

Mineraloške, petrološke i geokemijske značajke boksita iz ležišta "Minjera" kod Buzeta

Petohleb, Lea

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:053492>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-03**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

**MINERALOŠKE, PETROLOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE BOKSITA IZ
LEŽIŠTA „MINJERA“ KOD BUZETA**

Diplomski rad

Lea Petohleb

GI 343

Zagreb, 2019.

ZAHVALA

*Hvala od srca mojem mentoru **doc.dr.sc. Urošu Barudžiji** na ukazanom povjerenju, pruženoj pomoći, posvećenom vremenu te velikom strpljenju prilikom izrade ovog rada.*

*Veliko hvala **akademiku prof.dr.sc. Goranu Durnu** na usmjeravanju tijekom istraživačkog rada, poučnim savjetima prilikom pisanja i posuđenoj literaturi.*

*Hvala **prof.dr.sc. Marti Mileusnić** na vremenu izdvojenom za korekciju ovog rada.*

*Puno hvala **stručnom suradniku dipl. ing. geol. Nevenu Tadeju** koji je sa mnom proveo sate u uredu obrađujući podatke difrakcijskih slika.*

*Posebno hvala **kem. teh. Branki Prši** koja je najviše vremena provela sa mnom u laboratoriju prilikom laboratorijskih istraživanja.*

*Hvala voditeljici labosa - **stručnoj suradnici dr. sc. Michaeli Hruškovej – Hasan i kem. teh. Vinku Baranašiću** na bodrenju i pomoći prilikom laboratorijskih istraživanja.*

*Hvala **asistentu Šimi Biliću** na ustupanju softvera Iqpet i podučavanju korištenja istog.*

*Hvala **doc.dr.sc. Ani Maričić** na pomoći prilikom izrade mikrofotografija i na tehničkoj provjeri rada.*

*Hvala **Matiji Nežiću** na ustupanju prikupljenih povijesnih podataka o Minjeri te na literaturi.*

*Hvala kolegicama **Antoniji Salamun, Nikolini Gaberšek i Mariji Magdaleni Bačić** koje su mi pomogle prilikom prikupljanja uzoraka.*

Hvala kolegama i prijateljima koji su uljepšali sve ove godine studiranja.

Na kraju hvala mojoj obitelji i Viktoru. Bili ste moja najveća podrška tijekom studija.

MINERALOŠKE, PETROLOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE BOKSITA IZ LEŽIŠTA „MINJERA“ KOD BUZETA

Lea Petohleb

Diplomski rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb

Sažetak

Ovim radom istraživane su mineraloške, petrološke i geokemijske značajke boksita iz ležišta „Minjera“ kod Buzeta u Istri. Semikvantitativni mineralni sastav 8 uzoraka sivih boksita, uzorkovanih duž profila ležišta, određen je metodom rendgenske difrakcije na prahu (XRD). Petrološke karakteristike 11 uzoraka vapnenaca iz podine, krovine te crnog boksita u krovini ležišta određene su metodom polarizacijske mikroskopije. Spektrometrijskim metodama (ICP-AES, ICP-MS, XRF) određen je kemijski sastav analiziranih uzoraka. Podinu boksita čine naslage cenomanskih rudistnih vapnenaca, a u krovini im se nalaze paleocenski slatkovodno-brakični vapnenci s gastropodima i ostacima bilja. Crni boksit iz vršnog dijela boksita, sadrži boksitične piritizirane ooide. U uzorcima sivih boksita iz profila određeni su sljedeći minerali: dijaspor, böhmmit, kaolinit, pirit, rutil, anatas, gips i goethit. Pojedini uzorci sadrže mješanoslojne/nepravilno interstratificirane minerale (moguće illit-smektit) i 14Å minerale (vermikulit i/ili smektit). Kemijskom analizom određeno je da SO_3 i Fe_2O_3 , nemaju jednoliku raspodjelu duž profila, što ukazuje na fluktuaciju vodnog lica tijekom procesa nastajanja boksita. Obogaćenje REE i povećanje udjela Al_2O_3 prema podini ležišta ukazuju na „*in-situ*“ boksitizaciju.

Ključne riječi: boksit, Minjera, Istra, cenoman, rudistni vapnenci, paleocenski vapnenci, emerzija

Diplomski rad sadrži: 93 stranice, 55 slika, 7 tablica, 52 reference

Jezik izvornika: Hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: doc. dr. sc. Uroš Barudžija
Ocjenjivači: doc. dr. sc. Uroš Barudžija
prof.dr.sc. Goran Durn
prof.dr.sc. Marta Mileusnić

Datum obrane: 18.10.2019., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

**MINERALOGICAL, PETROLOGICAL AND GEOCHEMICAL
CHARACTERISTICS OF BAUXITES FROM „MINJERA“ DEPOSIT NEAR
BUZET**

Lea Petohleb

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Deposits
Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb

Abstract

Mineralogical, petrological and geochemical characteristics of bauxites from deposit „*Minjera*“, located near Buzet in Istria, were investigated. Semiquantitative mineral composition from 8 samples of grey bauxites, which are sampled in the profile within the deposit, is determined by XRD. Petrological characteristics of limestones in the footwall and hangingwall of bauxite deposit were determined from 11 samples by polarising microscopy. Microscopical investigations also included one sample of black bauxites from the top of the sampled profile, near the hangingwall limestones. Chemical composition of bauxites is determined by various spectrometric methods (ICP-AES, ICP-MS, XRF). Footwall of bauxites are rudist limestones of Cenomanian age, and in the hangingwall of bauxite deposit Paleocene freshwater to brackish limestones with gastropods and plant remains appear. Black bauxite from the top of the profile contains bauxitic pyritized ooids. In the samples of grey bauxites following minerals are determined: diaspore, böhmit, kaolinite, pyrite, rutile, anatase, gypsum and goethite. Some samples contain mixed-layer/irregularly interstratified minerals (possibly illite-smectite) and 14Å minerals (vermiculite and/or smectite). The trends of distribution SO_3 and Fe_2O_3 along the profile can't be clearly distinguished from the results of the chemical analyses, which implies the fluctuation of water levels during the process of bauxitization. Enrichment in REE and increased Al_2O_3 toward the footwall of the deposit implies an “*in-situ*” bauxitization.

Keywords: bauxite, Minjera, Istria, Cenomanian, Rudist limestones, Paleocene limestones, emersion

Thesis contains: 93 pages, 7 tables, 55 figures, 52 references

Original: in Croatian

Thesis deposited at: The Library of the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering; Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Assistant Professor Uroš Barudžija, PhD

Reviewers: Assistant Professor Uroš Barudžija, PhD
Professor Goran Durn, PhD
Professor Marta Mileusnić, PhD

Date of defense: 18th October 2019

SADRŽAJ

1. UVOD	10
2. GEOGRAFSKE ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	11
3. LOKALITET MINJERA	12
4. GEOLOŠKA GRAĐA ŠIRE OKOLICE MINJERE	16
5. O BOKSITIMA.....	20
6. PRETHODNA ISTRAŽIVANJA	23
7. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA	25
7.1. Terenska istraživanja	25
7.2. Laboratorijske metode	29
7.2.1. Sušenje uzoraka i dodjeljivanje laboratorijskih oznaka.....	29
7.2.2. Usitnjavanje uzorka	30
7.2.3. O metodi XRD	31
7.2.4. O kalcimetriji	32
7.2.5. O selektivnom otapanju karbonatnih minerala	32
7.2.6. Snimanje XRD	33
7.2.6.1. Difrakcijske slike podine i krovine	33
7.2.6.2. Difrakcijske slike boksita	35
7.2.7. Metode kemijske analize	37
7.2.7.1. Spektrometrija (fluorescencije) rendgenskih zraka.....	37
7.2.7.2. Spektrometrija emisije iz induktivno spregnute plazme (ICP-AES) i masena spektrometrija iz induktivno spregnute plazme (ICP-MS).....	38
7.2.8. Metoda polarizacijske mikroskopije	39
8. REZULTATI.....	40
8.1. Petrografske značajke stijena	40
8.2. Rentgenska difrakcija na prahu (XRF).....	54

8.2.1.	Boksiti	54
8.2.2.	Vapnenci	58
8.3.	Geokemija.....	61
8.3.1.	Elementi rijetkih zemalja (REE).....	61
8.3.2.	Primjena REE u geokemiji	62
8.3.3.	Koncentracije glavnih elemenata.....	65
8.3.4.	Koncentracije elemenata u tragovima.....	69
8.3.4.1.	Spider dijagrami	70
8.3.5.	Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE).....	73
8.3.5.1.	REE dijagrami	75
9.	RASPRAVA	79
9.1.	Podina boksita	79
9.2.	Krovina boksita	79
9.3.	Boksiti.....	80
9.3.1.	Tekstura, struktura i mineralogija	80
9.3.2.	Klasifikacija boksita	84
9.3.3.	Raspodjela REE u boksitima	84
10.	ZAKLJUČAK.....	87
11.	LITERATURA	89

POPIS SLIKA

Slika 2- 1 Geografski položaj Grada Buzeta i rudnika Minjera (Google Maps)	11
Slika 3- 1 Minjera na grafici iz 1820. godine.....	12
Slika 3- 2 Prema Nežić (2015) na slici a) Giovanni Arduino, na slici b) Capelarisova karta Istre iz 1797.godine, detalj s prikazom Buzeštine na kojemu je ucrtana i Minjera.....	13
Slika 3- 3 Geološki položaj ležišta boksita u dolini Mirne	14
Slika 3- 4 Ležište boksita D-14.....	15
Slika 4- 1 Isječak OGK list Trst, M 1:100.000.....	16
Slika 4- 2 Geološki stup (prema PLENIČAR et al., 1969).....	18
Slika 5 - 1 Karta svijeta i ležišta boksita.....	21
Slika 7- 1 Uzorkovanje profila boksita u rudniku D-15.....	25
Slika 7- 2 Profil boksita DH.....	26
Slika 7- 3 Prikupljanje uzoraka	26
Slika 7- 4 Krovina profila DH.....	27
Slika 7- 5 Krovina profila VP	28
Slika 7- 6 Podina profila VP.	28
Slika 7- 7 Uzorak 6957: a) prije sušenja, b) nakon sušenja	29
Slika 7- 8 Priprema uzoraka.....	30
Slika 7- 9 Priprema uzoraka za kemijsku analizu	31
Slika 7 - 10 Ubrzavanje kemijske reakcije pomoću magnetnih miješalica.....	33
Slika 7 - 11 Fotografije prikazuju: a) burna reakcija vapnenaca prilikom otapanja u puferu, b) Philipsov difraktometar.....	34
Slika 7 - 12 Otapanje gipsa u uzorcima boksita.....	35
Slika 7 - 13 Uzorci boksita tretirani DMSO-om.....	36
Slika 7 - 14 Otapanje uzoraka boksita u 18%-tnoj HCl: a) boja otopina odmah nakon dodavanja HCl uzorcima; b) promjena boje otopina nakon par minuta.....	36
Slika 8 - 1 Mikrofotografija uzorka vapnenca DH-K.....	40
Slika 8 - 2 Mikrofotografija vršnog dijela boksita VP-K.....	41
Slika 8 - 3 Mikrofotografije rudistnog vapnenca VP-P	42
Slika 8 - 4 Mikrofotografije rudistnog vapnenca VP-P (čista)	43
Slika 8 - 5 Profil vanjske krovine.....	44
Slika 8 - 6 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-3	45
Slika 8 - 7 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-7	46
Slika 8 - 8 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-8.....	47

Slika 8 - 9 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-11	48
Slika 8 - 10 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-13	49
Slika 8 - 11 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-14	50
Slika 8 - 12 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-16	51
Slika 8 - 13 Fotografija uzorka boksita 6953	52
Slika 8 - 14 Fotografija uzorka boksita 6957	53
Slika 8 - 15 Fotografija uzorka boksita 6959	53
Slika 8 - 16 Difrakcijske slike uzoraka boksita profila DH prije tretmana.	56
Slika 8 - 17 Difrakcijske slike uzorka boksita 6959.	57
Slika 8 - 18 Neotopljeni ostatak uzorka 7133 nakon otapanja u NaAc/HAc pH 4,5.....	58
Slika 8 -19 Difrakcijske slike netopivih ostataka uzoraka vapnenaca.....	59
Slika 8 - 20 Distribucija glavnih elemenata po profilu boksita.....	67
Slika 8 - 21 Distribucija glavnih elemenata po profilu boksita.....	68
Slika 8 - 22 Spider dijagram. Koncentracije elementata u tragovima u boksitima, normalizirane na hondritni meteorit prema SUN (1980).....	71
Slika 8 - 23 Koncentracije elemenata u tragovima u vapnencu normalizirane na hondritni meteorit prema SUN (1980).....	72
Slika 8 - 24 Koncentracije elemenata u tragovima u uzorcima boksita normalizirane na prosječnu koncentraciju elemenata u Zemljinoj kori prema RUDNICK & GAO (2003).....	73
Slika 8 - 25 Koncentracije elemenata u tragovima u uzorku vapnenca normalizirane na prosječnu koncentraciju elemenata u Zemljinoj kori prema RUDNICK & GAO (2003).....	73
Slika 8 - 26 Koncentracije REE u uzorcima boksita normalizirane na hondritne meteorite prema SUN&MCDONOUGH (1989).....	75
Slika 8 - 27 Koncentracije REE u uzorku vapnenca normalizirane na hondritne meteorite prema SUN&MCDONOUGH (1989).....	76
Slika 8 - 28 Koncentracije REE u uzorcima boksita normalizirane prema podacima gornje kontinentalne kore prema TAYLOR &MCLENNAN (1985).....	76
Slika 8 - 29 Koncentracije REE u uzorku vapnenca normalizirane prema podacima gornje kontinentalne kore prema TAYLOR &MCLENNAN (1985).....	77
Slika 8 - 30 Koncentracije REE u uzorcima boksita normalizirane prema PAAS prema TAYLOR &MCLENNAN (1985).....	77
Slika 8 - 31 Koncentracije REE u uzorku vapnenca normalizirane prema PAAS prema TAYLOR &MCLENNAN (1985).....	78
Slika 9 - 1 Uzorci boksita projicirani na Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ trokomponentni dijagram baziran na mineraloškoj klasifikaciji boksita prema ALEVA (1994).....	84
Slika 9 - 2 Obogaćenje REE prema podini ležišta	85

POPIS TABLICA

Tablica 6 - 1 Lijeva tablica pokazuje kemijski sastav (postotak oksida), a desna tablica prikazuje sadržaj elemenata u tragovima (ppm): u zelenim (1) i crvenim (2) boksitima (ŠINKOVEC et al., 1994).....	23
Tablica 7 - 1 Popis uzoraka i njihove laboratorijske oznake.....	29
Tablica 8 - 1 Mineralni sastav neotopljenog ostatka uzoraka krovine (6968-1 i 6968-2) i podine (7133) određen metodom rendgenske difrakcije.....	60
Tablica 8 - 2 Koncentracije glavnih elemenata u uzorcima boksita te u uzorku vapnenca izražene u %.....	65
Tablica 8 - 3 Koncentracije elemenata u tragovima u uzorcima boksita te u uzorku vapnenca izražene u ppm.....	69
Tablica 8 - 4 Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima boksita te u uzorku vapnenca.....	74
Tablica 9 - 1 Mineralni sastav boksita (6952-6959), podine (7133) i krovina (6968-1, 6968-2 i 6966) na lokalitetu Minjera dobiven kombinacijom podataka kemijske analize i difrakcijskih slika.....	83

1. UVOD

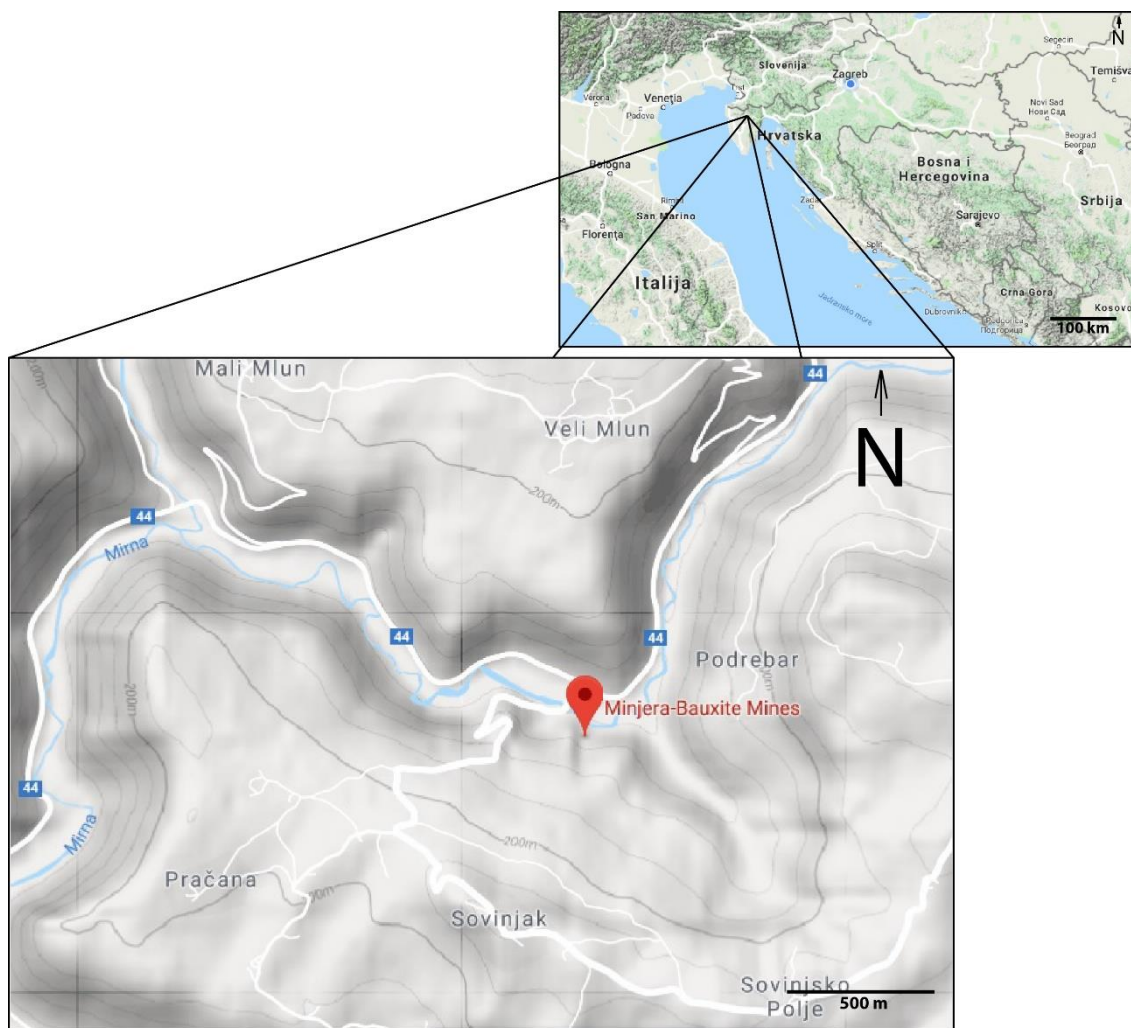
Ležište boksita „Minjera“ kod Buzeta u Istri poznato je još od 16. stoljeća, kada je iz njega započela eksploatacija boksita, i to po prvi puta u povijesti rudarstva, što ovo ležište čini povijesno važnim. Ležište čine brojna manja ležišta boksita koja su tijekom godina istraživana i eksploatirana, a spoznaje o njihovoj građi, sastavu i postanku su postupno nadograđivane.

U drugoj polovici 20.stoljeća detaljno su istražene podinske i krovinske naslage te mineralni sastav boksita (ŠINKOVEC et al., 1994). Utvrđeno je da se u erodiranoj podini nalaze naslage cenomanskih rudistnih vapnenaca, dok krovinu boksita čine paleocenski slatkovodno-brakični vapnenci s gastropodima i biljem. Sami boksiti su intenzivno piritizirani i dominantno su sive boje, a nastali su procesima akumulacije materijala tijekom emerzijske faze, kojom je ovo područje bilo izloženo od cenomana do paleocena (DURN et al., 2003).

Za detaljniju karakterizaciju boksita u ležištu „Minjera“ bitno je pri budućim istraživanjima primijeniti suvremene mineraloške, petrološke i geokemijske metode karakterizacije, kako bi stekli potrebne spoznaje za interpretaciju uvjeta i procesa geneze ovoga ležišta. Cilj ovoga rada je dati inicijalni doprinos u tim područjima te usmjeriti buduća istraživanja.

2. GEOGRAFSKE ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Grad Buzet je općina u Republici Hrvatskoj, u Istarskoj županiji. Općinu čini grad Buzet zajedno s okolicom, poznatom kao Bužeština. Bužeština obuhvaća 165 km² te broji oko 6000 stanovnika. Pod Bužeštinom se podrazumijeva područje grada Buzeta, sva sela i zaselci Roštine, Humštine, Vrhuvštine, Račištine i Sovinjštine.



Slika 2- 1 Geografski položaj Grada Buzeta i rudnika Minjera (Google Maps).

Nalazi se na najsjevernijem unutrašnjem dijelu Istre, na prostoru između tri velika gradska središta: Rijeke, Trsta i Pule. Graniči s Republikom Slovenijom, točnije s Gradskom općinom Kobar. Grad Buzet graniči još i s općinama Motovun, Oprtalj, Lanišće, Lupoglav i Cerovlje te Gradom Pazinom.

Buzet je smješten u dolini rijeke Mirne. Sjeverno od Buzeta proteže se visoravan Ćićarija, a na jugoistoku planina Učka. Na Bužeštini se nadmorska visina kreće od 10 do preko 1000 m te je stoga i klimatska raznolikost velika, od mediteranske klime u dolini rijeke Mirne do kontinentalne klime u planinskom dijelu Ćićarije.

3. LOKALITET MINJERA

Prije dvadesetak godina, potaknuta su istraživanja arhivske građe kao i provjera na terenu (POROPAT, 1988; MARUŠIĆ et al., 1993; SAKAČ et al., 1993; ŠINKOVEC et al., 1994) koje su „izvukle“ iz zaborava niz objavljenih radova o jamskoj eksploataciji boksita, staroj 400 godina, u dolini rijeke Mirne podno kaštela Sovinjak nedaleko Buzeta u sjevernoj Istri.

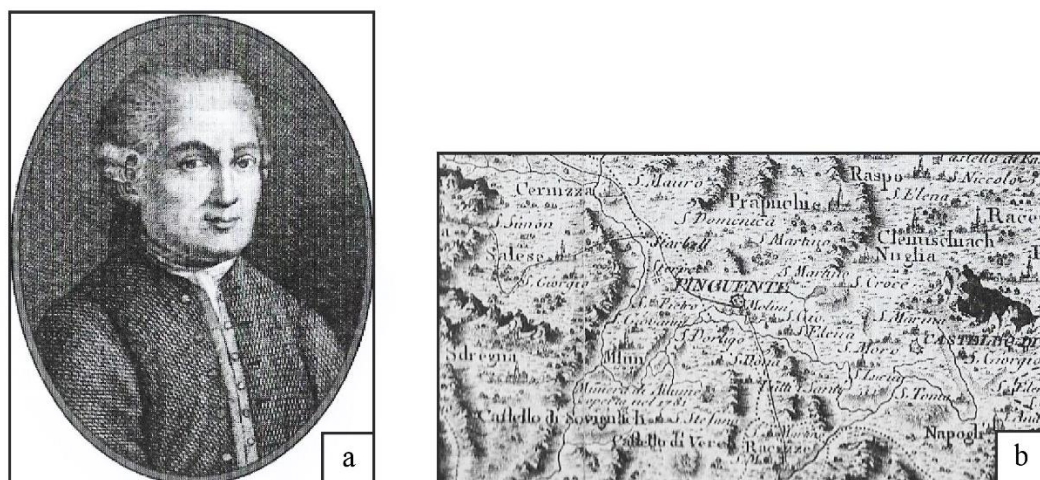
Lokalitet je nazvan Minjera prema talijanskoj riječi *miniera* što znači rudnik. Na Minjeri se otkopavao piritizirani boksit i koristio za proizvodnju sumporne kiseline i alauna još u 16. stoljeću, a u većem opsegu krajem 18. stoljeća i u prvoj polovici 19. stoljeća (ŠINKOVEC et al., 1994). Propašću Mletačke Republike cjelokupno poduzetništvo se smanjuje, te se za vrijeme vlasti Austrije i gasi.



Slika 3- 1 Minjera na grafici iz 1820. godine (NEŽIĆ, 2015).

Minjeru prvi spominje novigradski biskup Giacomo Filipo Tommasini u svome djelu *Dei commentarii storici geografici della provincia d'Istria* iz 1646.godine te navodi kako su se osamdesetak godina ranije (oko 1566.godine) podno Sovinjaka vadile veće količine vitriola, ali su radovi naglo prekinuti, a radnici su se vratili u svoje krajeve, u Njemačku. Navodno su upravo podno Sovinjaka pronašli neki vrijedan metal te su, kako bi prikrili svoje otkriće, prije odlaska, ispunili rov kamenjem i u njega skrenuli tok obližnjeg vodotoka (NEŽIĆ, 2015).

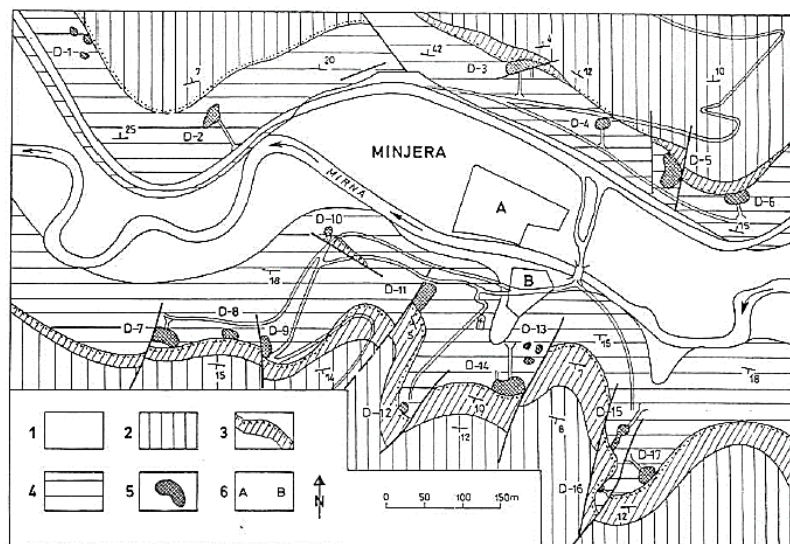
Nakon gotovo stogodišnjeg razdoblja mirovanja, krajem 18.stoljeća, rudarska aktivnost na Minjeri dosegla je svoj vrhunac zahvaljujući poduzetničkom pothvatu Pietra Turinija, poručnika mletačke vojske. U podnožju sovinjskih brežuljaka iz kojih se vadila ruda, Turini je sagradio, za ondašnje prilike, golem pogon za preradu rude u kojemu je radilo više od stotinu radnika i tako omogućio kruh oko 500 obitelji. Velik doprinos Minjeri dao je mletački znanstvenik svjetskog značaja, profesor Giovanni Arduino, osmislivši gotovo sve novine u proizvodnom procesu Minjere (NEŽIĆ, 2015).



Slika 3- 2 Prema Nežić (2015) na slici a) Giovanni Arduino, na slici b) Capelarisova karta Istre iz 1797.godine, detalj s prikazom Bužeštine na kojemu je ucrtana i Minjera.

Turini je 1808. godine objavio opsežan rad u kojem detaljno navodi svojstva piritiziranog boksita, kojeg naziva „*pirite*“, kao i tehnološki postupak njegove prerade u Minjeri. To je prvi znanstveni opis (piritiziranog) boksita, a Minjera je najstariji rudnik boksita u svijetu (MARUŠIĆ et al., 1993, SAKAČ et al., 1993).

Turinijev se rad, u novije vrijeme, smatra prvim stručnim radom u kojemu je boksit znanstveno obrađen. Njegovo djelo prema mišljenju stručnjaka ima znanstveni prioritet u odnosu na ono Francuza Pierrea Berthiera, objavljeno 1821. godine, u kojemu autor navodi fizička i kemijska svojstva rude iz okolice mjesta Les Beaux u Provansi (NEŽIĆ, 2015).

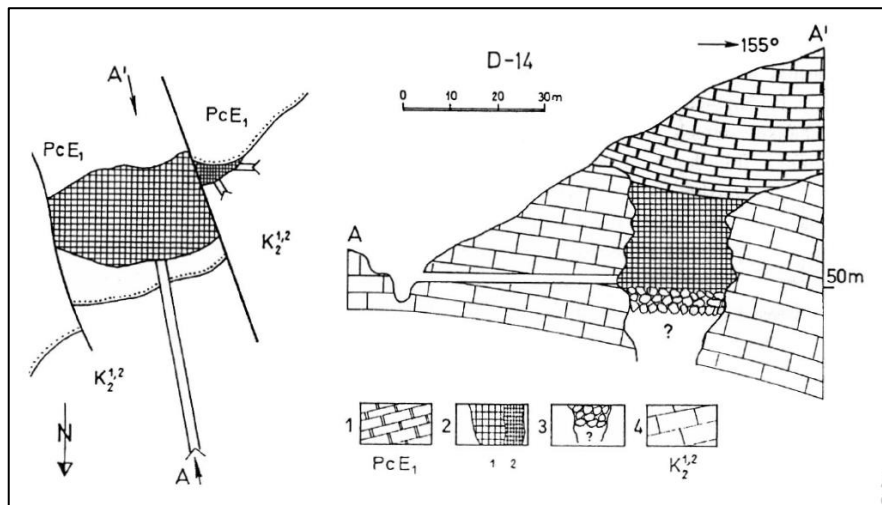


Slika 3- 3 Geološki položaj ležišta boksita u dolini Mirne (prema ŠINKOVEC et al., 1994). Tumač: 1) aluvij, holocen; 2) foraminiferski vapnenci, paleocen-eocen; 3) kozina naslage, paleocen; 4) rudistni vapnenci gornje krede; 5) ležišta piritnih boksita; 6A) separacija tvornice; 6B) tvornica alauna i vitriola.

Ležišta boksita koja su eksploatirana za potrebe „Minjere“ nalaze se na strmim stranama kanjona rijeke Mirne pod Sovinjakom i nasuprot Mluna, u neposrednoj blizini nekadašnje tvornice. Na terenu površine oko 0,6 km² otkriveno je 17 ležišta boksita (SAKAČ, 1995).

Boksit se po pravilu pridobivao isključivo jamskim načinom. Jamska eksploatacija tada je imala prednost nad površinskom jer se rudarski rad obavljao ručno. Konfiguracija terena omogućavala je uspješno otvaranje ležišta potkopom koji je tada služio za izvoz rude i odvodnjavanje rudnika, te je takav način eksploatacije također bio povoljan zbog sklonosti pirita brzom razgradnji oksidacijom i hidratacijom. Bilo je dakle potrebno podzemnim radom doći do nedirnutog, krovinskim naslagama zaštićenog piritnog boksita (SAKAČ, 1995).

Svi istražni potkopi istog su poprečnog profila, a imali su i funkciju pripreme. Na trinaest od sedamnaest otkrivenih ležišta ti se istražni kopovi još dobro vide. Dužine su od nekoliko metara do više desetaka metara (SAKAČ, 1995).

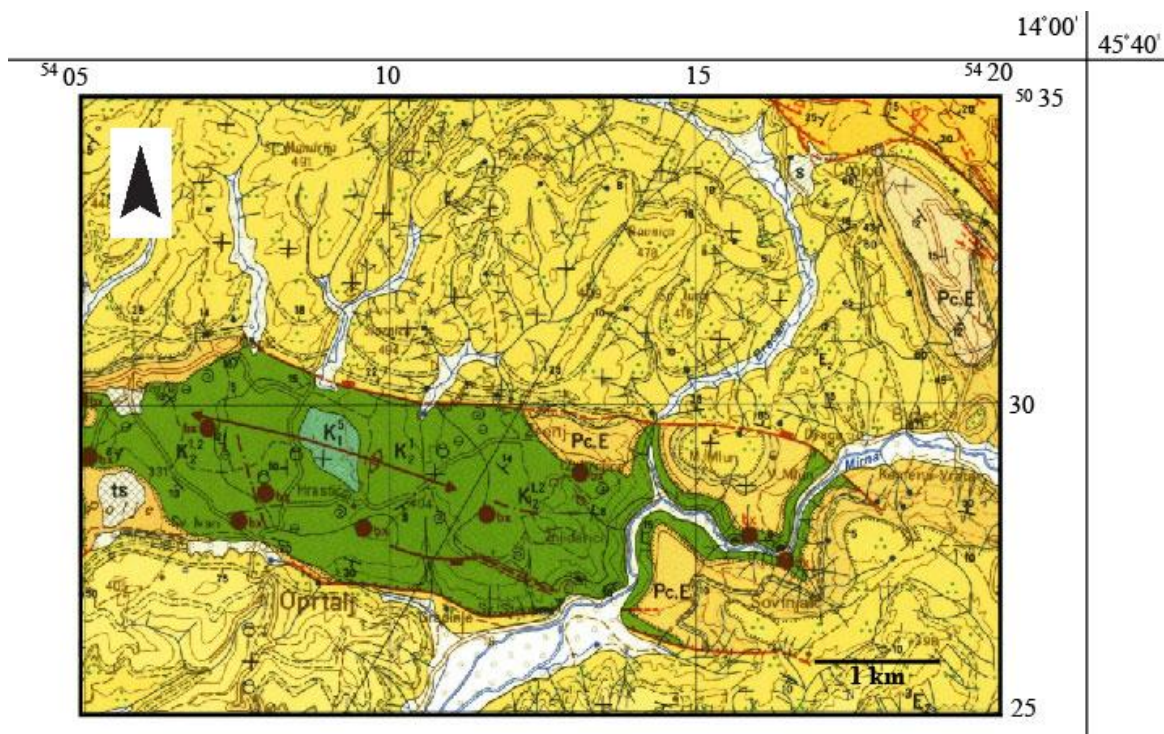


Slika 3- 4 Ležište boksita D-14 (SAKAČ et al., 1993). Tumač: 1) kozina naslage, paleocen; 2) otkopani boksit; 3) zarušak; 4) vapnenci gornje krede.

Ležišta su mala, kao i većina u Istri, a količine otkopane rude iznosile su u pojedinim ležištima, koja su sadržavala osim piritiziranog boksita i uobičajeni crveni bemitno-hematitni boksit, od tisuću do dvadeset tisuća tona.

4. GEOLOŠKA GRADA ŠIRE OKOLICE MINJERE

Minjera se nalazi na brahiantiklinali krednih naslaga pružanja sjeverozapad-jugoistok. Ona je osnovna tektonska struktura ovog područja i proteže se od Savudrije sve do Buzeta. Na dnu brahiantiklinale nalaze se slabo dislocirane karbonatne i klastične paleogenske naslage (GABRIĆ et al., 1995).



Slika 4- 1 Isječak OGK list Trst, M 1:100.000 (PLENIČAR et al., 1969).

Prema PLENIČAR et al. (1969) naslage kredne starosti (alb/cenoman/turon) sastoje se od vapnenaca i podređeno dolomita. Na ležištu boksita Minjera, podinu čini okršeni cenomanski vapnenac koji predstavlja najstarije naslage tog područja. U sjevernoj Istri, područje Umag-Savudrija-Buzet, pripada stabilnoj i plitkoj platformi čiji su peritajdalni uvjeti počeli od alba i trajali sve do ranog cenomana na što ukazuje, u sljedećim rečenicama, bogata flora i fauna ovih naslaga.

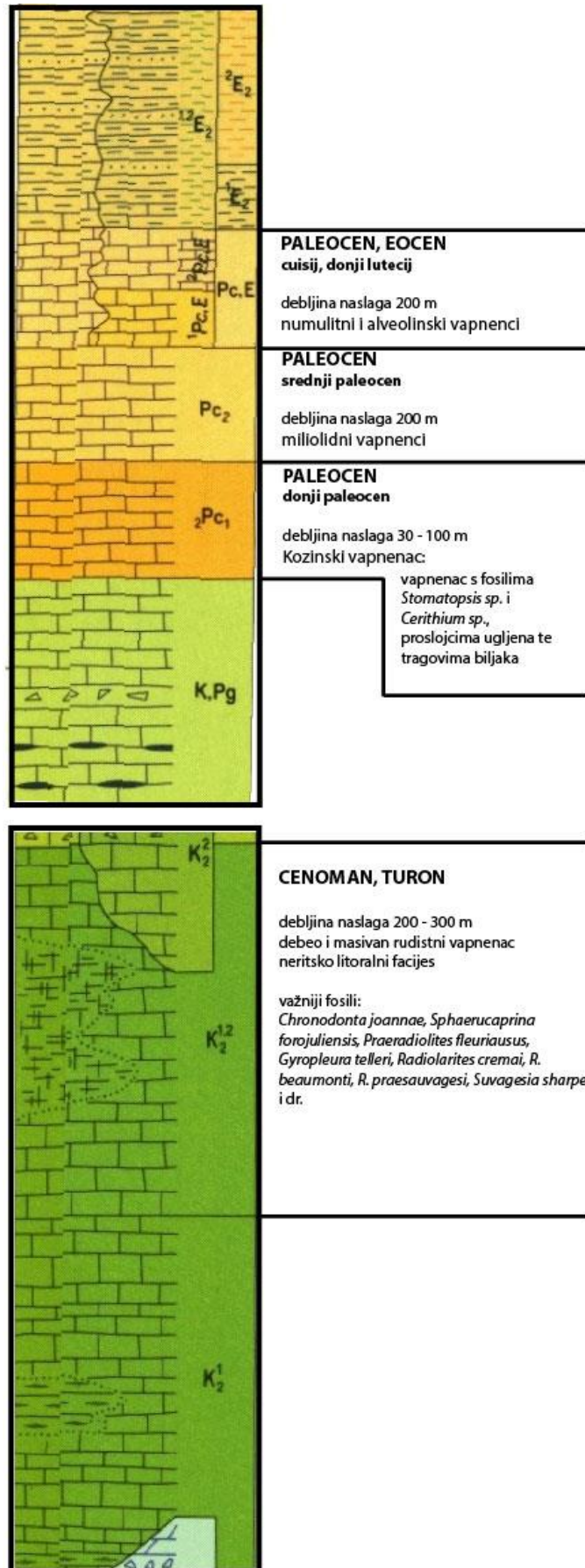
Cenomanske i turonske naslage područja OGK Trst (prema PLENIČAR et al., 1973) litološki su vrlo jednolične. To su pretežito finokristalasti vapnenci svijetlosive, žućkaste, bijele i rjeđe crvene boje. U cenomansko-turonskom horizontu određeni su sljedeći mikrofosili: *Thaumatoporella Parvovesiculifera*, *Nezzazata hispanica*, *Vidalina hispanica*, *Pseudolituonella reicheli*, *Ophihamidiidae*, *Miliolidae*, i orbitoline. Dominantni makrofosili su rudisti. Posebno bogata nalazišta su oko Zrenja i u Marušićima te kod Šterne

blizu Sv. Ivana. Osim navedenih, određena je i fauna sljedećih rodova: *Chondrodonta*, *Pectunculina*, *Neithea*, *Alectryona*, *Gyropleura*, *Sphaerocaprina*, *Eoradiolites*, *Praeradiolites*, *Radiolites*, *Sauvagesia*, *Pileolus*, *Natica*, *Nerinea* etc. Svugdje nalazimo hondrodonte, osim u gornjem dijelu turona gdje su rijetki. Na tim naslagama nastaje crvena krška zemlja – terra rossa. Ovi vapnenci su goli, bez flore, te prikazuju pravi krški okoliš. Vapnenac cenomansko-turonske starosti je malo raspucan i nepropustan, te ima malu poroznost. Debljina horizonta doseže 200 do 300 m (Slika 4-2).

Mlađi dio ranog cenomana i stariji dio srednjeg cenomana okarakteriziran je diferencijacijom facijesa nekada ujedinjenog taložnog područja (VLAHOVIĆ et al., 1994). Do kraja cenomana ovaj visoko diferencirani taložni okoliš bio je zapunjen, rezultirajući ponovnim uspostavljanjem ujedinjenog okoliša kojeg karakterizira nepravilna izmjena svijetlo obojenih mudstonea i rudistnih floutstonea.

Između rane do kasne krede i ranog eocena imamo trajanje emerzije (DROBNE, 1977; MATIČEC et al., 1996) koje variraju ovisno o području. Donja granica paleogena nije jasno određena. Različiti članovi eocenske sukcesije su transgresivno istaloženi na različitim članovima krede, uslijed diferencijacije uzrokovane tektonskom fazom u kasnoj kredi. Stariji paleogen prvotno čine kopneni sedimenti, slatkovodni i brakični vapnenci (liburnijske naslage). Zatim postupno prevladava marinski razvoj foraminiferskih vapnenaca, dok mlađi paleogen čine klastiti odnosno fliš. Emerziji koja se odvijala između krede i paleogena odgovaraju boksitna ležišta.

Liburnijske naslage čine slatkovodno-brakični i lagunarni eocenski vapnenci koji predstavljaju neposrednu krovinu ležišta boksita Minjera. One su istaložene u najnižim dijelovima paleoreljefa, na području ležišta boksita Minjera (DURN et al., 2003). Prema tumaču OGK Trst (PLENIČAR et al., 1973), ove starije Liburnijske naslage nazivaju se Kozinskim naslagama. Kozina-naslage paleocenske starosti leže s malom kutnom i jako izraženom erozijskom diskordancijom na podlozi krednih karbonatnih stijena (GABRIĆ et al., 1995). To su tanko uslojeni gusti i homogeni vapnenci, sastavljeni uglavnom od mikritnog kalcita, impregnirani s organskom tvari. Mjestimice sadrže tanke slojeve ugljena debljine nekoliko centimetara te umetke stromatolita. Udio CaCO_3 im varira između 93 i 97%. Ostatak čine minerali boksitno-glinene primjese ostataka krednih vapnenaca. Debljina ovih naslaga iznosi oko 10 m (PLENIČAR et al., 1973).



Slika 4-2 Geološki stup (prema PLENIČAR et al., 1969).

U većem dijelu razmatranog područja ostali su očuvani neporemećeni kontakti krednih karbonatnih naslaga s paleocenskim kozinskim vapnencima, tj. podine i krovine boksita, što je dobro vidljivo pod Sovinjakom u kanjonu rijeke Mirne. Na krilima kredne antiklinale krovinske naslage boksita su blago nagnute prema sjeveroistoku, odnosno jugozapadu. U krovinskim naslagama, ali i u podinskim, zapažaju se kraći rasjedi i tenzijske pukotine, koje su međusobno gotovo okomite. Rupture su inicijalno laramijske, nastale krajem krede i početkom paleogena, a obnavljane su i naglašene kasnijim mlađim pokretima. One su pospješile trošenje karbonatnih naslaga krednog paleokopna i nastanak paleokrških oblika kao što su paleoponikve, plitki kanjoni, gudure i ponori. Negativni krški oblici pogodovali su akumulaciji dezintegrata u paleocenu, koji su daljnjim dijagenetskim procesima pretvoreni u boksit (SAKAČ, 1995).

Volumen primarnih sedimenata od kojih su nastali boksiti promijenjen je tijekom dijageneze. To je posljedica istiskivanja konatne vode sadržane u njima, uslijed litifikacije krovinskih naslaga i rastućeg naprezanja. Osim toga, hipergenetski površinski hidratacijski procesi uzrokuju postupnu razgradnju karbonatnih stijena u podini boksita, što je praćeno „spuštanjem“ ležišta. Razlamanje krovinskih slojeva ležišta boksita duž sustava pukotina i nastanak karakterističnih plitkih sinformnih struktura, posljedica je oba navedenih procesa. Promjer tih struktura, ovisno o veličini boksitnih ležišta, kreće se od tek nekoliko metara do nekoliko desetaka metara. One su indikativne za boksitna rudna tijela i pomažu pri pronalaženju boksita i na terenu gdje su ležišta maskirana krovinskim naslagama u Istri (MARINČIĆ & MATIČEC, 1989). Vjerojatno su i stari rudari u potrazi za piritnim boksitom zapazili povezanost boksita s uleknućima u krovinskim naslagama, pri pronalaženju bokstinih ležišta (SAKAČ, 1995).

5. O BOKSITIMA

Naziv „boksit“ uveo je Berthier još 1821. godine za glinoviti sediment koji je proučavao na krškom reljefu južne Francuske, Les Baux (VALETON, 1972).

Boksit je rezidualna ili sedimentna stijena u kojoj je ukupni sadržaj oksida i/ili hidroksida aluminijskih, željeza i titana veći od 50%, i u kojoj minerali aluminijskih zauzimaju veći udio od minerala drugih dvaju elemenata zajedno (BÁRDOSSY, 1982). VALETON (1972) opisuje boksit kao produkt trošenja atmosferilijama koji je bogat aluminijskim oksidom, ali siromašan alkalijskim i zemnoalkalijskim elementima, te silicijevim oksidom.

Boksiti su produkti humidnog tropskog trošenja, slično kao i feralitna tla, te je za njihovo formiranje potrebno dugotrajno subaersko izlaganje (>1 milijuna godina). Pojava boksita se zato općenito smatra indikacijom dugotrajnog izlaganja i vruće vlažne klime (DURN et al., 2003). RETALLACK (2010) ukazuje na to da učestalost distribucije boksita u geološkom vremenu pokazuje izražene pozitivne anomalije koje se podudaraju s tzv. „greenhouse“ periodima u Zemljinoj prošlosti.

Boksit je važna ruda aluminijskih, a jedan od najvažnijih procesa pridobivanja aluminijskih je „The Bayer process“ (VALETON, 1972). Ekonomski vrijedna ležišta su brojna i nalaze se na svim kontinentima osim Antartike (SLOVENEK, 2011).

Prema SLOVENEK (2011), boksit je prirodni agregat sastavljen uglavnom od jednog, dvaju ili triju aluminijskih hidroksida, a to su: gibbsit, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$; böhmrit (bemit), $\gamma\text{-AlOOH}$; dijaspor, $\alpha\text{-AlOOH}$. Sporedni minerali u boksitu su kaolinski minerali koji spadaju u skupinu filosilikata čije se strukture sastoje od identičnih alumosilikatnih slojeva 1:1 (jedna tetraedarska i jedna oktaedarska mreža), zatim ilitični materijali, hematit, goethit, kvarc i polimorfne modifikacije TiO_2 , rutil i anatas. Ako ne sadrži okside i hidrokside željeza ili fino raspršeni pirit, boksit je bijele ili prljavobijele boje. Od fino raspršenog goethita je žut, ako sadrži hematit je ciglastocrven, a od raspršenog pirita je siv (SLOVENEK, 2011).

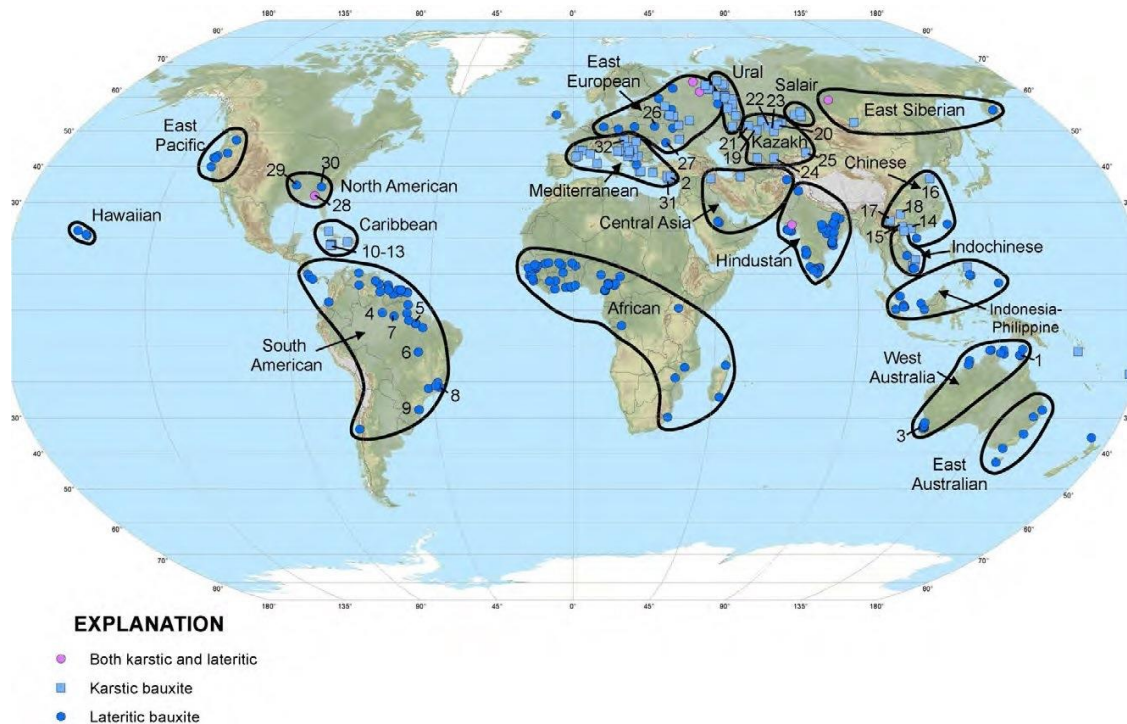
Osim što je važna ruda aluminijskih, boksit također sadrži i elemente rijetkih zemalja, skupinu od 17 elemenata koji su iznimno važne mineralne sirovine.

Prema MAKSIMOVIĆ & PANTO (1978), najčešći minerali elemenata rijetkih zemalja u boksitima su sinhizit bogat Nd ($\text{CaNd}(\text{CO}_3)_2$), bastnezit bogat La, Ce i Nd ($(\text{REE})\text{CO}_3\text{F}$), monacit bogat Ce i La ($(\text{Ce},\text{La})\text{PO}_4$) i gojazit bogat Nd ($\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$). Općenito su boksiti 2 do 4 puta obogaćeniji elementima rijetkih zemalja u odnosu na njihov

prosječni sastav u Zemljinoj kori, a gotovo su podjednako obogaćeni lakim lantanidima (LREE) i teškim lantanidima (HREE) (BRONEVOJ et al., 1985). Količina elemenata rijetkih zemalja u boksitima se smanjila od paleozoika do kenozoika, a paleozojski boksiti su dvostruko bogatiji s LREE u odnosu na HREE (BRONEVOJ et al., 1985).

S obzirom na ishodišne stijene, način postanka i okoliš u kojem nastaju, boksiti mogu biti: lateritni i krški. U Hrvatskoj se nalaze ležišta krških boksita.

Lateritni boksiti su rezidualni produkti vrlo intenzivnog trošenja stijena bogatih aluminijem (sijeniti, kaolinske gline, šejlovi, dijabazi i dr.), pri čemu su cirkulirajuće otopine odnosile sve komponente (Na, K, Ca, Mg i Si) osim aluminija (SLOVENEK, 2011). Prema SHAFFER (1983) glavni geološki uvjeti za stvaranje boksita jesu: 1) velika propusnost stijena što omogućuje desilifikaciju, 2) tropska klima s jakim oborinama i izmjenjivanjem vlažnih i suhih razdoblja što pospješuje izluživanje, 3) niski do umjereni topografski reljef koji omogućuje drenažu i kolebanje nivoa vode temeljnice i 4) mala brzina erozije i dulji period stabilnosti koji omogućuju akumulaciju produkata trošenja. U ležištima lateritnog tipa nalazi se oko 90% svjetskih rezerva boksita (Slika 5-1).



Slika 5 - 1 Karta svijeta i ležišta boksita (SCHULTE & FOLEY, 2014).

Krški boksiti nalaze se u područjima u kojima prevladavaju karbonatne stijene, pretežno vapnenci. Ova rudna tijela nastala su zapunjavanjem krških udubljenja pa su u podini tijela karbonatne stijene. Veličina rudnih tijela je različita i varira od malih rudnih pojava do onih, koji sadrže više milijuna tona boksita, kao npr. ležišta na Jamajki (ŠINKOVEC, 1988). Krški boksiti su također nastali intenzivnim površinskim trošenjem alumosilikatnih minerala, no često nije jednoznačno riješeno pitanje njihovog podrijetla (SLOVENEK, 2011). ŠINKOVEC (1988) navodi različite pretpostavke o podrijetlu tih minerala: 1) ishodišni minerali predstavljali su primjese u matičnim karbonatnim stijenama; otapanjem karbonatnih stijena ti minerali stvaraju na površini sloj poznat kao *terra rossa* (zemlja crvenica), koji procesima lateritizacije prelazi u boksit; 2) ishodišni minerali su produkti površinskog trošenja okolnih alumosilikatnih stijena koji su vodom ili vjetrom preneseni na karbonatno područje; 3) moguće je da je ishodišni materijal vulkanski pepeo donesen vjetrom.

Prema D'ARGENIO & MINDSZENTY (1995), subaersko izlaganje pogodno za boksitizaciju na karbonatnim naslagama je gotovo uvijek rezultat tektonski kontroliranog uzdizanja i popratnog relativnog pada razine mora, koji se može ili ne mora podudarati s niskim eustatičkim događajem. Na temelju istraživanja krednih krških boksita, MINDSZENTY (2016) prikazuje da se glavne pojave boksita podudaraju s globalno visokim temperaturama, pratećim eustatičkim visokim razinama mora, pozitivnim anomalijama magmatske aktivnosti i učestalim oceanskim anoksičnim događajima.

Pregled struktura i tekstura čestica minerala boksita dao je BÁRDOSSY (1982) te u njoj govori kako je struktura laterita uglavnom reliktna, a zatim koloidomorfna. Kod krških boksita se reliktna struktura ne javlja, a koloidomorfna je jako rijetka. Osam najčešćih struktura koje ima boksit su: pelitomorfna, ooidno-pizolitska, mikroznasto-arenitna, konglomerat-arenitna, pizolitska, arenitna, arenit-pelitna te mikroznasta.

JURKOVIĆ & SAKAČ (1964) su utvrdili da svi litološki tipovi krških boksita imaju sličnu strukturu nastalu od pelitskih i koloidnih čestica bez vidljivih primjesa klastičnog materijala. Navode i da je koloidno-kemijski proces bio prvi proces u formiranju boksita, pa je za vrijeme dijageneze „*in-situ*“, kada su formirani ooliti, pizoliti i kristalizirane gel strukture, došlo do značajne redistribucije kemijskih elemenata, pa čak između oolita i matriksa.

6. PRETHODNA ISTRAŽIVANJA

Prema GABRIĆ et al. (1995), Marušić je 1995. godine na svjetskom znanstvenom skupu o boksitima, glinici i aluminiju održanom u Mađarskoj, objavio podatke o jamskoj eksploataciji boksita staroj 400 godina, u dolini rijeke Mirne podno kaštela Sovinjak nedaleko Buzeta u sjevernoj Istri. Do 1995. godine smatralo se da je francuski kemičar Pierre Berthier još 1821. godine prvi objavio podatke o kemijskom sastavu i fizičkim svojstvima boksita prema uzorcima te rude iz Les Beauxa u Provansi, po kojemu je i boksit dobio naziv. No, kako navode MARUŠIĆ et al. (1995), Pietro Turini objavljuje rad o boksitu iz Minjere 1808. godine, u kojem rudu naziva „pirite“, a daje i opis prerade u vitriol i alaun. Isto tako, smatralo se da je u Villeveyracu, također u Provansi, 1873. godine otvoren prvi rudnik boksita u svijetu, no prema podatku novigradskog biskupa Tommasinija iz 1646. godine, koji govori o preko 80 godina rudarenja u „*miniere di allume*“ kod Sovinjaka, lokalitetu Minjera pripada svjetski primat za *locus typicus* boksita.

Detaljno ispitivanje mineraloškog i kemijskog sastava piritiziranih i crvenih boksita iz istih ležišta Minjere objavili su ŠINKOVEC et al. (1994) te je pregled sastava prikazan Tablicom 6-1.

Tablica 6 - 1 Lijeva tablica pokazuje kemijski sastav (postotak oksida), a desna tablica prikazuje sadržaj elemenata u tragovima (ppm): u zelenim (1) i crvenim (2) boksitima (ŠINKOVEC et al., 1994).

	1	2		1	2
SiO₂	9,75	1,93	Ba	22	35
TiO₂	2,26	3,17	Co	6	39
Al₂O₃	55,80	63,60	Cr	232	443
Fe₂O₃	1,66	16,65	Cu	18	45
MnO	<0,05	<0,05	Ga	33	48
MgO	0,33	0,3	Mo	28	<5
CaO	<0,05	<0,05	Nb	71	77
Na₂O	<0,05	<0,05	Ni	282	151
K₂O	<0,05	<0,05	Pb	14	22
P₂O₅	0,08	0,05	Rb	10	12
Gub.žar.	19,64	15,32	Sr	134	123
Ukupno	89,52	101,02	Th	22	51
Sulfidi:			U	17	5
Fe₂O₃	6,73	-	V	168	287
S	5,40	-	W	7	18
			Y	<5	21
			Zn	44	56
			Zr	241	274

Prema ŠINKOVEC et al. (1994), utvrđeni mineralni sastav piritiziranih boksita Minjere je sljedeći: illit, pirit, markazit, hematit, goethite, kaolinit, dijaspor, hidrargilit, anatas, turmalin i cirkon. Glavni su minerali böhmit i sulfidi željeza, dok je dijaspor utvrđen samo u nekim uzorcima. Omjer pirit/markazit jako varira od uzorka do uzorka, a neki uzorci sadrže više pirita i obrnuto. Piriti su različitog stupnja kristaliziranosti i morfologije, te su njihove veze s drugim mineralima različite. Markazit se pojavljuje u agregatima nepravilnih zrna, dok sitnozrnati sekundarni kaolinit ispunjava šupljine i pore. Pojavljuju se dvije vrste dijaspora koje se razlikuju po vremenu nastanka i morfologiji. Turmalin, cirkon i anatas su rijetki i detritičnog podrijetla. Hematit i goethite nalaze se u onim dijelovima ležišta koji nisu bili zahvaćeni piritizacijom, ili na mjestima gdje su piritizirani boksiti oksidirali.

Prema GABRIĆ et al. (1995), pojave piritiziranih boksita su dosta česte u svijetu. Navode kako prevladava mišljenje da je piritizacija boksita epigenetski proces, uvjetovan močvarnom sredinom nad ležištem u početku taloženja krovinskih naslaga. Smatra se da kao posljedica truljenja močvarnog bilja koje je bogato sumporom nastaju reduktivni uvjeti sredine, pri čemu oslobođeni H₂S reagira s hematitom boksita dajući pirit i markazit. No, prema ŠINKOVEC et al. (1994) prethodno mišljenje čini prvu fazu piritizacije, koja zahvaća samo tanki površinski sloj boksita. U drugoj fazi boksit je piritiziran sumporom iz morske vode, koja je zbog tanke i porozne krovine ležišta mogla doći u kontakt s niže ležećim boksitom, zahvaćajući pri tome i dublje dijelove ležišta.

DURN et al. (2003) navode kako su tijela, poznatih piritnih boksita Minjere, sive do crne boje zbog fino raspršenog dijagenetskog pirita. Na Minjeri crni boksiti tvore tanki sloj u krovini sivih boksita, ili se nalaze u sivom boksitu kao detritični fragmenti. Pjegavi žuto-crveni boksiti tamo se nalaze na samom kontaktu boksita s podinom, ali se mogu naći i na vrhu ležišta zbog paleogenskog subaerskog izlaganja. Teksture sivih piritiziranih boksita jednake su teksturama crveno obojenih paleogenskih boksita Istre. Pojavljuju se piritizirani boksiti oolitičnih tekstura, zatim ooidi koji su nastali „*in-situ*“ te ooidi s piritiziranom ovojnicom.

Isti autori navode i kako je u usporedbi s crvenim boksitima, sivi boksit osiromašen željezom i obogaćen sumporom i silicijevim dioksidom što možemo vidjeti i iz Tablice 6-1. Niži udio željeza u sivom boksitu može se objasniti činjenicom da je, nakon što je reduciran, samo dio željeza formirao pirit (markazit), dok je ostatak uklonjen iz otopine. Viši sadržaj silicija u sivom boksitu može se pripisati procesima resilifikacije (neformacija kaolinita).

7. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

7.1. Terenska istraživanja

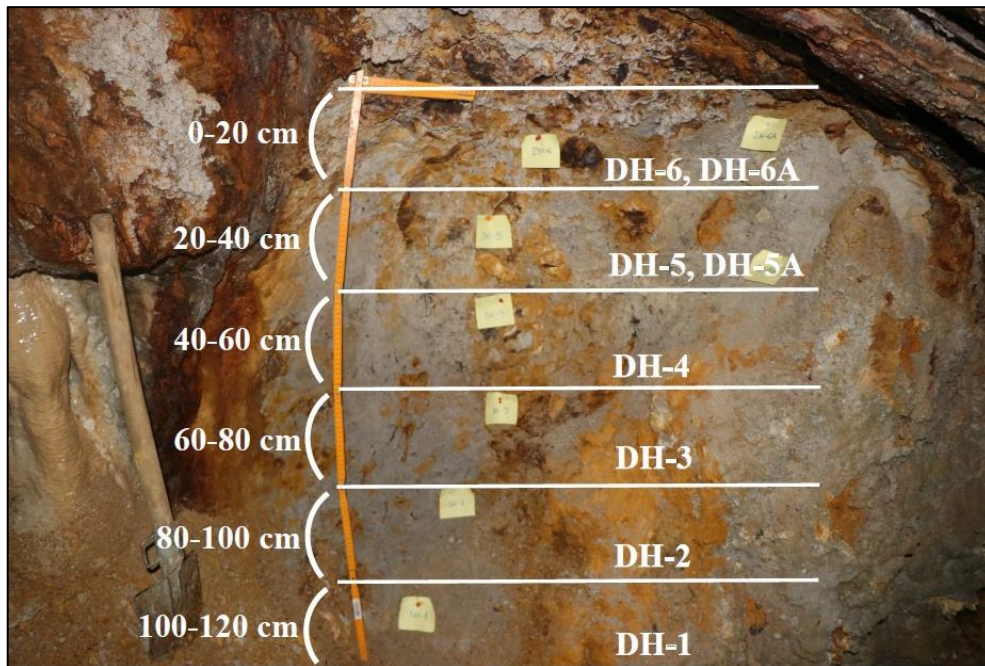
Uzorkovanje na ležištu Minjera provedeno je u dva navrata: 9. i 24. studenog 2018. godine. Prikupljeno je 20 uzoraka, od toga 14 uzoraka iz rudnika D-15 (13 iz profila DH i 1 iz glavnog hodnika rudnika) te 6 uzoraka izvan samog rudnika D-15 naznačenih kao vanjski profil VP.

Dana 9. studenog 2018. godine uzorkovan je profil boksita koji se nalazi u rudniku D-15, točnije njegovom desnom hodniku koji vodi prema niskopu. Taj profil nazvan je DH (desni hodnik). U lijevom boku zaštitnog stupa uklonjen je sekundarni materijal (kristali gipsa) i otvoren profil raspona 1,2 m.



Slika 7- 1 Uzorkovanje profila boksita u rudniku D-15.

U samom profilu DH uzorkovano je osam uzoraka idući odozdo prema vrhu profila svakih 20 cm. Uzorci su sljedeći: DH-1, DH-2, DH-3, DH-4, DH-5 i DH-6, te lateralno od DH-5 i DH-6 uzeti su za sigurnost i uzorci DH-5A i DH-6A. Svaki uzorak teži oko 1 do 2 kg te su namijenjeni za laboratorijsku obradu.



Slika 7- 2 Profil boksita DH.

Uzorak DH-1 (100 do 120 cm), koji se nalazi na samom dnu profila, je mekani i sivi boksit koji mjestimice ima žute, crvenkaste ili narančaste mrlje limonitnog materijala. Iznad njega je DH-2 (80 do 100 cm), sličan prethodnom uzorku, iako je ovdje uočeno više manjih centimetarskih konkreција materijala koji je sekundaran.

Uzorak DH-3 (60 do 80 cm) sive je i žute boje, te je pretpostavljena veća koncentracija željeza. DH-4 (40 do 60 cm) sadrži jednu veliku konkreциju, koja je naznačena kao DH-4K, gdje se unutar željezovite konkreције iskristalizirao kalcit.



Slika 7- 3 Prikupljanje uzoraka.

DH-5 (20 do 40 cm) također sadrži dvije takve konkreције (DH-5K) unutar dominantno sivog, glinovitog, ljepljivog i primarno boksitičnog materijala. Uzorak DH-6 (0 do 20 cm), također pretežito sive boje, nalazi se na samom vrhu profila. Unutar tog intervala pojavljuje se još jedna konkreција, veća od prethodnih (DH-6K) u kojoj je vidljivo manje kalcita, a više oksidiranog željeza.

Uzorci DH-5A i DH-6A imaju dosta pravog boksitičnog materijala koji nije toliko ljepljiv nego je više stisnut kao da je uskriljeno. Tu je dakle već prisutan pritisak krovine.

U krovini profila DH nalaze se tanki proslojci vapnenca s prvim ugljenom debljine približno 5 cm koji se nalazi u intervalu nakon dva sloja. DH-K predstavlja krovinu profila DH koju čine paleocenski tankopločasti vapnenci, algalnog jezerskog do plitkomorskog okoliša.



Slika 7- 4 Krovina profila DH.

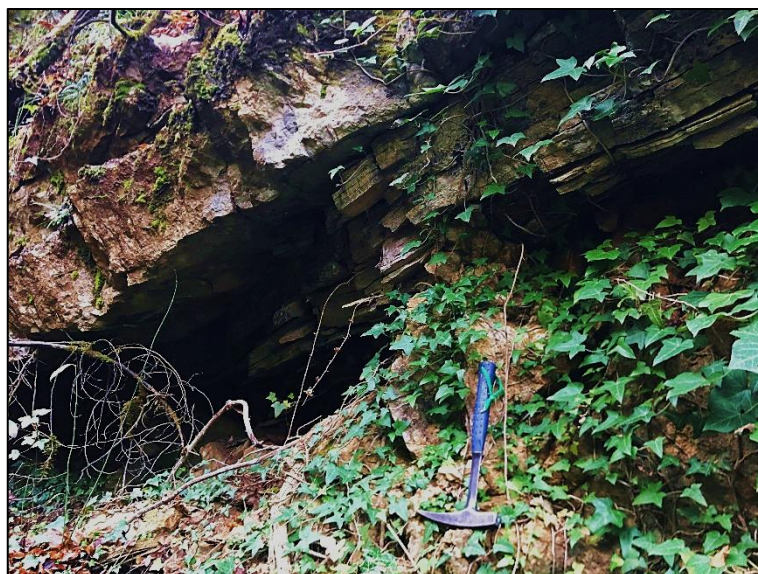
U rudniku je također uzet DH-kompozitni uzorak koji predstavlja kompozitni uzorak profila DH te uzorak nazvan HRPА koji se nalazio u glavnom hodniku rudnika, vjerojatno materijal koji je ostatak rudarenja ili se osipao s vremenom s bočnih dijelova hodnika i sa stropa.



Slika 7- 5 Krovina profila VP.

Pet uzoraka vanjskog profila VP čine: VP-kompozitni koji je kompozitni uzorak vanjskog profila, zatim VP-K koji je krovina vanjskog profila, VP-K (ugljen) koji čini ugljen koji se nalazi u krovini vanjskog profila kao proslojak te VP-P koji je podina vanjskog profila.

Šesti uzorak predstavlja naknadno uzorkovana „čista“ podina koja se nalazi nešto niže od podine VP-P. Uzorkovana je za slučaj da je VP-P kontaminirana boksitnim materijalom.



Slika 7- 6 Podina profila VP.

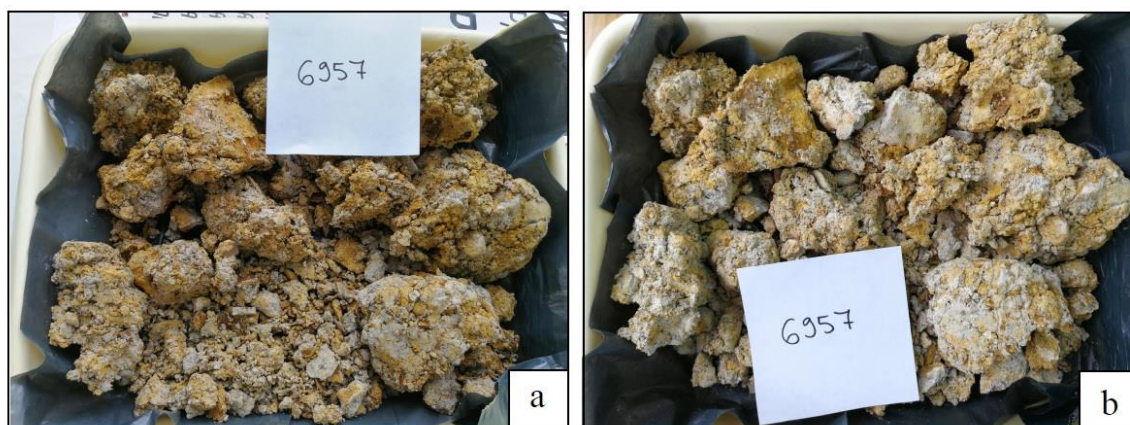
7.2. Laboratorijske metode

7.2.1. Sušenje uzoraka i dodjeljivanje laboratorijskih oznaka

Prikupljeni uzorci su uglavnom bili slijepljeni od vlage, pa ih je bilo potrebno staviti na sušenje prije samog rada s njima (Slika 7-7). Vlaga iz uzoraka ishlapila je nakon otprilike tjedan dana te su uzorcima dodijeljene laboratorijske oznake prikazane u Tablici 7-1.

Tablica 7 - 1 Popis uzoraka i njihove laboratorijske oznake.

Naziv uzorka	Laboratorijska oznaka
DH-1	6952
DH-2	6953
DH-3	6954
DH-4	6955
DH-5	6956
DH-6	6957
DH-5A	6958
DH-6A	6959
DH-kompozitni	6960
VP-kompozitni	6961
DH-4K	6963
DH-5K	6964
DH-6K	6965
VP-K	6966
VP-K (ugljen)	6967
DH-krovina	6968-1, 6968-2
VP-P	6969
VP-P (čista)	7133

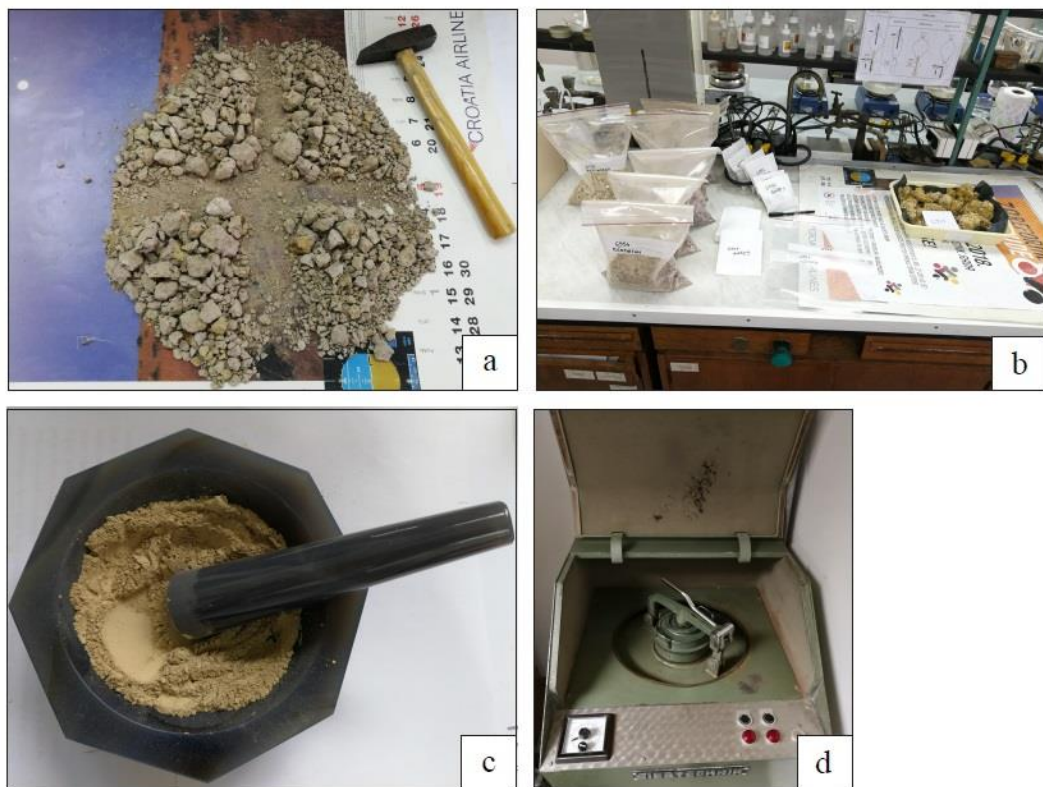


Slika 7- 7 Uzorak 6957: a) prije sušenja, b) nakon sušenja.

7.2.2. Usitnjavanje uzorka

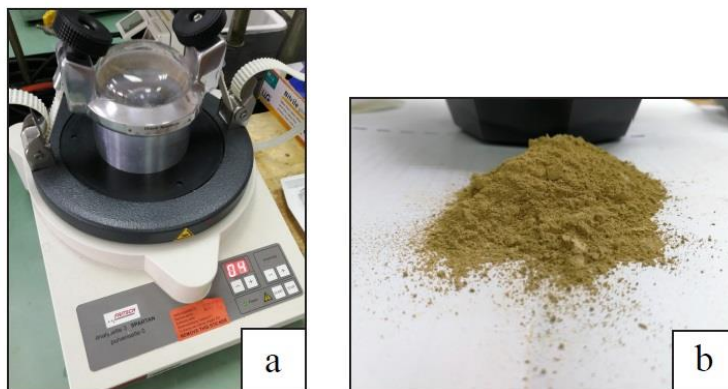
Na uzorcima boksita iz profila DH (uzorci od 6952 do 6960), krovini profila DH, kao i na uzorcima podine i krovine profila VP (6966, 6968, 6969 i 7133) odlučeno je napraviti rendgensku analizu. Uzorci profila DH usitnjavani su ručno u ahatnom tarioniku, dok su se uzorci podine i krovine profila VP usitnjavali u Fe mlinu.

Prije samog usitnjavanja uzoraka boksita u prah, bilo je potrebno količinu od oko 1 do 2 kg usitniti čekićem tako da se uzorak ne kontaminira željezom, zatim ga četvrtati te izdvojiti oko 10 g svakog uzorka za usitnjavanje u ahatnom tarioniku (Slika 7-8).



Slika 7- 8 Priprema uzoraka: a) četvrtanje; b) odvajanje uzoraka za drobljenje; c) drobljenje u ahatnom tarioniku; d) drobljenje u Fe mlinu.

Uzorke podine i krovine profila VP također je bilo potrebno usitniti čekićem prije samog usitnjavanja u prah u Fe mlinu. Svaki uzorak profila VP usitnjavao se oko 5 min u mlinu na 710 okretaja u minuti (Slika 7-8, d).



Slika 7- 9 Priprema uzoraka za kemijsku analizu: a) ahatni mlin s kuglom; b) usitnjeni uzorak.

Osim za potrebe rendgenske analize, uzorci profila DH (od 6952 do 6959) te uzorak krovine profila DH (6968-2) usitnjeni su u ahatnom mlinu s kuglom za potrebe kemijske analize (Slika 7-9).

7.2.3. O metodi XRD

Rendgenske zrake su elektromagneti valovi reda veličine 10^{-10} m (= 0,1 nm = 1 Å) koji prolaze kroz gotovo sve tvari. Pri prolazu kroz tvar njihov intenzitet slabi, a to slabljenje uzrokovano je: a) apsorpcijom, prilikom čega se atomi tvari ioniziraju i nastaje sekundarno, fluorescentno zračenje (zračenje raznih valnih duljina, većih od valnih duljina primarnog zračenja); b) raspršenjem zračenja na atomima tvari (Comptonovo raspršenje – nekonherentno i elastično raspršenje – koherentno). Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine valne duljine rendgenskih zraka. Ti uvjeti omogućuju pojavu difrakcije: u nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala pojavljuju se difrakcijski maksimumi dovoljnog intenziteta pa se mogu detektirati. Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriran na filmu ili pomoću brojača, zove se difrakcijska slika.

S obzirom na uzorak koji se istražuje i na informacije koje se u uzorku žele dobiti, dvije su grupe metoda rendgenske difrakcijske analize: a) metode za istraživanje jediničnih kristala (monokristala) i b) metode za istraživanje polikristala (praha) (SLOVENEK, 2011). U svrhu ovoga rada odabrana je metoda za istraživanje polikristala. Kod difrakcije u polikristalu uzorak predstavlja prah u kojem su statistički orijentirani kristaliti dovoljno sitni (optimalne veličine 10^{-7} do 10^{-6} m) da sve orijentacije približno jednako budu zastupljene u volumenu obasjanom snopom rendgenskih zraka. Svaka kristalna tvar ima svoju

karakterističnu difrakcijsku sliku praha, tj. niz karakterističnih međumrežnih razmaka i pripadnih intenziteta, pa je metoda praha najtočnija metoda identifikacije kristalnih tvari. Kod identifikacije uzoraka, difrakcijska slika ispitivanog uzorka uspoređuje se difrakcijskim slikama pojedinačnih standardnih uzoraka (SLOVENEK, 2011).

7.2.4. O kalcimetriji

U uzorcima krovine unutarnjeg profila DH laboratorijskih oznaka 6968-1 i 6968-2, te u uzorku podine vanjskog profila VP laboratorijske oznake 7133, odlučeno je odrediti približan udio kalcita pomoću kalcimetrije.

Metoda služi za brzo i okvirno određivanje kalcita u sedimentnim stijinama, osobito laporima i drugim pelitnim sedimentima. Pomoću volumena CO₂ dobivenog otapanjem uzoraka 10%-tnom HCl, trenutnog tlaka zraka i trenutne temperature izračunat je postotak CaCO₃ u pojedinom uzorku.

Kalcimetrija je u uzorcima 6968-2 i 7133 pokazala udio kalcita veći od 90%, dok u uzorku 6968-1 postotak kalcita iznosi oko 80%. Ti su postotci potvrđeni i otapanjem istih uzoraka u puferu NaAc/HAc pH 4,5.

7.2.5. O selektivnom otapanju karbonatnih minerala

Nakon što su snimljene difrakcijske slike originalnih uzoraka vapnenaca, utvrđen je velik udio minerala kalcita. Njega je potrebno ukloniti kako bi odredili druge minerale prisutne u uzorcima osim onih karbonata.

Selektivno otapanje karbonatne frakcije neke karbonatne stijene radi dobivanja netopivog ostatka, tj. nekarbonatne frakcije povezana je: a) s tipom karbonata (vapnenac, dolomit), b) s udjelom netopivog ostatka u stijeni (tež.%), c) s mineralnim sastavom netopivog ostatka, d) s izborom otapala i pH otopine (DURN, 1996).

U kojoj će se mjeri otopiti i drugi minerali osim karbonata ovisi o izboru otapala i pH otopine. Za otapanje karbonatne frakcije i ekstrahiranje netopivog ostatka koriste se: a) kationski izmjenjivači sa smolom, b) razrijeđene vodene otopine kiselina, c) natrijev acetat puferiran na pH = 5 s octenom kiselinom, d) komplekson II (EDTA).

U ovom istraživanju uzorci vapnenaca otapani su natrijevim acetatom puferiranim s octenom kiselinom na pH = 4,5. Otapanje bi bilo učinkovito i kod pH = 5 budući da su ispitivani uzorci vapnenci, ali zbog velike količine uzorka otapani su kod pH = 4,5, pošto se smatra da taj pH ne utječe na minerale glina (DURN, 1996).

Usitnjeni uzorci 7133, 6968-1 i 6968-2 frakcija 2-4 mm i <2 mm, preneseni su u laboratorijske posude od 5000 ml. Uzorcima je dodan pufer te su posude stavljene na vodenu kupelj, uz povremeno miješanje. Kod dodavanja pufera, u uzorku dolazi do endotermne reakcije s karbonatima (Slika 7-10). Nakon dodatka pufera, dodaje se 1 M HAc kiselina. Otapanje karbonata je gotovo kada više nema stvaranja mjehurića CO₂ te se ne osjeti miris octene kiseline. Radi ubrzavanja same reakcije, uzorci su stavljani na magnetnu miješalicu.



Slika 7 - 10 Ubrzavanje kemijske reakcije pomoću magnetnih miješalica.

7.2.6. Snimanje XRD

Difrakcijske slike snimljene su na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Snimljene su pomoću Philipsovog difraktometra s brojačem, CuK α zračenjem (U=40kV, I=20mA), a obrada i interpretacija snimaka obavljena je pomoću programa *X'Pert HighScore*.

7.2.6.1. Difrakcijske slike podine i krovine

Pomoću metode rendgenske difrakcije snimljeni su sljedeći uzorci vapnenaca: podina vanjskog profila laboratorijske oznake 7133, krovina vanjskog profila laboratorijske oznake

6966 te dva uzorka krovine profila DH laboratorijskih oznaka 6968-1 i 6968-2. Prve difrakcijske slike uzoraka snimljene su na originalnim uzorcima prije tretmana.

Uzorci 7133, 6968-1 i 6968-2 su zatim tretirani natrijevim acetatom puferiranim s octenom kiselinom na $\text{pH} = 4,5$ te je njihov netopiv ostatak snimljen na difraktometru (Slika 7-11). Frakcije 2-4 mm te < 2 mm uzoraka 6968-1 i 6968-2, otapane su 7 dana u puferu. Frakcije 7133 istih veličina otapane su 14 dana.

Originalan uzorak 6968 - 1 snimljen je i nakon otapanja originala u destiliranoj vodi uz zagrijavanje i miješanje.



Slika 7- 11 Fotografije prikazuju: a) burna reakcija vapnenaca prilikom otapanja u puferu, b) Philipsov difraktometar.

U svrhu dobivanja jasnije slike i izraženijih pikova minerala, te kako bi smanjili visinu pozadine (eng. *background*), netopive ostatke uzoraka 6968-1 i 6968-2 odlučeno je otapati u peroksidu, 15% H_2O_2 , s pretpostavkom da je amorfna tvar zapravo organskog podrijetla. Nakon 20 dana nije dobiven željeni rezultat te su pikovi na rendgenskoj snimci izgledali gotovo jednako kao i prije otapanja u peroksidu.

7.2.6.2. Difrakcijske slike boksita

Prve difrakcijske slike boksita, oznaka 6952 do 6959, snimljene su nakon sušenja. Isti uzorci, osim 6953, otopljeni su u destiliranoj vodi za utvrđivanje prisutnosti gipsa, uz miješanje i zagrijavanje (Slika 7-12). Neotopljeni ostatak ponovno je snimljen na difraktometru.



Slika 7- 12 Otapanje gipsa u uzorcima boksita.

Netopivi ostaci boksita otapanih u destiliranoj vodi snimljeni su i nakon: a) žarenja na 650°C/24 h, b) tretiranja 18% HCl (1:1), prikazano na Slici 7-14, c) tretiranja s etilen-glikolom, d) tretiranja netopivih ostataka glicerinom, i e) tretiranja DMSO-om.

Netopivi ostaci boksita otapanih u destiliranoj vodi te tretiranih 18% HCl (1:1), snimljeni su i nakon: a) tretiranja etilen-glikolom te b) tretiranja DMSO-om.

Uzorak 6953 nije otapan u destiliranoj vodi, ali su na njemu rađeni svi tretmani kao i na netopivim ostacima ostalih uzoraka boksita, te su za svaki tretman kojemu je uzorak bio podvrgnut, snimljene difrakcijske slike.

Postupak žarenja 2 g svakog uzorka, 2 sata na temperaturi 650°C, proveden je na svim uzorcima kako bi se dokazala prisutnost kaolinita, odnosno klorita.

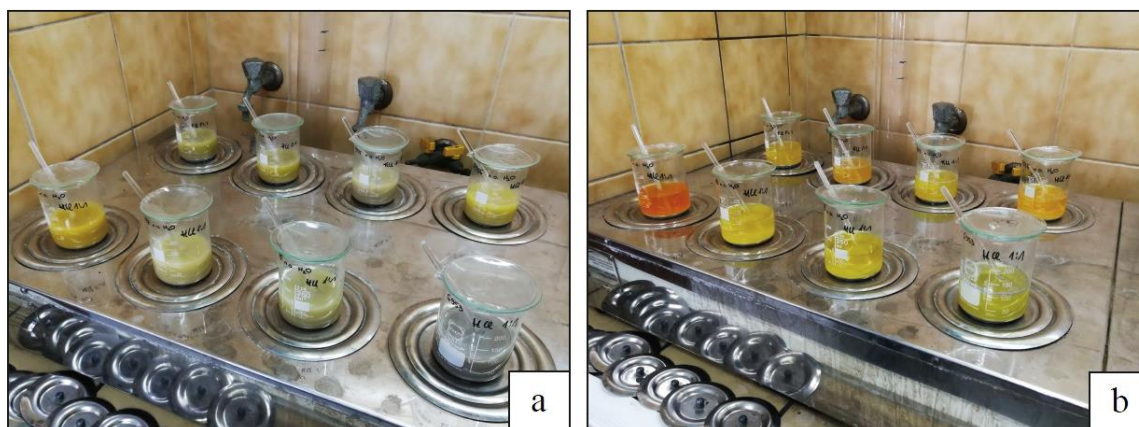
Kako bi još jednom utvrdili prisutnost 14Å minerala, kaolinita ili klorita, netopive ostatke uzoraka otapanih u destiliranoj vodi, te onih otapanih u destiliranoj vodi i 18%-tnoj HCl, odlučeno je tretirati etilenglikolom, glicerinom i DMSO-om (Slika 7-13).



Slika 7- 13 Uzorci boksita tretirani DMSO-om.

Neotopljeni ostaci uzoraka otapanih u destiliranoj vodi, otprilike 2 g svakog uzorka, natopljeni su etilenglikolom. Boksiti su oblikovani u kuglice te na satnom stakalcu stavljeni u sušilicu 70°C/24 h. Isti postupak napravljen je i s glicerinom te su oba tretmana potvrdila prethodne rezultate. Jednake rezultate dao je i tretman neotopljenih ostataka koji su otapani u destiliranoj vodi i 18%-tnoj HCl.

Nakon tretiranja neotopljenih ostataka etilenglikolom i glicerinom, bilo ih je potrebno ispariti iz uzoraka kako bi ih mogli tretirati DMSO-om. Boksiti su i u ovom postupku oblikovani u kuglice. Kuglice su u poklopljenoj petrijevoj zdjelici obavijenoj aluminijskom folijom stavljene u sušilicu na 70°C/24h. DMSO-om tretirani neotopljeni ostaci uzoraka otapanih u destiliranoj vodi, i onih otapanih u destiliranoj vodi i 18%-tnoj HCl, pokazali su prisutnost dvije vrste kaolinita u uzorcima boksita.



Slika 7- 14 Otapanje uzoraka boksita u 18%-tnoj HCl: a) boja otopina odmah nakon dodavanja HCl uzorcima; b) promjena boje otopina nakon par minuta.

7.2.7. Metode kemijske analize

Kemijske analize uzoraka boksita i jednog uzorka vapnenca napravljene su u *Bureau Veritas Minerals* laboratoriju u Kanadi. Analize elemenata rijetkih zemalja napravljene su metodom masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS; engleska kratica od *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer*), a analize glavnih elemenata i ostalih elemenata u tragu metodom emisijske spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES, engleska kratica od *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer*). Obje metode kombinirane su i s XRF metodom.

7.2.7.1. Spektrometrija (fluorescencije) rendgenskih zraka (XRF)

Sekundarno zračenje dobiveno prilikom pobuđenja atomskih kemijskih elemenata u uzorku primarnim rendgenskim zrakama na emisiju karakterističnog rendgenskog zračenja, poznato je kao fluorescentno rendgensko zračenje. Analitička metoda koja se osniva na mjerenju tog zračenja je spektrometrija (fluorescencije) rendgenskih zraka (XRF). Karakteristično zračenje različitih elemenata u uzorku detektira se tehnikom razlaganja po valnoj duljini ili po energiji. Točniji rezultati za lake elemente postižu se razlaganjem po valnoj duljini (SLOVENEK, 2011).

Uzorak minerala ili stijene se smrvi u fini prah, homogenizira i preša u tabelu ili se prah kod visoke temperature rastali i potom oblikuje u valjkastu staklenu pločicu. Primarnim rendgenskim zrakama obasja se cijela površina uzorka. Primarni rendgenski snop uzrokuje slabiji šum (back-ground) kontinuiranog spektra elemenata nego snop elektrona, pa mogu biti registrirani i slabi intenziteti karakterističnog zračenja elemenata čiji su udjeli u uzorku vrlo mali (SLOVENEK, 2011).

Ovom metodom može se odrediti oko 80 elemenata u širokom rasponu koncentracija. To znači, da se osim glavnih elemenata (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn i Fe), u nekom silikatnom uzorku mogu odrediti i koncentracije ppm brojnih elemenata u tragovima. Zato je rendgenska spektrometrija jedna od najčešće primjenjivanih metoda za određivanje kemijskog sastava separiranih čistih uzoraka minerala i prosječnog kemijskog sastava globalnih uzoraka stijena (SLOVENEK, 2011).

Moderni instrumenti za XRF analizu su potpuno automatizirani, s kompjutorskim programima koji uzimaju u obzir niz instrumentalnih parametara, od mjerenja intenziteta čistih linija bez šuma, pretvaranja čistih intenziteta u koncentracije elemenata uz upotrebu prethodnih kalibracija prema standardnim uzorcima i konačno vrše korekciju zbog

međuelementnih efekata. Rutinska analiza deset glavnih elemenata i elemenata u tragovima jednog silikatnog uzorka traje desetak minuta (SLOVENEK, 2011).

7.2.7.2. Spektrometrija emisije iz induktivno spregnute plazme (ICP-AES) i masena spektrometrija iz induktivno spregnute plazme (ICP-MS)

ICP-AES ili ICP-MS su metode koje se uz XRF spektrometriju danas najčešće koriste za analizu kemijskog sastava minerala i stijena. Za određivanje uobičajenih deset glavnih elemenata u silikatnim uzorcima te za određivanje C i S, obično se primjenjuje ICP-AES, a granica detekcije je 0,01 % osim SiO₂ (0,04 %), Al₂O₃ (0,03 %) i Fe₂O₃ (0,04 %). ICP-MS obično se primjenjuje za određivanje brojnih elemenata u tragovima uključujući i vrlo lake elemente (Li, Be i B) i rijetke zemlje, s donjom granicom detekcije nižom od 0,1 ppm. U analizi voda granice detekcije su niže od 1 ppb (1 ppb = 1 µg/kg). Istovremeno se može mjeriti i nekoliko desetaka elemenata (SLOVENEK, 2011).

Kod obiju metoda nužna je kalibracija instrumenta referentnim standardima koji su po mineralnom sastavu te koncentracijama dominantnih elemenata i elemenata u tragovima vrlo bliski analiziranim uzorcima (SLOVENEK, 2011).

Za analizu objema metodama potrebno je oko 5 g čvrstog uzorka. Uzorak se otopi u smjesi kiselina HF + HNO₃ + HClO₄ ili se, češće, rastali uz dodatak LiBO₂ i nakon toga otapa u razrijeđenoj HNO₃. Otopina se pomoću pneumatskog raspršivača raspršuje u vrlo sitne kapljice (sprej) u struju argona koja prolazi kroz središnju od tri koncentrične kremene cijevi. Vanjska cijev je okružena indukcijskom bakarnom spiralom kroz koju teče električna struja visoke frekvencije. Nakon električne iskre dobivene iz Teslinog transformatora, inducirane vrtložne struje zagrijavaju plin nosilac na temperaturu od 6000 do 10000 K. To omogućuje održavanje ionizacije plina potrebne za postizanje stabilne plazme. Plazma i jest ionizirani plin koji dobro vodi električnu struju i podliježe utjecaju magnetskog polja. S obzirom na temperaturu, u induktivno spregnutoj plazmi razlikuju se tri zone. U jezgri je potpuna atomizacija i jaka ionizacija. U sekundarnoj zoni koja je od 1 do 3 cm iznad indukcijske spirale je najpovoljniji omjer signala i šuma i ta se zona koristi za većinu elemenata. Zona najniže temperature koristi se za elemente koji se lako pobuđuju. U spektrometriji emisije induktivno spregnuta plazma upotrebljava se kao izvor pobude, a u masenoj spektrometriji kao izvor ionizacije (SLOVENEK, 2011).

U spektrometriji emisije, svjetlost koju emitiraju atomi elemenata u plazmi, razlaže se u spektrometru u komponente optičkom difrakcijskom rešetkom. Intenzitet svjetlosti određene

valne duljine karakteristične za element koji se određuje pojačava se fotomultiplikatorom, te se taj električni signal prenosi u računalo. Podaci o koncentracijama pojedinih elemenata analiziranih uzoraka mogu biti prikazani na zaslonu monitora, odnosno digitalno zapisani u računalu (SLOVENEK, 2011).

U masenoj spektrometriji ioni iz plazmenog izvora razdvajaju se prema omjeru svoje mase i naboja u masenom analizatoru koji je bitan dio masenog spektrometra. Razdvojene ione registrira detektor povezan sa sustavom za elektroničku obradu signala. Podaci mogu biti prikazani na zaslonu monitora, odnosno digitalno zapisani u računalu (SLOVENEK, 2011).

7.2.8. Metoda polarizacijske mikroskopije

Prije mikropetrografske analize iz uzoraka su izrađeni mikropetrografski preparati. Pri izradi preparata uzorci su ispiljeni u dvije tanke pločice. Jedna pločica se izravna i ispolira brusnim prahom te se zalijepi kanadskim balzomom (indeksa loma 1,54) na objektno stakalce. Grubim brušenjem ili pomoću pile, a zatim i finim brušenjem stanji se na debljinu od 0,02 do 0,03 milimetara. Kako bi lakše raspoznali i klasificirali uzorke korištena je metoda brzog bojanja izbrusaka (EVAMY & SHEARMAN, 1962). Za bojenje mikroskopskih preparata potrebne su dvije otopine: K-fericijanid i alizarin crveni S. Preparat se na kraju polira do visokog sjaja ili pokriva pokrovnim stakalcem. Druga pločica reže se na debljinu nekoliko milimetara kako bi bila olakšana usporedba makroskopski i mikroskopski vidljivih značajki. Također, ona omogućuje dodatne mineraloške i petrografske analize.

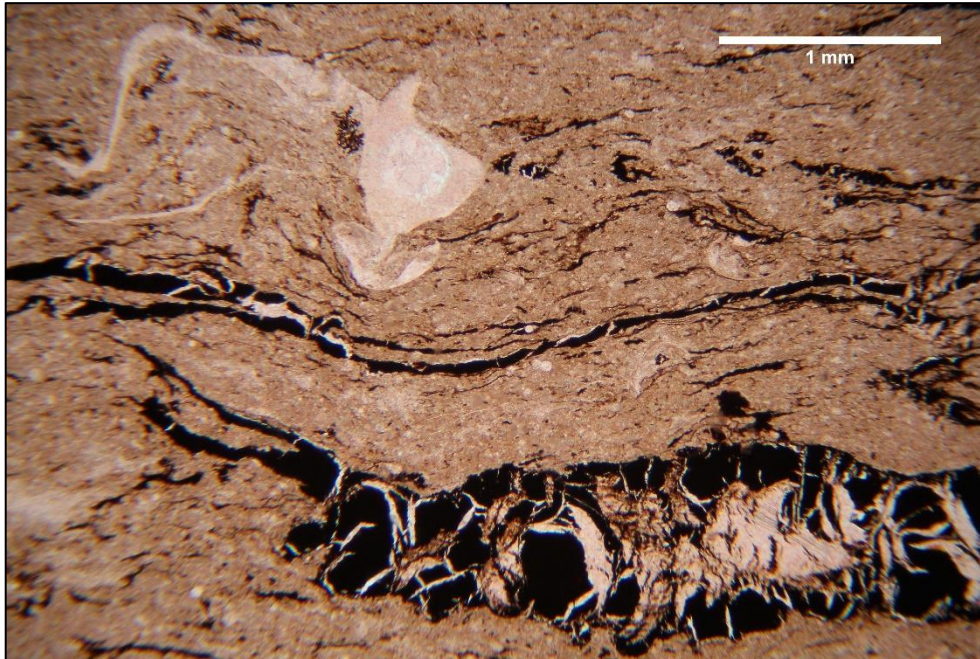
Mikroskopski preparati promatrani su polarizacijskim mikroskopom tipa Leica DM LSP, a pomoću fotoaparata Canon pričvršćenog za okular mikroskopa napravljene su mikrofotografije uzoraka. Mikroskopska istraživanja provedena su na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Pomoću računalnog programa *ImageJ*® svakoj pojedinačnoj mikrofotografiji pridruženo je mjerilo, odnosno standard pomoću kojega kalibriramo mjerenja.

8. REZULTATI

8.1. Petrografske značajke stijena

Uzorak vapnenca krovine boksita DH-K



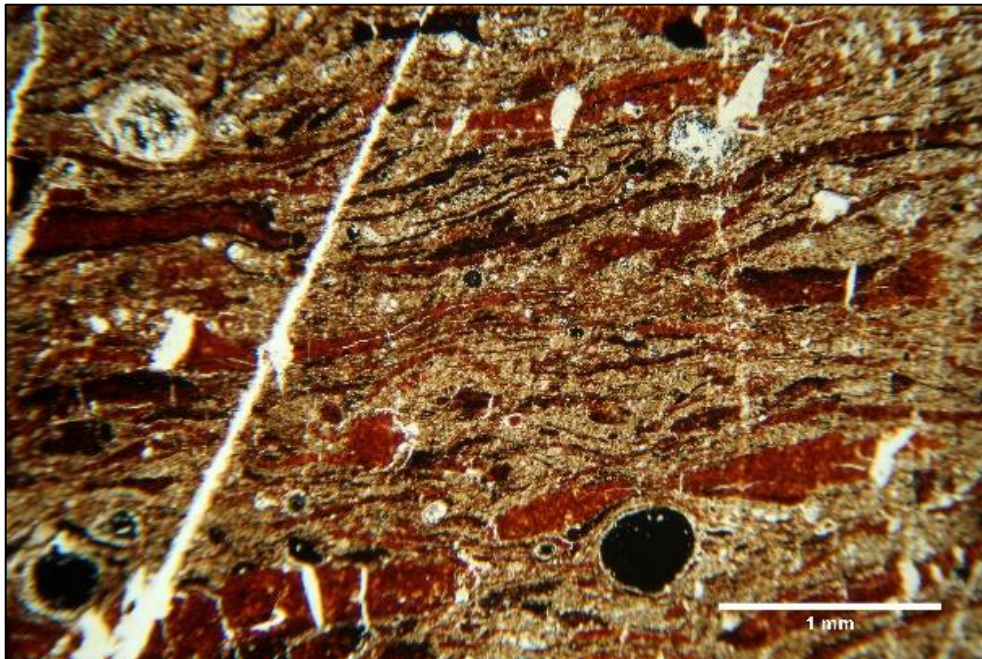
Slika 8 - 1 Mikrofotografija uzorka vapnenca DH-K. U lijevom gornjem kutu vidljiv je gastropod deformiran uslijed tlačnog naprezanja, a u desnom donjem kutu spastoid..

Uzorak DH-K neposredna je krovina boksita profila DH. Makroskopski je vidljivo da je riječ o laminiranom vapnencu bogatom fosilima i organskom materijom.

Od fosila se u vapnencu ističu gastropodi i ostrakodi, koji plivaju u karbonatnom mulju. S obzirom na fosile možemo reći kako je stijena nastala u vodenom okolišu.

Deformirani gastropod te deformacija lamina koja je vidljiva i golim okom ukazuje na to da je stijena bila podvrgnuta tlačnom naprezanju (kompakciji), a tu deformaciju možemo jasno uočiti na Slici 8-1. Osim gastropoda, na Slici 8-1 uočavamo i spastoid koji se sastoji od manjeg broja školjki (prema BÁRDOSSY, 1982).

Uzorak crnog piritiziranog boksita VP-K



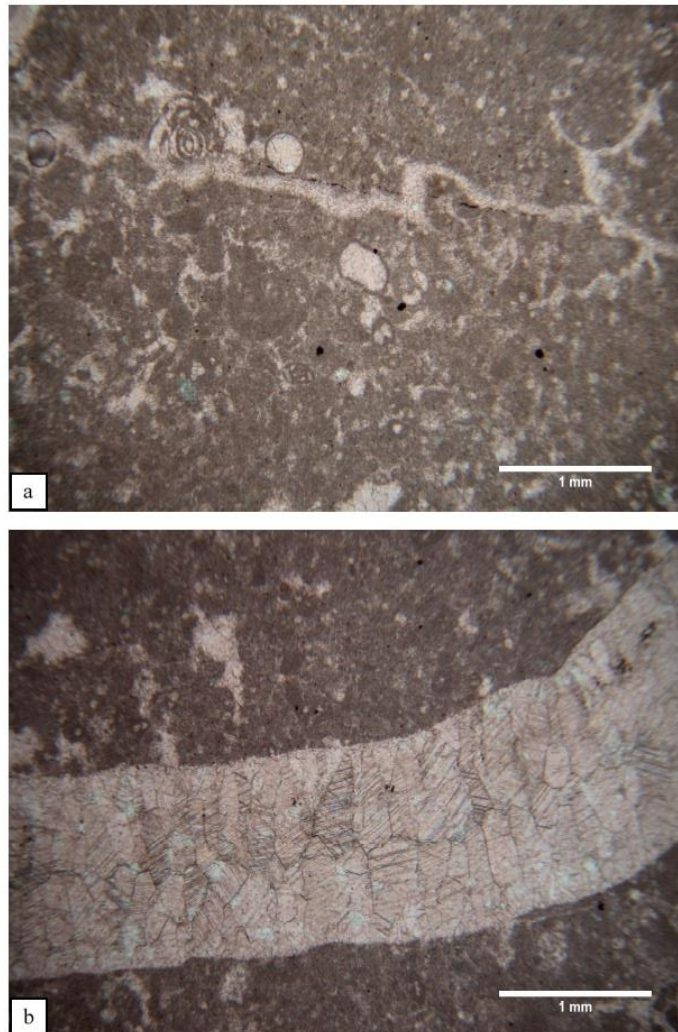
Slika 8 - 2 Mikrofotografija vršnog dijela boksita VP-K.

Uzorak VP-K vršni je dio boksita koji se nalaze u niskopu rudnika D-15. Makroskopski je vidljivo da je uzorak laminiran, te tamnosive, gotovo crne, boje.

U uzorku uočavamo boksitične piritizirane ootide promjera $< 0,5$ mm, kao što je vidljivo na Slici 8-2.

Ootidi su najčešće koncentrične tvorevine boksita. Njihovu jezgru uglavnom čine autigena mineralna zrna (npr. hematita). Isto tako, jezgra može biti od klastičnih mineralnih zrna, najčešće cirkona, a rjeđe od klasta boksita (BÁRDOSSY, 1982).

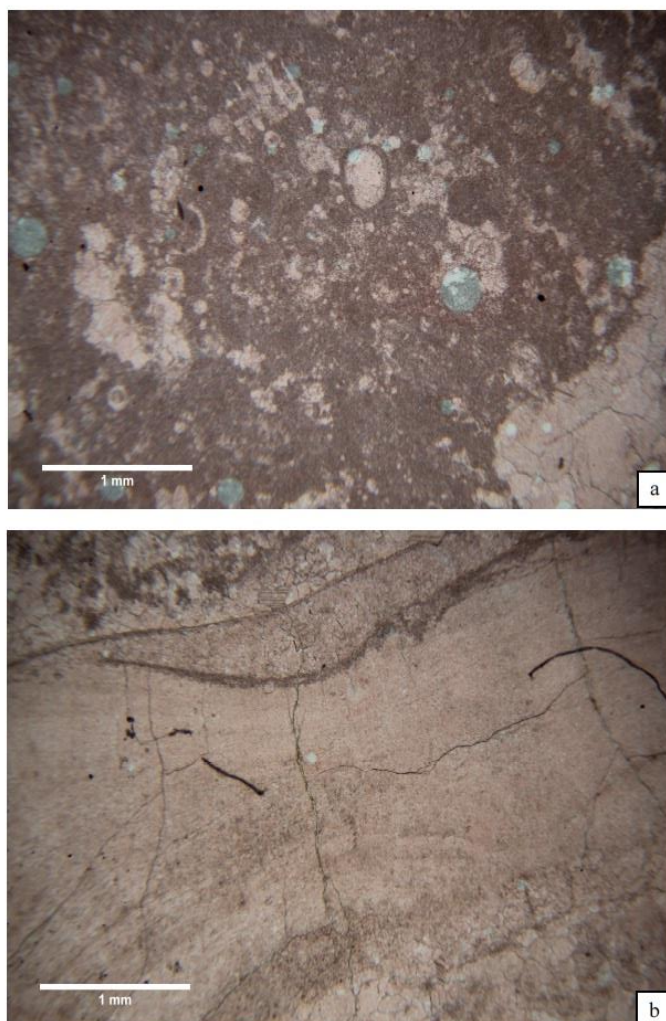
Uzorak rudistnog vapnenca podine VP-P



Slika 8 - 3 Mikrofotografije rudistnog vapnenca VP-P: a) na slici su vidljive foraminifere iz porodice Miliolidae te zelene alge; b) fragment ljušture rudista.

Uzorak VP-P čini podinu boksita i klasificiran je kao rudistni vapnenac (floatstone). Makroskopski se uočavaju fragmenti rudista. Vezivo je mikritno i djelomice rekristalizirano. Od fosila, osim rudista (Slika 8 -3b), u ovom su uzorku uočene i foraminifere te zelene alge (Slika 8 -3b).

Uzorak rudistnog vapnenca podine VP-P (ČISTA)



Slika 8 - 4 Mikrofotografije rudistnog vapnenca VP-P (čista).

I ovaj rudistni vapnenac VP-P (čista) također čini podinu vanjskog profila boksita. Kao i prethodni, sadrži rudiste, foraminifere, zelene alge te ostrakode. U preparatu se uočava i djelomična rekristalizacija.

Uzorci vapnenca vanjske krovine



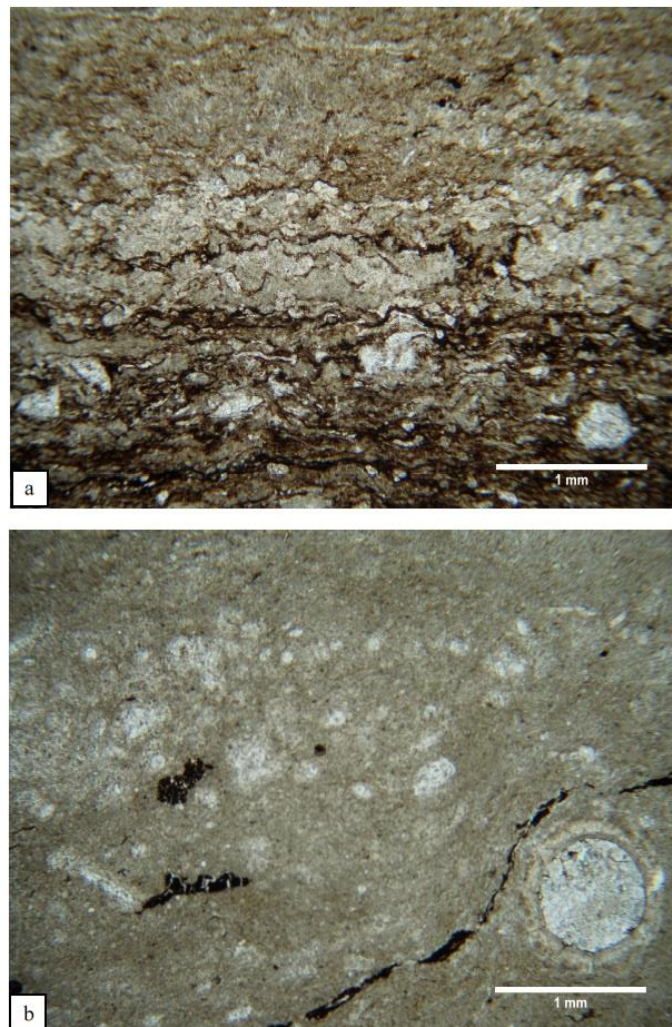
Slika 8 - 5 Profil vanjske krovine.

Izvan rudnika D-15, iznad niskopa kojemu vodi desni hodnik rudnika, nalazi se slijed naslaga vapnenaca koji čine krovinu boksita. Te naslage slijede nakon sloja iz kojega je uzet uzorak VP-K sastoje se od ukupno 16 slojeva. Debljina pojedinog sloja kreće se od 10 do 60 cm.

Slojevi vapnenaca uzorkovani su od dna prema vrhu te su im dodijeljene oznake M-3, M-7, M-8, M-11, M-13, M-14 i M-16.

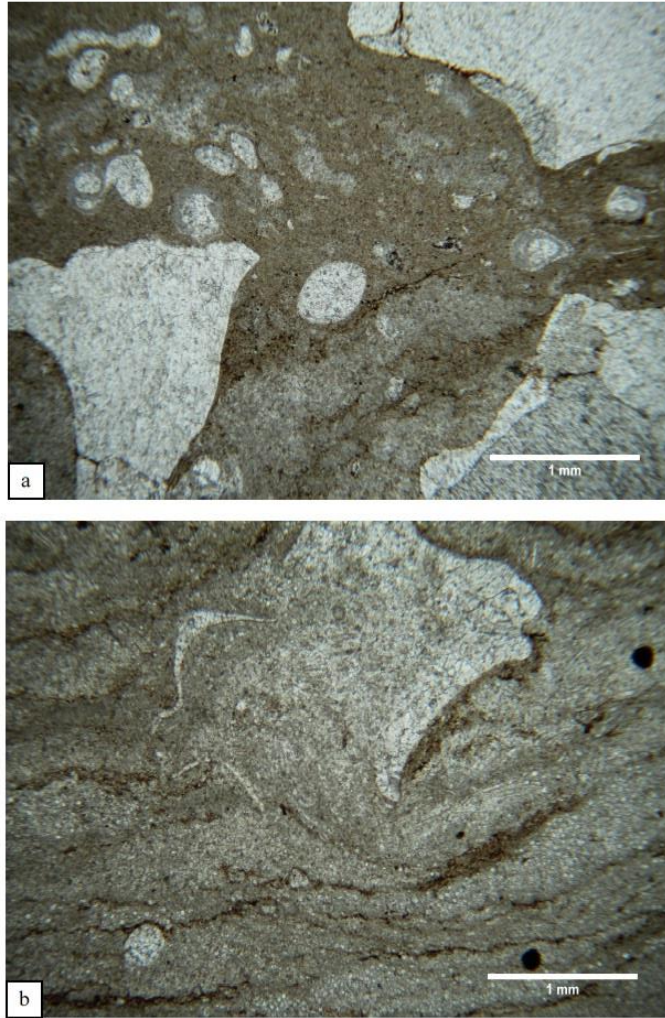
Mikropetrografskom analizom utvrđeno je da se radi o mikritnim vapnencima bogatim fosilima ostrakoda, bivalvi, gastropoda, foraminifera i algi. Oni se nalaze u slijedu, a između njih se povremeno proslojava organska tvar i/ili ugljen. Gotovo svi uzorci su laminirani, a njihove lamine su uglavnom deformirane. Deformirane lamine te deformirani i razlomljeni fosili uočeni u preparatima ukazuju na kompakciju slijeda naslaga. Fragmenti fosila su uglavnom paralelni slojevitosti.

Prema DUNHAMU (1962), možemo ih klasificirati kao floatstone s obzirom da je riječ o zrnima bez međusobne potpore, koja plivaju u mulju. Prema FOLKU (1959) možemo ih klasificirati kao laminirane biomikrudite ili mikrudite s fosilima.



Slika 8 - 6 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-3: a) jasno vidljiva laminacija; b) u donjem desnom kutu vidljiva je zelena alga.

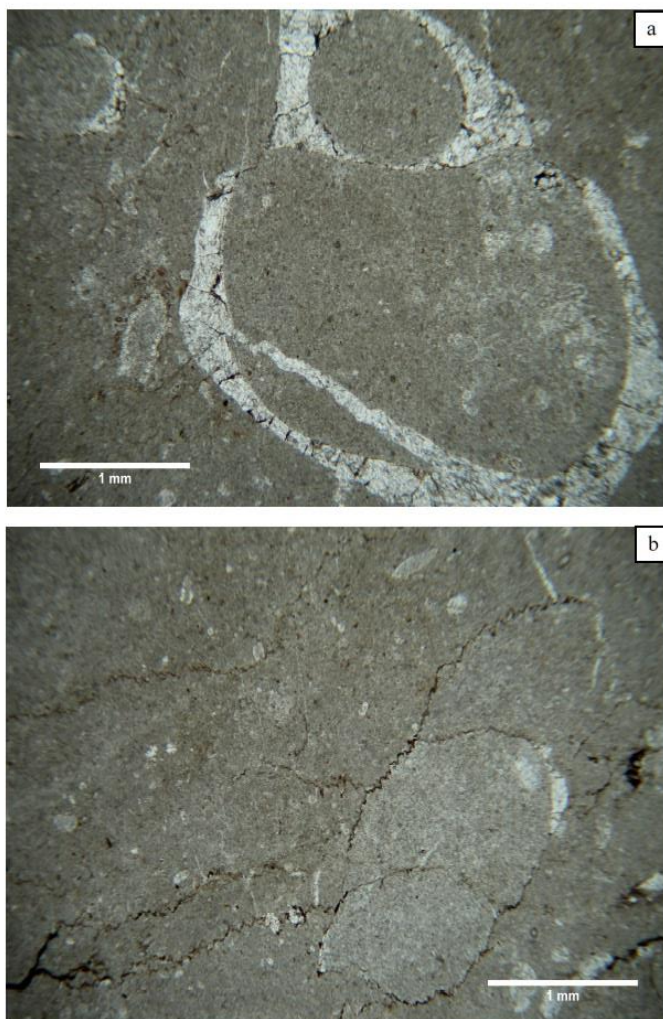
Uzorak M-3 (Slika 8-6) nalazi se neposredno iznad uzorka VP-K, vršnog dijela boksita. Ovaj mikritni vapnenac bogat je ostrakodima, koji su razlomljeni uslijed kompresije, algama i organskom tvari. Uzorak je laminiran, što je i makroskopski vidljivo.



Slika 8 - 7 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-7: a) jasno vidljivi fragmenti gastropoda i zelenih algi; b) laminacija i kompresija.

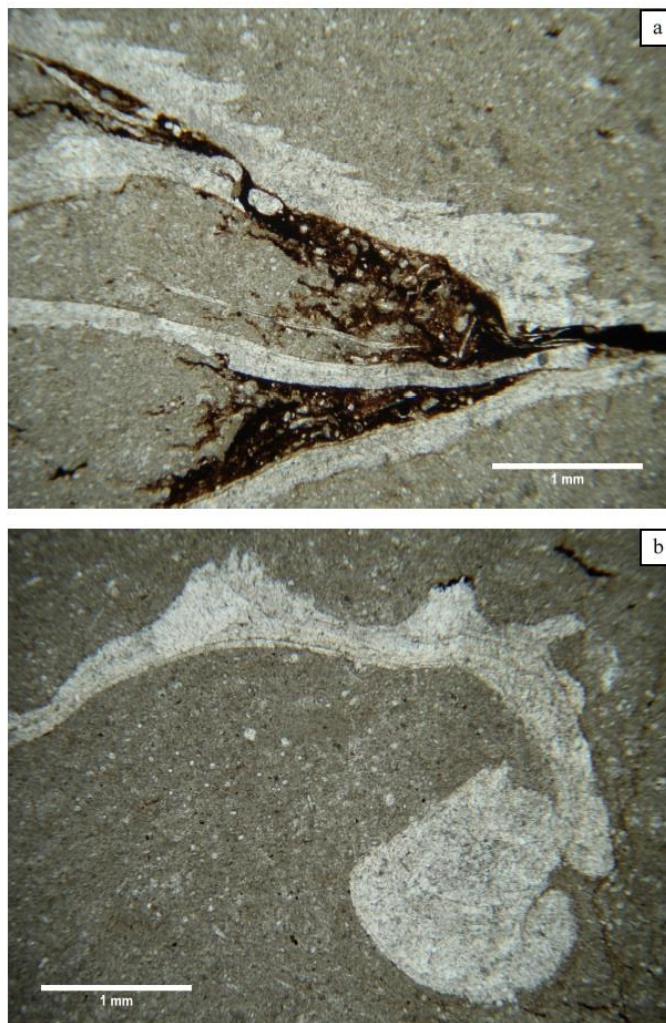
Mikritni vapnenac M-7 nalazi se iznad prethodnog mikritnog vapnenca M-3 te je također laminiran i deformiran uslijed kompresije (Slika 8-7 b). Vapnenac je bogat fragmentima bivalvi, gastropoda, te foraminiferama i algama.

U uzorku M-8 (Slika 8-8) nalazi se više rodova gastropoda te zelene alge. Pojedini gastropodi u uzorku su centimetarskih dimenzija. Vidljivi su i stilolitski šavovi kao posljedica kemijske kompakcije, tlačnog otapanja (Slika 8-8 b).

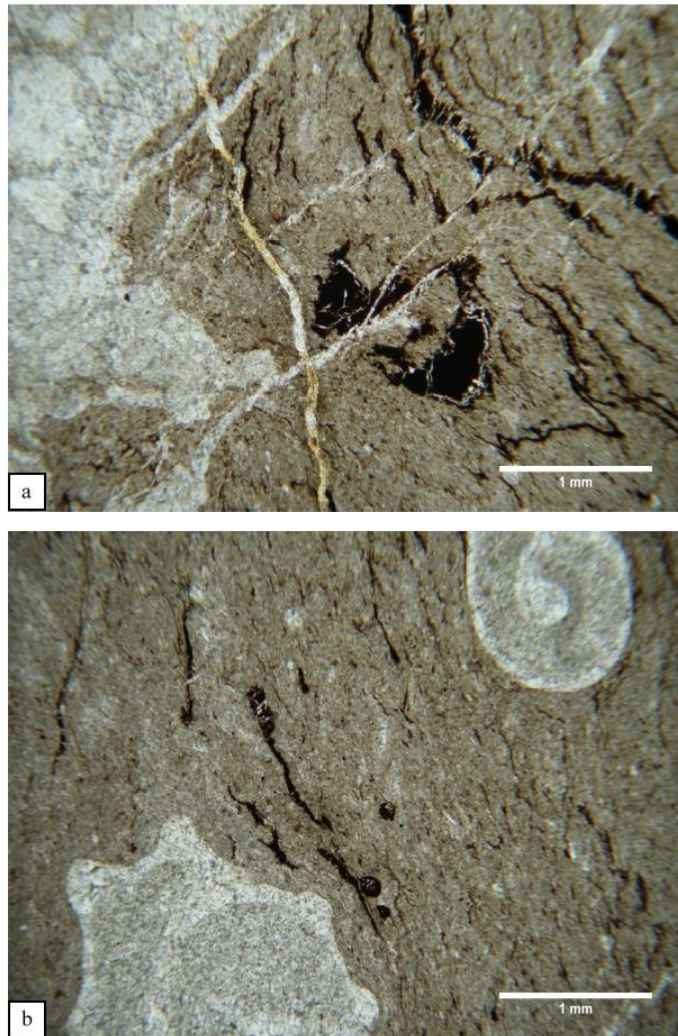


Slika 8 - 8 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-8: a) gastropod; b) stilolitski šavovi.

Uzorak M-11 bogat je kompresiranim fragmentima gastropoda. Osim gastropoda, u mikroskopskom preparatu vidljivi su i školjkaši (Slika 8-9 a).

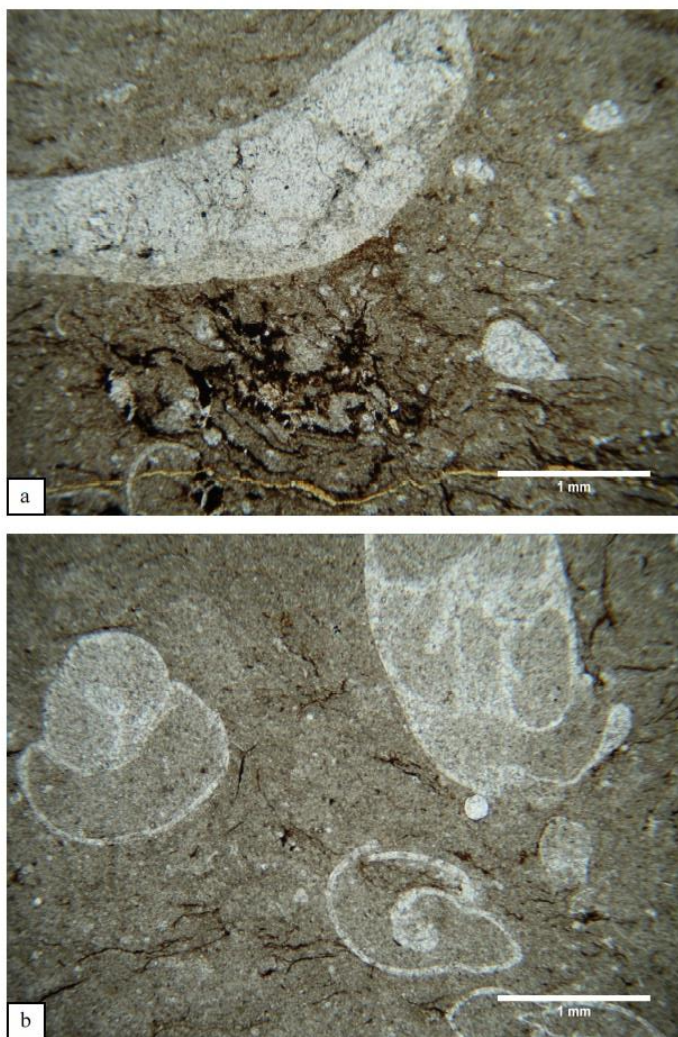


Slika 8 - 9 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-11: a) rub ljuštine školjkaša; b) fragment gastropoda.



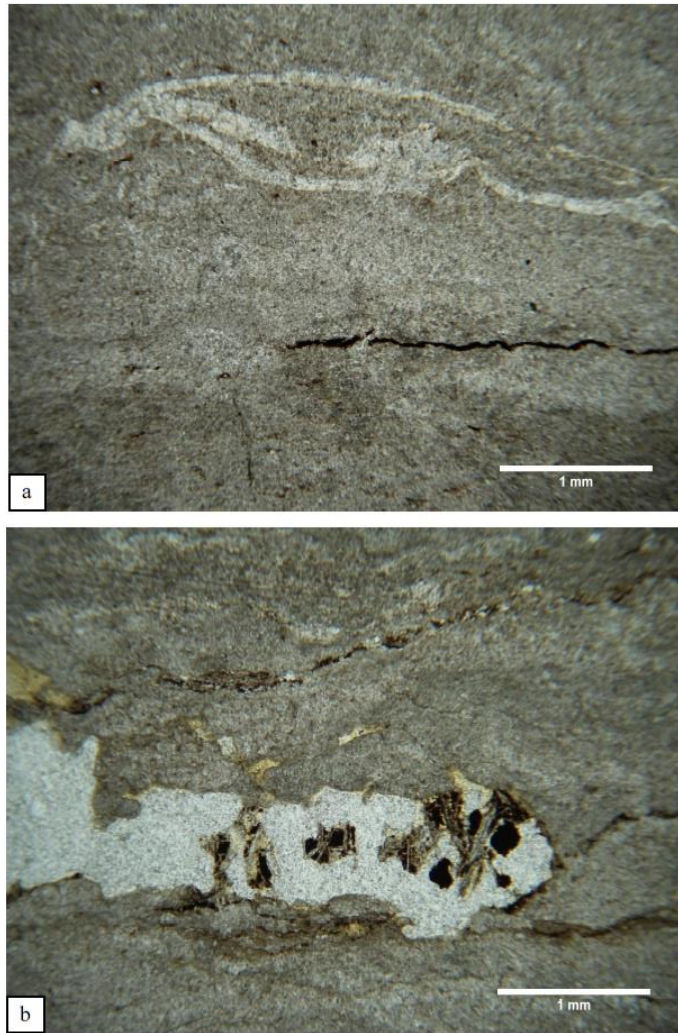
Slika 8 - 10 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-13: a) fragment gastropoda b) gastropodi.

Uzorak M-13 je laminirani mikritni vapnenac bogat fragmentima bivalvi, gastropoda iz više rodova te zelenim algama. Na uzorku se uočavaju i lamine organske tvari. Mikritni vapnenac M-14 (Slika 8-11) bogat je, kao i prethodni uzorci, fragmentima gastropoda koji su deformirani uslijed kompakcije. U uzorku uočavamo i alge.



Slika 8 - 11 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-14: a) fragment bivalvi; b) fragmenti gastropoda.

Uzorak M-16, najviši u ovom slijedu naslaga, također sadrži kompaktirane gastropode koji plivaju u karbonatnom mulju. Ovdje je brojnost fosila nešto manja za razliku od uzoraka koji su na samom dnu profila, odnosno bliže boksitima. I ovaj je uzorak, kao i prethodni, laminiran te sadrži nešto organske tvari, ali manje od prethodnih uzoraka.



Slika 8 - 12 Mikrofotografije uzorka vapnenca M-16: a) kompaktirani gastropod; b) stilolitski šavovi

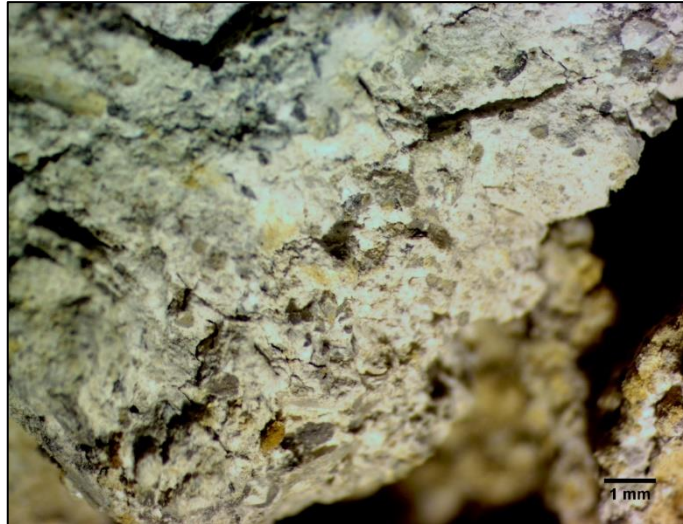
Uzorci boksita gledani pod lupom

Uzorke 6953, 6957 i 6959 odlučeno je promotriti lupom nakon njihove prvotne analize na difraktogramu. Uzorak 6953 odabran je zbog minerala pirita koji je uočen na difrakcijskim slikama, 6957 zbog toga jer kod njega najviše prevladava žuta boja te 6959 zbog uočenog goethita na difrakcijskim slikama.

U uzorku boksita 6953 prevladava siva boja, za razliku od drugih gdje je prisutno nešto više oker boje. Osim što u ovom uzorku prevladava siva boja, on i jedini svjetluca. Možemo zaključiti kako boja boksita i svjetlucaje potječu upravo od pirita. S obzirom na fotografiju (Slika 8-13) također možemo uočiti da taj uzorak, za razliku od druga dva uzorka, ima najmanje minerala sferičnoga oblika.

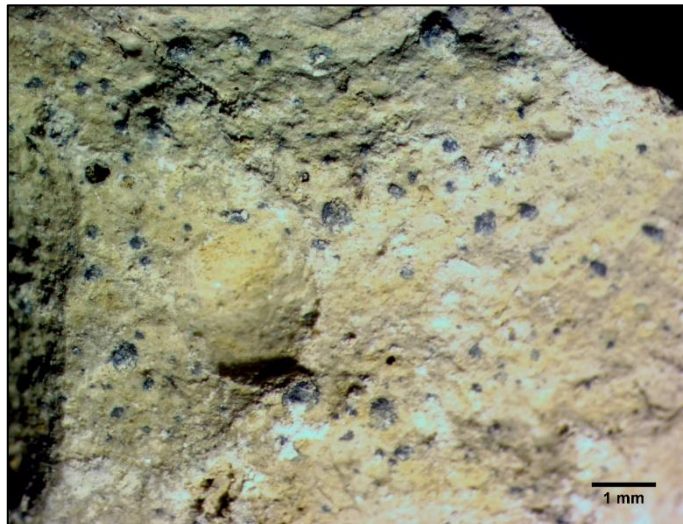


Slika 8 - 13 Fotografija uzorka boksita 6953.



Slika 8 - 14 Fotografija uzorka boksita 6957.

Uzorak 6957 u kojemu prevladava žuta boja vidljiv je na Slici 8-14. Njegova žuta boja potječe od nakupina oker žute boje koje su vjerojatno limonitne, odnosno od goethita. U tom uzorku za razliku od prethodnog uočavamo mineralne tvorevine sferičnog oblika u antracit sivoj boji. Iste te minerale sferičnog oblika još jasnije možemo vidjeti na Slici 8-15, gdje su one više izbočene iz uzorka boksita 6959.



Slika 8 - 15 Fotografija uzorka boksita 6959.

8.2. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

8.2.1. Boksiti

Boksiti profila DH laboratorijskih oznaka 6952 do 6959 gotovo su jednakog mineralnog sastava (Slika 8-16). Uglavnom se razlikuju samo po udjelima određenih minerala. Rezultati rendgenske difrakcijske analize globalnih uzoraka prikazani su u Tablici 8-5. Minerali koji čine ove boksite su dijaspor, böhmit, kaolinit, pirit, rutil, anatas, gips i goethit. Pojedini uzorci sadrže mješanoslojne/nepravilno interstratificirane minerale (moguće illit-smektit) i 14Å minerale (vermikulit i/ili smektit). Svi sadrže i amorfnu tvar.

Udio dijaspora u uzorcima raste po dubini profila. Prema difrakcijskim slikama, odnosno prema pikovima gdje se pojavljuje linija dijaspora, možemo uočiti da su uzorci boksita bliži podini bogatiji dijasporom (Slika 8-16). U uzorcima koji su bliži podini njihov udio iznosi oko 80%, a u onima bližim krovini udio se kreće oko 25%.

Mineral böhmита utvrđen je u uzorcima 6952 i 6956. U drugim uzorcima je njegova prisutnost upitna. Njegovi se pikovi na difrakcijskim slikama uzoraka jedva naziru na mjestima linije böhmита.

U uzorcima 6952, 6953 i 6959 utvrđen je pirit. Na difrakcijskim slikama ostalih uzoraka pik na mjestu linije pirita nije uočen, što možemo vidjeti i na Slici 8-16.

Na difrakcijskim slikama originalnih uzoraka (Slika 8-16) uočena je prisutnost gipsa. Jedino u uzorku oznake 6953 nije uočen gips. Nakon otapanja u destiliranoj vodi uzorci su ponovo snimljeni primjenom rendgenske difrakcije na prahu. Na difrakcijskim slikama neotopljenih ostataka linija gipsa je nestala.

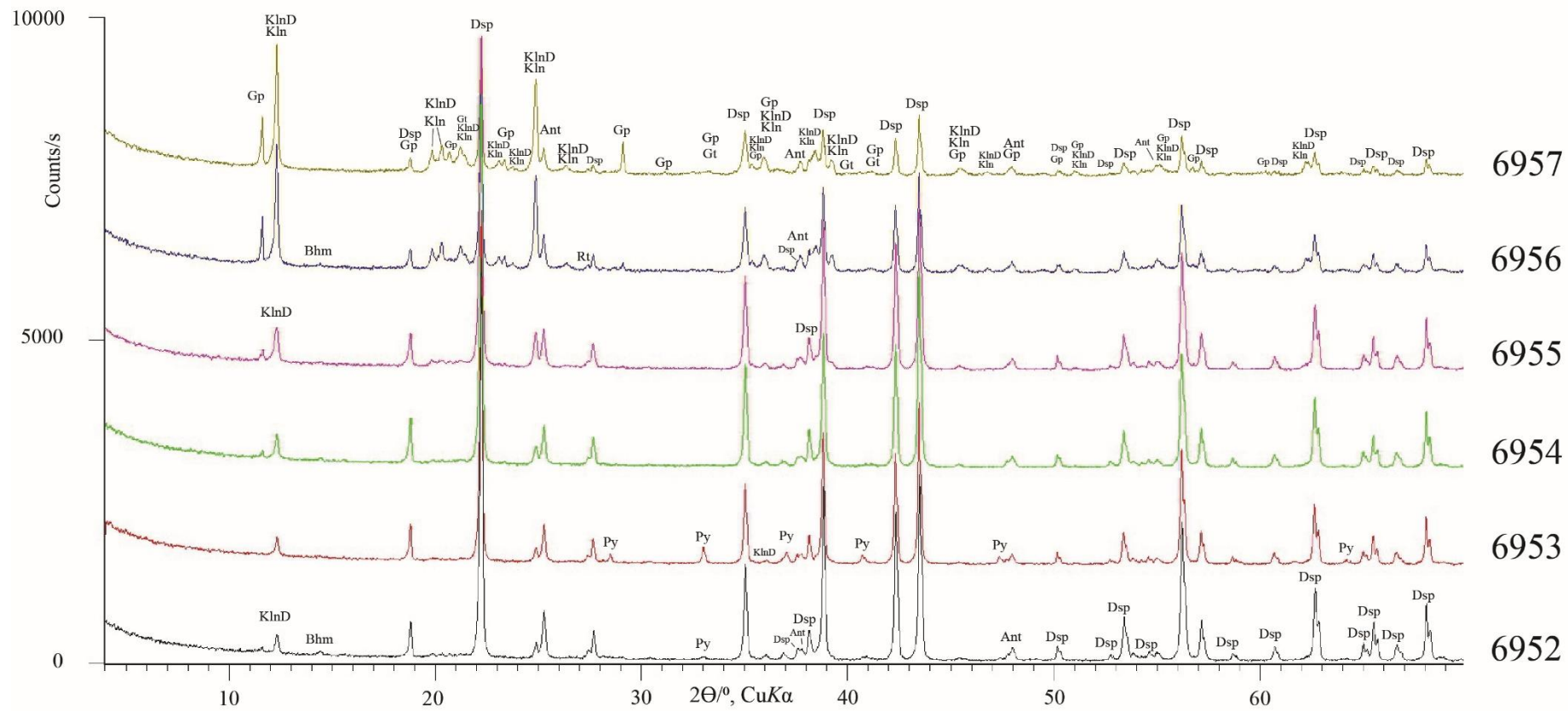
Udio kaolinita se smanjuje po dubini profila, obrnuto od onoga u dijaspora. Oni bliže krovini sadrže od 35 do 65% kaolinita, dok u onima koji se nalaze bliže podini taj postotak iznosi oko 5%. Utvrđena je prisutnost dva tipa kaolinita i to dobro kristaliziranog kaolinita (označan na slikama kao KlnD) i slabo kristaliziranog kaolinita (označenog na slikama kao Kln). Dobro kristalizirani kaolinit prisutan je u cijelom profilu. Slabo kristalizirani kaolinit prisutan je u uzorcima bližim krovini. Njegov udio se smanjuje prema dubini profila, a već nakon prve trećine višeg dijela profila on nije utvrđen (Tablica 8-4).

Kao produkt žarenja, koje prikazuje Slika 8-17 F, javljaju se korund i hematit, a linije anatas i rutila su nakon žarenja još jače istaknute. Korund je vjerojatno nastao žarenjem

minerala dijaspora, a hematit žarenjem minerala pirita jer su na difrakcijskoj slici žarenog uzorka linije tih minerala nestale.

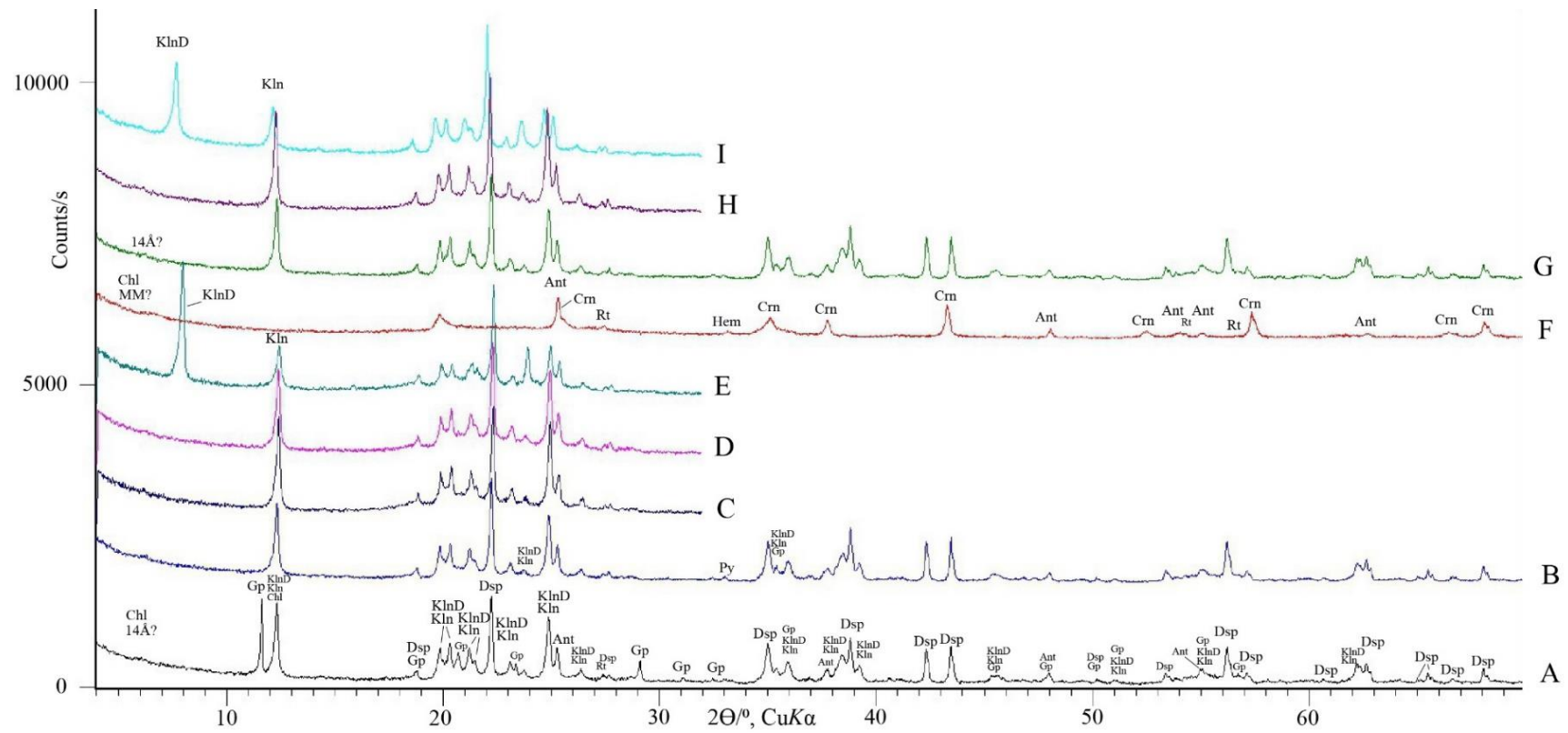
Otapanjem 2,5 g svakog uzorka u 18% HCl, određena je prisutnost goethita i moguća prisutnost 14Å minerala što je vidljivo na Slici 8-17 G. Goethit je u uzorku 6957 dokazan, dok je prisutnost goethita u uzorku 6954 upitna. Ostali uzorci boksita ne sadrže goethit.

Već nakon prve snimke na difraktometru, uzorak 6966 koji je smatran vapnencem proglašen je crnim boksitom. Pošto u tom uzorku krovine vanjskog profila VP nakon rendgenske difrakcije nije uočen kalcit, odlučeno je napraviti provjeru za dolomit. Uzorak je otapan u 5% HAc te je u njemu utvrđen udio od 8% dolomita. Uzorak 6966, osim dolomita, sadrži i znatan udio böhmita, dijaspora te anatasa.



Slika 8 - 16 Difrakcijske slike uzoraka boksita profila DH prije tretmana.

Tumač oznaka: Ant = anatas, Bhm = böhmit, Dsp = diaspor, Gp = gips, Gt = goethit, KlnD = dobro kristalizirani kaolinit, Kln = slabo kristalizirani kaolinit, Chl = klorit, Crn = korund, Py = pirit, Rt = rutil



Slika 8 - 17 Difrakcijske slike uzorka boksita 6959. A - Difrakcijska slika originalnog uzorka. B - Difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u destiliranoj vodi. Difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u destiliranoj vodi: C – tretiranog glicerinom, D – tretiranog etilen-glikolom, E- tretiranog DMSO-om, F – žarenog na 650°/2 h, G - otapanog u 18%-toj HCl/24 h. Difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u destiliranoj vodi i 18%-toj HCl: H – tretiranog etilen-glikolom, I – tretiranog DMSO-om.

Tumač oznaka: Ant = anatas, Dsp = diaspor, Gp = gips, Gt = goetit, Hem = hematit, KlnD = dobro kristalizirani kaolinit, Kln = slabo kristalizirani kaolinit, Chl = klorit, Crn = korund, MM = mješanoslojni/neppravilno interstratificirani minerali, Py = pirit, Rt = rutil, 14Å = 14Å filosilikati

8.2.2. Vapnenci

Uzorci krovina i podine boksita (6968-1, 6968-2 i 7133) usitnjeni u Fe mlinu podvrgnuti su rendgenskoj difrakciji. Prva snimka pokazala je velik udio kalcita u svim uzorcima.

Udio kalcita u uzorku 6968-1, nakon otapanja u puferu, procijenjen je na manje od 75%, u 6968-2 oko 96% te u 7133 na više od 99%.



Slika 8 - 18 Neotopljeni ostatak uzorka 7133 nakon otapanja u NaAc/HAc pH 4,5.

Tamnosmeđi netopivi ostaci uzoraka 6968-1, 6968-2 i 7133 snimljeni na difraktometru pokazali su prisutnost amorfne tvari (Slika 8-18).

Na originalnom prvom snimku uzorka 6968-1 uočena je prisutnost gipsa. Otapanjem originalnog uzorka u destiliranoj vodi potvrđena je njegova prisutnost.

Svi uzorci sadrže kaolinit, amorfnu tvar i pirit, osim uzorka 7133 u kojemu pirit nije uočen (Tablica 8-1, Slika 8-19). Osim navedenih uzorci sadrže i sljedeće minerale: 6968-1 mješanoslojne minerale, moguće böhmit i anatas,; 6968-2 sadrži tinjčasti mineral, moguće i kvarc; te uzorak 7133 goethit, anatas i kvarc, a moguće i rutil, bohmit te mješanoslojne minerale.

Tablica 8 - 1 Mineralni sastav neotopljenog ostatka uzoraka krovine (6968-1 i 6968-2) i podine (7133) određen metodom rendgenske difrakcije.

UZORAK	KVARC Qtz	ANATAS Ant	RUTIL Rt	BÖHMIT Bhm	GOETHIT Gt	PIRIT Py	Tinjčasti minerali T	KAOLINIT Kln	KAOLINIT KlnD	MM	AMORFNA TVAR AC
6968-1 NO	-	?	-	?	-	+ / +++	-	++		+	+++
6968-2 NO	?	-	-	?	-	+ / +++	+	+ / +++		-	+++
7133 NO	+	+	?	?	+ / +++	-	-	+++		?	+ / +++

+ = mali udio minerala u uzorcima; ++ = znatan udio minerala u uzorcima; +++ = visoki udio minerala u uzorcima; ? = prisutnost mineralne faze u uzorku nije pouzdano utvrđena; - = prisutnost mineralne faze nije utvrđena u uzorku; MM = mješanoslojni minerali glina

8.3. Geokemija

U 5.poglavlju ovog rada, spominje se VALETON (1972) koji definira boksit kao produkt trošenja atmosferilijama bogat aluminijevim oksidom, ali siromašan alkalijskim i zemnoalkalijskim elementima. Osim navedenih, boksit sadrži i elemente rijetkih zemalja, skupinu od 17 elemenata koji su iznimno važne mineralne sirovine. Kako navodi CRNIČKI (1987), boksiti su obogaćeni 2 do 4 puta s elementima rijetkih zemalja u odnosu na prosjek Zemljine kore te je to obogaćenje skoro podjednako u području laganih i teških lantanida. U geokemiji se pomoću REE mogu odrediti petrološki mehanizmi koji su utjecali na stijenu. Na te petrološke mehanizme ukazuje frakcionacija nekih REE u odnosu na druge koja se odvijala prilikom nastanka stijene (ROLLINSON, 1993).

8.3.1. Elementi rijetkih zemalja (REE)

Elementima rijetkih zemalja (REE) pripada 17 kemijskih elemenata periodnog sustava koje nazivamo lantanidima, te skandij (Sc) i itrij (Y). U lantanide se ubrajaju elementi od lantana (La) do lutecija (Lu), atomskog broja 57-71, te ih je moguće podijeliti prema atomskom broju na lake elemente rijetkih zemalja (*Light Rare Earth Elements* = LREE), srednje elemente rijetkih zemalja (*Middle Rare Earth Elements* = MREE) i teške elemente rijetkih zemalja (*Heavy Rare Earth Elements* = HREE).

Ionski radijusi elemenata rijetkih zemalja su vrlo bliskih promjera, a vanjske elektronske ljuske su slične te se zbog toga javljaju međusobne zamjene pojedinih elementa. Stupanj oksidacije svih REE je 3+. Distribucija i sadržaj REE u stijenama Zemljine kore vrlo je slična njihovom sadržaju i distribuciji u hondritskim meteoritima (CRNIČKI, 1987).

Unatoč njihovom nazivu, Zemljina kora bogata je REE. Cerij (Ce) je 25. najzastupljeniji element s koncentracijom od 68 ppm, a obilniji je od bakra. Međutim, zbog svojih geokemijskih svojstva elementi REE su obično raspršeni te su njihova rudna ležišta rijetka (HAXEL et al., 2002).

Uporaba, primjena i potražnja REE povećala se tijekom godina. REE se danas koriste u katalizatorima, metalurgiji, medicinskim sustavima, visokoj tehnologiji, čistoj energiji i vojnim obrambenim sustavima, a posebno su neophodni u novim čistim tehnologijama, kao što su turbine za vjetroelektrane, električna vozila, energetske učinkovite rasvjete i katalitički pretvarači (BAOLU et al., 2017).

8.3.2. Primjena REE u geokemiji

Frakcionacija REE-a ovisi o nekoliko čimbenika: Eh-pH uvjetima, prisutnosti organskih i anorganskih liganda i mineralima koji sadrže REE. REE oslobođeni iz primarnih minerala, nakon frakcionacije, absorbiraju se ili adsorbiraju na druge minerale i amorfne tvari tvoreći krustacije, ili formiraju nove minerale tijekom lateritizacije ili boksitizacije (WANG et al., 2013).

Poznato je da je pH značajan faktor frakcionacije REE u sedimentnom ciklusu. Općenito, pH prirodne sredine u kojoj je nastao sediment može se odrediti pomoću koeficijenta (8.1):

$$K_z = La / Y \quad 8.1$$

Porast sadržaja lantana označava bazičnu sredinu, a porast itrija kiselišu sredinu. Omjer $La/Y > 1$ ukazuje da je sediment nastao u bazičnim uvjetima, a omjer $La/Y < 1$ o formiranju sedimenta u kiselim uvjetima (ZHUK-POCHEKUTOV et al., 1986).

MAKSIMOVIĆ (1976) je ustanovio da se elementi rijetkih zemalja otapaju u gornjem dijelu ležišta boksita pod djelovanjem oborinskih voda ili organskih kiselina (pH oko 4) i zatim migriraju prema karbonatnoj podini. Maksimalna koncentracija se javlja u boksitu ili glini neposredno iznad kontakta ležišta s podinom. Ovakva pojava se javlja kod svih krških boksita nastalih „*in situ*“. Vapnenci pri trošenju imaju pH = 9.1, a dolomiti pH = 9.6, te tvore vrlo efektanu geokemijsku alkalnu barijeru za metale koji se spuštaju prema podini u vodenim otopinama. Stoga se elementi koji tvore netopive hidrokside kod vrijednosti nižih od pH = 9 akumuliraju u donjem dijelu ležišta. Boksitizacija „*in situ*“ može potrajati do prekrivanja ležišta krovinskim naslagama, kada dolazi do znatnog smanjenja količine cirkulirajuće vode u ležištu i do smanjenja vodopropusnosti boksita. Sekundarni procesi u ležištima boksita, poput piritizacije, deferitizacije i resilifikacije ne mogu poremetiti primarnu vertikalnu distribuciju REE.

Prema MAKSIMOVIĆ & ROALDSET (1976) povišena koncentracija REE u podinskom dijelu ležišta boksita ne javlja se zbog visokog sadržaja detritičnih minerala bogatih REE, već zbog apsorpcije REE na česticama gline. Najznačajnije kretanje REE prema dnu ležišta bilo je istovremeno s uklanjanjem silicija, u najvažnijem dijelu boksitizacije.

Prema CLARK (1986) gline imaju veliku sposobnost koncentriranja elemenata rijetkih zemalja, pa predstavljaju glavne nosioce REE u sedimentnim stijenama. Apсорpcija raste s

povećanjem specifične površine čestica glina ili minerala boksita, ovisi o temperaturi, stupnju hidratacije, koncentraciji elemenata koji se apsorbiraju, te o prirodi apsorbenta (CRNIČKI, 1987). Prema CULLERS et al. (1979) koncentracija REE u glinovitim sedimentima ovisi o sadržaju REE u matičnim stijinama, i o intenzitetu kemijskog trošenja.

Karakteristična distribucija REE najviše je sačuvana u vrijeme dijageneze sedimentnih stijena, te isto tako za vrijeme trošenja i transporta u aridnim uvjetima. Do migracije REE redovito dolazi u humidnoj klimi, ali se odvija u okviru poznatih pravila. Podatke o distribuciji REE u stijinama, udjelu pojedinih ishodišnih komponenti pri procesu homogenizacije u sedimentnom, metamorfnom i magmatskom ciklusu, zatim procesu izdvajanja pojedine komponente kod magmatske diferencijacije, koncentracije pojedinih minerala u ležištima mineralnih sirovina, pa tako i koncentracije lantanida u podinskim dijelovima ležišta boksita moguće je dobiti pomoću ovih vrijednosti (CRNIČKI, 1987):

1. Suma svih elemenata rijetkih zemalja (ΣREE), tj. njihov apsolutni sadržaj u stijeni koji je izražen u ppm;
2. Koeficijent frakcionacije ($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$), tj. odnos laganih i teških lantanida;
3. Anomalija Ce (Ce/Ce^*) ili Eu (Eu/Eu^*).

Cerij, osim u oksidacijskom stanju Ce^{3+} , u stijinama može doći i u Ce^{4+} , a europij kao Eu^{3+} i Eu^{2+} . Promjenom naboja mijenja se njihov ionski radijus, kao i njihova geokemijska svojstva. Cerij u Ce^{4+} obliku i europij u Eu^{2+} odskakuju od uobičajenog reda na hondritski normaliziranoj krivulji i pokazuju jasne anomalije, koje mogu biti pozitivne uslijed viška elementa ili negativne uslijed njegovog deficita. Pozitivne anomalije imaju konveksno uzdignuće na hondritski normaliziranoj krivulji, a njihova numerička vrijednost veća je od 1, dok negativne pokazuju konkavno udubljenje te je njihova numerička vrijednost manja od 1 (CRNIČKI, 1987).

Ion cerija oksidiran u četverovalentnom stanju kao Ce^{4+} , zbog povećanja njegove hidrolitičke sposobnosti i mogućnosti stvaranja kompleksa postaje maksimalno mobilan ili maksimalno inertan u raznim fizikalno-kemijskim uvjetima, te se na temelju tih svojstava izdvaja u odnosu na druge elemente rijetkih zemalja (RONOV et al., 1967).

Anomalije europija i cerija se uobičajeno kvantitativno izražavaju pomoću omjera Eu/Eu^* i Ce/Ce^* . Eu i Ce su normalizirane mjerene koncentracije europija i cerija, a Eu^* i Ce^* se dobivaju interpolacijom između normaliziranih mjerenih koncentracija elemenata koji imaju atomski broj za jedan viši i niži od elemenata koji uzrokuju anomaliju.

Matematički izračuni (8.2, 8.3) za Eu/Eu^* i Ce/Ce^* korišteni u ovom radu su:

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2\text{Ce}_N / (\text{La}_N + \text{Pr}_N) \quad 8.2$$

$$\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2\text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N) \quad 8.3$$

gdje su Eu_N , Sm_N , Gd_N , Ce_N , La_N i Pr_N normalizirane mjerene koncentracije europija, samarija, gadolinija, cerija, lantana i praseodimija (WANG, 2013).

Prema BALAŠOV & KAZAKOV (1968) pozitivnu anomaliju cerija imaju kontinentalni aridni bazeni, gdje cerij ne migrira i to je razlog njegove akumulacije u kontinentalnim sedimentima i deficita u morskoj vodi. Morski karbonati aridnog područja, zbog ovog procesa frakcioniranja, imat će negativnu anomaliju cerija. Isto tako GRAF (1977) i HELVACI (1984) navode kako morsku vodu karakterizira jaka negativna anomalija cerija te je ta anomalija dokaz da je sediment nastao u moru.

Pozitivne anomalije europija originalno nastaju u plagioklasima za vrijeme kristalizacije magme, te u nekim hidrotermalnim procesima u redukcijским uvjetima. One su u nekim sedimentnim stijenama naslijeđene od matičnih magmatskih stijena (CRNIČKI, 1987). GRAF (1977) smatra da neki sediment može poprimiti pozitivnu anomaliju europija ako je otopina iz koje se sediment taloži obogaćena europijem u odnosu na druge REE ili ako se europij selektivno brže odvaja u talog u odnosu na druge lantanide.

Negativnu anomaliju europija imaju stijene gornjeg dijela litosfere koja je nastala uslijed parcijalnog taljenja donjeg dijela litosfere. Pri tom procesu europij je zaostao u plagioklasu koji predstavlja stabilnu rezidualnu fazu zajedno s hornblendom i piroksenom, dok su ostali REE, alkalijski elementi i ostali elementi velikih kationa prešli u magmu koja se kristalizira u gornjem dijelu litosfere (CRNIČKI, 1987). Negativna anomalija europija može se prenositi u sedimentne stijene iz izvornih stijena za vrijeme kemijskog trošenja. Ako kaoliniti i montmoriloniti pokazuju velike negativne Eu/Eu^* anomalije formirani su u površinskim oksidacijskim uvjetima, gdje je trovalentno stanje europija potpuno stabilno (CULLERS et al., 1975).

8.3.3. Koncentracije glavnih elemenata

Uzorci 6952-6959 predstavljaju slijed naslaga boksita od dna prema vrhu sekvencije. Uzorak 6952 nalazi se na samom dnu, dok je na najvišem dijelu uzorak 6957. Uzorak 6959 je na istoj razini kao i uzorak 6957, ali lateralno. Isto se odnosi na uzorke 6958 i 6956. To znači da bi ti uzorci hipotetski trebali imati slične rezultate. Osim uzoraka boksita, kemijski je analiziran i uzorak vapnenca 6968-2 koji je neposredna krovina uzorkovanih boksita. Koncentracije glavnih elemenata dobivene kemijskom analizom u uzorcima boksita i vapnenca prikazane su u Tablici 8-2.

Tablica 8 - 2 Koncentracije glavnih elemenata u uzorcima boksita te u uzorku vapnenca izražene u %. Pojedine vrijednosti u tablici su podebljane zbog njihove povišene koncentracije u uzorcima.

Uzorak	6952	6953	6954	6955	6956	6957	6958	6959	6968-2
Al ₂ O ₃	74.49	72.09	75.33	73.47	59.67	49.26	59.97	48.04	0.19
BaO	0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01	< 0.01	0.02	0.02	/
CaO	0.21	0.05	0.1	0.17	0.82	1.22	1.17	0.65	53.90
Cr ₂ O ₃	0.053	0.054	0.051	0.052	0.038	0.037	0.044	0.042	< 0.002
Fe ₂ O ₃	1.81	4.39	1.52	0.8	2.88	7.99	0.96	1.54	0.14
K ₂ O	0.08	0.05	0.09	0.11	0.29	0.46	0.62	0.74	0.01
MgO	0.09	0.08	0.09	0.09	0.13	0.15	0.22	0.29	0.42
MnO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.05
Na ₂ O	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	< 0.01
P ₂ O ₅	0.080	0.069	0.068	0.067	0.059	0.053	0.066	0.056	< 0.01
SO ₃	1.49	1.76	0.56	0.52	1.63	2.48	2.27	2.36	/
SiO ₂	2.22	1.69	2.26	4.98	15.86	21.07	16.74	29.87	0.81
TiO ₂	4.15	4.00	3.90	3.90	3.31	2.95	3.67	3.12	0.01
V ₂ O ₅	0.071	0.071	0.084	0.086	0.075	0.071	0.061	0.048	/
ZnO	0.003	0.002	<0.002	0.002	0.004	0.007	0.011	0.012	/
ZrO ₂	0.10	0.10	0.09	0.09	0.07	0.07	0.09	0.07	/
LOI	15.4	16.1	15.2	15	15	14.5	14.4	14.5	44.4
Σ	100.29	100.55	99.39	99.38	99.89	100.36	100.36	101.42	99.92
TOT/C	0.41	0.33	0.38	0.41	0.73	0.57	0.42	0.35	13.15
TOT/S	0.97	3.45	0.24	0.22	0.65	0.97	1.05	1.45	0.28
C/ORG	/	/	/	/	/	/	/	/	1.35

Iz tablice koncentracije glavnih elemenata možemo vidjeti da najveći udio u uzorcima boksita imaju Al₂O₃ (48,04 - 75,33%) i SiO₂ (1,69 - 29,87%). Udio Al₂O₃ raste po

dubini profila boksita. Isto primjećujemo i kod Cr_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 te ZrO_2 , no njihovi su udjeli znatno manji od udjela Al_2O_3 što je vidljivo iz Tablice 8-2.

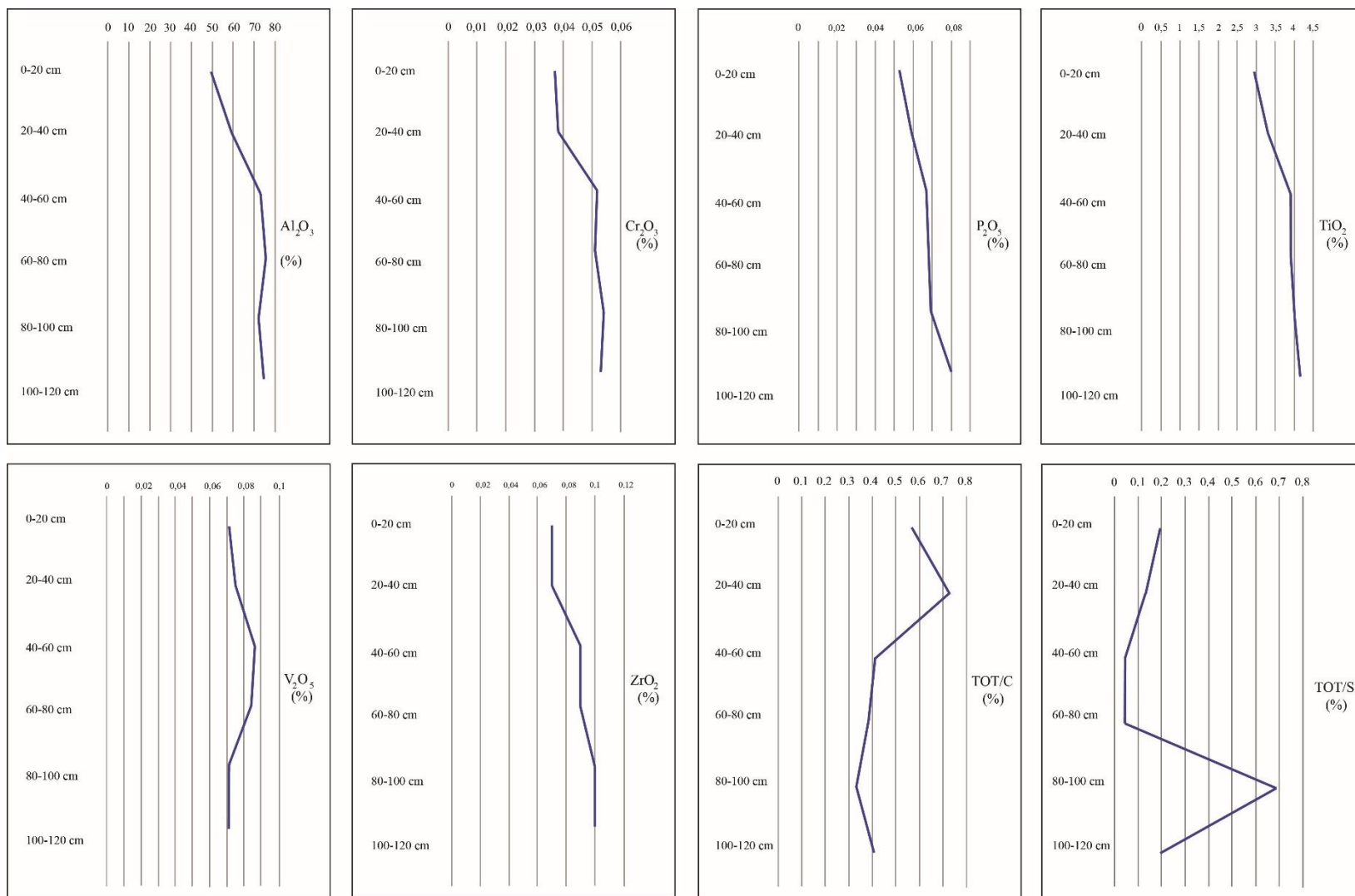
Za razliku od Al_2O_3 , udjeli SiO_2 , CaO , K_2O , MgO i ZnO , konstantno opadaju prema dubini profila (Slika 8-20). Vrijednosti CaO kreću se od 0,21 do 1,22%, udio K_2O kreće se od 0,05 do 0,74%, udio MgO od 0,08 do 0,29% te udio ZnO od 0,002 do 0,012%.

Udjeli ostalih glavnih elemenata, BaO , MnO , Na_2O i V_2O_5 također su vrlo niski, točnije ispod 0,1% i uglavnom su konstantni unutar sekvencije. Kod Na_2O primjećujemo povećanje udjela kod uzoraka koji su bliži krovini, a kod V_2O_5 povećanje je negdje na srednjem dijelu profila boksita.

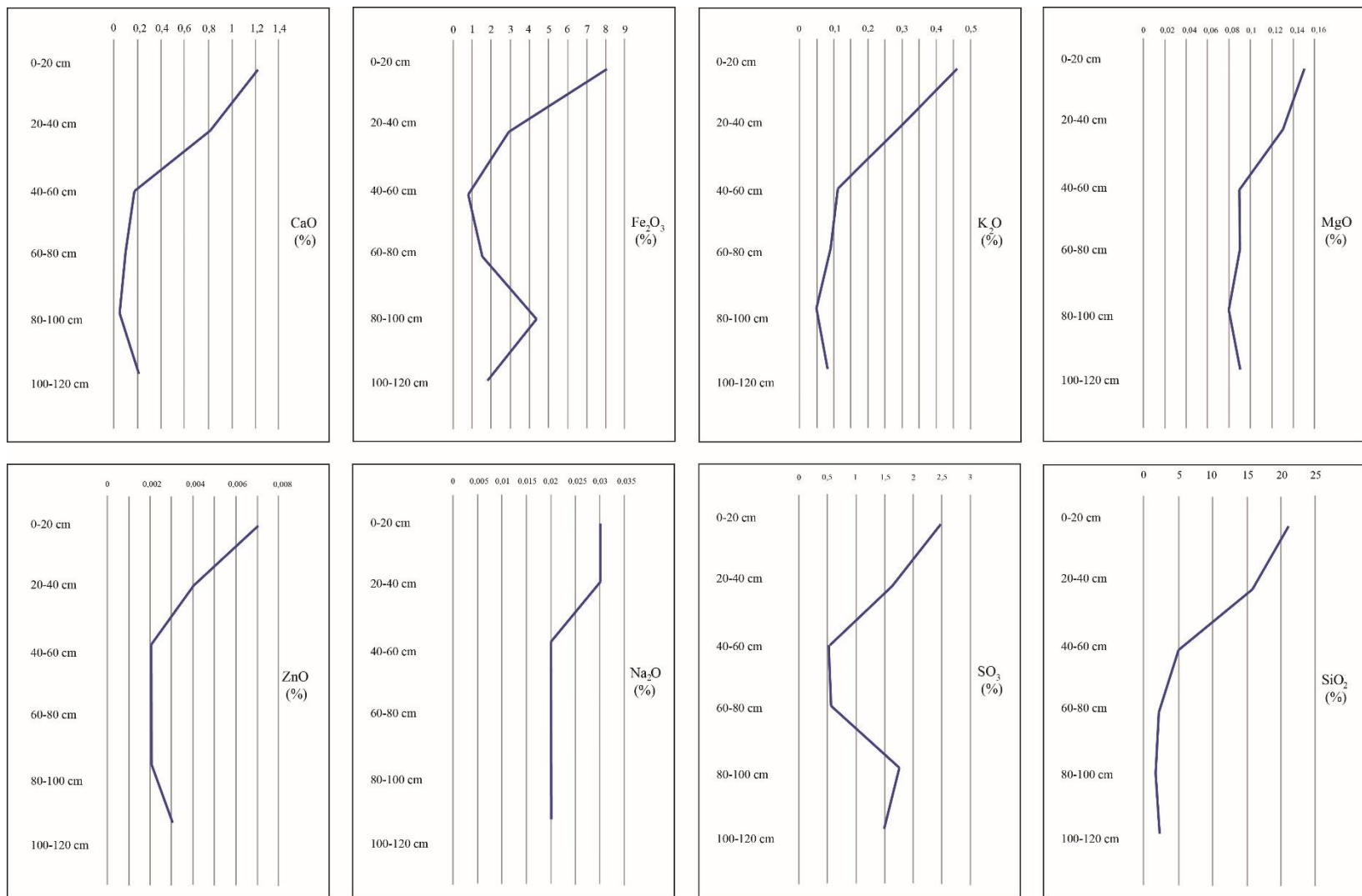
Udjeli Fe_2O_3 nalaze se unutar sekvencije uglavnom u rasponu od 0,8 do 2,88%, s povišenim udjelom u uzorku 6953 od 4,39% i uzorku 6957 od 7,99% koji se nalazi na najvišem dijelu profila (Slika 8-21). Udjele Fe_2O_3 u uzorcima možemo povezati s udjelima SO_3 koji također imaju veće vrijednosti u uzorku 6953 od 1,76%, te u uzorku 6957 od 2,27%.

Udjeli TOT/C u uzorcima kreću se od 0,33 do 0,73%, a padaju po dubini profila. Dok udjeli TOT/S po dubini profila rastu i kreću se uglavnom od 0,22 do 1,45%. Jedino kod uzorka 6953 je udio TOT/S nešto veći i iznosi 3,45% (Slika 8-20).

U uzorku vapnenca najveći udio ima CaO i on iznosi 58,90%. Udjeli Al_2O_3 i SiO_2 u vapnencu su znatno manji u odnosu na one boksita te iznose 0,19 % za Al_2O_3 , i 0,81% za SiO_2 . Udio K_2O ne odudara od onog u uzorcima boksita i iznosi 0,1 %, dok je udio MgO nešto veći u uzorku vapnenca i iznosi 0,42%. Kod vapnenca je bitno još spomenuti udio Fe_2O_3 od 0,14%, udio MnO od 0,05% te udio TOT/C koji iznosi 13,15%.



Slika 8 - 20 Distribucija glavnih elemenata po profilu boksita. Uzorci su prikazani po dubini profila bez oznake uzorka već s naznačenom dubinom.



Slika 8 - 21 Distribucija glavnih elemenata po profilu boksita. Uzorci su prikazani po dubini profila bez oznake uzorka već s naznačenom dubinom.

8.3.4. Koncentracije elemenata u tragovima

Koncentracije elemenata u tragovima dobivene kemijskom analizom u uzorcima boksita i vapnenca prikazane su u Tablici 8-2. Svi elementi izraženi su u ppm, jedino Au u ppb. Neke vrijednosti su podebljane jer odskakuju od ostalih.

Tablica 8 - 3 Koncentracije elemenata u tragovima u uzorcima boksita te u uzorku vapnenca izražene u ppm. Pojedine vrijednosti u tablici su podebljane zbog njihove povećane koncentracije u uzorcima.

Uzorak	6952	6953	6954	6955	6956	6957	6958	6959	6968-2
Ba	26	21	22	25	25	24	34	33	4
Be	5	5	6	5	4	5	4	3	<1
Co	9.6	25.7	6.5	5.4	4.7	4.5	6.7	10.6	0.2
Cs	1.3	0.9	1.3	1.8	3.1	4.1	6.1	6.4	<0.1
Ga	87.4	94.5	109.1	86.4	71.0	48.6	64.1	40.9	<0.5
Hf	18.0	18.2	16.7	17.1	14.4	12.7	16.3	14.4	<0.1
Nb	66.9	66.2	63.6	69.1	58.6	52.4	64.1	57.4	<0.1
Rb	2.7	2.5	3.0	4.1	7.9	11.4	15.7	17.2	<0.1
Sn	12	11	10	11	12	13	11	10	<1
Sr	202.6	183.3	167.1	186.0	161.3	149.8	186.8	161.6	369.9
Ta	3.6	3.9	3.5	4.3	4.1	3.6	5.1	4.3	<0.1
Th	19.8	20.3	17.7	18.8	17.8	17.9	16.7	16.8	0.2
U	51.2	54.6	48.8	50.2	36.6	35.9	38.3	29.4	1.9
V	375	368	392	435	389	357	313	252	14
W	3.9	4.6	3.9	4.5	4.0	3.5	4.8	10.8	<0.5
Zr	668.6	644.7	599.3	627.2	524.7	471.3	584.3	506.4	2.7
Y	57.4	53.5	49.7	52.1	40.5	35.8	48.6	41.2	36.8
Mo	36.6	34.8	33.3	26.1	46.8	86.7	35.0	29.2	1.8
Cu	8.3	24.4	5.3	2.6	10.2	35.0	7.0	17.3	1.5
Pb	80.5	23.4	37.0	8.0	53.4	58.4	90.8	72.7	0.4
Zn	7	11	4	5	8	19	7	10	2
Ni	11.3	55.5	6.2	3.4	5.0	10.1	9.5	30.2	<20
As	31.0	26.9	27.6	18.5	49.2	127.6	27.9	33.7	0.5
Cd	0.1	0.1	<0.1	0.1	0.2	0.2	<0.1	0.2	<0.1
Sb	7.8	7.8	7.9	8.7	4.7	3.2	2.6	1.2	<0.1
Bi	4.1	4.0	3.3	3.3	3.7	3.3	3.8	3.0	<0.1
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Au (ppb)	2.6	1.7	1.6	0.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Hg	0.24	0.31	0.33	0.31	0.45	0.40	0.38	0.22	<0.01
Tl	0.5	0.1	0.4	0.1	0.5	0.5	0.8	0.5	<0.1
Se	2.4	2.6	1.3	<0.5	4.4	10.5	2.2	3.1	<0.5
Sc	/	/	/	/	/	/	/	/	1

Od elemenata u tragovima najzastupljeniji su Zr (471,3 - 668,6 ppm), V (252 - 435 ppm), Sr (149,8 - 202,6 ppm), Ga (40,9 - 109,1 ppm), Nb (52,4 - 69,1 ppm), As (18,5 - 127,6 ppm), Pb (8,0 - 90,8 ppm) i Mo (26,1 - 86,7 ppm).

Kod elemenata Ga, Hf, Nb, Sr, Th, U, Zr, Y udjeli konstantno rastu po dubini profila. Za razliku od prethodnih elemenata zastupljenost Cs, Rb i Ta prema dubini profila opada (Tablica 8-3).

Element V ima najveću koncentraciju u središnjem dijelu sekvencije, odnosi se na uzorak 6955 (435 ppm). Udio V smanjuje se prema dnu (6953 = 368 ppm) te prema vrhu sekvencije (6956 = 389 ppm).

Koncentracije Pb, Au, Sb se povećavaju od sredine prema dnu te prema vrhu sekvencije. Udio Pb kreće se od 8 do 90,8 ppm, udio Au od <0,5 ppb do 2,6 ppb te udio Sb od 1,2 do 8,7 ppm.

Elementi u tragovima Mo, Se i As unutar sekvencije nalaze se u rasponu: Mo (26,1 – 86,7 ppm), Se (<0,5 – 10,5 ppm) i As (18,5 – 127,6 ppm). Tih troje elemenata imaju najviše koncentracije u uzorku 6957.

Udjeli W se unutar sekvencije uglavnom kreću u rasponu od 3,5 do 4,8 ppm, s povišenim udjelom u uzorku 6959 (10,8 ppm).

Udjeli Ni (3,4 – 55,5 ppm) i Co (4,5 – 25,7 ppm) najveći su u uzorku 6953.

8.3.4.1. Spider dijagrami

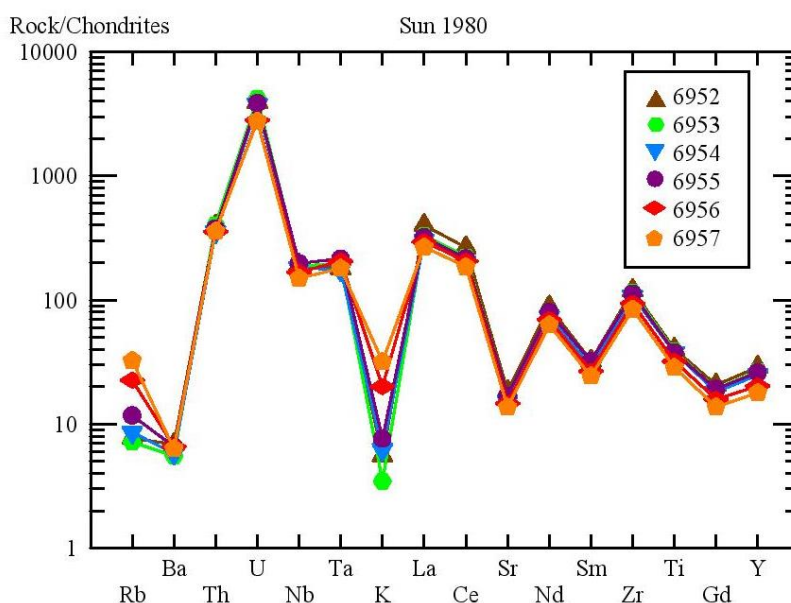
Za prikazivanje raspodjele elemenata u tragovima najčešće se koriste spider dijagrami koji su u ovome radu izrađeni pomoću softvera *Igpet*. Elementi u tragovima prikazani su na njihovoj x-osi, a na y-osi se nalaze vrijednosti dekadskog logaritma normaliziranih koncentracija elemenata u tragovima (ROLLINSON, 1993).

Za normalizaciju uzorka stijene koriste se različiti standardi kao što su prosječan sastav primitivnog plašta, hondritnog meteorita, bazalta srednjeoceanskih grebena odnosno MORB-a (Mid Ocean Ridge Basalt), prosječnog sastava kore i drugi. Uvijek je potrebno navesti korišteni standard i njegovog autora. Najčešći prikaz elemenata u tragovima na spider dijagramima je onaj u kojoj su mobilni elementi (Sr, K, Rb i Ba) smješteni na lijevoj strani dijagrama, pri čemu njihova inkompatibilnost raste s lijeva na desno, a imobilni

elementi (Th, Ta, Nb, Ce, P, Zr, Hf, Sm, Ti, Y, Yb) su smješteni na desnoj strani dijagrama, dok njihova inkompatibilnost raste s desna na lijevo (ROLLINSON, 1993).

Elementi u tragovima

Podaci kemijskog sastava hondritnog meteorita prema SUN (1980) i podaci prosječne koncentracije elemenata u tragovima u Zemljinoj kori prema RUDNICK (2003), korišteni su za normalizaciju koncentracija elemenata u tragovima u uzorku vapnenca krovine profila DH laboratorijske oznake 6968-2, te u uzorcima boksita profila DH laboratorijskih oznaka 6952 do 6957.

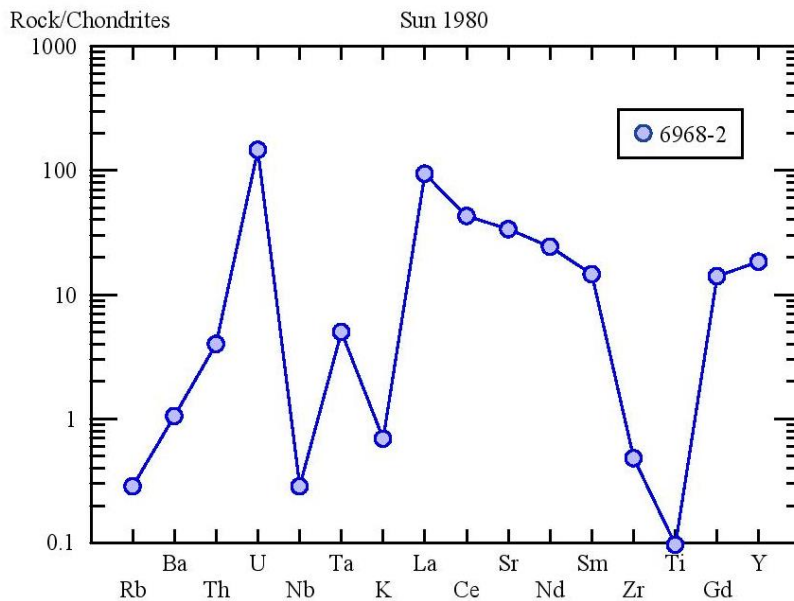


Slika 8 - 22 Spider dijagram. Koncentracije elemenata u tragovima u boksitima, normalizirane na hondritni meteorit prema SUN (1980).

Na Slici 8-22 prikazana je raspodjela koncentracije elemenata u tragovima normalizirane na hondrit za uzorke boksita. Elementi u tragovima su u svim uzorcima obogaćeni između 3 do 4000 puta u odnosu na hondrit. Oblik krivulje gotovo je jednak za sve uzorke boksita. Krivulja raspodjele koncentracija elemenata u tragovima karakterizirana je negativnim pikovima Ba, K, Sr i Gd, a pozitivnim pikovima U-Th, Nb-Ta i La-Ce.

Za uzorak vapnenca, raspodjela koncentracija elemenata u tragovima normalizirane na hondrit, prikazana je na Slici 8-23. Elementi u tragovima za uzorak vapnenca obogaćeni su do 150 puta u odnosu na hondrit, što je znatno manje od elemenata uzoraka boksita. Osim obogaćenja koje je manje u odnosu na boksite, i krivulja raspodjele koncentracija elemenata

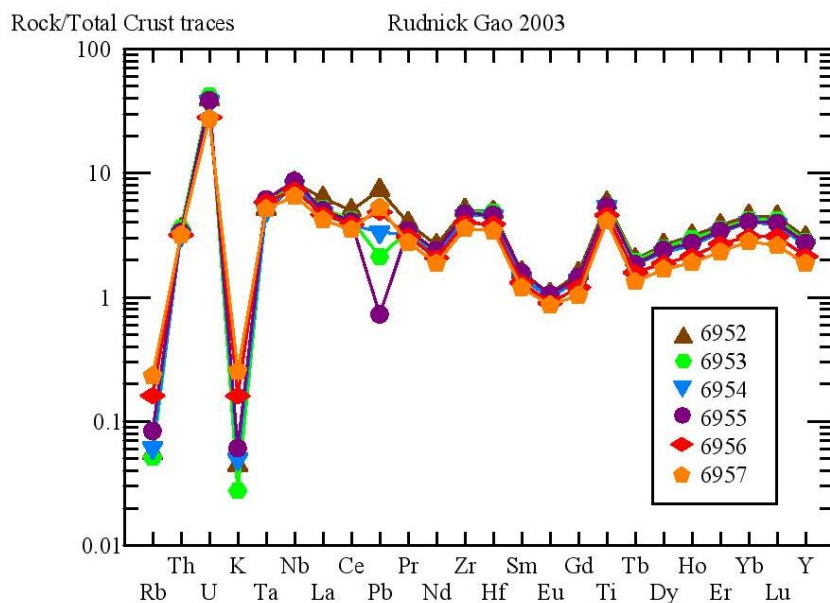
u tragovima razlikuje se od one boksita. Krivulja je karakterizirana negativnim pikovima Rb, Nb, K i Ti, a pozitivnim pikovima U, Ta, La, Sm i Gd.



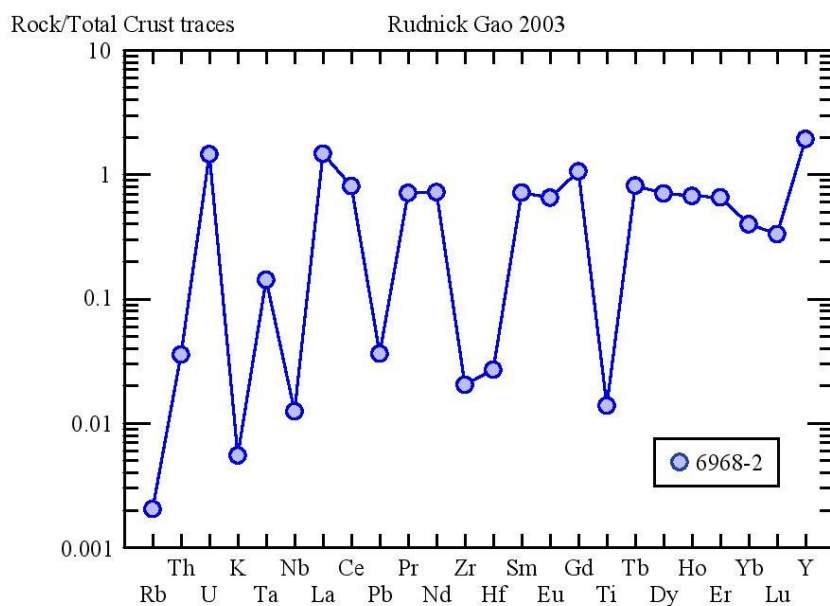
Slika 8 - 23 Koncentracije elemenata u tragovima u vapnencu normalizirane na hondritni meteorit prema SUN (1980).

Raspodjela koncentracije elemenata u tragovima normalizirane na prosječnu koncentraciju elemenata u tragovima u Zemljinoj kori prema RUDNICK & GAO (2003), za uzorke boksita, prikazana je na Slici 8-24. Elementi u tragovima u uzorcima boksita obogaćeni su do 40 puta u odnosu na prosječnu koncentraciju elemenata u tragovima u Zemljinoj kori. Oblik krivulje je gotovo jednak za sve uzorke boksita.

Za uzorak vapnenca je raspodjela koncentracije elemenata u tragovima normalizirana na prosječnu koncentraciju elemenata u tragovima u Zemljinoj kori prema RUDNICK & GAO (2003) prikazana na Slici 8-25. Krivulja vapnenca ne podudara se s krivuljom raspodjele koncentracija elemenata u tragovima boksita.



Slika 8 - 24 Koncentracije elemenata u tragovima u uzorcima boksita normalizirane na prosječnu koncentraciju elemenata u Zemljinoj kori prema RUDNICK & GAO (2003).



Slika 8 - 25 Koncentracije elemenata u tragovima u uzorku vapnenca normalizirane na prosječnu koncentraciju elemenata u Zemljinoj kori prema RUDNICK & GAO (2003).

8.3.5. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE)

Koncentracije elemenata rijetkih zemalja prikazane su u Tablici 8-4. Elementi rijetkih zemalja (REE) dijele se na LREE od La do Gd i na HREE od Tb do Lu. Oni također pripadaju elementima u tragovima i izraženi su u ppm.

Tablica 8 - 4 Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima boksita te u uzorku vapnenca. Pojedine vrijednosti u tablici su podebljane zbog njihove povećane koncentracije u uzorcima.

Uzorak	6952	6953	6954	6955	6956	6957	6958	6959	6968-2
La	125.9	103.9	95.0	100.8	92.8	84.0	105.5	87.9	29.6
Ce	215.1	181.6	163.7	175.4	166.9	150.7	180.6	155.9	34.9
Pr	19.41	16.73	15.51	16.90	15.14	13.57	17.08	15.38	3.49
Nd	52.5	46.8	43.4	47.5	41.5	37.6	46.8	44.7	14.5
Sm	6.19	5.85	5.54	6.16	5.12	4.67	5.87	5.19	2.80
Eu	1.17	1.16	1.09	1.16	0.99	0.95	1.04	1.03	0.72
Gd	5.78	5.36	5.07	5.36	4.44	3.84	4.94	4.17	3.94
ΣLREE	426.05	361.4	329.31	353.28	326.89	295.33	361.83	314.27	89.95
Tb	1.21	1.18	1.10	1.11	0.95	0.80	1.00	0.84	0.49
Dy	9.54	9.02	8.25	8.67	6.76	6.05	7.67	6.56	2.55
Ho	2.40	2.30	2.01	2.11	1.65	1.46	1.95	1.58	0.52
Er	7.97	7.41	6.97	7.20	5.65	4.89	6.61	5.26	1.38
Tm	1.26	1.19	1.09	1.16	0.85	0.78	1.10	0.86	0.15
Yb	8.60	8.12	7.64	7.72	5.85	5.36	7.20	6.04	0.76
Lu	1.34	1.27	1.15	1.19	0.93	0.78	1.13	0.90	0.10
ΣHREE	32.32	30.49	28.21	29.16	22.64	20.12	26.66	22.04	5.95
ΣREE	458.37	391.89	357.52	382.44	349.53	315.45	388.49	336.31	95.9
LREE/ HREE	13.18	11.85	11.67	12.11	14.44	14.68	13.57	14.26	15.12
Eu/Eu*	0.59	0.62	0.62	0.60	0.62	0.67	0.57	0.66	0.66
Ce/Ce*	0.96	0.97	0.95	0.95	0.99	0.99	0.94	0.96	0.71
La/Y	2.19	1.94	1.91	1.93	2.29	2.35	2.17	2.13	0.80

Udjeli REE rastu prema dnu profila. Svi uzorci boksita, a i uzorak vapnenca sadrže značajno veću količinu lakih lantanida (Σ LREE (89,95 – 426,05)) u odnosu na teške lantanide (Σ HREE (5,95 – 32,32)).

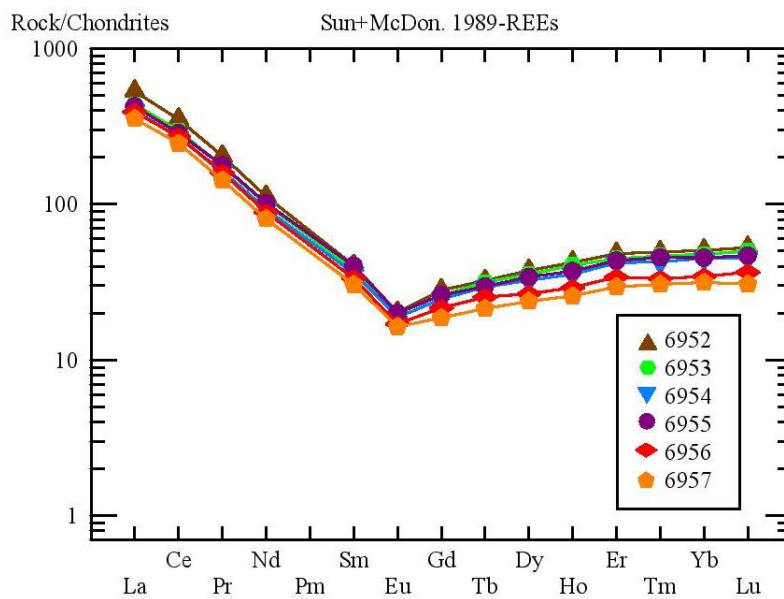
Uzorci pokazuju ujednačenu negativnu anomaliju Eu/Eu* koja iznosi od 0,57 do 0,66, te blagu negativnu anomaliju Ce/Ce* koja je također ujednačena i iznosi od 0,91 do 0,99. Za uzorak vapnenca ona je nešto niža te iznosi 0,71.

Omjer La/Y u svim ispitivanim uzorcima boksita varira od 1,91 do 2,35, jedino uzorak vapnenca ima nešto niži omjer i on iznosi 0,8.

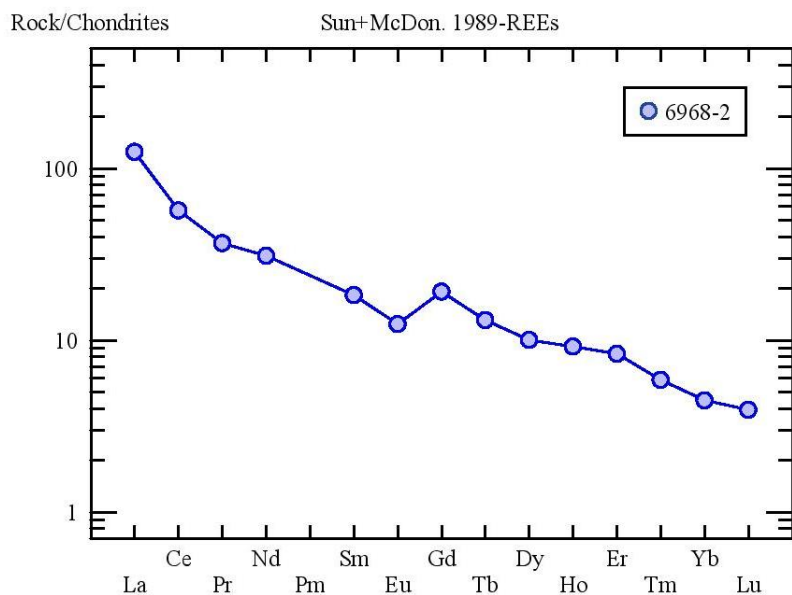
8.3.5.1. REE dijagrami

Koncentracije REE u uzorku vapnenca 6968-2 i uzorcima boksita 6952 – 6957, normalizirane su prema podacima kemijskog sastava hondritnog meteorita prema SUN & MCDONOUGH (1989), te prema podacima prosječne koncentracije REE-a gornje kontinentalne kore (UCC) i *Post Archaean Australian Shale* (PAAS), obje prema TAYLOR & MCLENNAN (1985).

Koncentracije REE normalizirane prema podacima sastava hondritnog meteorita prema SUN & MCDONOUGH (1989) u uzorcima boksita su vrlo slične. Njihovu raspodjelu možemo vidjeti na Slici 8-26. Elementi LREE obogaćeni su u odnosu na hondrit 15 do 600 puta, dok su elementi HREE obogaćeni 15 do 50 puta u odnosu su u odnosu na hondrit. Kod uzorka vapnenca obogaćenje se ponešto razlikuje od onoga kod boksita. Na Slici 8-27 možemo vidjeti da su kod vapnenca elementi LREE obogaćeni su u odnosu na od hondrit 10 do 150 puta, a HREE 4 do 20 puta.

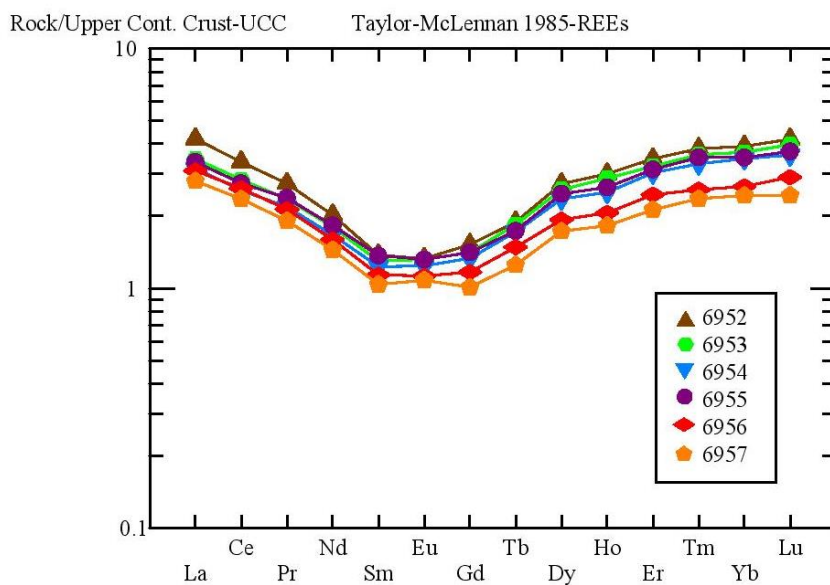


Slika 8 - 26 Koncentracije REE u uzorcima boksita normalizirane na hondritne meteorite prema SUN & MCDONOUGH (1989).

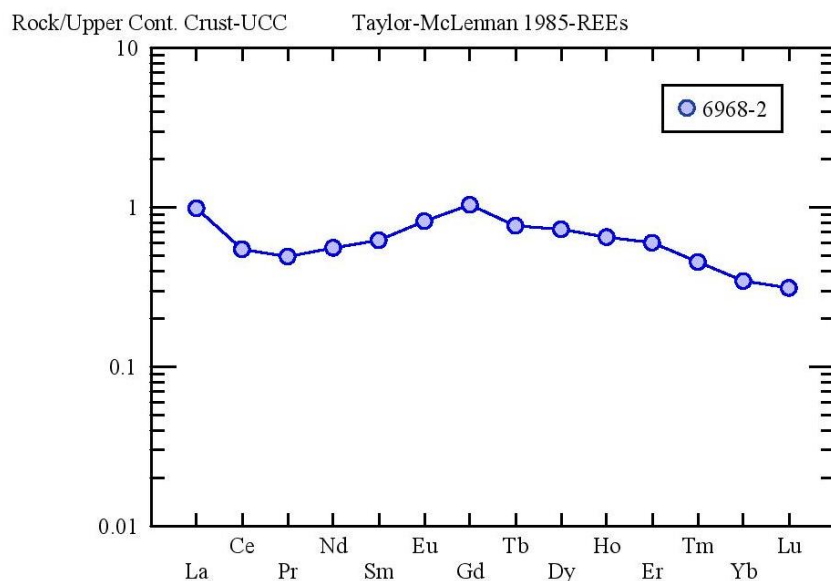


Slika 8 - 27 Koncentracije REE u uzorku vapnenca normalizirane na hondritne meteorite prema SUN & MCDONOUGH (1989).

Koncentracije REE-a, u vapnencu i u boksitima, normalizirane prema podacima prosječne koncentracije REE-a gornje kontinentalne kore (UCC) vidljive su na Slici 8-28 i Slici 8-29. Boksiti su u odnosu na UCC obogaćeniji lakim i teškim REE, a nešto manje srednjim REE. Vapnenac u odnosu na UCC ima slične vrijednosti La i Gd, i naročito je osiromašen teškim REE.

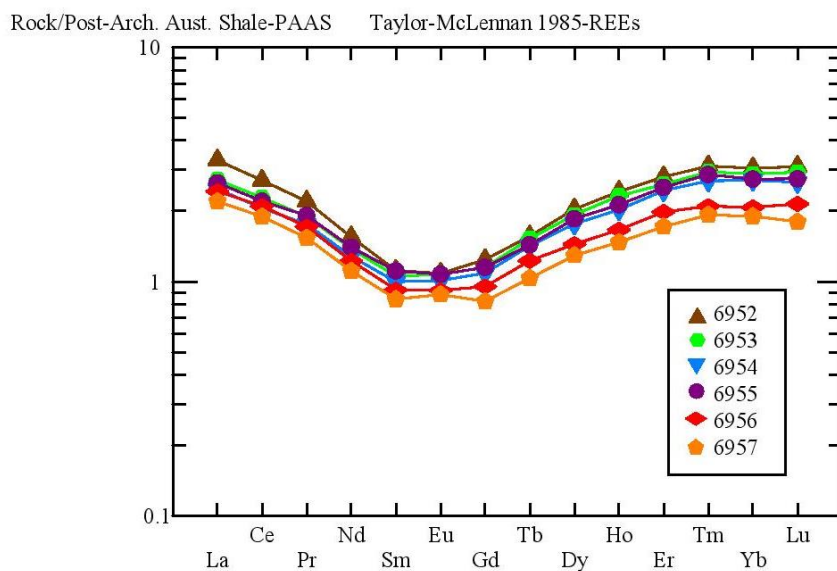


Slika 8 - 28 Koncentracije REE u uzorcima boksita normalizirane prema podacima gornje kontinentalne kore prema TAYLOR & MCLENNAN (1985).

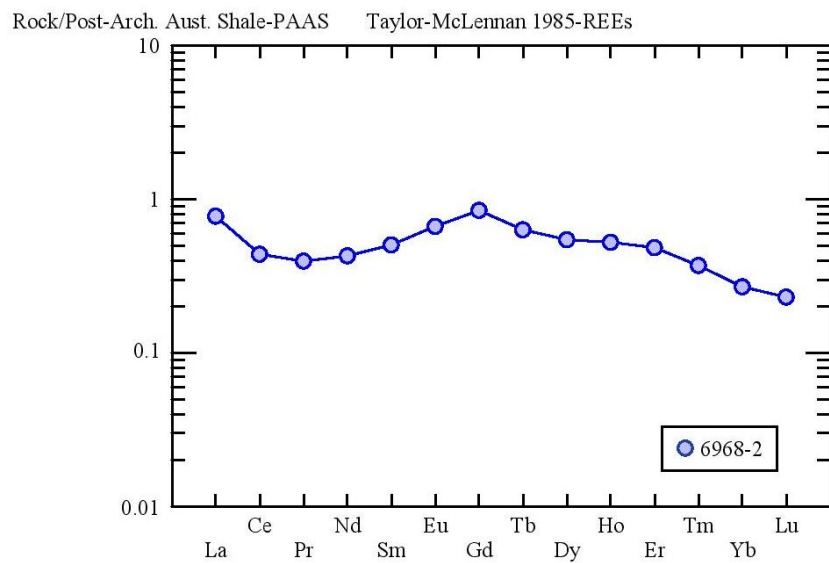


Slika 8 - 29 Koncentracije REE u uzorku vapnenca normalizirane prema podacima gornje kontinentalne kore prema TAYLOR & MCLENNAN (1985).

Oblik krivulja vapnenca i boksita za raspodjelu koncentracije REE normaliziranih na *Post Archaean Australian Shale* (PAAS) prema TAYLOR & MCLENNAN (1985) možemo vidjeti na Slici 8-30 i Slici 8-31. Oblik krivulja raspodjele koncentracije REE normaliziranih na PAAS gotovo je jednak obliku krivulja raspodjele koncentracije REE normaliziranih prema podacima prosječne koncentracije REE gornje kontinentalne kore (UCC).



Slika 8 - 30 Koncentracije REE u uzorcima boksita normalizirane na PAAS prema TAYLOR & MCLENNAN (1985).



Slika 8 - 31 Koncentracije REE u uzorku vapnenca normalizirane na PAAS prema TAYLOR & MCLENNAN (1985).

9. RASPRAVA

Od prikupljenih uzoraka u rudniku D-15 analizirani su uzorci iz profila DH (8 uzoraka boksita, 6952-6959); neposredna krovina profila DH-K (6968-1, 6968-2); podina vanjskog profila VP (7133) i neposredna krovina vanjskog profila VP-K (6966).

9.1. Podina boksita

Prema PLENIČAR et al. (1969), na ležištu boksita Minjera podinu čini okršeni cenomanski rudistni vapnenac koji predstavlja najstarije naslage tog područja.

Mikroskopskim istraživanjem utvrđeni su makrofosili rudista te mikrofosili (foraminifere, zelene alge i ostrakodi) (Slika 8-4) koji definiraju starost ovih naslaga. Sastav podine određen je kalcimetrijom, otapanjem u puferu NaAc/HAc pH 4,5 te primjenom rendgenske difrakcije na prahu.

Kalcimetrijom je dobiveno da uzorak podine sadrži više od 99% CaCO_3 što je potvrđeno nakon otapanja u puferu. Na difrakcijskoj slici neotopljenog ostatka vapnenca 7133 nakon uklanjanja kalcita iz uzorka, pojavili su se pikovi kaolinita, amorfnih tvari, goethita, anatasa i kvarca, a moguće i rutila, böhmmita te mješanoslojnih minerala (Slika 8-19 i Tablica 8-1).

Anatas, rutil, kvarc i böhmit najvjerojatnije su doneseni vjetrom s kopna (ŠUŠNJARA & ŠČAVNIČAR, 1978; ŠINKOVEC & SAKAČ, 1991). Stoga možemo pretpostaviti da se u vrijeme kada je nastao ovaj rudistni vapnenac u blizini nalazilo kopno na kojem je mogao nastati boksit, tj. da akcesorni minerali u vapnencu podrijetlo vode iz lateritskih tala koja su u to vrijeme nastajala.

9.2. Krovina boksita

Prema DURN et al. (2003), Liburnijske naslage čine slatkovodno-brakični i lagunarni vapnenci koji predstavljaju neposrednu krovinu ležišta boksita Minjere. Prema PLENIČAR (1973), to su tanko uslojeni gusti i homogeni vapnenci, sastavljeni uglavnom od mikritnog kalcita, impregnirani organskom tvari.

Polarizacijskom mikroskopijom utvrđeno je da mikroskopirana krovina čini Liburnijske naslage. Uzorci krovine opisani su u poglavlju 8.1. Tamo je navedeno da se radi o homogenim mikritnim vapnencima koji sadrže proslojke organske tvari i ugljena. Vapnenci su determinirani kao floatstoni prema DUNHAMU (1962), odnosno biomikruditi prema FOLKU (1959), čiji glavni fosilni sadržaj čine ostrakodi, bivalve, gastropodi, foraminifere i

alge (Slika 8-1, Slika 8-6, Slika 8-7, Slika 8-8, Slika 8-9, Slika 8-10, Slika 8-11 i Slika 8-12).

Kalcimetrija je u uzorku 6968-2 pokazala udio kalcita veći od 90%, dok je u uzorku 6968-1 postotak kalcita iznosio oko 80%. Ti su postotci potvrđeni otapanjem istih uzoraka u puferu NaAc/HAc (pH 4,5). Nakon otapanja uzoraka krovine u puferu, na difrakcijskim slikama neotopljenih ostataka (Slika 8-19) pojavili su se pikovi kaolinita i amorfne tvari. Kod uzorka 6968-1 pojavili su se moguće böhmite, zatim anatas, mješanoslojni minerali i gips, dok su se kod uzorka 6968-2 pojavili pikovi tinčastih minerala te moguće kvarc.

Na uzorku vapnenca 6968-2 napravljena je i kemijska analiza. Prema rezultatima kemijske analize, u uzorku vapnenca su određeni sljedeći udjeli: 53,9% CaCO₃; 13,15% TOT/C i 1,35% C/ORG. Velik sadržaj ugljika u uzorku potječe od CaCO₃ i od organskog ugljika.

ΣREE u uzorku krovine 6968-2 dobivena kemijskom analizom iznosi 95,9 ppm. Ona je znatno manja od one kod uzoraka boksita, koja iznosi od 315,45 do 458,37 ppm. Vidimo da se distribucija REE u boksitima i u uzorku vapnenca razlikuje, bez obzira na normalizaciju. U uzorku 6968-2 pojavljuje se i negativna anomalija Eu/Eu* (0,66) koja je uobičajena za kontinentalne sedimente.

9.3. Boksiti

9.3.1. Tekstura, struktura i mineralogija

Kako navode DURN et al. (2003), pjegavi žuto-crveni boksiti Minjere nalaze se na samom kontaktu boksita s podinom, ali se mogu naći i na vrhu ležišta zbog paleogenskog subaerskog izlaganja. Teksture sivih piritiziranih boksita opisuju kao jednake teksturama crveno obojenih paleogenskih boksita Istre u kojima se pojavljuju piritizirani boksiti oolitičnih tekstura, ooidi koji su nastali „*in-situ*“ te ooidi s piritiziranom ovojnicom.

Boksiti uzorkovani za potrebu izrade ovoga rada su mekani i sivi s mjestimice žutim, crvenkastim ili narančastim mrljama što se slaže s prethodnim navodima, a polarizacijskom mikroskopijom na uzorku VP-K (6966) utvrđeno je da crni boksit koji se nalazi neposredno ispod krovine vanjskog profila sadrži boksitične piritizirane ooidi (Slika 8-2) .

Prema ŠINKOVEC et al. (1994) utvrđeni mineralni sastav piritiziranih boksita Minjere je sljedeći: böhmite, pirit, markazit, hematit, goethite, kaolinit, dijaspor, hidrargilit, anatas,

turmalin i cirkon. Glavni su minerali böhmit i sulfidi željeza, dok je dijaspor utvrđen samo u nekim uzorcima.

Kombinacijom kemijske analize i rendgenske difrakcije u uzorcima boksita (6952-6959) određeni su minerali dijaspor, böhmit, kaolinit, pirit, rutil, anatas, gips i goethit. Pojedini uzorci sadrže mješanoslojne/nepravilno interstratificirane minerale (moguće illit-smektit) i 14Å minerale (vermikulit i/ili smektit). Svi uzorci boksita sadrže i amorfnu tvar (Tablica 9-1).

Sastav analiziranih boksita (6952-6959) razlikuje se od onoga koje navode ŠINKOVEC et al. (1994). Böhmit, koji predstavlja glavni mineral kod ŠINKOVEC et al. (1994), u ovim je analizama utvrđen samo u par uzoraka boksita. Mineral dijaspora pojavljuje se kao dominantan u svim uzorcima, dok je u prethodnim analizama on utvrđen samo u nekim uzorcima. Markazit, hematit, hidrargilit, turmalin i cirkon navode se kao minerali utvrđeni u uzorcima boksita Minjere prema ŠINKOVEC et al. (1994), a ovdje nisu utvrđeni. Mineral goethit koji navode u glavnom sastavu boksita pojavljuje se samo u dva analizirana uzorka (Tablica 9-1). Obzirom na kompleksnost ležišta na istraživanom području vjerojatni uzrok utvrđene razlike su različiti dijelovi ležišta koja su bila predmetom ovog i prethodnog istraživanja.

U okviru ovog istraživanja na profilu DH u rudniku D-15 uočeni su značajni trendovi u distribuciji glavnih mineralnih faza. Udjel dijaspora generalno raste po dubini profila, dok udjel kaolinita generalno pada po dubini (Tablica 9-1). Utvrđena je prisutnost dva tipa kaolinita i to dobro kristaliziranog kaolinita i slabo kristaliziranog kaolinita (Slika 8-16). Dobro kristalizirani kaolinit prisutan je po cijeloj dubini profila dok je slabo kristalizirani kaolinit prisutan u gornjem dijelu profila. Zanimljivo je i da je prisutnost drugih filosilikata utvrđena samo u najgornjem dijelu profila (klorit i mješanoslojni mineral glina). Nadalje, obzirom da su na dvije pozicije u gornjem dijelu profila uzorci izuzeti lateralno (uzorci 6957 i 6959 odnosno 6956 i 6958) jasno se zapaža da na istoj poziciji mineralni sastav može varirati. Uzorak 6958 sadrži, a 6956 ne sadrži mješanoslojni mineral glina. Uzorak 6959 sadrži, a uzorak 6957 ne sadrži klorit. Ovakva distribucija mineralnih faza po dubini boksitnog profila jasno ukazuje na proces lateritizacije „*in-situ*“.

Kemijskom analizom dobivene su koncentracije glavnih kemijskih elemenata te koncentracije elemenata u tragovima. Najveći udjeli u uzorcima boksita pripadaju Al_2O_3 (48,04 - 75,33%) koji gradi minerale dijaspor i böhmit, te SiO_2 (1,69 - 29,87%) koji gradi

mineral kaolinit. Nešto manji udio u uzorku imaju Fe_2O_3 (0,8 - 7,99%), TiO_2 (2,95 - 4,15%), SO_3 (0,52 - 2,48%) i TOT/S (0,22 - 3,45%). Povišeni udio Fe_2O_3 i SO_3 možemo pripisati piritu koji se nalazi u ovim boksitima, a TiO_2 anatasu i rutilu. Koncentracije CaO, MgO, BaO, Na_2O i K_2O u uzorcima su dosta niske zbog toga što su alkalijski i zemnoalkalijski elementi jako mobilni i vjerojatno su isprani atmosferilijama iz uzoraka boksita.

Od elemenata u tragovima najzastupljeniji su Zr (471,3 - 668,6 ppm), V (252 - 435 ppm), Sr (149,8 - 202,6 ppm), Ga (40,9 - 109,1 ppm), Nb (52,4 - 69,1 ppm), As (18,5 - 127,6 ppm), Pb (8,0 - 90,8 ppm) i Mo (26,1 - 86,7 ppm). Elementi rijetkih zemalja također su zastupljeni u ovim boksitima i oni su izraženi u ppm. Udio LREE znatno je veći od udjela HREE, što je vidljivo po omjeru LREE/HREE koji je dobiven za svaki uzorak (Tablica 8-4).

S obzirom na dubinu profila, možemo primijetiti da obogaćenje Al_2O_3 , kao i obogaćenje dijasporom, raste prema dnu profila. Isto primjećujemo i kod glavnih elemenata Cr_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 te kod REE. Na osnovu tih podataka također možemo pretpostaviti da se u ovim boksitima lateritizacija odvijala „*in-situ*“.

Kod SiO_2 , CaO, K_2O , MgO i ZnO, je situacija obrnuta te njihova koncentracija opada po dubini profila boksita (Slika 8-24). Razlog tome je vjerojatno veća izloženost atmosferilijama gornjeg dijela boksita, uslijed kojega su nastali minerali kaolinita.

Iz Slike 8-4 vidimo da se krivulje Fe_2O_3 i SO_3 ponašaju jednako. Udjeli SO_3 i Fe_2O_3 nemaju jasan trend, a uzrok toga nepravilnog trenda je fluktuacija vodnog lica koja se odvijala za vrijeme nastajanja boksita.

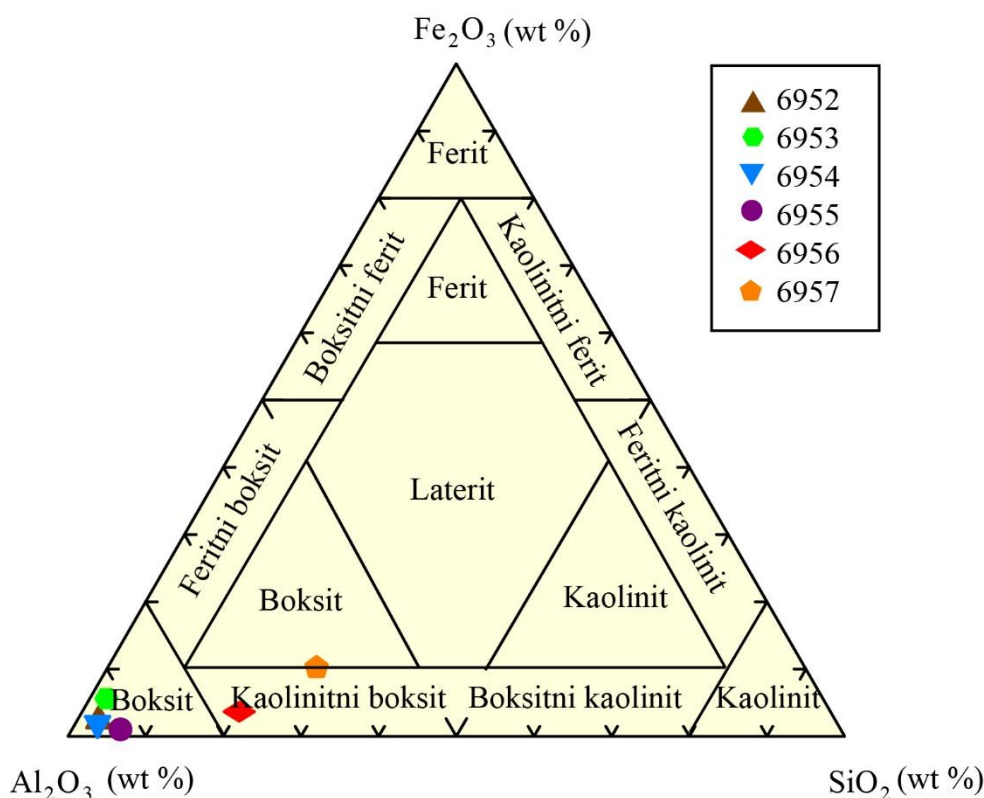
Tablica 9 - 1 Mineralni sastav boksita (6952-6959), podine (7133) i krovina (6968-1, 6968-2 i 6966) na lokalitetu Minjera dobiven kombinacijom podataka kemijske analize i difrakcijskih slika

UZORAK	KALCIT Cal	DOLOMIT Dol	GIPS Gp	KVARC Qtz	ANATAS Ant	RUTIL Rt	DIASPOR Dsp	BÖHMIT Bhm	GOETHIT Gt	PIRIT Py	T	KAOLINIT Kln	KAOLINIT KlnD	KLORIT Chl	14Å	MM	AC
6952	-	-	+	-	≥4	85		-	+	-	-	-	<5	-	-	-	+
					Ant > Rt	>80	+										
6953	-	-	-	-	4	83		-	≥5	-	-	-	+	-	-	-	+
					Ant > Rt	≥80	?										
6954	-	-	?	-	<4	86		?	-	-	-	-	<5	-	-	-	+
					Ant > Rt	>80	?										
6955	-	-	+	-	<4	81		-	-	-	-	-	10	-	-	-	+
					Ant > Rt	<80	?										
6956	-	-	+	-	>3	54		-	-	-	-	<35		-	-	-	+
					Ant > Rt	>50	+					+	>30				
6957	-	-	+	-	<3	<37		+	-	-	-	≤45		-	-	?	+
					+	?	≥35					?	≤5				
6958	-	-	+	-	3-4	50		-	-	-	-	≤35				+	
					Ant > Rt	>50	?					-	≤5	≥30	?		?
6959	-	-	+	-	>3	25		-	+	-	-	<65				+	
					Ant > Rt	>25	?					?	≥10	<55	+		?
6966	-	+	-	-	+	?	?	++	-	++/+++	-	+++		?		?	+
6968-1	≤75	-	+	-	?	-	-	?	-	+	-	+		-	-	+	+
6968-2	96	-	-	?	-	-	-	?	-	+	+	+		-	-	-	+
7133	>99	-	-	+	+	?	-	?	+	-	-	+		-	-	?	+

+ = mali udio minerala u uzorcima; ++ = znatan udio minerala u uzorcima; +++ = visoki udio minerala u uzorcima; ? = prisutnost mineralne faze u uzorku nije pouzdano utvrđena; - = prisutnost mineralne faze nije utvrđena u uzorku; T = tinčasti minerali; 14Å = vermikulit i/ili smektit; MM = mješanoslojni minerali glina; NIM = nepravilno interstratificirani minerali glina; AC = amorfna komponenta.

9.3.2. Klasifikacija boksita

U klasifikaciji boksita koriste se oksidi glavnih elemenata. Prema projekcijama na trokomponentnom dijagramu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Slika 9-1) uzorci boksita 6952-6955 pripadaju čistom boksitu s obzirom na visok udio Al_2O_3 . Uzorak 6956 prema dijagramu pripada kaolinitnom boksitu s obzirom na nešto veći udio SiO_2 , a 6957 se nalazi točno na granici boksita i kaolinitnog boksita.



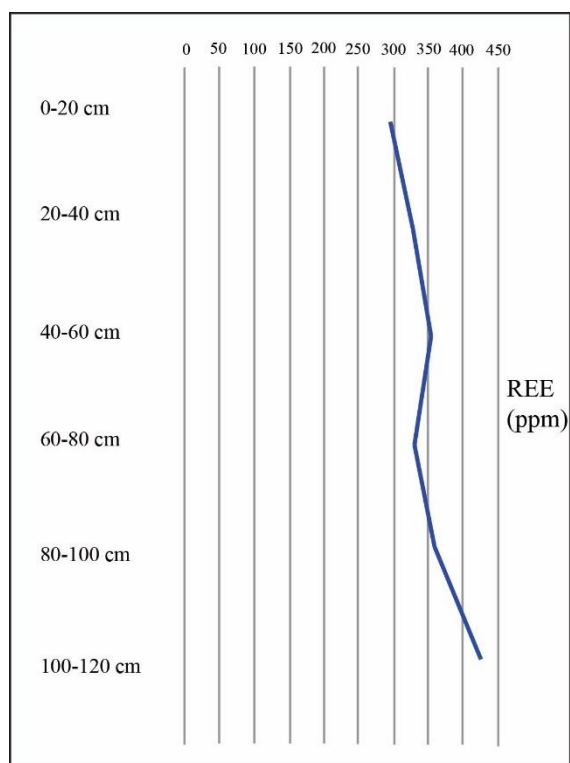
Slika 9 - 1 Uzorci boksita projicirani na $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ trokomponentni dijagram baziran na mineraloškoj klasifikaciji boksita prema ALEVA (1994).

9.3.3. Raspodjela REE u boksitima

Boksiti kenozoika Hrvatske su, prema CRNIČKOM (1987), obogaćeni s REE zbog apsorpcije pretežno LREE na česticama gline ili boksita prilikom transporta vodom u krškim alkalnim uvjetima, a HREE u kiselim uvjetima.

Isti autor navodi da zbog alkalne sredine za vrijeme transporta i taloženja boksitnog materijala, boksiti imaju visok odnos koeficijenta frakcioniranja (LREE/HREE) te da migracija lantanida prema podini ležišta i njihova akumulacija na alkalnoj barijeri neposredno iznad vapnenca u ležištima krških boksita ukazuju na boksitizaciju „*in-situ*“.

Rezultatima kemijske analize u uzorcima boksita ustanovljeno je obogaćenje REE prema podini ležišta što možemo vidjeti i na Slici 9-2. Osim REE-a, po dubini profila raste i udio Al_2O_3 te TiO_2 (Slika 8-23). Oni su dokaz da se i u ovim boksitima lateritizacija odvijala „*in-situ*“.



Slika 9 - 2 Obogaćenje REE prema podini ležišta.

Svi analizirani uzorci pokazuju visoke vrijednosti $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ (Tablica 8-4), njihova srednja vrijednost iznosi 13,22. Izračunata je i prosječna vrijednost koeficijenta K_z , koji je dobiven omjerom La/Y u uzorcima boksita. Prosječna vrijednost koeficijenta iznosi 2,11. Taj omjer ukazuje da je boksit nastao u bazičnim uvjetima.

Analizirane uzorke boksita karakteriziraju izražene negativne Eu/Eu^* anomalije što možemo vidjeti iz Tablice 8-4. To bi se moglo interpretirati formiranjem boksita u površinskim oksidacijskim uvjetima, gdje je trovalentno stanje europija potpuno stabilno

(CULLERS et al., 1975), ali budući da se radi o vrlo malim varijacijama vrijednosti (0,57 do 0,67), najvjerojatnije se radi o naslijeđenoj karakteristici ishodišnog materijala.

Anomalije Ce/Ce* ujednačenije su nego anomalije Eu/Eu* te se njihove vrijednosti u pojedinom uzorku kreću od 0,94 do 0,99. Te blage negativne anomalije ukazuju na prisutnost morske vode prilikom nastanka boksita.

10. ZAKLJUČAK

Piritizirani boksiti ležišta „Minjera“ nalaze se na erodiranoj podini koju čine naslage cenomanskih rudistnih vapnenaca, dok njihovu krovinu čine paleocenski slatkovodno-brakični vapnenci s gastropodima i biljem (ŠINKOVEC et al., 1994).

S obzirom na moguću prisutnost böhmita u netopivom ostatku podinskog vapnenca, možemo zaključiti kako se u vrijeme formiranja cenomanskog rudistnog vapnenca u blizini vjerojatno nalazilo kopno na kojem su nastajala lateritna tla.

Boksiti ležišta su mekani i sivi, s mjestimice žutim, crvenkastim ili narančastim mrljama, a polarizacijskom mikroskopijom utvrđeno je da crni boksit, koji se nalazi neposredno ispod krovine vanjskog profila, sadrži boksitične piritizirane ooide, što se slaže s podacima iz DURN et al. (2003).

Sastav analiziranih boksita razlikuje se od onoga koji navode ŠINKOVEC et al. (1994). Obzirom na kompleksnost ležišta na istraživanom području vjerojatni uzrok utvrđene razlike je ležište odnosno dio ležišta koje je bilo predmet ovog i prethodnog istraživanja. Kombinacijom metoda rendgenske difrakcije na prahu i kemijske analize određeni su sljedeći minerali: dijaspor, böhmit, kaolinit, pirit, rutil, anatas, gips i goethit. Pojedini uzorci sadrže miješanoslojne/neppravilno interstratificirane minerale (moguće illit-smektit) i 14Å minerale (vermikulit i/ili smektit). Svi uzorci boksita sadrže i amorfnu tvar.

Na profilu DH u rudniku D-15 uočeni su značajni trendovi u distribuciji glavnih mineralnih faza. Udjel dijaspora generalno raste po dubini profila (kao i Al_2O_3 te REE), dok udio kaolinita generalno opada po dubini profila (kao i udio SiO_2). Utvrđena je i prisutnost dva tipa kaolinita i to dobro kristaliziranog kaolinita i slabo kristaliziranog kaolinita. Dobro kristalizirani kaolinit prisutan je po cijeloj dubini profila dok je slabo kristalizirani kaolinit prisutan u gornjem dijelu profila. Ovakva distribucija mineralnih faza po dubini boksitnog profila jasno ukazuje na proces lateritizacije „in-situ“.

Povišeni udio Fe_2O_3 i SO_3 u uzorcima možemo pripisati piritu, a TiO_2 mineralima anatasu i rutilu. Udjeli SO_3 i Fe_2O_3 nemaju jasan trend po dubini. Uzrok tog nepravilnog trenda vjerojatno je fluktuacija vodnog lica koja se odvijala za vrijeme nastajanja boksita.

Prosječna vrijednost koeficijenta Kz u uzorcima boksita iznosi 2,11. Taj omjer ukazuje na to da je sediment nastao u bazičnim uvjetima. Migracija lantanida prema podini ležišta

odvija se upravo u bazičnim uvjetima, a njihova akumulacija na alkalnoj barijeri neposredno iznad vapnenca u ležištima krških boksita ukazuju na boksitizaciju „*in-situ*“.

Analizirane uzorke boksita karakteriziraju izražene negativne Eu/Eu* anomalije koje su najvjerojatnije naslijeđena karakteristika ishodišnog materijala. Blage negativne anomalije Ce/Ce* ukazuju na prisutnost morske vode prilikom nastanka boksita.

Prema projekcijama na trokomponentnom dijagramu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ALEVA, 1994) uzorci boksita uglavnom pripadaju čistom boksitu (visok udio Al_2O_3). Jedan od uzoraka koji je bliži krovini pripada kaolinitnom boksitu (veći udio SiO_2), a drugi se nalazi točno na granici boksita i kaolinitnog boksita. Ovakva klasifikacija je logična jer su boksiti koji se nalaze bliže krovini izloženiji atmosferskim utjecajima, uslijed kojih nastaju minerali kaolinita.

11. LITERATURA

- ALEVA, G.J.J., (1994): Laterites: Concepts, Geology, Morphology and Chemistry. International Soil Reference and Information Centre, Wageningen, the Netherlands, 169 str.
- BALAŠOV, J.A. & KAZAKOV, L.M. (1968): Faktory frakcionirovanja redkozemeljnyh elementov v glaukonitah. Geohimija, No. 6, 722-726.
- BAOLU, Z., ZHONGXUE, L. & CONGCONG, C. (2017): Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. Minerals. 7 (11): 203.
- BÁRDOSSY, Gy. (1982): Karst Bauxites.- Akadémiai Kiado, Budapest, 441 str.
- BRONEVOJ, V. A., EILJBERMINC, A. V. i TENJAKOV, V.A. (1985): Srednij himičeskij sostav boksitov i ego evoljucija vo vremeni. Geohimija, No. 4, 435-446.
- CLARK, A, M. (1986): Mineralogy of the rare earth elements. Iz knjige: Henderson, P. (editor): Rare Earth Element Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, 33-62.
- CRNIČKI, J. (1987): Raspodjela lantanida u boksitima Hrvatske i njihovo značenje za genezu boksita.- Doktorska disertacija, 180 str.
- CULLERS, R., CHAUDHURI, S., ARNOLD, B., LEE, M. & WOLF, C. W. Jr. (1975): Rare earth distributions in clay minerals and in the clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. Geoch. et cosmoch. acta, v. 39, 1691–1703.
- CULLERS, R., CHAUDHURI, S., KLIBANE, N. & KOCH, R. (1979): Rare-earths in size fractions and sedimentary rocks of Pennsylvanian-Permian age from the mid-continent of the U.S.A.. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 43, 1285-1301.
- D'ARGENIO, B.& MINDSZENTY, A. (1995): Bauxites and related paleokarst: Tectonic and climatic event markers at regional unconformities. Ecl. Geol. Helv., 88/3, 453-499.
- DROBNE, K. (1977): Alveolines Paleogenes de la Slovenie et de l'Istrie. – Mem. Suiss. Paleont., 99, 175 str.
- DUNHAM, R.J. (1962) Classification of Carbonate Rocks according to Depositional Texture. American Association of Petroleum Geologists, 1, 108-121.

- DURN, G. (1996): Podrijetlo, sastav i uvjeti nastanka terra rosse Istre. Doktorska disertacija, Zagreb, 204 str.
- DURN, G., OTTNER, F., TIŠLJAR, J., MINDSZENTY, A. & BARUDŽIJA, U. (2003): Regional subaerial unconformities in shallow-marine carbonate sequences of Istria: sedimentology, mineralogy, geochemistry and micromorphology of associated bauxites, palaeosols and pedo-sedimentary complexes. In: Vlahović, I., Tišljarić, J. (Eds.), Evolution of Depositional Environments from the Paleozoic to the Quaternary in the Karst Dinarides and the Pannonian Basin. 22nd IAS Meeting of Sedimentology, Opatija, September 17–19, 2003, Field Trip Guidebook, 207–254.
- EVAMY, B.D. & SHEARMAN, D.J. (1962): The application of chemical staining techniques to the study of diagenesis in limestones. – Proc. Geol. Soc. London, 1599, 102-103.
- FOLK, R.L. (1959) Practical Petrographic Classification of Limestones. AAPG Bulletin, 43, 1-38.
- GABRIĆ, A., GALOVIĆ, I., SAKAČ, K., & HVALA, M. (1995): Minjera - The abandoned mines of pyritized bauxite in the valley of Mirna. In: Vlahović, I., Velić, I. (Eds.), Mineral Deposits of Istria – Some Deposits of Bauxite, Building-Stone and Quartz "Sand" (Excursion C). 1th Croatian Geological Congress, Zagreb, 1995, Excursion Guidebook, 113-119.
- GRAF, J. L. (1977): REE as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks. Econ. Geol., v.72, 527-548.
- HAXEL G., HEDRICK J. & ORRIS J. (2002): "Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology". Edited by Peter H. Stauffer and James W. Hendley II; Graphic design by Gordon B. Haxel, Sara Boore, and Susan Mayfield. USGS
- HELVACI, C. (1984): Apatite-rich iron deposits of the Avnik region, Turkey. Econ. Geol., v. 79, 354-371.
- JURKOVIĆ, I. & SAKAČ, K (1964): Stratigraphical, paragenetical and genetical characteristics of the bauxite in the Yugoslavia. Sympos. ICSOBA, Zagreb, v. I, 253-263.

- MAKSIMOVIĆ, Z. & PANTO, GY., (1978): Minerals of the rare-earth elements in karstic bauxites: syn-chysite-(Nd), a new mineral from Grebnik deposit. IV. Int. Congr. ICSOBA, Athens, 1: 540-552.
- MAKSIMOVIĆ, Z. (1976): Genesis of some Mediterranean karstic bauxite deposits. Travaux du ICSOBA, No. 13, 1-14.
- MAKSIMOVIĆ, Z. & ROALDSET, E(1976): Lanthanide element sin some Mediterranean karstic bauxite deposits. Travaux du ICOSBA, No. 13, 199-200.
- MARINČIĆ, S. & MATIČEC, D. (1989): Kolapsne strukture u boksitnim jamama Istre. – Geol. Vjesnik, 42, 121-131, Zagreb.
- MARUŠIĆ, R., SAKAČ, K. & VUJEC, S. (1993): Four centuries of bauxite mining. – Rudarsko-geološko-naftni Zbornik, 5, 15-20, Zagreb.
- MATIČEC, D., VLAHOVIĆ, I., VELIĆ, I. & TIŠLJAR, J. (1996): Eocene limestones overlying Lower Cretaceous deposits of western Istria (Croatia): Did some parts of present Istria form land during the Cretaceous?- Geologia Croatica, 49/1, 117-127.
- MINDSZENTY, A., (2016): Bauxites: Feedbacks of System Earth at Greenhouse times. Geologia Croatica 69(1), 79–87.
- NEŽIĆ, M. (2015): Minjera - Pregled rudarske aktivnosti i prerađivačke djelatnosti podno Sovinjaka, Buzet, 160 str.
- PLENIČAR, M., POLŠAK, A. & ŠIKIĆ, D. (1969): Osnovna geološka karta SFRJ, M 1:100.000, list TRST. – Savezni geol. zavod, Beograd.
- PLENIČAR, M., POLŠAK, A. & ŠIKIĆ, D. (1973): Tumač za list Trst Osnovne geološke karta SFRJ, M 1:100.000 – Savezni geol. zavod, Beograd, 65 str.
- POROPAT, E. (1988): Rudarenje na Bužeštini u XVIII.stoljeću. (Kemijska industrija kod Sovinjaka 1786.godine). Buzetski zbornik, knjiga 12, Buzet.
- RESTALLACK, G.J., (2010): Lateritization and bauxitization events. Economic Geology 105, 655–667.
- ROLLINSON, H. R. (1993): Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Harlow, Essex, England: Longman Scientific & Technical, 352 p.

- RONOV, A.B., BALASHOV, Y.A. i MIGDISOV, A.A. (1967): Geochemistry of the rare-earths in sedimentary cycle. *Geochem. Int.*, 4, 1-17.
- RUDNICK, R.L & GAO, S. (2003): Composition of the continental crust: In: Holland, H. D. And Turkian, K. K., Eds., *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3, The Crust, Elsevier-Pergamon, Oxford, 1-64.
- SAKAČ, K., MARUŠIĆ, R. i VUJEC, S., (1993): Minjera-Svjetski značajan mineraloški i rudarski lokalitet Istre, Buzetski zbornik, knjiga 18, Buzet.
- SAKAČ, K., MARUŠIĆ, R. & VUJEC, S. (1995): The World's oldest bauxite mining. – *Travaux ICSOBA*, 22, 81-98.
- SCHULTE, R.F. & FOLEY, N.K. (2014): Compilation of gallium resource data for bauxite deposits U.S. Geological Survey Open-File Report 2013–1272, 14 p.
- SHAFFER, J. W. (1983) Bauxite Raw Materials. In *Industrial Minerals and Rocks*, 5th edn., American Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Engineers, Vol. 1, pp. 503–527.
- SLOVENEK, D. (2011): *Opća mineralogija*, Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 350 str.
- SUN S.S., & MCDONOUGH W.F. (1989): Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In *Magmatism in the Ocean Basins* (eds. A. D. Saunders and M. J. Norry, vol. 42.). The Geological Society, pp. 313–345.
- ŠINKOVEC, B. (1988): Rudna ležišta (rudišta). – U. Požar, H. (ed.): *Tehnička enciklopedija*, 11.- Jugoslavenski leksikografski zavod „Miroslav Krleža“, Zagreb, p.p. 696-705.
- ŠINKOVEC, B. & SAKAČ, K. (1991): Bauxite deposits of Yugoslavia – the state of the art.– In: *Tethyan Bauxites IGCP 287 Part II.*, *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.*, 34/4, 307–316.
- ŠINKOVEC, B., SAKAČ, K. i DURN, G. (1994): Pyritized bauxites from Minjera, Istria, Croatia. – *Natura Croatica*, 3, 41-65, Zagreb.

- ŠUŠNJARA, A. & ŠČAVNIČAR, B. (1978): Heavy minerals as provenance indices of Tertiary bauxites in Dalmatia, Yugoslavia.– 4th Intern. Congr. ICSOBA, Athens, Vol. 2. (Bauxites), 882–836.
- TAYLOR, S.R. & MCLENNAN, S.M. (1985). The Continental Crust; Its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell, Oxford. 312.
- TIŠLJAR, J. (2001): Sedimentologija karbonata i evaporita, Zagreb: Institut za geološka istraživanja, 375 str.
- VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIĆ, I. (1994): Facies succession in the Cenomanian of Istria (Western Croatia): tectonic vs. eustatic control. – First International Meeting on Permediterranean Carbonate Platforms, Abstracts, 169-171, Marseille.
- VALETON, I. (1972): Bauxites. Elsevier, Amsterdam, 216.
- 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, Northern Guizhou, China, J. Geochem. Explor., 15.
- ZHUK-POCHEKUTOV, K.A., SERDOBOVA, L.I., KATAEVA, Z.T., ANDREEVA, I.P., RYABOVA, T.V. and LAGUNOVA, E.V. (1986): Rare earth elements in anhydrites from Kacharskoe iron-ore deposits. Geochemistry (USSR), 5: 1796-1800.