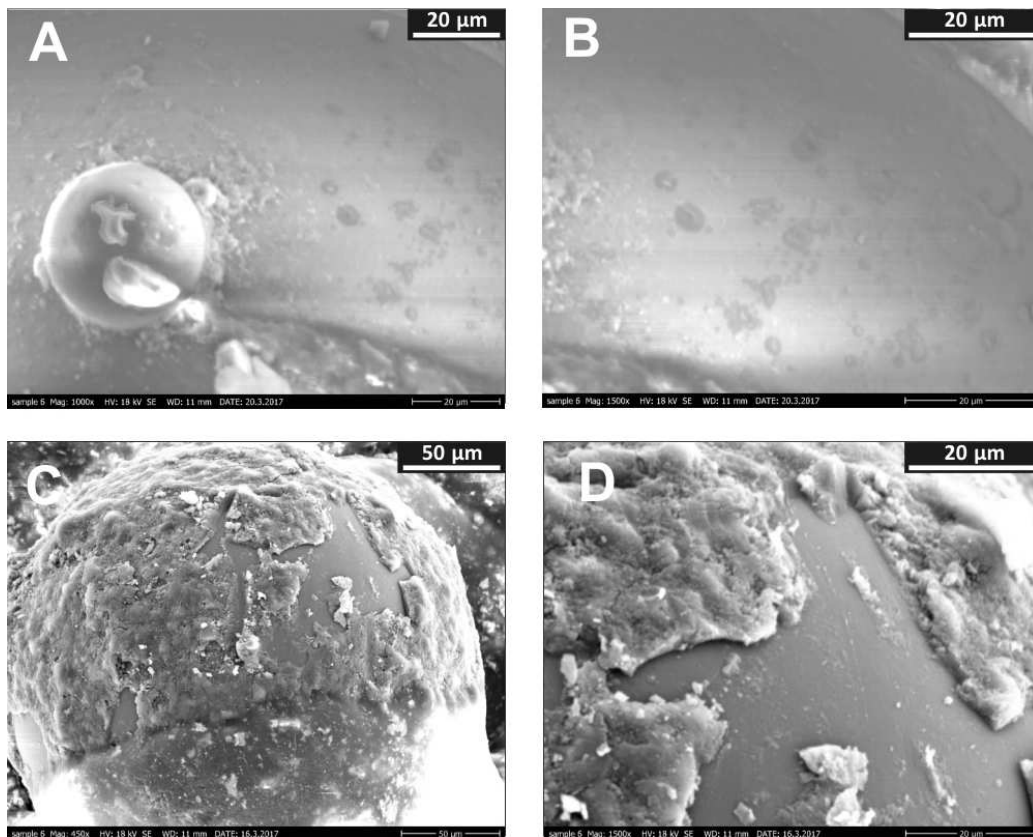


Slika 4.14. SEM slike sferule (A-D) iz uzorka PV2/2, analiza površine D je prikazana u tablici 26

Prozirna sferula eocenske starosti iz uzorka Solin 2-5/2 ima glatku površinu (slika 4.15), a na površini sferule iz uzorka Solin 3-83 nađena je mala sferula (slika 4.16 A).



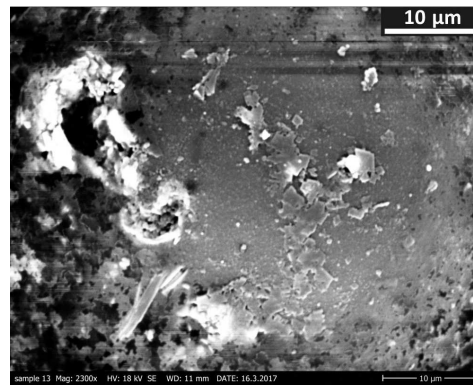
Slika 4.15. SEM slike sferule iz uzorka Solin 2-5/2: A) i B) prozirna sferula. Analiza površine na slici B) je prikazana u tablici 29. Dio sferule na slici A) je pokriven srebrnom bojom prilikom postavljanja na nosač



Slika 4.16. SEM slike sferula iz uzorka Solin 3-83: A) i B) prozirna, C) i D) crna sferula, analize sastava su prikazane u tablici 29

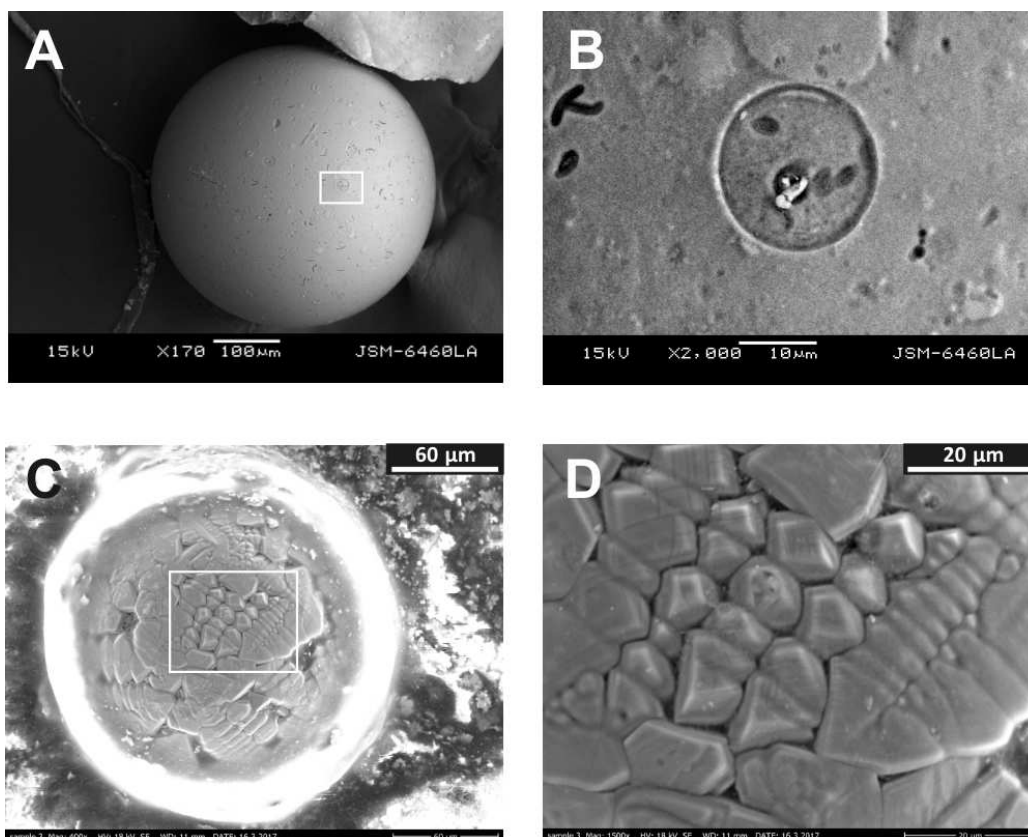
Crna sferula eocenske starosti iz uzorka Solin 3-83 ima hrapavu koricu, a na mjestima se vidi glatka površina ispod (slika 4.16 C, D).

Crna sferula eocenske starosti iz uzorka Jadro 315 ima hrapavu površinu (slika 4.17).



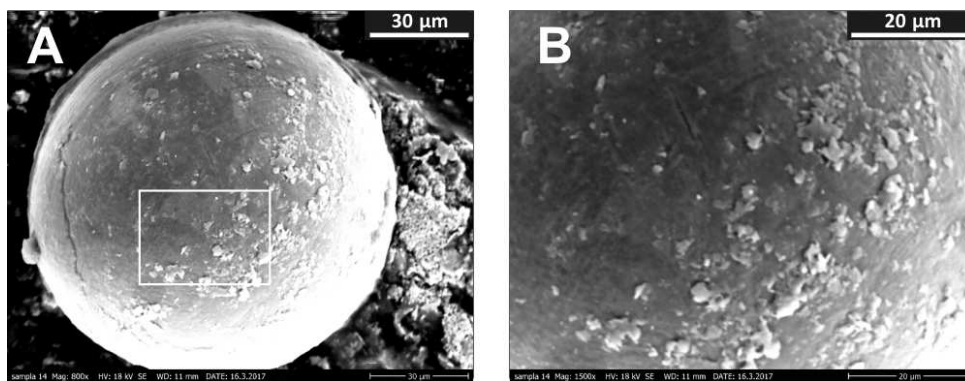
Slika 4.17. SEM slika crne sferule iz uzorka Jadro 315, analiza sastava površine je prikazana u tablici 29

Površina staklene sferule eocenske starosti iz uzorka Solin 2-7 je glatka s par malih kratera (slika 4.18 A, B). Na površini metalne sferule eocenske starosti promjera oko 200 μm iz uzorka Solin 2-7 vidi se skeletalna (dendritična) struktura (slika 4.18 C, D), a površina metalne iz uzorka Krk jezero je hrapava (slika 4.19). Dendritična struktura je karakteristična za impaktne metalne sferule<sup>139</sup> koje su nastale naglim hlađenjem vruće taljevine.

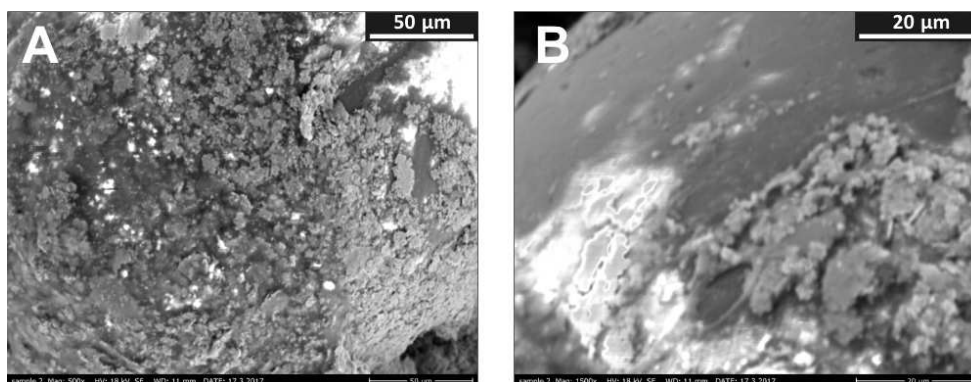


Slika 4.18. SEM slike sferula iz uzorka Solin 2-7: A) i B) prozirna, C) i D) metalna sferula. Analiza sastava površina na slikama B) i D) je prikazana u tablicama 29 i 30

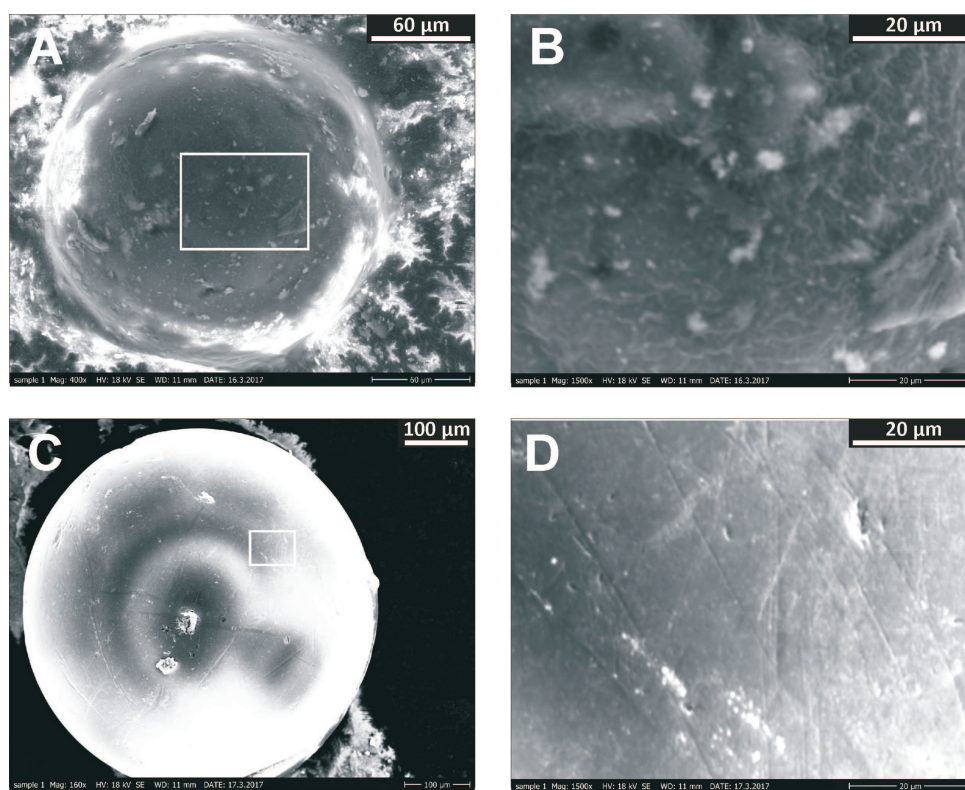
Sferula miocenske starosti iz uzorka Dubravica na Medvednici ima hrapavu površinu (slika 4.20), a i crna sferula iste starosti iz Krapine ima hrapavu površinu (slika 4.21 A, B), dok prozirna ima glatku površinu (slika 4.21 C-E).



Slika 4.19. SEM slike sferule iz uzorka Krk Jezero: A) i B) metalna sferula. Analiza sastava površine na slici B) je prikazana u tablici 29



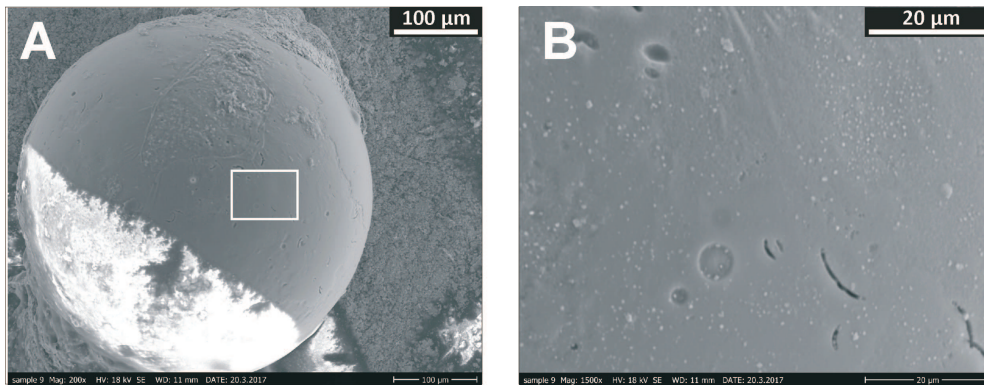
Slika 4.20. SEM slike sferule iz Dubravice (Medvednica), analiza sastava površine na slici B) je prikazana u tablici 31



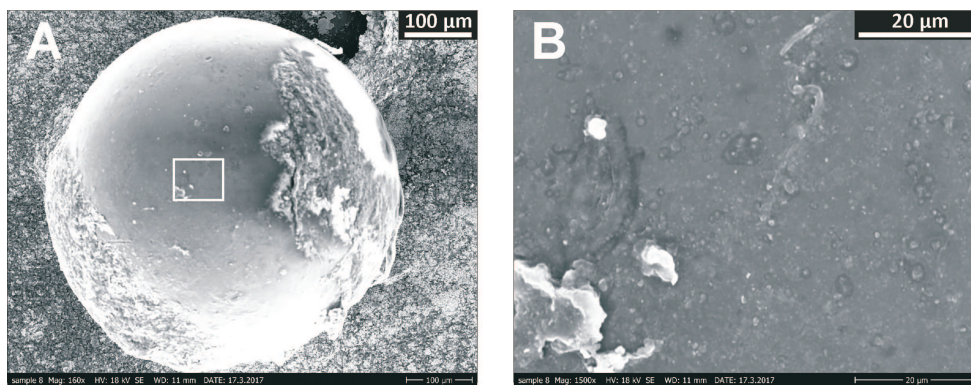
Slika 4.21. SEM slike sferula iz Krapine: A) i B) crna, C) i D) prozirna sferula. Analiza sastava površina na slikama B) i D) je prikazana u tablici 31



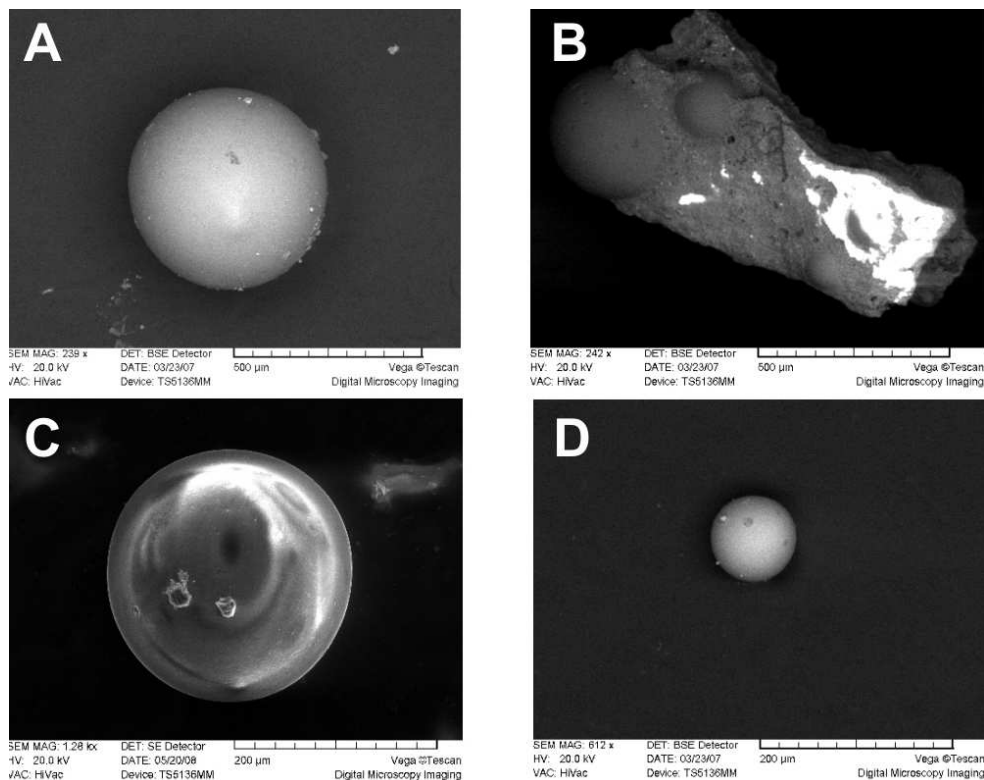
Sferule pleistocenske starosti iz Kusače, Novigradskog Mora i Dubaca imaju glatke površine (slike 4.22 i 4.23 i 4.24), a sferula u matriksu iz uzorka Dubci je na slici 4.24 B).



Slika 4.22. SEM slike sferule iz Kusače: A) i B) prozorna sferula. Analiza sastava površine na slici B) je prikazana u tablici 33. Bijelo na slici A) je srebrna boja za ljepljenje na nosač



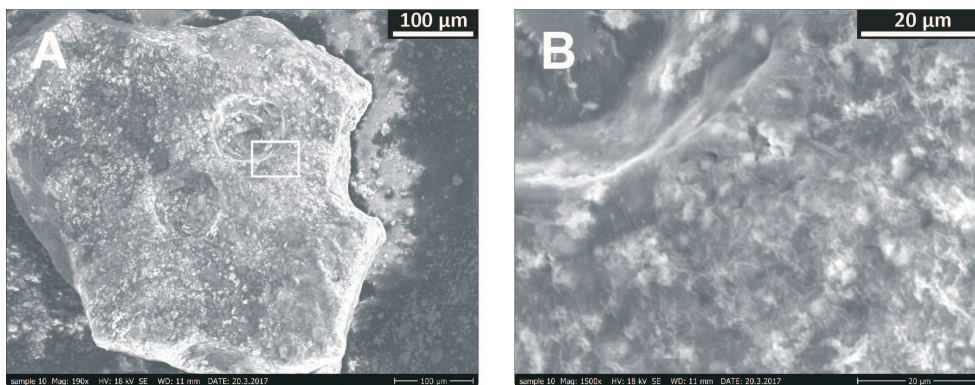
Slika 4.23. SEM slike sferule s obale Novigradskog Mora: A) i B) prozorna sferula. Analiza sastava površine na slici B) je prikazana u tablici 33. Dio sferule na slici A) pokriva srebrna boja



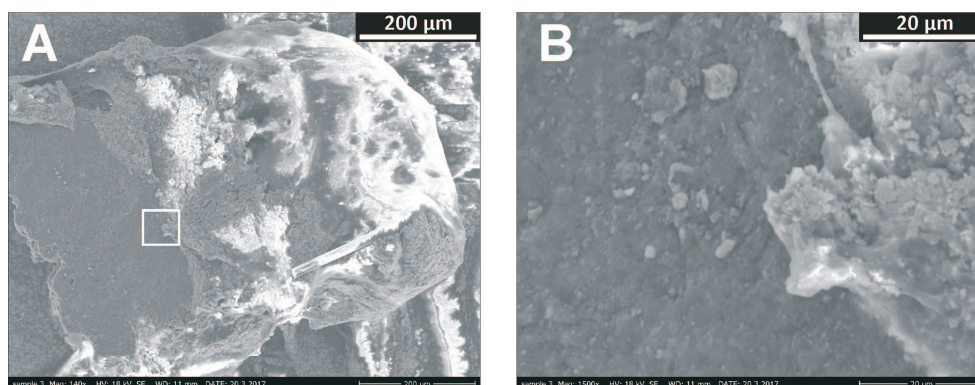
Slika 4.24. SEM slike sferula iz Dubaca na Biokovu: A), C) i D) prozirne sferule, B) sferula s matriksom. Analize sastava su prikazane u tablici 34

## 4.2.1.2. Matriks

Na čestici matriksa permske starosti iz uzorka Pv2/2/5 se vide udubljenja gdje su se nalazile sferule (slika 4.25), a u fragmentu matriksa eocenske starosti u uzorku Solin 2-7 nalazi se ugrađena sferula (slika 4.26).



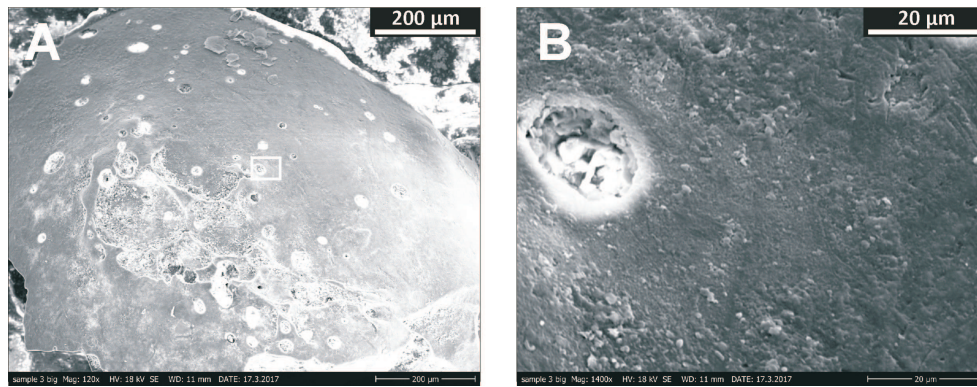
Slika 4.25. SEM slike matriksa iz uzorka Pv2/2/5, analiza sastava površine na slici B) je prikazana u tablici 27



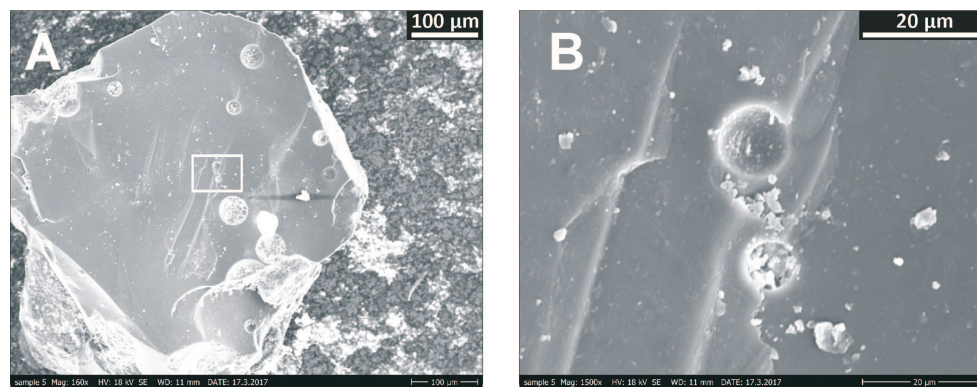
Slika 4.26. SEM slike matriksa iz uzorka Solin 2-7, analiza sastava površine na slici B) je prikazana u tablici 29

## 4.2.1.3. Vesikularno staklo

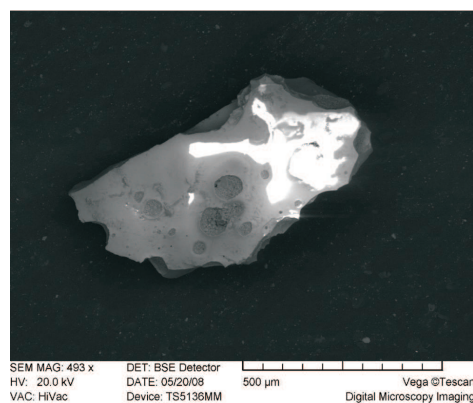
Na površini fragmenta vesikularnog stakla eocenske starosti iz uzorka Solin 2-7 (slika 4.27) vide se nepravilne vesikule sa sedimentom, a na površini fragmenta iz uzorka Solin 3-88 (slika 4.28) vide se sferične vesikule. Također, na površini vesikularnog stakla pleistocenske starosti iz Dubaca vide se vesikule (slika 4.29).



Slika 4.27. SEM slike vesikularnog stakla iz uzorka Solin 2-7, analiza sastava površine na slici B) je prikazana u tablici 29



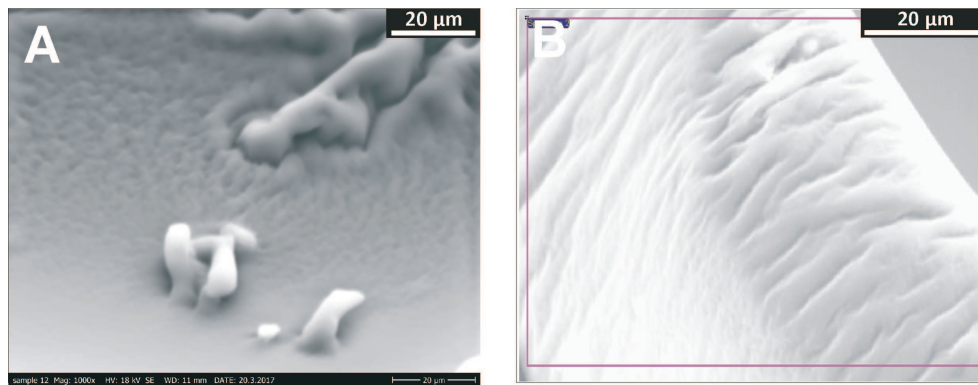
Slika 4.28. SEM slike vesikularnog stakla iz uzorka Solin 3-88, analiza sastava površine na slici B) je prikazana u tablici 29



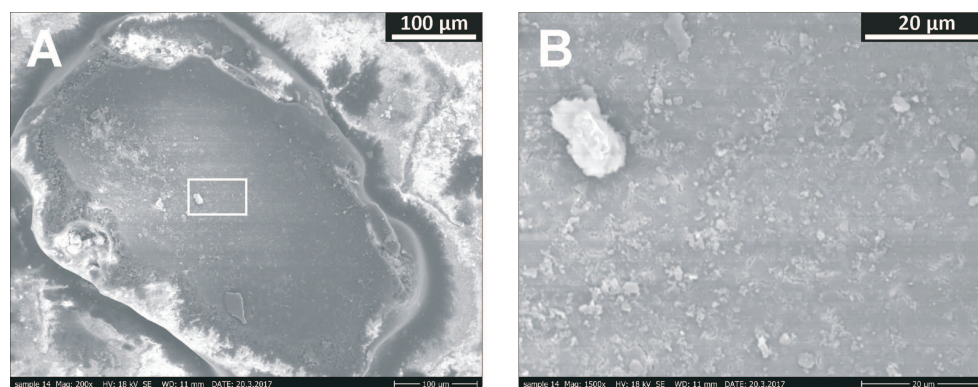
Slika 4.29. SEM slika vesikularnog stakla iz uzorka Dubci, analiza sastava je prikazana u tablici 34

#### 4.2.1.4. Mineralna zrna

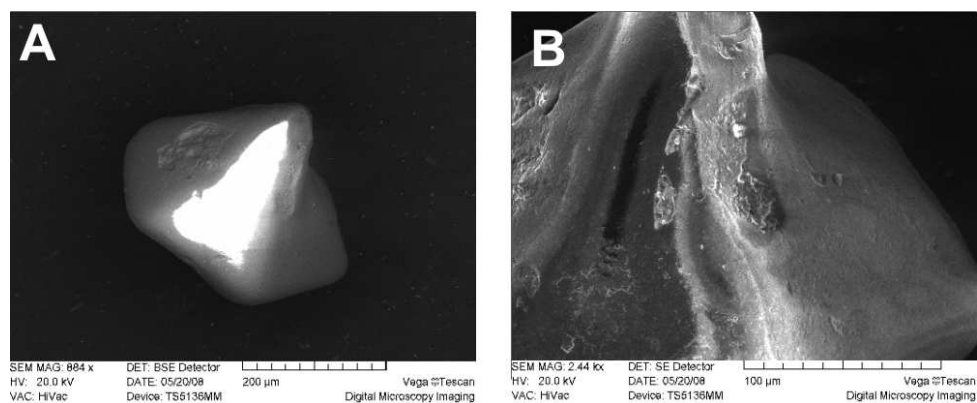
U većini uzoraka nađena su i mineralna zrna. Narančasto mineralno zrno eocenske starosti iz uzorka Solin 2-7 ima nabore na površini (slika 4.30), a zeleno mineralno zrno iz uzorka Krk Jezero ima dosta glatku površinu (slika 4.31). Silikatno zrno pleistocenske starosti iz uzorka Dubci ima oblik oktaedra (slika 4.32).



Slika 4.30. SEM slika narančastog mineralnog zrna iz uzorka Solin 2-7, analiza sastava površine na slici B) je prikazana u tablici 29



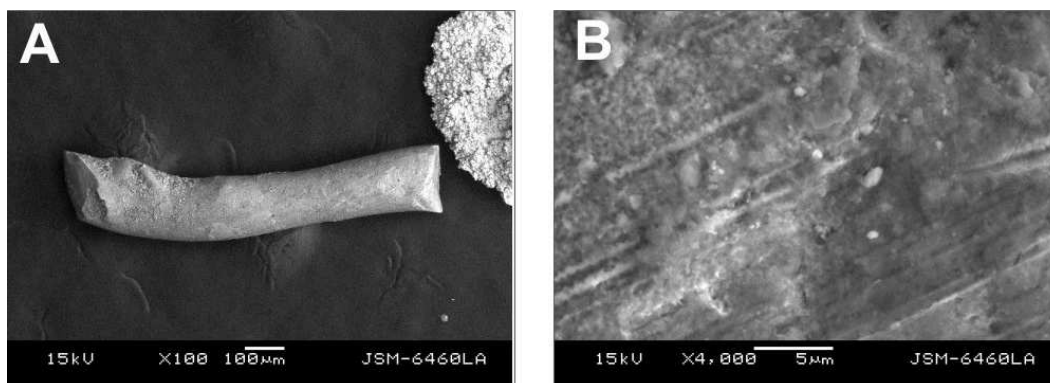
Slika 4.31. SEM slika zelenog mineralnog zrna iz uzorka Krk Jezero, analiza sastava površine na slici B) je prikazana u tablici 29



Slika 4.32. SEM slika silikatnog kristalnog zrna iz uzorka Dubci, analiza sastava je prikazana u tablici 34

#### 4.2.1.5. Mikrotektiti

Mikrotektiti imaju jedan ili više repova (slike 3.6 F i 3.8 A) koji su vrlo tanki pa se mogu potrgati. Analizirani komad repa mikrotektita eocenske starosti je širok 100 µm (slika 4.33).



Slika 4.33. SEM slike repa mikrotektita iz uzorka Solin 2-7, analiza sastava je prikazana u tablici 30

#### 4.2.2. Elementni sastav mikrouzoraka ( $\mu$ -PIXE i EDS)

Elementni sastav mikro-čestica permske starosti prikazane su u tablicama 26-27.

Tablica 26. Sastav čestica permske starosti (Srednji Velebit), dobiven EDS analizaom (w / %), prikazane na slikama 4.13, 4.14 i 4.25

	sferule		matriks
Si	35,60	36,44	1,69
Ca	7,68	7,54	12,29
K	0,30	n.d.	n.d.
Na	5,63	6,91	n.d.
Mg	1,84	2,52	n.d.
Ti	n.d.	n.d.	1,80
C	19,33	11,51	54,14
O	29,61	35,08	30,08

n.d. = nije detektirano

Staklene sferule permske starosti imaju međusobno dosta sličan sastav (32,6 – 39,1 % Si; 7,54 – 14,8 % Ca; 3,96 – 7,89 % Na) što se vidi iz 10 različitih sferula koje su analizirane (tablice 26-27). Analizirana je i jedna metalna sferula koja ima 84,01 % Fe.

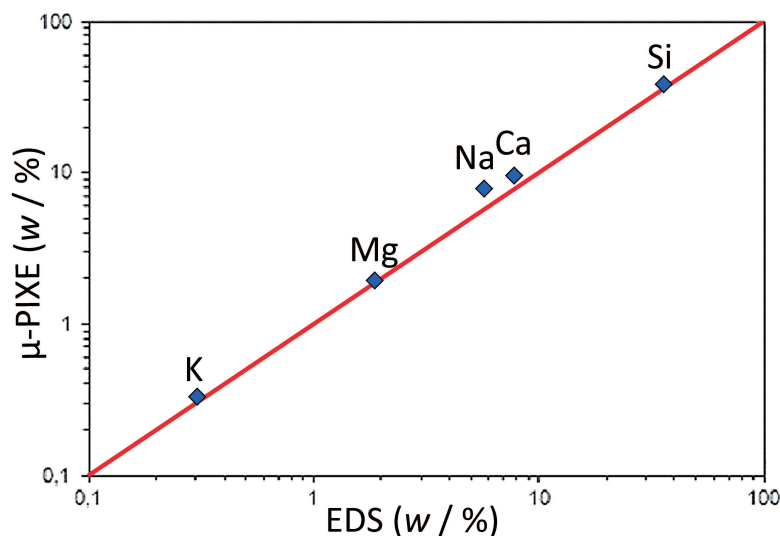
Ista staklena sferula iz uzorka Pv2/2 analizirana je metodama  $\mu$ -PIXE i EDS. Dobivene vrijednosti su uspoređene i korelacijski koeficijent (r) iznosi 0,999 što ukazuje da se rezultati dobiveni metodama EDS i  $\mu$ -PIXE podudaraju (slika 4.34). Također, može se pretpostaviti da sferula ima homogeni sastav, jer nije analizirano identično mjesto na uzorku.

Prednost metode EDS je da može detektirati C i O koje metoda  $\mu$ -PIXE ne može detektirati.

Tablica 27. Elementni sastav čestica permske starosti, dobiven  $\mu$ -PIXE analizom (w / %)

	staklene sferule*										cement			matriks		metalna sferula
	35,02	34,7	34,5	34,2	34,1	34,1	33,9	33,8	33,4	32,6	20	2,9	1,95	0,51	5,58	
Si	0,7	0,45	1,2	0,74	0,77	0,3	0,41	0,41	0,53	0,75	9,51	3,63	1,97	0,96	3,87	0,67
Al	8,2	7,8	9,13	9,35	8,92	10,4	9,57	9,58	10,2	14,8	2,33	4	51,6	53	44,9	4,68
Fe	0,14	0,0814	0,11	0,052	0,12	n.d.	0,04	0,094	0,129	n.d.	2,31	0,99	0,293	n.d.	0,3	84,01
K	0,4	0,16	0,07	0,052	0,18	0,069	0,094	0,22	0,28	n.d.	1,54	0,38	0,24	n.d.	0,27	0,54
Na	5,94	7,4	5,6	6,57	6,73	6,07	7,44	6,84	6,75	3,96	0,48	0,42	n.d.	0,27	n.d.	1,32
Mg	2,1	2,07	1,66	1,81	1,93	2	1,66	1,64	1,62	1,22	1	n.d.	0,39	0,31	0,95	n.d.
Ti	0,025	0,018	0,08	0,031	0,04	0,068	0,044	0,094	0,073	0,086	25	47,1	11	13	9,37	3,00
Mn	n.d.	0,008	0,01	0,0056	0,01	0,081	n.d.	n.d.	n.d.	0,27	n.d.	n.d.	n.d.	0,077	n.d.	1,29
Co	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,031	n.d.	0,01	n.d.
Ni	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,49
Cu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0005	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	n.d.	0,0012	0,004	0,0022	0,0027	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
As	n.d.	n.d.	0,0006	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	0,015	0,0057	0,0028	n.d.	0,0087	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zr	n.d.	0,002	0,0077	0,0067	0,0112	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S	0,035	0,1	0,16	0,084	0,13	0,066	0,15	0,24	0,94	n.d.	0,26	0,16	n.d.	0,13	n.d.	0,21
Cl	0,023	0,029	0,04	0,019	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,14	0,46	0,14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Br	n.d.	0,0005	0,0008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,35

\* sferule su poredane po udjelu Si od najvećeg do najmanjeg,  
n.d. = nije detektirano



Slika 4.34. Log-log graf korelacije udjela elemenata u staklenoj sferuli iz uzorka Pv2/2 dobivenih metodama  $\mu$ -PIXE i EDS

Elementni sastav mikro-čestica eocenske starosti prikazan je u tablicama 28-30.

Tablica 28. Elementni sastav metalne sferule eocenske starosti (Krk jezero), dobiven  $\mu$ -PIXE analizom (w / %)

	metalna sferula
Si	0,01 – 0,05
Al	0,03 – 0,04
Fe	98,86 – 99,07
Mn	0,25 – 0,31

Staklene sferule eocenske starosti imaju udio Si od 14,23 do 26,03 %, a udio Ca od 1,69 do 34,04 % (tablice 29-30). Crne sferule iz Solina 3-83 i 315 su staklene, ali sferula iz Solina 3-83 ima na sebi crnu ugljičnu koru koja se ne vidi na sferuli iz uzorka 315. Metalne sferule s lokaliteta Solin 2-7 i Krk jezero imaju oko 68 % Fe, ali druga metalna sferula s lokaliteta Krk jezero je dominantno željezna (~ 99 %, tablica 28).

U eocenskim sedimentima je uz sferule nađene su i druge čestice: vesikularno staklo, mineralna zrna, mikrotektiti i crni nepravilni fragmenti. Vesikularna stakla eocenske starosti su sličnog sastava kao sferule po udjelu Si, Ca i Mg (tablica 29).

Narančasto zrno je po sastavu ugljično, a zeleno je bogato ugljikom i kisikom uz malu primjesu silicija (tablica 29).

Tablica 29. Elementni sastav čestica eocenske starosti, dobiven EDS analizom (w / %), prikazane na slikama 4.15-4.19, 4.26-4.28, 4.30-4.31

	sferule		crne sferule		vesikularno staklo	matriks	narančasto zrno	zeleno zrno		metalne sferule		crne čestice			
	2-5/2	3-83	3-83	315				2-7	3-88	2-7	2-7	Krk jezero	2-7	Krk jezero	315
Si	17,74	23,06	26,03	5,26	17,36	22,24	16,14	21,28	4,62	n.d.	7,07	0,58	1,27	1,68	7,20
Ca	34,04	3,37	4,57	4,67	11,59	2,23	19,00	24,44	24,69	n.d.	n.d.	0,56	n.d.	0,97	4,95
Fe	n.d.	0,24	0,81	8,26	2,37	7,77	n.d.	n.d.	2,22	n.d.	n.d.	68,07	68,09	1,39	48,85
K	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,26	2,45	n.d.	1,52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na	n.d.	5,97	6,33	n.d.	2,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mg	2,67	1,80	1,75	1,54	6,77	2,58	5,05	3,65	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,07
Ti	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,75	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,78	n.d.
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,66	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	0,89	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,54	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,01
S	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,92	n.d.
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	0,77	n.d.	n.d.	0,85	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,35
C	19,73	21,91	15,45	54,12	16,24	23,46	16,18	6,30	27,01	100	59,30	9,75	6,00	59,85	11,75
O	24,93	43,66	45,06	25,38	42,61	39,27	42,77	38,28	38,79	n.d.	33,63	21,04	24,64	30,41	22,18

n.d. = nije detektirano



Tablica 30. Elementni sastav čestica eocenske starosti Solin 2-7 dobiven EDS analizom (Pariz, 2003. g.) (*w* / %), prikazane na slikama 4.18 A, B i 4.33

	sferula	rep mikrotektita	crne čestice				
Si	14,23	9,98	10,52	2,53	13,17	13,33	15,43
Al	0,93	4,25	3,91	0,77	5,43	n.d.	1,67
Ca	1,69	9,66	1,80	1,75	9,16	12,31	0,29
Fe	0,17	0,52	41,04	45,63	0,44	0,62	0,54
K	0,09	0,17	0,25	n.d.	n.d.	0,21	0,21
Na	4,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,21	n.d.
Mg	1,13	3,22	1,35	n.d.	7,30	4,73	0,29
Ti	n.d.	n.d.	0,18	0,12	n.d.	0,25	n.d.
Cr	n.d.	n.d.	0,86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,28	n.d.
Cu	n.d.	n.d.	0,36	4,02	n.d.	0,15	0,14
Zn	n.d.	n.d.	4,19	3,27	n.d.	0,41	n.d.
As	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	5,62	n.d.	n.d.	n.d.
Mo	0,34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P	n.d.	n.d.	0,30	0,40	n.d.	0,10	n.d.
S	n.d.	0,36	0,14	1,08	0,50	0,47	0,02
C	27,31	22,39	2,92	7,92	12,22	11,19	29,29
O	50,10	49,45	32,17	26,86	51,79	55,75	52,13

n.d. = nije detektirano

Analizirani rep mikrotektita eocenske starosti ima manji udio Si od sferula, a udio Ca je unutar raspona za sferule iste starosti (tablica 30). Tri crne čestice su pretežito željeznog sastava (Solin 2-5/2 i dvije čestice iz Solin 2-7), dvije su karbonatno-silikatnog (Solin 2-7), a jedna je ugljično-silikatnog (Solin 2-7). Ima i pretežito ugljičnih čestica (315) (tablice 28-29).

Elementni sastav mikro-čestica miocenske starosti prikazan je u tablici 31.

Tablica 31. Elementni sastav čestica miocenske starosti (Medvednica, Krapina) dobiven EDS analizom (*w* / %), prikazane na slikama 4.20 i 4.21

	sferule		metalna sferula
	Dubravica	Krapina	
Si	17,60	29,64	n.d.
Ca	4,42	5,00	n.d.
Fe	n.d.	n.d.	40,89
Na	1,95	8,25	n.d.
Mg	1,07	1,89	n.d.
U	11,13	n.d.	n.d.
C	41,95	10,30	49,82
O	21,88	44,92	9,29

n.d. = nije detektirano

Sferule iz Krapine imaju veći udio Si od sferula s Medvednice, ali imaju dosta slični udio Ca (tablica 31). Sferula s Medvednice ima 11,13 % U i dosta više ugljika od sferule iz Krapine. Analizirana je i metalna sferula iz Krapine koja ima oko 40 % Fe.

Elementni sastav mikro-čestica pleistocenske starosti prikazan je u tablicama 32-34.

Tablica 32. Elementni sastav čestica pleistocenske starosti dobiven  $\mu$ -PIXE analizom (w / %)

	staklene sferule				matriks
	Kusača	Novigradsko More	Dubci		
Si	36,06	34,27	35,46	35,92	12,25
Al	1,41	1,56	0,92	0,77	2,14
Ca	6,05	10,99	8,98	8,69	15,38
Fe	0,16	0,32	0,15	0,10	0,24
K	0,95	0,17	0,25	0,08	n.d.
Na	5,48	3,69	4,39	4,64	n.d.
Mg	1,54	1,42	1,70	1,65	0,71
Ti	0,04	0,08	0,06	0,04	9,45
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,91
Mn	0,04	0,03	0,01	0,02	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15,12
S	0,12	0,09	0,15	0,04	3,37
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	n.d.

n.d. = nije detektirano

Tablica 33. Elementni sastav čestica pleistocenske starosti dobiven EDS analizom (w / %), prikazane na slikama 4.22-4.23

	staklene sferule		crna čestica
	Kusača	Novigradsko More	Krk 439
Si	32,85	38,77	4,50
Ca	5,03	6,91	16,30
K	1,73	n.d.	n.d.
Na	7,76	5,57	n.d.
Mg	0,60	2,15	n.d.
Zn	1,91	n.d.	n.d.
Ba	0,96	n.d.	n.d.
C	8,09	14,77	40,79
O	41,06	31,83	38,41

n.d. = nije detektirano

Tablica 34. Elementni sastav čestica pleistocenske starosti (Dubci) dobiven EDS analizom (2008. g.) (w / %), prikazane na slikama 4.24, 4.29, 4.32

	sferule				vesik. staklo	mineralno zrno	žuta čestica	crne čestice		
Si	18,15	19,53	21,73	25,12	17,12	31,18	7,61	12,15	2,79	1,42
Al	n.d.	0,84	n.d.	n.d.	6,62	n.d.	5,74	9,95	3,05	1,11
Ca	1,80	3,75	2,13	3,05	12,36	n.d.	19,44	11,73	30,33	1,66
Fe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,47	3,48	13,05	n.d.
K	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,97	n.d.	n.d.	n.d.
Na	9,27	8,37	10,07	10,47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mg	1,96	2,66	1,89	2,05	1,88	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,39
C	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	46,12
O	68,82	64,84	64,18	59,32	61,06	68,82	62,76	62,69	50,78	49,29

n.d. = nije detektirano

Staklene sferule pleistocenske starosti imaju sastav u širokom rasponu udjela elemenata (18,15 – 38,77 % Si; 1,80 – 10,99 % Ca; 3,69 – 10,47 % Na) (tablice 32-34).

Vesikularno staklo pleistocenske starosti ima nešto manji udio Si, ali ima malo veći udio Ca od sferula (tablica 34).

Mineralno zrno pleistocenske starosti (slika 4.32) bi moglo biti kristobalit na što upućuje njegov silikatni sastav (tablica 34) i oktaedarski habitus.

Crna čestica pleistocenske starosti iz uzorka Krk 439 je po sastavu pretežito ugljična (tablica 33), a iz Dubaca jedna je ugljična, jedna silikatno-kalcitna i jedna kalcitna (tablice 34). Analizirana žuta čestica (matriks) je po sastavu pretežito kalcitna (tablica 34).

#### 4.2.3. Usporedba sastava staklenih sferula i njihovog matriksa

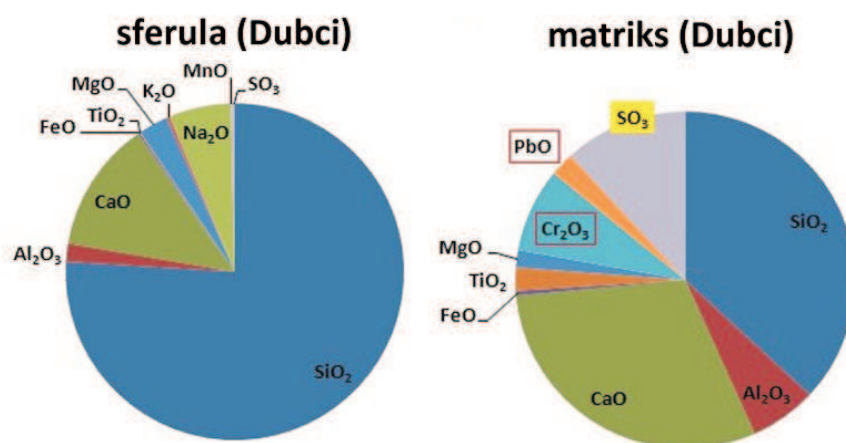
Uz sferule permske i miocenske starosti je nađen bijeli matriks, a uz sferule eocenske i pleistocenske starosti nađen je žuti matriks koji osim što se morfološki razlikuje, ima i drugačiji sastav od sferula.

Cement i matriks bijele boje sa srednjeg Velebita imaju manji udio Si i Na od sferula, a Ca varira u širokom rasponu od 2,33 do 53 % (tablice 26-27). Najviše se razlikuju po udjelu Ti kojeg u cementu i matriksu ima od 1,8 do 47,1 %, a u sferulama ga ima jako malo. Razlika u kemijskom sastavu staklenih sferula i njihovog cementa i matriksa upućuju na nemiješanje njihovih izvorišnih taljevina. Taljevina bogata sa Si i Na od koje su nastale sferule se nije

miješala s taljevinom siromašnom Si i Na od koje je nastao matriks. U taljevini od koje je nastao matriks Ca i Ti se nisu ravnomjerno rasporedili.

Kod Solina (2-7) je nađen žuti matriks sa sferulama koji ima manji udio Si od sferula, ali ima malo Cr koji nije detektiran u sferulama (tablica 29).

U Dubcima su nađene i sferule ugrađene u žuti matriks koji je po sastavu različit od sferula. Matriks ima manji udio Si i Na od sferula, ali ima veći udio Ca, Ti, Al i S (tablica 32). Također matriks sadrži Pb i Cr koji nisu detektirani u sferulama (slika 4.35).



Slika 4.35. Usporedba sastava sferula i matriksa pleistocenske starosti s lokaliteta Dubci

Razlika u kemijskom sastavu staklenih sferula i njihovog matriksa upućuju na nemiješanje njihovih izvorišnih taljevina. Moguće je da žuta boja dolazi od prisutnosti sumpora u matriksu.

### 4.3. Diskusija o kontaminaciji

Mnogi autori upozoravaju na mogućnost kontaminacije i opasnost da se antropogene, pa i biološke čestice zamjene za sferule.<sup>38, 150</sup> S iznimkom bioloških čestica, spora, cista, planktona koje se mogu pojaviti kako na površini, tako i unutar sedimenta, antropogene su vezane za površinu premda Montanari<sup>151</sup> tvrdi da one mogu duž pukotine prodrijeti i dublje u sediment.

Antropogene sferule koje nastaju kao produkt izgaranja fosilnih goriva imaju široku distribuciju i vezane su za topografsku površinu, premda njihov broj raste s približavanjem izvoru<sup>71</sup>, a po sastavu odražavaju sastav goriva<sup>73</sup>.

Antropogene sferule koje se koriste za označavanje cesta i prijelaza (zebri) proizvode se od otpadnog stakla i imaju vrlo ujednačen kemijski sastav<sup>70</sup>, širok raspon veličina i odsutnost

vesikula. Kako se sferule nanose na cestovnu boju prskanjem, postoji raspršenje koje je ograničeno šablonom koja se koristi prilikom bojanja. Mjerene raspršenja na cesti sa svježe nanesenom reflektirajućom bojom (Poglavlje 3.1.3.) pokazalo je da broj sferula opada s udaljenošću od oznaka i da posve nestaje na udaljenosti od 1 m (Prilog 7.2). Nakon nekoliko mjeseci, dio sferula nestaje s boje, ali se ne pojavljuje u okolini kao kontaminant što znači da su isprane i odnesene drenažnim vodama.

Nasuprot antropogenima, impaktne sferule vezane su za uske horizonte debele od nekoliko mm, najčešće oko 10 – 20 cm, pa do 100 cm samo u relativnoj blizini impaktnog kratera.<sup>152</sup> Pojavljivanje sferula na bliskim horizontima tumači se pretaloživanjem na morskom dnu<sup>45</sup>, odnosno višestrukim (vremenski bliskim) impaktima<sup>153, 154, 155</sup>. U svim slučajevima prirodne sferule ne pokazuju zakonitost prostorne distribucije, nego se na velikom prostoru pojavljuju u približno jednakom broju.

Na istraživanim lokalitetima proveden je niz uzastopnih uzorkovanja pa i sistematsko uzorkovanje na razmaku od 5 cm s ciljem da se pronađe najbogatiji horizont. To je uspjelo samo na tri lokaliteta; na Srednjem Velebitu gdje se uspjelo locirati sloj koji je najbogatiji sferulama, a zbog slijeda tekstura interpretiran je kao tsunamit<sup>156</sup>, na lokalitetu Kusača u južnom Velebitskom primorju gdje se nalazi ukliješten u morenskim sedimentima i u zaleđu Solina gdje se uspjelo pronaći sferule uzastopnim uzorkovanjem dubokovodnih sedimenata gornje eocenske starosti. U velikom broju uzoraka koji su prikupljeni na istim lokalitetima gdje su sferule bile prvotno nađene npr. Krk-Jezero, Krapina, Dubravica na Medvednici i Novigradsko More, nije nađena niti jedna što dokazuje njihovo vrlo usko pojavljivanje u slijedu sedimenata.

Neke od sferula pronađene su na lokalitetima koji su udaljeni od prometnica, npr. Gornjem Stenjevcu (lokalitet Dubravica) na jugozapadnoj Medvednici i Vejalnice na istočnoj Medvednici, pri čemu su nađene u sedimentu miocenske starosti.

Uz antropogene sferule se ne nalaze druga mineralna zrna osim na testnoj lokaciji u Zagrebu gdje je nađen albit (!), posebice ne kristobalit koji je pronađen u sedimentima sa sferulama kod Solina i kod Dubaca. U tim horizontima pak nije nađen albit.

Zbog navedenih svojstva smatramo da su sve analizirane sferule prirodnog porijekla i da ne predstavljaju kontaminant.

## 4.4. Interpretacija mogućih izvorišta

### 4.4.1. Makrouzorci

Sastav izvorne taljevine je funkcija sastava stijena na mjestu udara i njihovog relativnog udjela u zoni potpunog taljenja. Međutim, sastav taljevine može se značajno modificirati miješanjem s klastima koji mogu biti potpuno ili djelomično rastaljeni, ovisno o njihovoj veličini, sastavu i temperaturi taljenja kao i o sastavu i temperaturi taljevine.

Za određivanje sastava mogućih izvorišnih stijena uobičajeno se koristi analiza sastava ukupnog uzorka impaktita. Ovaj pristup ne uzima u obzir prisutnost velikog udjela klasta u analiziranim uzorcima tako da sastav ukupnog uzorka ne mora biti reprezentativan za sastav izvorne taljevine. Alternativna metoda je da se analizira samo matriks impaktita i tijekom analize izbjegnu nerastaljeni klasti. Usporedbom rezultata analize matriksa i ukupnog uzorka može se procijeniti sastav prvotne taljevine i taljevine nakon što je uklopila klaste.<sup>157</sup>

Uzorci s Raba, Krka i Cresa nalaze se u relativnoj blizini predložene impaktne strukture na Krku<sup>136</sup> i pretpostavljamo da bi uzorci mogli biti impaktna stakla porijeklom iz Krčke impaktne strukture.<sup>158,159</sup> Udjeli glavnih oksida Rapskih, Krčkih i Creskih uzoraka uspoređeni su sa sastavom pleistocenskog lesa s otoka Suska<sup>160,161</sup> i eocenskog fliša s otoka Krka<sup>162</sup> kako bi se odredila moguća izvorišna stijena (tablica 35).

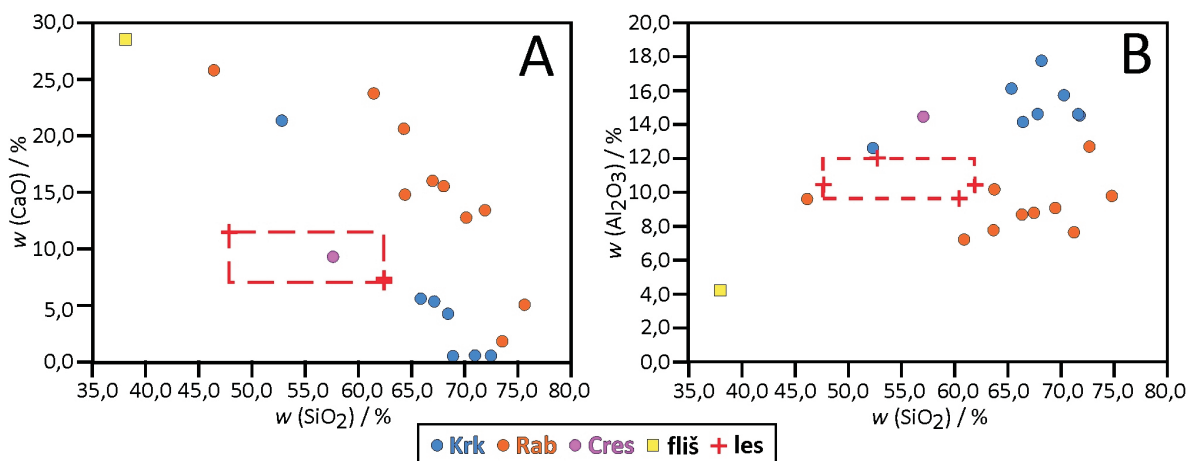
Tablica 35. Usporedba sastava oksida u uzorcima s Raba, Krka i Cresa (dobiven PIXE analizom) te mogućim izvorišnim stijenama (*w* / %)

	makrouzorci			pleistocenski les		eocenski fliš
	Krk	Rab	Cres	Susak		
				(1) <sup>160</sup>	(2) <sup>161</sup>	Krk <sup>162</sup>
SiO <sub>2</sub>	52,63 – 72,31	46,23 – 75,35	57,42	47,72 – 62,25	45,08 – 62,80	38,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,68 – 17,80	7,27 – 12,74	14,51	9,65 – 12,07	7,27 – 10,35	4,25
CaO	0,76 – 21,57	2,07 – 26,08	9,64	7,35 – 11,77	0,91 – 20,86	28,76
FeO*	2,23 – 7,24	1,66 – 5,09	7,99	-	-	1,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	2,47 – 8,08	1,84 – 7,28	8,88	3,19 – 4,44	2,56 – 3,67	-
K <sub>2</sub> O	0,56 – 4,32	1,06 – 2,96	3,24	1,53 – 2,20	1,11 – 1,32	0,80
Na <sub>2</sub> O	0,65 – 2,16	0,69 – 3,34	1,08	1,64 – 2,86	1,30 – 2,85	0,87
MgO	1,33 – 6,53	1,17 – 2,90	4,11	3,49 – 5,94	0,60 – 4,96	1,53
TiO <sub>2</sub>	0,52 – 0,99	0,53 – 0,82	0,61	0,54 – 0,77	n.a.	0,39
MnO	0,04 – 0,13	0,08 – 0,15	0,09	0,07 – 0,09	n.a.	0,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤ 0,08	0,02 – 0,09	0,01	0,01 – 0,02	n.a.	0,12

\* Nije određeno oksidacijsko stanje Fe te je izračunat udio FeO odnosno Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

n.a. = nije analizirano

Po udjelu  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  analizirani uzorci imaju sastav sličniji pleistocenskom lesu nego eocenskom flišu (slika 4.36). U uzorcima ima više  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a manje  $\text{CaO}$  nego u flišu tako da je najvjerojatnije izvorišna stijena bila slična lesu.



Slika 4.36. Usporedba sastava u uzorcima s Raba, Krka i Cresa te mogućim izvorišnim stijinama, lesom i flišem, ovisno o udjelu  $\text{SiO}_2$  za okside: A)  $\text{CaO}$  i B)  $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 4.4.2. Sferule i čestice

Kako bi se odredio izvorišni krater za sferule koje su distalni izbačaj, njihov sastav se uspoređuje s poznatim impaktnim sferulama iste starosti ili impaktnim staklima iz kratera slične starosti. Starost sferula određena je biostratigrafski po fosilima nađenim u istom sloju sedimenta.

##### 4.4.2.1. Sferule permske starosti

Sferule permske starosti nađene u Hrvatskoj prvi su nalaz impaktnih sferula te starosti i zato u literaturi nema podataka o sastavu sferula iste starosti s kojim bi ih usporedili da odredimo izvorišni krater. Iz njihovog sastava možemo odrediti samo sastav izvorišnih stijena.

Staklene sferule permske starosti se razlikuju po kemijskom sastavu od cementa (matriks koji je pričvršćen za sferulu) i matriksa što upućuje da su nastale od različitih izvorišnih stijena (tablica 36). Izvorišne stijene za sferule morale su biti bogate  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Na}_2\text{O}$ , a siromašne  $\text{TiO}_2$ . Željezna sferula (tablica 27) mogla je nastati ablacijom željeznog impaktora. Iz elementnog sastava može se pretpostaviti da su nastale pri impaktu u miješanu podlogu, i moguće da se impakt dogodio u more da bi nastao tsunami.<sup>156</sup> Ako se impakt dogodio u morsku površinu, krater najvjerojatnije nije sačuvan.

Tablica 36. Sastav oksida u sferulama i matriksu permske starosti,  $\mu$ -PIXE analiza, (w / %)

	staklene sferule		cement	matriks
	prozirne	smeđkasta		
SiO <sub>2</sub>	71,46 – 74,92	69,74	4,17 – 42,79	1,09* – 11,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57* – 2,27	1,42	3,72 – 17,96	1,81 – 7,31
CaO	10,91 – 14,55	20,71	3,26 – 72,2	62,82 – 74,15
FeO	≤ 0,18	n.d.	0,38 – 2,97	≤ 0,39
Na <sub>2</sub> O	7,55 – 10,64	5,34	≤ 0,65	≤ 0,36*
K <sub>2</sub> O	0,06* – 0,48	n.d.	0,29* – 1,86	≤ 0,33*
MgO	2,69 – 3,48	2,02	≤ 1,66	0,51* – 1,58
TiO <sub>2</sub>	0,03* – 0,16*	0,14*	18,35 – 78,59	15,63 – 21,69
MnO	≤ 0,1*	0,35*	n.d.	≤ 0,1*
SO <sub>2</sub>	0,13* – 1,88	n.d.	≤ 0,52*	≤ 0,26*

\* na granici detekcije, n.d. = nije detektirano

#### 4.4.2.2. Sferule eocenske starosti

Poznato je više kratera eocenske starosti, ali samo su dva povezana s slojevima sferula ili tektita i mikrotektita; krater Chesapeake Bay u sjevernoj Americi i Popigai u sjevernom Sibiru, pa možemo pretpostaviti da je neki od tih kratera izvorišni za nađene sferule eocenske starosti.<sup>140</sup> Sferule s lokacije 315, u zaleđu Solina pripadaju starijoj biostratigrafskoj zoni P15<sup>140</sup> što odgovara starosti impaktnog kratera Popigai u Sibiru. Sferule koje su nađene u zaleđu Solina na lokacijama 2-5, 2-7, 3-83 i 3-88 starosno pripadaju gornjoj eocenskoj biostratigrafskoj zoni P16<sup>140</sup> što odgovara starosti impaktne strukture Chesapeake Bay u SAD.

Sferule eocenske starosti nađene na lokaciji Jadro 315, koja je udaljena oko 5600 km od kratera Popigai, a po udjelu silicija i kalcija najsličnije su sferulama iz tog kratera koje su nađene u jezgri iz Tihog Oceana (ODP 786A, udaljena 5270 km od kratera Popigai)<sup>62</sup> i sferulama koje su nađene u Španjolskoj (lokalitet Molino de Cobo)<sup>64</sup> (tablica 37).

Sastav sferula eocenske starosti nađenih na lokacijama Solin 2-5, 2-7 i 3-83 uspoređen je sa sastavom sjevernoameričkih tektita<sup>36</sup> i sferula iz sjeverno-Atlantske DSDP bušotine 904A<sup>60</sup>, nalazima s Barbadosa i bušotine RC9-58 na Karibima<sup>64</sup>, te taljevinama koje su nađene u suevitima prilikom istražnog bušenja impaktne strukture Chesapeake Bay<sup>16</sup> (tablica 37). Analizirane sferule i mikrotektit imaju manji udio SiO<sub>2</sub> od sjevernoameričkih tektita i sferula, ali unutar raspona za impaktne taljevine u nabušnim suevitima.

Željezne sferule (tablice 28-29) su mogle nastati ablacijom željeznog meteorita. Uz sferule nađene su i druge čestice kao npr. mikrotektiti koje potvrđuju da je istraživani materijal distalni izbačaj impaktnog kratera.



**Tablica 37:** Usporedba publiciranog kemijskog sastava eocenskih tektita, kraterskih taljevina, sferula nađenih u dubokim oceanskim bušotinama (DSDP) i sferula analiziranih u ovom radu (w / %)

literatura	Tektiti				Kraterske taljevine										Sferule														
	Sjeverno-američko tektitsko polje		DSDP 904A Atlantik	DSDP 786A Pacifik	Chesa-peake Bay, SAD taljevina	Popigai, Rusija		Wanapitei, Kanada		Mistastin, Kanada		Haughton, Kanada			Bath Cliff Barbados	RC9-58 Karibi	Molino de Cobo Španjolska	DSDP 216 Ind. Ocean	DSDP 786A Pacifik	Solin									
	[118]	[36]	[60]	[62]	[16]	[29, 83]	[83]	[83]	[83]	[83]	[83]	[83]	[163]	[163]	[64]	[64]	[64]	[64]	[62]	315 sferula (crna)	2-5/2 sferula	2-7C: 6 sferula	2-7C: 2 mikro-tektit	2-7 vesikul. staklo	3-83 sferula	crna sferula	korica	3-88 vesikul. staklo	
SiO <sub>2</sub>	71,89 – 83,60	71,90 – 83,60	69,47 – 78,73	64,3	42,61 – 98,98	63,13 – 63,17	65,41	66,18	74,80	53,39	57,80 – 58,97	49,55 – 63,35	27,40 – 36,20	2,10 – 3,20	76,28 – 82,03	56,65 – 68,03	25,69 – 52,96	58,43 – 78,76	50,3 – 53,8	47,58	17,5	30,44	21,35	34,53	49,33 – 55,69	37,14	11,25	45,53	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,50 – 17,56	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	9,50 – 17,6	10,72 – 15,14	5,7	0,33 – 30,48	14,68 – 14,54	13,11	16,41	11,62	21,56	18,78 – 19,59	19,27 – 36,66	4,90 – 16,30	0,50 – 0,60	10,69 – 12,42	4,34 – 12,02	8,92 – 48,37	3,99 – 15,89	2,4 – 7,0	--	--	1,76	8,03	--	--	--	--	--	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00 – 0,45	--	--	--	--	0,00 – 1,99	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
CaO	0,40 – 0,96	0,40 – 0,96	0,38 – 1,17	15,3	0,05 – 8,23	3,43 – 3,70	2,60	0,86	1,30	8,31	6,19 – 7,75	0,04 – 0,05	3,30 – 8,30	47,50 – 48,00	0,27 – 1,11	2,72 – 16,64	2,11 – 33,34	0,12 – 19,12	16,9 – 26,8	3,12	47,63	2,36	13,52	26,58	4,72 – 6,39	16,22	6,53	34,19	
MgO	0,37 – 0,95	0,37 – 0,95	0,49 – 1,26	11,5	0,02 – 3,41	3,82 – 3,38	2,77	1,57	1,62	1,40	0,83 – 1,52	0,00 – 0,04	9,50 – 16,50	2,70 – 3,30	0,0 – 0,96	2,16 – 14,11	0,71 – 11,81	0,14 – 11,58	11,8 – 18,2	4,28	4,43	1,87	5,34	8,37	2,9 – 2,98	12,88	2,55	6,05	
FeO	1,82 – 5,26	1,83 – 5,75	2,72 – 4,88	2,6	0,04 – 10,83	4,97 – 6,74	5,76	3,4 <sup>total</sup>	2,30 <sup>total</sup>	5,94	5,93	0,14 – 0,90	--	--	2,22 – 4,37	5,19 – 13,08	3,29 – 24,41	0,76 – 11,79	2,3 – 6,1	10,00	3,05	0,22	0,67	--	0,31 – 1,04	3,05	10,63	--	
TiO <sub>2</sub>	0,42 – 1,05	0,42 – 1,05	0,38 – 0,94	<0,1	0,00 – 1,74	0,76 – 0,73	0,63	0,35	0,20	0,97	0,96 – 0,98	0,02 – 0,05	--	--	0,46 – 0,74	0,07 – 0,78	0,73 – 1,96	0,14 – 0,98	0,0 – 0,2	--	1,25	--	--	--	1,25	--	--	--	
MnO	--	0,02 – 0,08	0,04 – 0,22	--	0,00 – 0,15	0,00 – 0,08	--	0,02	--	0,06	0,10 – 0,11	0,02 – 0,63	--	--	0,0 – 0,12	0,0 – 0,32	0,0 – 24,02	0,0 – 0,28	--	--	1,15	--	--	--	--	--	--	5,36	
CuO	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	15,3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Na <sub>2</sub> O	1,07 – 1,84	0,70 – 1,84	0,13 – 1,18	<0,1	0,04 – 2,70	1,96 – 2,29	1,88	3,11	2,62	5,05	3,86 – 4,68	1,15 – 9,26	--	--	0,81 – 1,32	0,38 – 1,83	0,0 – 1,58	0,0 – 2,34	<0,1 – 4,1	--	2,76	5,42	--	--	8,05 – 8,53	2,76	--	--	
K <sub>2</sub> O	1,60 – 2,51	1,60 – 2,51	2,36 – 4,08	<0,1	0,20 – 6,45	2,72 – 2,71	2,73	3,17	2,27	1,13	2,00 – 2,62	0,95 – 11,59	0,20 – 0,70	--	2,36 – 3,29	1,24 – 4,31	1,31 – 5,91	1,02 – 9,73	0,0 – 1,8	2,95	0,31	0,11	0,20	--	0,31	--	1,83	--	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	--	--	0,00 – 10,00	--	0,00 – 0,92	0,00 – 0,08	0,07	0,09	--	--	--	0,00 – 0,07	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
SO <sub>3</sub>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,30 – 0,40	0,70 – 0,90	--	--	--	--	--	--	--	0,90	--	--	--	--	--	--	--
CO <sub>2</sub>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	11,22	--	41,33	37,95	18,52	13,75 – 17,48	13,94	19,44	0,33	
H <sub>2</sub> O <sup>total</sup>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,04	0,04	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
NiO	--	--	--	<0,1	--	--	--	--	--	--	--	0,01	--	--	--	--	--	--	0,1 – 0,2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	0,02 – 0,13	<0,1	--	--	--	0,01	--	--	--	0,01	--	--	--	--	--	--	0,1 – 0,2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
MoO <sub>2</sub>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,45	--	--	--	--	--	--	--
C	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	20,40	15,63	16,03	12,04	11,13	11,7 – 17,14	12,44	48,82	6,21	
Cl	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,10 – 0,30	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,85	--	--	0,77	--	--	--
SiC	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	13,66	--	--	--	--	--	--	--	--
L.O.I.	--	--	--	--	--	0,00 – 2,31	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
starost	g. eocen				g. eocen				sr. - g. eocen	sr. eocen - d. oligocen	sr. eocen	g. eocen								g. eocen									
starost	34 Ma	35 Ma	35,1-35,2 Ma	P14-16	35,3 Ma	35,7 Ma	35±5 Ma	37±2 Ma	36,4±4 Ma	39±2 Ma	P16	P16	P15	P15	P14-16	P15	P16												
krater	Ghesapeake Bay, SAD			Popigai	Chesap. B.	Popigai		Wanapitei	Mistastin	Haughton	? Chesapeake Bay		? Popigai		Popigai	Popigai	? Chesapeake Bay												
Ø (km)					85	100		7-8	28	23																			

## 4.4.2.3. Sferule miocenske starosti

Nama najbliži krater miocenske starosti je krater Ries u Njemačkoj pa smo pretpostavili da bi sferule iz Krapine i s Medvednice mogle biti njegov distalni izbačaj. Za sad još nisu nađene sferule koje bi mogle biti distalni izbačaj za krater Ries pa smo sastav sferula usporedili s analiziranim impaktnim staklima i suevitima iz kratera Ries te tektitom moldavitom.

Staklena sferula iz Krapine ima udio  $\text{SiO}_2$  i  $\text{CaO}$  koji je unutar raspona sastava impaktnih taljevina (sueviti i impaktna stakla) iz kratera Ries, što upućuje da su mogle nastati od istog izvorišnog materijala, ali se razlikuje po udjelu  $\text{Na}_2\text{O}$  i C kojeg ima više u sferulama nego u impaktnim taljevinama iz kratera Ries (tablica 38). Analizirane sferule se razlikuju po sastavu od moldavita i najvjerojatnije nisu imale isti izvorišni materijal. Na istom lokalitetu nađena je i željezno-ugljična sferula koja je mogla nastati ablacijom željeznog impaktora (tablica 31).

Staklena sferula s Medvednice ima manji udio  $\text{SiO}_2$ , ali ima veći udio U i C, tako da u odnosu na Krapinske, ova sferule potječe od drugačijeg izvorišnog materijala koji je bio bogat ugljikom, sličan močvarnim sedimentima bogatim organskim materijalom kakvi su se u miocenu nalazili u impaktnom području Riesa.<sup>130</sup>

Tablica 38. Usporedba sastava oksida impaktnih stakala iz kratera Ries, moldavita i miocenskih čestica (*w / %*)

	impaktna stakla	sueviti	tektit	staklene sferule	
	Ries (PIXE)		Moldavit (PIXE)	Krapina (EDS)	Medvednica (EDS)
$\text{SiO}_2$	64,48 – 69,44	52,24 – 61,16	80,61	63,41	37,65
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16,74 – 19,44	12,75 – 14,68	8,90	n.d.	n.d.
$\text{CaO}$	3,55 – 3,96	12,65 – 24,5	3,06	7,00	6,18
$\text{FeO}$	2,80 – 3,04	5,17 – 5,26	1,38	n.d.	n.d.
$\text{Na}_2\text{O}$	2,56 – 2,68	0,94 – 1,07	0,36	11,12	2,63
$\text{K}_2\text{O}$	3,06 – 5,96	1,25 – 2,22	3,08	n.d.	n.d.
$\text{MgO}$	2,37 – 2,45	0,47 – 0,96	2,02	3,13	1,77
$\text{TiO}_2$	1,02 – 1,32	0,71 – 0,93	0,27	n.d.	n.d.
$\text{MnO}$	0,003 – 0,04	0,09 – 0,14	0,09	n.d.	n.d.
$\text{CO}_2$	n.d.	n.d.	n.d.	6,93	n.d.
U	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11,13
C	n.d.	n.d.	n.d.	8,41	41,95

n.d. = nije detektirano

## 4.4.2.4. Sferule pleistocenske starosti

Staklene sferule pleistocenske starosti imaju sličan udio  $\text{SiO}_2$  i  $\text{CaO}$  kao uzorci s otoka Raba, Krka i Cresa što upućuje da su nastale od sličnih izvorišnih stijena (slika 4.37). Matriks ima manji udio  $\text{SiO}_2$  i mogao je nastati od stijena koje su po sastavu slične eocenskom flišu (tablice 35 i 39). Pretpostavljamo da su sferule pleistocenske starosti mogući distalni izbačaj predložene Krčke impaktne strukture.

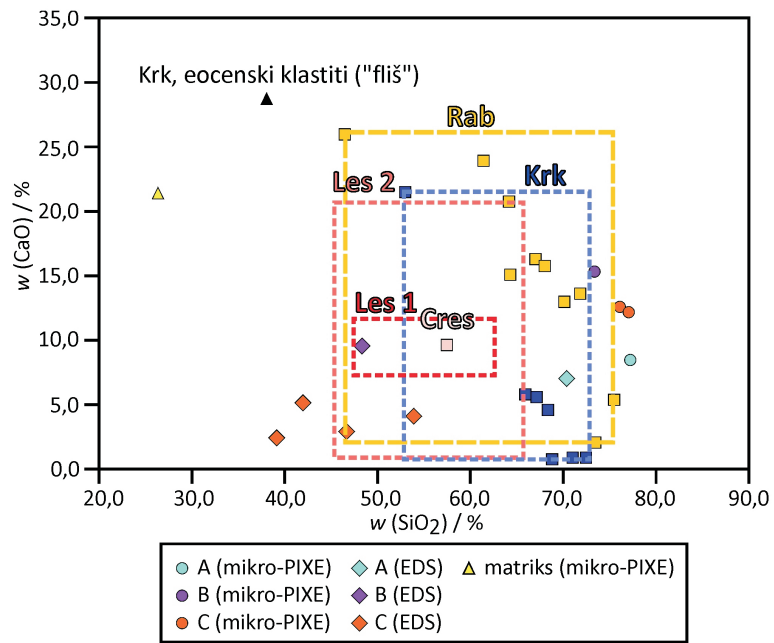
Zrno kristobalita (slika 4.32) nađeno u istom sedimentu sa sferulama upućuje da su nastale pri visokotemperaturnom događaju.

Tablica 39. Sastav oksida staklenih sferula i pripadajućeg matriksa pleistocenske starosti (w / %)

lokalitet	sferule						matriks
	Kusača		Novigradsko more		Dubci		
metoda	$\mu$ -PIXE	EDS	$\mu$ -PIXE	EDS	$\mu$ -PIXE	EDS	$\mu$ -PIXE
$\text{SiO}_2$	77,14	70,28	73,32	48,29	75,86 – 76,83	38,83 – 53,74	26,21
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,66	n.d.	2,94	n.d.	1,46 – 1,73	$\leq 1,59$	4,55
$\text{CaO}$	8,46	7,04	15,38	9,67	12,16 – 12,57	2,52 – 5,24	21,52
$\text{FeO}^*$	0,21	n.d.	0,41	n.d.	0,13 – 0,19	n.d.	0,31
$\text{Fe}_2\text{O}_3^*$	0,23	n.d.	0,46	n.d.	0,15 – 0,21	n.d.	0,34
$\text{K}_2\text{O}$	1,15	2,08	0,21	n.d.	0,1 – 0,3	n.d.	n.d.
$\text{Na}_2\text{O}$	7,39	10,46	4,97	7,51	5,92 – 6,25	11,28 – 18,29	n.d.
$\text{MgO}$	2,55	0,99	2,35	3,57	2,73 – 2,82	3,28 – 5,44	1,18
$\text{TiO}_2$	0,06	n.d.	0,14	n.d.	0,07 – 0,1	n.d.	1,58
$\text{MnO}$	0,06	n.d.	0,04	n.d.	0,01 – 0,03	n.d.	n.d.
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,71
$\text{PbO}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,63
$\text{Zn}$	n.d.	1,91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$\text{Ba}$	n.d.	0,96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

\* Nije određeno oksidacijsko stanje Fe te je izračunat udio  $\text{FeO}$  odnosno  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

n.d. = nije detektirano



Slika 4.37. Usporedba sastava  $\text{SiO}_2$  i  $\text{CaO}$  u sferulama pleistocenske starosti s uzorcima s Raba, Krka i Cresa te mogućim izvorišnim stijenama

## § 5. ZAKLJUČCI

Na sličnost analiziranih makrouzoraka s impaktnim staklima ukazuju njihove morfološke karakteristike kao što su teksture tečenja, vesikule i kristalinična struktura koja nastaje brzim hlađenjem taljevine, te različito bojena područja koja su posljedica nemiješanja taljevina različitog sastava. Vesikule u uzorcima imaju širok raspon veličina od 5  $\mu\text{m}$  do 0,4 mm i nisu ravnomjerno raspoređene.

Analizirani uzorci su heterogeni u makro-, mini- i mikro-mjerilu. Morfološka heterogenost u makro-mjerilu vidi se golim okom jer uzorak sadrži različito obojena područja i stjenske uklopke (ksenolite). Heterogenost elementnog sastava očituje se po udjelu  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{CaO}$  što je vjerojatno posljedica heterogenosti izvorišnih stijena i nemiješanja njihovih taljevina, a mogla je nastati uklapanjem klasta koji su se djelomično ili posve rastalili u taljevini. Heterogenost se u mini-mjerilu uočava po razlikama u elementnom sastavu svijetlih i tamnih područja analiziranih uzoraka (analiza PIXE). Heterogenost u mikro-mjerilu uočava se po različitom elementnom sastavu pojedinih analiziranih mikro-područja na snimanom uzorku (analiza SEM-EDS).

Metode primijenjene u analizi makrouzoraka (TXRF, ICP-AES i PIXE) dale su slične vrijednosti udjela detektiranih elemenata iz čega proizlazi da se rezultati dobiveni različitim metodama mogu međusobno korelirati. Rezultati analiza pokazuju da se primijenjene analitičke metode preklapaju u detekciji većine analiziranih elemenata, ali se i nadopunjuju u detekciji nekih elemenata, kao na primjer metodom ICP-AES dobiven je udio Li koji se ne može detektirati metodama TXRF i PIXE. Kombinacijom korištenih analitičkih metoda određen je udio 30 elemenata u uzorcima GR2/2 i RZ-2 (otok RAB), a 31 element u uzorku KC-3 (otok Krk).

Primjena različitih analitičkih metoda na istim uzorcima pokazala je da je vrijeme pripreme uzoraka vrlo različito, jednako kao i stupanj destrukcije materijala, pa se metoda PIXE pokazala kao najprimijenjivija metoda koja iziskuje najmanji stupanj obrade i pripreme uzoraka.

Svi analizirani uzorci sadrže kvarc, dok jedan uzorak s otoka Krka (KC-3) i dva s otoka Raba (RZ-2 i 365-4) sadrže kristobalit, a jedan s otoka Raba (GR2/2) sadrži tridimit, što ukazuje na nastanak hlađenjem iz visokotemperaturne taljevine. Analizirani uzorci uz kristalne faze sadrže i amorfnu koja je najviše zastupljena u uzorcima GR2/2 i RZ-2.

Usporedba sastava analiziranih uzoraka s opsidijanom ukazuje da analizirani uzorci nisu vulkanskog porijekla. Po sastavu su analizirani uzorci slični tektitima i impaktnim staklima.

Različito elementnog sastava analiziranih uzoraka s otoka Raba, Krka i Cresa te publiciranog sastava rimskog stakla isključuje njihovo antropogeno (arheološko) porijeklo.

Analize iste sferule mikroanalitičkim metodama ( $\mu$ -PIXE i SEM-EDS) dale su slične vrijednosti udjela analiziranih elemenata, ali je metoda SEM pružila kvalitetniju sliku morfologije analiziranih čestica. Snimljene prozirne (staklene) sferule imaju glatku površinu, a crne opake imaju hrapavu površinu ili tanku koricu. Snimljena metalna sferula eocenske starosti ima dendritičnu strukturu koja je karakteristična za impaktne sferule nastale naglim hlađenjem vruće taljevine.

Staklene sferule permske starosti imaju malu varijabilnost udjela Si i Ca, a sferule eocenske starosti imaju veću varijabilnost udjela Si i Ca, dok se sferula miocenske starosti iz Krapine razlikuje od sferule s Medvednice po udjelu Si, ali su slične po udjelu Ca. Sferule pleistocenske starosti imaju sastav u širokom rasponu udjela elemenata.

Analizirane sferule se po kemijskom sastavu razlikuju od matriksa unutar kojeg se pojavljuju, iz čega proizlazi da su nastale od taljevina različitog sastava koje se nisu miješale, vjerojatno zbog različite površinske napetosti.

Nalazi sferula u sedimentima koji su uzorkovani ispod kore trošenja i na lokacijama bez industrijskih pogona i termoelektrana isključuju antropogenu kontaminaciju industrijskim sferulama, a njihovo pojavljivanje zajedno s visokotemperaturnim polimorfima kvarca i mikrotektitima ukazuje na prirodni, najvjerojatnije impaktni postanak.

Elementni sastav analiziranih makrouzoraka uspoređen je sa sastavom mogućih izvorišnih stijena i utvrđeno je da bi uzorci s Raba, Krka i Cresa mogli potjecati od taljenja stijena bogatih s  $\text{SiO}_2$ , a na području Kvarnera to su pleistocenski kvarcni pijesci poznati kao les. Prisutnost visokotemperaturnih polimorfa kvarca, kristobalita i tridimita ukazuje na visoku temperaturu taljevine, pa su uzorci interpretirani kao impaktno staklo porijeklom iz predložene impaktne strukture na otoku Krku. To je staklo vjerojatno bilo izbačeno iz impaktnog kratera pri kosom impaktu usmjerenom prema JI, što objašnjava prostornu distribuciju uzoraka.

Također, elementni sastav sferula uspoređen je s potencijalnim izvorišnim stijenama kao i s drugim impaktnim materijalima iste starosti. Utvrđeno je da bi sferule permske starosti mogle potjecati iz nepoznatog kratera vjerojatno smještenog negdje na području današnje južne Kine. Sferule eocenske starosti iz starije biostratigrafske zone (P15) vjerojatno su distalni izbačaj iz kratera Popigai u sjevernom Sibiru, a sferule iz mlađe biostratigrafske zone (P16) vjerojatno su distalni izbačaj iz impaktne strukture Chesapeake Bay (SAD) na što ukazuje i njihova starost.

Sferule miocenske starosti vjerojatno su izbačene iz kratera Ries u južnoj Njemačkoj, a sferule pleistocenske starosti vjerojatno potječu iz predložene impaktne strukture na otoku Krku.

Istraživanja impaktnih produkata treba nastaviti, prvenstveno: a) istraživanjem mineralnih zrna koja su nađena u horizontima sa sferulama, a koja nisu bila predmet ove disetracije, b) istraživanjem sferula i impaktita koji do sada nisu bili analizirani, c) istraživanjem novih uzoraka taljevine koje nisu bile obuhvaćene ovim istraživanjem, te d) istraživanjem pribavljenih komparativnih uzoraka iz impaktnih struktura Rochechouart, Zhamanshin i El'Gygytgyn.

## § 6. LITERATURA

1. W. U. Reimold & Ch. Koeberl, Impact structures in Africa: A review. *J. Af. Earth Sci.* **93** (2014) 57–175.
2. Ph. Claeys, Impact Events and the Evolution of the Earth. U: Muriel Gargaud et al. (ur.), Lectures in Astrobiology, Vol. II, Adv. Astrobiol. Biogeophys., 2007., 239–280.
3. M. B. French & Ch. Koeberl, The convincing identification of terrestrial meteorite impact structures: What works, what doesn't, and why. *Earth-Sci. Rev.* **98** (2010) 123–170.
4. G. R. Osinski, The geological record of meteorite impacts. 1<sup>st</sup> International Conference on Impact Cratering in the Solar System, (2006) 1–12.
5. B. P. Glass, Glass: the geologic connection. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **7** (2016) 435–445.
6. [Http://volcano.oregonstate.edu/book/export/html/205](http://volcano.oregonstate.edu/book/export/html/205) (preuzeto 9.10.2015.)
7. [Http://www.atlas-hornin.sk/en/record/69/obsidian](http://www.atlas-hornin.sk/en/record/69/obsidian) (preuzeto 30.12.2018.)
8. V. Francaviglia, Characterization of Mediterranean obsidian sources by classical petrochemical methods. *Preistoria Alpina* **20** (1984) 311–332.
9. R. H. Tykot, Chemical fingerprinting and source tracing of obsidian: the central Mediterranean in black gold. *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 618–627.
10. M. A. Pasek, K. Block & V. Pasek, Fulgurite morphology: a classification scheme and clues to formation. *Contrib. Mineral Petr.* **164** (2012) 477–492.
11. [Https://geology.com/rocks/obsidian.shtml](https://geology.com/rocks/obsidian.shtml) (preuzeto 5.2.2019.)
12. [Http://webcoist.momtastic.com/2009/11/03/fulgurites-high-glass-digs-where-lightning-goes-to-die](http://webcoist.momtastic.com/2009/11/03/fulgurites-high-glass-digs-where-lightning-goes-to-die) (preuzeto 30.9.2015.)
13. G. R. Osinski, R. A. F. Grieve, J. E. Bleacher, C. D. Neish, E. A. Pilles & L. L. Tornabene, Igneous rocks formed by hypervelocity impact. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **353** (2018) 25–54.



14. Vl. Bouška, P. Povondra, P. V. Florenskij & Z. Randa, Irghizites and zhamanshinites: Zhamanshin crater, USSR. *Meteoritics* **16** (1981) 171–184.
15. W. von Engelhardt, Chemical composition of Ries glass bombs. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **31** (1967) 1677–1689.
16. K. Bartosova, L. Hecht, Ch. Koeberl, E. Libowitzky & W. U. Reimold, Melt in the impact breccias from the Eyreville drill cores, Chesapeake Bay impact structure, USA, *Meteor. Planet. Sci.* **46** (2011) 396–430.
17. J. Whitehead, R. A. F. Grieve & J. G. Spray, Mineralogy and petrology of melt rocks from the Popigai impact structure, Siberia. *Meteor. Planet. Sci.* **37** (2002) 623–647.
18. B. Kettrup, A. Deutsch, M. Ostermann & P. Agrinier, Chicxulub impactites: Geochemical clues to the precursor rocks. *Meteor. Planet. Sci.* **35** (2000) 1229–1238.
19. A. M. Therriault, W. U. Reimold & A. M. Reid, Geochemistry and impact origin of the Vredefort Granophyre. *S. Afr. J. Geol* **100** (1997) 115–122.
20. Ph. Lambert, Geology of the Rochechouart impact structure. Excursion guidebook, 2009., 160 str.
21. R. A. F. Grieve, D. Stöffler & A. Deutsch, The Sudbury Structure: Controversial or Misunderstood? *J. Geophys. Res.* **96** (1991) 22753–22764.
22. Ch. Koeberl & K. Fredriksson, Impact glasses from Zhamanshin crater (U.S.S.R.): chemical composition and discussion of origin. *Earth Planet. Sc. Lett.* **78** (1986) 80–88.
23. J. Mizera, Z. Řanda & I. Tomandl, Geochemical characterization of impact glasses from the Zhamanshin crater by various modes of activation analysis. Remarks on genesis of irghizites. *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **293** (2012) 359–376.
24. Š. Jonášová, L. Ackerman, K. Žák, R. Skála, J. Ďurišová, A. Deutsch & T. Magna, Geochemistry of impact glasses and target rocks from the Zhamanshin impact structure, Kazakhstan: Implications for mixing of target and impactor matter. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **190** (2016) 239–264.

25. Ch. Koeberl, Blue glass: A new impactite variety from Zhamanshin crater, U.S.S.R. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **52** (1988) 779–784.
26. M. E. Zolensky & Ch. Koeberl, Why are blue zhamanshinites blue? Liquid immiscibility in an impact melt. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **55** (1991) 1483–1486.
27. V. Stähle, Impact glasses from the suevite of Nödlinger Ries. *Earth Planet. Sc. Lett.* **17** (1972) 275–293.
28. G. R. Osinski, Impact glasses in fallout suevites from the Ries impact structure, Germany: an analytical SEM study. *Meteorit. Planet. Sci.* **38** (2003) 1641–1667.
29. S. Vishnevsky & A. Montanari, Popigai impact structure (Arctic Siberia, Russia): Geology, petrology, geochemistry, and geochronology of glass-bearing impactites. U: B. O. Dressler & V. L. Sharpton (ur.), Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution II. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **339** (1999) 19–59.
30. H. M. Sapers, G. R. Osinski, N. R. Banerjee, L. Ferrière, Ph. Lambert & R. M. Izawa, Revisiting the Rochechouart impact structure, France. *Meteorit. Planet. Sci.* **49** (2014) 2152–2168.
31. B. O. Dressler, T. Weiser & P. Brockmeyer, Recrystallized impact glasses of the Onaping Formation and the Sudbury Igneous Complex, Sudbury Structure, Ontario, Canada. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **60** (1996) 2019–2036.
32. [www.cometshopnew.com/roch.html](http://www.cometshopnew.com/roch.html) (preuzeto 11.3.2019.)
33. [www.somerikko.net/collection/impactites.php](http://www.somerikko.net/collection/impactites.php) (preuzeto 19.12.2018.)
34. [impactites.net/Catalogue.aspx?cat=17&subcat=30](http://impactites.net/Catalogue.aspx?cat=17&subcat=30) (preuzeto 11.3.2019.)
35. [www.meteorimpactionearth.com/proximal](http://www.meteorimpactionearth.com/proximal) (preuzeto 11.3.2019.)
36. A. Montanari & Ch. Koeberl, Impact Stratigraphy: the Italian record, Lecture Notes in Earth Sciences 93, Springer, Berlin, 2000., 364 str.
37. M. Trnka & S. Houzar, Moldavites: a review. *Bull. Czech Geol. Surv.* **77** (2002) 283–302.
38. B. P. Glass & B. M. Simonson, Distal Impact Ejecta Layers: A record of large impacts in sedimentary deposits. Springer, 2013., 716 str.

39. Ch. Koeberl, R. Bottomley, B. P. Glass & D. Stortzer, Geochemistry and age of Ivory Coast tektites and microtektites. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **61** (1997) 1745–1772.
40. E. F. Albin, M. D. Norman & M. Roden, Major and trace element compositions of georgiites: Clues to the source of North American tektites. *Meteorit. Planet. Sci.* **35** (2000) 795–806.
41. B. P. Glass & B. M. Simonson, Distal Impact Ejecta Layers: Spherules and More. *Elements* **8** (2012) 43–48.
42. B. P. Glass & Ch. Koeberl, Australasian mikrotektites and associated impact ejecta in the South China Sea and the Middle Pleistocene supereruption of Toba. *Meteorit. Planet. Sci.* **41** (2006) 305–326.
43. A. R. Hildebrand, G. T. Penfield, D. A. Kring, M. Pilkington, A. Z. Camargo, S. B. Jacobsen & W. V. Boynton, Chicxulub Crater: A possible Cretaceous / Tertiary boundary impact crater on the Yucatán Peninsula, Mexico. *Geology* **19** (1991) 867–871.
44. H. Sigurdsson, Ph. Bonte, L. Turpin, M. Chaussidon, N. Metrich, M. Steinberg, Ph. Pradel & S. D'Hondt, Geochemical constraints on source region of Cretaceous / Tertiary impact glassas. *Lett. Nature* **353** (1991) 839–842.
45. J. Smit, W. Alvarez, A. Montanari, N. Swinburne, T. M. Van Kempen, G. T. Klaver & W. J. Lustenhouwer, “Tektites” and mikrokrystites at the Cretaceous / Tertiary boundary; two strewn fields, one crater? *P. Lunar Planet. Sci.* **22** (1992) 87–100.
46. Ph. Claeys, W. Kiessling & W. Alvarez, Distribution of Chicxulub ejecta at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **356** (2002) 55–68.
47. P. Schulte, L. Alegret, I. Arenillas, J. A. Arz, P. J. Barton, P. R. Bown, T. J. Bralower, G. L. Christeson, Ph. Claeys, Ch. S. Cockell, G. S. Collins, A. Deutsch, T. J. Goldin, K. Goto, J. M. Grajales-Nishimura, R. A. F. Grieve, S. P. S. Gulick, K. R. Johnson, W. Kiessling, Ch. Koeberl, D. A. Kring, K. G. MacLeod, T. Matsui, J. Melosh, A. Montanari, J. V. Morgan, C. R. Neal, D. J. Nichols, R. D. Norris, E. Pierazzo, G. Ravizza, M. Rebolledo-Vieyra, W. U. Reimold, E. Robin, T. Salge, R. P. Speijer, A. R. Sweet, J. Urrutia-Fucugauchi, V. Vajda, M. T. Whalen & P. S. Willumsen, The Chicxulub Asteroid Impact and Mass Extinction at the Cretaceous-Paleogene Boundary. *Science* **327** (2010) 1214–1218.

48. H. Sigurdsson, S. D'Hondt, M. A. Arthur, T. J. Bralower, J. C. Zachos, M. Van Fossen & J. E. T. Channell, Glass from the Cretaceous / Tertiary Boundary in Haiti. *Nature* **349** (1991) 482–487.
49. Ch. Koeberl & H. Sigurdsson, Geochemistry of impact glasses from the K/T boundary in Haiti: Relation to smectites and a new type of glass. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **56** (1992) 2113–2129.
50. J. Smit, A. Montanari, N. H. M. Swinburne, W. Alvarez, A. R. Hildebrand, S. V. Margolis, P. Claeys, W. Lowrie & F. Asaro, Tektite-bearing, deep-water clastic unit at the Cretaceous-Tertiary boundary in northeastern Mexico. *Geology* **20** (1992) 99–103.
51. W. Alvarez, J. Smit, W. Lowrie, F. Asaro, S. V. Margolis, P. Claeys, M. Kastner & A. R. Hildebrand, Proximal impact deposits at the Cretaceous-Tertiary boundary in the Gulf of Mexico: a restudy of DSDP Leg 77 Sites 536 and 540. *Geology* **20** (1992) 697–700.
52. P. Schulte, W. Stinnesbeck, D. Stüben, U. Kramar, Z. Berner, G. Keller & T. Adatte, Fe-rich and K-rich mafic spherules from slumped and channelized Chicxulub ejecta deposits in the northern La Sierrita area, NE Mexico. *Int. J. Earth Sci.* **92** (2003) 114–142.
53. G. Keller, T. Adatte, Z. Berner, M. Harting, G. Baum, M. Prauss, A. Tantawy & D. Stueben, Chicxulub impact predates K-T boundary: New evidence from Brazos, Texas. *Earth Planet. Sc. Lett.* **255** (2007) 339–356.
54. P. Schulte, A. Deutsch, T. Salge, J. Berndt, A. Kontny, K. G. MacLeod, R. D. Neuser & S. Krumm, A dual-layer Chicxulub ejecta sequence with shocked carbonates from the Cretaceous-Paleogene (K-Pg) boundary, Demerara Rise, western Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **73** (2009) 1180–1204.
55. H. D. Bermúdez, J. García, W. Stinnesbeck, G. Keller, J. V. Rodríguez, M. Hanel, J. Hopp, W. H. Schwarz, M. Trieloff, L. Bolívar & F. J. Vega, The Cretaceous-Palaeogene boundary at Gorgonilla Island, Colombia, South America. *Terra Nova* **28** (2016) 83–90.

56. J. Belza, S. Goderis, A. Montanari, F. Vanhaecke & P. Claeys, Petrography and geochemistry of distal spherules from the K–Pg boundary in the Umbria–Marche region (Italy) and their origin as fractional condensates and melts in the Chicxulub impact plume. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **202** (2017) 231–263.
57. B. P. Glass, Ch. A. Burns, J. R. Crosbie & D. L. DuBois, Late Eocene North American microtektites and clinopyroxene-bearing spherules. *J. Geophys. Res.* **90** (1985) D175–D196.
58. Ch. Koeberl & B. P. Glass, Chemical composition of North American microtektites and tektite fragments from Barbados and DSDP Site 612 on the continental slope off New Jersey, *Earth Planet. Sci. Lett.* **87** (1988) 286–292.
59. B. P. Glass, C. Koeberl, J. D. Blum & C. M. G. McHugh, Upper Eocene tektite and impact ejecta layer on the continental slope off New Jersey. *Meteorit. Planet. Sci.* **33** (1998) 229–241.
60. C. M. G. McHugh, S. W. Snyder & G. K. Miller, Upper Eocene ejecta of the New Jersey continental margin reveal dynamics of Chesapeake Bay impact. *Earth Planet. Sc. Lett.* **160** (1998) 353–367.
61. J. Whitehead, D. A. Papanastassiou, J. G. Spray, R. A. F. Grieve & G. J. Wasserburg, Late Eocene impact ejecta: Geochemical and isotopic connections with the Popigai impact structure. *Earth Planet. Sc. Lett.* **181** (2000) 473–487.
62. Sh. Liu, B. P. Glass, F. T. Kyte & S. M. Bohaty, The late Eocene clinopyroxene-bearing spherule layer: New sites, nature of the strewn field, Ir data, and discovery of coesite and shocked quartz. U: Ch. Koeberl & A. Montanari (ur.), The Late Eocene Earth-Hothouse, Icehouse, and Impacts: *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **452** (2009) 37–70.
63. B. P. Glass & C. A. Burns, Late Eocene Crystal-Bearing Spherules: Two Layers or One? *Meteoritics* **22** (1987) 265–279.
64. S. L. D’Hondt, G. Keller & R. F. Stallard, Major element compositional variation within and between different late Eocene microtektite strewnfields. *Meteoritics* **22** (1987) 61–79.
65. B. P. Glass, Upper Eocene impact ejecta/spherule layers in marine sediments. *Chem. Erde - Geochem.* **62** (2002) 173–196.

66. B. P. Glass, H. Huber & Ch. Koeberl, Geochemistry of Cenozoic microtektites and clinopyroxene-bearing spherules. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **68** (2004) 3971–4006.
67. C. Meyer, 15425–15427; 15366–15377. Lunar Sample Compendium. (2004) <https://curator.jsc.nasa.gov/lunar/lsc/index.cfm>
68. A. M. De Francesco, R. Scarpelli, D. Barca, A. Ciarallo & L. Buffone, Preliminary chemical characterization of Roman glass from Pompeii. *Period. Mineral.* **79** (2010) 11–19.
69. A. Silvestri, E. Dotsika, A. Longinelli, L. Selmo & S. Doukata-Demertzi, Chemical and oxygen isotopic composition of Roman and late Antique glass from northern Greece. *J. Chem.*, vol. 2017 (2017) Article ID 2956075, 14 str., doi: 10.1155/2017/2956075
70. F. Marini, Natural microtektites versus industrial glass beads: an appraisal of contamination problems. *J. Non-Cryst. Solids* **323** (2003) 104–110.
71. A. Niyogi, J. K. Pati, S. C. Patel, D. Panda & S. K. Patil, Anthropogenic and impact spherules: Morphological similarity and chemical distinction - A case study from India and its implications. *J. Earth Syst. Sci.* **120/6** (2011) 1043–1054.
72. K. N. Ismail, K. Hussin & M. S. Idris, Physical, chemical and mineralogical properties of fly ash. *J. Nucl. Rel. Technol.* **4** (2007) 47-51.
73. F. Marini & A. Raukas, Lechatelierite-bearing microspherules from semicoke hill (Kivili, Estonija): contribution to the contamination problem of natural microtektite. *Oil Shale* **26/3** (2009) 415–423.
74. M. B. French, *Traces of catastrophe: A Handbook of Shock-Metamorphic Effects in Terrestrial Meteorite Impact Structures*. Lunar and Planetary Institute, Houston, 1998., 120 str.
75. W. U. Reimold & F. Jourdan, *Impakt!-bolides, craters and catastrophes*. *Elements* **8** (2012) 19–24.
76. J.G. Spray, Impacts in the round. *Nature* **418** (2002) 487–488.
77. [www.lpi.usra.edu/exploration/traning/illustrations/craterMorphology/](http://www.lpi.usra.edu/exploration/traning/illustrations/craterMorphology/) (preuzeto 12.10.2018.)

78. H. Melosh, Impact cratering. Planetary Surface Processes. Cambridge Planetary Science, Cambridge University Press, Cambridge, 2011., 222–275  
doi:10.1017/CBO9780511977848.007
79. D. Stöffler & F. Langenhorst, Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: I. Basic observation and theory. *Meteoritics* **29** (1994) 155–181.
80. T. Blenkinsop, Deformation microstructures and mechanisms in minerals and rocks. Kluwer Academic Publishers, 2000., 150 str.
81. F. Langenhorst, Shock metamorphism of minerals: Basic introduction and microstructural observations. *Bull. Czech Geol. Surv.* **77** (2002) 265–282.
82. G. Pösges & M. Schieber, The Ries crater-Museum Nördlingen. (1997) 80 str.
83. [www.lpi.edu/epo/explorecraters/impactrocks.htm](http://www.lpi.edu/epo/explorecraters/impactrocks.htm) (preuzeto 30.12.2018.)
84. D. Stöffler & R. A. F. Grieve, Impactites. U: D. Fettes & J. Desmons (ur.), Metamorphic rocks: A classification and glossary of terms, recommendations of the International Union of Geological Sciences. Cambridge University Press, Cambridge, (2007) 82–92.
85. W. von Engelhardt, J. Arndt, B. Fecker & H. G. Pankau, Suevite breccia from Ries crater, Germany: Origin, cooling history and devitrification of impact glasses. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **23** (1995) 5611–5626.
86. W. von Engelhardt, Suevite breccia of the Ries impact crater, Germany: Petrography, chemistry and shock metamorphism of crystalline rock clasts. *Meteorit. Planet. Sci.* **32** (1997) 545–554.
87. G. R. Osinski, R. A. F. Grieve & J. G. Spray, The nature of the groundmass of surficial suevite from the Ries impact structure, Germany, and constraints on its origin. *Meteorit. Planet. Sci.* **39** (2004) 1655–1683.
88. N. Muttik, K. Kirsimäe, P. Somelar & G. R. Osinski, Post-impact alteration of surficial suevite in Ries crater, Germany: Hydrothermal modification or weathering processes? *Meteorit. Planet. Sci.* **43** (2008) 1827–1840.
89. G. R. Osinski, Impact metamorphism of CaCO<sub>3</sub>-bearing sandstones at the Haughton structure, Canada. *Meteorit. Planet. Sci.* **42** (2007) 1945–1960.

90. G. R. Osinski & J. G. Spray, Impact-generated carbonate melts: evidence from the Haughton structure, Canada. *Earth Planet. Sc. Lett.* **194** (2001) 17–29.
91. G. R. Osinski, J. G. Spray & P. Lee, Impactites of the Haughton impact structure, Devon Island, Canadian High Arctic. *Meteorit. Planet. Sci.* **40** (2005) 1789–1812.
92. G. Graup, Carbonate-silicate liquid immiscibility upon impact melting: Ries Crater, Germany. *Meteorit. Planet. Sci.* **34** (1999) 425–438.
93. G. R. Osinski, J. G. Spray & R. A. F. Grieve, Impact melting in sedimentary target rocks: An assessment. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **437** (2007) 1–18.
94. R. A. F. Grieve, F. Langenhorst & D. Stöffler, Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: II. Significance in geoscience. *Meteorit. Planet. Sci.* **31** (1996) 6–35.
95. J. C. Jackson, J. W. Horton Jr., I-M. Chou & H. E. Belkin, Monoclinic tridymite in clast-rich impact melt rock from Chesapeake Bay impact structure. *Am. Mineral.* **96** (2011) 81–88.
96. G. R. Osinski, Impact melt rocks from the Ries structure, Germany: an origin as impact melt flow? *Earth Planet. Sc. Lett.* **226** (2004) 529–543.
97. L. Ferriere, Ch. Koeberl & W. U. Reimold, Characterisation of ballen quartz and cristobalite in impact breccias: new observations and constraints on ballen formation. *Eur. J. Mineral.* **21** (2009) 203–217.
98. L. Ferriere, Ch. Koeberl, E. Libowitzky, E. U. Reimold, A. Greshake & F. Brandstätter, Ballen quartz and cristobalite in impactites: New investigations. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **465** (2010) 609–918.
99. S. W. Kieffer, P. P. Phakey & J. M. Christie, Shock processes in porous quartzite: Transmission electron microscope observation and theory. *Contrib. Mineral. Petr.* **59** (1976) 41–93.
100. D. Stöffler, Glasses formed by hypervelocity impact. *J. Non-Cryst. Solids* **67** (1984) 465–502.
101. G. R. Osinski & E. Pierazzo, Impact cratering: Processes and Products. Wiley-Blackwell, 2013., 316 str.



102. A. Fazio, U. Mansfeld & F. Langenhorst, Coesite in suevite from the Ries impact structure (Germany): From formation to postshock evolution. *Meteorit. Planet. Sci.* **52** (2017) 1437–1448.
103. Ch. Koeberl, Mineralogical and geochemical aspects of impact craters. *Mineral. Mag.* **66** (2002) 745–768.
104. V. L. Masaitis, Popigai crater: Origin and distribution of diamond-bearing impactites. *Meteorit. Planet. Sci.* **33** (1998) 349–359.
105. H. Ohfuji, T. Irifune, K. D. Litasov, T. Yamashita, F. Isobe, V. P. Afanasiev & N. P. Pokhilenko, Natural occurrence of pure nano-polycrystalline diamond from impact crater. *Sci. Rep.* **5** (2015) 14702.
106. Ch. Koeberl, V. L. Masaitis, G. I. Shafranovsky, I. Gilmour, F. Langenhorst & M. Schrauder, Diamonds from the Popigai impact structure, Russia. *Geology* **11** (1997) 967–970.
107. R. T. Schmitt, C. Lapke, C. M. Lingemann, M. Siebenschock & D. Stöffler, Distribution and origin of impact diamonds in the Ries Crater, Germany. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **384** (2005) 299–314.
108. D. Stöffler, A. Artemieva, K. Wünnemann, W. U. Reimold, J. Jacob, B. K. Hansen & I. A. T. Summerson, Ries crater and suevite revisited - Observation and modeling Part I: Observations. *Meteorit. Planet. Sci.* **48** (2013) 515–589.
109. Ch. Hamann, A. Fazio, M. Ebert, L. Hecht, R. Wirth, L. Folco, A. Deutsch & W. U. Reimold, Silicate liquid immiscibility in impact melts. *Meteorit. Planet. Sci.* **39** (2017) 1–39.
110. T. H. See, J. Wagstaff, V. Yang, F. Hörz & A. G. McKay, Compositional variation and mixing of impact melt on microscopic scales. *Meteorit. Planet. Sci.* **33** (1998) 937–948.
111. G. R. Osinski, R. A. F. Grieve, G. S. Collins, C. Marion & P. Sylvester, The effect of target lithology on the products of impact melting. *Meteorit. Planet. Sci.* **43** (2008) 1939–1954.

112. H. J. Melosh, Impact cratering: A geologic process. Oxford Univ., New York, 1989., 245 str.
113. [Http://www.tektites.co.uk/index.html](http://www.tektites.co.uk/index.html) (preuzeto 9.10.2015.)
114. [Https://www.tektites.info/home-news](https://www.tektites.info/home-news) (preuzeto 26.1.2019.)
115. Ch. Koeberl, The origin of tektites: a geochemical discussion. 12<sup>th</sup> Symposium on Antarctic meteorites, (1988) 261–290.
116. Ch. Koeberl, The geochemistry of tektites: an overview. *Tectonophysics* **171** (1990) 405–422.
117. B. P. Glass, Tektites and microtektites: key facts and inferences. *Tectonophysics* **171** (1990) 393–404.
118. A. Whymark, Were Australian tektites plastically deformed prior to re-entry? 43<sup>rd</sup> Lunar and Planetary Science Conference. Abstracts. (2012) 1045.pdf
119. M. R. Stauffer & S. L. Butler, The shapes of splash-form tektites: Their geometric analysis, classification and mechanics of formation. *Earth Moon Planets* **107** (2010) 169–196.
120. Ch. Koeberl, Geochemistry of tektites and impact glasses. *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.* **14** (1986) 323–350.
121. Ch. Koeberl, Geochemistry and origin of Muong Nong-type tektites. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **56** (1992) 1033–1064.
122. Z. Řanda, J. Mizera, J. Frána & J. Kučera, Geochemical characterization of moldavites from a new locality, the Cheb Basin, Czech Republic. *Meteorit. Planet. Sci.* **43** (2008) 461–477.
123. R. Skála, L. Srtnad, C. McDammon & M. Čada, Moldavites from the Cheb Basin, Czech Republic. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **73** (2009) 1145–1179.
124. Ch. Koeberl, F. Brandstatter, G. Niedermayer & G. Kurat, Moldavites from Austria. *Meteoritics* **23** (1988) 325–332.
125. T. Brachanic, K. Szopa & Ł. Karwowski, Discovery of the most distal Ries tektites found in Lower Silesia, southwestern Poland. *Meteorit. Planet. Sci.* **49/8** (2014) 1315–1322.

126. T. Brachanic, K. Szopa & Ł. Karwowski, Two new discovery of parautochthonous moldavites in southwestern Poland, Central Europe. *Meteorit. Planet. Sci.* **50** (2015) 1697–1702.
127. R. Skála, Š. Jonášová, K. Žák, J. Ďurišová, T. Brachaniec & T. Magna, New constraints on the Polish moldavite finds: a separate sub-strewn field of the central European tektite field or re-deposited materials? *J. Geosci.-czech* **61** (2016) 171–191.
128. T. Meisel, J.-M. Lange & U. Krähenbühl, The chemical variation of moldavite tektites: Simple mixing of terrestrial sediments. *Meteorit. Planet. Sci.* **32** (1997) 493–502.
129. K. Žák, R. Skála, Z. Řanda, J. Mizera, K. Heissig, L. Ackerman, J. Ďurišová, Š. Jonášová, J. Kameník & T. Magna, Chemistry of Tertiary sediments in the surroundings of the Ries impact structure and moldavite formation revisited. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **179** (2016) 287–311.
130. W. von Engelhardt, Ch. Berthold, T. Wenzel & T. Dehner, Chemistry, small-scale inhomogeneity, and formation of moldavites as condensates from sands vaporized by the Ries impact. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **69** (2005) 5611–5626.
131. K. Žák, R. Skála, Z. Řanda & J. Mizera, A review of volatile compounds in tektites, and carbon content and isotopic composition of moldavite glass. *Meteorit. Planet. Sci.* **47** (2012) 1010–1028.
132. <http://www.passc.net/EarthImpactDatabase/index.html> (preuzeto 12.8.2018.)
133. R. A. F. Grieve & L. J. Pesonen, Terrestrial impact craters: their spatial and temporal distribution and impacting bodies. *Earth Moon Planets* **72** (1996) 357–376.
134. S. Drury, Graveyard for asteroids and comets u Stepping Stones: The Making of our Home World, 2016., (<https://earthstep.wordpress.com/2016/06/07/chapter-10-graveyard-for-asteroids-and-comets/>)

135. T. Marjanac, A. M. Tomša & Lj. Marjanac, Krk-Breccia, possible impact-crater fill, Island of Krk in Eastern Adriatic Sea (Croatia). U: H. Dypvik, M. J. Burchell & P. Claeys (ur.), *Cratering in marine environments and on ice*, 2003., 115–134, Berlin/Heidelberg (Springer).
136. G. Salamunićar, *Detekcija kratera iz digitalnih topografskih snimaka*. Doktorska disertacija, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Sveučilište u Zagrebu, 2011., 195 str.
137. B. O. Dressler & W. U. Reimold, Terrestrial impact melt rocks and glasses. *Earth-Sci. Rev.* **56** (2001) 205–284.
138. Ch. Hamann, L. Hecht, M. Ebert & R. Wirth, Chemical projectile-target interaction and liquid immiscibility in impact glass from the Wabar crater, Saudi Arabia. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **121** (2013) 291–310.
139. T. E. Bunch, R. E. Hermes, A. M. T. Moore, D. J. Kennett, J. C. Weaver, J. H. Wittke, P. S. DeCarli, J. L. Bischoff, G. C. Hillman, G. A. Howard, D. R. Kimbel, G. Kletetschka, C. P. Lipo, S. Sakai, Z. Revay, A. West, R. B. Firestone & J. P. Kennett, Very high-temperature impact melt products as evidence for cosmic airbursts and impacts 12,900 years ago. *P. Natl Acad. Sci.* (2012) E1903–E1912.
140. T. Marjanac, V. Bermanec, V. Premec-Fuček, Lj. Marjanac & A. M. Tomša, Glass spherules in upper Eocene flysch of Croatian Adriatic-evidence of an impact into carbonate target? ESLAB Conf. *Impact Cratering in the Solar System*, Noordwijk, 2006., 8–12.
141. Geološka karta Republike Hrvatske, M 1:300000, Hrvatski geološki institut, 2009.
142. A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni & R. Rizzi, QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_COD. *J. Appl. Crystallogr.* **48** (2015) 598–603.
143. J. Yvon, Analysis of major elements in glass samples with a sequential ICP-OES. In Horiba Scientific Application Note 42 - ICP Optical Emission Spectroscopy, 2009., 1–4.
144. W. Maenhaut, Particle-induced x-ray emission spectrometry: an accurate technique in the analysis of biological environmental and geological samples. *Anal. Chim. Acta* **195** (1987) 125–140.

145. N. M. Halden, J. L. Campbell & W. J. Teesdale, PIXE analysis in mineralogy and geochemistry. *Can. Mineral.* **33** (1995) 293–302.
146. M. D. Norman, W. L. Griffin, N. J. Pearson, M. O. Garcia & S. Y. O'Reilly, Quantitative analysis of trace element abundances in glasses and minerals: a comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, solution inductively coupled plasma mass spectrometry, proton microprobe and electron microprobe data. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13** (1998) 477–482.
147. J. L. Campbell, N. I. Boyd, N. Grassi, P. Bonnicksen & J. A. Maxwell, The Guelph PIXE software package IV. U: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with materials and atoms B **268** (2010) 3356–3363.
148. M. Thompson & J. N. Walsh, A handbook of inductively coupled plasma spectrometry, Blackie and Son Ltd., Glasgow, 1983., 273 str.
149. T. Marjanac, M. Čalogović, S. Fazinić & Lj. Marjanac, Glass spherules in middle Pleistocene glaciogenic sediments of W. Croatia, their composition and possible origin, *81th Annual Meeting of The Meteoritical Society*, Moskva, Rusija (2018) 6195.pdf
150. G. R. Byerly, J. E. Hazel & Ch. McCabe, Discrediting the late Eocene microspherule layer at Cynthia, Mississippi. *Meteoritics* **25** (1990) 89–92.
151. A. Montanari, Spherules from the Cretaceous/Tertiary boundary clay at Gubbio, Italy: The problem of outcrop contamination. *Geology* **14** (1986) 1024–1026.
152. R. K. Olsson, K. G. Miller, J. V. Browning, D. Habib & P. J. Sugarman, Ejecta layer at the Cretaceous-Tertiary boundary, Bass river, New Jersey (Ocean Drilling Program Leg 174AX). *Geology* **25** (1997) 759–762.
153. G. Keller, S. L. D'Hondt, C. J. Orth, J. S. Gilmore, P. Q. Oviver, E. M. Shoemaker & E. Molina, Late Eocene impact microspherules: stratigraphy, age and geochemistry. *Meteoritics* **22** (1987) 25–60.
154. G. Keller, W. Stinnesbeck, T. Adatte & D. Stüben, Multiple impacts across the Cretaceous-Tertiary boundary. *Earth-Sci. Rev.* **62** (2003) 327–363.

155. W. Stinnesbeck, G. Keller, P. Schulte, D. Stüben, Z. Berner, U. Kramar & J. G. Lopez-Oliva, The Cretaceous-Tertiary (K/T) boundary transition at Coxquihui, state of Veracruz, Mexico: evidence for an early Danian impact event? *J. S. Am. Earth Sci.* **15** (2002) 497–509.
156. T. Marjanac, J. Sremac, S. Fazinić, M. Čalogović, A. Šimičević & Lj. Marjanac, First Discovery of Middle Permian Glass Spherules in External Dinaric Alps, Croatia - Evidence of an Oceanic Impact? Abstracts. The Woodlands, Texas, USA (2015) 1257.pdf
157. C. L. Marion & P. J. Sylvester, Composition and heterogeneity of anorthositic impact melt at Mistastin Lake crater, Labrador. *Planet. Space Sci.* **58** (2010) 552–573.
158. M. Čalogović, T. Marjanac, S. Fazinić, S. Strmić Palinkaš, A. M. Tomša & Lj. Marjanac, Chemical composition of impact glass and suevite-type partial melts of the Rab Island and their relation with the proposed Krk impact structure in Northern Adriatic, Croatia. U: Bridging The Gap III: Impact cratering in nature, experiment and modeling, Freiburg (2015) 1088.pdf
159. T. Marjanac, A. M. Tomša, Lj. Marjanac, M. Čalogović & S. Fazinić, Krk impact structure ejecta breccia and melt rocks on the island of Rab, Croatian Adriatic: a clue on the impact target lithology. U: Bridging The Gap III: Impact cratering in nature, experiment and modelling, Freiburg (2015) 1086.pdf
160. S. Mikulčić Pavlaković, Mineraloške karakteristike pijesaka i piroklastita otoka Suska. Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2006., 126 str.
161. A. Bognar, V. Klein, R. Tončić-Gregl, A. Šercelj, Z. Magdalenić & M. Culiberg, Kvartarne naslage otoka Suska i Baške na otoku Krku i njihovo geomorfolško značenje u tumačenju morfološke evolucije Kvarnerskog prostora, *Geog. glasnik* **45** (1983) 7–32.
162. A. De Min, F. Princivalle & D. Lenaz, Geochemistry of Late Mesozoic - Early Cenozoic turbidites from the NE part of the Adria microplate. *Period. Mineral.* **83** (2014) 141–158.

163. G. R. Osinski, J. G. Spray & P. Lee, Carbonate melt from the Haughton impact structure, Devon Island, Nunavut, Canada. *XXXIII Lunar and Planetary Science Conference*, Houston (2002) 1077.pdf

## § 7. PRILOZI

Tablica 7.1. Popis potvrđenih impaktnih kratera na Zemlji

IME KRATERA	DRŽAVA	G. ŠIRINA	G. DUŽINA	Ø (km)	STAROST (Ma)
Acraman	Australija	S 32°1'	E 135°27'	90	~ 590
Agoudal	Maroko	N 31°59'	W 5°30'	?	0,105
Amelia Creek	Australija	S 20°55'	E 134°50'	20	1640 ± 600
Ames	S.A.D.	N 36°15'	W 98°12'	16	470 ± 30
Amguid	Alžir	N 26°5'	E 4°23'	0,45	< 0,1
Aorounga	Čad	N 19°6'	E 19°15'	12,6	< 345
Aouelloul	Mauritanija	N 20°15'	W 12°41'	0,39	3,0 ± 0,3
Araguainha	Brazil	S 16°47'	W 52°59'	40	244,40 ± 3,25
Avak	S.A.D.	N 71°15'	W 156°38'	12	> 95
Barringer	S.A.D.	N 35°2'	W 111°1'	1,186	0,049 ± 0,003
Beaverhead	S.A.D.	N 44°36'	W 113°0'	60	~ 600
Beyenchime-Salaatin	Rusija	N 71°0'	E 121°40'	8	40 ± 20
Bigach	Kazahstan	N 48°34'	E 82°1'	8	5 ± 3
Boltysh	Ukrajina	N 48°45'	E 32°10'	24	65,17 ± 0,64
Bosumtwi	Gana	N 6°30'	W 1°25'	10,5	1,07
Boxhole	Australija	S 22°37'	E 135°12'	0,17	0,0540 ± 0,0015
B.P. Structure	Libija	N 25°19'	E 24°20'	2	< 120
Brent	Kanada	N 46°5'	W 78°29'	3,8	396 ± 20
Calvin	S.A.D.	N 41°50'	W 85°57'	8,5	450 ± 10
Campo Del Cielo	Argentina	S 27°38'	W 61°42'	0,05	< 0,004
Carancas	Peru	S 16°40'	W 69°03'	0,0135	0,000007
Carswell	Kanada	N 58°27'	W 109°30'	39	115 ± 10
Charlevoix	Kanada	N 47°32'	W 70°18'	54	342 ± 15
Chesapeake Bay	S.A.D.	N 37°17'	W 76°1'	90	35,5 ± 0,3
Chicxulub	Meksiko	N 21°20'	W 89°30'	170	64,98 ± 0,05
Chiyli	Kazahstan	N 49°10'	E 57°51'	5,5	46 ± 7
Chukcha	Rusija	N 75°42'	E 97°48'	6	< 70
Clearwater East	Kanada	N 56°5'	W 74°7'	26	290 ± 20
Clearwater West	Kanada	N 56°13'	W 74°30'	36	290 ± 20
Cloud Creek	S.A.D.	N 43°7'	W 106°45'	7	190 ± 30
Colónia	Brazil	S 23°52'	W 46°43'	3,6	5-36
Connolly Basin	Australija	S 23°32'	E 124°45'	9	< 60



IME KRATERA	DRŽAVA	G. ŠIRINA	G. DUŽINA	Ø (km)	STAROST (Ma)
Couture	Kanada	N 60°8'	W 75°20'	8	430 ± 25
Crawford	Australija	S 34°43'	E 139°2'	8,5	>35
Crooked Creek	S.A.D.	N 37°50'	W 91°23'	7	320 ± 80
Dalgaranga	Australija	S 27°38'	E 117°17'	0,024	~ 0,27
Decaturville	S.A.D.	N 37°54'	W 92°43'	6	< 300
Deep Bay	Kanada	N 56°24'	W 102°59'	13	99 ± 4
Dellen	Švedska	N 61°48'	E 16°48'	19	89,0 ± 2,7
Des Plaines	S.A.D.	N 42°3'	W 87°52'	8	< 280
Dhala	Indija	N 25°17'	E 78°8'	11	1700-2100
Dobele	Latvija	N 56°35'	E 23°15'	4,5	290 ± 35
Eagle Butte	Kanada	N 49°42'	W 110°30'	10	< 65
Elbow	Kanada	N 50°59'	W 106°43'	8	395 ± 25
El'gygytgyn	Rusija	N 67°30'	E 172°5'	18	3,5 ± 0,5
Flaxman	Australija	S 34°37'	E 139°4'	10	> 35
Flynn Creek	S.A.D.	N 36°17'	W 85°40'	3,8	360 ± 20
Foelsche	Australija	S 16°40'	E 136°47'	6	> 545
Gardnos	Norveška	N 60°39'	E 9°0'	5	500 ± 10
Glasford	S.A.D.	N 40°36'	W 89°47'	4	< 430
Glixon	Australija	S 23°59'	E 121°34'	19	< 508
Glover Bluff	S.A.D.	N 43°58'	W 89°32'	8	< 500
Goat Paddock	Australija	S 18°20'	E 126°40'	5,1	< 50
Gosses Bluff	Australija	S 23°49'	E 132°19'	22	142,5 ± 0,8
Gow	Kanada	N 56°27'	W 104°29'	5	< 250
Goyder	Australija	S 13°9'	E 135°2'	3	< 1400
Granby	Švedska	N 58°25'	E 14°56'	3	~ 470
Gusev	Rusija	N 48°26'	E 40°32'	3	49,0 ± 0,2
Gweni-Fada	Čad	N 17°25'	E 21°45'	14	< 345
Haughton	Kanada	N 75°22'	W 89°41'	24	23 ± 1
Haviland	S.A.D.	N 37°35'	W 99°10'	0,015	< 0,001
Henbury	Australija	S 24°34'	E 133°8'	0,157	0,0042 ± 0,0019
Holleford	Kanada	N 44°28'	W 76°38'	2,35	550 ± 100
Ile Rouleau	Kanada	N 50°41'	W 73°53'	4	< 300
Ilumetsä	Estonija	N 57°58'	E 27°25'	0,08	> 0,002
Ilyinets	Ukrajina	N 49°7'	E 29°6'	8,5	378 ± 5
Iso-Naakkima	Finska	N 62°11'	E 27°9'	3	> 1000
Jänisjärvi	Rusija	N 61°58'	E 30°55'	14	700 ± 5

IME KRATERA	DRŽAVA	G. ŠIRINA	G. DUŽINA	∅ (km)	STAROST (Ma)
Jebel Waqf as Suwwan	Jordan	N 30°3'	E 36°48'	5,5	56-37
Kaalijärv	Estonija	N 58°24'	E 22°40'	0,11	0,004 ± 0,001
Kalkkop	Južna Afrika	S 32°43'	E 24°34'	0,64	< 1,8
Kaluga	Rusija	N 54°30'	E 36°12'	15	380 ± 5
Kamensk	Rusija	N 48°21'	E 40°30'	25	49,0 ± 0,2
Kamil	Egipat	N 22°1'	E 26°5'	0,045	-
Kara	Rusija	N 69°6'	E 64°9'	65	70,3 ± 2,2
Kara-Kul	Tadžikistan	N 39°1'	E 73°27'	52	< 5
Kärdla	Estonija	N 59°1'	E 22°46'	4	~ 455
Karikkoselkä	Finska	N 62°13'	E 25°15'	1,5	< 1,88
Karla	Rusija	N 54°55'	E 48°2'	10	5 ± 1
Kelly West	Australija	S 19°56'	E 133°57'	10	> 550
Kentland	S.A.D.	N 40°45'	W 87°24'	13	< 97
Keuruselkä	Finska	N 62°8'	E 24°36'	30	<1800
Kgagodi	Botswana	S 22°29'	E 27°35'	3,5	< 180
Kursk	Rusija	N 51°42'	E 36°0'	6	250 ± 80
La Moinerie	Kanada	N 57°26'	W 66°37'	8	400 ± 50
Lappajärvi	Finska	N 63°12'	E 23°42'	23	73,3 ± 5,3
Lawn Hill	Australija	S 18°40'	E 138°39'	18	> 515
Liverpool	Australija	S 12°24'	E 134°3'	1,6	150 ± 70
Lockne	Švedska	N 63°0'	E 14°49'	7,5	455
Logancha	Rusija	N 65°31'	E 95°56'	20	40 ± 20
Logoisk	Bjelogorusija	N 54°12'	E 27°48'	15	42,3 ± 1,1
Lonar	Indija	N 19°58'	E 76°31'	1,83	0,052 ± 0,006
Luizi	Kongo	S 10°10'	E 28°00'	17	< 573
Lumparn	Finska	N 60°9'	E 20°6'	9	~ 1000
Macha	Rusija	N 60°6'	E 117°35'	0,3	< 0,007
Manicouagan	Kanada	N 51°23'	W 68°42'	100	214 ± 1
Manson	S.A.D.	N 42°35'	W 94°33'	35	73,8 ± 0,3
Maple Creek	Kanada	N 49°48'	W 109°6'	6	< 75
Marquez	S.A.D.	N 31°17'	W 96°18'	12,7	58 ± 2
Matt Wilson	Australija	S 15°30'	E 131°11'	7,5	1402 ± 440
MDlingen	Švedska	N 62°55'	E 14°33'	1	458
Middlesboro	S.A.D.	N 36°37'	W 83°44'	6	< 300
Mien	Švedska	N 56°25'	E 14°52'	9	121,0 ± 2,3
Mishina Gora	Rusija	N 58°43'	E 28°3'	4	300 ± 50

IME KRATERA	DRŽAVA	G. ŠIRINA	G. DUŽINA	Ø (km)	STAROST (Ma)
Mistastin	Kanada	N 55°53'	W 63°18'	28	36,4 ± 4
Mizarai	Lituanija	N 54°1'	E 23°54'	5	500 ± 20
Mjrlnir	Norveška	N 73°48'	E 29°40'	40	142,0 ± 2,6
Montagnais	Kanada	N 42°53'	W 64°13'	45	50,50 ± 0,76
Monturaqui	Čile	S 23°56'	W 68°17'	0,46	< 1
Morasko	Poljska	N 52°29'	E 16°54'	0,1	< 0,01
Morokweng	Južna Afrika	S 26°28'	E 23°32'	70	145,0 ± 0,8
Mount Toondina	Australija	S 27°57'	E 135°22'	4	< 110
Neugrund	Estonija	N 59°20'	E 23°40'	8	~ 470
New Quebec	Kanada	N 61°17'	W 73°40'	3,44	1,4 ± 0,1
Newporte	S.A.D.	N 48°58'	W 101°58'	3,2	< 500
Nicholson	Kanada	N 62°40'	W 102°41'	12,5	< 400
Oasis	Libija	N 24°35'	E 24°24'	18	< 120
Obolon'	Ukrajina	N 49°35'	E 32°55'	20	169 ± 7
Odessa	S.A.D.	N 31°45'	W 102°29'	0,168	< 0,05
Ouarkziz	Alžir	N 29°0'	W 7°33'	3,5	< 70
Paasselkä	Finska	N 62°2'	E 29°5'	10	< 1800
Piccaninny	Australija	S 17°32'	E 128°25'	7	< 360
Pilot	Kanada	N 60°17'	W 111°1'	6	445 ± 2
Popigai	Rusija	N 71°39'	E 111°11'	100	35,7 ± 0,2
Presqu'île	Kanada	N 49°43'	W 74°48'	24	< 500
Puchezh-Katunki	Rusija	N 56°58'	E 43°43'	80	167 ± 3
Ragozinka	Rusija	N 58°44'	E 61°48'	9	46 ± 3
Red Wing	S.A.D.	N 47°36'	W 103°33'	9	200 ± 25
Riachao Ring	Brazil	S 7°43'	W 46°39'	4,5	< 200
Ries	Njemačka	N 48°53'	E 10°37'	24	15,1 ± 0,1
Rio Cuarto	Argentina	S 32°52'	W 64°14'	1 x 4,5	< 0,1
Ritland	Norveška	N 59°14'	E 6°26'	2,7	520 ± 20
Rochechouart	Francuska	N 45°50'	E 0°56'	23	214 ± 8
Rock Elm	S.A.D.	N 44°43'	W 92°14'	6	< 505
Roter Kamm	Namibija	S 27°46'	E 16°18'	2,5	3,7 ± 0,3
Rotmistrovka	Ukrajina	N 49°0'	E 32°0'	2,7	120 ± 10
Sääksjärvi	Finska	N 61°24'	E 22°24'	6	~ 560
Saarijärvi	Finska	N 65°17'	E 28°23'	1,5	> 600
Saint Martin	Kanada	N 51°47'	W 98°32'	40	220 ± 32
Santa Fe	S.A.D.	N 35°45'	W 105°56'	6-13	< 1200

IME KRATERA	DRŽAVA	G. ŠIRINA	G. DUŽINA	∅ (km)	STAROST (Ma)
Santa Marta	Brazil	S 10°10'	W 45°15'	10	66-100
Serpent Mound	S.A.D.	N 39°2'	W 83°24'	8	< 320
Serra da Cangalha	Brazil	S 8°5'	W 46°52'	12	< 300
Shoemaker	Australija	S 25°52'	E 120°53'	30	1630 ± 5
Shunak	Kazahstan	N 47°12'	E 72°42'	2,8	45 ± 10
Sierra Madera	S.A.D.	N 30°36'	W 102°55'	13	< 100
Sikhote Alin	Rusija	N 46°7'	E 134°40'	0,027	0,000055
Siljan	Švedska	N 61°2'	E 14°52'	52	361,0 ± 1,1
Slate Islands	Kanada	N 48°40'	W 87°0'	30	~ 450
Sobolev	Rusija	N 46°18'	E 137°52'	0,053	< 0,001
Söderfjärden	Finska	N 63°2'	E 21°35'	5,5	~ 600
Spider	Australija	S 16°44'	E 126°5'	13	> 570
Steen River	Kanada	N 59°30'	W 117°38'	25	91 ± 7
Steinheim	Njemačka	N 48°41'	E 10°4'	3,8	15 ± 1
Strangways	Australija	S 15°12'	E 133°35'	25	646 ± 42
Suavjärvi	Rusija	N 63°7'	E 33°23'	16	~ 2400
Sudbury	Kanada	N 46°36'	W 81°11'	250	1850 ± 3
Suvasvesi N	Finska	N 62°42'	E 28°10'	4	< 1000
Suvasvesi S	Finska	N 62°36'	E 28°13'	3,8	250
Tabun-Khara-Obo	Mongolija	N 44°6'	E 109°36'	1,3	150 ± 20
Talemzane	Alžir	N 33°19'	E 4°2'	1,75	< 3
Tenoumer	Mauritanija	N 22°55'	W 10°24'	1,9	0,0214 ± 0,0097
Ternovka	Ukrajina	N 48°08'	E 33°31'	11	280 ± 10
Tin Bider	Alžir	N 27°36'	E 5°7'	6	< 70
Tookoonooka	Australija	S 27°7'	E 142°50'	55	128 ± 5
Tswaing	Južna Afrika	S 25°24'	E 28°5'	1,13	0,220 ± 0,052
Tunnunik	Kanada	N 72°28'	W 113°58'	25	130-450
Tvären	Švedska	N 58°46'	E 17°25'	2	~ 455
Upheaval Dome	S.A.D.	N 38°26'	W 109°54'	10	< 170
Vargeao Dome	Brazil	S 26°50'	W 52°7'	12	< 70
Veevers	Australija	S 22°58'	E 125°22'	0,08	< 1
Vepriai	Lithuania	N 55°5'	E 24°35'	8	> 160 ± 10
Viewfield	Kanada	N 49°35'	W 103°4'	2,5	190 ± 20
Vista Alegre	Brazil	S 25°57'	W 52°41'	9,5	< 65
Vredefort	Južna Afrika	S 27°0'	E 27°30'	300	2023 ± 4

IME KRATERA	DRŽAVA	G. ŠIRINA	G. DUŽINA	Ø (km)	STAROST (Ma)
Wabar	Saudijska Arabija	N 21°30'	E 50°28'	0,116	0,00014
Wanapitei	Kanada	N 46°45'	W 80°45'	7,5	37,2 ± 1,2
Wells Creek	S.A.D.	N 36°23'	W 87°40'	12	200 ± 100
West Hawk	Kanada	N 49°46'	W 95°11'	2,44	351 ± 20
Wetumpka	S.A.D.	N 32°31'	W 86°10'	6,5	81,0 ± 1,5
Whitecourt	Kanada	N 54°00'	W 115°36'	0,04	< 0,0011
Wolfe Creek	Australija	S 19°10'	E 127°48'	0,875	< 0,3
Woodleigh	Australija	S 26°3'	E 114°39'	40	364 ± 8
Xiuyan	Kina	N 40°21'	E 123°27'	1,8	> 0,05
Yarrabubba	Australija	S 27°10'	E 118°50'	30	~ 2000
Zapadnaya	Ukrajina	N 49°44'	E 29°0'	3,2	165 ± 5
Zeleny Gai	Ukrajina	N 48°4'	E 32°45'	2,5	80 ± 20
Zhamanshin	Kazahstan	N 48°24'	E 60°58'	14	0,9 ± 0,1

## 7.2. Distribucija antropogenih sferula na cesti

Cestovne oznake su prekrivne reflektirajućim česticama (“perlicama”) koje poboljšavaju njihovu vidljivost, posebno noću pod umjetnim osvjetljenjem. Njihov je sastav proučavao Marini<sup>70</sup>, a analizirani materijal je prikupio neposredno s ceste i iz tvorničkih izvora. I naše su cestovne oznake pokrivene staklenim sferulama koje proizvodi tvrtka GritSablare u Rumuniji. Pošto se te sferule morfološki malo razlikuju od analiziranih sferula iz geoloških izvora (slika 3.13), postavilo se pitanje moguće kontaminacije izdanaka.

Za provjeru koliki je kontaminacijski potencijal cestovnih “perlica” i koliko se one razlikuju od impaktnih sferula, prikupljeni su uzorci bijele boje s cestovnih oznaka (slika 7.2.1) i analizirana je njihova morfolologija. Cestovne sferule (“perlice”) morfološki podsjećaju na impaktne sferule (slika 2.20 C), ali u njima nema vesikula, često su slijepljene i na njihovoj se površini jasno vide tragovi abrazije. Potom su analizirane nove sferule iz tvorničkog pakovanja (slika 2.20 A). Sve su sferule iste boje, posve prozirne, a među njima nisu nađene aerodinamički oblikovane sferule, niti čestice koje bi ličile na mikrotektite, koje su nađene u geološkim uzorcima.

Potom je na mjestu sa svježe obojenim cestovnim oznakama (zebra) (slika 7.2.1) analizirano raspršenje sferula neposredno nakon bojanja (17.9.2018. g.). Uzimani su uzorci s površine ceste pomoću ljepljive trake površine 12,5 cm<sup>2</sup> (slika 7.2.2). Uzorci su pretraživani pod stereomikroskopom i prebrojene su zalijepljene sferule. Uočeno je brzo opadanje broja sferula s udaljenošću od obojene površine (tablica 40). Također je uočeno da je broj sferula na boji staroj približno godinu dana znatno manji, a u okolici sferule nisu nađene.

Tablica 40. Ovisnost broja sferula s udaljenosti od cestovne oznake

udaljenost od obojene površine (cm)	broj sferula na površini od 12,5 cm <sup>2</sup>
0	60
25	18
50	15
100	2
200	0

Raspršenje antropogenih sferula je malo jer se na samo 2 m udaljenosti sferule posve gube s površine ceste. Zato smatramo da u slučaju analiziranih sferula iz geoloških uzoraka nije riječ o antropogenoj kontaminaciji na što su upozoravali raniji autori, npr. Marini<sup>70</sup>.



Slika 7.2.1. Svježe cestovne oznake u ulici Horvatovac ispred broja 102a



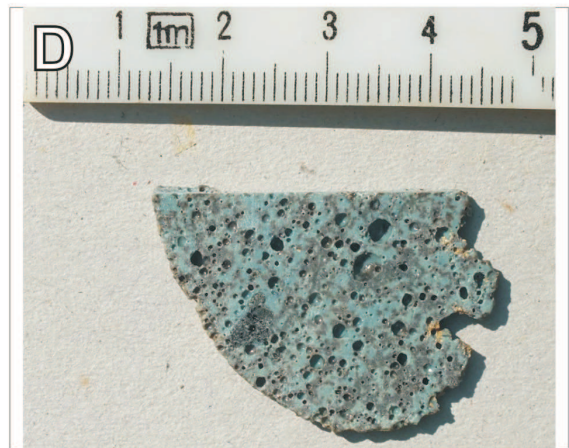
Slika 7.2.2. Uzorkovanje je vršeno pomoću ljepljive trake dimenzija 5 × 2,5 cm





### 7.3. Slike

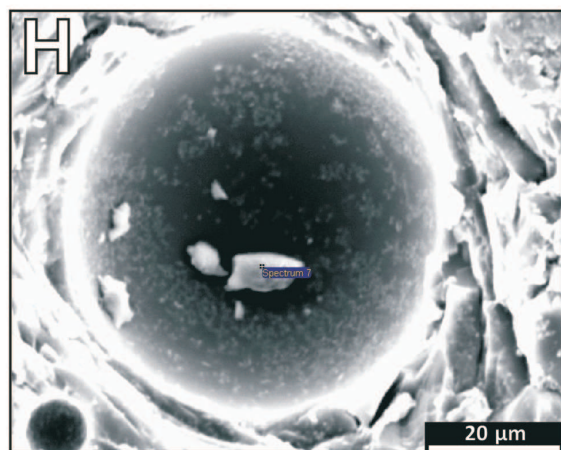
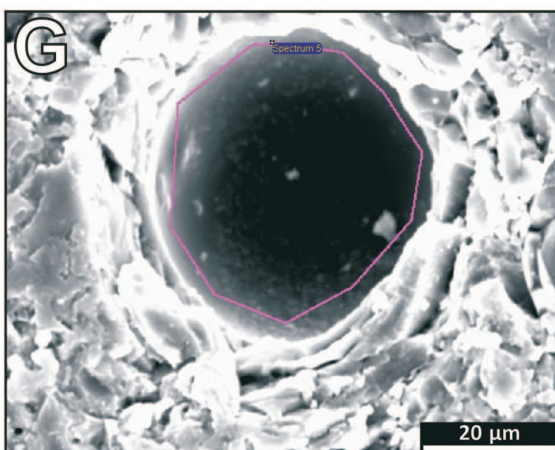
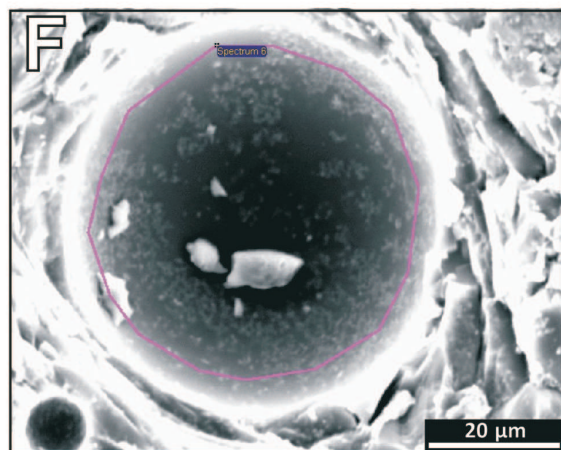
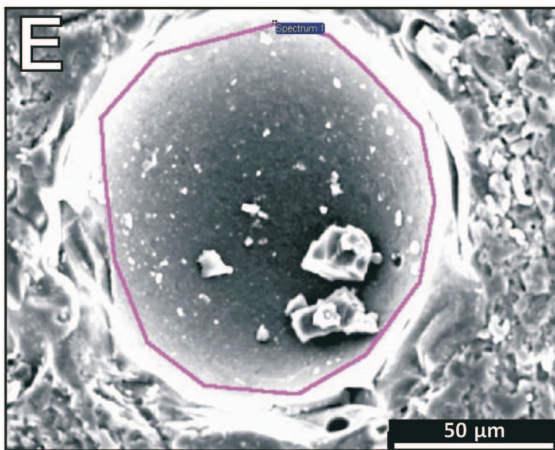
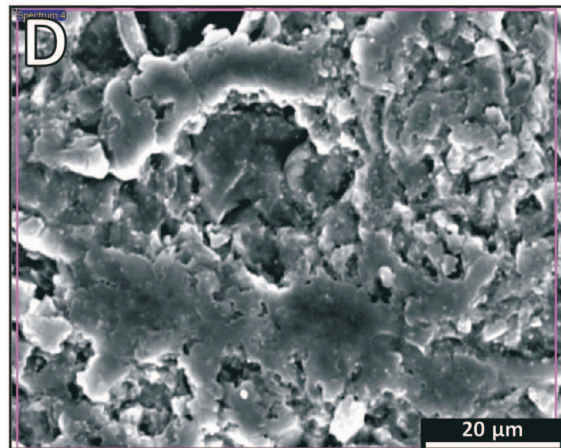
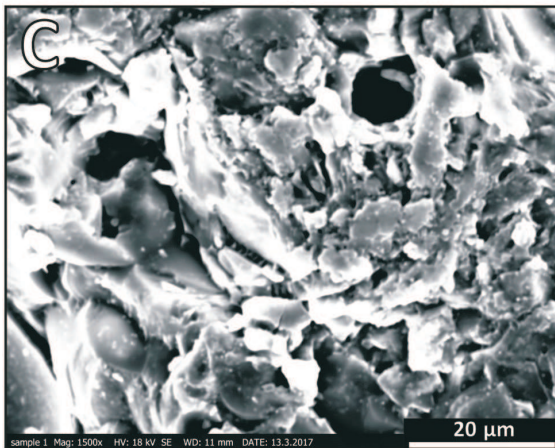
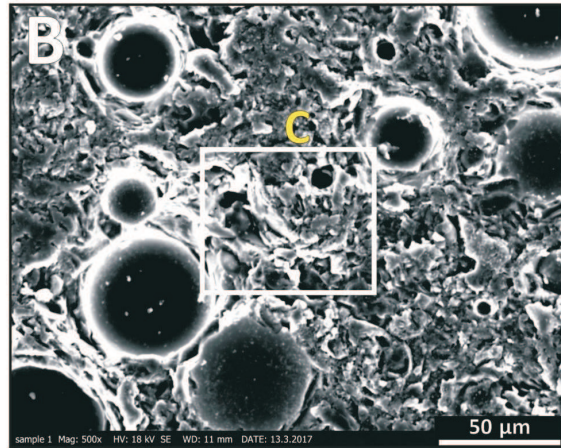
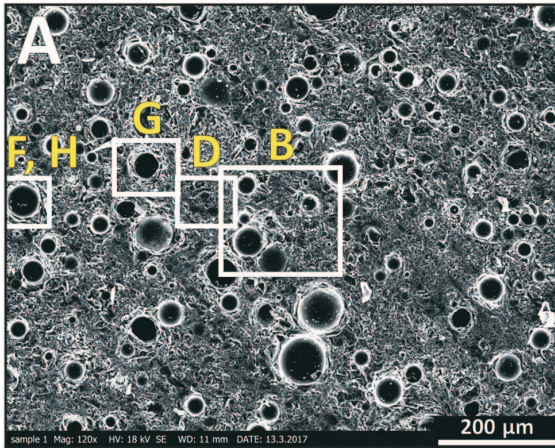
Slika 7.3.1. Analizirani uzorci s otoka Raba: A) GR2, B) GR2/2, C)365/4, D) 365/5, E) 1306 Lopar, F) 1312 Lopar Siće, G) RA7 i H) RA11



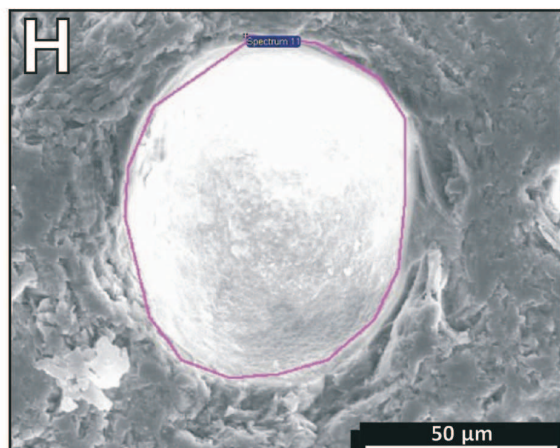
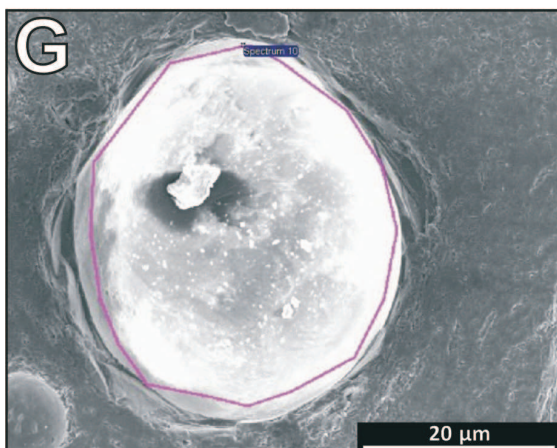
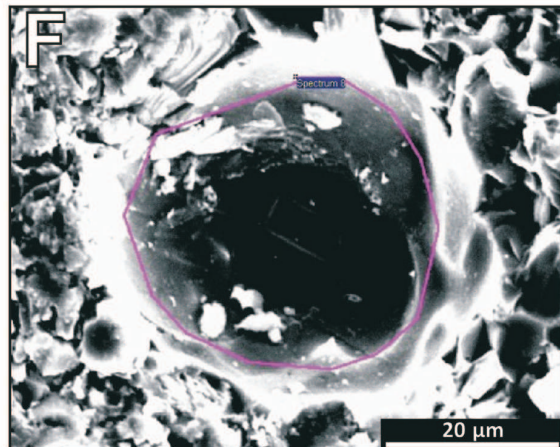
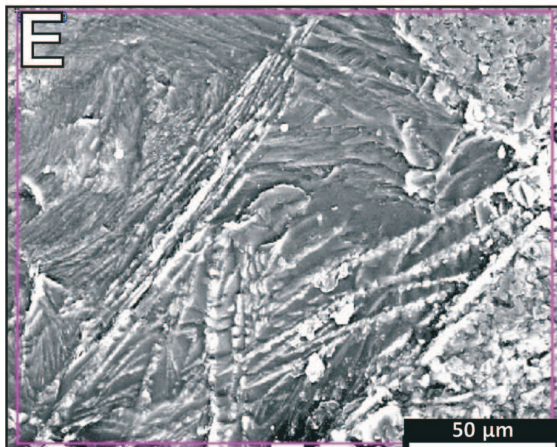
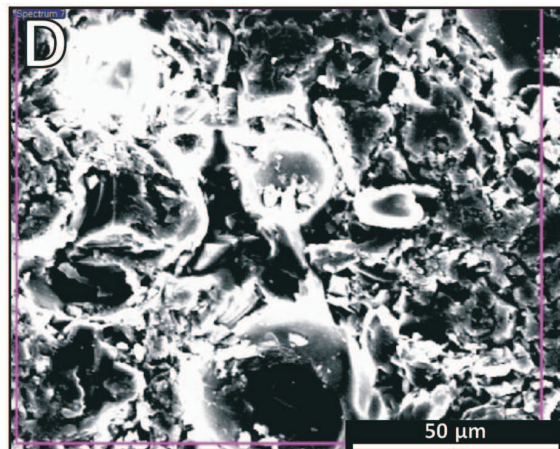
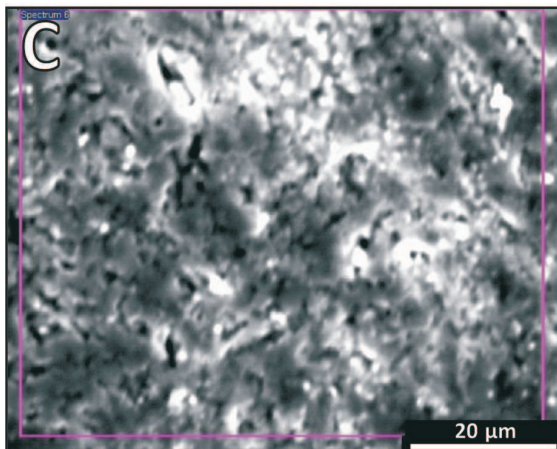
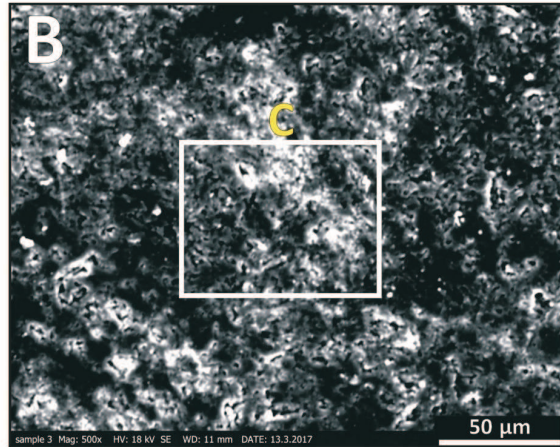
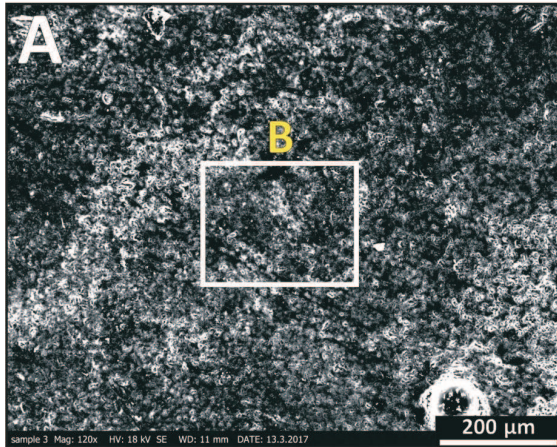
Slika 7.3.2. Analizirani uzorci s otoka Krka: A) KC-3, B) KC-4, C) 1303/1 Vrbnik, D) 1303/2 Vrbnik, E) 1303/3 Vrbnik, F) 1303/4 Vrbnik, G) VR-6 i otok Cres: H) 1337/1



Slika 7.3.3. SEM slike površina na uzorku VR-6. Elementni sastav označenih površina na slikama C-H prikazan je u Tablici 11

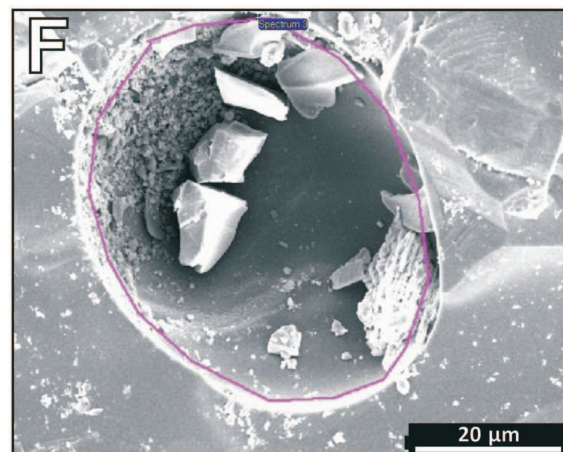
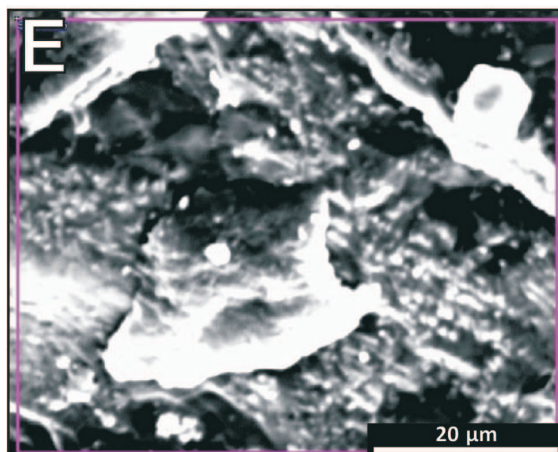
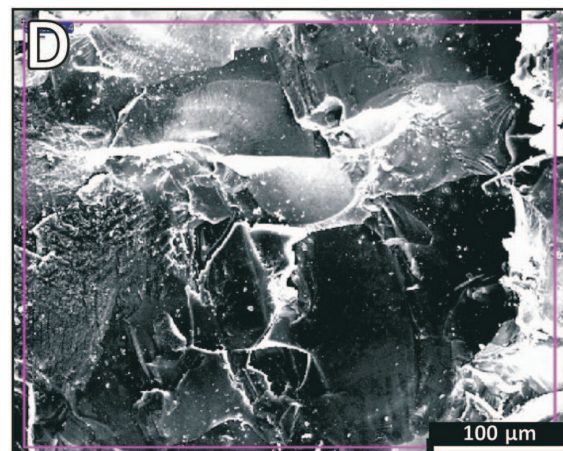
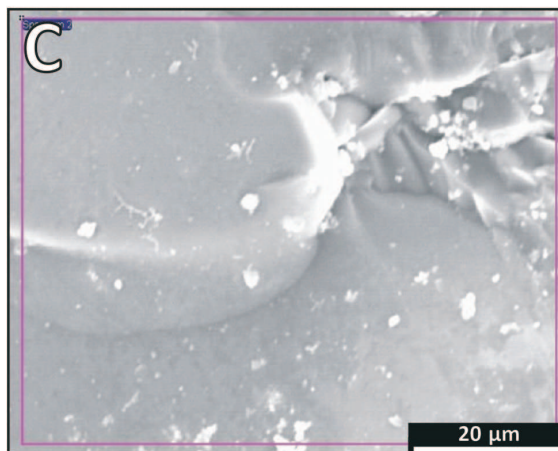
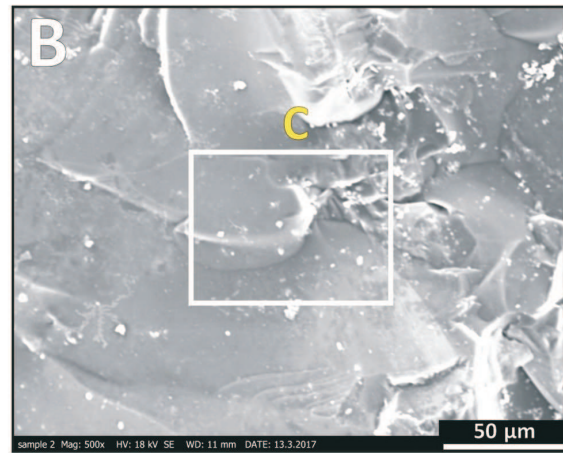


Slika 7.3.4. SEM slike površina na uzorku RZ-2. Elementni sastav označenih površina na slikama C-H prikazan je u Tablici 12

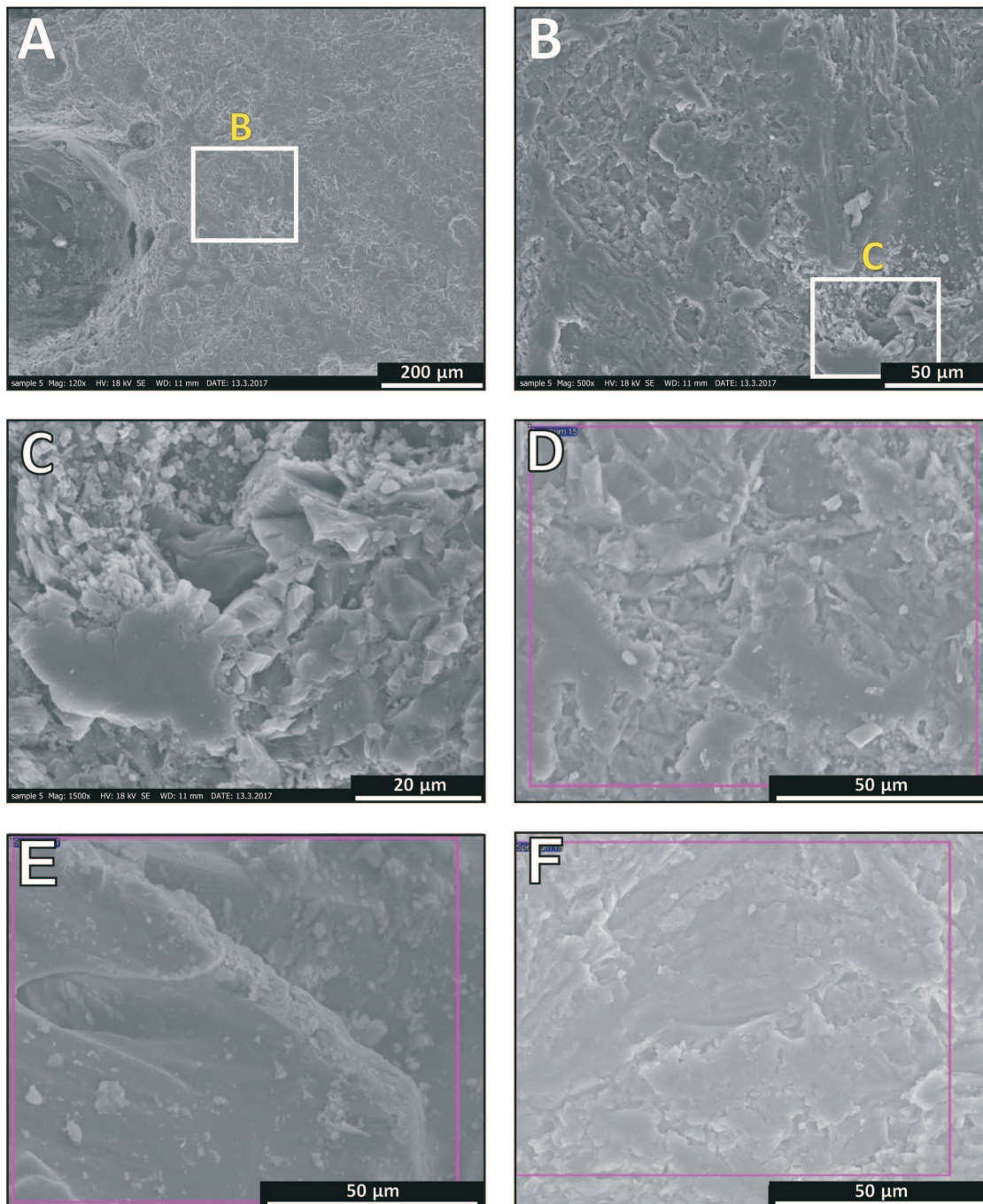




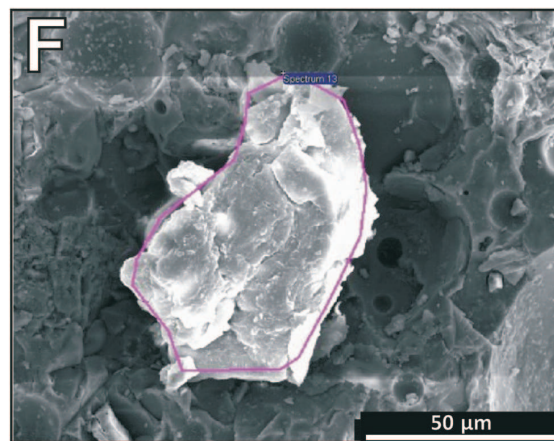
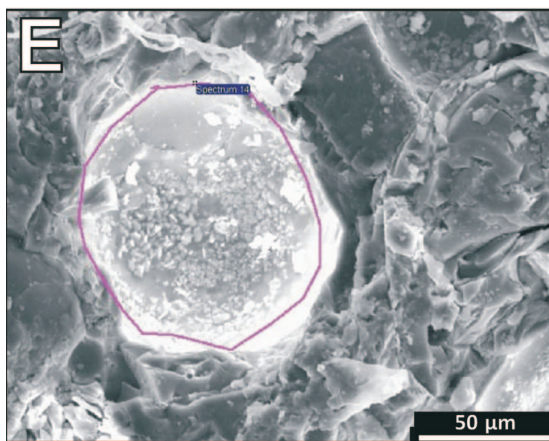
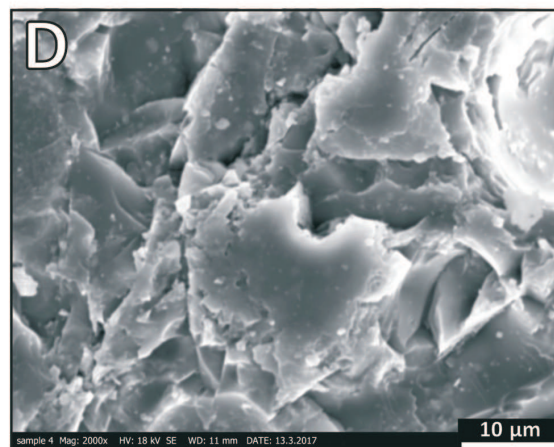
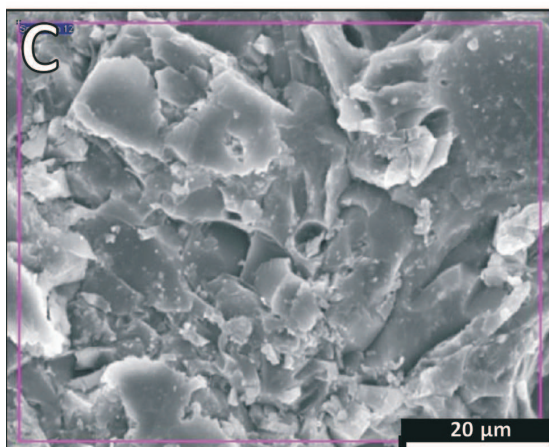
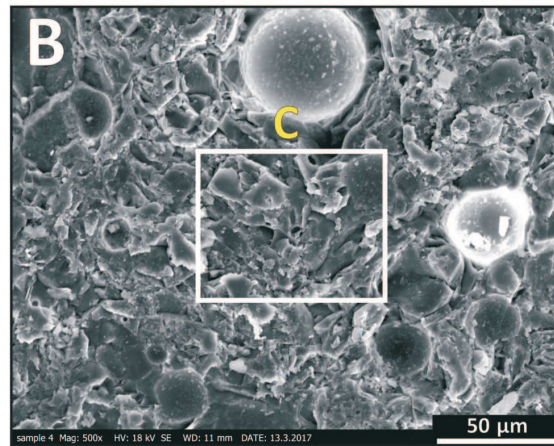
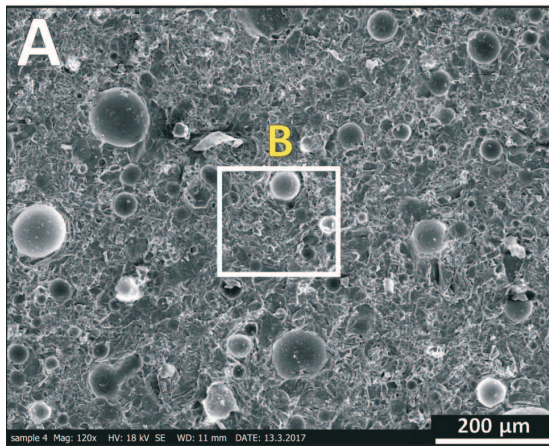
Slika 7.3.5. SEM slike površina na uzorku GR2/2. Elementni sastav označenih površina na slikama C-F prikazan je u Tablici 13



Slika 7.3.6. SEM slike površina na uzorku 365/4. Elementni sastav označenih površina na slikama D-F prikazan je u Tablici 14



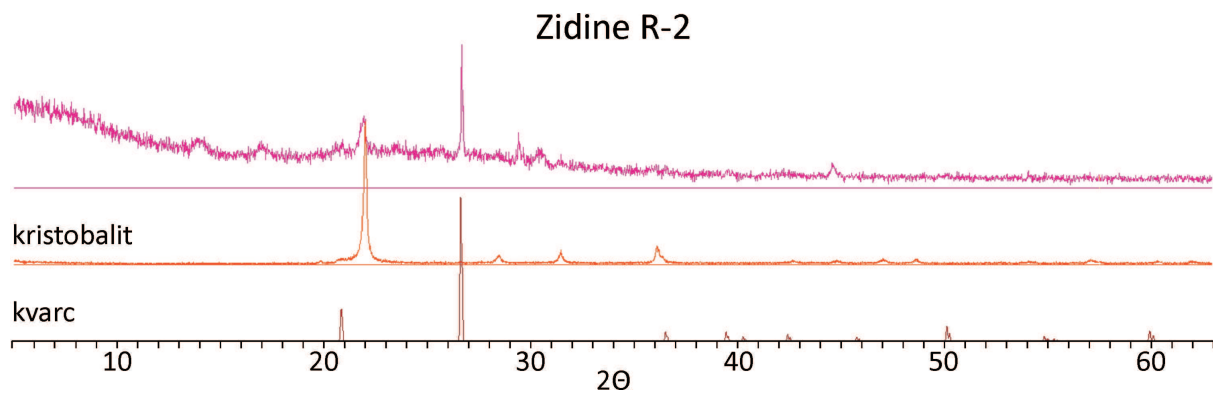
Slika 7.3.7. SEM slike površina na uzorku RA11. Elementni sastav označenih površina na slikama C, E i F prikazan je u Tablici 15



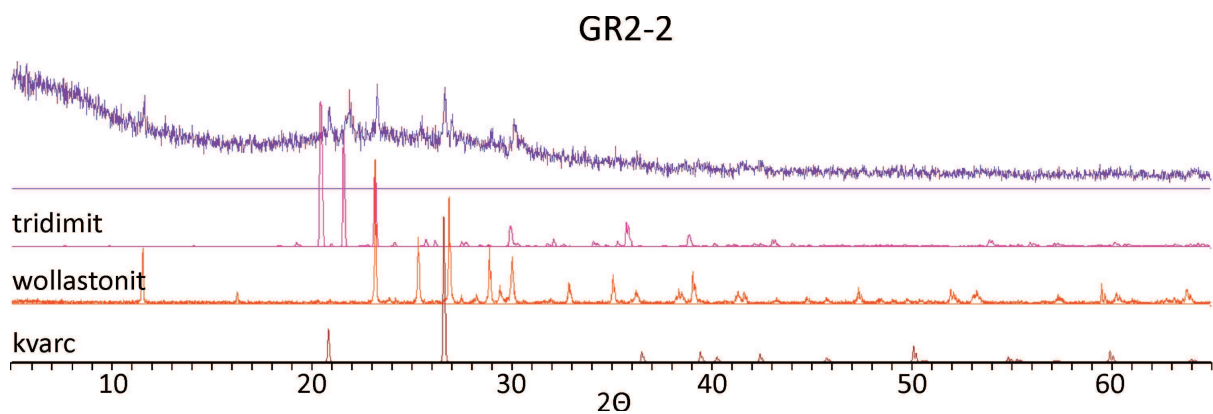


## 7.4. Difraktogrami praškastih uzoraka

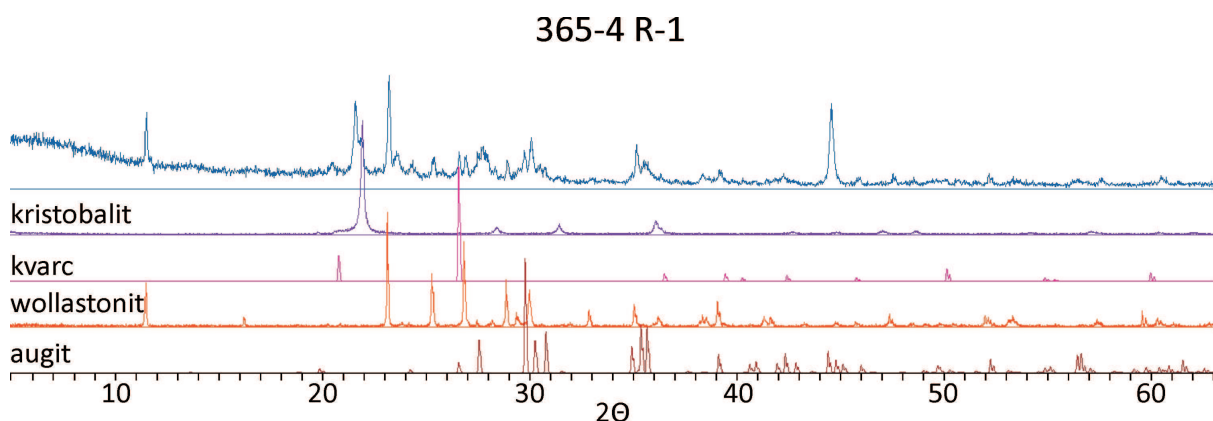
Za interpretaciju difraktograma korišteni su difraktogrami minerala iz baze podataka RRUFF (<http://rruff.info/>).



Slika 7.4.1. Difraktogrami uzorka RZ-2 i identificiranih minerala kristobalita i kvarca

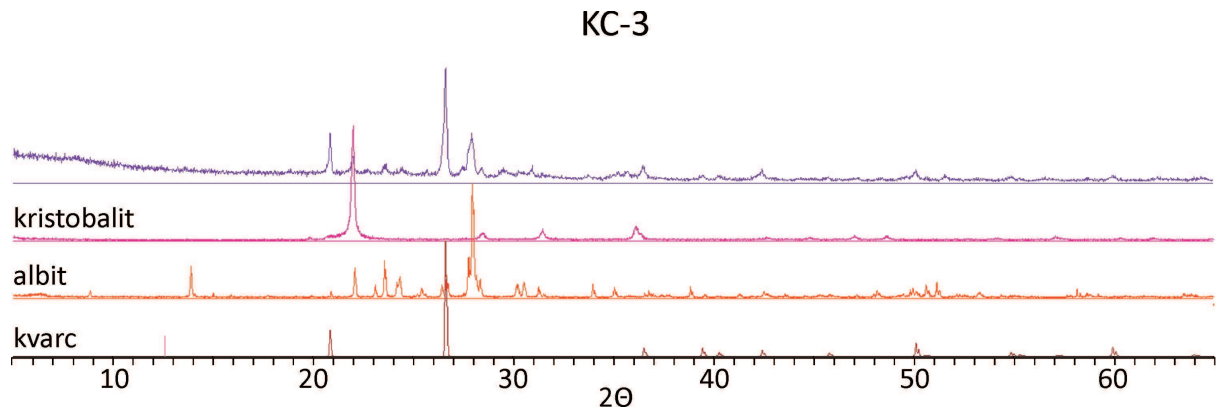


Slika 7.4.2. Difraktogrami uzorka GR2/2 i identificiranih minerala tridimita, wollastonita i kvarca

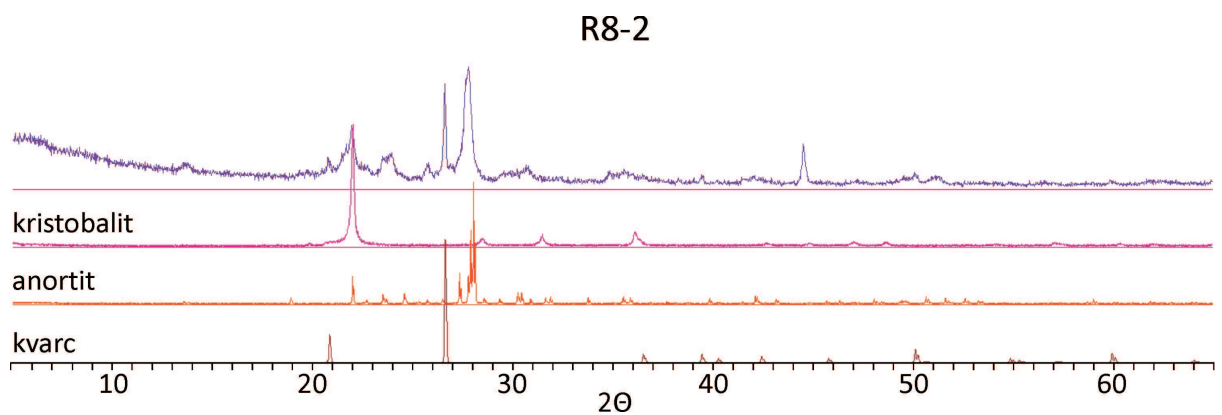


Slika 7.4.3. Difraktogrami uzorka 365/4 i identificiranih minerala kristobalita, wollastonita, kvarca i augita

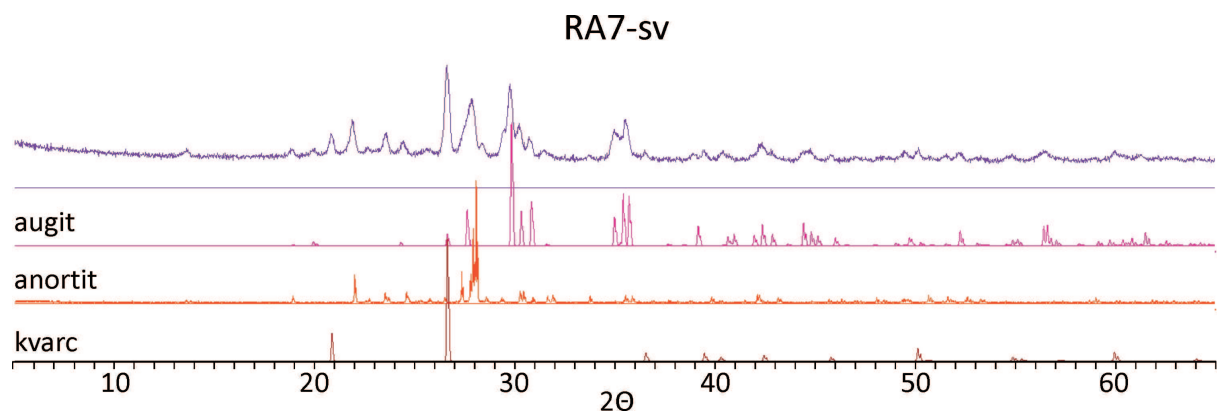




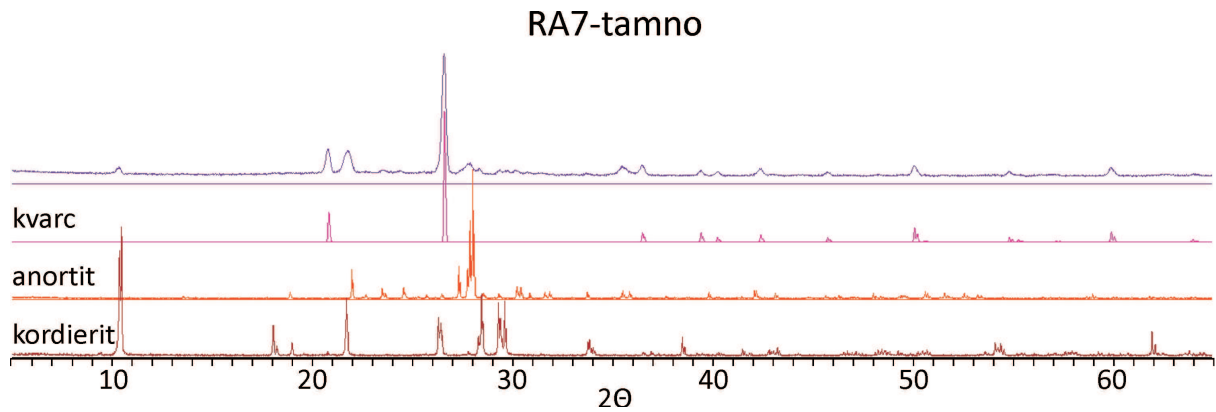
Slika 7.4.4. Difraktogrami uzorka KC-3 i identificiranih minerala kristobalita, kvarca i albita



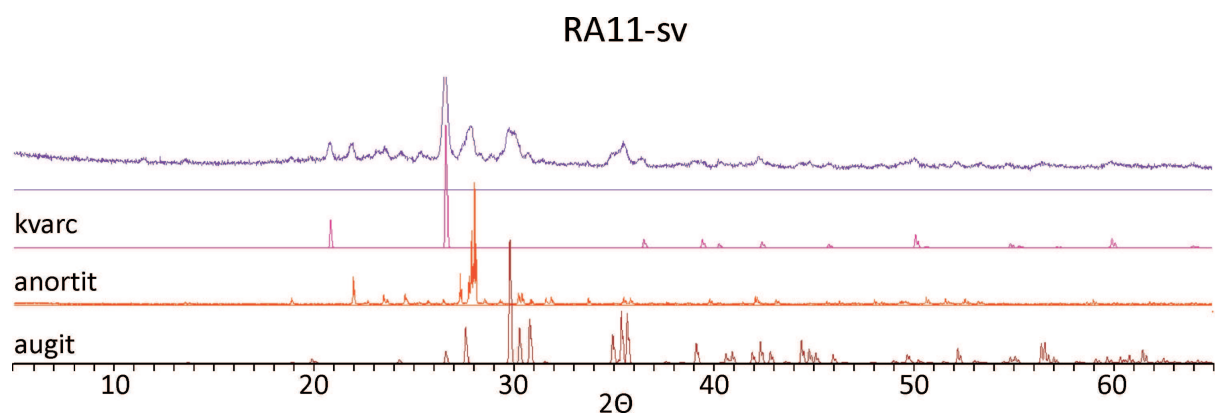
Slika 7.4.5. Difraktogrami uzorka R-8/2 i identificiranih minerala kristobalita, kvarca i anortita



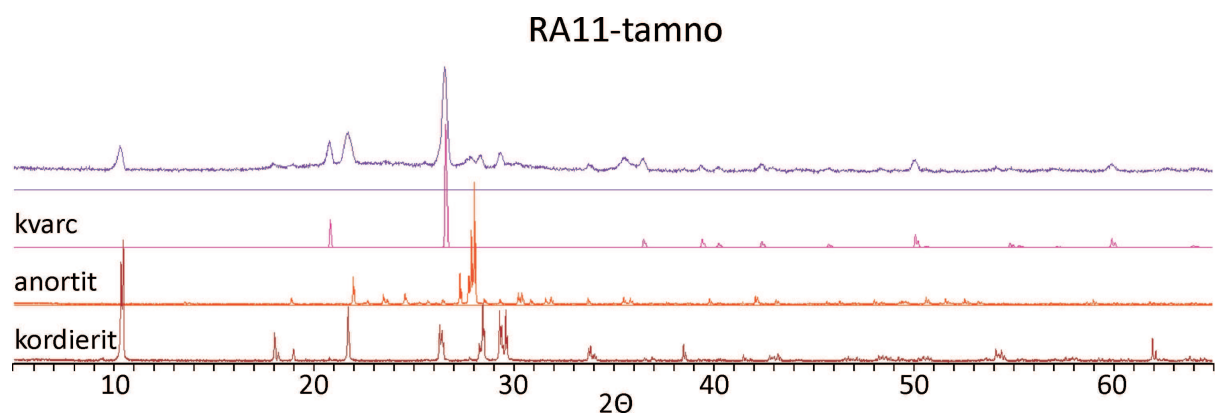
Slika 7.4.6. Difraktogrami uzorka RA7-svijetlo i identificiranih minerala kvarca, anortita i augita



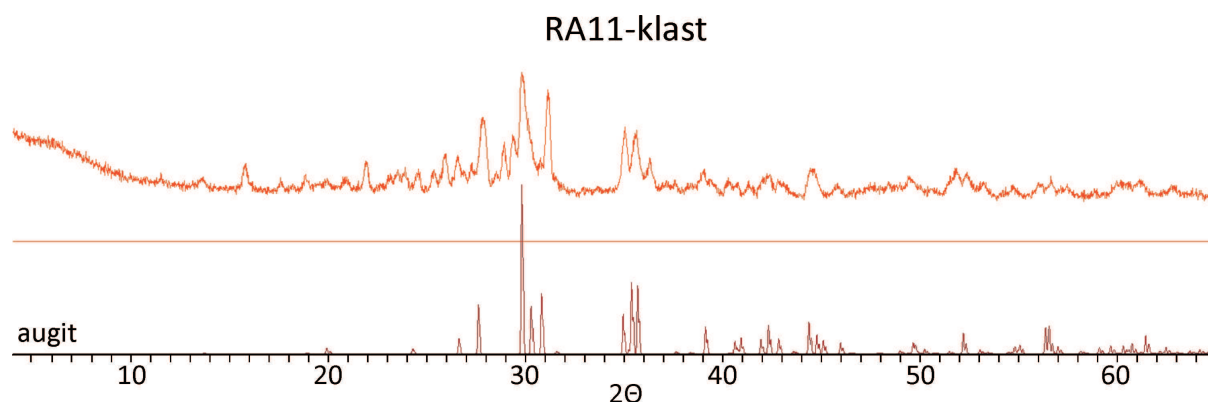
Slika 7.4.7. Difraktogrami uzorka RA7-tamno i identificiranih minerala kvarca, anortita i kordierita



Slika 7.4.8. Difraktogrami uzorka RA11-svijetlo i identificiranih minerala kvarca, anortita i augita



Slika 7.4.9. Difraktogrami uzorka RA11-tamno i identificiranih minerala kvarca, anortita i kordierita



Slika 7.4.10. Difraktogrami uzorka RA11-klast i identificiranog minerala augita

## § 8. BIOGRAFIJA

Rođena sam u Zagrebu 7. travnja 1987. g. gdje sam završila osnovnu školu. Gimnaziju Tituša Brezovačkog u Zagrebu upisala sam 2001. godine. Studij Kemije upisala sam 2005. g. na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Akademsku godinu 2007./2008. provela sam u Kansas Cityu, Kansas, SAD gdje sam pohađala interdisciplinarni program biomedicinskih znanosti na Kansas University Medical Center-u. Dodiplomski studij Kemije završila sam 2009. g. i stekla stupanj prvostupnika s radom "*Kloniranje i ekspresija genskih fragmenata transmembranskih proteina policistin 1 i 2 (PKD 1 i PKD2)*" kojeg sam izradila pod mentorstvom prof. dr. sc. Ivane Weygand-Đurašević. Diplomski studij Kemije upisala sam na istom fakultetu 2009. g., a diplomirala sam 2012. g. s radom "*Vežanje amonijevih i oksonijevih iona s derivatioma kaliks[4]arena*" kojeg sam izradila pod mentorstvom prof. dr. sc. Vladislava Tomišića i stekla zvanje magistra kemije. Godine 2011. nagrađena sam Medaljom Kemijskog odsjeka za postignuti izvrstan uspjeh na studiju.

Doktorski studij Kemije, smjer Anorganska i strukturna kemija upisala sam 2012. godine na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. U akademskoj godini 2016./2017. koristila sam CEEPUS stipendiju koja mi je omogućila jednomjesečni boravak na Department of Analytical and Environmental Chemistry Sveučilištu u Pečuhu u Mađarskoj, gdje sam analizirala uzorke za potrebe izrade doktorske disertacije.

Tijekom studija bila sam demonstrator na kolegiju "Praktikum iz fizikalne kemije". Nakon diplomiranja sudjelovala sam u izvođenju praktikumske nastave na Kemijskom odsjeku PMF-a u svojstvu vanjskog asistenta.

Od 2012. do 2015. godine bila sam zaposlena na Institutu Ruđer Bošković kao stručni suradnik u Laboratoriju za istraživanje stakala, gdje sam sudjelovala na znanstvenom projektu "Prosudba novih bioaktivnih materijala i postupaka u restaurativnoj dentalnoj medicini" kojeg je vodila prof. dr. sc. Zrinka Tarle. Od 2015. radim doktorat na PMF-u i bavim se istraživanjem prirodnih stakala i meteorita u okviru projekta "Impakti i prateći geološki događaji u razvoju Dinarida" kojeg je vodio prof. dr. sc. Tihomir Marjanac.

2015. g. sudjelovala sam na primijenjenom projektu "Vrijednosti geološke baštine" kojeg je za potrebe tvrtke URBING d.o.o. Zagreb, izvodila udruga ProGEO-Hrvatska.

Od 2018. g. do danas sudjelujem na primijenjenom projektu "Geološko istraživanje erozijskih procesa na području značajnog krajobraza Lopar" kojeg za potrebe Javne ustanove Priroda iz Rijeke izvodi udruga ProGEO-Hrvatska.

Popularizacijom znanosti bavim se od 2009. godine. Sudjelovala sam s prezentacijama i radionicama na Otvorenom danu Kemije, "Skoku u znanost" u Sisku, Festivalu znanosti u Zagrebu i na Rabu, Noći istraživača na Rabu, Svemirskim večerima u Nuštru, "Zelenom festivalu" u NSK te "Znanstvenom kutku" na Interliberu. Povremeno surađujem u Obrazovnom programu HTV-a i HRT-a. Godine 2019. bila sam koautorica stručne izložbe "Impaktori, impakti, impaktni krateri i njihove posljedice" koja je u sklopu Međunarodnog dana asteroida bila izložena u Tehničkom muzeju Nikola Tesla u Zagrebu, u Pučkom otvorenom učilištu u Rabu i na Zagrebačkoj zvjezdarnici.

Član sam udruge ProGEO-Hrvatska za promociju i zaštitu geološke baštine, gdje obnašam funkciju tajnice i sudjelujem u njihovim aktivnostima.

Član sam Meteoritical Society (METSOC) od 2016. g.

Od kraja 2013. g. član sam uredništva časopisa „Priroda”.

Sudjelovanje na znanstvenim skupovima:

2013. 23. Skup kemičara i kemijskih inženjera. Osijek 21.-24.4.2013.

2015. 23<sup>rd</sup> International karstological school "Classical karst", Caves - Explorations and studies. Postojna 15-21 June 2015.

2015. Bridging The Gap III: Impact cratering in nature, experiment and modelling. Freiburg 21-26 September 2015.

2016. 24<sup>th</sup> International Karstological School "Classical Karst"; Paleokarst. Postojna 13-17 June 2016.

2016. 79<sup>th</sup> Annual Meeting of Meteoritical Society. Berlin 7-12 August 2016.

2017. 25<sup>th</sup> International Karstological School "Classical Karst", Classical karst. Postojna 19.-23 June 2017.

2017. 5<sup>th</sup> Regional Scientific Meeting on Quaternary Geology Dedicated to Geohazards and Final conference of the LoLADRIA project "Submerged Pleistocene landscapes of the Adriatic Sea", Starigrad-Paklenica 9-10 November 2017.

2018. 26<sup>th</sup> International Karstological School "Classical Karst". Show caves and science. Postojna 18-22 June 2018.

2018. 18<sup>th</sup> International symposium and Summer school on bioanalysis. Kómarno, Slovakia, 25.-30 June 2018.

2018. 81<sup>st</sup> Annual Meeting of The Meteoritical Society, Moskva 22-27 July 2018.

## POPIS RADOVA

### ZNANSTVENI RADOVI U "CC" I "SCI" ČASOPISIMA

J. Požar, G. Horvat, M. Čalogović, N. Galić, L. Frkanec & V. Tomišić, Complexation of Oxonium and Ammonium Ions by Lower-rim Calix[4]arene Amino Acid Derivatives. *Croat. Chem. Acta* **85/4** (2012) 541–552.

A. Moguš-Milanković, K. Sklepić, M. Čalogović, M. Marciuš, K. Prskalo, B. Janković & Z. Tarle, Impedance as a measure of setting reaction in glass ionomer cements. *J. Non-Cryst. Solids* **04/389**(1) (2014) 93–103.

A. Šantić, M. Čalogović, L. Pavić, J. Gladić, Z. Vučić, D. Lovrić, K. Prskalo, B. Janković, Z. Tarle & A. Moguš-Milanković, New Insights into the Setting Processes of Glass Ionomer Cements from Analysis of Dielectric Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **98/12** (2015) 3869–3876.

M. Čalogović, T. Marjanac & S. Fazinić, Chemical composition of allochthonous melt-rocks possibly associated with proposed Krk impact structure in NW Croatia, comparison of three spectroscopic methods and recognition of possible source-rock lithology. *Geochem. Int.* **58/3** (2020) 308–320.

### SAŽETCI NA MEĐUNARODNIM ZNANSTVENIM SKUPOVIMA

N. Demoli, Z. Vučić, O. Milat, J. Gladić, D. Lovrić, Z. Tarle, V. Pandurić, D. Marović, A. Moguš-Milanković, M. Ristić & M. Čalogović, Optical approach in characterizing dental biomaterials. Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering, 2013., 8792, 87920G-1-87920G-12.

A. Moguš-Milanković, M. Čalogović, K. Prskalo, B. Janković & Z. Tarle, Electrical properties of restorative glass ionomer cements. Annual Meeting of the IADR Continental European Division, Firenze 04.-07.9.2013.

M. Čalogović, L. Pavić, B. Janković, K. Prskalo, Z. Tarle & A. Moguš-Milanković, Electrical conductivity and Mass of GIC Immersed in Deionized Water. IADR PER 2014, 7<sup>th</sup> Meeting of the Pan European Region, Dubrovnik, 10.-13.9.2014.

M. Čalogović, S. Fazinić, T. Marjanac, J. Sremac, Lj. Marjanac & A. Šimičević, Chemical Composition of Middle Permian Glass Spherules in External Dinaric Alps, Croatia. 46<sup>th</sup> Lunar and planetary science conference, The Woodlands, TX, U.S.A., 16.-20.3.2015., Abstract 1256.pdf

M. Čalogović, T. Marjanac, S. Fazinić, S. Strmić Palinkaš, A.M. Tomša & Lj. Marjanac, Chemical composition of impact glass and suevite-type partial melts of the Rab Island and their relation with the proposed Krk impact structure in Northern Adriatic, Croatia. Bridging The Gap III: Impact cratering in nature, experiment and modelling. Freiburg, Njemačka, 21.-26.9.2015. 1088.pdf

T. Marjanac, J. Sremac, S. Fazinić, M. Čalogović, A. Šimičević & Lj. Marjanac, First Discovery of Middle Permian Glass Spherules in External Dinaric Alps, Croatia - Evidence of an Oceanic Impact? 46<sup>th</sup> Lunar and planetary science conference, The Woodlands, TX, U.S.A., 16.-20.3.2015., 1257.pdf

T. Marjanac, T., M. Čalogović, Marjanac, Lj. & S. Fazinić, Karst - a trap for extraterrestrial debris. 23<sup>rd</sup> International karstological school "Classical karst", Caves - Explorations and studies (ur. N. Zupan Hajna, A. Mihevc & P. Gostiničar) Postojna, Slovenija, 15.-21.6.2015., 131–133.

T. Marjanac, A.M. Tomša, Lj. Marjanac, M. Čalogović & S. Fazinić, Krk impact structure ejecta breccia and melt rocks on the island of Rab, Croatian Adriatic: a clue on the impact target lithology. Bridging The Gap III: Impact cratering in nature, experiment and modelling. Freiburg, Njemačka, 21.-26.9.2015., 1086.pdf

M. Čalogović, T. Marjanac & S. Fazinić, Spectroscopy of impact glasses, three methods compared. Program and Book of abstracts, EXRS 2016, Gothenburg, Švedska, 19.-24.6.2016., 161.

T. Marjanac, M. Čalogović & H. Kosanović, How to measure the passage of time in karst? 24<sup>TH</sup> International Karstological School "Classical Karst"; Paleokarst, Abstracts & Guide Book (ur. B. Otoničar & P. Gostiničar), Postojna, Slovenija, 13.-17.6.2016., 22.

M. Čalogović, T. Marjanac, S. Fazinić, J. Sremac, M. Bošnjak & L. Bosak, Glass spherules in Badenian siliciclastics and carbonates of N. Croatia, possible Ries crater distal ejecta. 80. METSOC, Santa Fe, NM, U.S.A, 2017.

T. Marjanac & M. Čalogović, Possible cryogenic origin of some kamenitzas. 25<sup>th</sup> IKS, Classical karst, Postojna, Slovenija, 19.-23.6.2017., 36.

M. Čalogović & T. Marjanac, Pleistocene glass spherules from coastal External Dinarides, distal ejecta of Krk impact structure - evidence of major Pleistocene geohazard event in SE Europe. 5<sup>th</sup> Regional Scientific Meeting on Quaternary Geology Dedicated to Geohazards and Final conference of the LoLADRIA project "Submerged Pleistocene landscapes of the Adriatic Sea", Starigrad-Paklenica, 9.-10.11.2017., 9–11.

T. Marjanac, M. Čalogović, Lj. Marjanac, D. Karzić & M. Šimec, New evidence of glaciation of the Medvednica Mt. southern foothills from 80-m “BGG” borehole in central part of Zagreb terrace (NW Croatia). 5<sup>th</sup> Regional Scientific Meeting on Quaternary Geology Dedicated to Geohazards and Final conference of the LoLADRIA project “Submerged Pleistocene landscapes of the Adriatic Sea”, Starigrad-Paklenica, 9.-10.11.2017., 42–44.

T. Marjanac, M. Čalogović & A. Požgaj, Climatically controlled sedimentation in a deep cavern, south Velebit Mt., Croatia. Abstracts & Guide Book 26<sup>th</sup> International Karstological School “Classical Karst”. Show caves and science, Postojna, 18.-22.6.2018., 79.

M. Čalogović, T. Marjanac & S. Fazinić, Micro-analytical methods for elemental analysis of micrometeorites and impact spherules. 18<sup>th</sup> International symposium and Summer school on bioanalysis. Kómarno, Slovakia, 25.-30.6.2018., 21.

M. Čalogović, T. Marjanac, H. El Kerni & H. Chennaoui Aoudjehane, Shock deformation of calcite, a possible tool for reconstruction of the size of deeply eroded impact structures. Agoudal impact structure (Morocco) case study. 81<sup>st</sup> Annual Meeting of The Meteoritical Society, Moskva, Rusia, 22.-27.7.2018., (LPI Contrib. No. 2067), 6267.pdf.

T. Marjanac, M. Čalogović, S. Fazinić & Lj. Marjanac, Glass Spherules in Middle Pleistocene Glaciogenic Sediments of W. Croatia, Their Composition and Possible Origin. 81<sup>st</sup> Annual Meeting of The Meteoritical Society, Moskva, Rusia, 22.-27.7.2018., (LPI Contrib. No. 2067), 6195.pdf

#### SAŽETCI NA DOMAĆIM ZNANSTVENIM SKUPOVIMA

M. Čalogović & A. Moguš-Milanković, Električna svojstva restaurativnih dentalnih materijala (Electrical properties of restorative dental materials). 23. Skup kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, 21.-24.4.2013, poster.

M. Čalogović & T. Marjanac, Deformacija kristalne rešetke kalcita izazvana hipervisokim tlakom. Usporedba difraktograma šokiranih vapnenaca s Krka i iz Visokog Atlasa (Maroko). Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, 9.02.2018., Knjiga sažetaka, 9–10.

#### TERENSKI VODIČI

T. Marjanac & M. Čalogović, Sedimentary evidence of Pleistocene asteroid impact event on Krk Island. U: Field Guidebook DIG 4<sup>th</sup> International field workshop on DInaric Glaciation. Early/Middle Pleistocene glciations of NE Mediterranen - filling the gaps in reconstructing its



geological history and climate change; Focus on glaciogenic sedimentary palaeoenvironments of Krk Island (ur. Lj. Marjanac, T. Marjanac & M. Čalogović), 21.-26.5.2018., Baška on Krk Island, 4–16.

### STRUČNI ČLANCI

M. Čalogović, Kemijski (silikatni) vrt - jedan pokus za obrazovanje u STEM području. *Kemija u industriji* **69/1-2** (2020) 43–46. doi:10.15255/KUI.2019.034

### POPULARIZACIJSKI ČLANCI

M. Čalogović, Što je to staklo? *Priroda* **12** (2013) 54–58.

M. Čalogović, Ledi li se voda pri nula stupnjeva? *Priroda* **2** (2014) 57–58.

M. Čalogović, Kako reciklirati papir? *Priroda* **5** (2014) 35–36.

M. Čalogović, Daniel Gabriel Fahrenheit. *Priroda* **12** (2014) 37–41.

M. Čalogović & T. Marjanac, Njegovo veličanstvo - termometar. *Meridijani* **189** (2016) 25–29.