

# Mineraloške i geokemijske značajke boksita iz ležišta "Mamutovac Ia"

---

**Teskera, Dominik**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:194961>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-04**



*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Dominik Teskera

**MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE  
BOKSITA IZ LEŽIŠTA “MAMUTOVAC IA”**

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Dominik Teskera

**MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE  
BOKSITA IZ LEŽIŠTA “MAMUTOVAC IA”**

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

Mentor:  
doc. dr. sc. Hana Fajković  
dr. sc. Nikolina Ilijanić

Zagreb, 2021.

## *Zahvale*

*doc. dr. sc. Hani Fajković na prijedlogu i sveobuhvatnom pristupu temi, mentorstvu, dostupnosti i savjetima tijekom procesa izrade diplomskog rada*

*dr. sc. Nikolini Ilijanić na mentorstvu, pomoći te poučnim i korisnim savjetima tijekom laboratorijskog rada i interpretacije podataka*

*Nikoli Gizdavcu na fotografijama i nadzoru istražno-geološkog bušenja boksita*

*Zavodu za mineralne sirovine, Hrvatskog Geološkog Instituta, na ustupanju materijala i instrumenata za potrebne analize; posebno zahvaljujem Ivoni Ivkić Filipović i Erli Kovačević Galović na ugodnoj atmosferi te pomoći prilikom pripreme i obrade uzoraka*

*projektu REEBAUX (Prospects of REE recovery from bauxite and bauxite residue in the ESSE region), pod pokroviteljstvom EIT Raw Materials (RIS) te vodstvom prof. dr. sc. Nenada Tomašića, u sklopu kojega su prikupljeni uzorci i materijali korišteni u diplomskom radu*

*svojoj obitelji na strpljenju, potpori i savjetima tijekom cijelog školovanja; dodatno hvala bratu Benjaminu na pomoći u izradi grafičkih prikaza za diplomski rad*

*svim kolegicama i kolegama na prijateljstvu, motivaciji i podršci tijekom zajedničkog studiranja*

*svom nastavnom i nenastavnom osoblju Geološkog odsjeka na prenesenom stručnom i općem znanju te na uloženom vremenu i trudu koji mi je učinio ugodnijim boravak na fakultetu tijekom i izvan nastave*

*svim prijateljima i poznanicima čije je društvo ispunilo vrijeme izvan fakulteta te na taj način obilježilo moje studentske dane*

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Diplomski rad  
**MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE BOKSITA IZ LEŽIŠTA  
“MAMUTOVAC IA”**

**Dominik Teskera**

**Rad je izrađen:** Mineraloško-petrografski zavod, PMF, Zagreb, Horvatovac 95  
Zavod za mineralne sirovine, HGI, Zagreb, Ul. Milana Sachsa 2

**Sažetak:**

Provedbom istražno-geološkog bušenja na ležištu boksita „Mamutovac Ia“ dobivena je bušotinska jezgra boksita duljine 25 metara. S ciljem ispitivanja geokemijskog i mineraloškog sastava bušotinske jezgre te njegove promjene s dubinom, detaljnije su se analizirala 42 uzorka. Difrakcijom rendgenskih zraka na prahu (XRPD) utvrđeno je kako su glavne mineralne faze u boksitu böhmrit, gibbsit, hematit i anatas te da se uz njih pojavljuju faze kaolinita, goethita i rutila. Kombinacijom emisijske i masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-ES/MS) izmjereno je da značajni udio kemijskog sastava čine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  te da uzorci sadrže koncentracije REE (351,84-812,85 ppm). Iako su koncentracije REE uglavnom povišene u dubljim dijelovima jezgre, primijećeno je kako duž jezgre dolazi do značajne frakcionacije REE. Rezultati mjerenja magnetskog susceptibiliteta (MS) ukazuju na prisutnost superparamagnetičnih minerala u gornjim intervalima jezgre. Dodatne interpretacije i klasifikacije pokazale su ujednačenost jezgre te okarakterizirale glavninu uzoraka kao boksite nastale jakom laterizacijom bazičnih, mafičnih stijena.

**Ključne riječi:** boksiti, Mamutovac (Promina), elementi rijetkih zemalja (REE)

**Rad sadrži:** 64+ XXV stranica, 27 slika, 15 tablica, 54 literaturnih navoda i 4 tabli

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

**Mentor:** doc. dr. sc. Hana Fajković, PMF, Zagreb

dr.sc. Nikolina Ilijanić, znanstveni suradnik, HGI, Zagreb

**Ocjenjivači:** doc. dr. sc. Hana Fajković, doc. dr. sc. Andrea Čobić, doc. dr. sc. Borna Lužar-Oberiter

**Datum završnog ispita:** 23. veljače. 2021.

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

**Master Thesis**

**MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL PROPERTIES OF BAUXITE IN  
“MAMUTOVAC IA” DEPOSIT**

**Dominik Teskera**

**Thesis completed in:** Division of Mineralogy and Petrology, PMF, Zagreb, Horvatovac 95  
Department for Mineral Resources, CGS, Zagreb, Ul. Milana Sachsa 2

**Abstract:**

In order to determine geochemical and mineralogical properties of bauxite deposit “Mamutovac Ia”, along with their distribution pattern, 25 meters-long core was obtained by geological exploration drilling. Subsequently, 42 samples were collected from different parts of the drilling core. The X-ray powder diffraction analysis (XRPD) pattern indicated presence of boehmite, gibbsite, hematite and anatase as main mineral phases and presence of kaolinite, goethite and rutile as additional mineral phases. Results of geochemical analysis obtained by inductively coupled plasma emission/mass spectrometry (ICP-ES/MS) indicated that majority of geochemical content are composed of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ . Also, geochemical analysis indicated significant content of REE (351,84-812,85 ppm). In spite of general enrichment of REE in lower parts of core, significant fractionation of REE along the core was observed. Magnetic susceptibility measurements (MS) determined presence of superparamagnetic minerals in upper part of bauxite core. Common classifications showed consistence of the core and characterized majority of samples as bauxites originated from basic, mafic precursors which underwent strong laterization.

**Keywords:** bauxites, Mamutovac (Promina), rare earth elements (REE)

**Thesis contains:** 64+XXV pages, 27 figures, 15 tables, 54 references, and 4 plates

**Original in:** Croatian

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

**Supervisor:** Hana Fajković, Ph.D., Assistant Professor, Faculty of Science, Zagreb

Nikolina Ilijanić, Ph. D., research associate, HGI-CGS, Zagreb

**Reviewers:** Hana Fajković, Ph.D., Assistant Professor; Andrea Čobić, Ph.D., Assistant Professor; Borna Lužar-Oberiter, Ph.D., Assistant Professor

**Date of the final exam:** 23.02.2021.

## Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Pregled dosadašnjih istraživanja .....	2
2.1 Boksiti.....	2
2.2 Krški boksiti.....	3
2.3 REE i njihovo ponašanje u krškim boksitima.....	5
2.4 Pregled istraživnog područja.....	9
2.5 Geološke jedinice na istraživnom području .....	10
2.6 Tektonski i strukturni elementi istraživnog područja .....	12
3. Materijali i metode istraživanja.....	14
3.1 Uzorci.....	14
3.2 Labaratorijski rad.....	17
3.2.1 Makroskopski opis i određivanje boje prema Munsellovu sustavu boja.....	17
3.2.2 Rendgenska difrakcijska analiza .....	18
3.2.3 Spektrometrija induktivno spregnutom plazmom .....	20
3.2.4 Magnetski susceptibilitet .....	23
4. Rezultati .....	26
4.1 Makroskopski opis jezgre i određivanje boje prema Munsellu .....	26
4.2 Rendgenska difrakcijska analiza.....	27
4.3 Spektrometrija induktivno spregnutom plazmom.....	29
4.3.1 Distribucija glavnih oksida.....	29
4.3.2 Distribucija elemenata u tragovima.....	33
4.3.3 Distribucija REE.....	33
4.3.4 Normalizacija uzoraka .....	36
4.3.5 Digestija zlatotopkom.....	39
4.4 Magnetski susceptibilitet .....	40
4.5 Korelacijska analiza.....	42

---

5. Rasprava .....	44
6. Zaključak .....	56
7. Literatura .....	58
8. Popis slika i tablica:.....	63
9. Table.....	VI
10. Prilozi .....	XIV



## **1. Uvod**

U sklopu REEBAUX projekta provedeno je geološko istražno bušenje na području ležišta Mamutovac Ia, pod voditeljstvom i koordinacijom Hrvatskog geološkog instituta (HGI), Zavoda za mineralne sirovine. Kao rezultat geološko istražnog bušenja dobivena je 25-metarska bušotinska jezgra boksita. Proučavanje različitih dubinskih intervala dobivene bušotinske jezgre omogućuje praćenje geokemijskih i mineraloških promjena duž vertikalnog profila boksitnog ležišta. Ležište Mamutovac Ia je boksitno ležište, gornjoeocenske starosti u području općine Promina, u Dalmatinskoj zagori. Sve dosadašnje podatke o eksploatacijskim rezervama ležišta Mamutovac Ia i geološke karte tog područja, HGI je dao na korištenje za izradu ovog diplomskog rada, kao i geokemijske podatke bušotine boksita dobivene u sklopu REEBAUX projekta. Dva glavna razloga koja čine ležište Mamutovac Ia zanimljivim za istraživanje su potvrđene i dostatne eksploatacijske rezerve te činjenica da su krški boksiti potencijalni izvor elemenata rijetkih zemalja (REE). REE je grupa od 17 elemenata (La, lantanoidi, Y i Sc) koji zbog svoje atomske strukture imaju karakteristična svojstva koja ih čine široko primjenjivim u sve zastupljenijoj niskougličnoj i visokorazvijenoj tehnologiji. Cilj diplomskog rada je pomoću metoda emisijske i masene spektrometrije induktivno spregnutom plazmom (ICP-ES/MS), difrakcije rendgenskih zraka (XRD) i magnetskog susceptibiliteta (MS) utvrditi i usporediti kemijski i mineralni sastav različitih intervala boksitne jezgre. Poseban naglasak biti će stavljen na ispitivanje zastupljenosti te distribuciju REE i glavnih mineralnih faza u kojima su REE zastupljeni.

## 2. Pregled dosadašnjih istraživanja

### 2.1 Boksiti

Boksit je naziv za sedimentnu stijenu koja nastaje kao produkt alteracija i kemijskog trošenja u humidnim tropskim i subtropskim uvjetima (prosječna temperatura viša od 22 °C, godišnja količina padalina viša od 1,2 m) te sadrži visok udio rezidualnih aluminijskih (oksi)hidroksida zbog kojeg je ujedno i glavna ruda za proizvodnju aluminijskih (D'Argenio & Mindszenty, 1995; Ahmanejad et al., 2017). Glavnu mineralnu sastavu boksita čine aluminijski minerali gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), böhmrit ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) i dijaspor ( $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ), ali i drugi minerali otporni na trošenje kao što su hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethit ( $\text{FeOOH}$ ), kvarc ( $\text{SiO}_2$ ), rutil/anatas ( $\text{TiO}_2$ ) i kaolinit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). Iako Bardossy (1982) navodi kako su kroz povijest brojni znanstvenici predlagali različite klasifikacije boksita i njihovih ležišta, danas najuvrženija klasifikacija ističe tri različita tipa boksita prema njihovoj genezi i vrsti stijena u podini: lateritni, Tikhvin tip i krški boksiti. Određena ležišta boksita su intermedijarnog karaktera pa su opisana kao prijelazi između krških i lateritnih ili krških i Tikhvin tipa boksita (Bardossy, 1982). Globalno najrasprostranjeniji tip boksita su lateritni boksiti na koje otpada 88% boksitnih ležišta u svijetu. Lateritni boksiti uglavnom nastaju intenzivnim kemijskim trošenjem (lateralizacijom) aluminosilikatnih stijena te se talože *in situ* na istim aluminosilikatima. Na taj način tekstura i kompozicija lateritnih boksita je izravno povezana sa stijenama u podini iz kojih boksiti nastaju. Najdominantniji aluminijski mineral u lateritnim boksitima je gibbsit (Hao et al., 2010; Ahmanejad et al., 2017). Najrjeđe zastupljen tip boksita u svijetu je Tikhvin tip. Ovoj vrsti boksita pripisuje se tek 0,5% ležišta boksita u svijetu, a njime se opisuju ležišta nastala erozijom prethodnih lateritnih boksita. Detritus, nastao kao posljedica trošenja, transportira se, naliže na aluminosilikatne stijene i tvori alohtona ležišta boksita koja ne pokazuju nikakvu primjetnu povezanost s originalnim rezidualnim profilom. (Abedini & Calagari, 2014; Ahmanejad et al., 2017). Krški boksiti čine oko 20% svih boksitnih ležišta na svijetu. Formirani su na erodiranoj površini karbonatnih stijena različitog stupnja okršnosti (Bardossy, 1982). U depresijama karbonatnog paleoreljefa dolazi do akumulacije reziduala nastalog trošenjem aluminosilikatnih minerala iz kojih se formiraju krški boksiti (Gow & Lozej, 1993).

## 2.2 Krški boksiti

Budući da je ležište Mamutovac Ia, proučavano u ovome diplomskom radu, upravo ležište krških boksita, izdvojeno je ovo poglavlje kao kratak prikaz općenitih saznanja o krškim boksitima.

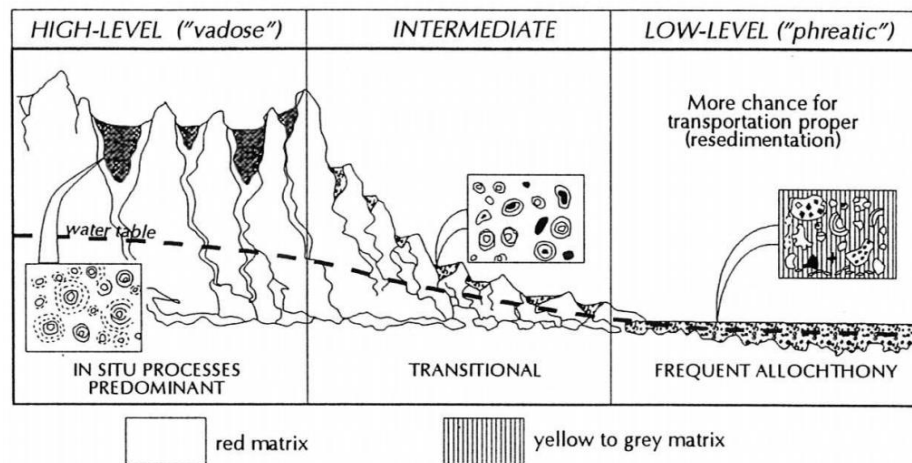
Stvaranje krških boksita događa se kroz više faza: tijekom trošenja, transporta, taloženja, dijageneze i supergenog ispiranja. Geološki mehanizmi koji sudjeluju u formaciji boksitnih ležišta su boksitizacija, odnosno laterizacija materijala, bogatog alumosilikatima, koji se akumulira u kršu, kemijski transport aluminijske otopine iz kore trošenja i mehanizmi izdizanja boksitnog materijala do površinskih vapnenaca (Ahmanjad et al., 2017).

Zaključci geologa suglasni su kako je izvor materijala za stvaranje krških boksita poligenetskog podrijetla. Svaka magmatska, metamorfna, ofiolitska ili sedimentna stijena izložena humidnim tropskim uvjetima, koji omogućuju feralitno trošenje, može biti pretvorena u boksit uslijed transporta, površinskim vodama ili vjetrom, prema krškom terenu te prilikom miješanja s piroklastitima i ostacima karbonatnih stijena trošenih *in situ*. Zbog toga, za razliku od lateritnih boksita, prepoznavanje stijena prekursora (izvorišnih stijena) krških boksita uglavnom je problematično (Özlü, 1983).

Boksitizacija može započeti već tijekom transporta trošenog materijala i nastaviti nakon taloženja. Talozenje se s obzirom na intenzitet dijagenetske boksitizacije može okarakterizirati kao pretežno alohtono ili autohtono. Kada se govori o boksitima, pojam alohtono označuje sediment koji je boksitiziran izvan mjesta na kojem je istaložen, a na mjesto taloženja je donesen fluvijalno ili pokretima masa (eng. *mass-movement*). Autohtono označava da je izvorni materijal boksitiziran *in situ* kao rezultat procesa sličnih feralitizaciji. Autohtono ne označuje da je izvorni materijal isključivo lokalnog podrijetla, odnosno moguće je da je transportiran posredstvom vjetra i vode u krški okoliš (D'Argenio B. & Mindszenty A., 1995).

Geokemija taložno/dijagenetskog okoliša u kojem nastaju boksiti može biti okarakterizirana kao vadozna ili freatska. Navedeni pojmovi opisuju odnos mjesta akumulacije te dijageneze i nivoa podzemne vode koji ima ključnu ulogu u kontroli Eh i pH uvjeta. Vadozni boksiti karakterizirani su prisustvom hematita i goethita kao primarnim željezovitim mineralima u pratnji gibbsita i böhmita. Bogati su „boksitofilnim“ elementima u tragovima V, Co, Ni, Cr, Zr i u pojedinim slučajevima elementima rijetkih zemalja (eng. *Rare-earth element*, REE) koji se

uglavnom koncentriraju na dnu vertikalnog profila. Unutar freatskih boksita glavni željezoviti minerali su goethit, siderit i pirit koji zajedno s kloritom prate aluminijeve minerale dijaspor i böhmit. Freatski boksiti karakteristično sadrže manje elemenata u tragovima koji nemaju pravilnu distribucija unutar profila. Također freatski boksiti sadrže uočljive tragove materijala nastalog biljnim raspadom. Taložni i dijagenetski facijesi nisu nužno identični. Boksit istaložen u vadoznom facijesu gdje postoji nedostatak drenaže može biti podvrgnut freatskim uvjetima tijekom i nakon početka zatrpavanja. Promjene uvjeta generiraju i promjene u mineralogiji i geokemiji boksita. Jedan od bitnih faktora koji određuje geokemiju i litologiju facijesa je morfologija krškog terena. Vadozni boksiti uglavnom zapunjavaju vrtače znatnih dubina, a freatski boksiti plići krški reljef (Slika 1) (D'Argenio B. & Mindszenty A., 1995).



Slika 1. Shematski prikaz odnosa morfologije krša i geokemije taložno/dijagenetskog okoliša boksita (preuzeto iz D'Argenio B. & Mindszenty A, 1995)

Kao što je već spomenuto, unutar krških boksita prisutne su određene razlike u prirodi ležišta pa postoje različite detaljnije podjele. Bardossy (1982) je upotpunio podjelu krških boksita koju je predložio Bushinsky (1964) i izdvojio šest tipova krških boksita koje je opisao geografskim terminima: mediteranski tip, Timan tip, kazahstanski tip, Ariège tip, Salento tip i Tulsk tip. Granice između različitih tipova krških boksita nisu oštre pa brojni boksiti posjeduju karakteristike više tipova. Također Bardossy (1982) je ležišta krških boksita svrstao u sedam geografskih zona krških boksita: Mediteran, Iran-Himalaja, Pacifik, Istočna Azija, Ural-Sibir-Centralna Azija, Karibi, Sjeverna Amerika. Gotovo unutar cijelog pojasa mediteranski boksiti se povezuju s periodima u kojima su karbonatne stijene bile dio kopna te ukazuju na lokalne i regionalne diskontinuitete (Boni et al., 2013).

### 2.3 REE i njihovo ponašanje u krškim boksitima

Elementi rijetkih zemalja (REE) je naziv za grupu elemenata koju je krajem 18. stoljeća otkrio finski kemičar Gadolin. Od jednog kemijskog elementa, grupa je, do danas, narasla na 17 kemijskih elementa (Crnički, 1989). U ovom diplomskom radu, pojam REE odnosi se na lantan (atomski broj  $Z = 57$ ), 14 lantanida, od cerija ( $Z = 58$ ) do lutecija ( $Z = 71$ ), itrij ( $Z = 39$ ) te skandij ( $Z = 21$ ). Ovakva definicija REE je najuobičajenija, premda se ponekad naglašava različitost itrija i skandija od ostatka grupe te se prikazuje kao REE+Y+Sc. Također, učestala je podjela na lake (eng. *Light rare earth elements, LREE*) i teške (eng. *heavy rare earth elements, HREE*) elemente rijetkih zemalja. Pojam LREE podrazumijeva elemente lantan (La), cerij (Ce), praseodimij (Pr), neodimij (Nd) i samarij (Sm), dok se HREE odnosi na europij (Eu), gadolinij (Gd), terbij (Tb), disprozij (Dy), holmij (Ho), erbij (Er), tulij (Tm) i lutecij (Lu). U ponekim analizama koristi se i pojam srednjih REE (eng. *middle rare earth elements, MREE*) koji obuhvaća elemente Sm, Eu i Gd. Lantanid prometij (Pm) se ne nalazi u prirodi te je stoga izostavljen iz podjela (Helman & Duncan, 2018). U seriji lantanida dolazi do postepenog smanjenja ionskog radijusa što ima značajnu ulogu u ionskim zamjenama, formiranju kompleksnih spojeva i ponašanju REE u različitim pH i Eh uvjetima. Ta pojava naziva se kontrakcija lantanida i do nje dolazi zbog povećanja broja elektrona u unutrašnjim 4f ljuskama uslijed povećanja rednog broja (Crnički, 1989). Uobičajeno oksidacijsko stanje svih elemenata iz grupe REE je  $3+$ . U prirodi se također pojavljuju  $Ce^{4+}$  koji u kiselim sredinama ima jak oksidacijski učinak i  $Eu^{2+}$  ion prisutan u pojedinim mineralima i vodenim otopinama (Crnički, 1989). Zbog svoje atomske strukture, REE imaju karakteristična svojstva zbog kojih su široko primjenjivi u sve zastupljenijoj niskougljičnoj i visokorazvijenoj tehnologiji. Budući da se elementi rijetkih zemalja proizvode gotovo u potpunosti izvan Europe, Europska komisija ih je već 2011. godine uvrstila na popis kritičnih sirovina s ciljem da se opskrba kritičnim sirovinama učini sigurnom, održivom i cjenovno pristupačnom. Boksitna ležišta, zbog povišenih koncentracija REE u svojem sastavu, prepoznati su kao jedno od potencijalnih izvora REE koji bi mogao podmiriti dio europskih potreba za njima.

Važno je naglasiti kako se ponašanje REE u sedimentnim stijenama razlikuje u odnosu na njihovo ponašanje u magmatskim i metamorfnim stijenama. Glavna je razlika što su REE u sedimentnom ciklusu poprilično pokretni. Njihova pokretljivost se uglavnom veže uz vodu, bilo da su otopljeni kao ioni i kompleksni ioni ili adsorbirani na koloidnim česticama gline. Zbog toga

nakon intenzivnog trošenja stijena u prostorima vlažne (humidne) klime, posebno gdje se izmjenjuju vlažne i suhe tople sezone, dolazi do snažne migracije REE. Kod migracije REE u sedimentološkom ciklusu postoje razlike u ponašanju LREE i HREE. Razlog tome je što LREE imaju veći ionski radijus i bazičniji su u odnosu na HREE (Homjakov, 1963; Maksimović 1976; Podporina, 1985). LREE u kiseloj sredini brzo odlaze u otopine kao samostalni ioni ili grade topive kompleksne spojeve s ionima hidrokarbonata, fluora, fosfora, kalija, natrija te humusnim ionima pa slobodno migriraju u kiseloj vodi. U bazičnoj sredini LREE su slabo pokretni, ne odlaze u otopinu, a oni prisutni u otopini se brzo adsorbiraju na koloidnim česticama gline pa u bazičnim sredinama LREE mogu migrirati isključivo pomoću čestica gline (Crnički, 1989). S druge strane, u kiseloj sredini, HREE su teško pokretljivi iz razloga što ne mogu ući u pokretne kompleksne spojeve u kiseloj vodi, a ukoliko budu prisutni u ionskim ili kompleksnim oblicima ubrzo se adsorbiraju na koloidne čestice gline. U bazičnim okolišima HREE lako grade topive kompleksne spojeve i brzo migriraju vodom (Crnički, 1989). Zbog toga u kršu, gdje su vode bazične, u depresijama zaostaju gline s velikim sadržajem LREE, dok HREE bivaju odneseni vodom kroz prirodne kanale otjecanja. Više vrijednosti  $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  ukazuju na duži transport izvornog mineralnog materijala tijekom kojeg je isti bio duže izložen bazičnim površinskim vodama u kršu (Vukotić & Dragović, 1982)

Kako bi se moglo razumjeti obogaćenje REE u boksitima, potrebno je razmotriti ponašanje tih elemenata u procesima trošenja izvorišnog stijenskog materijala, njihov transport iz kore trošenja u krške depresije i ponašanje tijekom boksitizacije. Proučavanjem ponašanja REE tijekom trošenja, otkriveno je kako u gornjim kiselim dijelovima trošenog profila dolazi do otapanja i selektivnog uklanjanja REE zbog otopina koje prodiru prema podini i otjecanja. U dubljim dijelovima profila, gdje prevladavaju alkalni uvjeti, javlja se obogaćenje REE. Ishodišni mineralni materijal koji sadrži REE, može se transportirati vjetrom ili vodom. Kod transporta vjetrom REE se prenose u sastavu mineralnih zrna rezistentnih minerala i koloidnih čestica gline i sitnog praha te prilikom transporta ne dolazi do promjene ukupne količine REE ili odnosa  $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ . Prilikom transporta vodom dolazi do akumuliranja REE na koloidne čestice gline i praha. U kiselim vodama akumuliraju se HREE, a u bazičnim vodama LREE. REE se također mogu transportirati kao samostalni ioni ili u sastavu kompleksnih iona. Ioni LREE prenose se u kiselim vodama, a u bazičnim krškim vodama pokretni su ioni HREE. U prvom transportnom ciklusu količina REE i

njihova distribucija bit će slične količini i distribuciji REE u ishodišnoj stijeni. Nakon nekoliko ciklusa transporta, pretaloživanja i miješanja sedimenta različitog izvora i sastava, gubi se sličnost raspodjele REE s matičnim stijenama (Crnički, 1989). Tijekom boksitizacije i otapanja silicija, otapaju se i REE koji mogu migrirati prema podini ležišta kao otopljeni hidroksidi kod nižih pH vrijednosti i kao hidrokarbonati i kompleksni spojevi kod viših pH vrijednosti. Boksitizacija i kretanje REE prema podini ležišta može potrajati do prekrivanja ležišta krovinskim naslagama, odnosno do smanjenja vodopropusnosti boksita (Crnički, 1989). Maksimović & Panto (1991) navode kako stupanj boksitizacije i koncentracija REE unutar vertikalnog profila ovise o kemijskom i mineraloškom sastavu izvorišnog materijala, debljini ležišta, trajanju procesa boksitizacije i klimatološkim i hidrološkim uvjetima koji utječu na mobilnost pojedinih elemenata. Također unutar istog rada (Maksimović & Panto, 1991) navodi se kako u većini krških ležišta, u kojima se boksiti formiraju *in situ*, primjećuje se korelacija između koncentracija REE u bazalnom dijelu profila i stupnja boksitizacije (kvaliteti boksita), odnosno uklanjanju silicijeva dioksida.

Deadly et al. (2014) u svojem radu navodi kako su glavni parametri koji kontroliraju koncentraciju REE u boksitima intenzitet ispiranja meteorskom vodom, pH, udio željeza i prisutnost liganda (npr. ligandi vezani na fluor). Svoju tezu potkrepljuje navodeći sljedeća zapažanja. Ispiranje boksita meteorskom vodom može momentalno mobilizirati adsorbirane REE te utjecati na njihovu distribuciju unutar ležišta. Također, zbog svoje blago kisele prirode meteorska voda ima utjecaj na pH uvjete u kori trošenja. Suprotno meteorskoj vodi, zbog bazične prirode krša, vode u kršu imaju visok pH. Shodno tome različiti dijelovi boksitnog ležišta mogu biti izloženi različitim pH uvjetima koji određuju ponašanje REE. Željezoviti minerali, kao što je goethit, imaju snažnu sposobnost vezanja mobilnih REE, posebno LREE u rezidualnim naslagama bogatih željezom. Zbog toga postoji pozitivna korelacija između  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\sum\text{REE}$ . Boksiti su tipično osiromašeni na fluor pa dolazi do supstitucije fluora s -OH skupinom čime se formiraju kemijski spojevi koji tvore autigene REE minerale. Zbog toga stupanj uklanjanja elemenata, kao što je fluor, kontrolira tip minerala koji će nastajati, a samim time utječe i na koncentraciju REE. S druge strane, postoje znanstveni radovi (Maksimović, 1976; Maksimović & De Weisse, 1979) koji dokazuju kako ni sekundarni procesi (piritizacija, deferitizacija, resilifikacija) ni tektonski pokreti u ležištima krških boksita ne mogu poremetiti primarnu vertikalnu distribuciju REE i odnose  $\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}$  nastale u trenutku boksitizacije.

Ahmanejad et al. (2017) navode kako postoje četiri glavne vrste pojavljivanja REE u krškim boksitima, a to su: zamjene sličnih iona u pojedinim mineralima (npr. gibbsit, dijaspor i boehmit), adsorpcija na površini alumosilikata i minerala glina, REE nošeni na detritalnim mineralima i građenje autigenih REE minerala. Autigeni minerali REE formiraju se ukoliko se ležištu zadovolje sljedeći uvjeti: relativno visok inicijalni sadržaj REE izvornog stijenskog materijala, intenzivna drenaža velike količine procjedne vode i formiranje visoko kvalitetnih boksita te prisutnost efektivne geokemijske barijere koju tvore podinski vapnenci (Maksimović, 1991). Ukoliko se zadovolje navedeni uvjeti, procjedne vode, tijekom boksitizacije, mobiliziraju REE koji su adsorbirani na glinama. Fluidi koji nose REE spuštaju se kroz ležište dok ne dosegnu karbonatnu podlogu te ondje bivaju zarobljeni. U takvim uvjetima dolazi do stvaranje autigenih REE minerala ukoliko kumulativno vrijednosti REE budu dovoljno visoke. Prema Deady et. al. (2014) kako bi se formirali autigeni REE minerali, inicijalna koncentracija REE adsorbiranih na glini mora biti veća od 1000 ppm-a. Isti autor navodi kako je najčešći autigeni mineral hydroxylbastnasit-(Nd)  $(\text{Nd}(\text{CO}_3)(\text{OH}))^{14,30}$ .



## 2.4 Pregled istraživanog područja

Neaktivno eksploatacijsko polje Mamutovac nalazi se unutar općine Promina u Šibensko-kninskoj županiji. Na zapadu graniči s Nacionalnom parkom „Krka“, a proteže se prema istoku između zaseoka Popovići i Škarice do Validžića. Neaktivno eksploatacijsko polje ima oblik mnogokuta čija površina iznosi 596 hektara. Stanje eksploatacijskih rezervi 2005. godine iznosilo je 290 918 tona (Kruk et al., 2014). U području prominskog ravnjaka, osim Mamutovca, postoji niz drugih gornjoeocenskih ležišta boksita. Između planine Promine pa sve do Drniša gornjoeocenski boksiti razvijeni su uz nekoliko velikih struktura, najčešće na krilima antiklinala i sinklinala, zbog čega su smješteni u poprilično pravilnim nizovima i zonama (Marković, 2002). Kruk et al. (2014) navode kako su gornjoeocenska prominska ležišta boksita nastala pod utjecajem srednjoeocenskih orogenetskih pokreta koji su prekinuli mirnu morsku sedimentaciju. Uslijed izdizanja terena, dolazilo je do akumuliranja boksitnog materijala u paleokršu. Isti autor navodi kako su ležišta koritasta i džepasta, dužine i preko 100 metara te da kakvoća boksita (udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ ) varira od ležišta do ležišta. Također, nerijetko je prisutna nejednolika kakvoća unutar jednog ležišta. Primijećeno je kako eocenska ležišta boksita sadrže između 2 i 3%  $\text{TiO}_2$ , dok ostali strateški rijetki metali i elementi nisu ranije analizirani (Kruk et al., 2014). Prema Markoviću (2002) kemijski sastav boksita Mamutovca određen je sljedećim koncentracijama glavnih elemenata:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (44,33%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (24,22%),  $\text{SiO}_2$  (7,70%),  $\text{TiO}_2$  (2,75%) i gubitak žarenjem 21%.

Unutar samog neaktivnog eksploatacijskog polja Mamutovac nalazi se nekoliko ležišta boksita među kojima je i ležište Mamutovac Ia. Samo ležište Mamutovac Ia smješteno je u blizini mjesta Bogatići, uz cestu Čitluk-Roški slap. U podini ležišta boksita nalaze se gornjokredni vapnenci. Krovinu ležišta čine prominski vapnenci u izmjeni s konglomeratima. Eksploatacijske rezerve boksita u ležištu iznose 112 000 tona. Kruk et al. (2014) navode kako je Mamutovac Ia jedino boksitno ležište za koje postoje ažurirane i potvrđene rezerve te da je zbog toga jedino prominsko ležište u kojemu je eksploatacija boksita u sadašnjoj situaciji realna. Isti autori dodaju kako je položaj rudnog tijela vrlo pogodan za eksploataciju površinskim kopom.

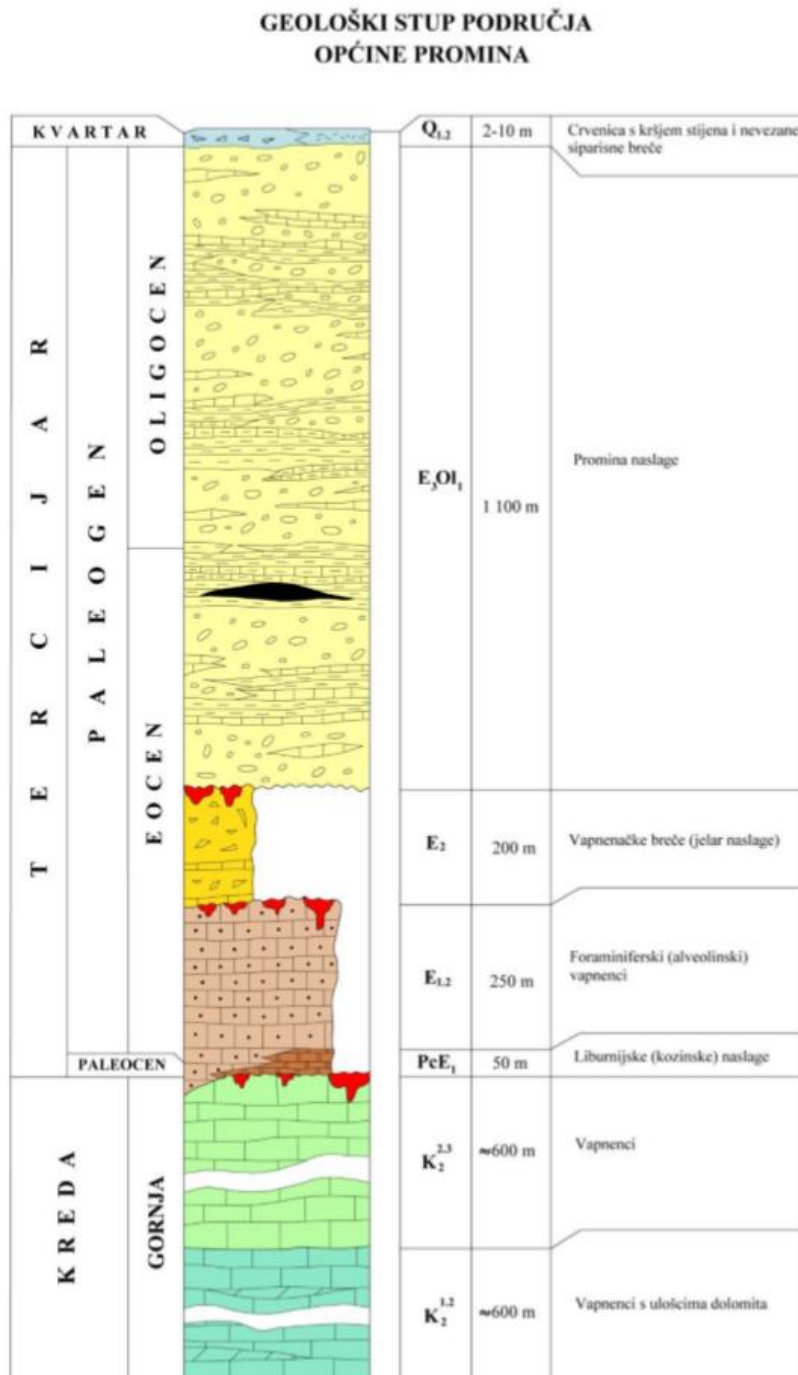
## 2.5 Geološke jedinice na istraživanom području

Na Osnovnoj geološkoj karti Republike Hrvatske, općina Promina može se pronaći na sjeverozapadnom dijelu lista Drniš (Slika 3, Slika 4). U tumaču za list (Dimitrijević et al., 1978) opisane su litostratigrasfske jedinice koje nalazimo u općini Promina, odnosno na području eksploatacijskog polja Mamutovac. U području Mamutovca prisutne su naslage gornje krede, paleogena i kvartara. Naslage gornje krede karakteriziraju karbonatne stijene, dok se paleogenske naslage sastoje od Promina naslaga. Kvartarni sedimenti prisutni su tek kao nanosi u depresijama (Slika 2).

Naslage gornje krede u jugozapadnom dijelu općine Promina zastupljene su rudistnim vapnencima turonske i senonske starosti. Naslage karakteriziraju svijetlosmeđi i sivkasti uslojeni vapnenci i bijeli do ružičasti kristalični, debelo uslojeni biogeni vapnenci koji se kontinuirano talože na vapnence prethodne jedinice. Gornjokredne naslage graniče s mlađim naslagama, a samu granicu, idući od Krke prema Čikoli, definiraju brojne pojave i ležišta boksita (Kruk et al., 2014).

Prominske naslage su transgresivne na krednim i starijepaleogenskim naslagama te čine krovinu eocenskom boksitnom horizontu. Sačinjene su od konglomerata, breča, vapnenaca, vapnenih lapora, laporovitih vapnenaca i lapora. Ponegdje se u laporima mogu pronaći slojevi i leće ugljena. Prominske naslage karakteriziraju česte bočne i okomite izmjene njenih litoloških članova. O izmjenama marinskih i kopnenih litofacijesa svjedoče naslage s morskim fosilima (puževi, školjke, ježinci, koralji) te naslage s ostacima tropskog bilja (palme, lopoči, eukalptusi) i kopnenih životinja (*Antracotherium dalmatinum*). Heterogenost naslaga posljedica je sedimentacije u deltama prepletenih rijeka. Donos materijala rijekom se odvijao relativno brzo te su na pojedinim lokacijama pronađene deformacije teksture, tragovi utiskivanja, klizne bore i rjeđe graduirana slojevitost (Kruk et al., 2014).

Kvartarne tvorevine na području Mamutovca su naplavni materijali uz rijeku Krku. Riječ je o pretaloženoj ilovači, pijescima i raznim muljevima.



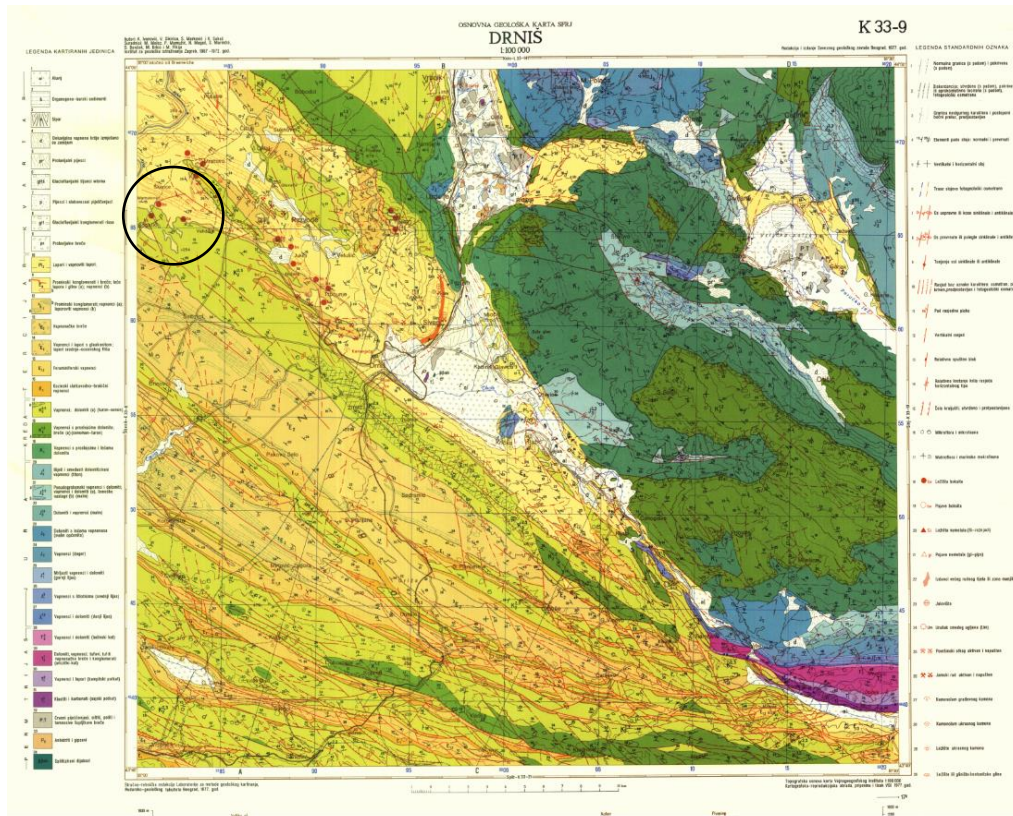
Slika 2. Geološki stup područja općine Promina (preuzeto iz Kruk et al., 2014)

## 2.6 Tektonski i strukturni elementi istraživanog područja

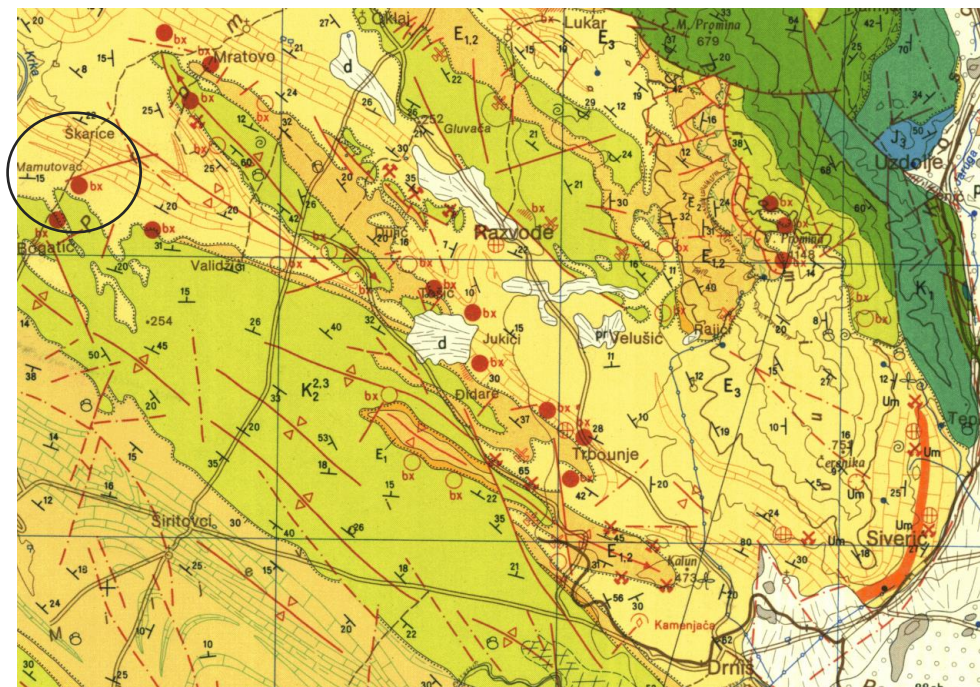
Područje ležišta Mamutovac nalazi se unutar općine Promina koja je sastavni dio složenog tektonskog sklopa (Kruk et al., 2014). Tektonske teksture posljedica su barem četiri orogenetske faze. Prva orogenetska faza odvijala se na prijelazu s krede u paleogen i naziva se larmijski pokreti. Larmijski pokreti bili su slabog intenziteta na što ukazuje manja kutna diskordancija između naslaga starijeg paleogena i naslaga gornje krede u odnosu na erozijsku diskordanciju obilježenu mnogobrojnim malim ležištima boksita. Sljedeća faza bili su srednjoeocenski ilirski pokreti, odnosno predpirinejsko boranje koje je bilo vrlo intenzivno. Tektonski pokreti visokog intenziteta manifestiraju se na terenu kao borane naslage i reversni rasjedi transgresivno prekriveni prominskim naslagama. Najuočljiviji dokaz nemira u srednjem i gornjem eocenu je erozijska diskordancija te pojava boksitnih ležišta. Posebno je ističe kutna diskordancija između prominskih i starijih naslaga duž koje se pojavljuju brojna ekonomski značajna ležišta boksita.

Na područje općine Promine utjecale su najmanje još dvije tektonske faze mlađeg kenozoika (Sakač, 1969). Prema Kruku et al. (2014) teren u području općine Promina karakteriziran je formama antiklinala i sinklinala čije bore imaju dinarsko pružanje (SZ-JI). Konkretnije u području između Oklaja, Mamutovca i Drniša prevladavaju gotovo simetrične uspravne antiklinale i sinklinale s manje izraženom kutnom diskordancijom između prominskih naslaga i podloge. Zbog svojih velikih površina s promina naslagama posebno se ističu Oklajsko – mratovska sinklinala te sinklinala Kumanovo – Mamutovac. Njihove osi podudaraju se s dinarskim smjerom pružanja.

Sinklinala Kumanovo - Mamutovac je jugoistočni nastavak velike prominske strukture sa sjeverozapada. U području između Oklaja, Mamutovca i Drniša sinklinalni dio te strukture definiraju lokaliteti Kumanovo - Mamutovac i Bogatić - Kabići. Heterogene prominske naslage sastoje se od izmjena konglomerata i vapnenaca te transgresivno naliježu na gornjokredne i foraminiferske vapnence. Sjeveroistočno krilo strmije je nagnuto od jugozapadnog te se na njemu nalazi većina kvalitetnih i velikih ležišta boksita (Kumanovo, Krste Radas, Fabijan, Tomislav, Zrinski te druga). Na jugoistočnom dijelu, transgresivnu granicu s prominskim naslagama definiraju ležišta iz grupe Mamutovac, Uroš, Svetine, Validići, Buzare te ostala, po dimenzijama manja, ležišta. Ležišta na ovom krilu u pravilu su manja po dimenzijama i nižeg udjela aluminijska od onih iz sjeveroistočnog krila (Kruk et al., 2014).



Slika 3. Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Drniš (preuzeto iz Ivanović et al., 1977)



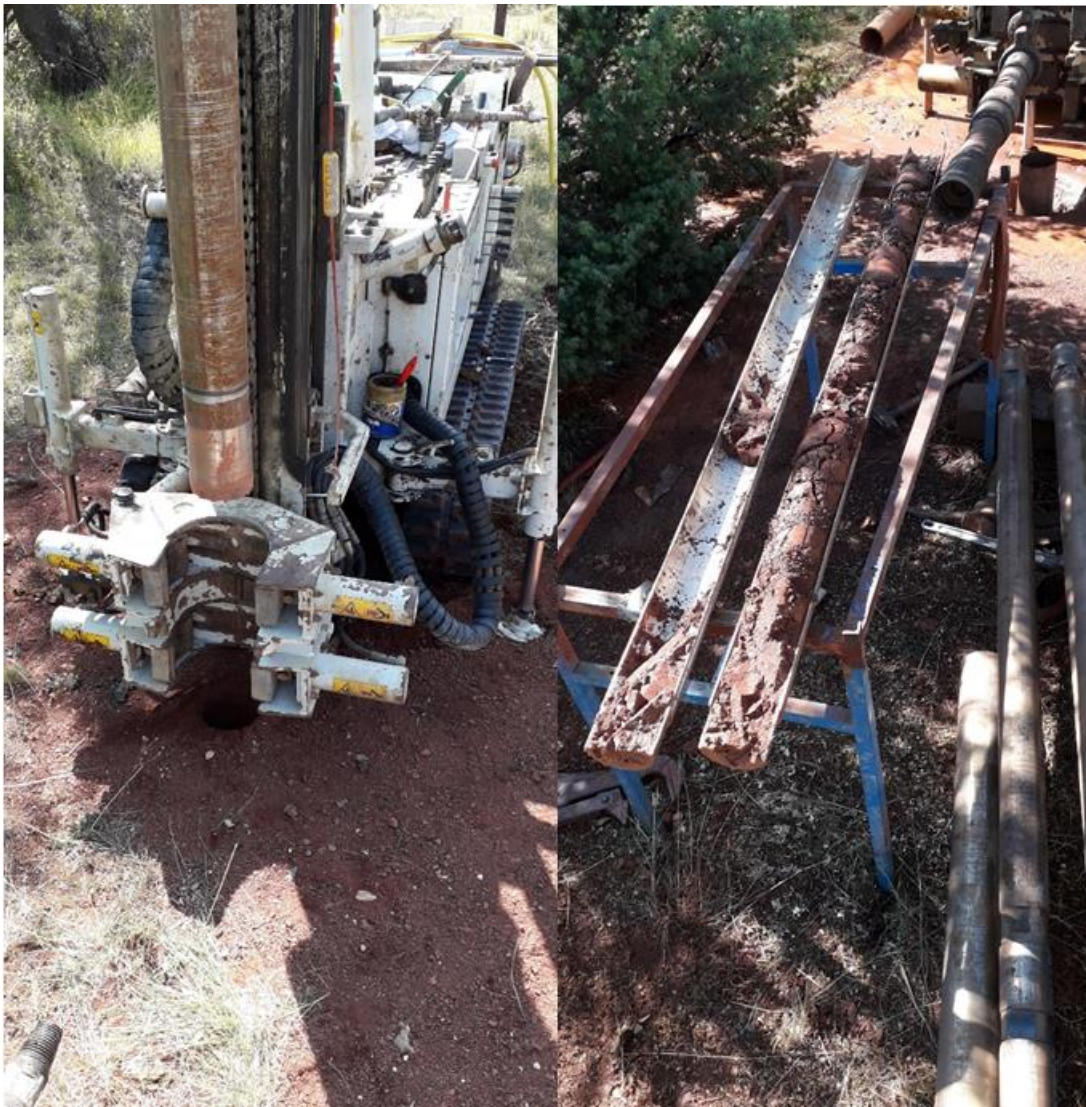
Slika 4. Uvećani dio OGK SFRJ 1:100.000, List Drniš na kojem se nalazi Mamutovac (preuzeto iz Ivanović et al., 1977)

### 3. Materijali i metode istraživanja

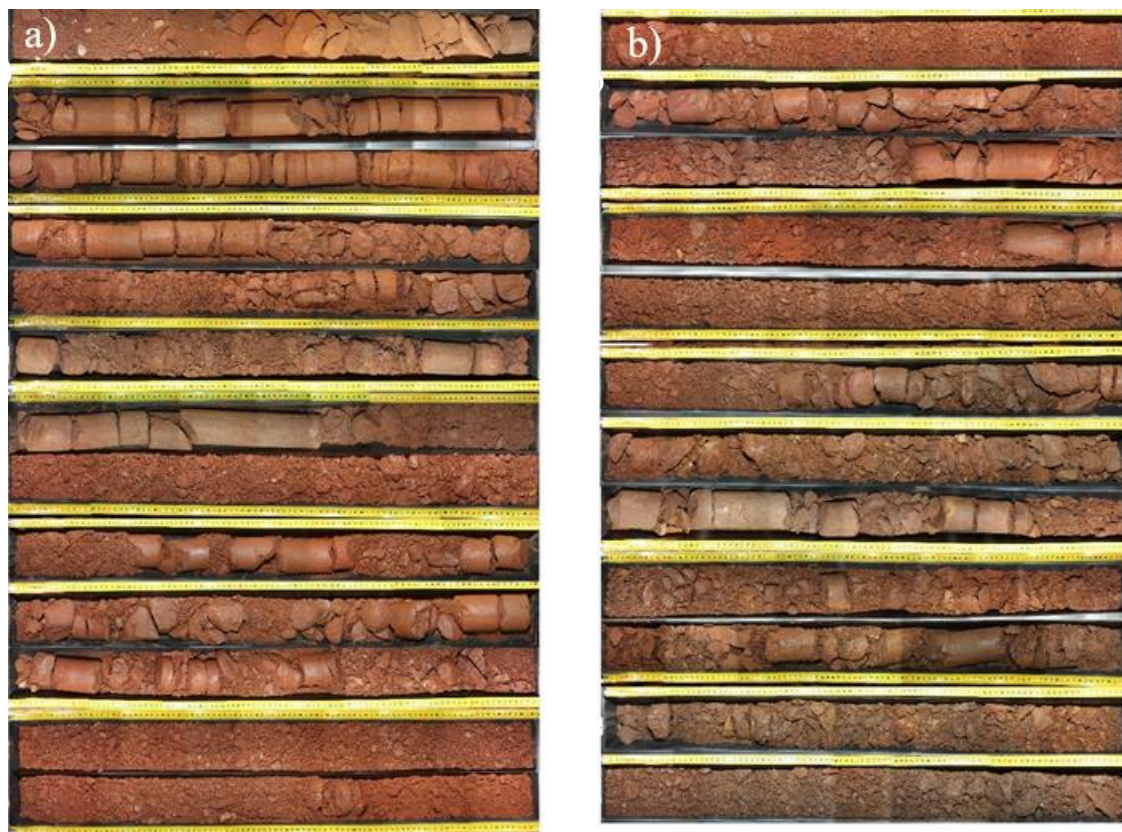
#### 3.1 Uzorci

U sklopu REEBAUX projekta, na području boksitnog ležišta Mamutovac Ia, provedeno je istražno-geološko bušenje (Slika 5). Koordinaciju bušenja je vodio Hrvatski geološki institut, Zavod za mineralne sirovine. Nadzor nad istražno-geološkim bušenjem boksita proveo je Nikola Gizdavec. Istražno-geološko bušenje je izvršilo društvo SPP d.o.o., koristeći bušeću garnituru s dvostrukom jezgrenom cijevi i dijamantnom krunom te vodom kao isplačnim medijem. Promjer jezgre bušenja bio je 101 mm. Izvađena bušotinska jezgra bila je u prirodnom stanju, djelomično čvrsta i kompaktna. Ukupno je izbušeno 26,4 m, međutim sačuvano je 25,1 m jezgre jer je nabušena vapnenačka podina te je uslijed bušenja voda povukla i dio jezgre koji je potom izgubljen. Izvađena jezgra je na mjestu bušenja spremana u plastične pvc sanduke Hrvatskog geološkog instituta koji su transportirani i pohranjeni u laboratorije HGI-a. Dakle, rezultat bušenja je 25-metarska bušotinska jezgra boksita promjera 101 mm. Kako bi se saznao geokemijski i mineraloški sastav dobivene boksitne jezgre proveden je niz analitičkih metoda u laboratoriju Zavoda za mineralne sirovine na Hrvatskom geološkom institutu. Pomoć pri obradi jezgre i uzoraka pružile su Erli Kovačević Galović, Ivona Ivkić Filipović i Nikolina Ilijanić. Nakon dopremanja u Hrvatski geološki institut, jezgra boksita je pripremljena za fotografiranje te je fotodokumentirana koristeći Canon digitalni fotoaparat. Slike su potom obrađene u programu *Adobe photoshop* te su slagane u metarske intervale za bolju preglednost bušotine (Slika 6). Bušotinska jezgra boksita je najprije makroskopski opisana, a potom su na temelju makroskopskog opažanja odabrani intervali debljine 5 cm s različitih dubina jezgre koji će biti uzorkovani i podvrgnuti daljnjim ispitivanjima. Svim dubinskim intervalima određena je boja prema Munsellovu sustavu uređenosti boja. Iz odabranih intervala jezgre prikupljeni su uzorci koji su se potom stavljali sušiti do stalne težine u sušionik. Nakon sušenja, uzorci su bili usitnjeni tučkom u ahatnom tarioniku i spremni za daljnje analize (Slika 7). Kako bi se ispitao sastav mineralnih faza i njegova varijacija s dubinom, odabrani intervali jezgre podvrgnuti su rendgenskoj difrakciji na prahu (eng. *X-ray diffraction*, XRD). Kemijski sastav i njegove promjene u odnosu na promjenu dubine ispitane su kombinacijom metoda emisijske i masene spektrometrije induktivno spregnutom plazmom (eng. *inductively coupled plasma emission/mass spectrometry*, ICP-ES/MS). Uz navedene metode, odabrani uzorci

bili su podvrgnuti i mjerenju magnetskog susceptibiliteta (*magnetic susceptibility*, MS). Kao dodatak istraživanja geokemijskih značajki boksita Mamutovca Ia, prikupljen je i analiziran, ICP-ES/MS metodom, jedan dodatni površinski uzorak iz istoga ležišta. U nastavku diplomskog rada korištene metode bit će detaljnije opisane.



*Slika 5. Fotografije uzorkovanja bušotinske jezgre*



*Slika 6. Kompozitne fotografije bušotinske jezgre: a) 0-13 m; b) 13-25 m*



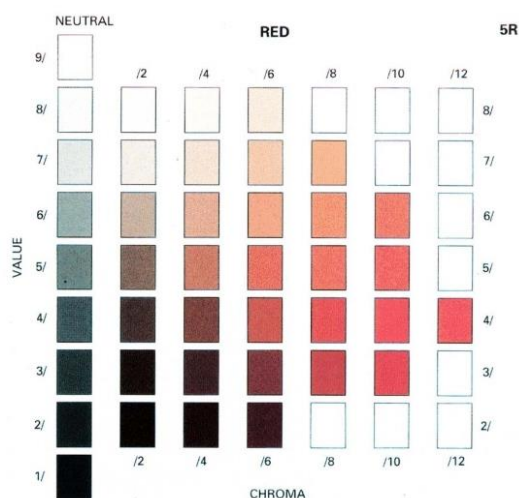
*Slika 7. Pripreme uzoraka i usitnjavanje*



## 3.2 Labaratorijski rad

### 3.2.1 Makroskopski opis i određivanje boje prema Munsellovu sustavu boja

Prije izdvajanja pojedinih intervala, jezgra je najprije makroskopski opisana. Na temelju makroskopskog opisa, iz svakog metra jezgre, odabrani su uzorci koji reprezentativno predstavljaju određene intervale jezgre. Na taj način prikupljena su 42 uzorka kojima je neposredno nakon uzorkovanja određena boja prema Munsellovu sustavu boja. Munsellov sustav boja ime je dobio po svome izumitelju Albertu Henryu Munsellu, a predstavlja trodimenzionalni sustav rasporeda boja koji se temelji na principima doživljaja boja kod promatrača prosječnog vida. Munsellov sustav kasnije prerasta u Munsellov atlas koji sadrži 1450 uzoraka obojenja različitih tonova, zasićenja i svjetline. Na svakoj od 40 stranica atlasa nalaze se uzorci istog tona poredani u vertikalne i horizontalne redove. U vertikalnim redovima smješteni su uzorci jednake svjetline, a u horizontalnima uzorci jednakog zasićenja. Boje se označuju brojem i slovima. Slova označuju jednu od deset osnovnih tonova boja: crvena (R), žutocrvena (YR), žuta (Y), zelenožuta (YG), zelena (G), plavozelena (BG), plava (B), purpurnoplava (PB), purpurna (P) i crvenopurpurna (PR). Brojke od 0 do 10 označuju različite tonove, zasićenje i svjetlinu (Slika 8) (Internetski izvor 1).



Slika 8. List iz Munsellova atlasa ( Internetski izvor 1)

### 3.2.2 Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcija (eng. *X-ray diffraction* XRD) na prahu je metoda koja se zasniva na korištenju rendgenskih zraka i njihovoj difrakciji te se rutinski koristi kao alat za kvalitativnu i kvantitativnu faznu analizu uzorka stijena, tla ili drugih čestica. Svaka mineralna faza prilikom izlaganja rendgenskom zračenju stvara karakterističnu rendgensku sliku koja služi kao svojevrsni otisak prsta te se pohranjuje u bazama podataka. Koristeći se računalnim programom, koji uspoređuje dobiveni difraktogram uzorka s bazom podataka, moguće je identificirati i interpretirati mineralne faze prisutne u uzorku. Prednosti XRD metode su što zahtjeva veoma malu količinu materijala koji se nakon analize može koristiti u daljnjim istraživanjima.

Kako bi se dobili podatci o kristalnoj strukturi nekog materijala potrebno je koristi se zračenjem čije valne duljine odgovaraju razmacima među atomima. Takve karakteristike upravo zadovoljavaju rendgenske, odnosno X-zrake koje se nalaze između ultraljubičastih i  $\gamma$ -zraka. Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi koji se odlikuju visokom frekvencijom, malom valnom dužinom i visokom energijom (Pavkov et al., 2019). Uređaj pomoću kojeg se može dobiti difraktogram praha naziva se difraktometar. Za potrebe ovoga rada koristio se rendgenski difraktometar PANalytical X'Pert Powder (Slika 9). Uređaj je opremljen keramičkom rendgenskom cijevi Cu anode ( $\text{CuK}\alpha_1$  zračenje valne duljine  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) koja stvara rendgensko zračenje, vertikalnim goniometrom  $\theta$ - $\theta$  geometrije i PIXcel detektorom. Uvjeti snimanja uzorka bili su napon  $U = 45 \text{ kV}$  i jakost struje  $I = 40 \text{ mA}$ , područje snimanja u rasponu  $4\text{-}66^\circ 2\theta$ , veličina koraka  $0,02^\circ 2\theta$  te vrijeme koraka 4 sekunde. Uzorci na kojima se provodila rendgenska difrakcija prethodno su usitnjeni na veličinu praha.



*Slika 9. Fotografija rendgenskog difraktometra „PANalytical X'Pert Powder“*

### 3.2.3 Spektrometrija induktivno spregnutom plazmom

Spektrometrija je grana analitičke kemije koja proučava spektre kao odraz energijskih ili strukturnih promjena u atomima i molekulama tvari nakon njihova međudjelovanja s elektromagnetskim zračenjem ili sa subatomske i drugim česticama. Tehnike spektrometrijske analize učestalo se primjenjuju radi identifikacije, odnosno određivanja kemijskog sastava i količine prisutnih tvari. U svrhu diplomskog rada korištena je emisijska spektrometrija za dobivanje informacija o glavnim i sporednim elementima te masena spektrometrija za dobivanje informacija o elementima u tragovima. Navedene metode, kao izvor energije za ionizaciju uzoraka, koriste induktivno spregnutu plazmu (eng. *inductively coupled plasma* ICP), to jest visoko ionizirani inertni plin. Plazma se stvara iz plinovitog argona unutar ICP baklje. ICP baklja je dio ICP instrumenta sastavljen od tri koncentrične kvarcne cijevi, od kojih svaka ima specifičnu ulogu u dovodu argona za stvaranje plazme i dovodu uzorka za analizu raspršenog u aerosoli. Vršni dio okružuju indukcijski namotaji bakrene zavojnice te voda i plinovi za hlađenje sustava. Namotaji bakrene cijevi spojene su na radiofrekventni generator koji služi kao opskrba izmjenične struje te stvara elektromagnetsko polje. Prolaskom argona kroz elektromagnetsko polje zavojnice, argon se ionizira i stvara se visokotemperaturna plazma (Makonnen & Beauchemin, 2020). Metodama emisijske i masene spektrometrije induktivno spregnutom plazmom (eng. *inductively coupled plasma emission/mass spectrometry* ICP-ES/MS) prethodila je digestija uzorka. Za digestiju uzorka najčešće se koristi otopina litijevog borata koja osigurava digestiju i najotpornijih komponenata krutog uzorka. Tako pripremljeni uzorci uvode se pomoću peristaltičke pumpe u raspršivač. Unutar raspršivača, pneumatskim metodama uzorak se raspršuje u aerosol te prenosi do komore za raspršivanje. Unutar komore za raspršivanje sitne kapljice aerosoli koje čine tek 1-2% aerosoli uzorka, razdvajaju se od krupnijih kapljica. Sitne kapljice aerosoli uzorka odvođe se iz komore za raspršivanje prema području indukcije gdje se utiskuju u plazmu (Thomas 2004). Unutar područja indukcije energija se induktivno spregnutim procesima prenosi s nabijenih bakrenih zavojnica na unutrašnjost ICP baklje čime se stvara visokotemperaturna plazma. Prije dolaska u područje indukcije, uzorak u aerosoli putujući kroz dovodnu kvarcnu cijev prolazi kroz procese desolvacije, vaporizacije i atomizacije. Sva tri procesa vrše se u zoni koja prethodi zagrijavanju (eng. *preheating zone*, PR). Nakon prolaska uzorka kroz plazmu dolazi do pobuđivanja i ionizacije atoma uzorka koji se odvijaju u inicijalnoj zoni radijacije (eng. *initial radiation zone*,

IRZ) i u normalnoj analitičkoj zoni (eng. *normal analytical zone*, NAZ) (Makonnen & Beauchemin, 2020).

Emisijska spektrometrija proučava energijske prijelaze elektrona u nastalim atomima i ionima. Do njih dolazi pod utjecajem termičke energije u ICP baklji. Elektroni najprije prelaze u više „pobuđeno“ stanje da bi se prilikom vraćanja elektrona u početno stanje, energija oslobađala u obliku fotona, odnosno svjetla. Tako nastalu emitiranu svjetlost skuplja optički detektor emisijskog spektrometra (Makonnen & Beauchemin, 2020). Budući da svaki kemijski element posjeduje karakterističan emisijski spektar, moguće je mjeriti intenzitet određenih valnih duljina, a shodno tome i izračunati koncentracije pojedinih elemenata (Internetski izvor 2).

Dio iona nastalih u plazmi pri uvjetima visoke temperature i atmosferskog tlaka ekstrahira se pomoću pumpnog sustava u sučelje masenog spektrometra. Ondje ioni prolaze kroz prvi (eng. *sampler cone*) i drugi konus (eng. *skimmer cone*) te se pomoću serije elektrostatskih ionskih leća usmjeruju prema masenom analizatoru i detektoru. Ionske leće također zaustavljaju neutralne čestice i fotone na putu do masenog analizatora i detektora te tako smanjuju nestabilnost signala i pozadinski šum. Maseni analizator razdvaja ione na temelju omjera mase i naboja. Detekcija iona se vrši pomoću multiplikatora elektrona. Pri izlazu iz masenog spektrometra separirani ioni udaraju u dinodu pri čemu se oslobađa nekoliko sekundarnih elektrona koji udaraju u sljedeću dinodu. Proces se ponavlja kroz seriju dinoda, a multiplikator elektrona detektira svaki ion pristigao iz analizatora. Na temelju ukupno pohranjenog signala za svaki omjer mase i naboja stvara se maseni spektar (Brzović, 2016).

Iz svakog od 23 intervala, izdvaja se reprezentativnih pet grama uzoraka te ih se usitni pomoću tučka u tarioniku. Osim uzorka iz boksitne jezgre, na isti način za analizu pripremljen je i površinski uzorak boksita. Metode masene i emisijske spektrometrije provedene su u Kanadi u laboratorijima tvrtke Bureau Veritas. Kao što je ranije opisano, ICP-ES/MS metoda zahtjeva tekuće stanje uzoraka. Otopina litijevog borata osigurava potpunu digestiju uzoraka pa ICP-ES/MS analiza tako pripremljenog uzorka daje informacije o ukupnom kemijskom sastavu uzorka (analiza totala). Osim litijevog borata, za digestiju uzorka može se koristiti i zlatotopka (1:3 HNO<sub>3</sub>: HCl). Digestija uzorka u zlatotopci neće biti potpuna pa ICP-ES/MS analiza tako pripremljenog uzorka dati će informacije samo o onom dijelu kemijskih komponenata uzorka koje su uspješno digestirane (analiza semitotala). Analiza totala napravljena je za 23 uzorka jezgre i dodatni površinski uzorak

te su njome dobiveni kvantitativni i kvalitativni podatci za 46 kemijskih elemenata. Analiza semitotala napravljena samo za površinski uzorak boksita čime su dobiveni semikvantitativni i semikvalitativni podatci o površinskom uzorku.

### 3.2.4 Magnetski susceptibilitet

Svi materijali u prirodi, pod utjecajem magnetskog polja, pokazuju određeno magnetsko ponašanje. Shodno toj činjenici, tijekom 80-tih i 90-tih godina 20. stoljeća razvija se ideja o upotrebi magnetskih mjerenja kao zamjeni skupim i složenim kemijskim analizama. Magnetičnost pojedinih materijala iskazuje se magnetskim susceptibilitetom. Riječ je o mjeri koja iskazuje stupanj magnetizacije pojedinog materijal kao odgovor na primljeno magnetsko polje. Ispitivanjem magnetskog susceptibiliteta u nekom uzorku dobivaju se informacije o prisutnosti minerala bogatih željezom te njihovoj koncentraciji ili ukupnom volumenu. Temeljem dobivenih informacija moguće je klasificirati različite materijale i odrediti procese njihovog nastanka ili transporta (Dearing 1999). Općenito, magnetski susceptibilitet određenog uzorka je suma magnetskih susceptibiliteta svih materijala koje čine taj uzorak. Prema svome ponašanju u magnetskom polju, materijali se mogu podijeliti u pet grupa: feromagnetizam, ferimagnetizam, nagnuti (engl. *canted*) antiferomagnetizam, paramagnetizam i dijamagnetizam.

Pojmom feromagnetizam opisuje se ponašanje grupe najmagnetičnijih materijala, kao što je čisto željezo, koji se rijetko nalaze u prirodi. Materijali u prirodi s visokim vrijednostima magnetskog susceptibiliteta svrstavaju se u ferimagnetičnu grupu. Predstavnicima skupine su magnetit i njemu slični željezoviti minerali. Dio željezovitih minerala, kao na primjer hematit i goethit, pokazuje niže vrijednosti magnetskog susceptibiliteta te se njihovo magnetsko ponašanje može opisati kao nagnuti antiferomagnetizam. Zajedničko svim metalima i mineralima iz navedenih triju grupa je sposobnost zadržavanja magnetizma u odsutnosti magnetskog polja.

Grupa minerala s paramagnetskim svojstvima pokazuje nešto slabije magnetsko djelovanje koje se pojavljuje isključivo uz prisustvo magnetskog polja. Neki od minerala iz ove grupe su ilmenit, pirit, siderit, biotiti, piroksen i amfiboli, a njihova magnetičnost je uglavnom povezana s prisutnosti manganskih i željezovih iona. Posljednja grupa dijamagnetskih materijala pokazuje veoma slabe i negativne vrijednosti magnetskog susceptibiliteta. Riječ je o mineralima koji ne sadrže željezo, kao na primjer kvarc ili kalcit, ali i o organskoj tvari i vodi. Općenito, dijamagnetski materijali imaju zanemariv utjecaj na ukupni magnetski susceptibilitet (Dearing 1999).

U sklopu diplomskog rada izvršeno je ispitivanje magnetskog susceptibiliteta za 42 uzorka iz različitih dubinskih intervala bušotinske jezgre boksita. Mjerenje se provelo u laboratoriju Hrvatskog geološkog instituta, u Zavodu za mineralne sirovine. Uzorke je najprije potrebno usitniti tučkom u ahatnom tarioniku na veličinu praha do pijeska. Usitnjenim uzorcima napune se plastične posudice volumena  $10 \text{ cm}^3$ . Posudice s uzorkom potrebno je izvagati i zapisati njihovu masu radi kasnijih izračuna. Za mjerenje magnetskog susceptibiliteta koristio se uređaj *Bartington MS2* i dvofrekventni senzor *MS2B* (Slika 10). Uređaj stvara magnetsko polje pri niskoj (eng. *low frequency* LH = 0,465 GHz) i visokoj (eng. *high frequency* HF = 46,5 GHz) frekvenciji te vrši detekciju magnetičnosti uzorka. Raspon multiplikatora je za sva mjerenja bio postavljen na 0,1. Uzorcima se pojedinačno mjeri magnetski susceptibilitet pri niskoj i visokoj frekvenciji. Svako mjerenje sastoji se od tri koraka, očitavanje prvotnog zraka, potom očitavanje uzoraka te ponovno očitavanje zraka. Na temelju tri koraka vrši se korelacija vrijednosti magnetskog susceptibiliteta uzoraka. Mjerenja se izvode najmanje tri puta kako bi se dobile srednje vrijednosti magnetskog susceptibiliteta uzoraka. Ukoliko je standardna derivacija triju mjerenja veća od 0,2 potrebno je provesti dodatna mjerenja. Posudice s uzorkom trebaju biti jednako orijentirane prilikom mjerenja pri niskoj i visokoj frekvenciji kako bi se umanjila mogućnost odstupanja. Stvoreno magnetsko polje i registrirana magnetizacija uzoraka u volumenu iskazuju se jednakom mjernom jedinicom (A/m). Uređaj računa njihov omjer te sukladno izračunu prikazuje, na svojem ekranu, volumni magnetski susceptibilitet pri niskoj  $\kappa$  (lf), odnosno visokoj frekvenciji  $\kappa$  (hf) kao bezdimenzionalnu vrijednost ( $10^{-5}$ ). Sve izmjerene parametre uređaj računa i pohranjuje u računalo u program *Multisus softver*. Dobiveni rezultati mjerenja se izvedu iz programa u oblik Excel tablice. Nakon toga se provedu izračuni masenog magnetskog susceptibiliteta niske  $\chi$ (lf) i visoke frekvencije  $\chi$ (hf) prema sljedećoj formuli:

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho(\text{uzorka})} = \frac{\kappa \times V(\text{uzorka})}{m(\text{uzorka})} [10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}].$$

Kao što je ranije navedeno, masa svakog uzoraka dobivena je vaganjem, a volumen uzoraka odgovara volumenu posudica ( $10 \text{ cm}^3$ ) koje se pune uzorcima. Rezultati se najčešće izražavaju u jedinicama  $10^{-6}$  ili  $10^{-8}$ , te smo u ovom radu koristili jedinicu  $10^{-8}$  za maseni magnetski susceptibilitet. Također, provede se i izračun magnetskog susceptibiliteta ovisnog o frekvenciji izraženog u postocima  $\chi$ (fd%) i kao masena vrijednost  $\chi$ (fd):



$$\chi(\text{fd}\%) = \frac{\chi(\text{lf}) - \chi(\text{hf})}{\chi(\text{lf})} \times 100 \text{ [\%]},$$

$$\chi(\text{fd}) = \frac{\kappa(\text{lf}) - \kappa(\text{hf})}{\rho(\text{uzorka})} = \chi(\text{lf}) - \chi(\text{hf}) \text{ [} 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}\text{]}.$$

Rezultati za dvofrekventni maseni magnetski susceptibilitet  $\chi(\text{fd})$  u ovom su radu izraženi u jedinici  $10^{-6}$ . Mjerenje magnetskog susceptibiliteta dvofrekventnim MS2B senzorom omogućuje utvrđivanje prisutnosti vrlo sitnih ferimagnetičnih minerala veličine kristala  $<0,03 \mu\text{m}$ , odnosno superparamagnetičnih minerala (SP), koji se često pojavljuju u tlima (prvenstveno su to magnetit i/ili maghemit). Visoke vrijednosti magnetskog susceptibiliteta ovisnog o frekvenciji  $\chi(\text{fd}\%)$  ( $>10\%$ ) ukazuju na njihovu prisutnost u uzorcima.



Slika 10. Magnetometar „Bartington MS2“ i senzor „MS2B“

## **4. Rezultati**

### **4.1 Makroskopski opis jezgre i određivanje boje prema Munsellu**

U prvom metru bušotinske jezgre pronađeno je kršje vapnenaca. Daljnjim makroskopskim promatranjem uočeno je kako dijelovi jezgre nasumično variraju u čvrstoći od čvrsto litificiranog do lako lomljivog i raspucanog materijala. Također, i struktura boksita varira unutar bušotinske jezgre. Pojedini dijelovi su afanitne strukture, ali se na različitim dijelovima često pojavljuju bijelo-žuti ooidi čije dimenzije variraju od nekoliko milimetara do dva centimetra. Također, moguće je u određenim intervalima primijetiti pojavu crnih prevlaka. Znatno rjeđe od crnih prevlaka, prisutne su i žute prevlake. Boja jezgre boksita je u većem dijelu jezgre tamnocrvena, a iznimka su dublji dijelovi koji su uglavnom smeđe-crvene i smeđe boje.

Za intervale jezgre koji su izabrani za uzorkovanje određena je boja i prema Munsellu. Nakon određivanja boje prema Munsellu, rezultati su zapisani u tablicu (Prilog 1). Iz tablice je vidljivo kako su svim uzorcima pridružene oznake crvenožute boje (YR). Može se primijetiti kako dijelovi jezgre dublji od 15 metara češće imaju tonove oznaka 5YR i 7,5YR, odnosno da se njihovi tonovi odmiču od crvene boje i primiču se k žutoj boji.

## 4.2 Rendgenska difrakcijska analiza

Metodom difrakcije rendgenskih zraka analizirana su 42 uzorka iz određenih dubinskih intervala bušotinske jezgre. Rendgenogrami uzoraka prikazani su usporedno u poglavlju table (Tabla 2, Tabla 3, Tabla 4), a prisutnost pojedinih mineralnih faza prikazana je u Tablici 1. Unutar bušotinske jezgre identificirane su, kao glavne mineralne faze, anatas (Ant), böhmit (Bhm), gibbsit (Gbs) i hematit (Hem) te nešto rjeđe zastupljene faze goethita (Gt), kaolinita (Kln) i rutila (Rtl). Gotovo duž cijele bušotinske jezgre najzastupljenija mineralna faza je böhmit nakon koje po zastupljenosti slijedi faza gibbsita. Ipak, u pojedinim intervalima jezgre, posebice u posljednjih pet metara, gibbsit je zastupljeniji od böhmita. Također, može se primijetiti kako je zastupljenost faze böhmita konstantna, osim manjih varijacija koje se pojavljuju ponajviše unutar posljednjih pet metara. Kod mineralnih faza gibbsita, goethita i anatasa može se uočiti trend porasta zastupljenosti s porastom dubine što dovodi do obogaćenja donje polovice jezgre (>15m) u odnosu na gornju (<15m). Hematitna mineralna faza pokazuje manje varijacije unutar plićih dijelova. Najzastupljenija je u intervalima koji se nalaze između 11-14 metara, nakon čega započinje trend smanjenja zastupljenosti s dubinom. Smanjenje zastupljenosti hematitne faze najizraženija je u posljednjih pet metara gdje je faza vrlo slabo zastupljena. Mineralna faza rutila nalazi se gotovo isključivo u intervalima smještenim između 18-23 metara dubine. Potrebno je istaknuti pojavu neutvrđenih difrakcijskih maksimuma (pikova) na položajima međumrežnih razmaka od 14 do 18-21 Å, koji odgovaraju položajima 2:1 tipa minerala glina (smektit, vermikulit ili klorit). Minerali glina nisu detaljno određivani, no bitno je naglasiti njihovu prisutnost, posebno u donjim intervalima jezgre.

Tablica 1. Prikaz mineralnih faza prisutnih u boksitnoj jezgri. Oznake +, ++, +++ pokazuju zastupljenost mineralne faze u pojedinim intervalima, +\* označuje da je faza zastupljena u jako maloj mjeri

Uzorkovani interval (m):	Böhmit	Gibbsit	Anatas	Hematit	Goethit	Kaolinit	Rutil	Neodređeni pikovi (d)
0-0,05	+++	++	+	+	-	+	-	-
0,15-0,2	+++	++	+	+ / ++	+	+	-	-
0,3-0,35	+++	+ / ++	+	+ / ++	+	-	-	-
0,45-0,5	+++	++	+	+ / ++	+	-	-	-
0,7-0,75	+++	++	+ / ++	+ / ++	+	+	-	13,7
1,65-1,7	+++	++	+	+ / ++	+	+*	-	14,6
2,7-2,75	+++	++	+ / ++	+	+	+	-	4,6
3,65-3,7	+++	++	+	+	+ / ++	-	-	-
4,65-4,7	+++	++	+	+	+	+	-	14,5
5,3-5,35	+++	++	+ / ++	+	+	+*	-	-
6,25-6,3	+++	++	+ / ++	+ / ++	+ / ++	+	-	14,2
7,6-7,65	+++	+++	+ / ++	++	-	+ / ++	+	15,3
8,3-8,35	+++	++ / +++	+	++	-	+	-	9,5
8,9-8,95	+++	++	+	+ / ++	+	-	-	-
9,9-9,95	+++	++	+	+ / ++	+ / ++	-	-	-
10,4-10,45	+++	++	+	++	-	+	-	-
11,5-11,55	++ / +++	+++	++	++	-	++	-	9,7
12,6-12,65	+++	+++	+ / ++	++	-	++	-	-
13,75-13,8	+++	++ / +++	+	++	-	+ / ++	-	-
14,15-14,2	+++	++	+	+	+	-	-	11,6 i 5,1
14,7-14,75	+++	+	+	+	+	-	-	-
15,25-15,3	+++	+ / ++	+	+ / ++	+	+*	-	-
15,7-15,75	+++	++	+	++	++	+ / ++	-	14,4
16,3-16,35	+++	++	+	++	+	+	-	-
16,8-16,85	+++	++	+ / ++	+ / ++	+ / ++	+	-	14,4
17,4-17,45	+++	+++	+ / ++	+	-	+	-	12,7
17,9-17,95	+++	++	+ / ++	+ / ++	-	+	+	21,7 12,7 i 11,83
18,35-18,4	+++	++ / +++	++	+ / ++	-	+	-	-
18,5-18,55	+++	+++	++	++	-	+ / ++	+	14,5 i 13,1
18,9-18,95	+++	+++	++	+	++	+	+	14,3
19,3-19,35	++	+++	++	+*	++	+ / ++	+	6,7 4 i 2,9
19,85-19,90	+++	+++	++	+*	++	+	+	14,1 i 9,7
20,15-20,2	+++	+++	++	+ / ++	++	+ / ++	+	14,4 i 3
20,75-20,8	+++	++	++	+ / ++	+ / ++	+	+	18,8
21,7-21,75	++	+++	++	+*	++	+ / ++	+	14,5 i 4
22,3-22,35	++ / +++	+++	++	+*	-	++	+	14,5
22,75-22,8	+++	+++	++	+*	++	+ / ++	+	21,6
23,25-23,3	++ / +++	+++	++	+*	++	++	-	14,2 i 5,9
23,9-23,95	+++	++ / +++	+ / ++	+	-	+ / ++	-	-
24,1-24,15	+++	+++	+ / ++	+*	-	++	-	21,4 14,3 i 9,3
24,7-24,75	+++	++	++	+	++	+ / ++	-	14,3 4,7 i 2,9
25-25,05	+++	+++	++	+*	++	++	-	14,4

### 4.3 Spektrometrija induktivno spregnutom plazmom

#### 4.3.1 Distribucija glavnih oksida

Geokemijske analize (ICP-ES/MS) provedene su na 23 uzorka bušotinske jezgre boksita. Uzorci su prikupljeni iz različitih dubinskih intervala, otprilike jedan uzorak po jednome metru jezgre, kako bi se dobio prikaz promjena kemijskog sastava duž bušotinske jezgre. Uzorkovani intervali ukazuju na konstantno visok udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (41,08-54,19 wt %) i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (14,11-20,85 wt %) duž cijelog profila te promjenjive količine  $\text{SiO}_2$  (5,69-19,88 wt %) i  $\text{TiO}_2$  (1,33-4,71 wt %). Navedeni oksidi čine glavninu kemijskog sastava boksita (78-82,76 wt %). Gubitak žarenjem iznosi 15,9-19,3 % masenog udjela ispitanih uzorka (Tablica 2, Prilog 2).

Tablica 2. Prikaz udjela najzastupljenijih oksida

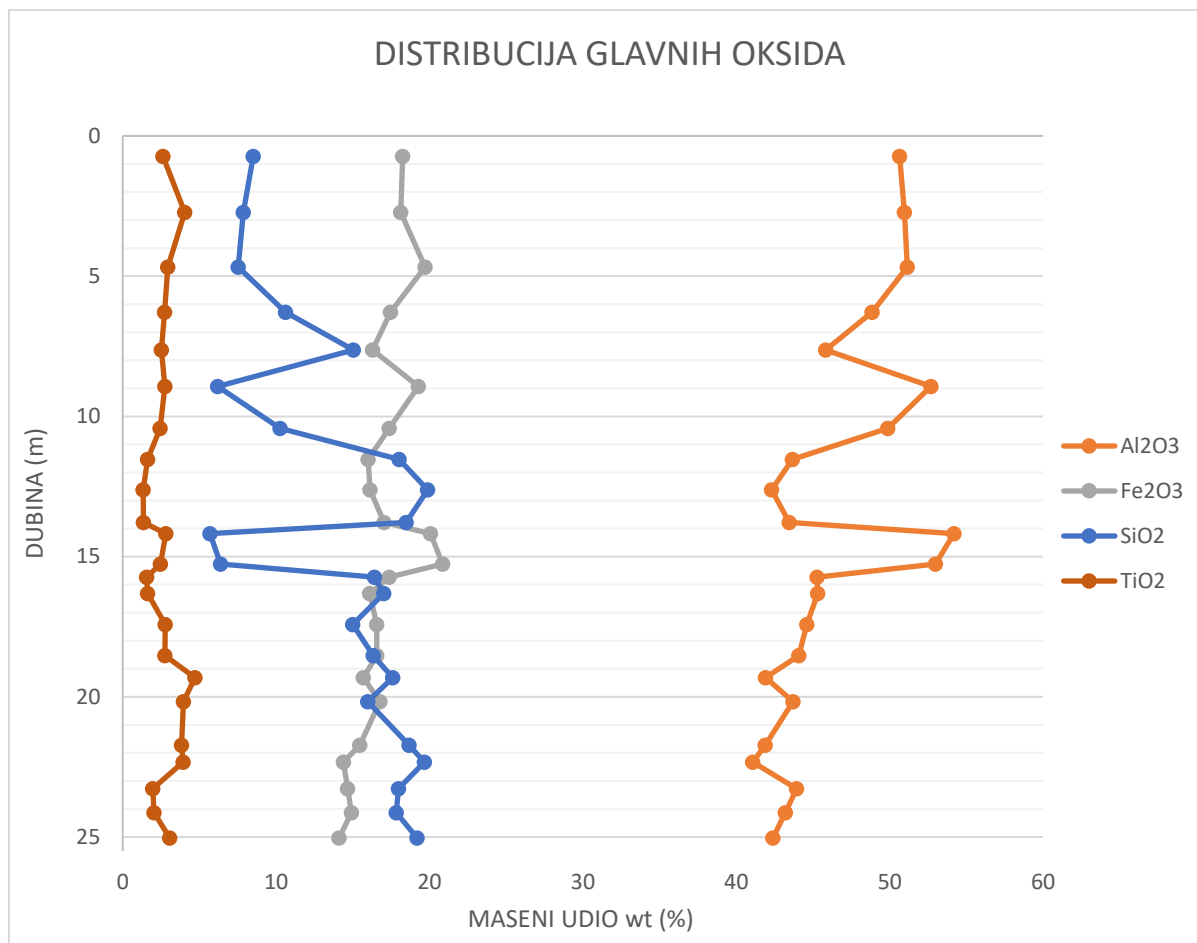
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Minimalna vrijednost (%)	41,08	14,11	5,69	1,33
Maksimalna vrijednost (%)	54,19	20,85	19,88	4,71
Prosječna vrijednost (%)	46,26	16,92	14,18	2,69
Prosječna vrijednost 0-10 m (%)	50,03	18,19	9,29	2,93
Prosječna vrijednost 10-20 m (%)	46,15	17,25	14,64	2,31
Prosječne vrijednosti 20-25 m (%)	42,71	15,05	18,23	3,13

Iako maseni udjeli aluminijska, željezova i titanova oksida (wt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i wt  $\text{TiO}_2$ ) ne pokazuju značajne varijacije duž jezgre boksita moguće je uočiti određene promjene i trendove u profilu. Generalno visoke vrijednosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nalaze se u plićim intervalima. U prvih sedam intervala (0,70-10,40 m) prosječna vrijednost iznosi 50,01 wt %. Na intervalima s dubina 11-14 metara uočavaju se smanjenje masenog udjela  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do ispodprosječnih vrijednosti. Nakon toga slijedi rast vrijednosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a intervali pri dubinama 14,15-14,20 i 15,25-15,30 metara sadrže najviše  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nakon tih maksimuma, vrijednosti postaju niže te u najdubljih šest intervala (20,15-25,10 m) prosječni udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  iznosi 42,71 wt % (Slika 11).

Moguće je uočiti da intervali s višim udjelom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  generalno posjeduju i više udjele  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Tako da  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unutar prvih sedam intervala (0-10 m) pokazuje visoku prosječnu vrijednost (18,07 wt %) nakon čega dolazi do osiromašenja  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  te intervali na dubini od 11 do 13 m imaju ispodprosječne udio  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nakon trinaestog metra udio  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  raste i unutar intervala 15,25-15,30 metara ostvaruje svoj maksimum (20,85 wt %). Maseni udjeli  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nakon svog maksimuma, ponovno padaju te najdublji dijelovi profila imaju najmanje  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Slika 11).

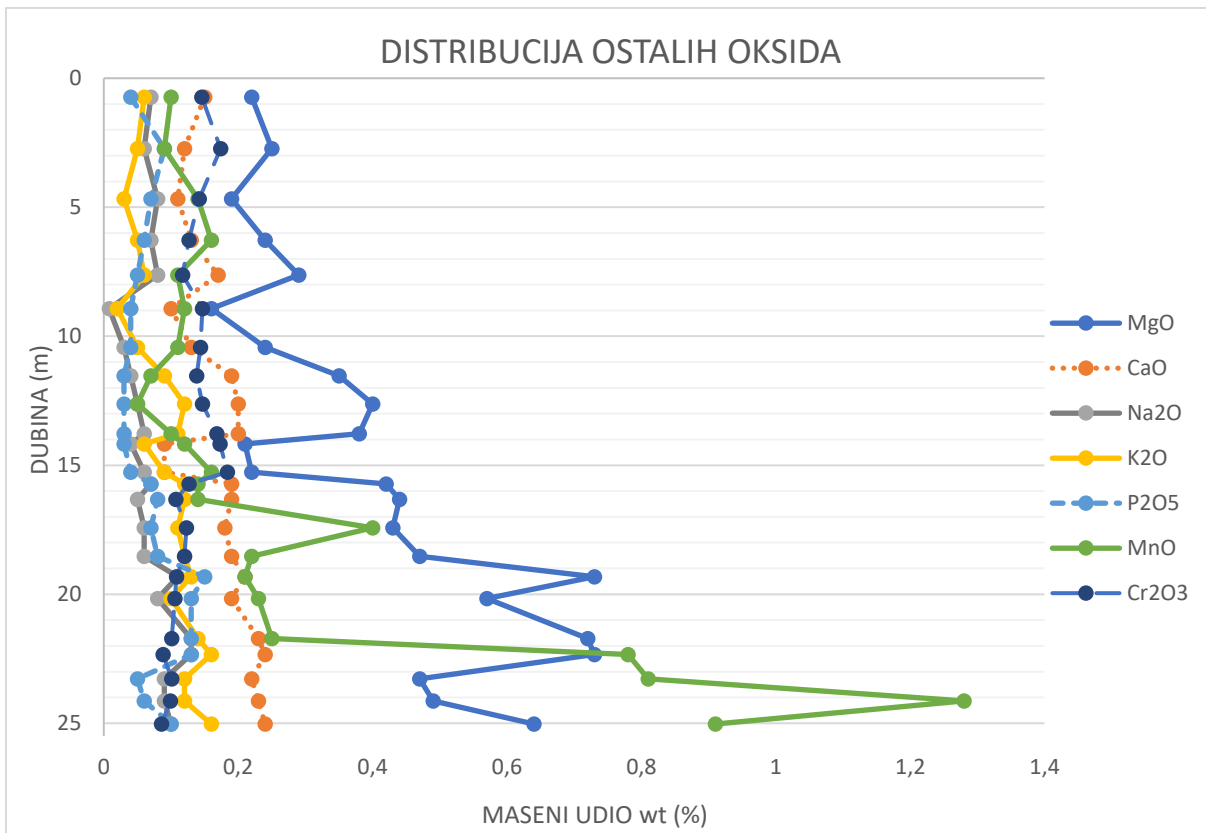
Prisutnost  $\text{SiO}_2$  veoma varira unutar profila boksitne jezgre. Može se primijetiti kako  $\text{SiO}_2$  ima u potpunosti obrnuto proporcionalan odnos s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . U početnih sedam najplićih intervala (0-11 m), koji pokazuju visoke udjele  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , prosječni udio  $\text{SiO}_2$  iznosi 9,43 wt %. Iznimka je interval 7,60-7,65 metara (15,03 wt %). Na dubinama 11-14 metara udio silicija je veoma visok te u intervalu 12,60-12,65 dostiže najvišu vrijednost (19,88 wt %). U intervalima 14,15-14,20 m i 15,25-15,30 m maseni udio  $\text{SiO}_2$  se naglo smanjuje i dostiže minimalnu vrijednost unutar profila (5,69 wt %). Krećući se prema dubljim dijelovima, boksit sadrži sve više  $\text{SiO}_2$ . Unutar šest najdubljih intervala (18,50-25 m), koji sadrže manje postotke  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , prosječni udio  $\text{SiO}_2$  iznosi 18,23 wt % (Slika 11).

$\text{TiO}_2$ , duž bušotinske jezgre, značajno varira od svoje prosječne koncentracije (2,69 wt %). Općenito u najplićim dijelovima (<10m) posjeduje iznadprosječne vrijednosti (2,89 wt %). Najmanje je prisutan u intervalima srednje dubine pri čemu je iznimka interval 14,15-14,20 m (2,81 wt %). Najveće prosječne vrijednosti pokazuje u intervalima unutar raspona 19,30-22,35 metara dubine ( 4,11 wt %) (Slika 11).



Slika 11. Prikaz distribucije najzastupljenijih oksida u boksitnoj jezgri

Osim spomenutih oksida koji su najzastupljeniji, unutar ispitanih intervala postoji i nekoliko komponenata s rasponima masenih udjela 0,01-1%, a to su MgO (0,16-0,73 wt %), CaO (0,09-0,24 wt %), Na<sub>2</sub>O (0,03-0,13 wt %), K<sub>2</sub>O (0,02-0,16 wt %), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,03-0,15 wt %), MnO (0,05-1,28 wt %) i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,09-0,18 wt %) (Prilog 2). Gotovo sve navedene komponente prisutnije su u dubljim intervalima. Jedina iznimka je Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koji pokazuje suprotan trend. Najznačajnije promjena masenog udjela duž profila jezgre je veliki skok vrijednosti MnO u najdubljim dijelovima jezgre. Do intervala 22,30-22,35 m prosječne vrijednosti MnO iznose wt 0,15 %, a prosječne vrijednosti u intervalima nakon navedenog maseni udio MnO je 0,95% (Slika 12).



Slika 12. Prikaz distribucije oksida u boksitnoj jezgri



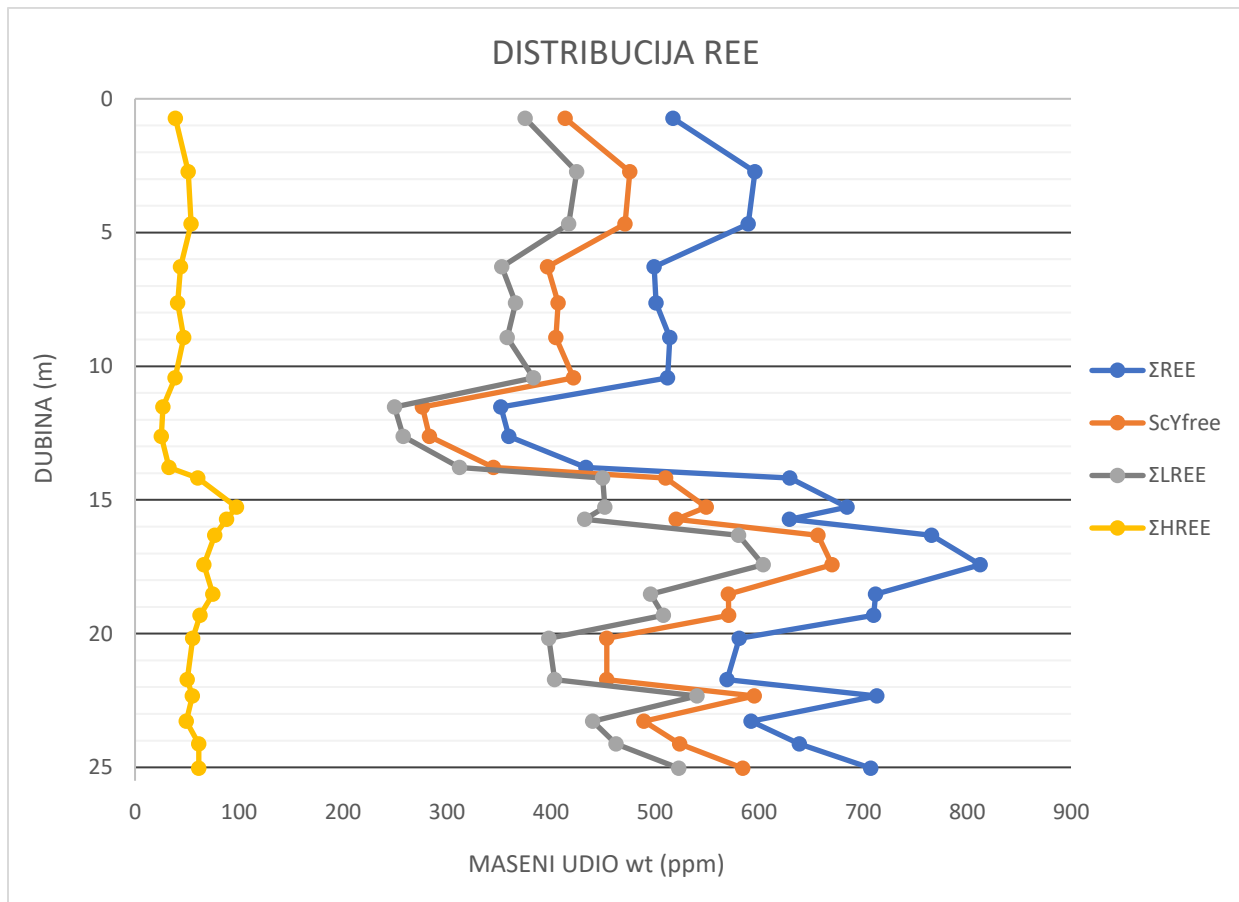
#### 4.3.2 Distribucija elemenata u tragovima

Udjeli elemenata u tragovima unutar izabranih dubinskih intervala prikazani su u tablici (Prilog 3). Uspoređujući srednje vrijednosti koncentracija, najzastupljeniji elementi su vanadij ( $V = 1239$  ppm), cirkonij ( $Zr = 508$  ppm), nikal ( $Ni = 482$  ppm), stroncij ( $Sr = 234$ ) i cerij ( $Cr = 215$ ). Unutar vertikalnog profila bušotinske jezgre najviše varira vrijednosti Sr (65-680 ppm). Elementi čije se prosječne koncentracije kreću između 10-100 ppm su Ba, Co, Ga, Hf, Nb, Th i U, a elementi čije se prosječne koncentracije kreću između 1-10 ppm su Be, Rb, Sn, Ta i W. Zastupljenost dijela elemenata u tragovima povećava se s dubinom (Ba, Ni, Be, Co, Cs, Rb, Sr), a jedino se zastupljenost galija (Ga) smanjuje s dubinom. Dio elemenata (Hf, Nb, Ta, U, W, Zr) pokazuje osiromašenje u sredini vertikalnog profila u odnosu na pliće i dublje dijelove. Vrijednosti dijela elemenata (Sn, Th, V) ujednačene su duž cijelog vertikalnog profila boksita.

#### 4.3.3 Distribucija REE

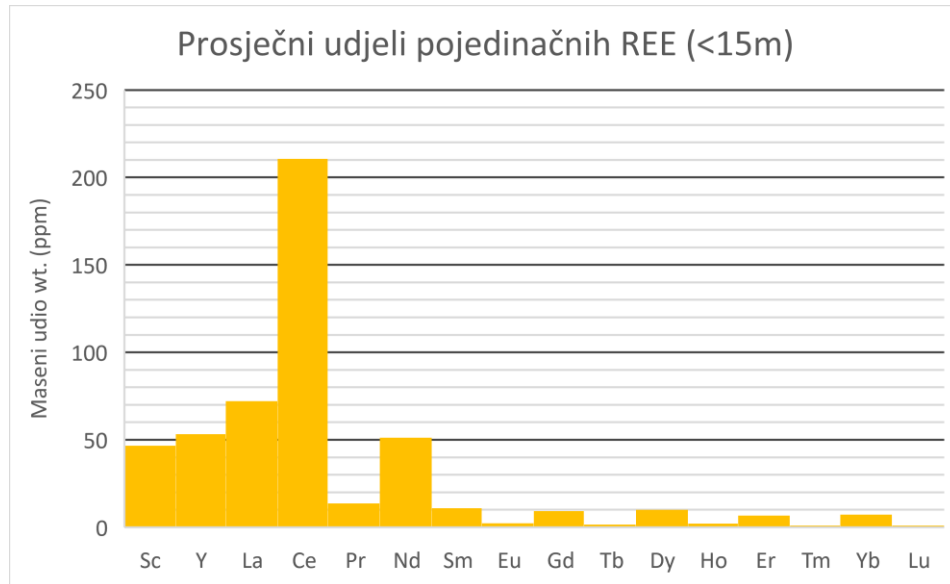
Koncentracije REE u različitim intervalima prikazane su u tablici (Prilog 4). Na dijagramu (slika 13) prikazane su varijacije koncentracija  $\sum REE$ ,  $\sum REE$  bez itrija (Y) i skandija (Sc),  $\sum LREE$  i  $\sum HREE$ . Iz njega se može uočiti kako koncentracije REE značajno variraju duž vertikalnog profila boksita. Zbog toga  $\sum REE$  u vertikalnom profilu varira od 352 do 813 ppm-a. Iako je u intervalu 11,50-11,55 metara dubine prisutno najmanje REE, a u intervalu 17,40-17,45 metara dubine najviše REE, generalno gledano koncentracija REE se povećavaju s dubinom. Sukladno navedenom, u plićim dijelovima (<15m)  $\sum REE$  varira između 352-630 ppm (prosječno 500 ppm), dok dublji dijelovi (>15m) bilježe više vrijednosti  $\sum REE$  u rasponu 569-813 ppm (prosječno 676 ppm). Maseni udio  $\sum REE$  bez Y i Sc pokazuje i dalje iste trendove povećanja, odnosno smanjenja udjela na istim mjestima, a vrijednosti variraju između 276-670 ppm-a. Koncentracija  $\sum LREE$  je najniža u intervalu 11,50-11,55 metara dubine (250 ppm), a najviša u intervalu 17,40-17,45 metara dubine (604 ppm). Udio  $\sum LREE$  pokazuje trend rasta s dubinom i uglavnom dublji dijelovi imaju više LREE. Udio  $\sum HREE$  varira od 25,29 ppm, u intervalu 12,60-12,65 metara dubine, do 98 ppm u intervalu 15,25-15,30 metara dubine. Koncentracije  $\sum HREE$  veće su u dubljim naspram plićih

dijelova bušotinske jezgre, ali najveće vrijednosti pokazuju u sredini vertikalnog profila. Konkretno dijelovi plići od 15 metara sadrže 250-450 ppm (prosječno 359 ppm)  $\Sigma$ LREE i 25-60 ppm (prosječno 42 ppm)  $\Sigma$ HREE, a dijelovi jezgre dublji od 15 metara 398-604 ppm (prosječno 487 ppm)  $\Sigma$ LREE i 49-98 ppm (prosječno 67 ppm)  $\Sigma$ HREE.

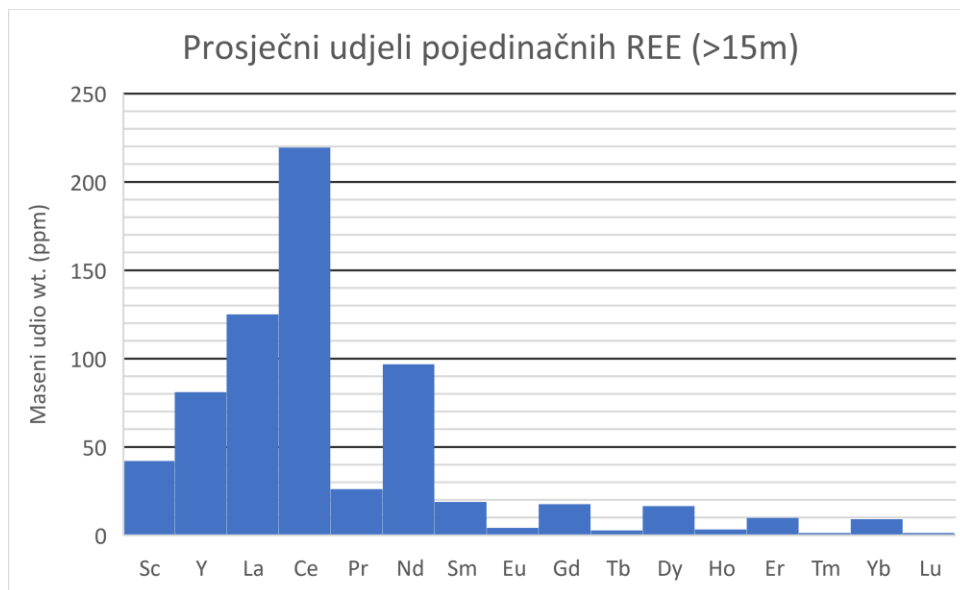


Slika 13. Prikaz distribucije REE u boksitnoj jezgri

Gledajući prosječne masene udjele pojedinačnih REE, može se uočiti kako je najzastupljeniji element Ce (215 ppm). Nakon Ce po zastupljenosti slijede La (100 ppm), Nd (75 ppm), Y (68 ppm), Sc (44 ppm) i Pr (20 ppm), dok ostatak elemenata (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ima prosječne udjele ispod 15 ppm. Kada se usporede prosječni udjeli elemenata u plićim (<15 m) i dubljim (>15 m) dijelovima jezgre, može se uočiti da su gotovo svi REE zastupljeniji u dubljim dijelovima. Iznimka je element Sc, koji je u dubljim dijelovima jezgre (42 ppm) prosječno manje prisutan u odnosu na pliće dijelove (47 ppm) (Slika 14, Slika 15).



Slika 14. Prikaz frakcionacije REE u plićim dijelovima jezgre

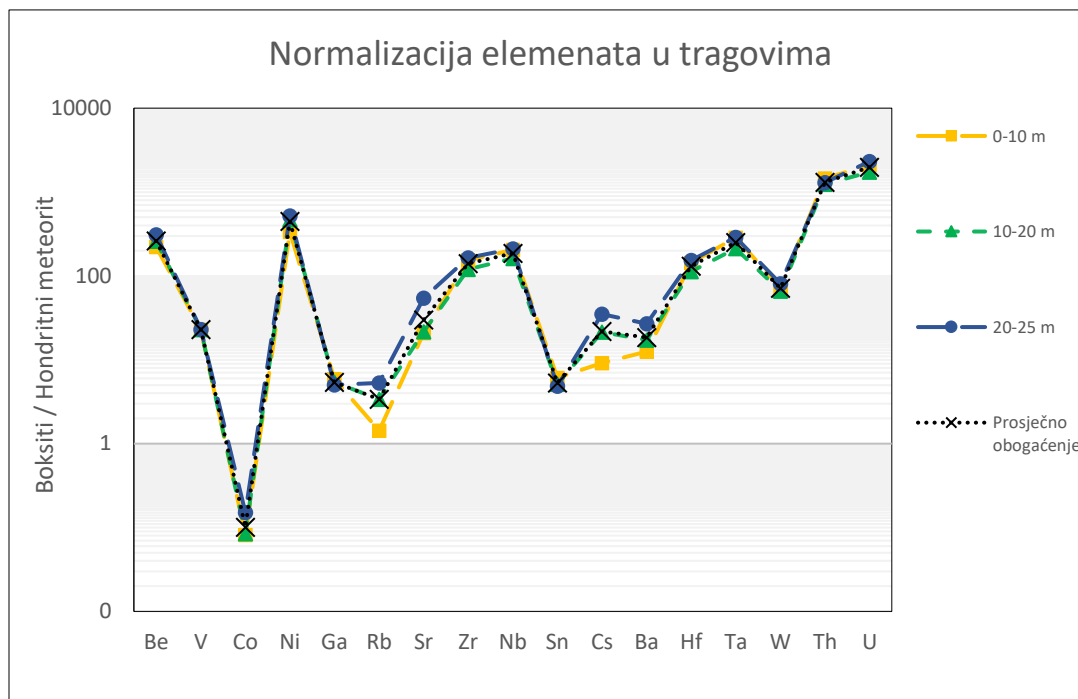


Slika 15. Prikaz frakcionacije REE u dubljim dijelovima jezgre

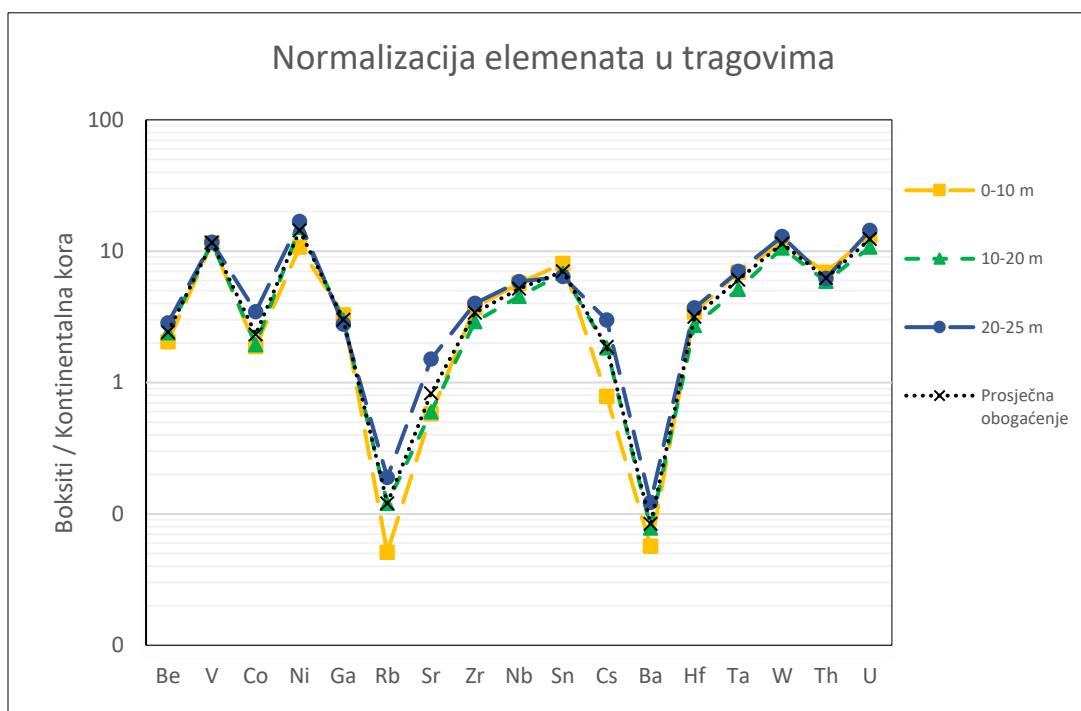
#### 4.3.4 Normalizacija uzoraka

Prilikom rada s geokemijskim podacima često se koristi normalizacija. Normalizacija je postupak kojim se nastoje korigirati koncentracije elemenata u proučavanim uzorcima s ciljem smanjivanja utjecaja različitih prirodnih varijabli. Na primjer, u prirodi REE s parnim atomskim brojevima stabilniji su od REE s neparnim atomskim brojevima pa se na dijagramu raspodjele koncentracija uzastopnih REE javljaju skokovite varijacije koje se teško interpretiraju (Rollinson, 1993). Zbog toga, često se vrijednosti REE iz uzorka normaliziraju u odnosu na neki referentni materijal za koji se vjeruje da predstavlja originalne i nefrakcionirane koncentracije REE. Osim navedenog, normalizacija omogućuje uočiti anomaliju, odnosno odklon jednog ili više elemenata od normalizirane krivulje. Za normalizaciju uzoraka u ovom diplomskom radu, korišteni su podaci kemijskog sastava hondritnog meteorita prema Lodders et al. (2009) i podaci prosječnog kemijskog sastava kontinentalne kore prema Rudnick & Gao (2003) (Prilog 5, Prilog 6). Na spider-dijagramima prikazani su udjeli elemenata u tragovima (Slika 16, Slika 17) te udjeli REE (Slika 18, Tabla 1) normalizirani u odnosu na hondritni meteorit i prosječni sastav kontinentalne kore. Elementi na x-osi poredani su prema porastu atomskog broja s lijeva na desno, a na y-osi prikazana je logaritamska skala vrijednosti normalizacije elemenata u tragovima.

Iz dijagrama (Slika 16) je moguće vidjeti kako je jezgra boksita u prosjeku obogaćena gotovo svim elementima u tragovima u odnosu na hondritni meteorit s iznimkom Co. Obogaćenja jezgre različitim elementima u odnosu na hondrit značajno variraju. Jezgra boksita najmanje je obogaćena Rb u odnosu na hondritni meteorit (3,37 puta), a najviše je obogaćena na U (1978,53 puta) i Th (1307,71 puta). Obogaćenja različitih dijelova jezgre pojedinim elementima u odnosu na hondritni meteorit prikazana su na dijagramu (Slika 16) i tablici (Prilog 5). Prosječne vrijednosti elemenata u tragovima u jezgri boksita u odnosu na prosječan kemijski sastav kontinentalne kore prikazane su na dijagramu (Slika 17). Iz dijagrama može se vidjeti kako je jezgra osiromašena na elemente Rb, Ba i Sr u odnosu na kontinentalnu koru. Ostali elementi u prosjeku pokazuju obogaćenje unutar jezgre boksita u odnosu na kontinentalnu koru. Jezgra je najviše obogaćena na Ni (14,41 puta) i U (12,33 puta) u odnosu na njihove koncentracije u kontinentalnoj kori. Distribucija elemenata u jezgri boksita i njihove koncentracije u odnosu na prosječni sastav kontinentalne kore prikazani su na dijagramu (Slika 17) i tablici (Prilog 5).



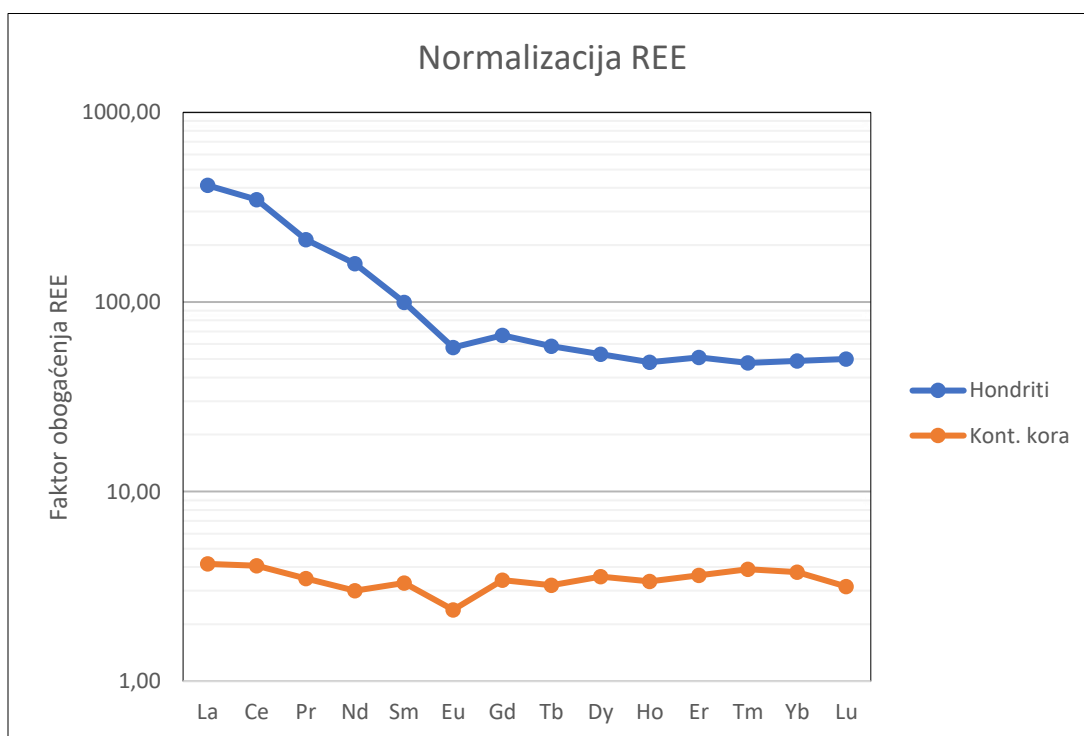
Slika 16. Prikaz rezultata normalizacije elemenata u tragovima u odnosu na hondrit



Slika 17. Prikaz rezultata normalizacije elemenata u tragovima u odnosu na kontinentalnu kora

Rezultati normalizacija REE (bez Sc, Y) prikazani su na posebnim dijagramima (Slika 18, Tabla 1) i u tablici (Prilog 6). Na temelju dijagrama (Slika 18) normalizacija prosječnih vrijednosti

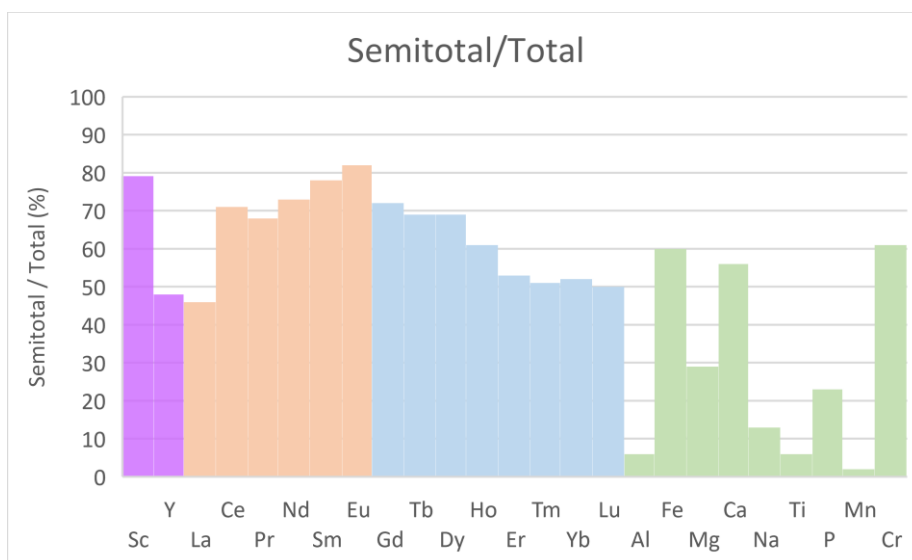
REE (bez Sc, Y) mogu se primijetiti razlike u iznosu obogaćenja te razlike u obliku normaliziranih krivulja. Rezultati normalizacije prosječnih vrijednosti jezgre u odnosu na hondrit (47,73-412,25 puta) pokazuju značajno viši faktor obogaćenja od rezultata normalizacije kontinentalnom korom (2,38-4,16 puta). Normalizirana krivulja kod normalizacije hondritom pokazuje nagib u području LREE i horizontalni segment u području HREE, dok je normalizirana krivulja kod normalizacije kontinentalnom korom u oba područja horizontalna. Na obje krivulje, lako se primjećuje postojanje negativne Eu anomalije.



Slika 18. Prikaz rezultata normalizacije REE u odnosu na hondrit i kontinentalnu koru

#### 4.3.5 Digestija zlatotopkom

Usporedba rezultata semikvantitativne i semikvalitativne kemijske analize dobivene pomoću digestije površinskog uzorka zlatotopkom (semitotal) te rezultata kvantitativne i kvalitativne analize dobivene digestijom površinskog uzorka litijevim boratom (total) prikazana je histogramom (Slika 19) i tablicom (Prilog 7). Proučavajući skupinu REE, može se izračunati kako je zlatotopkom digestirano 64% ukupne koncentracije REE (dobivene analizom totala). Dakle tek 36% ukupne koncentracije REE ostalo je u rezidualnoj frakciji tijekom digestije zlatotopkom. Također, može se uočiti kako ne postoje značajne razlike u postotku LREE (69% totala) i HREE (60% totala) koji se otopio uslijed digestije zlatotopkom. Elementi iz skupine REE koji su uslijed digestije zlatotopkom otopljeni značajno manje od prosjeka su La (46% totala), Y (48% totala), Lu (50% totala), Tm (51% totala), Yb (52% totala) i Er (53% totala). S druge strane, Eu (82% totala), Sc (79% totala) i Sm (78% totala), uslijed digestije zlatotopkom, otopljeni su u znatno višem postotku od prosjeka. Što se tiče ponašanja glavnih elemenata u boksitu tijekom digestije zlatotopkom, vidljivo je kako su Al (6% totala), Mg (29% totala), Na (13% totala), Ti (6% totala), P (23% totala), Mn (2% totala) otopljeni znatno manje od Fe (60% totala), Ca (56% totala) i Cr (61% totala). Silicij se pokazao kao potpuno otporan na digestiju zlatotopkom te njegove koncentracije nisu dobivene analizom semitotala.

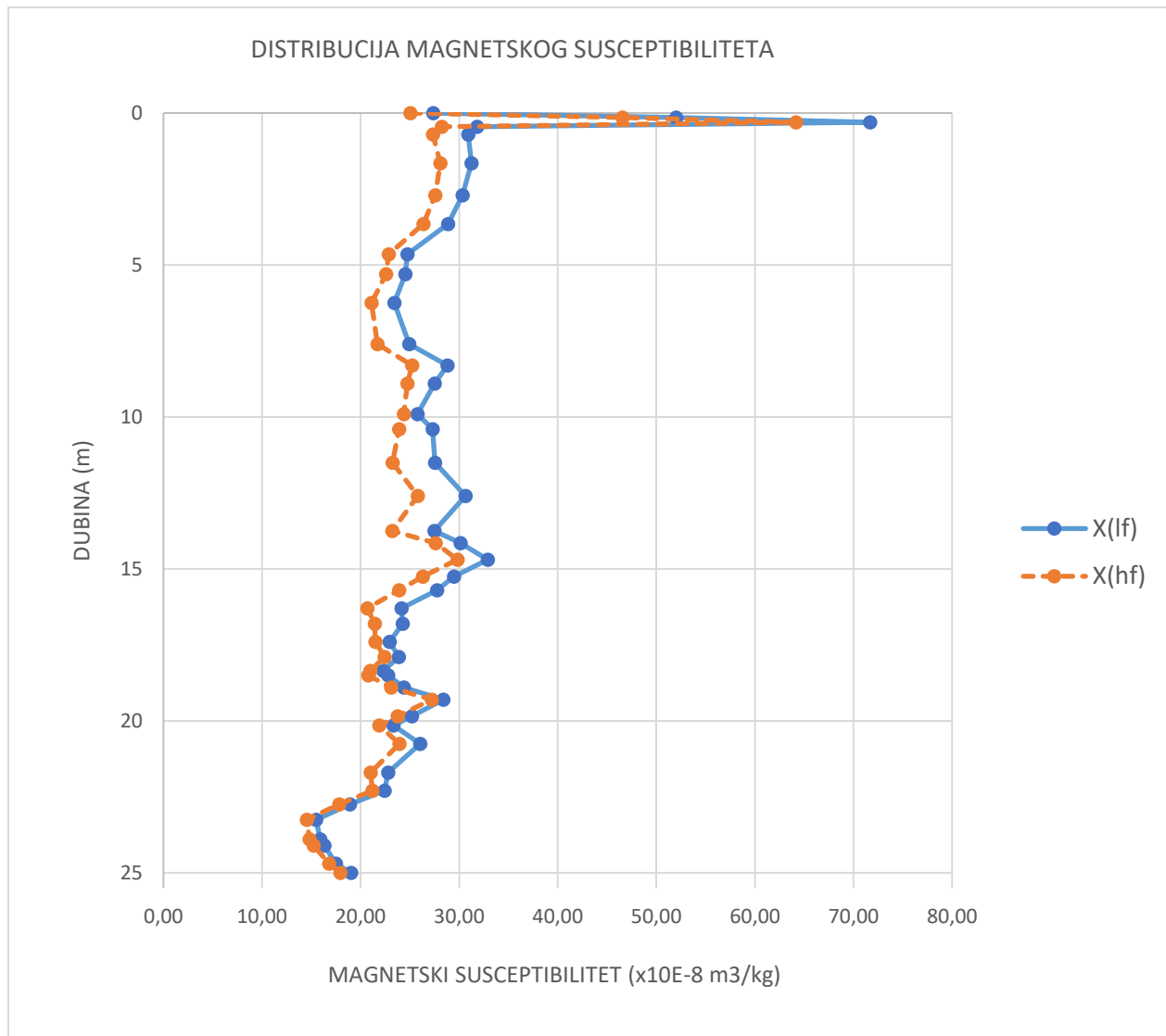


Slika 19. Usporedba zastupljenosti elemenata u semitotalu i totalu površinskog uzorka boksita

#### 4.4 Magnetski susceptibilitet

Volumni magnetski susceptibilitet izmjeren je pri niskoj (LF) i visokoj frekvenciji (HF) za 42 dubinska intervala smještenih unutar različitih dijelova boksitne bušotinske jezgre. Pomoću dobivenih rezultata, izračunate su vrijednosti masenog magnetskog susceptibiliteta pri niskoj  $\chi(lf)$  i visokoj frekvenciji  $\chi(hf)$  te vrijednosti magnetskog susceptibiliteta ovisnog o frekvenciji  $\chi(fd)$  izraženog u postocima te kao masene vrijednosti (Prilog 8). Maseni magnetski susceptibilitet mjereno pri niskoj frekvenciji  $\chi(lf)$  varira od 15,49 do  $71,69 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ , dok mjereno pri visokoj frekvenciji  $\chi(hf)$  varira od 14,53 do  $64,15 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Najniže vrijednosti masenog magnetskog susceptibiliteta pri obje frekvencije ima dubinski interval 23,25-23,30 metara, a najviše vrijednosti ima interval 0,30-0,35 metara. Interval na dubini 0,30-0,35 metara najviše odudara od prosjeka masenog magnetskog susceptibiliteta jezgre. Vidljivo je kako postoji trend smanjenja masenog magnetskog susceptibiliteta povećanjem dubine ležišta. U skladu s time, prosječne vrijednosti intervala plićih od 15 metara ( $\chi_{lf}=31,42 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ;  $\chi_{hf}=28,08 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) više su u odnosu na prosječne vrijednosti intervala dubljih od 15 metara ( $\chi_{lf}=22,53 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ;  $\chi_{hf}=20,82 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ). Snižavanje vrijednosti dubinom najočitije je u posljednjih pet metara. Također, vidljivo je kako maseni magnetski susceptibilitet mjereno pri niskoj frekvenciji (prosječno  $26,98 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) ima nešto više vrijednosti u odnosu na mjerenja pri visokoj frekvenciji (prosječno  $24,45 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) (Slika 20). Magnetski susceptibilitet ovisan o frekvenciji ( $\chi(fd)$ ) ima prosječno više vrijednosti u prvih 16,85 m (10,96%) u odnosu na donji dio jezgre od 17,40 do 25,10 m (6,19%).





Slika 20. Prikaz distribucije masenog magnetskog susceptibiliteta mjerenoj pri niskoj ( $\chi(f)$ ) i visokoj ( $\chi(hf)$ ) frekvenciji

## 4.5 Korelacijska analiza

Kako bi se utvrdila međusobna povezanost ili suodnos dvije ili više varijable, učestalo se koriste različite korelacijske analize. Mjera povezanosti između dvije varijable izražava se koeficijentom korelacije. Jedan od najčešće korištenih koeficijenta korelacije prilikom rada s linearnim modelima jest Pearsonov koeficijent korelacije ( $r$ ). Pearsonov koeficijent korelacije mjeri se prema izrazu:

$$r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y},$$

gdje su  $\sigma_x$  i  $\sigma_y$  standardne devijacije varijabli X i Y, a  $\sigma_{xy}$  je kovarijacija, odnosno aritmetička sredina umnožaka odstupanja varijabli od njihovih aritmetičkih sredina (Internetski izvor 3). Kovarijanca niza n uređenih parova vrijednosti obilježja X i Y računa se po jednoj od formula:

$$\sigma_{xy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}),$$

$$\sigma_{xy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i - \bar{x} \bar{y}.$$

Vrijednosti Pearsonova koeficijenta korelacije kreću se u rasponu  $-1 \leq r \leq 1$  pri čemu je smjer korelacije (pozitivan ili negativan) određen predznakom, a stupanj jakosti je okvirno određen rasponima vrijednosti  $|r|$  (Tablica 3)

Tablica 3. Odnos vrijednosti Pearsonova koeficijenta korelacije i jakosti korelacije

$ r $	Jakost korelacije
0	nema korelacije
0 - 0,5	slaba korelacija
0,5 – 0,8	srednje jaka korelacija
0,8 - 1	jaka korelacija
1	potpuna korelacija

U diplomskom radu, Pearsonov koeficijent korelacije koristio se za utvrđivanje korelacija između elemenata u sastavu boksitne jezgre te kako bi se ustanovio međuodnos masenog magnetskog susceptibiliteta i koncentracija pojedinih elemenata.

Nakon ispitivanja korelacija između  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i ostalih zastupljenijih oksida i/ili elemenata, može se utvrditi postojanje pozitivnih korelacija između  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = 0,905$ ),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $r = 0,736$ ), Ga ( $r = 0,890$ ), Sn ( $r = 0,763$ ), Th ( $r = 0,463$ ) te postojanje negativne korelacije između  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ , MgO, CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , MnO, Ba, Ni, Co, Cs, Rb i Sr (Prilog 9).

Kako bi se dobio uvid u međuodnose REE te odnose REE i ostalih komponenata boksitne jezgre izračunate su njihove korelacije prema Pearsonu (Prilog 10). Unutar grupe REE većina elemenata pokazuje srednje snažne ili čvrste korelacije s ostatkom grupe. Iznimka je Sc koji pokazuje negativne korelacije s La, Ce, Pr, Nd, Y i  $\sum\text{REE}$ , ne pokazuje korelacije sa Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho i Er te pokazuje slabe korelacije s Tm, Yb i Lu. Također, iznimka je i Ce koji pokazuje negativne korelacije sa Sc, Sm, Eu, Gd, Tb, ne pokazuje korelacije s La, Pr, Nd, Dy, Ho, Er i Tm te pokazuje slabe korelacije s Y, Yb, Lu i  $\sum\text{REE}$ . Korelacije REE i najzastupljenijih komponenata u sastavu boksita prikazana je u tablici (Prilog 10). Iz tablice je vidljivo kako za razliku od ostalih REE koji međusobno koreliraju, Sc i Ce pokazuju različito ponašanje duž boksitne jezgre. Ostatak REE pokazuje pozitivne srednje jake korelacije s  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $r = 0,526$ ), nešto slabije, ne tako značajne, pozitivne korelacije s MnO ( $r = 0,396$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $r = 0,392$ ),  $\text{K}_2\text{O}$  ( $r = 0,391$ ), MgO ( $r = 0,386$ ), Zr ( $r = 0,388$ ) i  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $r = 0,336$ ) te niske negativne korelacije s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r = -0,076$ ) i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = -0,109$ ). Osim pozitivne korelacije s  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Y pokazuje i srednje jaku korelaciju s  $\text{TiO}_2$  ( $r = 0,643$ ). Suprotno ostatku REE, Sc pokazuje čvrstu pozitivnu korelaciju s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r = 0,792$ ) i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = 0,884$ ), a Ce ne korelira ni s jednim elementom i/ili oksidom.

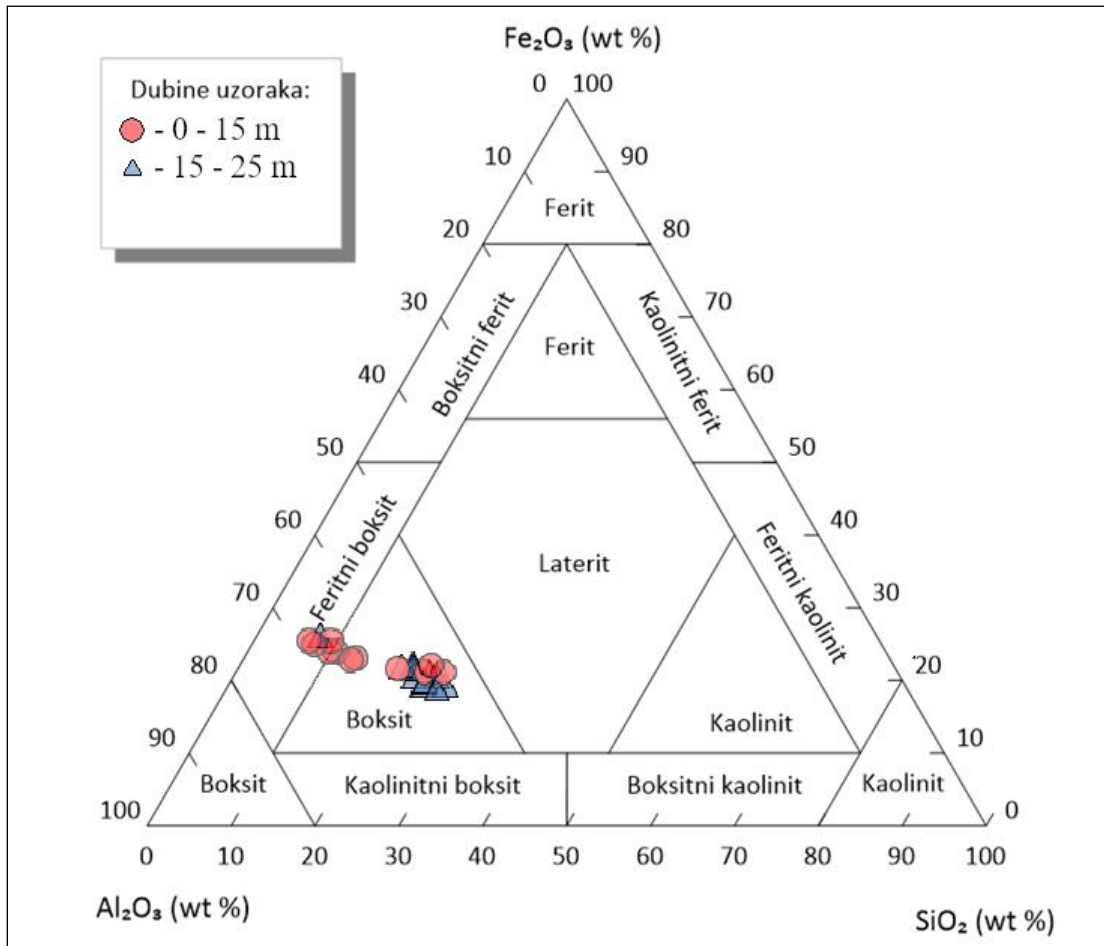
Rezultati korelacija masenog magnetskog susceptibiliteta ( $\chi_{lf}$ ,  $\chi_{hf}$ ) i elemenata, odnosno oksida, koji se povezuju s magnetizmom te su zastupljeni u boksitnoj jezgri, zapisani su u tablici (Prilog 11). Iz tablice se može iščitati kako maseni magnetski susceptibilitet čvrsto korelira s  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  te korelira srednje jako s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 5. Rasprava

U boksitima, najzastupljenije mineralne faze, duž cijele jezgre, su faze aluminijevih minerala böhmita i gibbsita. Pikovi koji su pridruženi fazi böhmita imaju najveće intenzitete u gotovo svim uzorcima, a iznimka su intervali u kojima je postotak aluminijske najmanji. U dubljim dijelovima jezgre (>15m) koje su manjeg stupnja boksitizacije, odnosno sadrže aluminij u manjem postotku, češće se nalaze uzorci u kojima je faza gibbsita zastupljenija od faze böhmita. Dublji dijelovi (>15m) jezgre boksita su, u odnosu na pliće dijelove (<15m), obogaćeni fazom gibbsita. Glavne željezovite mineralne faze su hematit i goethit. Hematit je više zastupljen u plićim dijelovima (<15m) na što dodatno ukazuje crvena boja. Najdublji dijelovi jezgre smeđe su boje te je ondje hematit najmanje zastupljen. Prisutnost faze goethita je prepoznata tek u pojedinim intervalima te je obilnije zastupljena u dijelovima dubljim od 15 metara. Kao što je ranije spomenuto, može se primijetiti kako böhmit i hematit imaju smanjenu zastupljenost u dubljim dijelovima gdje raste zastupljenost gibbsita i goethita, što može ukazivati na promjenu okolišnih uvjeta duž vertikalnog profila. Glavna titanijska mineralna faza je anatas koji je prisutan duž cijele jezgre. Njegova zastupljenost uglavnom korelira s koncentracijama  $\text{TiO}_2$  u intervalima jezgre. Mineralna faza rutila opažena je tek u uzorcima s najvećim koncentracijama  $\text{TiO}_2$  koji se nalaze gotovo isključivo između 18-23 metara dubine. Mineralna faza kaolinita prisutna je u većem dijelu jezgre, a njena zastupljenost korelira s zastupljenosti  $\text{SiO}_2$  što ukazuje da je kaolinitna faza prisutnija u manje boksitiziranim, odnosno dubljim dijelovima (>15m) vertikalnog profila boksita. Mineralni sastav boksita u kojem su prisutne faze hematita, goethita, gibbsita, böhmita te povećane vrijednosti elemenata V, Ni, Zr i REE ukazuju na visoko oksidirani okoliš nastanka boksita te se takvi boksiti klasificiraju kao vadozni boksiti (D'Argenio i Mindszenty, 1995)

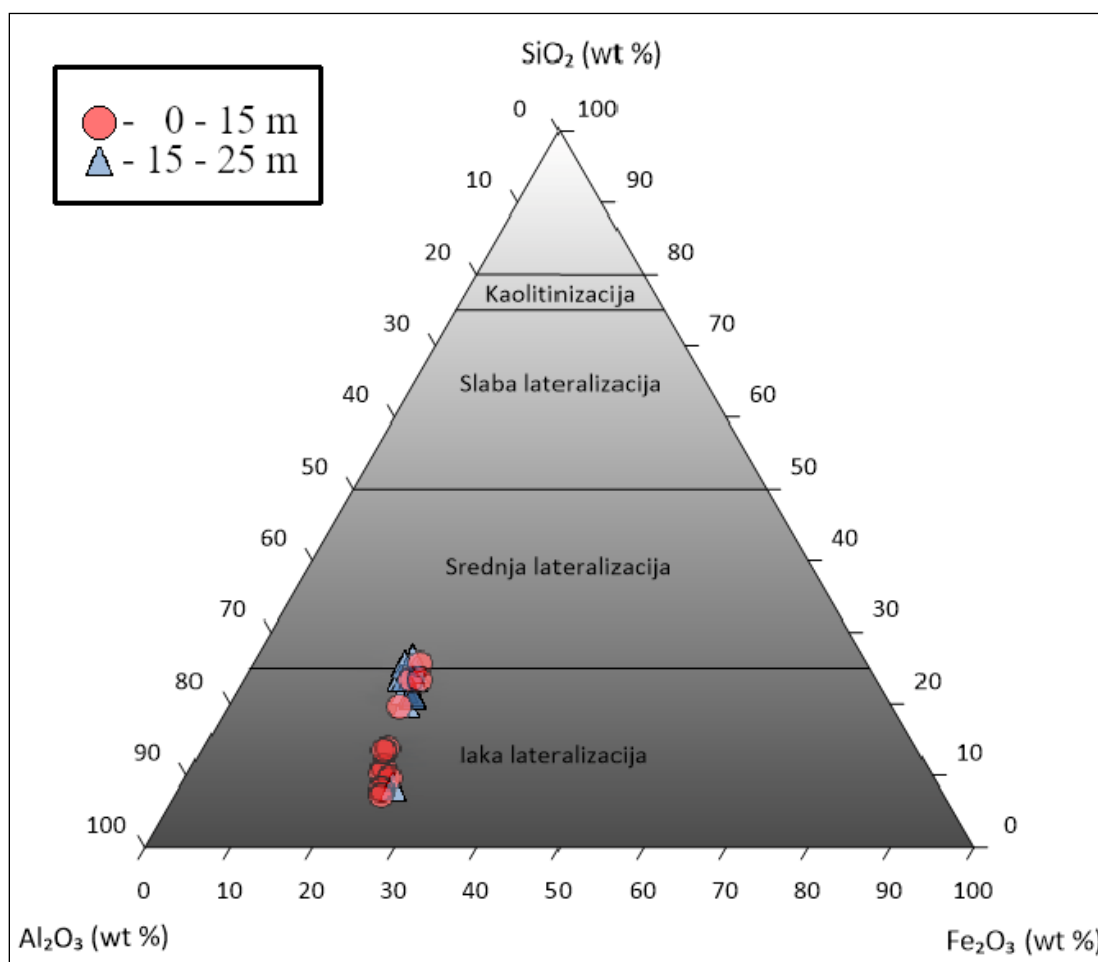
Boksiti se također uobičajeno klasificiraju na temelju zastupljenosti oksida glavnih elemenata ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Navedeni oksidi smješteni su u vrhovima trokomponentnog dijagrama, a njihovi odnosi definiraju različita polja dijagrama, odnosno klase boksita (Aleva, 1994). Uzorci bušotinske jezgre, podvrgnuti ICP-ES/MS metodi, prikazani su na dijagramu (Slika 21). Većina uzoraka projicirana je u područje boksita, tek četiri od 23 uzoraka projicirani su u području feritnih boksita. Riječ je o intervalima (4,65-4,70 m, 8,90-8,95 m, 14,15-14,20 m, 15,20-15,25 m) koji u usporedbi s ostalim uzorcima sadrže značajno manje  $\text{SiO}_2$  te nešto više  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Od preostalih intervala, četvero ih se projicira u područje boksita, ali neposredno uz granicu

s područjem feritnih boksita. To su intervali na dubinama 0,7-0,75 m, 2,70-2,75 m, 6,25-6,30 m i 10,40-10,45 m. Također imaju relativno nizak udio  $\text{SiO}_2$ . Ostatak intervala ima značajnije veći postotak  $\text{SiO}_2$  (>15 %) te su njihove projekcije grupirane dalje od granice područja feritnih boksita. Većinom se radi o dubljim dijelovima jezgre (>15m) koje prosječno sadrže više  $\text{SiO}_2$ , a manje  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Slika 21.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$  trokomponentni dijagram baziran na mineraloškoj klasifikaciji boksita prema Aleva (1994). Projicirani su 23 uzorka jezgre boksita

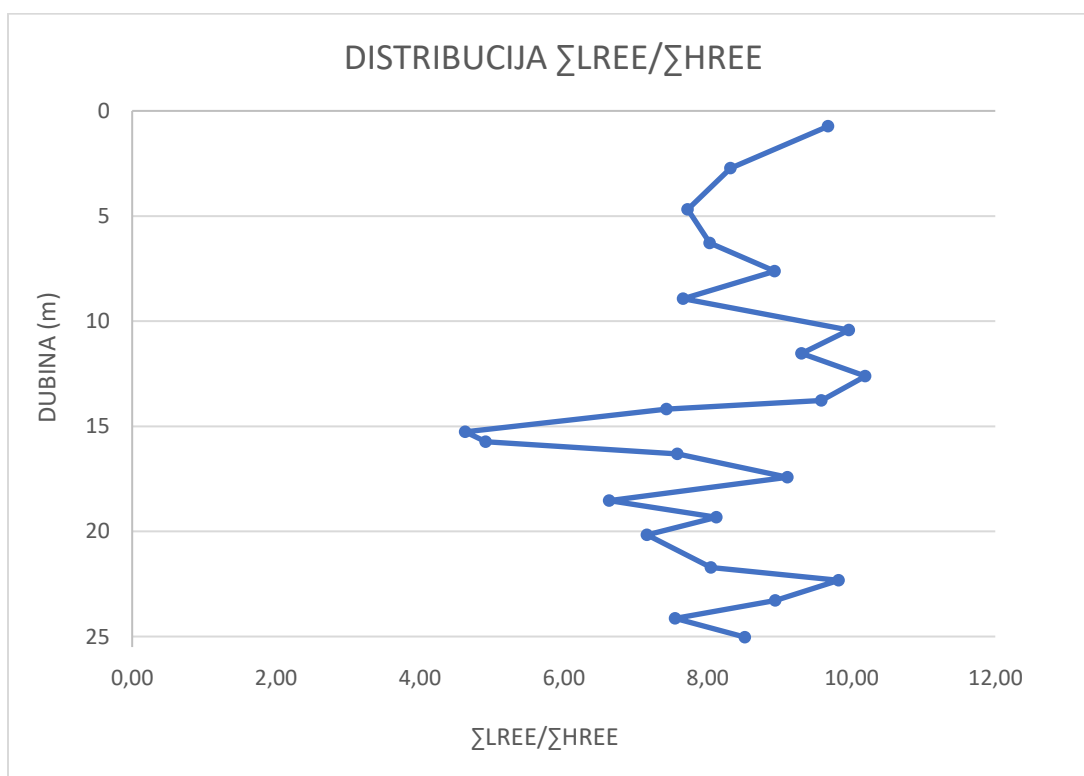
Određivanje stupnja trošenja, odnosno lateralizacije najčešće se provodi pomoću trokomponentnog dijagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  (Schellmann, 1982). Gotovo svi dubinski intervali jezgre, podvrgnuti ICP ES/MS metodi, projicirani su unutar područja jake lateralizacije (Slika 22). Iznimka su intervali pri dubinama 12,60-12,65 metara i 22,30-22,35 metara koji sadrže najviše  $\text{SiO}_2$  i projiciraju se u područje srednje lateralizacije. Može se primijetiti kako su uglavnom dublji dijelovi jezgre (>15m) slabije lateralizirani.



Slika 22. .  $Al_2O_3$ -  $SiO_2$ -  $Fe_2O_3$  trokomponentni dijagram koji pokazuje stupanj laterilizacije prema Schellman, (1982). Projicirana su 23 uzorka jezgre boksita

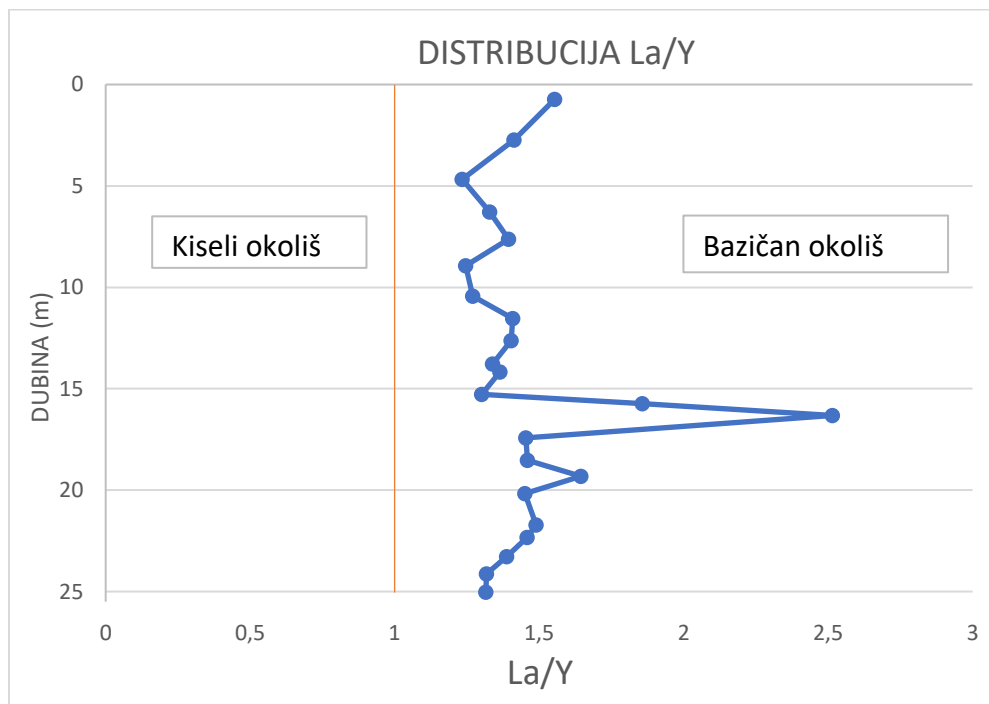
Korelacije između  $Al_2O_3$  i ostalih elemenata mogu pomoći u utvrđivanju ponašanja pojedinih elemenata tijekom boksitizacije. Tako na primjer, pozitivne korelacije između  $Al_2O_3$  i  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , Ga, Sn, Th ukazuju da su navedeni oksidi i elementi imobilni tijekom boksitizacije. Također, negativne korelacije  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$ , MgO, CaO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$ , MnO, Ba, Ni, Co, Cs, Rb i Sr ukazuju na to da su ti elementi bili mobilni tijekom procesa boksitizacije.

Geokemijskim analizama utvrđeno je kako koncentracije REE značajno variraju od vrha do dna vertikalnog profila boksita. Na takvu heterogenost ukazuje raspon koncentracija REE u odabranim intervalima (351,84-812,85 ppm), ali i koeficijent varijacije koncentracija REE od 19,96%, odnosno 21,2 % ako se izuzme Y i Sc iz udjela REE (Prilog 4). Unutar cijele jezgre boksita LREE (249,53-603,97 ppm) su obogaćeni u odnosu na HREE (25,29-97,52 ppm). Vrijednosti  $\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}$  variraju od 4,63-10,19 (prosječno 8,17). Vrijednosti  $\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}$  prosječno su nešto više u dijelovima plićim od 15 metara gdje variraju između 7,43-10,20 (prosječno 8,80) u odnosu na dijelove dublje od 15 metara gdje se vrijednosti kreću u rasponu 4,63-9,82 (prosječno 7,59) (Slika 23, Prilog 12). Ovakav odnos  $\sum\text{LREE}$  i  $\sum\text{HREE}$  očekivan je u krškim boksitima zbog činjenice da HREE su mobilniji u bazičnom okolišu, odnosno stvaraju lako topive karbonatne komplekse te bivaju odnašani otopinama kroz razne kanale u kršu (Reinhardt et al., 2018). Od prosjeka najviše odskaču intervali između 15-16 metra koji imaju najmanje vrijednosti. Vukotić & Dragović (1982) navode kako veće vrijednosti  $\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}$  ukazuju na duži transport izvornog materijala koji je samim time bio i duže izložen utjecaju bazičnog krškog okoliša.



Slika 23. Prikaz varijacije omjera  $\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}$  s obzirom na dubinu

Kako bi se odredili pH uvjeti tijekom trošenja, uobičajeno se upotrebljava izračun  $La/Y$ . Prema Zhuk-Pochetukov et al. (1986)  $La/Y < 1$  ukazuju na prisutnost kiselih uvjeta tijekom procesa trošenja, dok  $La/Y > 1$  upućuju na bazične uvjete. Vrijednosti  $La/Y$  unutar boksitne jezgre variraju 1,23-2,51 te se one projiciraju u područje bazičnog okoliša (Slika 24). Ovakvi rezultati očekivani su s obzirom na bazičnu prirodu krškog okoliša. Moguće je uočiti kako dublji dijelovi uglavnom imaju nešto veće vrijednosti  $La/Y$ . Prema tome, odnos  $La/Y$  u dijelovima plićim od 15 metara kreće se između 1,23-1,55 (prosječno 1,36), dok dublji dijelovi od 15 metara pokazuju raspon vrijednosti od 1,30-2,51 (prosječno 1,55) (Prilog 12).



Slika 24. Prikaz varijacije omjera  $La/Y$  s obzirom na dubinu

Na dijagramu (Tabla 1) prikazane su prosječne koncentracije REE normalizirane hondritima za tri intervala boksitne jezgre 0-10 metara, 10-20 metara i 20-25 metara dubine. Odnosi prosječnih koncentracija pojedinih REE pokazuju sličan obrazac ponašanja unutar sva tri intervala. Dijagram (Tabla 1) ukazuje na obogaćenje LREE u odnosu na MREE ( $2,24 < La_N/Sm_N < 6,33$ ) i na HREE ( $5,27 < La_N/Yb_N < 14,99$ ) i obogaćenje MREE u odnosu na HREE ( $1,54 < Sm_N/Yb_N < 3,73$ ) (Prilog 12). Kao rezultat tih odnosa sve tri linije imaju negativan nagib u području grafa gdje su smješteni LREE i horizontalni segment u području HREE.



Na dijagramima (Slika 18, Tabla 1) se može uočiti prisutnost anomalija europija ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ ) i cerija ( $\text{Ce}/\text{Ce}^*$ ) u odnosu na ostale REE. Vrijednosti njihovih anomalija se mogu izraziti, pomoću normaliziranih koncentracija Eu, Ce i njima susjednih REE, pomoću sljedećih izraza:

$$\frac{\text{Eu}}{\text{Eu}^*} = \text{Eu}_N / \sqrt{(\text{Sm}_N * \text{Gd}_N)}$$

$$\frac{\text{Ce}}{\text{Ce}^*} = \text{Ce}_N / \sqrt{(\text{La}_N * \text{Pr}_N)}$$

Boksitna jezgra, na svim svojim dubinama, pokazuje gotovo konstantu negativnu Eu anomaliju (0,65-0,77) te nepravilnu Ce anomaliju (0,51-2,55) (Prilog 12). Anomalija Eu nije velika te je moguće da je ona naslijeđena od ishodišnih stijena. Prosječno plići dijelovi vertikalnog profila boksita imaju veće pozitivne anomalije Ce. Razlog zadržavanja Ce u gornjim dijelovima ležišta boksita je oksidacija  $\text{Ce}^{3+}$  iona u  $\text{Ce}^{4+}$  ione. Oksidacija Ce je povezana s precipitacijom cerijanita ( $\text{CeO}_2$ ) koja se odvija pri blago kiselim ( $\text{pH} = 5-6$ ) uvjetima koje u gornjem dijelu ležišta mogu stvoriti pod utjecajem meteorske vode (Mongelli, 1997). Oksidacije Ce ukazuje na vadozne, visoko oksidirajuće okoliše, u kojima su pore tek povremeno zapunjene procjednim vodama. Negativne anomalije Ce pojavljuju se isključivo na dubinama ~15-17 metara i ~18-22 metara, dok plići i dublji dijelovi pokazuju pozitivne anomalije. Budući da se u vadoznim uvjetima često susreću pH i Eh uvjeti koji omogućuju precipitaciju  $\text{CeO}_2$ , procjedne vode su osiromašene Ce. Osiromašenost procjednih voda Ce može biti razlog negativne anomalije u dubljim dijelovima ležišta (Mongelli, 1997). Prema Kühnelu (1987) željezovi oksidi (npr. hematit) imaju sposobnost prikupljanja trovalentnih kationa REE iz procjednih voda. Najobilnije stvaranje hematita odvija se u rasponu pH 7-8. U takvim neutralnim do blago bazičnim uvjetima prevladavaju karbonatni kompleksi čija stabilnost raste s porastom atomskog broja (Cantrell & Byrne, 1987). Zbog toga karbonatni kompleksi HREE su stabilniji i HREE na taj način može biti odnašan otopinama. Ovakvim ponašanjem HREE može se objasniti visoke ( $\text{La}_N/\text{Yb}_N$ ) vrijednosti u intervalima s negativnom Ce anomalijom (Prilog 12). U posljednjih tri metara jezgre uzorci ponovno pokazuju pozitivnu Ce anomaliju što ukazuje na specifične okolišne uvjet. Prisutnost pozitivne Ce anomalije u najdubljim dijelovima boksitnog tijela primijećena je i u drugim znanstvenim radovima koji proučavaju ponašanje REE u boksitima (Karadag et al., 2008; Wang et al., 2013). Do pojave pozitivne Ce anomalije dolazi zbog precipitacije cerija u sastavu različitih minerala. Riječ je o mineralima kao

što su parasit (Wang et al. 2013) i bastnäsit (Karadag et al. 2008) koji se percipiraju pri alkalnim pH uvjetima i u svom sastavu sadrže karbonatne ione. Zbog kontakta s podinskim karbonatnim stijenama koji su izvor karbonatnih iona, boksiti blizu kontakta s podlogom pokazuju pozitivne Ce anomalije. Koncentracije REE normaliziranih na hondritni meteorit u boksitnoj jezgri pokazuje slične odnose kao i kod brojnih ležišta boksita u mediteranskom pojasu (Reinhardt et al., 2018; Radusinović et al., 2016; Putzolu et al., 2018). Također pokazuju i slične vrijednosti Ce/Ce\* i Eu/Eu\* anomalija, ali se međusobno razlikuju u ukupnoj količini REE. Prema Helvaci (1984) prosječna pozitivna Ce anomalija, visok sadržaj REE i negativna Eu anomalija ukazuju da stijena nije sedimentirana u morskom okolišu.

Kao što je navedeno u rezultatima i prikazano korelacijskom matricom (Prilog 10), većina REE međusobno koreliraju, a iznimka su Sc i Ce.  $\Sigma$ REE, ne računajući Sc i Ce, pokazuju niske negativne korelacije ( $r = -0,076$ ) s  $Al_2O_3$  što ukazuje da stupanj boksitizacije nema značajan utjecaj na udio  $\Sigma$ REE u pojedinim dijelovima jezgre.  $\Sigma$ REE (izuzev Sc i Ce) u ispitivanoj jezgri boksita pokazuju srednje jake korelacije s  $P_2O_5$ . Palsson et al. (2014) navode kako fosforovi minerali apatit i monazit mogu uklapati u svoja zrna elemente poput Ce, La, Nd, Pr i Y. Upravo navedeni minerali, izuzev Ce, pokazuju naj snažnije korelacije s  $P_2O_5$  te najviše doprinose visokim vrijednostima korelacije između  $P_2O_5$  i REE. Korelacije između spomenutih elemenata i  $P_2O_5$  imaju sljedeće vrijednosti: La ( $r = 0,690$ ), Y ( $r = 0,709$ ), Pr ( $r = 0,528$ ) i Nd ( $r = 0,473$ ). Navedeni rezultati ukazuju da su glavni nositelji La, Y, Pr i Nd u boksitima fosfatni minerali. Osim korelacije s  $P_2O_5$ , Y pokazuje i srednje jaku korelaciju s  $TiO_2$  ( $r = 0,643$ ) što ukazuje da su titanijevi minerali u znatnoj mjeri nositelji Y. Suprotno ostatku REE, Sc pokazuje čvrstu korelaciju s  $Al_2O_3$  i  $Fe_2O_3$  što sugerira da je glavnina Sc u boksitima vezana za željezovite i aluminijske minerale. Ranija istraživanja (Harovitz, 1975; Chasse et al., 2017) zabilježila su zamjene  $Fe^{3+}$  i  $Al^{3+}$  ionima  $Sc^{3+}$ , do kojih dolazi zbog sličnosti navedenih iona. Prema Vind et al. (2018) hematit je najčešći mineral domaćin  $Sc^{3+}$  iona. Moguće je da su iz toga razloga koncentracije Sc prosječno niže u dubljim dijelovima jezgre (>15 m) koji sadrže i manje hematita. Zbog ranije opisane prirode Ce u profilu boksita, distribucija Ce se razlikuje od distribucije ostalih REE. Također Ce kao najzastupljeniji element iz skupine REE, ne korelira ni s jednim elementom, odnosno oksidom koji bi bio potencijalni nositelj REE u boksitima.

Uspoređujući koncentracije pojedinih elemenata u totalu i semitotalu, može se zaključiti da se u frakciji, koja se ne otapa tijekom digestije zlatotopkom, pretežito nalaze Al, Mg, Na, Ti, P i Mn. S druge strane u frakciji koja se otapa tijekom digestije najzastupljeniji su sljedeći elementi: Fe, Ca i Cr. Usporedba omjera koncentracija različitih elemenata u semitotalu i totalu (Prilog 7), može ukazati na povezanost pojedinih elemenata. Prema tome, La i Y koji su najotporniji REE tijekom digestije zlatotopkom, velikim dijelom su vezani uz minerale elemenata otpornih na digestiju zlatotopkom. Ovakav rezultat, zajedno s rezultatima korelacije prema Pearsonu (Prilog 10) ukazuje da se dio REE (prvenstveno La i Y) nalazi u fazama u kojima se nalazi i fosfor. S druge strane, Sc je jedan od najzastupljenijih REE u semitotalu. Prema korelacijskoj matrici (Prilog 10) Sc korelira s Al i Fe, dok tijekom digestije zlatotopkom Sc pokazuje slično ponašanje s Fe i suprotno ponašanje od Al. Iz toga se može zaključiti kako je ipak većina Sc vezana za željezovite minerale.

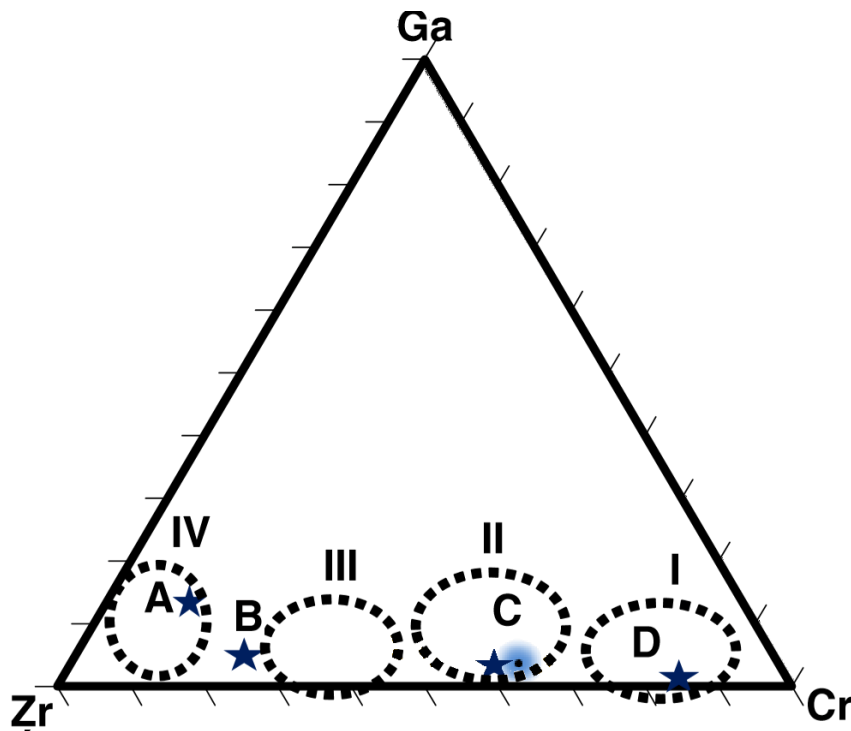
Elementi u tragovima u krškim boksitima često se koriste u svrhu genetskih istraživanja. Različiti elementi u tragovima, pokazuju i različito ponašanje tijekom trošenja, transporta i dijageneze. Kako bi se dobile informacije o izvorišnom aluminoznom materijalu, promatraju se samo stabilni ili manje mobilni elementi u tragovima kao što su Ga, Cr, Zr, Be, Ni i Y (Özlü, 1983). Özlü (1983) je predložio metodu koja uključuje elemente Cr, Ga, Zr i primjenu Shawnova (1964) koeficijenta akumulacije elemenata u tragovima (R). Koeficijent akumulacije elemenata u tragovima izračunava se prema sljedećem izrazu:

$$R = \frac{\sum ki/Ki}{n},$$

pri čemu (i) označuje pojedini element, (ki) prosječni sastav elementa u promatranoj stijeni, (Ki) prosječni sastav elementa u litosferi (Taylor & McLennan, 1985), (n) broj elemenata u tragovima koji se promatra, a (R) akumulacijski koeficijent. Kako bi se postigla što veća reprezentativnost koeficijenta potrebno je u izračun R uklopiti sve više-manje stabilne elemente u sedimentaciji boksita. U većini slučajeva tako nešto nije moguće zbog činjenice da je broj elemenata u tragovima koji se analizira limitiran. U diplomskom radu u jednadžbu za izračunavanje koeficijenta R uvršteni su sljedeći elementi: Mn, Cr, Co, Ni, Ga i Zr i izračunata je njegova vrijednost koja iznosi 4,29. Budući da se Cr u boksitima prikazuje kao Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prosječnu koncentraciju Cr potrebno je izračunati pomoću sljedećeg izraza:

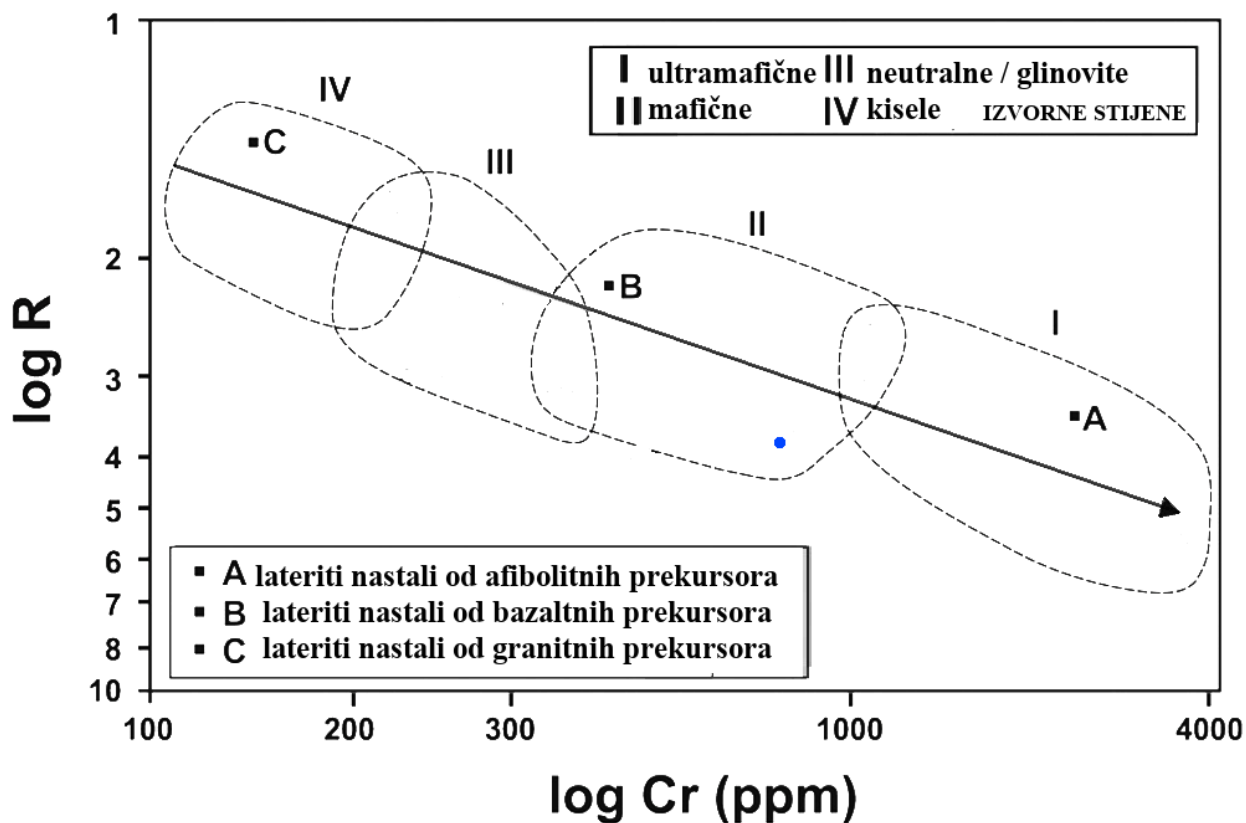
$$Cr = (Y1 * Z)/Y2,$$

pri čemu (Y1) označuje ukupnu atomsku masu Cr, (Y2) molekulsku masu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i (Z) maseni udio Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u boksitnom ležištu (Nyamsari & Yalcin, 2017). Rezultati ovih proračuna prikazana su trokomponentnim dijagramom Zr-Ga-Cr (slika 25) te dijagramom Cr vs. Koeficijent varijacije (R) (slika 26). U trokomponentnom dijagramu Zr-Ga-Cr zvijezdicama i slovima označeni su prosječni sadržaj Zr, Cr i Ga u magmatskim stijenama pri čemu A označava granite, B neutralne magmatske stijene, C bazične stijene i D ultrabazične stijene. Brojevi I, II, III i IV predstavljaju područja utjecaja izvornih ultramafičnih, mafičnih, neutralnih ili glinovite stijena te kiselih stijena. Na dijagramu Cr vs. R tamni kružići i slova označuju laterite nastale trošenjem amfibola (A), bazalta (B) i granita (C), a polja I, II, III i IV područja utjecaja ultramafičnih, mafičnih, neutralnih (ili glinovitih) i kiselih stijena prekursora (Özlü, 1983). Na trokomponentnom dijagramu je vidljivo kako prosječan Zr, Cr i Ga sastav boksitne jezgre se projicira u područje utjecaja mafičnih bazičnih izvornih stijena. Na dijagramu Cr vs. R prosječna vrijednost ispitivanih boksita projicira se u područje utjecaja mafičnih izvornih stijena, najbliže vrijednostima bazalta.



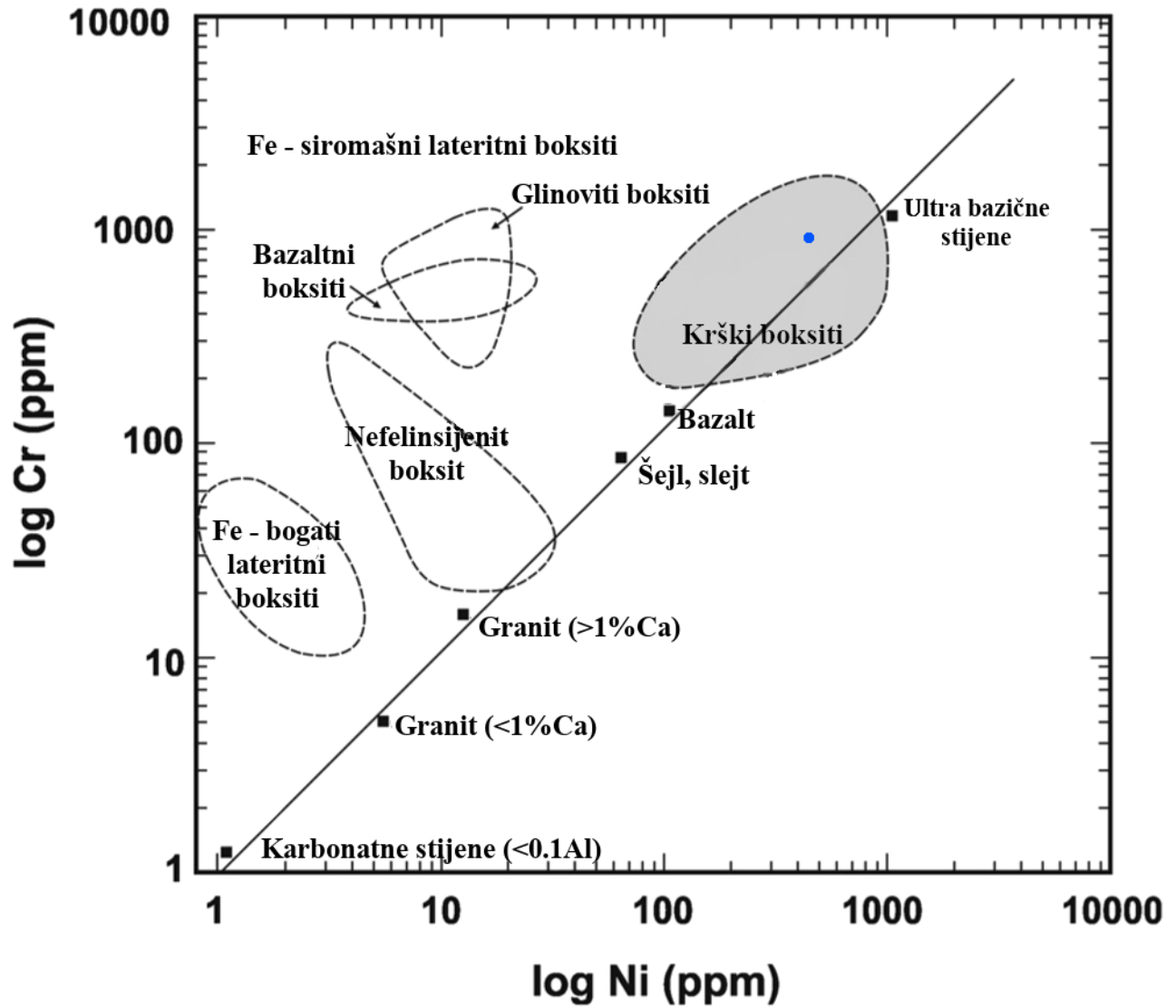
Slika 25. . Zr-Cr-Ga trokomponentni dijagram koji pokazuje izvorišne stijene boksita različitog podrijetlo (prema Özlü, 1983). A, B, C i D kvadrati označuju laterite dobivene iz granita, neutralnih magmata, bazičnih i ultrabazičnih stijena. Brojevi I, II, III IV

predstavljaju domene ultramafičnih, mafičnih, neutralnih magmata (ili glinovitih stijena) i kiselih prekursora. Projicirana je prosječna vrijednost boksitne jezgre (plava točka)



Slika 26. . Log Cr versus log R (koeficijent akumulacije) s različitim ishodišnim stijenama (prema Özlü, 1983) označenih slovima A, B i C. Brojevi I, II, III i IV predstavljaju područja utjecaja različitih stijena prekursora. Projicirana je prosječna vrijednost boksitne jezgre (plava točka)

Geneza boksita može se također ispitati na temelju odnosa Cr i Ni budući da su njihovi odnosi specifični za pojedine stijene. Schroll & Sauer (1968) osmislili su graf koji opisuje različite tipove boksita u odnosu na različite izvorne stijenske naslage (sijenit, granit, pješčenjaci, karbonati, šejl, slejtovi, bazalt i ultrabazične stijene). Na grafu polje krških boksita nalazi se između područja bazaltnih i ultrabazaltnih stijena. Upravo unutar područja krških boksita projicira se i prosječan sastav boksita Mamutovca Ia (slika 27). Navedene analize upućuju da su boksiti ležišta Mamutovac Ia bili stvarani trošenjem mafičnih bazaltnih stijena. Slične vrijednosti, kao i boksiti Mamutovca Ia pokazuju i boksiti Hercegovine (Maksimović, 1968) te je moguće da postoji genetska povezanost ovih boksita.



Slika 27. Dijagram koncentracija Cr-Ni za različite tipove boksita u odnosu na ishodišne stijene prema Schroll i Sauer (1968).

Projicirana je prosječna vrijednost boksitne jezgre (plava točka)

Mjerenja i izračuni magnetskog susceptibiliteta pokazuju trend sniženja vrijednosti u dubljim dijelovima jezgre boksita (>17 m), što ukazuje na to da je glavnina magnetičnih minerala koji doprinose magnetizaciji prisutna u plićim dijelovima jezgre. Više vrijednosti magnetskog susceptibiliteta ovisnog o frekvenciji (>10%) u plićim dijelovima jezgre boksita (>17 m) ukazuju na prisutnost superparamagnetičnih magnetita (<0,03  $\mu\text{m}$ ) u tim uzorcima boksita. Prema mineraloškim analizama utvrđena je u tim dijelovima jezgre prisutnost minerala hematita, dok je goethit zastupljeniji u dubljim dijelovima jezgre, no oni kao antiferomagnetski minerali ne doprinose značajno povišenju magnetskog susceptibiliteta. Glavni nosioci magnetizacije u gornjim dijelovima jezgre boksita su prema provedenim analizama magnetskog susceptibiliteta superparamagnetični (SP) minerali magnetiti. Magnetiti tako sitnih dimenzija kristala nastaju pedogenetskim procesima (Dearing et al., 1996). Kako bi se saznalo minerali kojih elemenata kontroliraju smanjenje ili povećanje vrijednosti magnetskog susceptibiliteta, učinjene su korelacije, prema Pearsonu, za vrijednosti  $\chi(\text{lf})$ ,  $\chi(\text{hf})$  i elemenata, odnosno oksida koji se povezuju s magnetizmom te su zastupljeni u boksitnoj jezgri. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici (Prilog 11). Magnetski susceptibilitet čvrsto korelira s  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  te korelira srednje jako s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Budući da od svih REE, jedino Sc čvrsto korelira s navedenim oksidima, mjerenje magnetskog susceptibiliteta moglo bi se koristiti kao brže, jednostavnije i jeftinije alternativno ispitivanje relativnih udjela Sc u pojedinim dijelova jezgre.

## 6. Zaključak

Jezgra boksita (25 metara) varirajuće je strukture i čvrstoće. Tamno crvena boja glavnine jezgre u najdubljim dijelovima, kao posljedica osiromašenja hematitom, prelazi u smeđe-crvenu do smeđu boju. Prema Munsellu boja boksita nalazi se u polju žutocrvene boje (YR).

Unutar jezgre prisutne su mineralne faze böhmita, gibbsita, hematita, goethita, anatasa, rutila te kaolinita. Böhmit je najzastupljenija mineralna faza i relativno je homogeno raspršena unutar jezgre boksita. Mineralne faze gibbsita, goethita, anatasa i kaolinita zastupljenije su u dubljim dijelovima (>15m) vertikalnog profila boksita. Nasuprot njima, hematitna mineralna faza postaje sve manje zastupljena povećanjem dubine. Mineralna faza rutila najrjeđe je zastupljena i pojavljuje se samo u intervalima koji sadrže najviše  $\text{TiO}_2$ . U uzorcima je vidljiva prisutnost 2:1 minerala glina (pikovi na  $\sim 14 \text{ \AA}$ ) koji su najzastupljeniji u dubljim dijelovima jezgre, osim kaolinita koji se pojavljuje duž cijele jezgre. Minerali glina nisu detaljno određivani, no međutim, ne smije se zanemariti njihova prisutnost u donjim intervalima jezgre. Moguće je da oni imaju bitnu ulogu u povećanju sadržaja REE u dubljim dijelovima jezgre (>15 m).

Različiti standardni klasifikacijski dijagrami opisuju glavninu jezgre kao boksite nastale jakom laterizacijom bazičnih, mafičnih stijena. Korelacijska analiza je pokazala postojanje korelacija između  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Ga, Sn, Th unutar jezgre, što upućuje na to da su navedeni elementi tijekom boksitizacije bili imobilni.

Boksitna jezgra pokazuje obogaćenje elementima skupine REE i elementima u tragovima u odnosu na hondritni meteorit (iznimka Co) i kontinentalnu koru (iznimka su Rb, Ba i Sr).

Koncentracije REE unutar boksitne jezgre variraju u rasponu 352-813 ppm. Dublji dijelovi (>15m) jezgre boksita sadrže više REE (569-813 ppm) od plićih dijelova (352-630 ppm). Korelacije REE pokazuju kako postoje razlike u ponašanju Sc, Ce i ostatka REE. Korelacijska analiza, upotpunjena podacima dobivenih digestijom zlatotopkom, pokazuje kako je glavnina Sc u boksitima vezana uz željezovite minerale. Suprotno skandiju, dio REE (posebice La i Y) pokazuju povezanost s fosforom. Za razliku od ostatka REE, Ce pokazuje zasebno ponašanje koje nije u korelaciji s nijednim potencijalnim nositeljem REE.



Vrijednost omjera La/Y i visoke vrijednosti  $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  u ispitivanim uzorcima ukazuju na bazične uvjete taloženja boksita. Boksiti pokazuju prisutnost negativne Eu anomalije za koju je moguće da je naslijeđena od izvorišnih stijena. Zbog oksidacije Ce pri površini, plići dijelovi imaju pozitivne anomalije Ce. U dubljim dijelovima javlja se negativna Ce anomalija koja je vjerojatno posljedica osiromašenosti procjednih voda Ce. Najdublja tri metra pokazuju ponovo pozitivnu Ce anomaliju koja nastaje promjenom Eh/pH uvjeta pod utjecajem bazične podine. Istraživani boksiti Mamutovca pokazuju slične odnose normaliziranih vrijednosti REE te slične vrijednosti Ce i Eu anomalija kao i brojni mediteranski boksiti. Odnosi Ce i Eu anomalije te visok udio REE ukazuje da boksiti nisu genetski povezani s morskim okolišem.

Magnetski susceptibilitet povišen je u plićim dijelovima jezgre boksita do 17 m te se smanjuje s dubinom. Provedene analize ukazuju na prisutnost superparamagnetičnih minerala magnetita u gornjim intervalima jezgre boksita koji nose magnetizaciju u navedenim uzrocima, kao rezultat pedogenetskih procesa. Magnetski susceptibilitet pokazuje korelacije s  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te se zbog toga može služiti za detektiranje dijelova jezgre bogatih Sc koji korelira s navedenim oksidima.

## **7. Literatura**

- Abedini, A., Calagari, A. A. (2014): REE geochemical characteristics of titanium-rich bauxites: the Permian Kanigorgeh horizon, NW Iran. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 23, 513-532.
- Aleva, G.J.J. (1994): *Laterites: Concepts, Geology, Morphology and Chemistry*. International Soil Reference and Information Centre, Wageningen, the Netherlands, 169.
- Ahmanejad, F., Zamanian, H., Taghipour, B., Zarasvandi, A., Buccione, R., Ellahi, S. S. (2017): Mineralogical and Geochemical evolution of the Bidgol bauxite deposit, Zagros Mountain Belt, Iran: Implications for ore genesis, rare earth elements fractionation and parental affinity. *Ore Geology Reviews*, 86, 755-783.
- Bardossy, G. (1982): *Karst Bauxites. Bauxite Deposits on Carbonate Rocks. Developments in Economic Geology* 14, Elsevier, Amsterdam, 440.
- Boni, M., Rollinson, G., Mondillo, N., Balassone, G., Santoro, L. (2013): Quantitative mineralogical characterization of karst bauxite deposits in the Southern Apennines, Italy. *Economic Geology*, 108, 813-833.
- Bushinsky, G. I. (1964): Types of karst deposits and their genesis. *Symposium on bauxites, oxydes et hydroxydes d'aluminium, Zagreb*, 1 pp 93-106.
- Cantrell, K.J., Byrne, R.H. (1987): Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 597-605.
- Chassé, M., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Calas, G. (2017): Scandium speciation in a worldclass lateritic deposit. *Geochemical Perspectives Letters*, 3(2), 105–114.
- Crnički, J. (1989): Prilog istraživanju elemenata rijetkih zemalja u sedimentnim stijinama. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 1, 41-46.
- D'Argenio, B., Mindszenty, A. (1995): Bauxites and related paleokarst: tectonic and climatic event markers at regional unconformities. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 88/3, 453-499.
- Deadly, E., Mouchos, E., Goodenough, K., Williamson, B., Wall, F. (2014): Rare earth elements in karst-bauxites: A novel untapped European resource?. *1<sup>st</sup> European Rare Earth Resources Conference*, Milos, Greece.

Dearing, J.A., Dann, R.J.L., Hay, K., Lees, J.A., Loveland, P.J., Maher, B.A., O'Grady, K. (1996): Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials. *Geophysical Journal International* 124, 228-240.

Dearing, J.(1999): *Environmental Magnetic Susceptibility: Using the Bartington MS2 system*. Chi Publishing, Kenilworth, Uk, 43.

Dimitrijević, M., Dragić, D., Karamata, S., Sikošek, B., Veselinović, D. (1978): *Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000 – Tumač za list Drniš K33-9*. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd, 59 str.

Gow, N.N., Lozej, G.P. (1993): Bauxite. *Geosciences Canada*, 20, 1.

Hao, X., Leung, K., Wang, R., Sun, W., Li, Y. (2010): The geomicrobiology of bauxite deposits. *Geoscience Frontiers*, 1, 81-89

Helman, P., Duncan, R. (2018): *Evaluating Rare Earth Element Deposit*. ASEG Extended Abstracts, 1-13.

Helvacı, C. (1984): Apatite-rich iron deposits of the Avnik region, Turkey. *Economic Geology*, 79, 354-371.

Homjakov, A. P. (1963): O vzaimosvjazi meždu soderžanjem i sastavom redkih zemelj v mineralah. *Geohimija*, 2, 115-121.

Horovitz, C.T. (1975): *Scandium Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology*. Academic Press, London, Great Britain, 614.

Ivanović, A., Sikirica, V., Marković, S. & Sakač, K. (1977): *Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Drniš L33-9*. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1967-1972); Savezni geološki institut, Beograd

Karadağ, M. M., Küpeli, S., Aryk, F., Ayhan, A., Zedef, V., Döyen, A. (2008): Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas bauxite deposit (Seydisehir/Konya – Southern Turkey). *Chemie der Erde*, 69, 143-159.

Kruk, B., Dedić, Ž., Kovačević Galović, E., Kruk, Lj. (2014): *Osnove gospodarenja mineralnim sirovinama na području općine Promina u Šibensko-kninskoj županiji*. Fond stručne dokumentacije 50/14, Hrvatski geološki institut, Zagreb, 87 str.

- Kühnel, R. A. (1987): The role of cationic and anionic scavengers in laterite. *Chemical Geology*, 60, 31-40.
- Lodders, K., Palme, H., Gail, H. P. (2009): Abundances of elements in the solar system. *Landlot-Bornstein, New Series, Vol. VI/4B*, 560-630.
- Maksimović, Z. (1968): Distribution of trace elements in bauxite deposits of Hercegovina, Yugoslavia. *Travaux ICSOBA*, 5, 31-36.
- Maksimović, Z. (1976): Genesis of some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Travaux du ICSOBA*, 13, 1-14.
- Maksimović, Z., De Weisse, G. (1979): Geochemical study of an overturned bauxite deposits in Les Codouls (S. France). *Travaux du ICSOBA*, 15, 109-120.
- Maksimović, Z., Panto, G. (1991): Contribution to the geochemistry of rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. *Geoderma*, 51, 93-109.
- Maksimović, Z., Panto, G. (1996): „Authigenic rare earth minerals in karst-bauxites and karstic nickel deposit“. 257-259 in: Jones, A. P., Wall, F., Williams, C. T., *Rare Earth Minerals, Chemistry, Origin and Ore Deposits*. Chapter 10, 257-279.
- Makonnen, Y., Beauchemin, D. (2020):“ The inductively coupled plasma as a source for optical emission spectrometry“. in: Beauchemin, D., *Sample Introduction Systems in ICPMS and ICPOES*. Chapter 1, 1-55.
- Marković, S. (2002): Hrvatske mineralne sirovine. Institut za geološka istraživanja, Zavod za geologiju, Zagreb, 5-41 str.
- Mongelli, G. (1997): Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy). *Chemical Geology* 140, 69-79.
- Nyamsari, D. G., Yalcin, M.G. (2017): Statistical analysis and source rock of the Minim-Martap plateau bauxite, Cameroon. *Arabian Journal of Geosciences*, 10, 415.
- Özlu, N. (1983): Trace-element Content of „Karst Bauxites“ and their Parent Rocks in the Mediterranean Belt. *Mineralium Deposita*, 18, 469-476.
- Podporina, E. K. (1985): Redkozemeljnje elementy v korah vyvetrivaniya. *Nauka*, 126.

- Pavkov, V., Bakić, G., Maksimović, V., Matović, B., Đukić, M. (2019): Rendgenska difraktometrija praha – XRPD. International Scientific Conference on Information Technology and Data Related Research, Beograd, Univerzitet Singidunum, Srbija, 341-348.
- Putzolu, F., Piccolo Papa, A., Mondillo, N., Boni, M., Balassone, G., Mormone, A. (2018): Geochemical Characterization of Bauxite Deposits from the Abruzzi Mining District (Italy). *Minerals*, 8, 298.
- Radusinović, S., Jelenković, R., Pačevski, A., Simić, V., Božović, D., Holclajtner-Antunović, I., Životić, D. (2017): Content and mode of occurrences of rare earth elements in the Zagrad karstic bauxite deposit (Nikšić area, Montenegro). *Ore Geology Reviews*, 80, 406-428.
- Reinhardt, N., Proenza, J. A., Villanova-de-Benavent, C., Aiglsperger, T., Bover-Arnal, T., Torro, L., Salas, R., Dziggel, A. (2018): Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (REE) in Bauxitic Ores of the Catalan Coastal Range, NE Spain. *Minerals*, 8, 562.
- Rollinson, H. R. (1993): *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Routledge, New York, USA, 384.
- Rudnick, R. L., Gao, S. (2003): „Composition of the continental crust“. in: Holland H. D., Tukian, K. K., *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3, The Crust, Elsevier-Pergamon, Oxford, 1-64.
- Sakač, K. (1969): Analiza eocenskog paleoreljefa i tektonskih zbivanja u području Drniša u Dalmaciji s obzirom na postanak ležišta boksita. *Geološki vjesnik*, 23, 163-179.
- Schroll, E., Sauer, D. (1968): Beitrage zur Geochemie von Titan, Chrom, Nickel, Cobalt, Vanadium und Molybdan in bauxitischen Gesteinen und das Problem der stofflichen Herkunft des Aluminiums. *Travaux ICSOBA*, 5, 83-96.
- Shawn, D.M. (1964): *Interpretation geochemique des elements en traces dans les roches cristallines*. Masson & Cie, Paris.
- Schellmann, W. (1982): Eine neue Laterit definition. *Geologisches Jahrbuch-Reihe D*, 58, 31-47.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M. (1985): *The continent crust: its composition and evolution*. Blackwell Publishing, United States, 328.

Vinda, J., Malfliet, A., Bonomib, C., Paisted, P., Sajóe, I.E., Blanpainc, B., Tkaczykf, A.H., Vassiliadoua, V., Paniasb, D. (2018): Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue. *Minerals Engineering*, 123, 35-48.

Vukotić, P., Dragović, D. (1982): The contribution of intermediate igneous rocks to the source material of Montenegrin red bauxites. *Travaux du ICSOBA*, 17, 283-291.

Wang, X., Jiao, Y., Du, Y., Ling, W., Wu, L., Cui, T., Zhou, Q., Jin, Z., Lei, Z., Weng, S. (2013): REE mobility and Ce anomaly in bauxite deposit of WZD area, Northen Guizhou, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 133, 103-117.

Zhuk-Pochetukov, K.A., Serdobova, L. I., Kataeva, Z.T., Andreeva, I.P., Ryabova, T. V., Lagunova, E. V. (1986): Rare earth elements in anhydrites from Kacharskoe iron-ore deposits. *Geochemistry (USSR)*, 5, 630-635.

internetski izvor:

[1] [http://repro.grf.unizg.hr/media/download\\_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI%202.dio.pdf](http://repro.grf.unizg.hr/media/download_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI%202.dio.pdf). pristupljeno (06. 12. 2020.)

[2] Brzović, A. (2016): Razvoj i validacija metode za određivanje elementarnih onečišćenja u eritromicinu (Diplomski rad). Preuzeto s <https://urn.nsk.hr/urn:hr:163:517152>, pristupljeno (15. 11. 2020.)

[3] Štambuk, Lj. (2006): Matematika sa statistikom, udžbenik (2. dopunjeno i prošireno izdanje), Rijeka, Veleučilište u Rijeci. Preuzeto s [https://www.veleri.hr/files/datotekep/nastavni\\_materijali/k\\_poduzetnistvo\\_s1/Kvantitativne\\_za\\_poduzetnike\\_Pr2\\_Izv.pdf](https://www.veleri.hr/files/datotekep/nastavni_materijali/k_poduzetnistvo_s1/Kvantitativne_za_poduzetnike_Pr2_Izv.pdf), pristupljeno (1. 12. 2020.)

## 8. Popis slika i tablica

Slika 1. Shematski prikaz odnosa morfologije krša i geokemije taložno/dijagenetskog okoliša boksita (preuzeto iz D'Argenio B. & Mindszenty A, 1995).....	4
Slika 2. Geološki stup područja općine Promina (preuzeto iz Kruk et al., 2014).....	11
Slika 3. Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Drniš (preuzeto iz Ivanović et al., 1977) 13	
Slika 4. Uvećani dio OGK SFRJ 1:100.000, List Drniš na kojem se nalazi Mamutovac (preuzeto iz Ivanović et al., 1977).....	13
Slika 5. Fotografije uzorkovanja bušotinske jezgre .....	15
Slika 6. Kompozitne fotografije bušotinske jezgre: a) 0-13 m; b) 13-25 m.....	16
Slika 7. Pripreme uzoraka i usitnjavanje .....	16
Slika 8. List iz Munsellova atlasa ( Internetski izvor 1).....	17
Slika 9. Fotografija rendgenskog difraktometra „PANalytical X'Pert Powder“ .....	19
Slika 10. Magnetometar „Bartington MS2" i senzor „MS2B“.....	25
Slika 11. Prikaz distribucije najzastupljenijih oksida u boksitnoj jezgri.....	31
Slika 12. Prikaz distribucije oksida u boksitnoj jezgri .....	32
Slika 13. Prikaz distribucije REE u boksitnoj jezgri.....	34
Slika 14. Prikaz frakcionacije REE u plićim dijelovima jezgre .....	35
Slika 15. Prikaz frakcionacije REE u dubljim dijelovima jezgre.....	35
Slika 16. Prikaz rezultata normalizacije elemenata u tragovima u odnosu na hondrit.....	37
Slika 17. Prikaz rezultata normalizacije elemenata u tragovima u odnosu na kontinentalnu koru 37	
Slika 18. Prikaz rezultata normalizacije REE u odnosu na hondrit i kontinentalnu koru .....	38
Slika 19. Usporedba zastupljenosti elemenata u semitotalu i totalu površinskog uzorka boksita .39	
Slika 20. Prikaz distribucije masenog magnetskog susceptibiliteta mjenjenog pri niskoj ( $\chi_{lf}$ ) i visokoj ( $\chi_{hf}$ ) frekvenciji .....	41
Slika 21. $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $SiO_2$ trokomponentni dijagram baziran na mineraloškoj klasifikaciji boksita prema Aleva (1994). Projicirani su 23 uzorka jezgre boksita .....	45
Slika 22. . $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $Fe_2O_3$ trokomponentni dijagram koji pokazuje stupanj laterilizacije prema Schellman, (1982). Projicirana su 23 uzorka jezgre boksita .....	46
Slika 23. Prikaz varijacije omjera $\sum LREE/\sum HREE$ s obzirom na dubinu .....	47

Slika 24. Prikaz varijacije omjera La/Y s obzirom na dubinu .....	48
Slika 25. . Zr-Cr-Ga trokomponentni dijagram koji pokazuje izvorišne stijene boksita različitog podrijetlo (prema Özlü, 1983). A, B, C i D kvadrati označuju laterite dobivene iz granita, neutralnih magmata, bazičnih i ultrabazičnih stijena. Brojevi I, II, III IV predstavljaju domene ultramafičnih, mafičnih, neutralnih magmata (ili glinovitih stijena) i kiselih prekursora. Projicirana je prosječna vrijednost boksitne jezgre (plava točka).....	52
Slika 26. . Log Cr versus log R (koeficijent akumulacije) s različitim ishodišnim stijenama (prema Özlü, 1983) označenih slovima A, B i C. Brojevi I, II, III i IV predstavljaju područja utjecaja različitih stijena prekursora. Projicirana je prosječna vrijednost boksitne jezgre (plava točka).....	53
Slika 27. Dijagram koncentracija Cr-Ni za različite tipove boksita u odnosu na ishodišne stijene prema Schroll i Sauer (1968). Projicirana je prosječna vrijednost boksitne jezgre (plava točka) .	54
Tablica 1. Prikaz mineralnih faza prisutnih u boksitnoj jezgri. Oznake +, ++, +++ pokazuju zastupljenost mineralne faze u pojedinim intervalima, +* označuje da je faza zastupljena u jako maloj mjeri .....	28
Tablica 2. Prikaz udjela najzastupljenijih oksida .....	29
Tablica 3. Odnos vrijednosti Pearsonova koeficijenta korelacije i jakosti korelacije.....	42



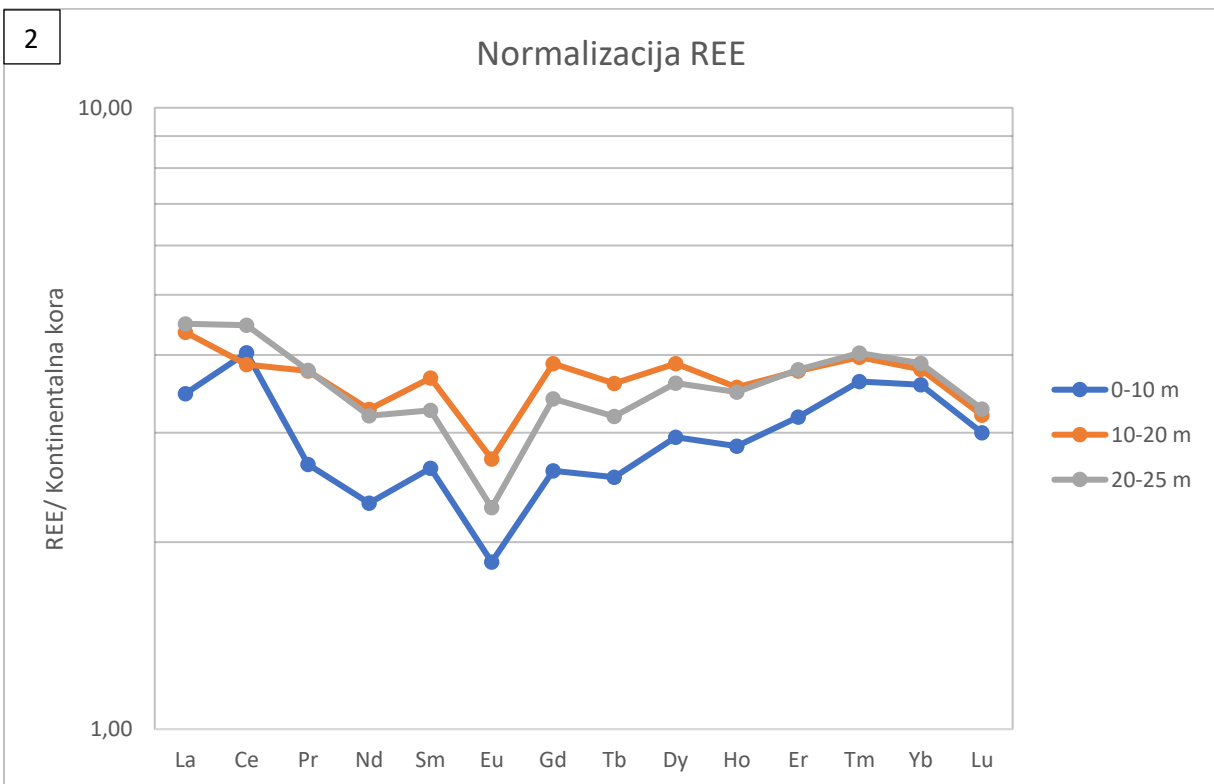
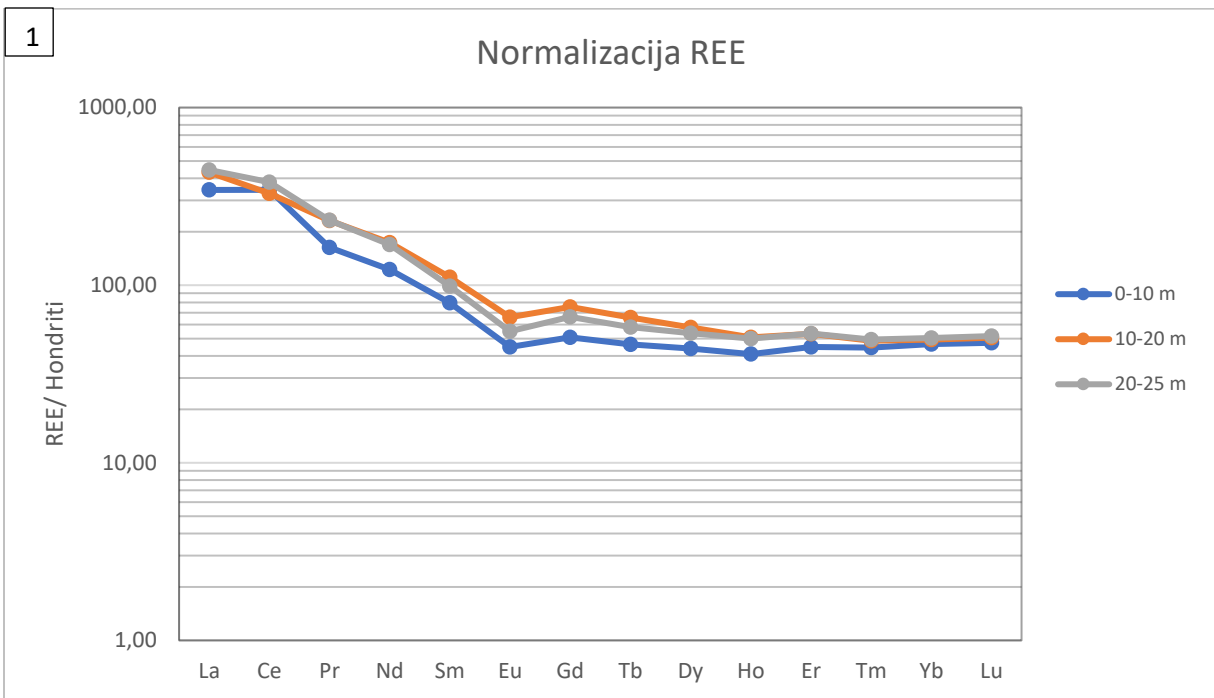
## **9. Table**

### **TABLA 1**

1 Prikaz koncentracija REE u različitim intervalima jezgre normaliziranih u odnosu na hondritni meteorit

2 Prikaz koncentracija REE u različitim intervalima jezgre normaliziranih u odnosu na kontinentalnu koru

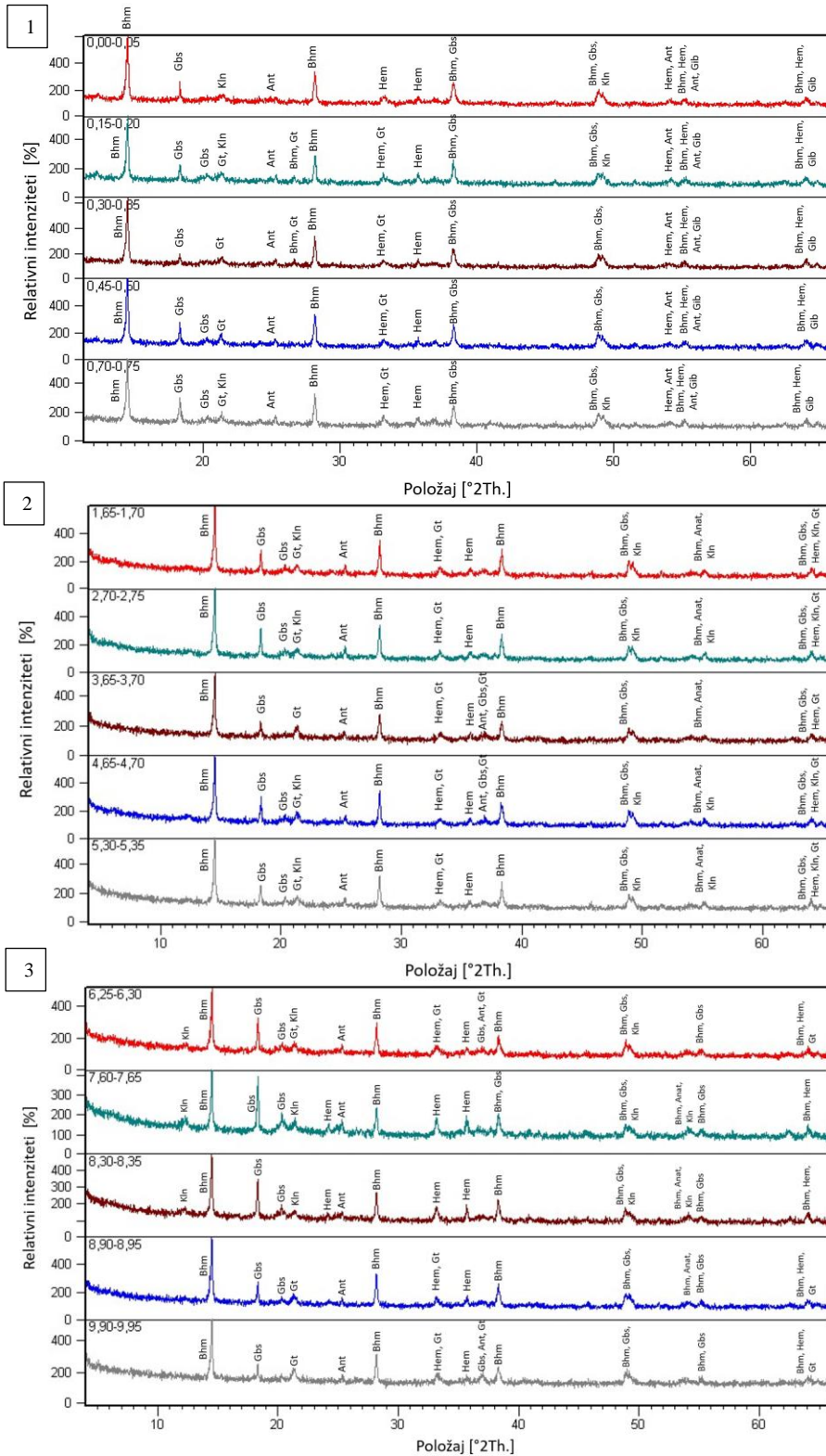
**TABLA 1**



**TABLA 2**

- 1 Prikaz usporednih difraktograma intervala jezgre 0-0,75 m
- 2 Prikaz usporednih difraktograma intervala jezgre 1,65-5,35 m
3. Prikaz usporednih difraktograma intervala jezgre 6,25-9,95 m

**TABLA 2**



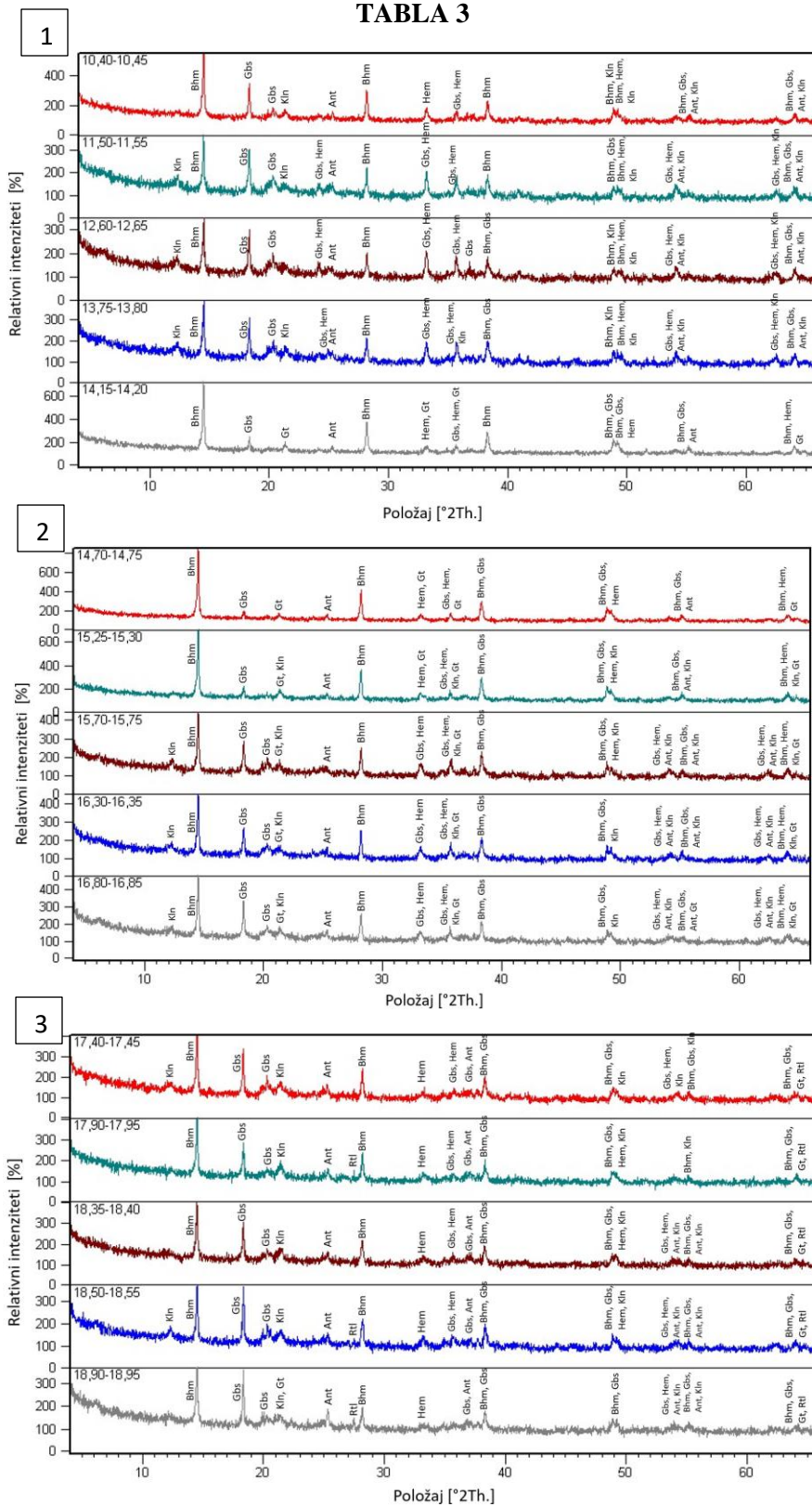
**TABLA 3**

1 Prikaz usporednih difraktograma intervala jezgre 10,40-14,20 m

2 Prikaz usporednih difraktograma intervala jezgre 14,70-16,85 m

3 Prikaz usporednih difraktograma intervala jezgre 17,40-18,95 m

TABLE 3



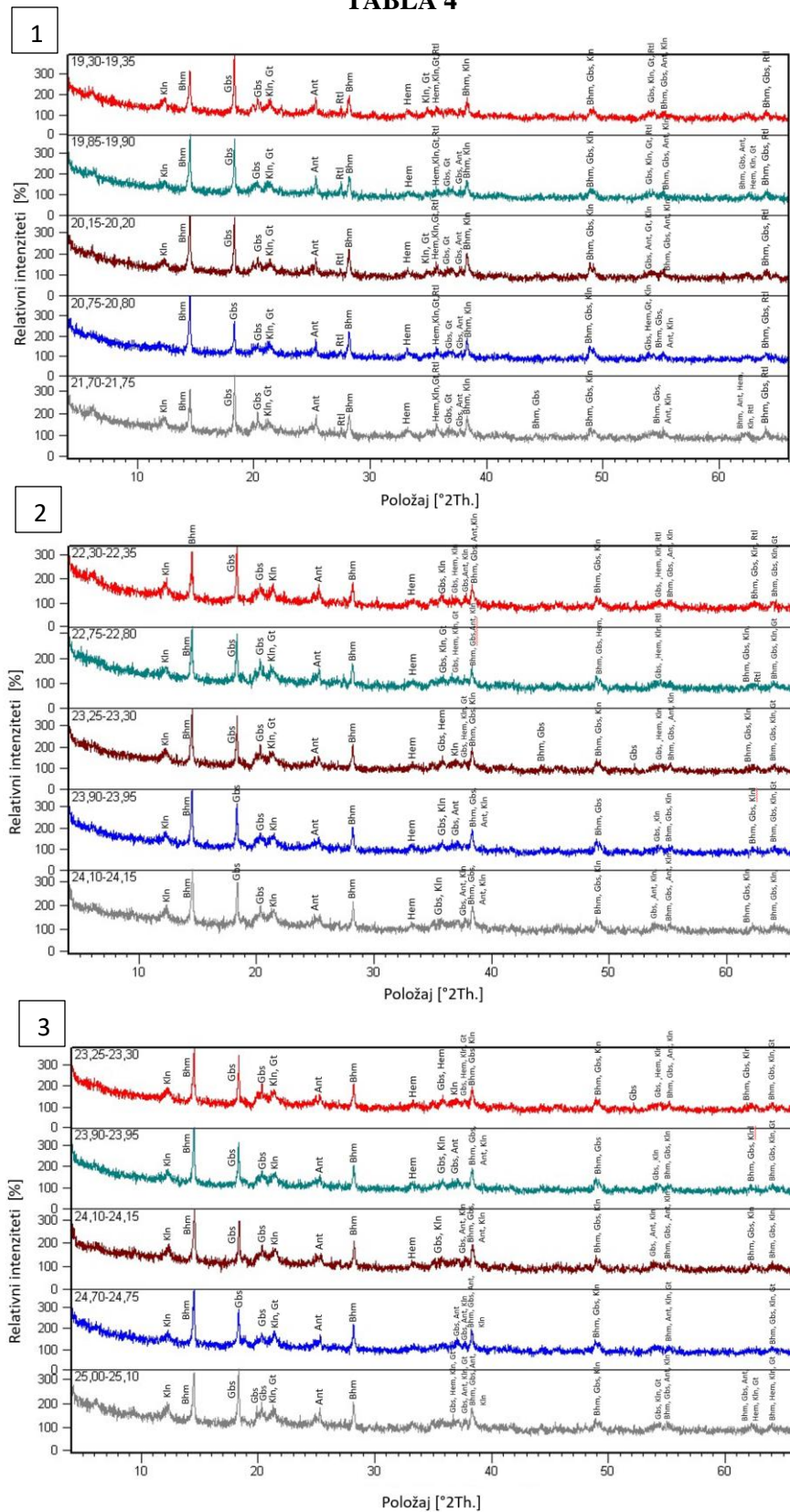
**TABLA 4**

1 Prikaz usporednih difraktograma intervala jezgre 19,30-21,75 m

2 Prikaz usporednih difraktograma intervala jezgre 22,30-24,15 m

3 Prikaz usporednih difraktograma intervala jezgre 23,25-25,10 m

TABLA 4





## 10. Prilozi

**PRILOG 1** Popis interval koji su uzorkovani i njihove boje prema Munsellovu sustavu

Interval	Boja prema Munsellu
0,15-0,20	2,5 YR 4/4
0,70-0,75	2,5 YR 4/6
1,45-1,50	5 YR 4/6
2,70-2,75	2,5 YR 3/6
3,65-3,70	2,5 YR 3/4
4,65-4,70	2,5 YR 3/6
5,30-5,35	5 YR 3/4
6,25-6,30	2,5 YR 3/4
7,60-7,65	2,5 YR 3/6
8,30-8,35	2,5 YR 3/6
8,90-8,95	2,5 YR 3/4
9,90-9,95	2,5 YR 3/6
10,40-10,45	2,5 YR 3/4
11,50-11,55	2,5 YR 3/4
12,60-12,65	2,5 YR 3/4
13,75-13,80	2,5 YR 3/6
14,15-14,20	2,5 YR 3/4
14,70-14,75	5 YR 3/4
15,25-15,30	5 YR 4/4
15,70-15,75	2,5 YR 3/6
16,30-16,35	2,5 YR 3/6
16,80-16,85	2,5 YR 3/4
17,40-17,45	5 YR 3/3
17,90-17,95	7,5 YR 3/4
18,35-18,40	7,5 YR 3/3
18,50-18,54	5 YR 3/4
18,90-18,95	7,5 YR 3/4
19,30-19,35	5 YR 3/4
19,85-19,90	5 YR 3/3
20,15-20,20	5 YR 3/3
20,75-20,80	5 YR 3/4
21,70-21,75	2,5 YR 3/4
22,30-22,35	5 YR 3/4
22,75-22,80	7,5 YR 3/2
23,25-23,30	7,5 YR 2,5/3
23,90-23,95	7,5 YR 3/4
24,10-24,15	7,5 YR 2,5/3
24,70-24,75	7,5 YR 2,5/3
25-25,10	7,5 YR 3/4

## PRILOG 2

Koncentracije pojedinih kemijskih elemenata i spojeva unutar uzorkovanih intervala dobivene ICP-ES/MS analizom totala (SD-standardna devijacija, Koeficijent varijacije = SD/prosječna vrijednost)

	Interval jezgre (m)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	MnO (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
MAM 1	0,7-0,75	8,51	50,65	18,25	0,22	0,15	0,07	0,06	2,62	0,04	0,1	0,146
MAM 2	2,70-2,75	7,86	50,97	18,13	0,25	0,12	0,06	0,05	4,04	0,09	0,09	0,174
MAM 3	4,65-4,70	7,52	51,16	19,72	0,19	0,11	0,08	0,03	2,93	0,07	0,14	0,142
MAM 4	6,25-6,30	10,61	48,86	17,45	0,24	0,13	0,07	0,05	2,72	0,06	0,16	0,127
MAM 5	7,60-7,65	15,03	45,83	16,29	0,29	0,17	0,08	0,06	2,53	0,05	0,11	0,117
MAM 6	8,90-8,95	6,19	52,69	19,28	0,16	0,1	<0,01	0,02	2,74	0,04	0,12	0,147
MAM 7	10,40-10,45	10,26	49,89	17,37	0,24	0,13	0,03	0,05	2,44	0,04	0,11	0,144
MAM 8	11,50-11,55	18,02	43,66	16	0,35	0,19	0,04	0,09	1,62	0,03	0,07	0,138
MAM 9	12,60-12,65	19,88	42,3	16,12	0,4	0,2	0,05	0,12	1,33	0,03	0,05	0,147
MAM 10	13,75-13,80	18,49	43,46	17,04	0,38	0,2	0,06	0,11	1,36	0,03	0,1	0,168
MAM 11	14,15-14,20	5,69	54,19	20,07	0,21	0,09	0,04	0,06	2,81	0,03	0,12	0,173
MAM 12	15,25-15,30	6,37	52,99	20,85	0,22	0,09	0,06	0,09	2,45	0,04	0,16	0,184
MAM 13	15,70-15,75	16,41	45,28	17,37	0,42	0,19	0,07	0,12	1,56	0,07	0,14	0,127
MAM 14	16,30-16,35	17,03	45,32	16,1	0,44	0,19	0,05	0,12	1,63	0,08	0,14	0,107
MAM 15	17,40-17,45	15	44,6	16,57	0,43	0,18	0,06	0,11	2,78	0,07	0,4	0,123
MAM 16	18,50-18,54	16,34	44,07	16,57	0,47	0,19	0,06	0,12	2,75	0,08	0,22	0,12
MAM 17	19,30-19,35	17,6	41,92	15,68	0,73	0,21	0,11	0,13	4,71	0,15	0,21	0,108
MAM 18	20,15-20,20	15,97	43,71	16,78	0,57	0,19	0,08	0,1	3,95	0,13	0,23	0,106
MAM 19	21,70-21,75	18,67	41,9	15,46	0,72	0,23	0,13	0,14	3,84	0,13	0,25	0,101
MAM 20	22,30-22,35	19,68	41,08	14,4	0,73	0,24	0,13	0,16	3,93	0,13	0,78	0,088
MAM 21	23,25-23,30	17,99	43,94	14,66	0,47	0,22	0,09	0,12	1,95	0,05	0,81	0,101
MAM 22	24,10-24,15	17,84	43,21	14,91	0,49	0,23	0,09	0,12	2,04	0,06	1,28	0,099
MAM 23	25,00-25,10	19,2	42,39	14,11	0,64	0,24	0,1	0,16	3,06	0,1	0,91	0,086
Prosječno:		14,18	46,26	16,92	0,40	0,17	0,07	0,10	2,69	0,07	0,29	0,129
Min:		5,69	41,08	14,11	0,16	0,09	0,03	0,02	1,33	0,03	0,05	0,086
Max:		19,88	54,19	20,85	0,73	0,24	0,13	0,16	4,71	0,15	1,28	0,184
SD		4,87	4,04	1,78	0,18	0,05	0,03	0,04	0,91	0,04	0,32	0,03
Koef. var.		9%	10%	44%	27%	36%	41%	34%	52%	110%	21%	9%
	Interval jezgre (m)	Ba (ppm)	Ni (ppm)	Sc (ppm)	Gubit. žarenj. (%)	Sum (%)						
MAM 1	0,7-0,75	30	322	49	18,7	99,55						
MAM 2	2,70-2,75	36	324	48	17,6	99,47						
MAM 3	4,65-4,70	26	390	50	17,4	99,5						
MAM 4	6,25-6,30	31	379	44	19	99,53						
MAM 5	7,60-7,65	36	390	41	18,9	99,53						
MAM 6	8,90-8,95	22	357	49	18	99,53						
MAM 7	10,40-10,45	27	382	42	18,8	99,55						
MAM 8	11,50-11,55	35	444	40	19,3	99,58						
MAM 9	12,60-12,65	35	480	43	18,9	99,6						
MAM 10	13,75-13,80	36	550	51	18,1	99,56						
MAM 11	14,15-14,20	31	464	57	16	99,53						
MAM 12	15,25-15,30	37	511	57	15,9	99,5						
MAM 13	15,70-15,75	48	580	44	17,7	99,54						
MAM 14	16,30-16,35	42	584	39	18,3	99,55						
MAM 15	17,40-17,45	54	592	41	19,1	99,46						
MAM 16	18,50-18,54	47	560	42	18,4	99,48						
MAM 17	19,30-19,35	65	419	41	17,7	99,34						
MAM 18	20,15-20,20	46	415	42	17,5	99,39						
MAM 19	21,70-21,75	64	429	39	17,8	99,42						
MAM 20	22,30-22,35	82	588	39	17,9	99,38						
MAM 21	23,25-23,30	55	571	40	19	99,5						
MAM 22	24,10-24,15	72	780	42	19	99,46						
MAM 23	25,00-25,10	70	591	40	18,3	99,43						
Prosječno:		44,65	482,7	44,35	18,14	99,49						
Min:		22	322	39	15,9	99,34						
Max:		82	780	57	19,3	99,6						
SD		16,18	110,4	5,33	0,88	0,07						
Koef. var.		36%	23%	12%	5%	0%						

## PRILOG 3

Koncentracije pojedinih elemenata u tragovima unutar uzorkovanih intervala dobivene ICP-ES/MS analizom totala (SD-standardna devijacija, Koeficijent varijacije = SD/prosječna vrijednost)

	Interval jezgre	Be (ppm)	Co (ppm)	Cs (ppm)	Ga (ppm)	Hf (ppm)	Nb (ppm)	Rb (ppm)	Sn (ppm)	Sr (ppm)	Ta (ppm)
MAM 1	0,7-0,75	6	34,7	1,9	59,1	13,3	51	4,7	11	146,3	3,6
MAM 2	2,70-2,75	5	40,4	2,1	57,1	21	77,1	4,2	12	278,4	5,5
MAM 3	4,65-4,70	6	45,4	1,1	56,4	15,6	55,9	2,1	10	132,5	4,3
MAM 4	6,25-6,30	2	44,5	1,8	56,8	13,9	53	3,1	10	149,5	3,7
MAM 5	7,60-7,65	4	40,3	2,2	56,3	13,2	50,5	4,1	9	176,2	3,8
MAM 6	8,90-8,95	5	42,3	1,2	57,2	13,8	54,6	1,7	11	94,2	3,9
MAM 7	10,40-10,45	5	37,1	1,9	53,4	12,1	47,8	3,2	9	103,4	3,6
MAM 8	11,50-11,55	4	30,4	2,6	51,4	8,4	32,1	5,9	7	98,7	2,4
MAM 9	12,60-12,65	4	30,4	3,1	51,9	6,9	26,8	7,7	7	84,1	2
MAM 10	13,75-13,80	2	44,7	2,7	52,8	6,6	28	6,6	8	74	1,9
MAM 11	14,15-14,20	6	36,5	2,5	57,4	14,1	53,2	4,8	11	66,8	3,6
MAM 12	15,25-15,30	8	50,2	3,1	58,2	12,5	49,3	6,6	11	65,1	3,1
MAM 13	15,70-15,75	8	53,1	3,8	51,2	7,8	31	9,1	8	103,7	1,9
MAM 14	16,30-16,35	7	60,7	4,6	51,3	8	33,3	9,4	8	142,8	2,1
MAM 15	17,40-17,45	4	44,5	6,4	50,4	15	53,5	9,6	9	203,4	3,7
MAM 16	18,50-18,54	5	35,5	6,5	48,8	14,2	52,7	10,7	9	233,4	3,7
MAM 17	19,30-19,35	7	46	7,3	47,6	25,8	89,3	12,1	10	680,9	5,8
MAM 18	20,15-20,20	8	44,7	5	50,7	21,4	74,8	8,4	10	448,3	5,4
MAM 19	21,70-21,75	6	63,4	7,1	46,8	20,5	71,3	14	9	616,9	5,2
MAM 20	22,30-22,35	6	113,6	8	46,7	20,4	71,2	15,4	8	625,7	5
MAM 21	23,25-23,30	8	69	5,5	48,6	9,4	38,4	10,1	8	198,3	2,8
MAM 22	24,10-24,15	6	89	5,9	49,9	10,5	39,4	10,9	7	213,9	2,9
MAM 23	25,00-25,10	5	77,3	8	49,2	15,5	57	14,9	8	443,3	3,9
Prosječno:		5,52	51,03	4,10	52,57	13,91	51,79	7,80	9,13	233,90	3,64
Min:		2	30,4	1,1	46,7	6,6	26,8	1,7	7	65,1	1,9
Max:		8	113,6	8	59,1	25,8	89,3	15,4	12	680,9	5,8
SD:		1,69	19,68	2,24	3,85	5,04	16,29	3,96	1,42	187,35	1,15
Koef. var:		31%	39%	55%	7%	36%	31%	51%	16%	80%	32%
	Interval jezgre	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	W (ppm)	Zr (ppm)					
MAM 1	0,7-0,75	44,6	18,6	1204	6	499,5					
MAM 2	2,70-2,75	53,1	21,5	1248	9	780,5					
MAM 3	4,65-4,70	45,4	16,4	1309	7,2	553,4					
MAM 4	6,25-6,30	43,1	15,7	1216	6,3	497,1					
MAM 5	7,60-7,65	39,5	14,9	1260	6,5	475,2					
MAM 6	8,90-8,95	43,6	15,1	1195	6,7	537,2					
MAM 7	10,40-10,45	38,8	12,6	1191	6,3	439,6					
MAM 8	11,50-11,55	32,9	12,2	1308	4	283,9					
MAM 9	12,60-12,65	31,5	11,5	1291	4,2	231,2					
MAM 10	13,75-13,80	31,9	11,7	1387	4,6	237,8					
MAM 11	14,15-14,20	44,6	13,5	1192	7,1	511,8					
MAM 12	15,25-15,30	44,7	12,6	1293	6,3	450,3					
MAM 13	15,70-15,75	34,7	12,5	1284	4,5	275,8					
MAM 14	16,30-16,35	34,3	13,4	1107	4,8	276,2					
MAM 15	17,40-17,45	42,3	16	1202	6,2	555,8					
MAM 16	18,50-18,54	38,9	15,7	1196	6,4	537,1					
MAM 17	19,30-19,35	46,8	22,3	1248	15,3	963,3					
MAM 18	20,15-20,20	45	20,4	1362	9,4	795,1					
MAM 19	21,70-21,75	44,4	22,6	1161	9,4	757,9					
MAM 20	22,30-22,35	43,9	20,3	1135	8,9	757,4					
MAM 21	23,25-23,30	34,4	15,3	1313	5,5	347,5					
MAM 22	24,10-24,15	34,8	15	1360	5,6	359,9					
MAM 23	25,00-25,10	39,2	18,8	1152	7,7	561,3					
Prosječno:		40,54	16,03	1244,09	6,87	508,03					
Min:		31,5	11,5	1107	4	231,2					
Max:		53,1	22,6	1387	15,3	963,3					
SD:		5,53	3,43	74,54	2,38	193,59					
Koef. var:		14%	21%	6%	35%	38%					

## PRILOG 4

Koncentracije pojedinih REE unutar uzorkovanih intervala dobivene ICP-ES/MS analizom totala (SD-standardna devijacija, Koeficijent varijacije = SD/prosječna vrijednost)

	Interval jezgre (m)	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
MAM 1	0,7-0,75	49	54,5	84,7	207,8	15,4	56,5	10,61	2,24	9,42	1,5
MAM 2	2,70-2,75	48	72,3	102,2	224,5	18,3	66,7	12,9	2,71	11,45	1,97
MAM 3	4,65-4,70	50	68,4	84,4	245	15,5	58,7	13,54	2,96	11,93	2,07
MAM 4	6,25-6,30	44	58,6	77,9	193,5	14,55	55,2	11,63	2,55	9,78	1,71
MAM 5	7,60-7,65	41	53,3	74,3	211,6	14,75	54	11,18	2,36	9,17	1,57
MAM 6	8,90-8,95	49	60,6	75,5	200,1	14,28	55,3	12,71	2,8	10,78	1,86
MAM 7	10,40-10,45	42	48,4	61,5	253,6	12,09	46,2	9,91	2,15	8,68	1,47
MAM 8	11,50-11,55	40	35,5	50	149,3	9,41	33,8	7,02	1,5	6,07	1,02
MAM 9	12,60-12,65	43	33,2	46,6	163,8	8,95	32,2	6,29	1,38	5,76	0,96
MAM 10	13,75-13,80	51	38,1	51	203,2	10,39	38,9	8,54	1,92	7,08	1,25
MAM 11	14,15-14,20	57	62,5	85,3	264,9	17,52	66,2	15,69	3,54	12,97	2,42
MAM 12	15,25-15,30	57	78,4	102	190,7	25,72	104,8	28,48	6,74	25,31	4,46
MAM 13	15,70-15,75	44	65	120,7	156,1	26,64	102,9	26,06	6,29	23,88	4,21
MAM 14	16,30-16,35	39	70,3	176,8	180,9	42,06	153	27,49	6,05	23,98	3,55
MAM 15	17,40-17,45	41	101,6	147,8	296,7	30,22	110,4	18,85	4,12	19,33	2,7
MAM 16	18,50-18,54	42	99,6	145,4	183,7	30,31	114,8	21,51	4,89	22,11	3,21
MAM 17	19,30-19,35	41	98,4	161,8	206,7	27,31	96,4	15,97	3,32	15,26	2,44
MAM 18	20,15-20,20	42	85,4	123,9	152,7	23,35	83,6	14,49	2,95	13,38	2,19
MAM 19	21,70-21,75	39	76,8	114,4	178,4	21,71	75,8	13,08	2,66	11,69	1,92
MAM 20	22,30-22,35	39	79	115,2	301,7	23,41	85,3	14,78	3,1	13,33	2,17
MAM 21	23,25-23,30	40	63	87,4	254,3	18,08	67,2	13,19	3,02	12,67	2,02
MAM 22	24,10-24,15	42	73	96,2	247,1	21,28	80,5	17,43	3,75	15,23	2,55
MAM 23	25,00-25,10	40	83,3	109,6	285,7	23,72	86,9	16,98	3,61	15,37	2,52
Prosječno:		44,35	67,79	99,77	215,30	20,22	75,01	15,14	3,33	13,68	2,25
Min:		39	33,2	46,6	149,3	8,95	32,2	6,29	1,38	5,76	0,96
Max:		57	101,6	176,8	301,7	42,06	153	28,48	6,74	25,31	4,46
SD		5,33	18,76	34,55	44,75	7,80	28,81	5,90	1,41	5,60	0,89
Koef. var.		12%	28%	35%	21%	39%	38%	39%	42%	41%	40%
	Interval jezgre	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	ScYfree	ΣLREE	ΣHREE
MAM 1	0,7-0,75	9,32	1,96	6,06	0,93	6,35	0,97	517,26	413,76	375,01	38,75
MAM 2	2,70-2,75	12,87	2,67	8,13	1,29	8,62	1,33	595,94	475,64	424,6	51,04
MAM 3	4,65-4,70	13,28	2,75	8,85	1,35	9,37	1,43	589,53	471,13	417,14	53,99
MAM 4	6,25-6,30	10,53	2,27	6,98	1,14	7,82	1,14	499,3	396,7	352,78	43,92
MAM 5	7,60-7,65	9,8	2	6,55	1,02	7,36	1,11	501,07	406,77	365,83	40,94
MAM 6	8,90-8,95	11,43	2,38	7,29	1,2	7,76	1,22	514,21	404,61	357,89	46,72
MAM 7	10,40-10,45	9,33	1,96	6,24	0,99	6,6	1,04	512,16	421,76	383,3	38,46
MAM 8	11,50-11,55	6,26	1,36	4,4	0,67	4,81	0,72	351,84	276,34	249,53	26,81
MAM 9	12,60-12,65	5,93	1,27	4,27	0,65	4,39	0,68	359,33	283,13	257,84	25,29
MAM 10	13,75-13,80	7,67	1,62	5,19	0,86	6,04	0,92	433,68	344,58	312,03	32,55
MAM 11	14,15-14,20	14,97	2,87	9,44	1,58	10,99	1,71	629,6	510,1	449,61	60,49
MAM 12	15,25-15,30	25,53	4,76	13,64	2,04	13,05	1,99	684,62	549,22	451,7	97,52
MAM 13	15,70-15,75	23,48	4,29	11,85	1,7	10,66	1,59	629,35	520,35	432,4	87,95
MAM 14	16,30-16,35	19,34	3,51	9,64	1,29	8,01	1,17	766,09	656,79	580,25	76,54
MAM 15	17,40-17,45	15,8	3,32	9,73	1,34	8,61	1,33	812,85	670,25	603,97	66,28
MAM 16	18,50-18,54	18,36	3,73	10,97	1,42	8,69	1,36	712,06	570,46	495,72	74,74
MAM 17	19,30-19,35	15,32	3,34	9,98	1,46	9,91	1,53	710,14	570,74	508,18	62,56
MAM 18	20,15-20,20	13,74	2,96	9,07	1,32	8,6	1,39	581,04	453,64	398,04	55,6
MAM 19	21,70-21,75	12,5	2,63	8,11	1,23	8,13	1,24	569,3	453,5	403,39	50,11
MAM 20	22,30-22,35	13,49	2,93	8,67	1,28	8,72	1,32	713,4	595,4	540,39	55,01
MAM 21	23,25-23,30	11,97	2,44	7,61	1,09	7,29	1,11	592,39	489,39	440,17	49,22
MAM 22	24,10-24,15	15,34	3,13	9,37	1,38	9,12	1,38	638,76	523,76	462,51	61,25
MAM 23	25,00-25,10	15,09	3,16	9,44	1,42	9,32	1,43	707,56	584,26	522,9	61,36
Prosječno:		13,54	2,75	8,33	1,25	8,27	1,27	592,24	480,10	425,44	54,66
Min:		5,93	1,27	4,27	0,65	4,39	0,68	351,84	276,34	249,53	25,29
Max:		25,53	4,76	13,64	2,04	13,05	1,99	812,85	670,25	603,97	97,52
SD		4,79	0,85	2,25	0,31	1,90	0,29	118,23	102,83	89,48	17,72
Koef. var.		35%	31%	27%	25%	23%	23%	20%	21%	21%	32%

## PRILOG 5

Normalizirane koncentracije pojedinih elemenata u tragovima unutar boksitne jezgre

	Udio u boksitima (ppm):	Hondriti (Lodders 2009) (ppm):	Boksit/Hondrit	Kontinentalna kora (Rudnick & Gao 2003) (ppm):	Boksit/Kont. kora	
Be	5,52	0,021	262,86	2,29	2,41	
V	1244,09	54,30	22,91	107	11,63	
Co	51,03	506,00	0,10	22	2,32	
Ni	482,70	1,08	446,94	33,5	14,41	
Ga	52,57	9,71	5,41	17,5	3,00	
Rb	7,80	2,31	3,37	65	0,12	
Sr	233,90	7,81	29,95	282	0,83	
Zr	508,04	3,62	140,34	149	3,41	
Nb	51,79	0,279	185,63	10	5,18	
Sn	9,13	1,72	5,31	1,3	7,02	
Cs	4,1	0,188	21,81	2,2	1,86	
Ba	44,65	2,41	18,53	532	0,08	
Hf	13,91	0,106	131,21	4,4	3,16	
Ta	3,64	0,0145	251,03	0,6	6,07	
W	6,86	0,096	71,46	0,6	11,43	
Th	40,54	0,031	1307,71	6,5	6,24	
U	16,03	0,0081	1978,53	1,3	12,33	
	0-10m/hondrit	10-20m/hondrit	20-25m/hondrit	0-10m/kont. kora	10-20m/kont. kora	20-25m/kont. kora
Be	222,22	259,74	309,52	2,04	2,38	2,84
V	22,81	22,93	22,97	11,58	11,64	11,66
Co	0,08	0,08	0,15	1,88	1,94	3,46
Ni	333,64	468,52	520,68	10,76	15,10	16,79
Ga	5,89	5,38	5,01	3,27	2,98	2,78
Rb	1,44	3,37	5,32	0,05	0,12	0,19
Sr	20,85	21,61	54,34	0,58	0,60	1,50
Zr	153,91	119,61	164,78	3,74	2,91	4,00
Nb	204,36	161,94	210,33	5,70	4,52	5,87
Sn	6,10	5,13	4,84	8,08	6,78	6,41
Cs	9,13	21,52	35,02	0,78	1,84	2,99
Ba	12,52	17,24	26,90	0,06	0,08	0,12
Hf	142,77	112,69	153,62	3,44	2,71	3,70
Ta	285,06	211,91	289,66	6,89	5,12	7,00
W	72,40	66,00	80,73	11,58	10,56	12,92
Th	1447,85	1235,78	1299,46	6,91	5,89	6,20
U	2102,88	1728,40	2312,76	13,10	10,77	14,41

## PRILOG 6

Normalizirane koncentracije pojedinih REE unutar boksitne jezgre

	Udio u boksitima (ppm):	Hondriti (Lodders et al. 2009) (ppm):	Boksit/Hondriti	Kontinentalna kora (rudnick & gao 2003) (ppm):	Boksit/ Kont. kora	
La	99,77	0,242	412,25	24	4,16	
Ce	215,30	0,622	346,15	53	4,06	
Pr	20,22	0,0946	213,69	5,8	3,49	
Nd	75,01	0,471	159,26	25	3,00	
Sm	15,14	0,152	99,64	4,6	3,29	
Eu	3,33	0,0578	57,63	1,4	2,38	
Gd	13,68	0,205	66,73	4	3,42	
Tb	2,25	0,0384	58,58	0,7	3,21	
Dy	13,54	0,255	53,09	3,8	3,56	
Ho	2,75	0,0572	48,12	0,82	3,36	
Er	8,33	0,163	51,07	2,3	3,62	
Tm	1,25	0,0261	47,73	0,32	3,89	
Yb	8,27	0,169	48,94	2,2	3,76	
Lu	1,27	0,0253	50,03	0,4	3,16	
Y	67,79	1,53	44,31	20	3,39	
Sc	44,35	5,9	7,52	19	2,33	
	0-10 m /hondriti	10-20 m /hondriti	20-25 m /hondriti	0-10 m /kont. kora	10-20 m /kont. kora	20-25 m /kont. kora
La	343,68	431,61	445,37	3,47	4,35	4,49
Ce	343,65	328,79	380,47	4,03	3,86	4,47
Pr	163,42	231,18	231,82	2,67	3,77	3,78
Nd	122,57	173,63	169,60	2,31	3,27	3,20
Sm	79,61	111,12	98,62	2,63	3,67	3,26
Eu	44,98	65,92	55,02	1,86	2,72	2,27
Gd	50,83	75,56	66,39	2,61	3,87	3,40
Tb	46,35	65,63	58,07	2,54	3,60	3,19
Dy	43,96	57,76	53,69	2,95	3,88	3,60
Ho	40,91	50,87	50,00	2,85	3,55	3,49
Er	44,85	53,19	53,44	3,18	3,77	3,79
Tm	44,44	48,66	49,43	3,63	3,97	4,03
Yb	46,63	49,35	50,47	3,58	3,79	3,88
Lu	47,43	50,59	51,78	3,00	3,20	3,28
Y	40,05	43,43	50,16	3,06	3,32	3,84
Sc	7,94	7,66	6,84	2,46	2,38	2,12

## PRILOG 7

Usporedba koncentracija pojedinih elemenata u površinskom uzorku boksita dobivenih ICP-ES/MS analizom totala i semitotala

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	ΣLREE
Total (digestija LiBO <sub>2</sub> ) (ppm)	53	65,9	87	204,2	19,9	74	15,49	3,3	403,89
Semitotal (digestija zlatotopkom) (ppm)	41,8	31,87	40,3	145,7	13,56	53,69	12,05	2,7	268
Semitotal/Total	79%	48%	46%	71%	68%	73%	78%	82%	66%
	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣHREE
Total (digestija LiBO <sub>2</sub> ) (ppm)	13,42	2,12	12,34	2,54	7,61	1,12	7,55	1,17	47,87
Semitotal (digestija zlatotopkom) (ppm)	9,72	1,47	8,46	1,54	4,03	0,57	3,91	0,58	30,28
Semitotal/Total	72%	69%	69%	61%	53%	51%	52%	50%	63%
	Al	Fe	Mg	Ca	Na	Ti	P	Mn	Cr
Total (digestija LiBO <sub>2</sub> ) (%)	29,17	14,18	0,103	0,107	0,015	1,71	0,0087	0,132	0,11
Semitotal (digestija zlatotopkom) (%)	1,67	8,5	0,03	0,06	0,002	0,11	0,002	0,00237	0,06718
Semitotal/Total	6%	60%	29%	56%	13%	6%	23%	2%	61%

## PRILOG 8

Prikaz vrijednosti vezanih uz mjerenja magnetskog susceptibiliteta (volumni magnetski susceptibilitet mjereno pri niskoj (LF) i visokoj (HF) frekvenciji, maseni magnetski susceptibilitet mjereno pri niskoj  $\chi(lf)$  i visokoj  $\chi(hf)$  frekvenciji, magnetski susceptibilitet ovisan o frekvenciji  $\chi(fd)$  izražen u postocima i kao masena vrijednost)

Intervali jezgre (m)	LF ( $\times 10^{-5}$ )	HF ( $\times 10^{-5}$ )	Masa uzorka (g)	Xlf ( $\times 10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	Xhf ( $\times 10^{-8}$ m <sup>3</sup> /kg)	Xfd (%)	Xfd ( $10^{-6}$ m <sup>3</sup> /kg)
0,00-0,05	28,50	26,10	10,42	27,35	25,05	8,42	0,023
0,15-0,20	58,30	52,20	11,21	52,01	46,57	10,46	0,054
0,30-0,35	78,00	69,80	10,88	71,69	64,15	10,51	0,075
0,45-0,50	34,80	30,90	10,94	31,81	28,24	11,21	0,036
0,70-0,75	32,00	28,30	10,35	30,92	27,34	11,56	0,036
1,65-1,70	31,60	28,40	10,11	31,26	28,09	10,13	0,032
2,70-2,75	34,90	31,70	11,50	30,35	27,57	9,17	0,028
3,65-3,70	30,10	27,50	10,43	28,86	26,37	8,64	0,025
4,65-4,70	27,70	25,60	11,20	24,73	22,86	7,58	0,019
5,30-5,35	25,00	23,00	10,19	24,53	22,57	8,00	0,020
6,25-6,30	26,20	23,60	11,18	23,43	21,11	9,92	0,023
7,60-7,65	29,60	25,80	11,88	24,92	21,72	12,84	0,032
8,30-8,35	30,70	26,90	10,66	28,80	25,23	12,38	0,036
8,90-8,95	31,00	27,90	11,27	27,51	24,76	10,00	0,028
9,90-9,95	26,40	25,00	10,25	25,76	24,39	5,30	0,014
10,40-10,45	31,40	27,50	11,50	27,30	23,91	12,42	0,034
11,50-11,55	30,20	25,50	10,97	27,53	23,25	15,56	0,043
12,60-12,65	32,90	27,70	10,74	30,63	25,79	15,81	0,048
13,75-13,80	32,20	27,20	11,72	27,47	23,21	15,53	0,043
14,15-14,20	35,50	32,50	11,78	30,14	27,59	8,45	0,025
14,70-14,75	44,20	40,10	13,44	32,89	29,84	9,28	0,031
15,25-15,30	34,50	30,80	11,71	29,46	26,30	10,72	0,032
15,70-15,75	30,10	25,90	10,84	27,77	23,89	13,95	0,039
16,30-16,35	28,60	24,50	11,84	24,16	20,69	14,34	0,035
16,80-16,85	22,20	19,60	9,15	24,26	21,42	11,71	0,028
17,40-17,45	27,10	25,40	11,82	22,93	21,49	6,27	0,014
17,90-17,95	25,20	23,70	10,56	23,86	22,44	5,95	0,014
18,35-18,40	21,60	20,30	9,68	22,31	20,97	6,02	0,013
18,50-18,54	23,80	21,70	10,45	22,78	20,77	8,82	0,020
18,90-18,95	24,50	23,20	10,05	24,38	23,08	5,31	0,013
19,30-19,35	31,00	29,70	10,92	28,39	27,20	4,19	0,012
19,85-19,90	22,70	21,40	9,01	25,19	23,75	5,73	0,014
20,15-20,20	26,00	24,40	11,15	23,32	21,88	6,15	0,014
20,75-20,80	27,20	25,00	10,45	26,03	23,92	8,09	0,021
21,70-21,75	25,40	23,40	11,14	22,80	21,01	7,87	0,018
22,30-22,35	23,50	22,20	10,48	22,42	21,18	5,53	0,012
22,75-22,80	20,60	19,40	10,89	18,92	17,81	5,83	0,011
23,25-23,30	16,20	15,20	10,46	15,49	14,53	6,17	0,010
23,90-23,95	16,00	14,90	10,06	15,90	14,81	6,88	0,011
24,10-24,15	17,90	16,70	10,96	16,33	15,24	6,70	0,011
24,70-24,75	15,00	14,40	8,57	17,50	16,80	4,00	0,007
25,00-25,10	20,80	19,60	10,93	19,03	17,93	5,77	0,011



**PRILOG 9**

**Prikaz korelacija elemenata i oksida u boksitnoj jezgri**

	SiO2	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Mn2O	K2O	TiO2	P2O5	MnO	Cr2O3	Ba	Ni	Be	Co	Cr	Ga	Hf	Nb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr
SiO2	1,000																											
Al2O3	-0,983	1,000																										
Fe2O3	-0,901	0,905	1,000																									
MgO	0,805	-0,861	-0,793	1,000																								
CaO	0,959	-0,963	-0,940	0,871	1,000																							
Mn2O	0,519	-0,595	-0,576	0,774	0,652	1,000																						
K2O	0,850	-0,843	-0,754	0,888	0,875	0,633	1,000																					
TiO2	-0,135	-0,016	-0,042	0,402	0,003	0,506	0,040	1,000																				
P2O5	0,375	-0,492	-0,442	0,792	0,479	0,733	0,506	0,793	1,000																			
MnO	0,424	-0,435	-0,610	0,502	0,583	0,520	0,535	0,068	0,254	1,000																		
Cr2O3	-0,696	0,736	0,836	-0,774	-0,791	-0,656	-0,628	-0,239	-0,678	-0,635	1,000																	
Ba	0,686	-0,515	-0,490	0,452	0,586	0,262	0,695	-0,354	0,049	0,726	-0,431	1,000																
Ni	-0,042	0,038	-0,556	0,259	0,528	0,262	0,234	0,223	0,362	0,200	-0,212	0,286	0,169	1,000														
Be	0,429	-0,438	-0,556	0,604	0,571	0,666	0,601	0,191	0,458	0,822	-0,639	0,813	0,627	0,289	1,000													
Co	0,693	-0,747	-0,728	0,925	0,789	0,702	0,891	0,375	0,709	0,637	-0,752	0,935	0,604	0,292	0,647	1,000												
Cr	-0,864	0,891	0,832	-0,926	-0,883	-0,586	-0,659	-0,184	-0,669	-0,515	0,766	-0,819	-0,573	-0,197	-0,539	-0,874	1,000											
Ga	-0,106	-0,048	-0,053	0,421	0,023	0,516	0,053	0,525	0,997	0,808	0,055	-0,249	0,361	-0,348	0,222	0,172	0,385	-0,126	1,000									
Hf	-0,170	0,019	-0,007	0,854	-0,697	0,473	-0,001	0,998	0,774	0,652	0,617	-0,715	0,338	-0,387	0,222	0,151	0,338	-0,126	0,996	1,000								
Nb	0,760	-0,783	0,747	0,747	0,853	0,844	0,729	0,960	0,928	0,724	0,443	0,448	-0,674	0,184	-0,315	-0,587	-0,666	0,242	0,242	1,000								
Rb	-0,841	0,783	0,729	-0,861	-0,757	-0,829	-0,633	0,544	0,544	0,681	0,435	0,443	-0,674	0,184	-0,315	-0,587	-0,666	0,242	0,242	0,993	1,000							
Sr	0,453	-0,588	0,529	-0,661	-0,577	-0,629	-0,433	0,311	0,738	0,534	0,534	0,443	-0,674	0,184	-0,315	-0,587	-0,666	0,242	0,242	0,993	1,000							
Ta	-0,126	0,043	0,041	0,624	-0,542	-0,542	-0,350	0,788	0,534	0,534	0,443	0,443	-0,674	0,184	-0,315	-0,587	-0,666	0,242	0,242	0,993	1,000							
U	0,082	-0,234	-0,218	0,452	0,366	0,672	0,310	0,892	0,843	0,843	0,212	-0,427	0,464	0,101	0,010	-0,198	-0,268	-0,260	-0,258	0,886	0,956	1,000						
V	0,085	-0,079	0,106	-0,153	0,014	0,056	0,109	-0,290	-0,266	-0,266	0,028	0,255	-0,153	0,295	0,276	0,156	0,421	-0,263	0,931	0,931	0,931	1,000						
W	-0,006	-0,130	-0,110	0,495	0,100	0,566	0,143	0,922	0,796	0,054	0,044	-0,240	0,350	-0,282	0,223	0,161	0,382	-0,181	0,938	0,938	0,938	0,938	1,000					
Zr	-0,116	-0,039	-0,044	0,414	0,016	0,496	0,048	0,997	0,890	0,044	-0,240	0,350	-0,282	0,223	0,161	0,382	-0,181	0,938	0,938	0,938	0,938	0,938	0,938	0,938	1,000			

### PRIOLOG 10

#### Prikaz korelacija pojedinih elemenata iz skupine REE

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE	Scfrc	IREE	IRfrc	IRfrc	IRfrc	SiO2	F2O3	Al2O3	MgO	CaO	TiO2	P2O5
Sc	1																												
Y	-0,1881	1																											
La	-0,2127	0,82397	1																										
Ce	-0,2643	0,76462	0,95583	1																									
Pr	-0,2021	0,75533	0,9323	0,95436	1																								
Nd	0,09104	0,60138	0,73118	-0,0167	0,86016	0,90448	1																						
Sm	0,14084	0,54131	0,66863	-0,0442	0,81027	0,82024	0,9941	1																					
Eu	0,02748	0,67225	0,77499	-0,0098	0,88331	0,92388	0,98728	0,98039	1																				
Gd	0,15477	0,59547	0,67455	-0,028	0,79385	0,84561	0,8861	0,98082	0,97177	1																			
Tb	0,1782	0,6431	0,68546	0,00862	0,78525	0,83517	0,9733	0,97323	0,96417	0,9406	1																		
Dy	0,12812	0,74558	0,79551	0,06914	0,80205	0,84562	0,94701	0,9369	0,9519	0,97062	0,98746	1																	
Ho	0,18091	0,684	0,57971	0,11683	0,76233	0,80617	0,91396	0,90067	0,9187	0,94521	0,97204	0,99152	1																
Er	0,34281	0,684	0,57971	0,11683	0,76233	0,80617	0,91396	0,90067	0,9187	0,94521	0,97204	0,99152	1																
Tm	0,39397	0,44861	0,5162	0,2215	0,54876	0,59565	0,76611	0,75917	0,73661	0,81971	0,86974	0,88952	0,92191	0,98215	0,99523	1													
Yb	0,40777	0,66831	0,5098	0,22783	0,5303	0,57573	0,72803	0,72928	0,71466	0,79551	0,84993	0,87339	0,92191	0,98215	0,99523	1													
Lu	0,8783	0,87297	0,46809	0,88353	0,88667	0,77999	0,73444	0,81286	0,74405	0,76699	0,82005	0,81999	0,74275	0,70533	0,69964	0,99566	1												
Scfrc	-0,1532	0,83716	0,86478	0,48453	0,89007	0,89215	0,78233	0,7364	0,80997	0,73883	0,75531	0,80022	0,79398	0,71145	0,67245	0,66138	0,99566	1											
IREE	-0,2077	0,82638	0,85184	0,54777	0,86244	0,85545	0,70603	0,64978	0,73887	0,65296	0,6705	0,7232	0,71831	0,65346	0,6002	0,59102	0,98508	0,99262	1										
IRfrc	0,16004	0,68517	0,71687	0,0456	0,8101	0,85746	0,97484	0,97444	0,97179	0,99034	0,99732	0,99389	0,97927	0,92987	0,87151	0,85361	0,86359	0,79066	0,79066	1									
SiO2	-0,7686	0,0906	0,1989	-0,088	0,19641	0,14625	-0,0642	-0,0891	-0,0089	-0,0964	-0,1319	-0,1042	-0,1559	-0,3064	-0,3483	-0,3641	0,02666	0,05971	0,09318	-0,124	1								
F2O3	0,86532	-0,1362	-0,2154	-0,1668	-0,1785	-0,1183	-0,14992	0,19545	0,09587	0,19839	0,21794	0,16415	0,20543	0,33685	0,36973	0,37809	-0,1087	-0,1459	-0,2073	0,19996	-0,9013	1							
Al2O3	0,76722	-0,1722	-0,0611	-0,216	-0,1599	0,08279	0,11809	0,0143	0,11031	0,13187	0,0789	0,12345	0,27489	0,31214	0,32104	-0,0763	-0,0973	-0,1353	0,11823	-0,9835	0,90504	1							
MgO	-0,6697	0,49303	0,32179	0,09387	0,43608	0,37911	0,12945	0,07071	0,1848	0,11413	0,13203	0,21499	0,19563	0,08799	0,06492	0,06788	0,38618	0,38879	0,41703	0,1803	0,80606	-0,7932	0,8611	1					
CaO	-0,7743	0,17915	0,27129	0,04953	0,24551	0,19183	-0,0386	-0,0768	0,0177	-0,0701	-0,09	-0,0425	-0,087	-0,2288	-0,245	-0,2782	0,14073	0,18926	0,21006	-0,0785	0,95997	-0,9405	-0,9632	0,8711	1				
TiO2	-0,093	0,44239	0,4296	0,249	0,21286	0,1716	-0,0085	-0,0786	0,02075	0,01075	0,10314	0,22566	0,27978	0,32553	0,37451	0,41169	0,39219	0,33845	0,36964	0,12779	-0,1348	-0,042	-0,0156	0,40191	0,0026	1			
P2O5	-0,4851	0,73918	0,59301	0,07542	0,52804	0,4726	0,22505	0,14664	0,26467	0,2143	0,27183	0,3791	0,38129	0,33116	0,31621	0,32813	0,52613	0,50069	0,51772	0,29125	0,37487	-0,4425	-0,4934	0,7915	0,47876	0,79343	1		

## PRILOG 11

Prikaz korelacije masenog magnetskog susceptibiliteta i pojedinih elemenata u boksitima

	$X (lf)$	$X (hf)$	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni
X (lf)	1													
X (hf)	0,973	1												
SiO <sub>2</sub>	-0,488	-0,547	1											
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,498	0,524	-0,983	1										
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,647	0,665	-0,901	0,905	1									
MgO	-0,482	-0,410	0,806	-0,861	-0,793	1								
CaO	-0,586	-0,607	0,959	-0,963	-0,940	0,871	1							
Na <sub>2</sub> O	-0,486	-0,386	0,518	-0,595	-0,576	0,774	0,652	1						
K <sub>2</sub> O	-0,450	-0,444	0,850	-0,843	-0,754	0,888	0,875	0,632	1					
TiO <sub>2</sub>	-0,011	0,196	-0,135	-0,016	-0,042	0,402	0,003	0,507	0,040	1				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,289	-0,138	0,375	-0,492	-0,442	0,792	0,479	0,734	0,506	0,793	1			
MnO	-0,822	-0,767	0,424	-0,435	-0,610	0,502	0,583	0,521	0,535	0,068	0,254	1		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,770	0,726	-0,696	0,736	0,836	-0,774	-0,791	-0,657	-0,628	-0,239	-0,626	-0,635	1	
Ni	-0,614	-0,647	0,568	-0,515	-0,490	0,452	0,586	0,261	0,695	-0,354	0,049	0,726	-0,431	1

**PRILOG 12**

Prikaz različitih parametra dobivenih iz koncentracija REE u boksitnoj jezgri (crvena boja fonta označuje negativne Eu i Ce anomalije, a zelena boja fonta pozitivne Ce anomalije)

Dubinski intervali (m):	LREE/HREE	La/Y	Eu/Eu*	Ce/Ce*	La(n)/Sm(n)	La(n)/Y(n)	Sm(n)/Y(n)
0,7-0,75	9,68	1,55	0,68	1,39	4,99	9,06	1,82
2,70-2,75	8,32	1,41	0,68	1,26	4,95	8,05	1,63
4,65-4,70	7,73	1,23	0,71	1,64	3,89	6,12	1,57
6,25-6,30	8,03	1,33	0,73	1,39	4,18	6,77	1,62
7,60-7,65	8,94	1,39	0,71	1,55	4,15	6,86	1,65
8,90-8,95	7,66	1,25	0,73	1,47	3,71	6,61	1,78
10,40-10,45	9,97	1,27	0,71	2,25	3,88	6,33	1,63
11,50-11,55	9,31	1,41	0,70	1,67	4,45	7,06	1,59
12,60-12,65	10,20	1,40	0,70	1,94	4,63	7,21	1,56
13,75-13,80	9,59	1,34	0,75	2,14	3,73	5,74	1,54
14,15-14,20	7,43	1,36	0,76	1,66	3,39	5,27	1,55
15,25-15,30	4,63	1,30	0,77	0,90	2,24	5,31	2,37
15,70-15,75	4,92	1,86	0,77	0,67	2,89	7,69	2,66
16,30-16,35	7,58	2,51	0,72	0,51	4,02	14,99	3,73
17,40-17,45	9,11	1,45	0,66	1,07	4,90	11,66	2,38
18,50-18,54	6,63	1,46	0,68	0,67	4,22	11,37	2,69
19,30-19,35	8,12	1,64	0,65	0,75	6,33	11,09	1,75
20,15-20,20	7,16	1,45	0,65	0,69	5,34	9,79	1,83
21,70-21,75	8,05	1,49	0,66	0,87	5,46	9,56	1,75
22,30-22,35	9,82	1,46	0,67	1,41	4,87	8,97	1,84
23,25-23,30	8,94	1,39	0,71	1,55	4,14	8,14	1,97
24,10-24,15	7,55	1,32	0,70	1,32	3,45	7,17	2,08
25,00-25,10	8,52	1,32	0,68	1,36	4,03	7,99	1,98
Srednja vrijednost:	8,17	1,46	0,70	1,31	4,25	8,21	1,96
Minimalna vrijednost:	4,63	1,23	0,65	0,51	2,24	5,27	1,54
Maksimalna vrijednost:	10,20	2,51	0,77	2,25	6,33	14,99	3,73