

# Elementi rijetkih zemalja u oksidativnim i reduktivnim uvjetima na primjeru jurskih i paleogenskih boksita Istre

---

**Valjak, Petra**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:899159>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-22**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET  
Diplomski studij geologije

**ELEMENTI RIJETKIH ZEMALJA U OKSIDATIVNIM I  
REDUKTIVNIM UVJETIMA NA PRIMJERU JURSKIH I  
PALEOGENSKIH BOKSITA ISTRE**

Diplomski rad

Petra Valjak

G 363

Zagreb, 2021.

ELEMENTI RIJETKIH ZEMALJA U OKSIDATIVNIM I REDUKTIVNIM  
UVJETIMA NA PRIMJERU JURSKIH I PALEOGENSKIH BOKSITA ISTRE

PETRA VALJAK

*Diplomski rad je izrađen:* Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

*Sažetak*

Cilj ovog diplomskog rada bio je da se utvrdi kako elementi rijetkih zemalja ponašaju u reduktivnim i oksidativnim uvjetima. Terenskim istraživanjima uzeti su uzorci jurskih i paleogenskih boksita iz različitih lokacija na području Istre. Laboratorijskim istraživanjima napravljena je detaljna kemijska analiza, analiza spojeva željeza topivih u DCB-u i oksalatu te analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije.

Četiri glavna zaključka proizašla iz ovog rada:

1. pH/Eh uvjeti kontroliraju mineralni sastav boksita, raspodjela REE i glavnih elemenata tijekom boksitizacije i rane dijageneze. Jurski i paleogeni boksiti crvene boje nastali su u vadoznim uvjetima, sivi boksiti su nastali kao posljedica promjene hidrološkog režima kada je interakcija boksita sa slanim i slanim vodama u reduktivnim uvjetima rezultirala stvaranjem sulfidnih minerala, a bijeli su nastali kontinuiranim uništavanjem biljaka u stagnirajućim uvjetima siromašnim kisikom što je dovelo do uklanjanja željeza oko korijena.

2. Vrijednosti omjera La/Y ukazuju da su u boksitu tijekom boksitizacije generalno prevladavali bazični uvjeti, ali tijekom formiranja boksita, te tijekom rane dijageneze dolazilo je do značajnih promjena pH/Eh uvjeta u ležištu boksita koji su utjecali na mobilizaciju i redistribuciju REE. Najniži sadržaj  $\Sigma$ REE u sivom jurskom boksitu i distribucija REE u bijelom jurskom boksitu ukazuju na postojanje reduktivnih uvjeta. Utvrđene negativne i pozitivna cerijeva anomalija u jurskim boksitima jasan su indikator mobiliziranja REE u kiselim/reduktivnim uvjetima.

3. Usporedbom rezultata dobivenih DCB metodom i metodom oksalata vidi se da u uzorcima prevladavaju dobro kristalizirani oksidi i oksihidroksidi željeza.

4. Rendgenskom difrakcijom je dokazano da svi analizirani boksiti jurske starosti sadrže bemit, klorit i anatas, a dominantan mineral u uzorcima paleogenskih boksita je bemit.

*Ključne riječi:* Istra, boksit, mineralogija, jurski boksiti, paleogeni boksiti, Elementi rijetkih zemalja, reduktivni uvjeti, oksidativni uvjeti

*Diplomski rad sadrži:* 67 stranica, 25 slika, 11 tablica, 37 referenca  
*Jezik izvornika:* Hrvatski  
*Diplomski rad pohranjen:* Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb  
*Mentor:* Dr. sc. Goran Durn, redoviti profesor  
*Ocjenjivači:* Dr. sc. Goran Durn, redoviti profesor  
Dr. sc. Ivan Sondi, redoviti profesor  
Dr. sc. Stanko Ružičić, izvanredni profesor

*Datum i mjesto obrane:* 10. prosinca 2021, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

ELEMENTS OF RARE COUNTRIES IN OXIDATIVE AND REDUCTIVE  
CONDITIONS ON THE EXAMPLE OF JURASSIC AND PALEOGENIC BAUXITE IN ISTRIA

PETRA VALJAK

*Thesis completed in:* University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering  
Institute of Mineralogy, Petrology and Mineral deposits  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

*Abstract*

The aim of this thesis was to determine how REE behave in reductive and oksidative conditions. Field research took samples of Jurassic and Paleogene bauxite from different locations in Istria. In this paper, samples from the profile of Paleogene bauksite, a total of six, were processed in detail. Laboratory research performed a detailed chemical analysis, analysis of iron compounds soluble in DCB and oxalate, and analysis of mineral composition using X-ray diffraction. Important conclusions derived from this paper are as follows:

1. pH / Eh conditions control the mineral composition of bauxite, the distribution of REE and major elements during bauxitization and early diagenesis. Jurassic and Paleogene red bauxites were formed in vadose conditions, gray bauxites were formed as a result of changes in the hydrological regime when the interaction of bauxite with saline porous waters in reductive conditions resulted in the formation of sulfide minerals, and white bauxites were formed by continuous destruction of plants in stagnant poor conditions which led to the removal of iron around the roots.
2. La / Y ratio values indicate that basic conditions generally prevailed in bauxite during bauxitization, but during bauxite formation and early diagenesis there were significant changes in pH / Eh conditions in the bauxite deposit that affected the mobilization and redistribution of REE. The lowest content of  $\sum$ REE in grey Jurassic bauxite and the distribution of REE in white Jurassic bauxite indicate the existence of reductive conditions. The identified negative and positive cerium anomalies in Jurassic bauxite are a clear indicator of REE mobilization in acidic / reductive conditions.
3. A comparison of the results obtained by the DCB method and the oxalate method shows that well-crystallized iron oxides and oxyhydroxides predominate in the samples.
4. X-ray diffraction proved that all analyzed bauxites of Jurassic age contain boehmite, chlorite and anatase, and the dominant mineral in the samples of Paleogene bauxites is boehmite.

*Keywords:* Istria, bauxite, reductive conditions, oxadative conditions, mineralogy, jurassic bauxite, paleogenic bauksite, rare earth elements

*Thesis contains:* 67 pages, 25 figures, 11 tables, 37 references  
*Original in:* Croatian  
*Thesis deposited in:* Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb  
*Supervisor:* PhD Goran Durn, Full Professor  
*Reviewers:* PhD Goran Durn, Full Professor  
PhD Ivan Sondi, Full Professor  
PhD Stanko Ružičić, Associate Professor

*Date and place of defense:* December 10, 2021., Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

## SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| <b>1. UVOD</b> .....  | 1  |
| <b>2. GEOGRAFSKA OBILJEŽJA ISTRE</b> .....  | 3  |
| <b>3. GEOLOŠKA GRAĐA ISTRE</b> .....  | 5  |
| <b>4. BOKSIT</b> .....  | 9  |
| 4.1. Jurski boksiti .....   | 13 |
| 4.2. Paleogenski boksiti.....   | 15 |
| <b>5. ELEMENTI RIJETKIH ZEMALJA</b> .....   | 17 |
| 5.1. Elementi rijetkih zemalja u boksitima.....   | 18 |
| 5.2. Elementi rijetkih zemalja u oksidativnim uvjetima.....                             | 19 |
| 5.3. Elementi rijetkih zemalja u reduktivnim uvjetima .....                             | 19 |
| <b>6. METODE ISTRAŽIVANJA</b> .....   | 20 |
| 6.1. Terenska istraživanja.....   | 20 |
| 6.2. Laboratorijska istraživanja .....  | 20 |
| 6.2.1. Priprema uzoraka.....  | 20 |
| 6.2.2. Priprema uzoraka za analizu glavnih elemenata i elemenata rijetkih zemalja ..... | 23 |
| 6.2.3. Priprema uzorka za analizu ditionit topivog željeza i mangana .....              | 24 |
| 6.2.4. Priprema uzorka za analizu oksalat topivog željeza i mangana .....               | 24 |
| 6.3. Analiza ditionit i oksalat topivog željeza i mangana primjenom AAS .....           | 25 |
| 6.4. Analiza kemijskog sastava primjenom ICP-MS, XRF te ICP-ES.....                     | 27 |
| 6.5. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu .....          | 28 |
| <b>7. REZULTATI</b> .....   | 30 |
| 7.1. Rezultati analize glavnih elemenata i elemenata rijetkih zemalja.....              | 30 |
| 7.2. Rezultati analize ditionit topivog željeza .....                                   | 42 |
| 7.3. Rezultati analize oksalat topivog željeza.....                                     | 44 |
| 7.4. Usporedba ukupnog, ditionit i oksalat topivog željeza .....                        | 45 |
| 7.5. Usporedba ukupnog, ditionit i oksalat topivog mangana .....                        | 46 |
| 7.6. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu..... | 47 |
| 7.6.1. Paleogenski boksiti.....   | 49 |
| 7.6.2. Jurski boksiti .....   | 50 |
| <b>8. DISKUSIJA</b> .....   | 52 |
| <b>9. ZAKLJUČAK</b> .....   | 57 |
| <b>10. LITERATURA</b> .....   | 59 |

## POPIS SLIKA

|  |    |
|--|----|
| Slika 2.1. Istarski poluotok.....  | 3  |
| Slika 3.1. Geološka karta Istre.....   | 6  |
| Slika 3.2 Podjela Istre na bijelu, sivu i crvenu.....  | 7  |
| Slika 4.1. Krški boksit.....   | 12 |
| Slika 4.2. Lateritni boksit.....   | 12 |
| Slika 4.3. Ležište Rovinj.....   | 14 |
| Slika 4.4. Ležište paleogenskih boksita pokraj Karojbe .....                                 | 15 |
| Slika 6.1. Karta Istre s lokacijama s kojih su uzeti uzorci .....                            | 22 |
| Slika 6.2. Profil iz kojeg su uzeti uzorci 7455 do 7460.....                                 | 23 |
| Slika 6.3. Shematski prikaz AAS.....   | 25 |
| Slika 6.4. Aanalyst 700 Perkin Elmer.....  | 26 |
| Slika 6.5. Braggov zakon.....  | 29 |
| Slika 7.1. Slika 7.1. Distribucija oksida uzduž profila u ležištu Rovinj.....                | 34 |
| Slika 7.2. Trokomponentni dijagram mineraloške klasifikacije boksita prema Aleva (1994)..... | 36 |
| Slika 7.3. Slika 7.3. Distribucija LREE, MREE i HREE u uzorcima jurskih boksita.....         | 37 |
| Slika 7.4. Distribucija REE u jurskim boksitima .....  | 37 |
| Slika 7.5. Distribucija LREE, MREE i HREE u uzorcima paleogenskih boksita .....              | 38 |
| Slika 7.6. Distribucija REE u paleogenkim boksitima .....                                    | 39 |
| Slika 7.7. Distribucija REE u uzorcima boksita u ležištu Rovinj.....                         | 40 |
| Slika 7.8. Grafički prikaz anomalija cerija i europija .....                                 | 42 |
| Slika 7.9. Grafički prikaz udjela ditonit topivog željeza (mg/kg) .....                      | 43 |
| Slika 7.10. Grafički prikaz oksalat topivog željeza (mg/kg).....                             | 44 |
| Slika 7.11. Udio Feo i Fed u postotcima.....   | 46 |
| Slika 7.12. Difrakcijska slika uzoraka paleogenske starosti.....                             | 49 |
| Slika 7.13. Difrakcijska slika uzoraka jurske starosti.....                                  | 50 |

## POPIS TABLICA

|  |    |
|--|----|
| Tablica 6.1. Pregled terenskih i laboratorijskih uzoraka korištenih u izradi diplomskog rada.....  | 21 |
| Tablica 7.1. Distribucija makroelemenata u uzorcima jurskih boksita.....   | 30 |
| Tablica 7.2. Distribucija makroelemenata u uzorcima paleogenskih boksita.....  | 31 |
| Tablica 7.3. Distribucija elemenata rijetkih zemalja jurskih boksita.....  | 31 |
| Tablica 7.4. Distribucija elemenata rijetkih zemalja paleogenskih boksita.....   | 32 |
| Tablica 7.5. Cerijeve i europijeve anomalije.....  | 41 |
| Tablica 7.6. Rezultati mjerenja koncentracije oksida i hidroksida željeza pomoću AAS metode na uzorcima nakon analize oksalat topivog željeza..... | 43 |
| Tablica 7.7. Udio željeza otopljenog oksalatnom metodom ( $Fe_o$ ) i DCB metodom ( $Fe_d$ ).....   | 44 |
| Tablica 7.8. Udio željeza otopljenog oksalatnom metodom ( $Fe_o$ ) i DCB metodom ( $Fe_d$ ).....   | 45 |
| Tablica 7.9. Udio mangana otopljenog oksalatnom metodom ( $Mn_o$ ) i DCB metodom( $Mn_d$ ).....  | 47 |
| Tablica 7.10. Semikvantitativni mineralni sastav.....  | 48 |

## 1. UVOD

Istra je najveći hrvatski i jadranski poluotok. Nalazi se na sjevernome dijelu Jadrana, na teritoriju Hrvatske, Slovenije i Italije. Tradicionalno je podijeljena na tri dijela: bijela, crvena i siva Istra. Bijela Istra se nalazi na sjeveru-sjeveroistoku Istre te predstavlja izdignuto, okršeno kamenito područje Učke i Ćićarije. Građena je od okršenih krednih i paleogenskih vapnenaca. Siva Istra predstavlja je središnje područje Istre oblikovano kao depresija zapunjena flišnim materijalom. Crvena Istra nalazi se na zapadnom i jugozapadnom dijelu Istarskog poluotoka. Područje crvene Istre je zaravan izgrađena od jurskih i krednih karbonatnih stijena. Zaravan je prekrivena velikom količinom zemlje crvenice.

Vlahović i dr. (2005) u svom radu *Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Paleogeography, main events and depositional dynamics* navode kako je Istra sjeverozapadni dio nekadašnje Jadranske karbonatne platforme. Ova platforma je bila prekrivena toplim i plitkim morem u kojem su se taložile karbonatne naslage. Starost plitkovodnih karbonata je od mlađe srednje jure do paleogena. Nakon emerzije u najgornjoj kredi, uslijed transgresije talože se foraminiferski vapnenci, a produbljavanjem okoliša i klastične paleogenske naslage u obliku lapora i fliša. Istra je zajedno s otocima činila jedinstveno kopno tijekom zadnjeg glacijala.

Boksit je glavna ruda za dobivanje aluminijske, a osnovni minerali u njemu su gibsit, bemit i dijaspor. Razlikuju se lateritni i krški boksiti. Lateritni boksiti nastaju trošenjem alumosilikatnih stijena u uvjetima tople i vlažne klime i pretežno se nalaze u tropima. Krški boksiti nastali su trošenjem karbonatnih stijena u podini i/ili trošenjem materijala koji su nanoseni na karbonatnu podlogu erozijom (npr. različite alumosilikatne stijene) ili djelovanjem vjetra (npr. tuf). Boksiti istraskog poluotoka mogu se podijeliti na jurske i paleogenske boksite. Jurski boksiti na području istarskog poluotoka se nalaze između Rovinja i Poreča. Smješteni su unutar antiklinalne strukture zapadne Istre, te uz rubove transgresivnih ostataka titonskih naslaga na naslagama kimeridža u okolici Vrsara. Paleogeni boksiti, odnosno donjopaleogeni boksiti na istarskom poluotoku se pružaju u rudonosnom pojasu koji prati geološku granicu kreda – paleogen ili je paralelan s njom.

Za izradu ovog diplomskog rada koji je napravljen u sklopu EIT raw materijals projekta REEBAUKS (Prospects of REE recovery from bauksite and bauksite residue in the ESEE region) korišteno je sveukupno devet uzoraka i to šest uzoraka jurskih boksita



izuzetih po profilu u ležištu Rovinj i tri pojedinačna uzorka paleogenskih boksita na lokacijama Karojba, Kaštelir i Minjera. Odabrani su crveni, sivi i bijeli boksiti koji reflektiraju oksidativne (crveni boksiti) i reduktivne okoliše (sivi i bijeli boksiti) s ciljem utvrđivanja razlike u distribuciji poglavito elemenata rijetkih zemalja ali i ostalih glavnih i elemenata u tragovima u takvim boksitima. U uzorcima je određen udjel glavnih elemenata (tretman s  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$  i analiza primjenom KSRF), elemenata u tragovima (tretman s  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$  i analiza primjenom ICP-MS; tretman sa zlatotopkom i analiza primjenom ICP-MS/ICP-ES) i elemenata rijetkih zemalja (tretman s  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$  i analiza primjenom ICP-MS). Nadalje, u uzorcima jurskih boksita određeni su udjeli ditionit i oksalat topivih željeza i mangana (primjenom AAS). U odabranim uzorcima jurskih i paleogenskih boksita određen je mineralni sastav primjenom rendgenske difrakcije na prahu. Temeljem dobivenih rezultata i njihove obrade napravljena je interpretacija distribucije elemenata rijetkih zemalja, glavnih i elemenata u tragovima u navedenim boksitima. Također je opisana i obrazložena razlika u mineralnom sastavu između crvenih, sivih i bijelih boksita.

S ciljem boljeg razumijevanja eksploatacije REE iz boksita nastao je projekt REEBAUKS, odnosno *Prospect of REE recovery from bauksite and bauksite residue in the ESEE region*, pod pokroviteljstvom Europskog instituta inovacija i tehnologije u okviru KIC EIT Raw Materials. Projekt okuplja sudionike iz Austrije, Hrvatske, Njemačke, Mađarske, Crne Gore i Slovenije. U okviru istraživanja uzeti su podaci iz ranijih istraživanja boksita i njegovih ostataka, te novi uzorci boksita, crvenog mulja kao i podaci o kemijskim svojstvima, mineralnom sastavu te geološkim karakteristikama boksita iz zemalja sudionika projekta.

## 2. GEOGRAFSKA OBILJEŽJA ISTRE

Geografska obilježja Istre napisana su temeljem informacija nađenih na web stranici <https://www.istra-istria.hr/hr/>.

Poluotok Istra obuhvaća površinu od 3.476 četvornih kilometara (slika 2.1.), područje dijele tri države: Hrvatska, Slovenija i Italija. Slovensko primorje s Koparskim zaljevom i dijelom Piranskoga zaljeva do ušća rijeke Dragonje dio je Republike Slovenije. Najveći dio ili 3.130 km<sup>2</sup> (90% površine) pripada Republici Hrvatskoj. Većina hrvatskog dijela poluotoka nalazi se u Istarskoj županiji s 2.820 km<sup>2</sup>, dok ostali dio administrativno-teritorijalno pripada Primorsko-goranskoj županiji. Vrlo malen dio Istre, tek sjeverna strana Miljskoga poluotoka, pripada Republici Italiji.



Slika 2.1. Istarski poluotok ([www.geoportal.dgu.hr](http://www.geoportal.dgu.hr))

Istarskim poluotokom vladaju sredozemna i kontinentalna klima, sredozemna klima se postepeno mijenja duž obale te prema unutrašnjosti prelazi u kontinentalnu. Glavna obilježja sredozemne klime su topla te suha ljeta, dok su zime blage i ugodne, s godišnjim prosjekom temperatura zraka duž sjevernog dijela obale oko 14°C, a na južnom području i otocima oko 16°C. Siječanj je najhladniji mjesec sa srednjom temperaturom oko 6°C, a srpanj i kolovoz najtopliji, sa srednjom temperaturom oko 24°C. Količina padalina povećava se od zapadne obale prema unutrašnjosti, dok su karakteristični vjetrovi bura, jugo i maestral. Temperatura mora najniža je u ožujku kada iznosi između 9 °C i 11° C, a najviša je u kolovozu kada iznosi otprilike 24°C.

Najznačajniji površinski vodotoci na području Istarske županije su Mirna, Raša, Boljunčica, Dragonja, te ponornica Pazinčica, u vodoopskrbnom smislu značajnu funkciju imaju površinske akumulacije Butoniga i Boljunčica. Mirna je najduža i vodom najbogatija istarska rijeka s dužinom od 53 km. Rijeka Mirna izvire kod Buzeta, a utječe u Jadransko more blizu Novigrada. Rijeka Raša duga je 23 km, a izvire u Čepićkom polju i utječe u Raški zaljev.

Dužina istarske obale, zajedno s otocima i otočićima iznosi 539 km, zapadna obala je razvedenija, a dužina, zajedno s otocima, iznosi 327 km, dok je istočna obala kraća te njena dužina s otocima iznosi 212 km. Glavnina je istarske obale na krškom i vapnenačkom zemljištu, potapanjem krških udubina nastali su: pulska luka, medulinski zaljev, primorje Rovinja, Poreča i sl. Izdvojene vapnenačke uzvisine zaostale se kao otoci, obala je dobro razvijena s mnogo uvala, dubljih zaljeva

Blago valoviti reljefni oblici uzdižu se prema središnjem dijelu poluotoka, a najviši vrh istarskog poluotoka se nalazi na Učkoj i iznosi 1396 m. Sjeverni i sjeveroistočni rub poluotoka čini Bijela Istra, koja je dobila ime po kršu. Jugozapadno od Bijele Istre nalaze se niža pobrđa fliša, koji se sastoji od nepropusnih lapora, gline i pješčenjaka, odnosno Siva Istra. Zaravan uz morsku obalu, pokrivenu zemljom crvenicom, naziva se Crvenom Istrom.

Trećinu istarskog poluotoka prekrivaju šume, duž obale i na otocima prevladavaju borove šume i makija, koju krasi stabla crnike i planike, a istarsko tlo obiluje prirodnim znamenitostima, a samo na Brijunima raste oko 680 biljnih vrsta

Među zakonom zaštićenim predjelima u Istarskoj su županiji poznati prirodni rezervati - nacionalni park Brijuni, park prirode Učka, zaštićeni krajolik Limski zaljev,

Motovunska šuma, park šuma Zlatni rt i ornitološki rezervat Palud pokraj Rovinja, park šuma Šijana pokraj Pule i zaštićeni krajolik Kamenjak na samom jugu Istre.

### **3. GEOLOŠKA GRAĐA ISTRE**

Tijekom jure i krede Istra je predstavljala sjeverozapadni dio nekadašnje Jadranske karbonatne platforme (AdCP – vidi Vlahović i dr., 2005 i reference u tom radu), koja je potom bila prekrivena eocenskim naslagama pretežito u svome sjevernom i sjeveroistočnom dijelu, a potom i tankim prekrivačem kvartarnih naslaga. Za razliku od ostalih dijelova platforme, područje Zapadnoistarske antiklinale i susjednog Pazinskog flišnog bazena i antiklinale Savudrija–Buzet (što obuhvaća pretežiti dio Istre, osim Ćićarije u najsjevernijem dijelu i Učke duž sjeveroistočnog i istočnog ruba Istre) nije uključeno u Dinarski planinski lanac, budući da predstavlja dio nedeformiranog predgorja Jadranske mikroploče (Schmid et al., 2008; Handy i dr., 2010), odnosno njezin znatno manje tektonski poremećen dio. Općenito, slijed naslaga u Istri može se podijeliti na četiri velike sekvencije (megasekvencije), ograničene regionalnim diskordancijama obilježenim dugotrajnim stratigrafskim hijatusima, tijekom kojih su nastale kontinentalne naslage u različitim uvjetima.



Slika 3.1. Geološka karta Istre ([www.istra.lzmk.hr](http://www.istra.lzmk.hr))

Slijedeći odlomak preuzet je iz *Rudarsko-geološka studija potencijala i gospodarenja mineralnim sirovinama Istarske županije* autora Miko i dr. (2013.). Geološki poluotok Istre može se podijeliti u tri zone: Bijela Istra, Siva Istra i Crvena Istra (slika 3.2.). Bijela Istra nalazi se na sjeveru i sjeveroistoku te predstavlja izdignuto, okršeno kamenito područje Učke i Ćićarije. Ovo područje građeno je od okršenih krednih i paleogenskih vapnenaca. Siva Istra predstavlja centralno područje, odnosno depresiju zapunjenu flišnim materijalom. Crvena Istra se rasprostire na jugozapadnom i zapadnom dijelu Istarskog poluotoka. Ime duguje velikoj količini zemlje crvenice koja prekriva zaravan izgrađen od jurskih i krednih karbonatnih stijena.



Slika 3.2. Podjela Istre na bijelu, sivu i crvenu (<https://www.geotech.hr/>)

Odlomak u nastavku je napisan prema Velić i dr. (1995). Gledajući današnje opise Istra pripada sjeverozapadnom dijelu Jadranske karbonatne platforme. Stijene koje ju izgrađuju su pretežito plitkomorski vapnenci (gornji doger-eocen) te u manjoj količini od paleogenskih klastita, fliš i vapnenačke breče. Na temelju dosadašnjih istraživanja otkrivene naslage Istre mogu se podijeliti u četiri megasekvencije koje su međusobno odijeljene emerzijama različitog trajanja. Četiri megasekvencije su:

1. Bat – donji kimeridž,
2. Gornji titon – gornji apt,
3. Gornji alb – donji kampan,
4. Paleocen – eocen.

**Megasekvencija bat – donji kimeridž** je obilježena oplićavanjem naviše i pokrupnjavanjem, u vršnom dijelu se pojavljuju regresivne breče, te okopnjavanje s boksitima. Megasekvencija se na terenu može uočiti na području između Poreča i Rovinja, a karakteriziraju je različiti vapnencima podrijetla s karbonatne platforme. Prvo su prevladavali okoliši zaštićenih plićaka u plitkom subtajdalu i lagunama u kojima su se taložili srednje do debelo slojeviti madstoni i fosiliferni vekstoni. Kasnije nastupaju

visokoenergijski plićaci, a uz rubove laguna ooidni i bioklastični pješčani prudovi. Nastaju i regresivne *Rovinj i Vrsar breče*, kao rezultat ranije oplićavanja. One ujedno i obilježavaju završetak ove megasekvencije.

**Transgresivno – regresivna megasekvencija gornji titon – gornji apt** obilježena je jakom raznolikošću. Litološki prevladavaju razni tipovi peritajdalnih vapnenaca, posebice peletnih i stromatolitnih vapnenaca, uz pojave emerzijskih breča s glinovitim matriksom, zatim ranodijagenetski i kasnodijagenetski dolomiti, grejnstoni. Na terenu naslage ove megasekvencije se mogu pronaći od Poreča do Punte Furlan, te zatim zapadno od Heraka, Seline, Bala i Negrina do obale Zlatnoga Rta i sve do Veloga Brijuna. Megasekvencija započinje u gornjem titonu parasekvencijama oplićivanja naviše taloženim u tajdalnim okolišima. Ovdje su nastali vapnenci poznati kao *Kirmenjak*; arhitektonsko - građevni kamen. Slijedi taloženje vapnenaca (berijas – stariji valendis) u uvjetima relativnog oplićavanja, koji su kasnije u većoj mjeri dolomitizirani. Mlađim valendisom dominiraju parasekvencije oplićivanja, a mjestimice i okrupnjavanja. Kraj barema obilježen je pojavama grejnstona, a na prijelazu u apt dolazi do značajne regionalne promjene režima i okoliša koja zahvaća gotovo cijelu Istru. Talože se slojeviti onkoliti i baćinelski madstoni i floutstoni. Mlađi apt je obilježen emerzijom regionalnog karaktera. Završetak ove megasekvencije označavaju emerzijske breče i konglomerati, gline i crni močvarni talozi.

**Transgresivno – regresivna megasekvencija gornji alb – donji kampan** ima veliku debljinu i jako varijabilni facijesni razvoj. Slijedeći opću emerziju tijekom mlađeg apta i starijeg alba nastupila je sredinom alba, postupna, a zatim i potpuna ingresija. Stoga je ponovno uspostavljen plitkomorski taložni okoliš na cijelom dijelu platforme. Sustav nastao općom transgresijom se može podijeliti u nekoliko jedinica; peritajdalni i foreshore taložni sustav (alb), diferencijacija taložnih sustava (vrakon – cenoman), taložni sustav potopljene platforme (cenoman – turon), plitkomorski taložni sustav (turon, konijak, santon – kampan).

**Megasekvencija paleocen – eocen** najmlađa je i obuhvaća razmjerno debeli paket miješanih, karbonatnih i klastičnih, stijena. Najveći dio nalazi se unutar Pazinskog bazena i njegovih rubnih dijelova. Općenito, naslage se mogu podijeliti u četiri jedinice. Liburnijske naslage se nalaze samo u najnižim dijelovima paleoreljefa. Obilježava ih promjenjiva ingresija, s nešto slatkovodnih i brakičnih naslaga paleocenske starosti. Foraminiferski vapnenci se dijele u tri do četiri litostratigrafska varijeteta, koji su u superpozicijskom

odnosu. To su miliolidni, alveolinski i numulitni vapnenci, te diskociklinski vapnenci. Sastoje se od cijelih i fragmentiranih skeleta bentosnih foraminifera te rjeđe školjkaša, ostrakoda, ehinodermata i briozoa, s glaukonitom u višim dijelovima. Slijed predstavlja izmjenu različitih okoliša, a ovisi o lokalnim paleogeografskim osobitostima. Prijelazne naslage sačinjavaju glinoviti vapnenci, kalcitični lapori i lapori koji sadrže pojedinačne bioklaste bentosnih organizama i planktonske foraminifere. Flišne naslage su široko rasprostranjene; u Pazinskom, Labinskom i Plominskom bazenu, zatim Učki i Čićariji, a predstavljaju izmjenu karbonatnih pješčenjaka i lapora.

#### 4. BOKSIT

Boksit je lateritska stijena/tlo koja sadrži visoki udio aluminijevih hidroksida: bemita, dijaspora, gibbsita. Bemit ( $\gamma$ -AlOOH) je hidroksid koji pripada nizu bemita, kristalizira u rompskom sustavu. Obično se nalazi u obliku mikroskopski sitnih lećastih kristalića, raspršenih ljuskica ili tvori oolitične agregate, najčešće je bijele boje. Dijaspor ( $\alpha$ -AlOOH) je mineral koji pripada nizu dijaspora. Kristalizira u rompskom sustavu, te je obično bezbojan ili bijel, a od primjesa može biti crvene ili smeđe boje, najčešće se može pronaći u obliku prutičastih, vlaknastih ili sitnoljuskastih agregata. Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) kristalizira u monoklinskom sustavu, a najčešće se pojavljuje u obliku konkreција, oolitnih, zemljastih ili lističastih agregata. Bijele je boje, a od primjesa može biti ružičast, siv ili žut. Neki boksiti mogu sadržavati samo dva od tri ova minerala pa se nazivaju prema prevladavajućem mineralu.

Boksiti se javljaju u različitim bojama: svijetlo siva, ružičasta, žuta, tamno crvena ili tamno smeđa, ovisno o vrsti i veličini prisutnih čestica minerala željeza. Hematit ga boji u tamno crveno, a getit u žuto ili smeđe. Ako je nastao u reduktivnim uvjetima može biti bijele ili sive boje jer ne sadrži željezove okside. Tada u njemu mogu biti prisutni pirit i/ili markazit. Takvi boksiti koji sadrže navedene sulfide željeza najčešće su sive boje. Ukoliko boksit ne sadrži minerale željeza (željezove okside ili sulfide) najčešće je bijele boje (to je boja aluminijevih hidroksida). Najčešće imaju finu zrnatu strukturu, kompaktni su i nepravilnog loma. Ponekad mogu biti i oolitični sa zaobljenim zrnima ugrađenim u glinovitu osnovu. Geološki stari boksiti su vrlo tvrdi, dok su mlađi pretežno mekani. Boksit nastaje ispiranjem silicijevih i drugih topivih spojeva iz lateritnih tala u uvjetima tropske



do subtropske klime. Može biti i ruda aluminijska ukoliko sadrži  $>45-50\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $<20\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  te 3-5% silikata, a upravo je ova ruda glavni izvor aluminijska u cijelom svijetu. Boksit je i važan industrijski mineral i koristi se u industriji refraktornih materijala, cementnoj industriji te u razne druge namjene. S obzirom na ishodišne stijene, okoliš te način postanka mogu se razlikovati krški i lateritni boksiti.

Krški boksiti (slika 4.1.) se nalaze u onim okolišima u kojima prevladavaju karbonati, a posebice vapnenci. Rudna tijela nastala su popunjavanjem udubljenja, stoga se u podini nalaze karbonatne stijene. Veličina rudnih tijela krških boksita je u rasponu od malih rudnih tijela do rudnih tijela koja sadrže više od milijun tona boksita. Šinkovec (1988.) navodi kako krški boksiti mogu, iako nije potpuno razjašnjeno kako, nastati na tri različita načina. Prvi način je taj da su ishodišni minerali bili primjese u matičnim karbonatnim stijenama. Otapanjem karbonata ishodišni minerali stvaraju površinski sloj; zemlju crvenicu. Slijedeći način nastanka krških boksita je taj da su ishodišni minerali produkti površinskog trošenja okolnih alumosilikatnih stijena koji su vodom ili vjetrom preneseni na karbonatno područje. Posljednji mogući način postanka je taj da je ishodišni materijal zapravo vulkanski pepeo donesen vjetrom.

Combes i Bárdossy (1996) i D'Argenio i Mindszenty (1995) predlažu nekoliko načina postanka krških boksita:

#### 1. **Autohtono podrijetlo:**

Matične stijene su karbonati bogati siliciklastičnim materijalom (npr. lapor). Bárdossy (1982) za ležišta boksita nastalih na ovaj način koristi termin „Kazahstanski” tip ležišta. Ležišta su nastala trošenjem lapora ili pijeskovito-siltioznih sedimentnih stijena što znači da se boksitizacija dogodila u lateritnom okolišu trošenja. Područje u kojem je došlo do boksitizacije moralo je biti malo izdignuto zbog drenaže. Autohtoni boksiti trebali bi imati geokemijske značajke koje odražavaju bilo karakteristike siliciklastičnog materijala ili vulkanskih stijena u karbonatima ili siliciklastičnog materijala donesenog na površinu karbonata (npr. vulkanski pepeo ili čestice bogate Al). Zbog *in situ* geokemijskih procesa trošenja boksiti mogu pokazivati vertikalnu preraspodjelu pojedinih elemenata u tragovima. Autohtoni boksiti mogu se pojaviti u trijaskim i jurskim naslagama okarakteriziranim epizodama intenzivnog vulkanizma ili siliciklastičnih događaja.

## **2. Alohtono podrijetlo**

Feralitni produkti trošenja koji su možda već boksitizirani, mogu biti erodirani, transportirani te istaloženi na obližnjim okršenim terenima. Oni mogu i dalje biti podložni geokemijskim promjenama, a njihov alohtoni karakter može biti očuvan. Valeton (1991) navodi kako alohtona i autohtona kategorizacija boksita nije apsolutna. Određeni stupanj "parautohtonog" *in situ* prijenosa na krškom terenu je neizbježan. Prevladavanje alohtonije rezultat je ograničavajućih geokemijskih procesa, dok je prevladavanje autohtonosti uzrokovano vrlo učinkovitom boksitizacijom nakon taloženja.

## **3. Paraautohtono podrijetlo**

Boksitizacija se odvija u dvije faze; u prvoj dolazi do *in situ* trošenja, a u drugoj do erozije, transporta i taloženja unutar područja kojim dominiraju karbonati, a gdje se nastavlja boksitizacija. Prema Bonte (1970) kemijsko trošenje iznad neravnog krškog terena dolazi i s fizičkim procesima trošenja, što rezultira klastičnom teksturom krških boksita. Ako se ti fizički procesi odvijaju iznad podzemne vode, boksitizacija u oksidativnim uvjetima je učinkovitija što se odražava u litologiji boksita.

## **4. Paraalohtono podrijetlo**

Opis paraalohtonih boksita napisano je prema Combes (1972). Paraalohtoni boksiti su boksiti koji su nastali u okolišima okarakteriziranim uzdizanjem te transportom produkata trošenja nizbrdo, te kasnijim zatrpavanjem produkata trošenja karbonatima. Paraalohtone naslage su slične parautohtonim naslagama.



Slika 4.1. Krški boksit ( <https://www.europeana.eu/hr> )

Lateritni boksiti (slika 4.2.) su oni boksiti koji su nastali kao rezidualni produkti vrlo intenzivnog trošenja stijena bogatih aluminijem (npr. kaolinske gline, šejlovi, dijabazi i sijeniti), uz obavezno prisustvo cirkulirajućih otopina koje odnose sve komponente (Ca, K, Na, Mg i Si) osim aluminija. Ovaj tip boksita nastaje u uvjetima tople i vlažne klime i pretežno se nalazi u tropima.

Lateritni profili su obično zonalne građe. U najdonjem dijelu nalaze se neizmjenjene matične stijene. Na njima se nalazi glinoviti laterit, a u srednjem dijelu zona obogaćenja, odnosno zona s alumohidroksidima. Na površini se nalazi zona izgrađena od getita i hematita (tzv. *duricrust*).



Slika 4.2. Lateritni boksit ( <https://www.europeana.eu/hr> )

Schafer (1983) je opisao glavne uvjete za stvaranje boksita:

1. Velika propusnost stijena što dovodi do desilikacije,
2. Tropska klima s velikom količinom oborina te izmjenjivanjem vlažnih i suhih razdoblja,
3. Niski do umjereni topografski reljef koji omogućuje drenažu i razlike u razini vode,
4. Mala brzina erozije i dulji period stabilnosti što dovodi do akumulacije produkata trošenja.

#### 4.1. Jurski boksiti

Prema *Rudarsko-geološkoj studiji potencijala i gospodarenja mineralnim sirovinama Istarske županije (2013)*, ležišta i pojave jurskih boksita Istre nalaze se na području između Rovinja i Poreča te su smješteni unutar antiklinalne strukture zapadne Istre. Nalaze se i uz rubove transgresivnih ostataka titonskih naslaga koje nadliježu naslage kimeridža kod Vrsara. Istra je poznata po većem broju izdanaka boksita, a značajnija ležišta su na području Vrsara, Bralića, Gradine, Kloštra i Rovinja.

Istočno od Rovinja pronađeno je više tragova boksita. Sva ležišta su slojne građe, imaju oblik izduženih leća s nepravilnom podinskom plohom koja reflektira razvedenost paleoreljefa. Najveća debljina rudnih tijela iznosi 20 m, te je najveća u sredini rudnih tijela dok se prema rubovima smanjuje, no ovo pravilo ne vrijedi na slučaj rasjednih kontakata. Sveukupne rezerve gornjojurskih boksitnih ležišta procjenjuju se na više od 5 milijuna tona.

Gornjojurski boksiti su crvenosmeđe boje. U podinskom dijelu boksitne čestice često ispunjavaju pukotine i prsline u vezivu breča kimeridža. Glavni minerali jurskog boksita su: bemit, kaolinit, hematit, klorit i anatas. Središnji dio ležišta je siromašniji kaolinitom u odnosu na rubni dio. Gledajući ovaj omjer dubinski ove promjene nisu toliko izražene, što znači da je odnos kaolinita, bemita i hematita uglavnom stalan. Neki dijelovi ležišta su prekriveni slojem boksitične gline ili gline debljine do 0,5 m. U vršnim dijelovima nalazi se i pirit koji je uglavnom limonitiziran. Tijekom kopnene faze u gornjoj juri glinoviti materijal koji je prekrivao karbonatnu platformu je djelomično boksitiziran, što za posljedicu ima povišen sadržaj glinovite komponente u jurskim boksitima Istre. Porijeklo izvorišnog materijala boksita nije sasvim određeno smatra se kako su boksiti

nastali uslijed eolskog donosa silikatnog materijala te slijedom toga interakcijom s karbonatnim stijenama podloge u uvjetima tople i vlažne klime. Dio ishodišnog materijala mogao bi također predstavljati netopivi ostatak nastao pri trošenju karbonatnih stijena u podlozi.



Slika 4.3. Ležište Rovinj

Najveće ležište Rovinj smješteno je na glavici Mondelako (Slika 4.3.), oko tri kilometra sjevero-sjeveroistočno od grada Rovinja. Ležište zauzima površinu od oko 12 hektara, a sadrži ukupne rezerve od gotovo 9.000.000 tona, dok eksploatacijske rezerve iznose 7.085.000 tona (prosinac, 1983.). Debljina ležišta je najveća u središnjim dijelovima i iznosi 20 m. Ležište se nalazi na dodiru naslaga kimeridža i titona te predstavlja stratigrafsku prazninu trajanja od oko 6 milijuna godina. Glinoviti boksit čini većinu ležišta, s boksitičnom glinom ili boksitom s hematitom u vršnim dijelovima ležišta. Vršni dio boksita tik uz krovinu ležišta je izmijenjen, što je posljedica nastanka reduktivnih uvjeta u močvarnoj, odnosno braktičnoj sredini. Trenutno se zbog povoljnog kemijskog sastava boksit eksploatira za potrebe industrije kamene vune u Potpićanu (ROCKWOOL Adriatic d.o.o.). Iz ovog ležišta izuzeto je šest uzoraka za analize u ovom diplomskom radu.

#### 4.2. Paleogeni boksiti

Prema Rudarsko-geološkoj studiji potencijala i gospodarenja mineralnim sirovinama Istarske županije (2013) ležišta i pojave boksita donjopaleogenske starosti na istarskom poluotoku se pružaju u rudama bogatom pojasu koji prati geološku granicu kreda – paleogen ili je paralelan s istom. Velika većina ležišta nalazi na području dugom 60 km i širokom 2-3 km. To područje rasprostire se zapadno od Umaga te preko Vižinade prema jugoistoku, te između Pazina i Žminja mijenja smjer prema jugu prilikom čega se grana u dva kraka. Južni krak se preko Barbana širi južno preko Lobarike do Šišana u blizini Pule, a istočni se preko rijeke Raše širi u Labinštinu sve do Svete Nedelje. Manji broj istovrsnih ležišta boksita nalazi se na sjevernom dijelu Istre, od Buja na istok prema Buzetu. Ležišta donjopaleogenih boksita mogu se naći i na području Učke, odnosno na „*labinskom poluotoku*“ u blizini Rapca i Duge luke, te na poluotoku Koromačno. Na slici 4.2. prikazano je ležište pokraj naselja Karojba



Slika 4.4. Ležište paleogenih boksita pokraj Karojbe

Postanak paleogenskog boksitonosnog područja vezan je uz razvoj zapadnoistarske antiklinale te trajanje kopnenih faza Jadranske karbonatne platforme na području današnjeg istarskog poluotoka. Boksitna ležišta su najčešće nastala na cenomanskim vapnencima, ali bokisti u središnjoj Istri kao podlogu imaju vapnence alba ili srednjo- do gornjo-cenomanske naslage. Taloženje donjopaleogenih naslaga u najvećoj mjeri bilo je kontrolirano tektonikom, pošto trajanje kopnenih faza razvoja Jadranske karbonatne platforme na područje Istre se razlikovalo od jednog do drugog lokaliteta.

Erozijski ostatci transgresivnih eocenskih foraminiferskih vapnenaca na plitkovodnim naslagama donje krede ukazuju na postojanje dugog hijatusa. Erozijski ostatci, pojave boksita i donjopaleogene naslage na albskim, cenomanskim i mastrihtskim vapnencima, ukazuju na izraziti reljef kopna na koje je transgrediralo paleogeno more. Istraživanja provedena krajem devedesetih godina dokazala su da su povremeni tektonski pokreti postojali još od donje krede, što znači da je formiranje antiklinalne strukture čiji je središnji dio ostao kopno tijekom gotovo čitave krede započelo upravo u donjoj kredi. Prisutnost transgresivnih eocenskih foraminiferskih vapnenaca (taloženih na donjokrednim i gornjokrednim naslagama) i mnogobrojna ležišta boksita koja se nalaze na okršenom reljefu izgrađenom od albskih i cenomanskih vapnenaca, isključuje mogućnost kontinuirane sedimentacije naslaga gornje krede i njegove erozije prije početka taloženja foraminiferskih vapnenaca. U istočnom dijelu Istre, točnije na području Labinštine, kopnena faza je kratko trajala tako da su na naslagama gornje krede nakon kratke emerzije taloženi donjopaleogeni vapnenci. Mnogobrojna ležišta donjopaleogenih boksita nastala su na kontaktu vapnenaca mastrihta i paleocena.

Poznata ležišta donjopaleogenih nalaze se na Bužeštini u području Sovinjaka. Ležišta su danas potpuno iscrpljena, jer su eksploatirana jamskim radovima. Donjopaleogeni boksiti su općenito kamenog ili zemljastog izgleda, uz često prisustvo oolitskih ili pizolitskih strukture. Boksiti se uglavnom razlikuju po boji koja varira od crvene do žute. Crveni obojeni boksiti se nalaze u središtima ležišta, dok žuti boksiti se nalaze duž rubova i na površini ležišta. Postoje ležišta sačinjena od boksita samo žute ili samo crvene boje. Boja boksita je posljedica prisutnosti hematita ili getita (limonita). Postoji i tamnosivi rijetki varijetet, a pojavljuje se isključivo na području sjeverne Istre. Njegova tamnosiva boja je posljedica reduktivnog željeza, prisutnog u obliku pirita ili markazita.

Istarski donjopaleogeni boksiti dijele sličan mineralni sastav sa boksitima na ostalim dijelovima Jadranske platforme, izuzetak su boksiti na području Imotske krajine. Mineraloškom analizom je utvrđeno da je dominantan aluminijski hidroksid bemit, dok gipsit prevladava u boksitima iz okolice Imotske krajine. Boksiti Istre bogati bemitom rezultat su dehidracije gipsita u bemit što označava završnu fazu kemijskog trošenja aluminosilikata u subtropskom okolišu s potencijalno velikim brzinama izluživanja. Za ovaj diplomski rad izuzeta su tri uzorka donjopaleogenih boksita.

## **5. ELEMENTI RIJETKIH ZEMALJA**

Elementi rijetkih zemalja (REE- rare earth elements) čine skupinu od sedamnaest kemijskih elemenata, petnaest lantanida te skandij i itrij. Skandij i itrij smatraju se elementima rijetkih zemalja jer imaju tendenciju da se javljaju u istim rudnim ležištima kao i lantanidi te imaju slična kemijska svojstva. U prirodi se obično mogu pronaći svi REE u istom ležištu, s time da koncentracije svakog od elemenata su međusobno neovisne. Teško je pronaći ležište u kojem su REE zastupljeni u količini isplativoj za eksploataciju.

Gielisch i dr. (2020a) navode kako se REE dijele u dvije skupine; lake i teške elemente rijetkih zemalja. Laki elementi su: lantan, cerij, praseodimij, neodimij, prometij, samarij i europij, a teški su: itrij, gadolinij, terbij, disporzij, holmij, erbij, tulij, iterbij i lutecij. S obzirom na sve veću uporabu REE u raznim granama industrije, nužno je bolje upoznati i istražiti boksit kao potencijalni izvor. Autori dalje navode kako zbog procesa nastanka boksita koji uključuju koncentriranje REE iz detritnog matičnog materijala, boksiti sadrže i do nekoliko puta više REE u odnosu na matične stijene. Crveni mulj koji nastaje kao nusprodukt u pridobivanju glinice može se iskoristiti kao izvor REE, a u svijetu je do sada akumulirano i deponirano oko 2,7 milijardi tona toga materijala.

Većina današnje zalihe REE (70-80%) potječe iz Kine, a zatim slijedi Australija s 15%. Europi nedostaje vlastitih izvora REE, što se najviše moglo uočiti tijekom zadnje REE krize 2010. Krizu je uzrokovala Kina, odnosno ograničenja vezana za izvoz REE. Od tada se podigla svjesnost o potrebi pronalaženja izvora REE u Europi. Prema Gielisch i dr. (2020b) jedan perspektivan izvor se nalazi na Grenlandu, a drugi u južnoj Švedskoj.



Najkritičniji problem vezan za eksploataciju REE iz boksita je opasnost za okoliš, s obzirom na to da je crveni mulj prijetnja okolišu. Crveni mulj se dugo vremena smatrao kao velika opasnost po okoliš zbog svoje alkalnosti koja proizlazi iz Bayerova procesa, ali i zbog sadržaja metala. Kao primjer može se navesti odlagalište crvenog mulja i lužine na području Obrovca (napuštena Tvornica glinice Jadral). Neka ležišta REE također nose određeni rizik od radioaktivnosti zbog svojstvene mineralogije (na primjer, monazit).

### 5.1. Elementi rijetkih zemalja u boksitima

Gielischi dr. (2020b) opisali su prisutnost REE u boksitima i crvenom mulju. Navode kako se u boksitu REE obično nalaze u fazama koje su formirane *in situ* procesima boksitizacije, odnosno u mineralima poput parizita i florencita, ili mogu predstavljati ostatak matičnog materijala u mineralima poput monacita ili ksenotima. Radusinović i dr. (2017) su ustvrdili kako monacit i ksenotim mogu biti autigeni minerali u nekim ležištima boksita. Borra i dr. (2015) su kroz istraživanja potvrdili kako minerali koji sadrže REE u boksitu nisu podložni Bayerovom procesu, te su povezani s željezovim oksidima, npr. getitom.

Maksimović i Pantó (1991) su u svom članku opisali geokemijske karakteristike REE u krškim boksitima Grčke i država bivše Jugoslavije. Zaključili su kako se tijekom boksitizacije REE koncentriraju pri dnu ležišta, ponekad u obliku autigenih minerala. Bazična svojstva REE su jako bitan faktor kod koncentriranja REE u sedimentnim naslagama. U krškom okolišu, gdje je voda bazična, glinom bogate naslage nakupljene u depresiji biti će obogaćene LREE, dok će HREE biti odnesen putem otopina.

Mondillo i dr. (2019) radili su istraživanje na boksitima južne Francuske kako bi utvrdili karakteristike REE u oksihidroksidima aluminijske i željezne. Utvrdili su da je pozitivna Ce anomalija uočena u uzorcima boksita povezana sa stvaranjem cerianita, ali i s oksidacijom  $Ce^{3+}$  u  $Ce^{4+}$ , te inkorporacijom/adsorpcijom  $Ce^{4+}$  u/na Fe-oksi-hidrokside. Oksidacija Ce te precipitacija  $CeO_2$  se dešava pri pH 5-6. Povećanu koncentraciju LREE na dnu profila objašnjavaju na slijedeći način; pri vrhu profila dolazi do izluživanja REE uslijed niskog pH, što može biti uzrokovano smanjenjem ionske jakosti što pak dovodi do redukcije  $Ce^{4+}$  u  $Ce^{3+}$ . Nadalje, trovalentni ioni REE vodom se transportiraju prema dolje, i formiraju stabilne spojeve.

## 5.2. Elementi rijetkih zemalja u oksidativnim uvjetima

Geodyn i dr. (2019) su u svom članku o mobilnosti elemenata rijetkih zemalja (REE) u boksitu na primjeru ležišta Kanisheeteh opisali kako se REE ponašaju u oksidativnim uvjetima. Za potrebe kemijske analize uzeto je 30 uzoraka s profila boksita te tri uzorka dijabaza s istraživanog područja koji su zatim bili poslani u Kanadu na testiranje ICP-MS metodom. Rezultati su pokazali kako se ukupna količina REE povećava od vrha prema dnu profila. Lantanide su razdvojili u četiri skupine i pratili koncentraciju te četiri skupine kroz profil. Uočili su kako su krivulje ukupne koncentracije REE i krivulje koncentracije svake od četiri skupine lantanida istovjetne za prvih 6,5 m profila, a nadalje se počinju mijenjati. Promjena nagiba krivulja je rezultat povišenja pH otopine koja je sudjelovala u procesu boksitizacije. Lantanidi zadnje četvrtine (erbij, tulij, iterbij, lutecij) su osjetljivi na promjene pH i bolji su odraz paleoredoks uvjeta. Njihova koncentracija naglo pada u dva uzorka što su autori povezali s promjenom pH, odnosno da je gornji dio profila bio izložen niskom pH, a donji višem.

Koncentracija cerija se povećava od početka profila do 6,5 m, nakon čega se počinje mijenjati. Cerij je element koji je jako osjetljiv na promjenu oksidacijskih uvjeta, pa se u oksidativnim uvjetima trovalentni cerij prelazi u četverovalentni cerij, koji ima viši naboj i isti ionski radijus. On je manje mobilan u odnosu na ostale trovalentne REE. Oksidacijski uvjeti u okolišu uzrokuju povećanje koncentracije četverovalentnog cerija.

Prema Dai (1987) u reduktivnim uvjetima povećava se koncentracija spojeva CO, CH<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> i HS<sup>-</sup> u vodenim sustavima. U takvim okolišima Eu<sup>2+</sup> ostaje stabilan, ali u oksidativnim uvjetima Eu<sup>3+</sup> je zastupljeniji te da bi se precipitirao potrebne su mu jake baze kao što su OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Abedini i dr. (2020) su u svom istraživanju potvrdili prisutnost trovalentnog europija što znači da je boksit taložen u oksidacijskim uvjetima uz niski pH.

## 5.3. Elementi rijetkih zemalja u reduktivnim uvjetima

Davranche i dr. (2011) su napravili istraživanje kako bi odredili mehanizam otpuštanja elemenata rijetkih zemalja u reduktivnim uvjetima. Organska materija koja se nalazi u tlu je izvor REE tijekom redukcije tla, a redukcija Fe(III)-oksidohidroksida je indirektan proces koji pridonosi oslobađanju REE. Njihova studija objašnjava postojanje Fe(III)-oksidohidroksida siromašnih s REE, povezanih s organskom materijom. Biološki

reducirana nakupina Fe(III) se formira uslijed reoksidacije Fe(II) u reduktivnim uvjetima. U takvim oksidacijskim uvjetima, pH je nizak, a koncentracija organske materije je visoka, što poboljšava kompleksaciju REE s izrazito elektronegativnim organskim molekulama.

Laveuf i dr. (2012) proučavali su REE „otisak” na mineralima koji izgrađuju horizonte tla kako bi mogli koristiti taj „otisak” za određivanje pedoloških svojstava proizašlih iz redoks uvjeta. Identificirali su REE „otisak” glavnih minerala u istraživanom tlu (Mn-oksidi, ferihidrit, getit, apatit i feldspati). Dobiveni rezultati pokazuju da REE „otisak” se može razlikovati ovisno o redoks uvjetima. Ovi rezultati pokazuju da pozitivna Ce anomalija u manganovim oksidima u Fe-Mn koncentracijama indicira frekvenciju i intezitet redoks uvjeta tijekom fluktuacije podzemne vode. No ovu hipotezu je potrebno daljnje istražiti kako bi se mogla potvrditi.

## **6. METODE ISTRAŽIVANJA**

### **6.1. Terenska istraživanja**

Za izradu ovog diplomskog rada koji je napravljen u sklopu EIT raw materijals projekta REEBAUX (Prospects of REE recovery from bauksite and bauksite residue in the ESEE region) korišteno je sveukupno devet uzoraka i to šest uzoraka jurskih boksita izuzetih po profilu u ležištu Rovinj i tri pojedinačna uzorka paleogenskih boksita na lokacijama Karojba, Kaštelir i Minjera. Odabrani su crveni, sivi i bijeli boksiti koji reflektiraju oksidativne (crveni boksiti) i reduktivne okoliše (sivi i bijeli boksiti) s ciljem utvrđivanja razlike u distribuciji elemenata rijetkih zemalja glavnih elemenata u takvim boksitima.

### **6.2. Laboratorijska istraživanja**

#### **6.2.1. Priprema uzoraka**

Priprema uzoraka napravljena je laboratoriju na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu. Karta lokacija s kojih su uzeti uzorci prikazana je na slici 6.1., a na slici 6.2. prikazan je profil s kojeg su uzeti uzorci 7455 do 7460. Uzorcima koji su izuzeti s određenih lokacija dodijeljeni su laboratorijski brojevi (tablica 6.1.). Uzorci su grubo usitnjeni pomoću čekića i tako dobiven materijal je za svaki pojedinačni uzorak homogeniziran. Potom je svaki homogenizirani

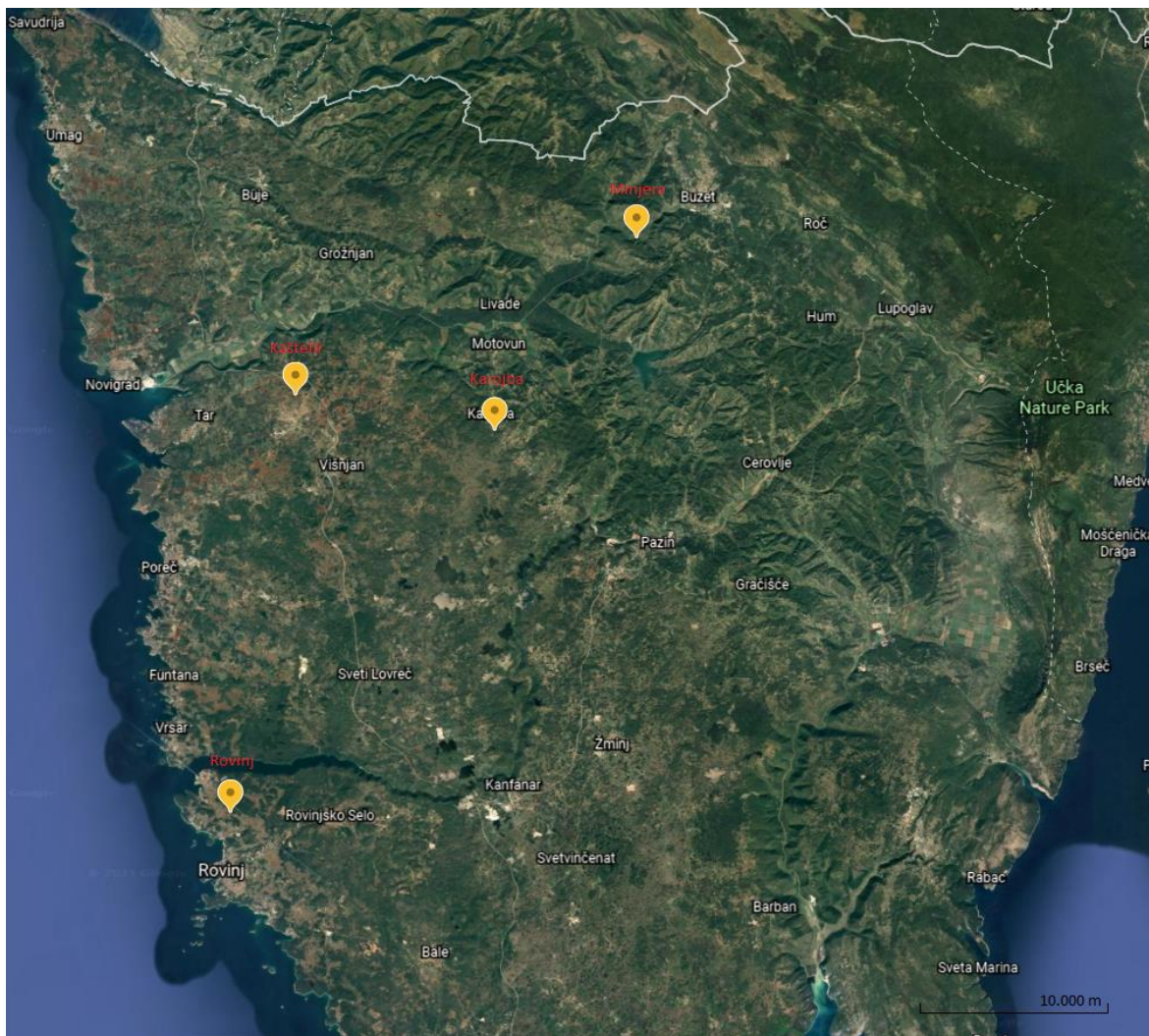
uzorak podijeljen na četiri dijela i to za:

1. određivanje udjela glavnih elemenata, elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja
2. određivanje ditionit i oksalat topivog željeza i mangana (šest uzoraka jurskih boksita).
3. određivanje kvalitativnog mineralnog sastava (odabrani uzorci jurskih i paleogenskih boksita)

Preostali dio uzoraka je spremljen.

Tablica 6.1. Pregled terenskih i laboratorijskih uzoraka korištenih u izradi diplomskog rada

| Terenska oznaka uzorka | Dubina s koje je uzet uzorak (m) | Laboratorijska oznaka | Starost krovine | Boja uzorka | Koordinate lokacija uzorka   |
|------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------|-------------|------------------------------|
| Karojba-1              | -                                | 7449                  | Eocen           | Crveni      | 45°17'34.9"N<br>13°49'33.5"E |
| Kaštelir-1             | -                                | 7451                  | Eocen           | Crveni      | 45°18'35.7"N<br>13°41'20.2"E |
| Minjera2-1             | -                                | 7461                  | Eocen           | Sivi        | 45°23'11.7"N<br>13°55'23.1"E |
| Rovinj1-1              | 0                                | 7455                  | Gornji titon    | Crveni      | 45°06'29.6"N<br>13°38'45.1"E |
| Rovinj1-2              | +3,5                             | 7456                  | Gornji titon    | Bijeli      | 45°06'29.6"N<br>13°38'45.1"E |
| Rovinj1-3              | +3,5                             | 7457                  | Gornji titon    | Crveni      | 45°06'29.6"N<br>13°38'45.1"E |
| Rovinj1-4              | +7                               | 7458                  | Gornji titon    | Crveni      | 45°06'29.6"N<br>13°38'45.1"E |
| Rovinj1-5              | +9                               | 7459                  | Gornji titon    | Crveni      | 45°06'29.6"N<br>13°38'45.1"E |
| Rovinj1-6              | +9,4                             | 7460                  | Gornji titon    | Sivi        | 45°06'29.6"N<br>13°38'45.1"E |



Slika 6.1. Karta Istre s lokacijama s kojih su izuzeti uzorci ([www.googleearth.com](http://www.googleearth.com))



Slika 6.2. Pozicije uzoraka izuzetih u ležištu Rovinj (uzorci 7455 do 7460)

#### 6.2.2. Priprema uzoraka za analizu glavnih elemenata i elemenata rijetkih zemalja

Priprema uzorka sastojala se u usitnjavanju uzorka pomoću ahatnog tarionika. Usitnjeno je otprilike 30 g po uzorku. Navedeni materijal je spakiran u papirnate vrećice i poslan u komercijalni laboratorij Bureau Veritas Minerals u Krakow (Poljska). Navedeni laboratorij odabran je zato jer su svi sudionici projekta REEBAUX koristili isti laboratorij i analitičku proceduru da bi se rezultati mogli međusobno uspoređivati. Odabran je komercijalni kombinirani paket upravo za boksite i to KSF701+LF100EKST+TC00(CiS). U uzorcima je određen udjel glavnih elemenata (tretman s  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$  i analiza primjenom XRF), elemenata u tragovima (tretman s  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$  i analiza primjenom ICP-MS; tretman sa zlatotopkom i analiza primjenom ICP-MS/ICP-ES) i elemenata rijetkih zemalja (tretman s  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$  i analiza primjenom ICP-MS). Ukupni sumpor i ugljik određeni su pomoću uređaja Leco.

### 6.2.3. Priprema uzorka za analizu ditionit topivog željeza i mangana

Pansu i Gautheyrou (2006) navode kako se ova analiza koristi kako bi se iz uzorka uklonili kristalizirani oksidi željeza, slabokristalizirani oksidi željeza, organski željezovi i aluminijski organski kompleksi. Ova metoda se temelji na redukciji, a ditionit je glavni reducens. Željezo se ostaje u otopini kao  $\text{Fe}^{2+}$  formirajući komplekse s citričnom kiselinom u sustavu puferiranom na pH 7,3 djelovanjem natrijevog bikarbonata.

Uzorci su za analizu pripremljeni prema metodi Mehra i Jackson (1960), koja je modificirana prema Schwertmannu. Homogenizirani uzorci su usitnjeni u ahatnom tarioniku u frakciju čestica  $<2$  mm. Količina uzorka potrebna za jednu analizu iznosi 1 g, koji se stavlja u kivetu od 100 ml i dodaje se 40 ml 0,3 M otopine natrijevog citrata ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) i 10 ml 1 M otopine natrijevog hidrogenkarbonata ( $\text{NaHCO}_3$ ). Kiveta se postavi u vodenu kupelj te se grije 15 minuta na  $80^\circ\text{C}$  i doda se 0,5 g natrijevog ditionita ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Poslije miješanja sa staklenim štapićem dodaje se još jedna porcija od 0,5 g natrijevog ditionita i ostavi se na grijanju 15 minuta. Ukoliko nakon postupka uzorak ne izbljedi, ponavlja se otapanje. Ukoliko je uzorak izbljedio, kiveta se vadi iz vodene kupelje, ohladi se te se centrifugira i bistra otopina se prenese u bočicu od 100 ml. Uzorak se opere s 20 ml 0,1 M  $\text{MgCl}_2$ , centrifugira se i bistra otopina se doda otopini u bočici. Nakon provedenog pokusa određuje su udio željeza.

### 6.2.4. Priprema uzorka za analizu oksalat topivog željeza i mangana

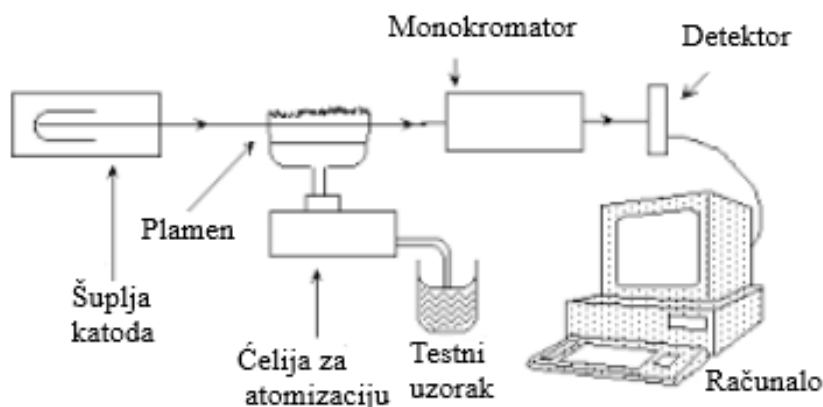
Prema Pansu i dr. (2006) iz uzorka se mogu ukloniti alofani, aluminijski organski kompleksi, slabokristalizirani hidroksidi željeza i aluminijski. Filosilikati su slabo zahvaćeni postupkom. Oksalatna kiselina i amonijev oksalat započinju procese protonizacije, kompleksacije i redukcije te na taj način uzrokuju transfere protona, elektrona i iona.

Ova metoda izvodi se na uzorku usitnjenom na frakciju  $<2$  mm. 2g uzorka stavi se u bočicu od 100 ml i doda se 50 ml oksalatne otopine (65,53g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 96,65\text{g}$   $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{l}$  dest.  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{pH} \approx 3$ ). Proces dodavanje otopine mora se raditi u mraku pošto na svjetlu dolazi do brze oksidacije. Može se koristiti jedino slabo crveno svjetlo, ali ne više od 1 min. Nakon dodavanja bočice s uzorkom se tresu na tresilici 2 sata, a zatim njihov sadržaj filtrira na plavu filter vrpču (filter plave vrpce mora se prije filtriranja izvagati). Filtriranje se vrši u mraku (samo kod ispiranja taloga destiliranom vodom može biti upaljeno crvenom svjetlo). Filtrat se skuplja u volumetrijsku tikvicu od 100 ml i zatim se nadopuni destiliranom vodom do prstenaste oznake. Filter s talogom se zatim osuši na

vodenoj kupelji. Razlika između masa se izračunava tako što se masa filter papira nakon filtriranja oduzme od mase filter papira prije filtriranje. Prilikom izrade uzoraka i provođenja pokusa priprema se i obrađuje slijepa proba reagensa.

### 6.3. Analiza ditionit i oksalat topivog željeza i mangana primjenom AAS

Slijedeći odlomak napisan je prema García i Báez (2012). Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) je instrumentalna analitička metoda kojom se mjeri koncentracija elemenata prisutnih u uzorcima. Pomoću ove metode može se određivati koncentracija većine elemenata u periodnom sustavu, izuzev plemenitih plinova, halogenih elemenata i elemenata koji izgrađuju katodu. Za atomizaciju uzorka se koristi plamen. Atomski apsorpcijski spektrometar sastoji se od izvora zračenja, ćelije za atomizaciju, monokromatora, detektora i računala. Shematski prikaz atomskog apsorpcijskog spektrometra nalazi se na slici 6.1.

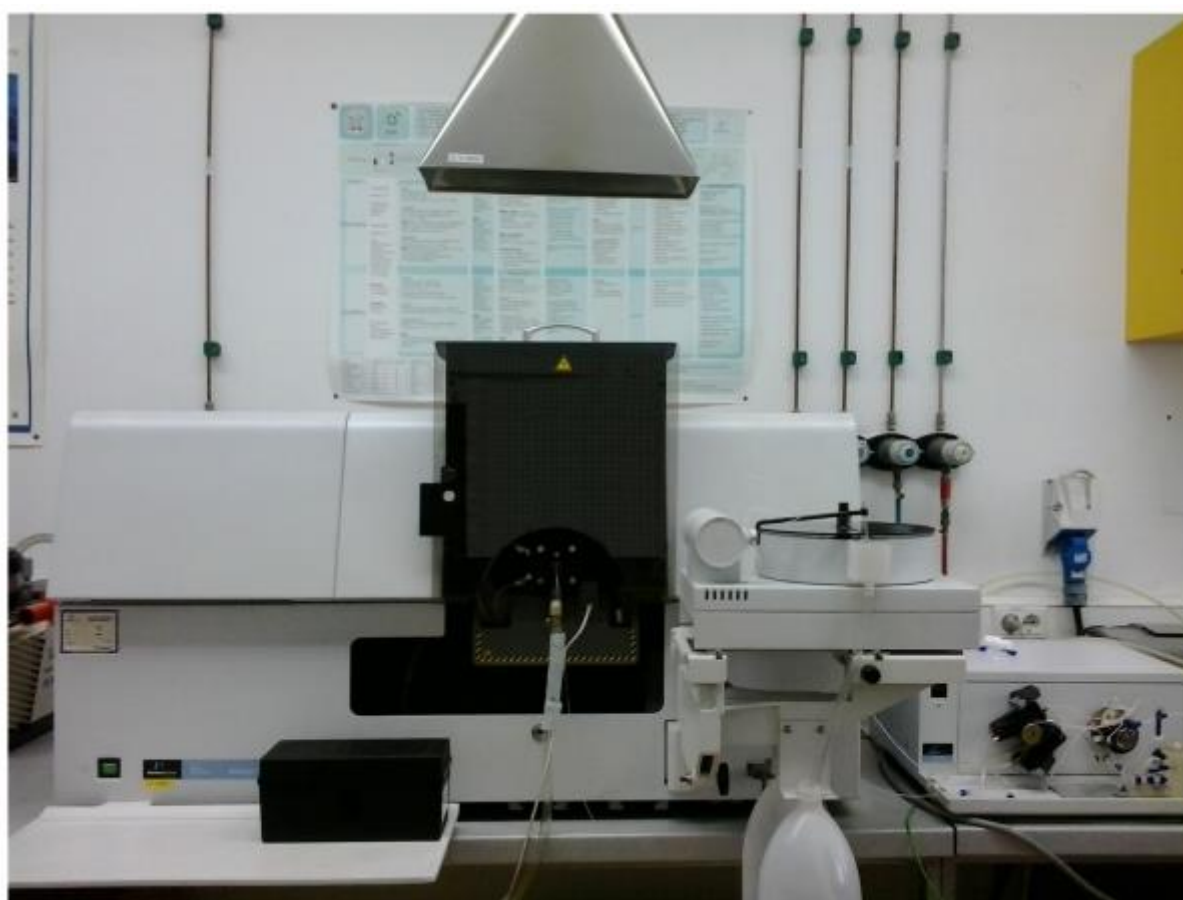


Slika 6.3. Shematski prikaz AAS (prilagođeno od Prasad Vista (2015))

Atomi apsorbiraju ultraljubičasto zračenje i zračenje vidljivog djela spektra i čine prijelaz u viši nivo energije. Metode atomske apsorpcije mjere količinu energije u obliku fotona svjetlosti koje apsorpira uzorak. Detektor mjeri valne duljine svjetlosti koju prenosi uzorak i uspoređuje ih s valnim duljinama koje su izvorno prošle kroz uzorak. Energija potrebna da bi elektron napustio atom poznata je kao ionizacijska energija i specifična je za



svaki kemijski element. Kad se elektron kreće iz jedne energijske razine u drugu unutar atoma, foton emitira energiju. Atomi elementa emitiraju karakterističnu spektralnu liniju. Svaki atom ima svoj zasebni obrazac valnih duljina na kojima će apsorbirati energije. To omogućuje kvalitativnu analizu uzorka. Koncentracija se izračunava na temelju Beer-Lambertova zakona. Apsorbancija je izravno proporcionalna koncentraciji analiziranog elementa. Koncentracija se obično određuje iz kalibracijske krivulje, dobivene primjenom standarda poznate koncentracije. Uzorci korišteni u ovom diplomskom radu su analizirani na uređaju Aanalyst 700 Perkin Elmer (slika 6.2.)



Slika 6.4. Aanalyst 700 Perkin Elmer ( <https://sestar.irb.hr/> )

#### 6.4. Analiza kemijskog sastava primjenom ICP-MS, XRF te ICP-ES

Prema Ammann (2007) induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom (ICP-MS) rutinski se koristi u mnogim poljima istraživanja kao što su geologija, ekologija, biologija i forenzičke znanosti. Kao ionizacijski izvor koristi se induktivno spregnuta plazma, što je čini idelanim raspršivačem zbog velika gustoće iona i visoke temperature u plazmi. Izvršna svojstva poput visoke osjetljivosti (ppm – ppb), relativna tolerancija na sol i najveća točnost kvantifikacije dovode do nespornih performansi ICP MS u učinkovitom otkrivanju, identificiranju i pouzdanoj kvantificiranju elemenata u tragovima. Sve veća dostupnost relevantnih referentnih spojeva i visoka selektivnost razdvajanja proširuju molekularnu identifikacijsku sposobnost ICP MS-a. ICP MS je učinkovit i vrlo visok osjetljiv alat za otkrivanje relevantnih i nepoznatih spojeva usmjerenih na ciljni element.

Princip rada preuzet je iz Thomas (2004). Metoda ICP MS započinje uvođenjem uzorka u nebulizator gdje se uzorak miješa s pinom te se stvara aerosol. Aerosol se zatim usmjeravaju na kvarcnu baklju gdje prolazi različite faze desolvacije, isparavanja, atomizacije i ionizacije. Uzorak se ovdje pretvara u plin, a upravo je pretvorba uzorka iz aerosola u plin najbitnija uloga baklje. Nastali ioni prenose se do međusklopa koji omogućuje kontinuirani tok iona plina iz plazme u maseni spektrometar unutar kojeg vlada vakuum. Međusklop je građen od dva stošca čiji se otvori nalaze u vakuumu. Prije ulaska u maseni spektrometar ioni prolaze kroz set leća koje usmjeravaju tok iona u maseni spektrometar. Najčešće se koristi kvadrupolni maseni analizator, a najčešći detektor koji se koristi je multiplikator elektrona. Ovaj analizator koristi kombinaciju električnih polja istosmjerne i izmjenične struje iona. Pri izlasku iz kvadrupolnog analizatora ion udara u diodu što uzrokuje oslobađanje sekundarnih elektrona. Ti sekundarni elektroni zatim udaraju u sljedeću diodu i dolazi do oslobađanja još dodatnih elektrona. Multiplikator elektrona detektira svaki ion koji izlazi iz analizatora. Detektor registrira ukupni signal dajući na koncu maseni spektar.

Odlomak koji slijedi napisan je pomoću Thompson (1989). Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) je instrumentalna analitička metoda koje se koristi u svrhu određivanja sadržaja glavnih elemenata i elemenata u tragovima. Ova metoda ima odlične analitičke značajke kao što su velika preciznost, selektivnost, osjetljivost, niske detekcijske granice, mogućnost simultane multielementne analize. Temeljni procesi u metodi ICP-AES uključuju tri osnovna koraka: stvaranje atoma i/ili iona, njihovo pobuđivanje u visokotemperaturnom izvoru i detektiranje emitiranog

zračenja. Tekući uzorak unutar instrumenta konvertira se u aerosol pomoću nebulizatora te kao takav unosi u ICP baklju gdje otapalo isparava i pobuđuju se elektroni. U sprej komori, velike kapljice odvajaju se u otpad, a fine male kapljice se odvođe do plazmi. U plazmi se pobuđuju ioni, a pri povratku u osnovno stanje dolazi do emisije zračenja karakterističnih valnih duljina za pojedini element te je upravo intenzitet tog emitiranog zračenja mjera koncentracije analita u plazmi. Zračenje se detektira i pretvara u električne signale koji se potom konvertiraju u informacije o koncentracijama elemenata.

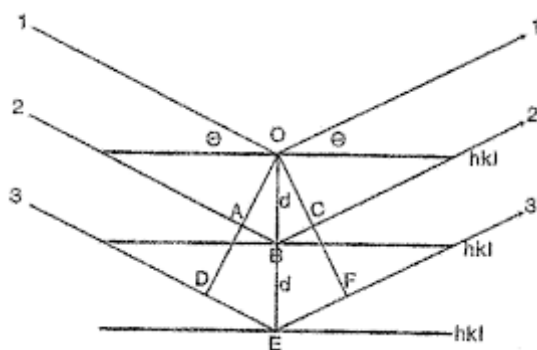
Slijedeće poglavlje napisano je prema Verma (2007). XRF ili rendgenska fluorescentna analiza je nedestruktivna analitička tehnika rendgenske emisijske spektroskopije. Ova tehnika je brza i jednostavna za korištenje, a omogućuje istodobno otkrivanje mnogih elemenata u krutini ili tekućini, čak i u onim slučajevima kada su dostupne male količine uzoraka. Elementi su prepoznati po valnim duljinama, odnosno XRF je metoda koja se temelji na pobuđivanju atoma ispitivanog uzorka rendgenskim zračenjem, emisijom fluorescentnoga zračenja iz materijala, karakterističnog za elementni sastav. XRF je učinkovit i moćan analitički alat za glavne, sporedne i elementarne analize u raznim područjima poput biologije, geologije, ekologije, medicine, arheologije i forenzičke znanosti.

#### 6.5. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Opis rendgenske difrakcije na prahu napisan je prema Slovenec (2011). Rendgenska difrakcija na prahu je nedestruktivna analiza kojom se određuju minerali i stupanj kristaliniteta pomoću difrakcije rendgenskih zraka. U rendgenskim cijevima dolazi do stvaranja rendgenskih zraka uslijed zagrijavanja katode. Pobuđeni elektroni izlaze iz užarene katode i udaraju u anodu. Najviše se koristi Cu anoda, koja ima karakteristično zračenje  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda_{\text{K}_\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Ukoliko dođe do sudara između elektrona i Cu anode nastaje tzv. „*bijelo zračenje*”, odnosno kontinuirani spektar koji ima oštru granicu u kratkovalnom području. Ako elektron izbije neki od unutrašnjih atoma unutar anode dolazi do linijskog spektra koji je karakterističan za materijal anode. Prilikom prolaska rendgenskih zraka kroz razne tvari njihov intenzitet slabi što je uzrokovano apsorpcijom i difrakcijom zračenja na atomima.

Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine valne duljine rendgenskih zraka što omogućuje difrakciju, a raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru,

registriran na filmu ili pomoću brojača, naziva se difrakcijska slika. Do difrakcije u prostoru dolazi samo kod određenih valnih duljina ili kod određenih orijentacija rešetka u odnosu na upadni snop. Difrakcija na nekom skupu mrežnih ravnina (hkl) s međumrežnim razmakom  $d_{hkl}$  dolazi samo uz onaj kut  $\theta_{hkl}$  za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelobrojnom umnošku valnih duljina, odnosno uz uvjet poznat kao Braggov zakon :  $2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda$  ( $n = 1,2,3,\dots$ ). Ovaj zakon nameće točno određene uvjete za ( $\theta$ ) i ( $\lambda$ ) da bi došlo do difrakcije rendgenskih zraka. Ilustrativni prikaz Braggova zakona nalazi se na slici 6.3.



Slika 6.5. Braggov zakon ([www.phy.pmf.unizg.hr](http://www.phy.pmf.unizg.hr))

Analiza homogeniziranih uzoraka provedena je primjenom Philipsovog difraktometra s brojačem, grafitnim monokromatorom i uz korištenje  $\text{CuK}\alpha$  zračenja ( $U=34\text{kV}$ ,  $I=18\text{mA}$ ). Snimljene su difrakcijske slike originalnih osušenih uzoraka i to crveni (7455), bijeli (7456) i sivi boksit (7460) jurske starosti, te tri uzorka paleogenskih boksita i to dva crvena (7449 i 7451) i jedan sivi boksit (7461).

## 7. REZULTATI

### 7.1. Rezultati analize glavnih elemenata i elemenata rijetkih zemalja

Na uzorcima jurskih i paleogenskih boksita određen je sadržaj glavnih elemenata izražen u obliku oksida (tablica 7.1 i 7.2.) i sadržaj elemenata rijetkih zemalja (tablica 7.3. i 7.4.). Uzorci jurskih boksita izuzeti su samo na jednoj lokaciji, dok su paleogenski izuzeti s tri različite lokacije. Elementi rijetkih zemalja podijeljeni su na lake (LREE), teške (HREE) i srednje elemente rijetkih zemalja (MREE). LREE uključuje REE od La do Gd, HREE uključuje REE od Tb do Lu, MREE uključuje Sm, Eu i Gd.

Tablica 7.1. Distribucija glavnih elemenata u uzorcima jurskih boksita

| %                              | 7455  | 7456  | 7457  | 7458  | 7459  | 7460  |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 14,24 | 18,21 | 14,48 | 14,36 | 16,77 | 29,23 |
| TiO <sub>2</sub>               | 2,36  | 2,79  | 2,17  | 2,06  | 1,94  | 1,43  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 49,69 | 60,03 | 47,99 | 48,03 | 47,01 | 34,25 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19,86 | 1,78  | 21,68 | 21,85 | 19,61 | 10,18 |
| MgO                            | 0,65  | 0,83  | 0,68  | 0,69  | 0,69  | 2,50  |
| MnO                            | 0,23  | 0,08  | 0,19  | 0,18  | 0,16  | 0,03  |
| CaO                            | 0,20  | 0,25  | 0,23  | 0,32  | 0,20  | 0,92  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,07  | 0,07  | 0,09  | 0,07  | 0,07  | 0,09  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,38  | 0,47  | 0,31  | 0,28  | 0,32  | 1,30  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,04  | 0,03  | 0,04  | 0,04  | 0,04  | 0,04  |
| LOI                            | 11,6  | 14,2  | 11,5  | 11,6  | 11,6  | 16,6  |
| TOT/S                          | <0,02 | <0,02 | <0,02 | 0,02  | 0,05  | 6,71  |
| SO <sub>3</sub>                | 0,03  | 0,03  | 0,03  | 0,12  | 0,15  | 1,50  |
| Σ                              | 99,35 | 98,77 | 99,39 | 99,6  | 98,56 | 98,07 |

Tablica 7.2. Distribucija glavnih elemenata u uzorcima paleogenskih boksita

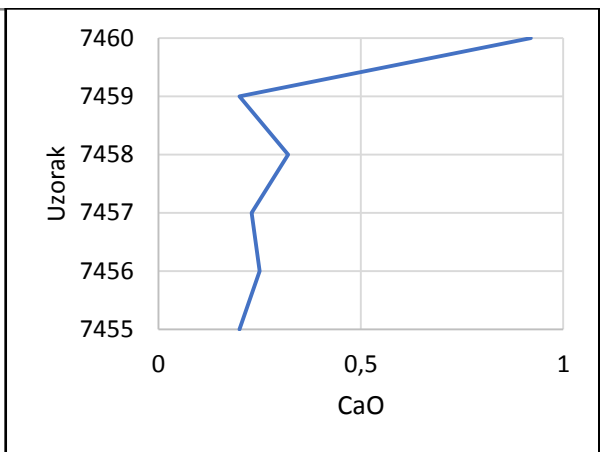
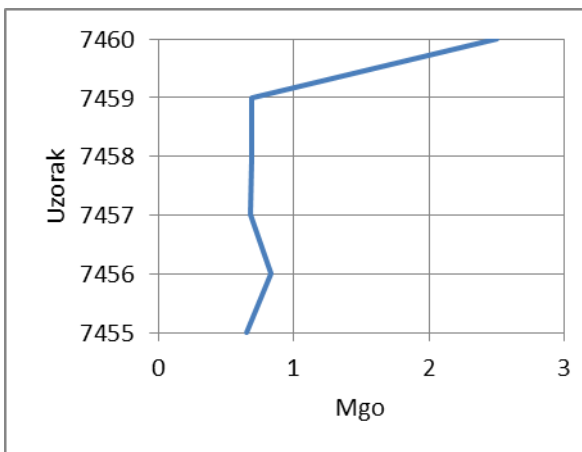
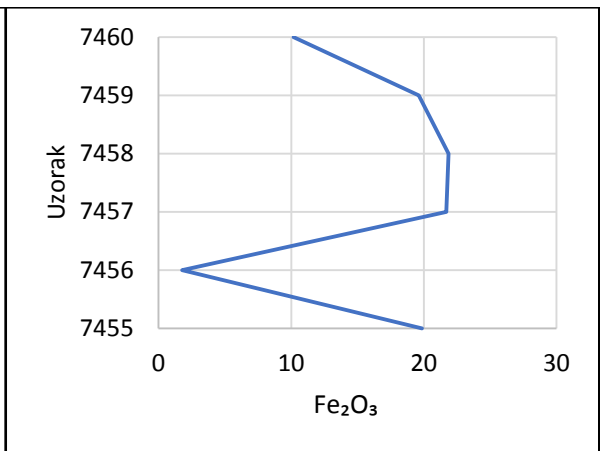
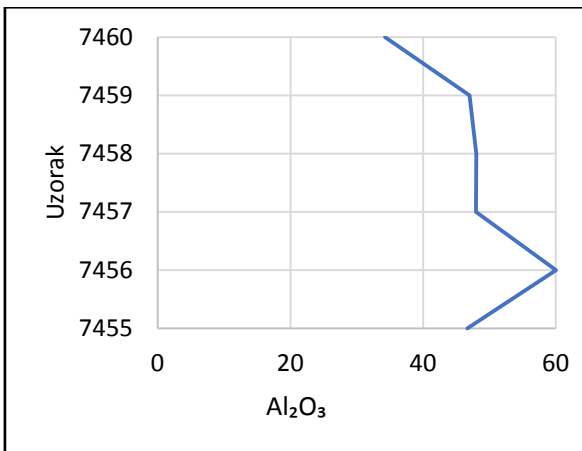
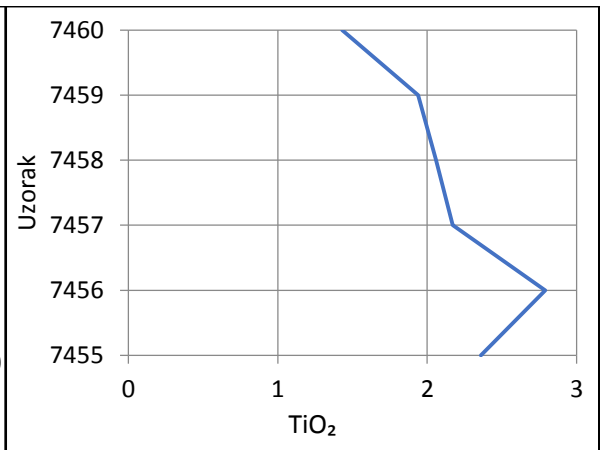
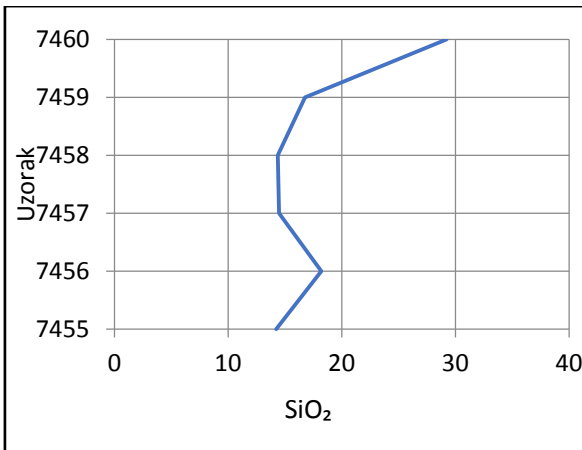
| %                              | 7449  | 7451  | 7461  |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 1,91  | 12,18 | 1,79  |
| TiO <sub>2</sub>               | 3,15  | 2,45  | 3,21  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 56,52 | 50,38 | 49,84 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 23,94 | 16,03 | 19,95 |
| MgO                            | 0,13  | 0,21  | 0,11  |
| MnO                            | 0,14  | 0,03  | 0,03  |
| CaO                            | 0,05  | 0,16  | 0,24  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,03  | 0,13  | 0,08  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,05  | 0,21  | 0,01  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,05  | 0,16  | 0,07  |
| LOI                            | 12,2  | 17,0  | 24,1  |
| TOT/S                          | 0,05  | 0,22  | 14,47 |
| SO <sub>3</sub>                | 0,17  | 0,73  | >10   |
| Σ                              | 98,34 | 99,67 | 99,43 |

Tablica 7.3. Distribucija elemenata rijetkih zemalja jurskih boksita

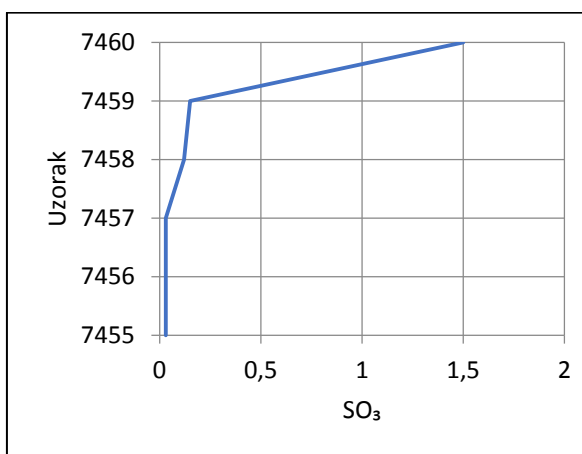
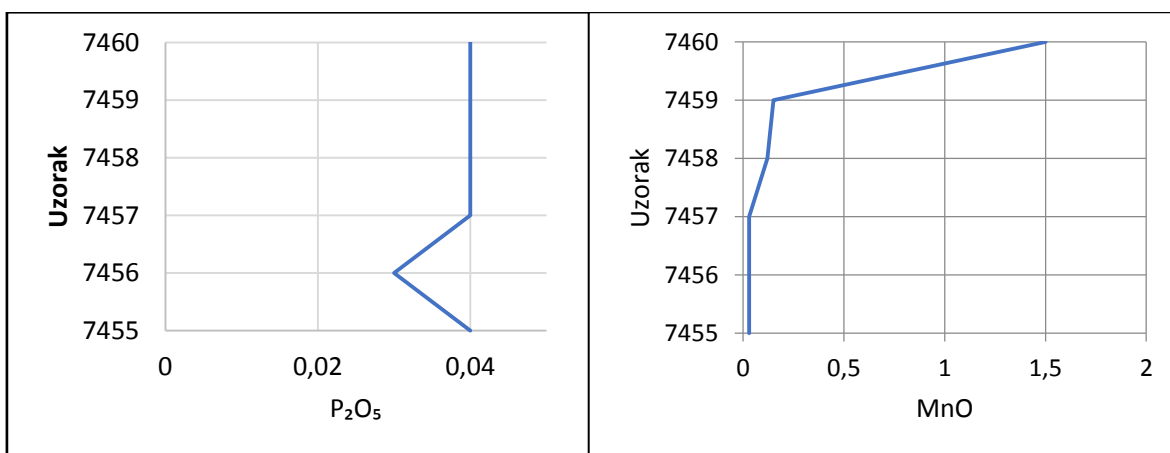
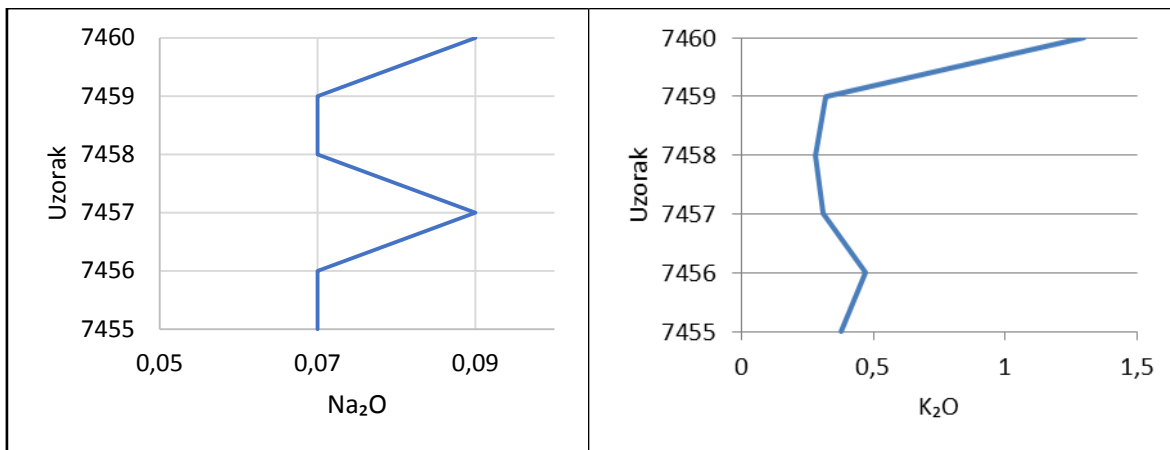
| mg/kg  | 7455   | 7456   | 7457    | 7458   | 7459   | 7460   |
|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| La     | 106,5  | 163,2  | 254,1   | 148    | 160,7  | 83,8   |
| Ce     | 590,9  | 289,5  | 499,9   | 322,6  | 283,1  | 211,9  |
| Pr     | 21,76  | 40,95  | 62,24   | 36,74  | 35,47  | 24,07  |
| Nd     | 74,6   | 152,9  | 234,3   | 135,2  | 126,6  | 87,6   |
| Sm     | 14,41  | 26,14  | 40,46   | 25,64  | 22,11  | 15,59  |
| Eu     | 2,97   | 4,95   | 7,68    | 5,11   | 4,36   | 2,85   |
| Gd     | 14,14  | 21,82  | 32,81   | 21,61  | 17,73  | 10,54  |
| Tb     | 2,43   | 2,83   | 4,03    | 3,18   | 2,64   | 1,57   |
| Dy     | 15,38  | 15,85  | 20,38   | 17,41  | 15,32  | 8,76   |
| Ho     | 3,18   | 3,14   | 3,71    | 3,31   | 2,98   | 1,79   |
| Er     | 9,67   | 8,95   | 10,27   | 9,88   | 8,93   | 5,36   |
| Tm     | 1,37   | 1,36   | 1,44    | 1,41   | 1,33   | 0,82   |
| Yb     | 8,99   | 9,16   | 9,09    | 9,17   | 8,53   | 5,51   |
| Lu     | 1,37   | 1,41   | 1,4     | 1,39   | 1,3    | 0,84   |
| Σ      | 867,67 | 742,16 | 1181,81 | 740,65 | 691,10 | 461,00 |
| Σ LREE | 793,76 | 646,55 | 1050,54 | 642,54 | 605,87 | 407,37 |
| Σ MREE | 31,52  | 52,91  | 80,95   | 52,36  | 44,2   | 28,98  |
| Σ HREE | 42,39  | 42,7   | 50,32   | 45,75  | 41,03  | 24,65  |
| Y      | 81,1   | 94,2   | 111,7   | 89,2   | 77,2   | 47,4   |
| La/Y   | 1,31   | 1,73   | 2,27    | 1,66   | 2,08   | 1,77   |

Tablica 7.4. Distribucija elemenata rijetkih zemalja paleogenskih boksita

| <b>mg/kg</b>  | <b>7449</b> | <b>7451</b> | <b>7461</b> |
|---------------|-------------|-------------|-------------|
| La            | 107,4       | 174,2       | 128,3       |
| Ce            | 132,5       | 221,9       | 238,7       |
| Pr            | 17,34       | 17,91       | 18,87       |
| Nd            | 58,2        | 45,8        | 49,1        |
| Sm            | 9,6         | 6,99        | 5,61        |
| Eu            | 1,95        | 1,46        | 1,15        |
| Gd            | 8,62        | 6,57        | 5,03        |
| Tb            | 1,49        | 1,23        | 1,16        |
| Dy            | 9,78        | 8,71        | 9,55        |
| Ho            | 2,23        | 1,99        | 2,44        |
| Er            | 6,97        | 6,46        | 8,38        |
| Tm            | 1,12        | 1,05        | 1,31        |
| Yb            | 7,48        | 7,02        | 8,74        |
| Lu            | 1,16        | 1,08        | 1,32        |
| $\Sigma$      | 365,84      | 502,37      | 479,66      |
| $\Sigma$ LREE | 315,44      | 459,81      | 434,97      |
| $\Sigma$ MREE | 20,17       | 15,02       | 11,79       |
| $\Sigma$ HREE | 30,23       | 27,54       | 32,9        |
| Y             | 62,8        | 49,3        | 61,5        |
| La/Y          | 1,71        | 3,53        | 2,08        |





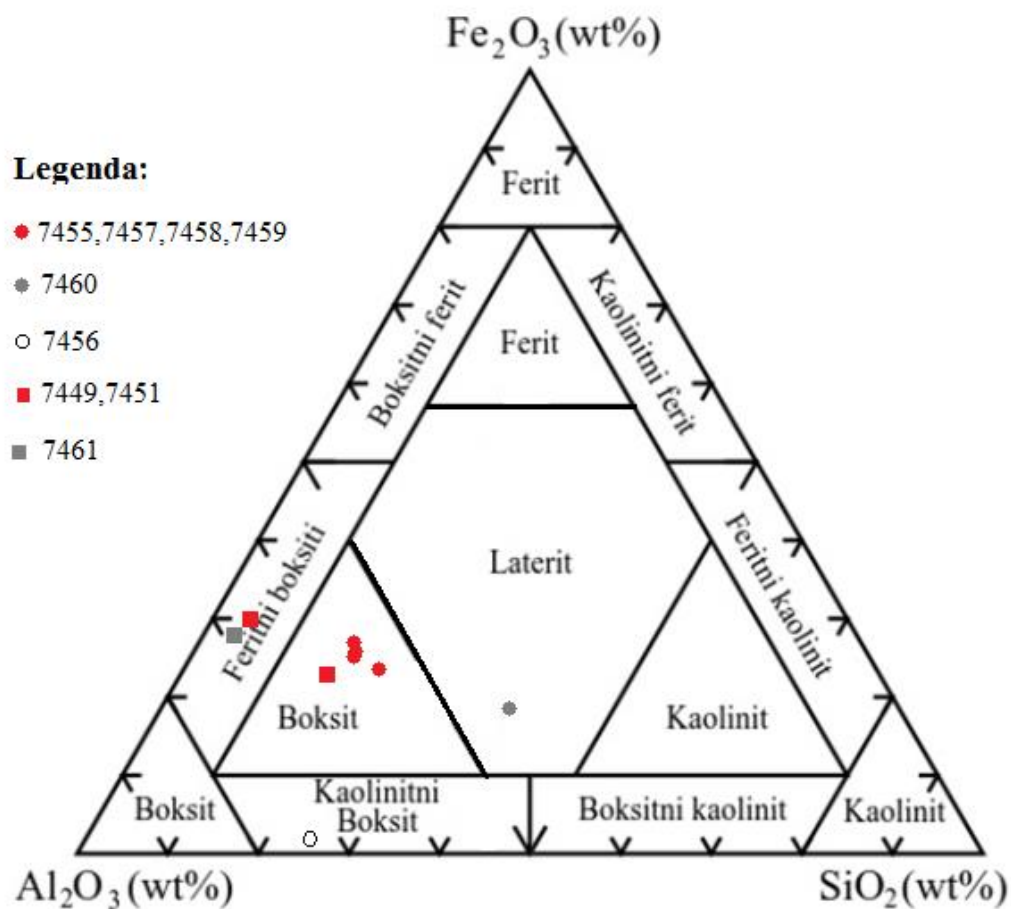


Slika 7.1. Distribucija oksida uzduž profila u ležištu Rovinj

Po dubini profila kroz ležište Rovinj uočava se generalni pad  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  te generalni porast  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tablica 7.1., Slika 7.1.). U sivom boksitu utvrđene su najviše vrijednosti  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  i naročito sumpora te najniže vrijednosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ . Bijeli boksit (uzorak 7456) karakteriziraju najviše vrijednost  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  i najniža vrijednost  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Za  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  ne može se utvrditi pravilnost distribucije kroz profil.

U istraživanim uzorcima paleogenskih boksita  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je najzastupljeniji oksid. Crveni boksit oznake 7449 sadrži najviše udjele  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  te najniže udjele  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{TOT/S}$ . Uzorak 7451, koji je također crvene boje, sadrži najviše količine  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ . Ovaj uzorak sadrži najmanje količine  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Uzorak 7461 je jedini koji se razlikuje bojom od ostalih uzoraka, najvjerojatnije zbog znatnog udjela pirita na što ukazuje visok udjel sumpora (Tablica 7.2; vidjeti poglavlje 7.5.1.). Osim najvišeg udjela sumpora među paleogenkim boksitima ovaj uzorak sadrži i najveću količinu  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{CaO}$ . Sadrži najniži udio  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ .

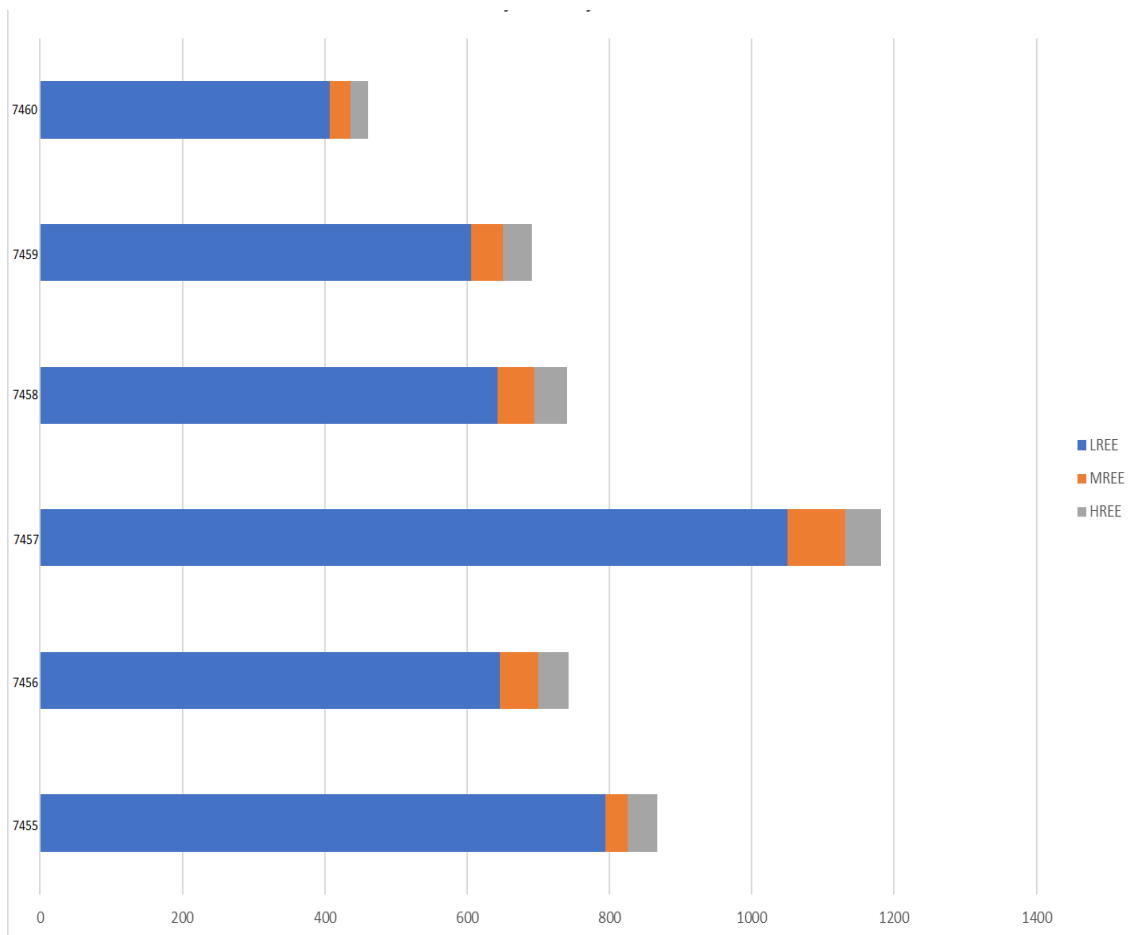
Ako se usporede jurski i paleogenki boksiti crvene boje tada su paleogenki boksiti bogatiji s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . I kod jurskih i paleogenskih boksita sive boje u odnosu na crvene boksite pada udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i znatno raste udio sumpora. Kada promatramo sve boksite, najviši udjel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sadrži jurski boksit bijele boje. U odnosu na paleogene boksite jurski boksiti sadrže više  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$ . Ostali elementi su zastupljeni u sličnim koncentracijama u paleogenkim i jurskim boksitima. Na slici 7.2. prikazan je trokomponentni dijagram (preuzet od Aleva (1994)) u kojem su uzorci označeni u odnosu na njihove koncentracije  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



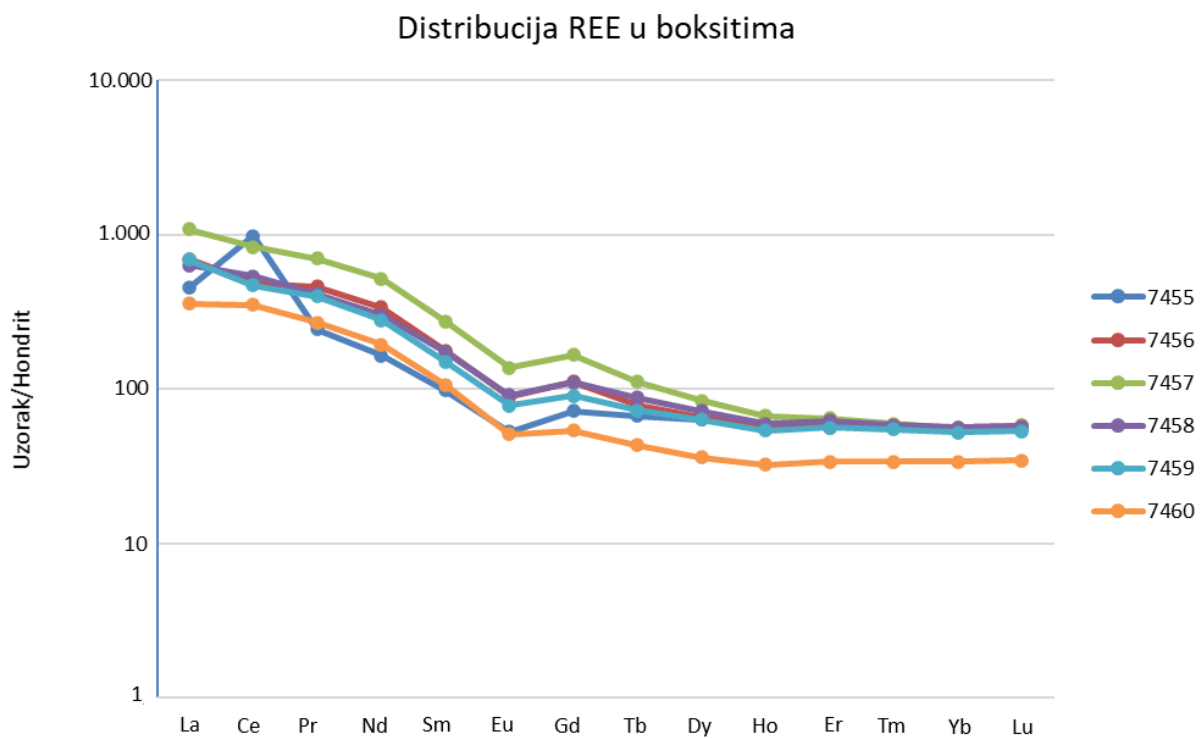
Slika 7.2. Trokomponentni dijagram mineraloške klasifikacije boksita prema Aleva (1994)

Kako bi se uzorci mogli prikazati na dijagramu njihove vrijednosti  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  su prilagođene mjerilu kako bi zadržale međusoban omjer. Paleogenski boksiti označeni su simbolom kvadrata, dok su jurski označeni simbolom kruga. Za jurske i paleogenske boksiti vrijedi da su crvenom bojom označeni crveni boksiti, sivom bojom sivi boksiti, a bijelom bojom bijeli boksit.

Trokomponentni dijagram pokazuje da se gotovo svi uzorci, izuzev uzorka 7460, mogu smatrati boksitima. Uzorak 7460 sadrži oko 30 wt%  $\text{SiO}_2$  te manje od 50 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pa je obzirom na te parametre svrstan u skupinu laterita, a ne boksita. Uzorci 7449 i 7461 su feritni boksiti jer oba sadrža manje od 2 wt%  $\text{SiO}_2$ , dok je uzorak 7456 (bijeli boksit) smješten u skupinu kaolinitnih boksita jer sadrži manje od 2 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

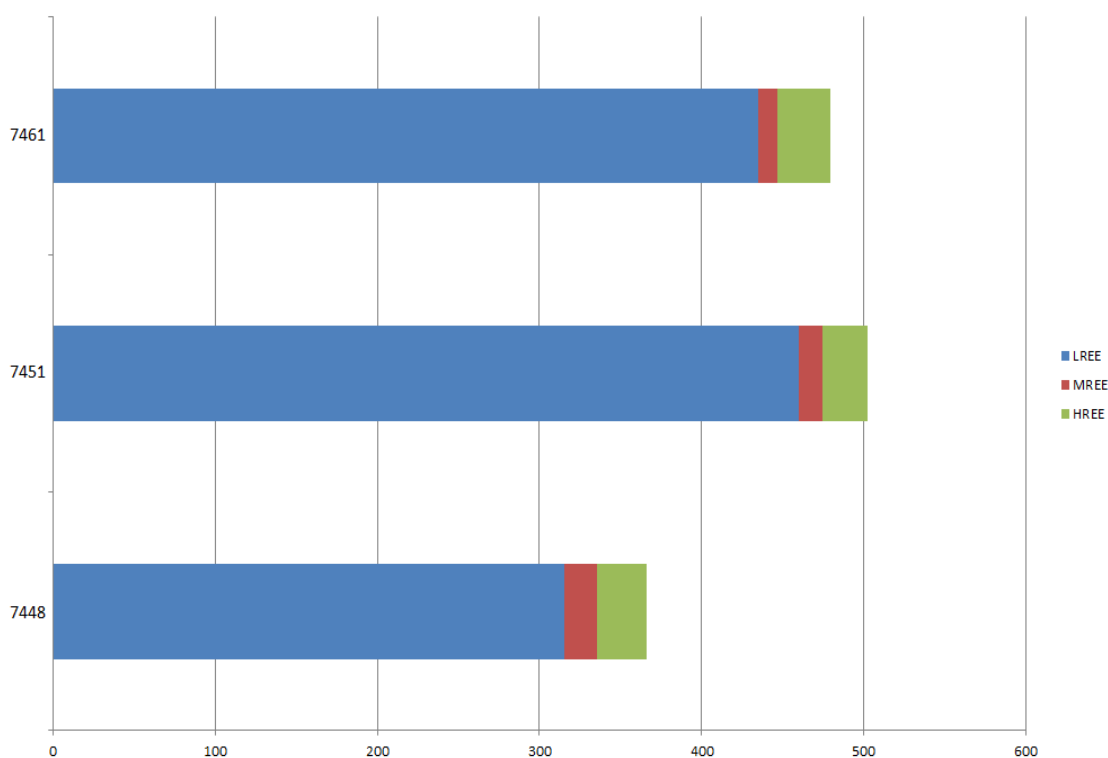


Slika 7.3. Distribucija LREE, MREE i HREE u uzorcima jurskih boksita

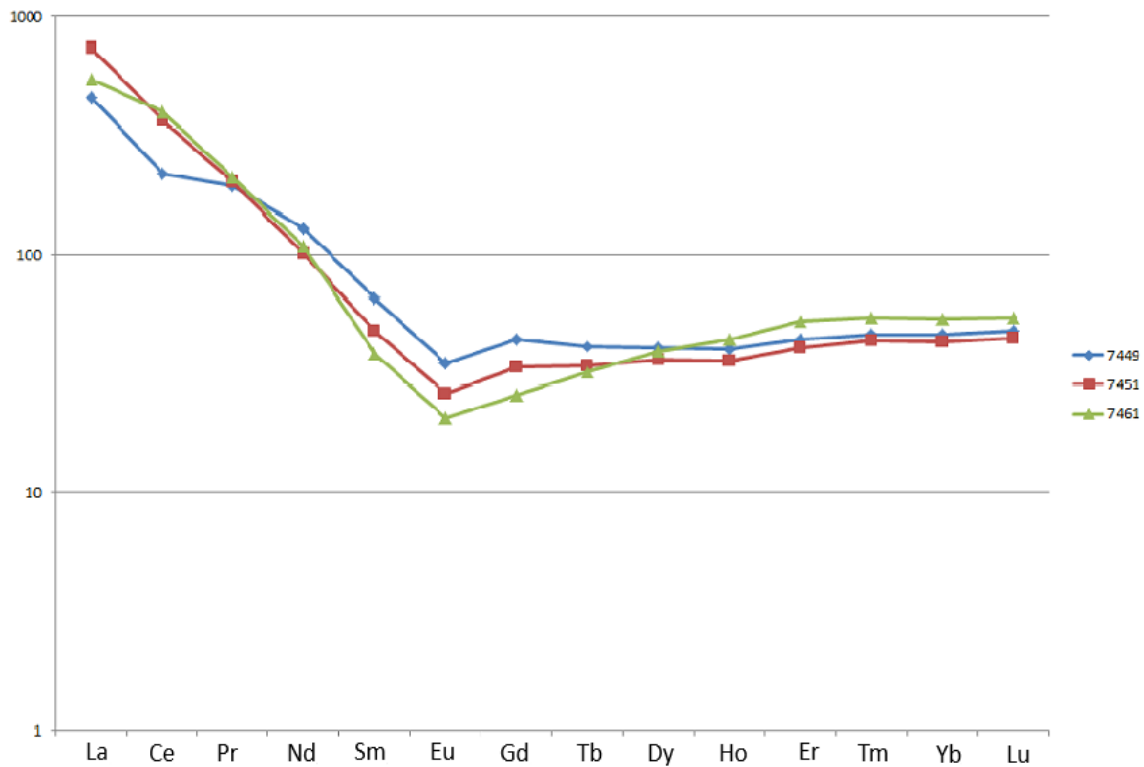


Slika 7.4. Distribucija REE u jurskim boksitima

Na slici 7.3. vidi se distribucija LREE, MREE i HREE u uzorcima jurskih boksita. Prema označenom jasno je da su uzorci nekoliko desetaka puta više obogaćeni LREE u odnosu na MREE i HREE. Uzorak 7457 (crveni boksit) sadrži najveću količinu LREE, a najmanju količinu sadrži uzorak 7460 (sivi boksit). Distribucija REE po dubini profila (crveni boksiti 7459, 7458, 7457 i 7655) ukazuje na generalni porast  $\Sigma$ REE s dubinom. Obzirom da je proces lateritizacije predmjevao opetovani unos materijala u kršku depresiju i njegovu naknadnu in-situ lateritizaciju moguće je da neki boksiti (npr. uzorak 7457) imaju i viši sadržaj  $\Sigma$ REE. Najniži sadržaj  $\Sigma$ REE u sivom boksitu ukazuje na mobilizaciju REE tijekom procesa redukcije u močvarnim uvjetima kada dolazi do stvaranja sulfida željeza (transgresija mora). Bijeli boksit (uzorak 7456) ima sličnu distribuciju LREE, MREE i HREE kao i uzorci crvenog boksita (7457, 7458, 7459) iako se suma REE dosta razlikuje (Tablica 7.3). Slika 7.4. prikazuje distribuciju svih elemenata rijetkih zemalja kroz profil. Uzorci su normalizirani na vrijednost hondrita, a iz dobivenih krivulja se vidi kako se koncentracije rijetkih elemenata generalno smanjuju od lantana do lutecija. Posebno se ističe najdonji uzorak (7455) čija krivulja normalizirana na hondrite ukazuje na pozitivnu cerijevu anomaliju. Vrijednosti La/Y (Tablica 7.3) koje ukazuju na pH okoliša boksitizacije (Tomašić i dr., 2021 i reference unutra) kreću se u rasponu od 1,31 do 2,27 i najniže su u uzorku 7455.

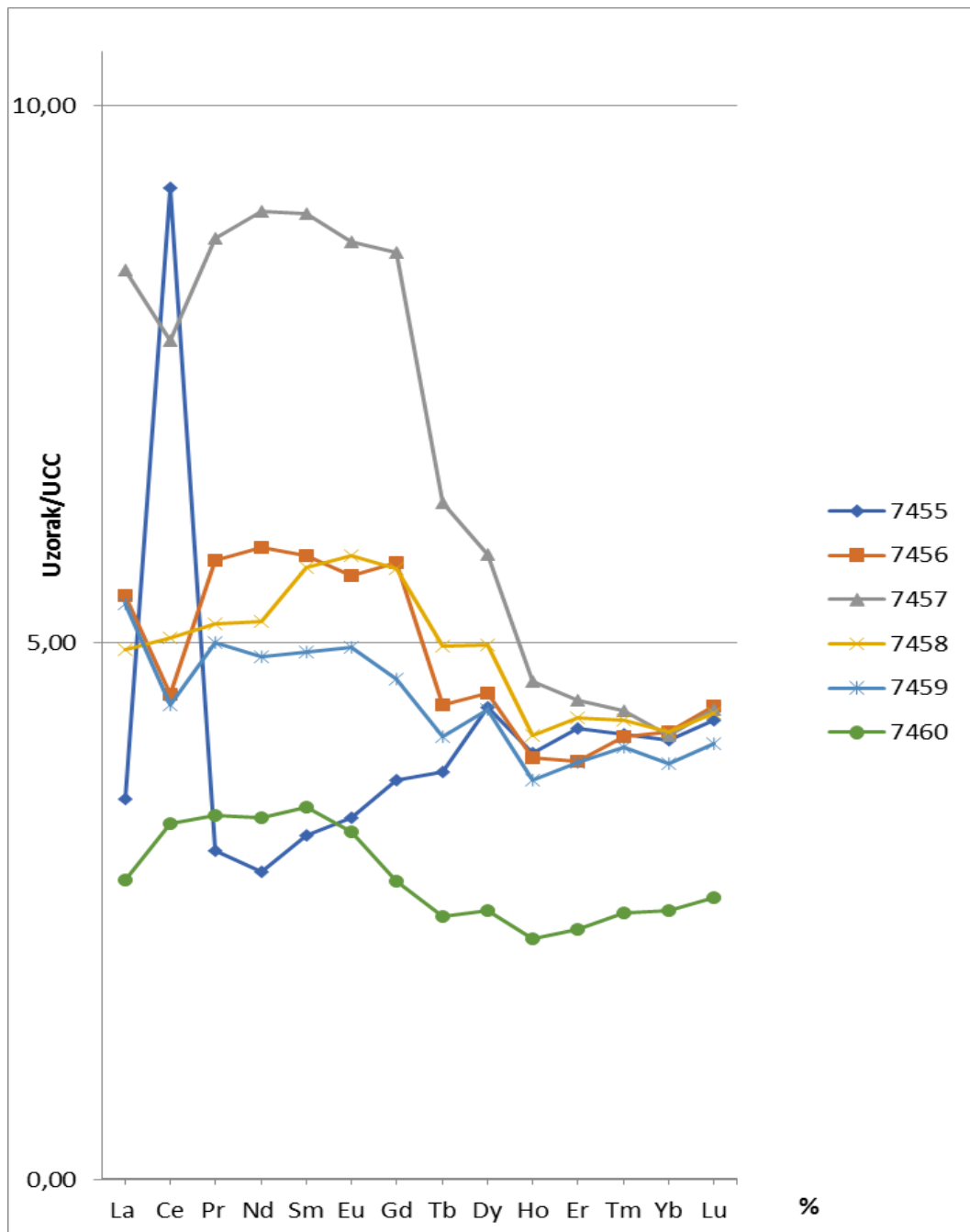


Slika 7.5. Distribucija LREE, MREE i HREE u uzorcima paleogenskih boksita



Slika 7.6. Distribucija REE u paleogenskim boksitima

Slika 7.5. pokazuje distribucije LREE, MREE i HREE u uzorcima paleogenskih boksita. Uzorci su uzeti s različitih lokacija, stoga se ne može očekivati međusobna povezanost ovih uzoraka temeljena na koncentraciji REE. Uzorak 7451 je najbogatiji LREE, 7449 sadrži najviše MREE, dok 7461 sadrži najviše HREE. Koncentracija ukupne količine elemenata rijetkih zemalja u uzorcima paleogenskih boksita prikazana je na slici 7.6. Uzorci paleogenskih boksita pokazuju vrlo slične trendove koncentracija za sve elemente iz skupine rijetkih zemalja. Razvidno je da uzorak 7461 (sivi boksit) u odnosu na crvene paleogenske boksite pokazuje relativno osiromašenje na MREE i obogaćenje na HREE. Vrijednosti La/Y (Tablica 7.4) koje ukazuju na pH okoliša boksitizacije (Tomašić i dr., 2021 i reference unutra) kreću se u rasponu od 1,71 do 3,53.



Slika 7.7. Distribucija REE u uzorcima boksita u ležištu Rovinj. Uzorci su normalizirani na gornju kontinentalnu koru prema Taylor i McLennan (1985)

Na slici 7.7. prikazane su vrijednosti za elemente rijetkih zemalja normalizirane na gornju kontinentalnu koru prema Taylor i McLennan (1985). Normalizacija na gornju kontinentalnu koru daje dodatne informacije o distribuciji elemenata rijetkih zemalja u odnosu na normalizaciju na hondrite. Na primjer, distribucije normaliziranih vrijednosti crvenog boksita (7457) i bijelog boksita (7456) su vrlo slične iako je crveni boksit bitno bogatiji na elementima rijetkih zemalja (Tablica 7.3). Slična distribucija među uzorcima označava postojanje reduktivnih uvjeta koji su najvjerojatnije postojali oko korijenja biljaka, a koji su bili dovoljni za mobilizaciju željeza ( $Fe^{3+}$  se reducira u  $Fe^{2+}$ ) i REE iz bijelog boksita (7456). Razvidno je da su svi uzorci osim uzorka 7455 generalno obogaćeni na LREE u odnosu na gornju kontinentalnu koru. Za razliku od njih, uzorak 7455 obogaćen je na MREE i HREE u odnosu na gornju kontinentalnu koru. Također, u njemu je razvidna značajna pozitivna cerijeva anomalija dok je u uzorcima 7456, 7457 i 7459 vidljiva negativna cerijeva anomalija. Cerijeva anomalija ne uočava se u uzorcima 7458 i 7460. Na temelju podataka iz tablice 7.3. izračunate su vrijednosti cerijevih i europijevih anomalija za dani profil. Rezultati su prikazani u tablici 7.5., a anomalije su izračunate prema slijedećim formulama (Lawrence i dr. (2006)):

$$Ce_n^* = Pr_n + (Pr_n - Nd_n) \quad (7-1)$$

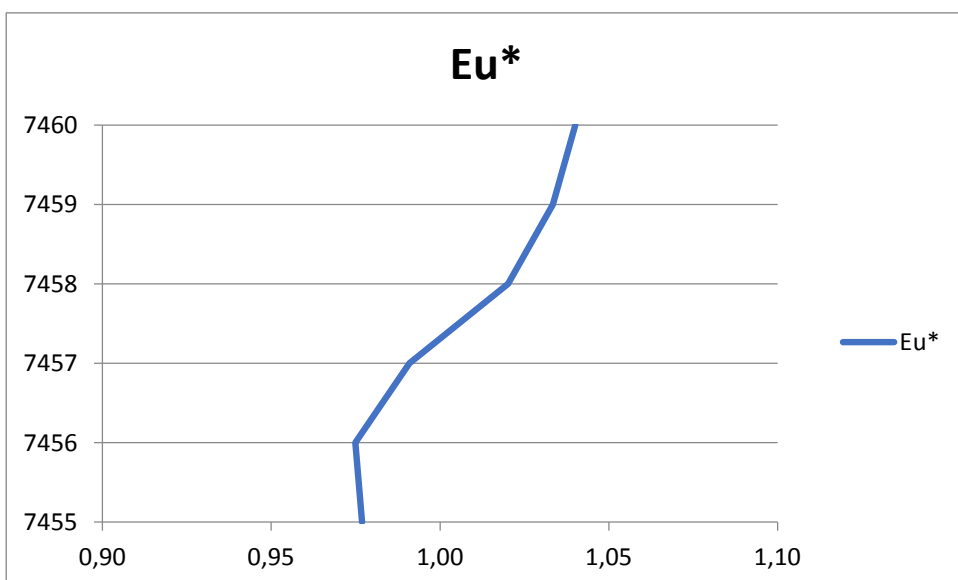
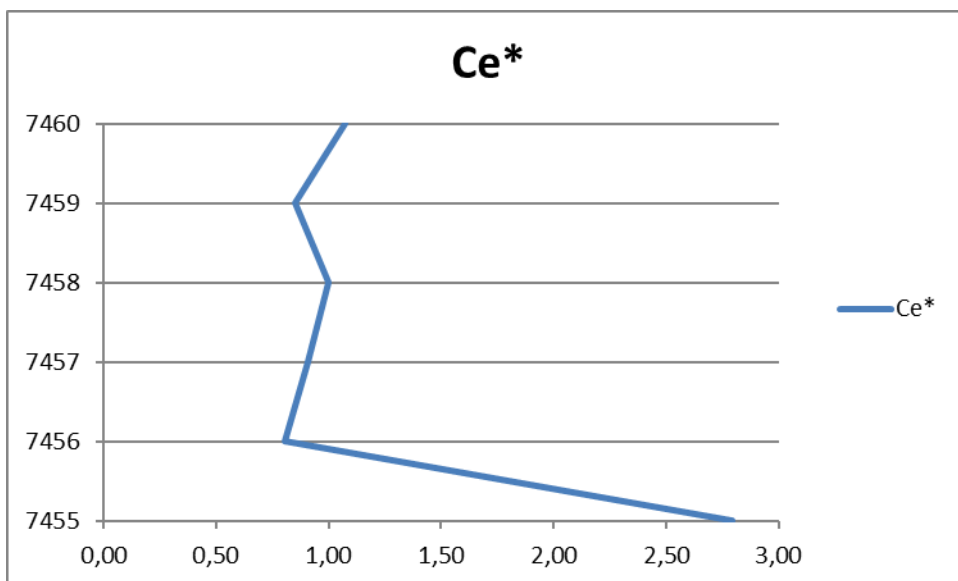
$$Eu_n^* = 2/3 Sm_n + 1/3 Tb_n \quad (7-2)$$

gdje je:  $Ce_n^*$  – vrijednost cerijeve anomalije za dani uzorak,  $Pr_n$  – koncentracija praseodimija za dani uzorak,  $Nd_n$  – koncentracija neodimija za dani uzorak,  $Eu_n^*$  – vrijednost europijeve anomalije za dani uzorak,  $Sm_n$  – koncentracija samarija za dani uzorak,  $Tb_n$  – terbija koncentracija za dani uzorak.

Tablica 7.5. Cerijeve i europijeve anomalije

| Uzorak      | Ce*  | Eu*  |
|-------------|------|------|
| <b>7460</b> | 1,07 | 1,04 |
| <b>7459</b> | 0,85 | 1,03 |
| <b>7458</b> | 1    | 1,02 |
| <b>7457</b> | 0,91 | 0,99 |
| <b>7456</b> | 0,81 | 0,97 |
| <b>7455</b> | 2,79 | 0,98 |





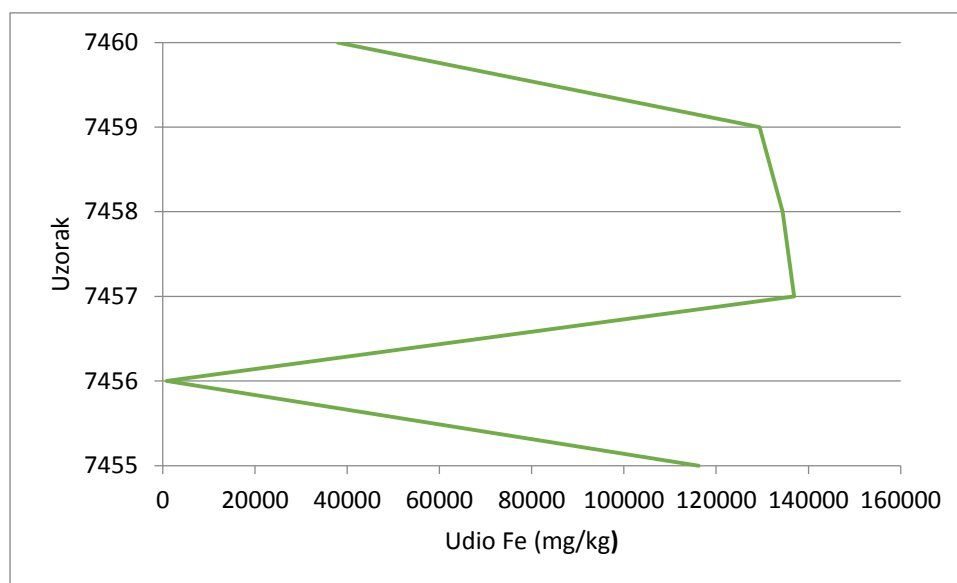
Slika 7.8. Grafički prikaz anomalija cerija i europija

## 7.2. Rezultati analize ditonit topivog željeza

Analiza je provedena na ukupno šest uzoraka jurskih boksita, s time da su za svaki od njih napravljene tri paralele kako bi ispitivanje bilo što preciznije. Uzorci 7455 do 7460 su uzeti s iste lokacije, ali s različitih dubina. Dobiveni rezultati su prikazani u tablici 7.6. gdje su iskazane aritmetička sredina udjela željeza ( $Fe_d$ ) izražena u mg/kg, relativna standardna devijacija (RSD) te interval pouzdanosti.

Tablica 7.6. Rezultati mjerenja koncentracije ditionit topivog željeza ( $Fe_d$ )

| Laboratorijska oznaka uzorka | Udio željeza (mg/kg) | RSD (%) | Interval pouzdanosti |
|------------------------------|----------------------|---------|----------------------|
| <b>7460</b>                  | 37.967,7             | 6,4     | 10.900               |
| <b>7459</b>                  | 129.419,6            | 0,7     | 3.860                |
| <b>7458</b>                  | 134.438,4            | 4,1     | 9.218                |
| <b>7457</b>                  | 136.908,8            | 0,4     | 2.179                |
| <b>7456</b>                  | 812,4                | 4,1     | 2.220                |
| <b>7455</b>                  | 116.199,0            | 1,4     | 2.707                |



Slika 7.9. Grafički prikaz udjela ditionit topivog željeza (mg/kg)

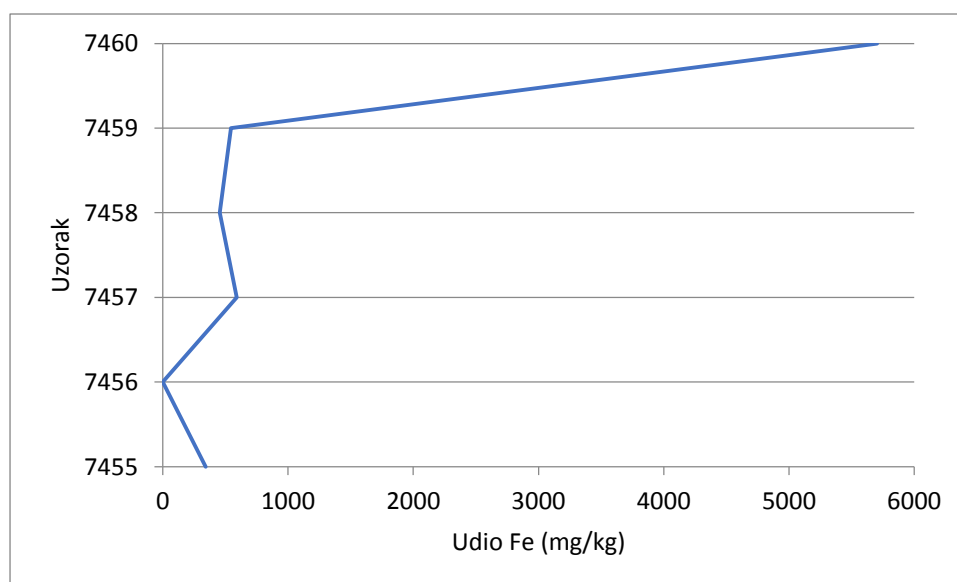
Vidljivo je da u većini uzoraka prevladavaju dobro kristalizirani željezni oksidi i hidroksidi (Slika 7.9). Uzorak 7457 sadrži najviše, dok uzorak 7456 (bijeli boksit) sadrži najniži udio oksida i hidroksida željeza. Uzorci tretirani sa DCB-om ne pokazuju trend povećanja udjela željeznih oksida i hidroksida s dubinom, ali udio željeza u uzorcima se može povezati s bojom uzorka. Točnije, uzorci 7455, 7457, 7458 i 7459 su svi crvene boje što odgovara povećanoj koncentraciji željeza u njima. Najniža koncentracija  $Fe_d$  utvrđena je u bijelom boksitu (Tablica 7.6, Slika 7.9).  $Fe_d$  u sivom boksitu (7460) bitno je viši u odnosu na bijeli boksit ali bitno niži u odnosu na crvene boksite (Tablica 7.6, Slika 7.9).

### 7.3. Rezultati analize oksalat topivog željeza

Analiza je napravljena na šest uzoraka jurskih boksita uzetih s iste lokacije, ali s različitim dubina. U tablici 7.7. prikazani su rezultati, gdje su iskazane aritmetička sredina udjela željeza ( $Fe_o$ ) izražena u mg/kg, relativna standardna devijacija (RSD) te interval pouzdanosti. Kako bi mjerenje bilo preciznije za svaki od njih su napravljene tri paralele.

Tablica 7.7. Rezultati mjerenja koncentracije oksalat topivog željeza ( $Fe_o$ )

| Laboratorijska oznaka uzorka | Udio željeza (mg/kg) | RSD (%) | Interval pouzdanosti |
|------------------------------|----------------------|---------|----------------------|
| 7460                         | 5703,1               | 5,1     | 489                  |
| 7459                         | 543,3                | 1,1     | 10                   |
| 7458                         | 453,9                | 1,1     | 8                    |
| 7457                         | 591                  | 1,3     | 9                    |
| 7456                         | 0                    | 0       | 0                    |
| 7455                         | 343,2                | 2,3     | 13                   |



Slika 7.10. Grafički prikaz oksalat topivog željeza (mg/kg)

Iz rezultata (Slika 7.10) vidljivo je kako je najviše slabo kristaliziranog željeza otopljeno u uzorku 7460 (sivi boksit), a najmanje u uzorku 7456 (bijeli boksit), odnosno u

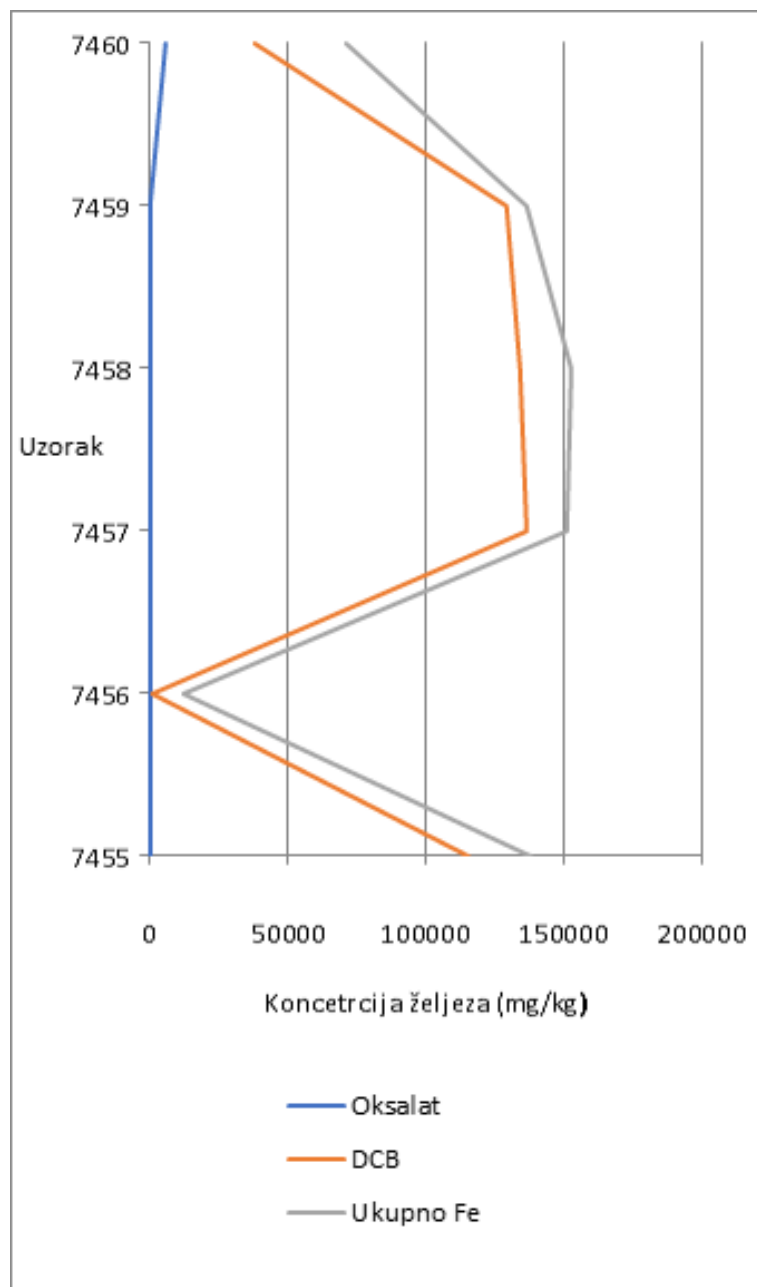
ovom uzorku nije utvrđeno slabo kristalizirano željezo (odnosno bilo je ispod granice detekcije). Najviši udjel  $Fe_o$  u sivom piritnom boksitu posljedica je trošenja pirita na površini odnosno formiranja slabokristaliziranih željezovih oksida i hidroksida.

#### 7.4. Usporedba ukupnog, ditionit i oksalat topivog željeza

Usporedba ukupnog, ditionit i oksalat topivog željeza prikazana je u Tablici 7.8 i na slici 7.11. U Tablici 7.8 prikazani su i omjeri  $Fe_o/Fe_d$  i  $Fe_d/Fe_t$ . Prvi omjer ukazuje na odnos između slabo kristaliziranih oksida i oksihidroksida željeza i svih (slabo i dobro kristaliziranih) oksida i oksihidroksida željeza. Drugi omjer ukazuje na odnos između željeza zastupljenog u oksidima i oksihidroksidima željeza i ukupnog željeza u uzorku (znači da uz okside i oksihidrokside željeza uključuje i druge mineralne faze željeza). U uzorcima crvenih boksita omjer  $Fe_o/Fe_d$  kreće se u rasponu od 0,003 do 0,0043 što ukazuje da predominantno sadrže dobro kristalizirane okside i oksihidrokside željeza. U istim uzorcima omjer  $Fe_d/Fe_t$  generalno raste s dubinom i kreće se u rasponu od 0,84 do 0,94 što ukazuje da se željezo u tim uzorcima predominantno nalazi u obliku oksida i oksihidroksida željeza. Od navedenoga odudaraju bijeli i sivi boksit. U bijelom boksitu omjer  $Fe_d/Fe_t$  iznosi 0,07 što ukazuje da se željezo predominantno nalazi u obliku klorita (vidjeti poglavlje 7.5). U sivom boksitu utvrđen je u odnosu na crvene boksite najviši udjel oksalat topivog željeza ( $Fe_o/Fe_d$  iznosi 0,1502), dok omjer  $Fe_d/Fe_t$  (0,53) ukazuje da se oko 50% željeza nalazi u obliku klorita i pirita (vidjeti poglavlje 7.5). Utvrđeni  $Fe_o/Fe_d$  omjer u sivim boksitima posljedica je trošenja pirita.

Tablica 7.8. Udio željeza otopljenog oksalatnom metodom ( $Fe_o$ ), DCB metodom ( $Fe_d$ ) i ukupnog željeza ( $Fe_t$ ),  $Fet$  je preračunat iz  $Fe_2O_3$  (vidjeti tablicu 7.1)

| Laboratorijska oznaka uzorka | $Fe_o$<br>(mg/kg) | $Fe_d$<br>(mg/kg) | $Fe_o/Fe_d$ | $Fe_d/Fe_t$ | Udio<br>$Fe_2O_3$ (%) | $Fe_t$<br>(mg/kg) |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------|-------------|-----------------------|-------------------|
| <b>7460</b>                  | 5.703,1           | 37.967,7          | 0,1502      | 0,53        | 10,18                 | 71.198,77         |
| <b>7459</b>                  | 543,3             | 129.419,6         | 0,0042      | 0,94        | 19,61                 | 137.152,05        |
| <b>7458</b>                  | 453,9             | 134.438,4         | 0,0034      | 0,88        | 21,85                 | 152.818,58        |
| <b>7457</b>                  | 591               | 136.908,8         | 0,0043      | 0,9         | 21,68                 | 151.629,6         |
| <b>7456</b>                  | 0                 | 812,4             | 0           | 0,07        | 1,78                  | 12.449,29         |
| <b>7455</b>                  | 343,2             | 116.199           | 0,003       | 0,84        | 19,96                 | 138.900,55        |



Slika 7.11. Udio  $Fe_o$  i  $Fe_d$  u postocima

### 7.5. Usporedba ukupnog, ditionit i oksalat topivog mangana

Usporedba ukupnog, ditionit i oksalat topivog mangana kao i omjeri  $Mn_o/Mn_d$  i  $Mn_d/Mn_t$  prikazani su u Tablici 7.9. Prvi omjer ukazuje na odnos između slabo kristaliziranih oksida i oksihidroksida mangana i svih (slabo i dobro kristaliziranih) oksida i oksihidroksida mangana. Drugi omjer ukazuje na odnos između mangana zastupljenog u oksidima i oksihidroksidima mangana i ukupnog mangana u uzorku (znači da uz okside i oksihidrokside mangana uključuje i druge mineralne faze mangana).

Tablica 7.9. Udio mangana otopljenog oksalatnom metodom ( $Mn_o$ ) i DCB metodom ( $Mn_d$ ).

| Laboratorijska oznaka uzorka | $Mn_o$<br>(mg/kg) | $Mn_d$<br>(mg/kg) | $Mn_o/Mn_d$ | $Mn_d/Mn_t$ | Udio $MnO(\%)$ | $Mn_t$<br>(mg/kg) |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------|-------------|----------------|-------------------|
| 7455                         | 31                | 844               | 0,0367      | 0,474       | 0,23           | 1.780             |
| 7456                         | BDL               | BDL               | -           | -           | 0,08           | 620               |
| 7457                         | BDL               | 771               | -           | 0,524       | 0,19           | 1.470             |
| 7458                         | BDL               | 673               | -           | 0,484       | 0,18           | 1.390             |
| 7459                         | BDL               | 597               | -           | 0,481       | 0,16           | 1.240             |
| 7460                         | BDL               | ?                 | -           | -           | 0,03           | 230               |

U uzorku 7455 je zabilježena mala količina oksalat topivog mangana, dok je u ostalim uzorcima količina oksalat topivih oksida i oksihidoksida mangana bila niža od granice detekcije. U uzorcima crvenih boksita uočava se trend porasta ditionit topivog mangana s dubinom. U uzorku 7456 koncentracija ditionit topivog mangana bila je niža od granica detekcije, dok u uzorku 7460 mjerenje koncentracije mangana nije bilo pouzdano. Vrijednosti  $Mn_d/Mn_t$  pokazuju da je u crvenim bositima oko 50% mangana prisutno u obliku Mn oksida i oksihidoksida te da se radi o dobro kristaliziranim oksidima i hidrosidima mangana. Najniže vrijednosti ukupnog mangana utvrđene su u uzorku sivog boksita.

#### 7.6. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

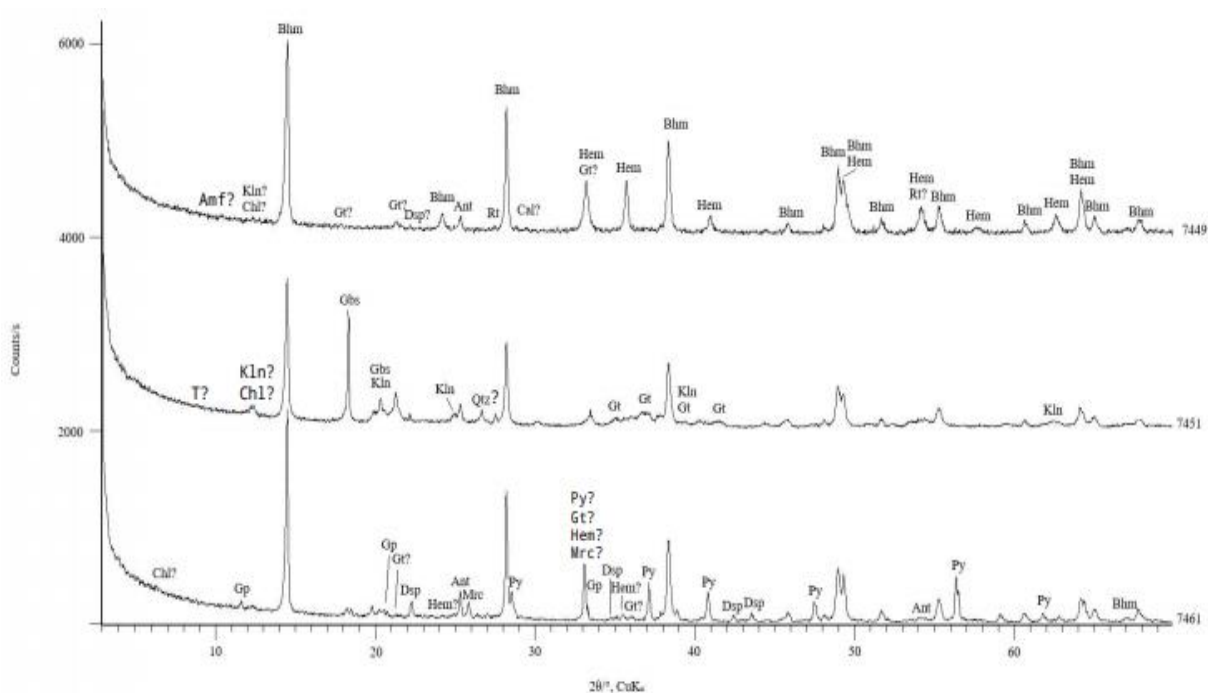
Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu napravljena je na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu difraktometrom Phillips (grafitni monokromator,  $CuK\mu$  zračenje, proporcioni brojač). Uzorci, ukupno njih šest, su prije postupka rendgenske difrakcije osušeni na zraku. Analizirana su tri uzorka jurskih boksita i to crveni (7455), bijeli (7456) i sivi boksit, te tri uzorka paleogenskih boksita i to dva crvena (7449 i 7451) i jedan sivi boksit (7461). Rezultati analize prikazani su u tablici 7.10 i na slikama 7.12. i 7.13.

Tablica 7.10. Semikvantitativni mineralni sastav. + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), ? – mineralna faza nije pouzdano utvrđena, MM- mješanoslojni mineral glina

|      | <b>BÖHMIT</b><br>Bhm | <b>GIBBSIT</b><br>Gbs | <b>DIASPOR</b><br>Dsp | <b>HEMATIT</b><br>Hem | <b>GOETHIT</b><br>Gt | <b>PIRIT</b><br>Prt | <b>MARKAZIT</b><br>Mrc | <b>ANATAS</b><br>Ant | <b>RUTIL</b><br>Rt | <b>KVARC</b><br>Qtz | <b>AMFIBOL</b><br>Amf | <b>GIPS</b><br>Gp | <b>KALCIT</b><br>Cal | <b>KAOLINIT</b><br>Kln | <b>KLORIT</b><br>Chl | <b>T</b> | <b>MM</b> |
|------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------|-----------|
| 7449 | +++                  | -                     | ?                     | +                     | ?                    | -                   | -                      | +                    | ?                  | -                   | ?                     | -                 | ?                    | ?                      |                      | -        | ?         |
| 7451 | +++                  | ++                    | ?                     | ?                     | +                    | -                   | -                      | +                    | ?                  | ?                   | -                     | -                 | -                    | +                      | ?                    | ?        | -         |
| 7461 | +++                  | +                     | +                     | ?                     | ?                    | +                   | +                      | +                    | -                  | -                   | -                     | +                 | -                    | ?                      | ?                    | -        | -         |
|      |                      |                       |                       |                       |                      |                     | +                      |                      |                    |                     |                       |                   |                      | +                      |                      |          |           |
| 7455 | +++                  | -                     | -                     | ++                    | ?                    | -                   | -                      | +                    | ?                  | -                   | -                     | -                 | -                    | ?                      | +                    | ?        | +         |
| 7456 | +++                  | -                     | -                     | -                     | -                    | -                   | -                      | +                    | ?                  | ?                   | -                     | -                 | -                    | ?                      | +++                  | -        | ?         |
| 7460 | ++                   | ?                     | -                     | -                     | -                    | ++                  | -                      | ?                    | ?                  | -                   | -                     | +                 | -                    | ?                      | +++                  | ?        | +         |

### 7.6.1. Paleogenški boksiti

Obradena su tri uzorka paleogenških boksita uzetih na tri različite lokacije. Difrakcijske slike uzoraka 7449, 7451 i 7461 uzetih redom s lokacija Karojba, Kaštelir i Minjera prikazane su na slici 7.12.



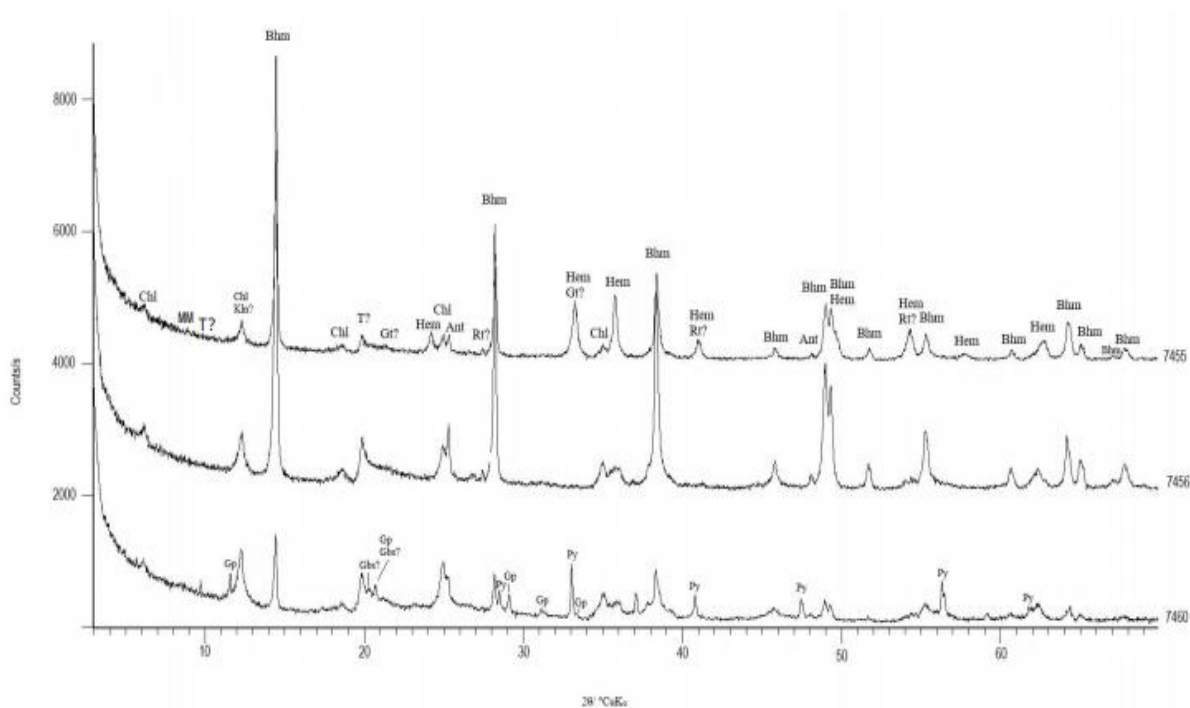
Slika 7.12. Difrakcijska slika boksita paleogenske starosti, Bhm- bemit, Chl- klorit, Hem- hematit, Mrc- markazit, Rt- rutil, Ant- anatas, T- tinjac, Gt- getit, Py- pirit, Gbs- gibbsit, Gp- gips, Amf- amfibol, Kln- kaolinit, Dsp- dijaspor

Dominantan mineral u uzorcima paleogenških boksita je bemit. Uzorak 7449 sadrži mali udio hematita i anatas, uzorak 7451 sadrži znatni udio gibbsita, a mali getita, anatas i kaolinita te uzorak 7461 (sivi boksit) sadrži male udjele gibbsita, dijaspora, pirit, markazita, getita, anatas, gipsa, kaolinita te klorita. U tablici 7.2. prikazana je distribucija glavnih elemenata u uzorcima paleogenških boksita. Usporedbom analize glavnih elemenata i rezultata rendgenske difrakcije vidi se kako su u uzorcima 7449, 7451 i 7461 prisutni minerali u količinama koje odgovaraju koncentracijama oksida koji ih tvore.



### 7.6.2. Jurski boksiti

Obrađena su tri uzorka jurskih boksita uzetih iz istog profila na dubinama 0, 350 i 940 cm. Uzorci su različitih boja; 7455 je crvene boje, 7456 je bijele boje, a uzorak 7560 je sive boje. Difrakcijske slike jurskih boksita prikazane su na slici 7.13.



Slika 7.13. Difrakcijska slika jurskih boksita, Bhm- bemit, Chl- klorit, Hem- hematit, MM- montmorilonit, Rt- rutil, Ant- anatas, T- titanit, Gt- getit, Py- pirit, Gbs- gibbsit, Gp- gips

Dominantan mineral u uzorku 7455 je bemit, zatim slijedi hematit. Klorit, anatas i mješanoslojni mineral glina zauzimaju male udjele. Kaolinit, titanit, rutil i getit nisu pouzdano utvrđeni u uzorku. Na temelju rezultata analize glavnih elemenata (Tablica 7.1.) u ovom uzorku prevladavaju oksidi aluminijska, željezna i silicijeva što odgovara rezultatu rendgenske analize uzorka. Omjer željeza otopljenog pomoću DCB metode i ukupne količine željeza izražen u postotcima iznosi 84% za uzorak 7455. Taj omjer se odnosi na udio željeza u uzorku u obliku oksida, a u ovom uzorku od takvih minerala je prisutan hematit. Ostalih 16% se najvjerojatnije odnosi na filosilikate, i to klorit.

Bemit i klorit su dominantni minerali u uzorku 7456, a uzorak sadrži i mali udio anatasa, te neutvrđene količine rutila, kvarca, kaolinita. Mješanoslojni mineral glina nije

pouzdana utvrđen. Za razliku od prethodnog uzorka, u ovome se oksidi željeza pojavljuju u znatno manjoj količini, dok su oksidi silicija i aluminijski pojavljuju u većoj količini. Od ukupne količine željeza, samo 7% je u obliku oksida, a ostatak se najvjerojatnije pojavljuje u obliku filosilikata, točnije klorita koji je ovdje dominantan mineral. Zbog navedenoga ovaj boksit je bijele boje.

U uzorku 7460 dominantan mineral je klorit, u znatnijim količinama se nalaze bemit i pirit. Uz navedene, utvrđeni su u vrlo malom udjelu gips, i mješanoslojni mineral glina. Gibbsit, rutil, kaolinit i titanit nisu pouzdano utvrđeni. Iz rezultata analize glavnih elemenata ovog uzorka vidi se da su od oksida najzastupljeniji aluminijski oksidi, zatim silicijev i na kraju željezovi (Tablica 7.1). Od ukupne količine željeza 53% se nalazi u obliku oksida, a ostali postotak se odnosi na filosilikate (klorit) i sulfide (pirit). Uzorak je sive boje što odgovara kemijskoj, odnosno mineraloškoj slici uzorka.

## 8. DISKUSIJA

Predmet ovog diplomskog rada bila je analiza distribucije elementa rijetkih zemalja u uzorcima istarskih boksita jurske i paleogenske starosti. Uz navedeno, u boksitima je analiziran ukupni kemijski sastav i oksalat i ditonit topivi željezo i mangan, a u odabranim uzorcima određen je i mineralni sastav. Odabrani su crveni, sivi i bijeli boksiti koji reflektiraju oksidativne (crveni boksiti) i reduktivne okoliše (sivi i bijeli boksiti) s ciljem utvrđivanja razlike u distribuciji elemenata rijetkih zemalja i glavnih elemenata u takvim boksitima. Analizirano je sveukupno devet uzoraka i to šest uzoraka jurskih boksita i tri pojedinačna uzorka paleogenskih boksita na lokacijama Karojba, Kaštelir i Minjera. Posebna pozornost posvećena je jurskim boksitima jer su izuzeti po profilu u ležištu Rovinj. Prema Durn i dr. (2003 i reference unutra) najgornjih 20 do 30 cm boksita je sive boje (uzorak 7460), a ispod se nalaze vertikalna do subvertikalna proširenja koja prodiru u temeljni tamnocrveni boksit (uzorci 7455, 7457, 7458, 7459). Boksit u tim proširenjima je bijele boje (uzorak 7456). Promjena koja je utjecala na minerale željeza očito je redoks prirode i usko je povezana s promjenom okoliša povezanom s taloženjem pokrovnih slojeva. Nakon dugog subaerijskog razdoblja, kada se boksit nakupio i djelomično čak prošao ranu fazu dijageneze u vadoznim meteorskim uvjetima (nastaju crveni boksiti), relativno povećanje razine mora izazvalo je očitu hidrološku promjenu. Pore su postale zasićene prvo slatkom vodom, a zatim morskom vodom, a kao rezultat mikrobne destrukcije organske tvari (živih biljaka ili biljnih ostataka) iz pora je izvučen sav slobodni kisik. Kontinuirano uništavanje biljaka u stagnirajućim uvjetima siromašnim kisikom rezultiralo je nečim što znanstvenici nazivaju "oglejavanjem" - karakterističnim uklanjanjem željeza oko korijena i drugih biljnih ostataka što je rezultiralo nastankom bijelog boksita. Kasnije je interakcija sa slanim pomnim vodama mogla rezultirati stvaranjem fino-zrnastog pirita (sivi boksit). Deferificirane žile s tragovima organske tvari, uočene na vrhu boksita, tumače se kao učinak aktivnosti korijena. Naime, vjerojatno predstavljaju ostatke korijenja iz tla koje se moglo razviti na vrhu boksita u već močvarnom/bočatom okruženju. Formiranje slatkovodnih močvara/bara na boksitom ispunjenom krškom terenu može se na temelju sličnosti usporediti s „plavim rupama“ koje su uočili na Bahamima i opisali Rasmussen i Neumann (1988). Oni su uveli pojam „interne transgresije odozdo“ za razliku od "kopnene transgresije".

Paleogeni boksiti u Istri uglavnom su crvene boje (uzorci 7449 i 7451) i karakterizirani su vadoznim litofacijesima. Međutim, na području Minjere cijela tijela

boksita su potpuno siva do crna zbog fino rasprostranjenog sindijagenetskog pirita, što jasno ukazuje da su u nekim ležištima porne vode morskog sastava došle u dodir s nekonsolidiranim boksitom. Većina ovih boksita je sive boje (uzorak 7461).

Obzirom na udjel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  (Slika 7.2) gotovo svi uzorci spadaju u grupu boksita. Na dijagramu je vidljivo kako se od devet uzoraka, njih pet (7455, 7457, 7458, 7459, 7451) smatra boksitima, dva uzorka pripadaju fertinim boksitima (7449, 7461), bijeli boksit (7456) nalazi se u polju kaolinitnog boksita, a sivi boksit (7460) svrstan je u skupinu laterita.

Svi analizirani boksiti jurske starosti kao pouzdano utvrđene mineralne faze sadrže bemit, klorit i anatas. Uz navedene mineralne faze crveni boksit (7455) sadrži hematit i mješanoslojni mineral glina. U bijelom boksitu (7456) hematit i mješanoslojni minerali glina nisu utvrđeni. Od ukupne količine željeza, u tom uzorku samo 7% je u obliku oksida (Tablica 7.8), a ostatak se najvjerojatnije pojavljuje u obliku klorita koji je u ovom uzorku uz bemit dominantan mineral. Uzorak sivog boksita (7460) uz bemit, klorit i anatas sadrži pirit, gips i mješanoslojni mineral glina. Od ukupne količine željeza 53% nalazi se u obliku oksida (Tablica 7.8), a preostali dio odnosi na klorit i pirit.

Dominantan mineral u uzorcima paleogenskih boksita je bemit. Uzorak 7449 sadrži mali udio hematita i anatasa, uzorak 7451 sadrži znatni udio gibbsita, a mali getita, anatasa i kaolinita. Sivi boksit (7461) sadrži male udjele gibbsita, dijaspora, pirita, markazita, getita, anatasa, gipsa, kaolinita te klorita.

Obzirom na Al-hidrokside, razlika između jurskih i paleogenskih boksita je u tome što paleogeni boksiti sadrže gibbsit (uzorci 7451 i 7461) i dijaspor (7461) koji nisu utvrđeni u boksitima jurske starosti. Nadalje, sivi paleogeni boksit (7461) u odnosu na sivi jurski boksit (7460) uz dijaspor i gibbsit sadrži i markazit.

Po dubini profila kroz ležište Rovinj uočava se generalni pad  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  te generalni porast  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tablica 7.1., Slika 7.1.). U sivom boksitu utvrđene su najviše vrijednosti  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  i naročito sumpora te najniže vrijednosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ . Bijeli boksit (uzorak 7456) karakteriziraju najviše vrijednost  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  i najniža vrijednost  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Koncentracije  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u uzorcima crvenih boksita su oko dvadeset puta veće nego u uzorku bijelog boksita (7456) te dva puta veće nego u uzorku sivog boksita (7460).

U uzorcima paleogenskih boksita  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je najzastupljeniji oksid. Ako se usporede jurski i paleogeni boksiti crvene boje tada su paleogeni boksiti bogatiji s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . I kod jurskih i paleogenskih boksita sive boje u odnosu na crvene boksite pada udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i znatno raste udio sumpora. Kada promatramo sve boksite, najviši udjel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sadrži jurski

boksit bijele boje. U odnosu na paleogenske boksite jurski boksiti sadrže više MgO, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>O. Ostali elementi su zastupljeni u sličnim koncentracijama u paleogenkim i jurskim boksitima.

U jurskim boksitima analizirani su oksalat i ditonit topivo željezo i mangan (Tablice 7.8 i 7.9). Najviše slabo kristaliziranog željeza otopljeno je u sivom boksitu (7460), a najmanje u bijelom boksitu (7456). Najviši udjel Fe<sub>o</sub> u sivom piritnom boksitu posljedica je trošenja pirita na površini odnosno formiranja slabokristaliziranih željezovih oksida i hidroksida. U uzorcima crvenih boksita omjer Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> kreće se u rasponu od 0,003 do 0,0043 što ukazuje da predominantno sadrže dobro kristalizirane okside i oksihidrokside željeza. U istim uzorcima omjer Fe<sub>d</sub>/Fe<sub>t</sub> generalno raste s dubinom i kreće se u rasponu od 0,84 do 0,94 što ukazuje da se željezo u tim uzorcima predominantno nalazi u obliku oksida i oksihidroksida željeza. Od navedenoga odudaraju bijeli i sivi boksit. U bijelom boksitu omjer Fe<sub>d</sub>/Fe<sub>t</sub> iznosi 0,07 što ukazuje da se željezo predominantno nalazi u obliku klorita, U sivom boksitu utvrđen je u odnosu na crvene boksite najviši udjel oksalat topivog željeza (Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> iznosi 0,1502), dok omjer Fe<sub>d</sub>/Fe<sub>t</sub> (0,53) ukazuje da se oko 50% željeza nalazi u obliku klorita i pirita. Utvrđeni Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> omjer u sivim boksitima kao i prije navedeni najviši udjeli oksalat topivog željeza posljedica su trošenja pirita.

U većini uzoraka količina oksalat topivih oksida i oksihidroksida mangana bila je niža od granice detekcije. Vrijednosti Mn<sub>d</sub>/Mn<sub>t</sub> pokazuju da je u crvenim boksitima oko 50% mangana prisutno u obliku Mn oksida i oksihidroksida te da se radi o dobro kristaliziranim oksidima i hidroksidima mangana. Najniže vrijednosti ukupnog mangana utvrđene su u uzorku sivog boksita.

Analiza distribucije REE (uzorci crvenog boksita 7459, 7458, 7457, 7455) ukazuje na generalni porast  $\sum$ REE s dubinom (tablica 7.3. i slika 7.3.). Svi uzorci boksita (7455 do 7460, te 7449, 7451 i 7461) sadrže značajnije veću količinu lakih lantanida ( $\sum$ LREE = 365,84- 1050,54 ppm) u odnosu na teške lantanide ( $\sum$ HREE = 11,79 - 73,97 ppm), a što je vidljivo u tablicama 7.3. i 7.4. Najniži sadržaj  $\sum$ REE, kao i najviši udio ukupne količine sumpora u sivom boksitu ukazuje na mobilizaciju REE tijekom procesa redukcije u močvarnim uvjetima kada dolazi do stvaranja sulfida željeza. Bijeli boksit (uzorak 7456) ima sličnu distribuciju LREE, MREE i HREE kao i uzorci 7457, 7458 i 7459 iako se suma REE dosta razlikuje (Slike 7.4 i 7.7; Tablica 7.3). Slična distribucija među uzorcima crvenih i bijelog boksita označava postojanje reduktivnih uvjeta koji su najvjerojatnije

postojali oko korijenja biljaka, a koji su bili dovoljni za mobilizaciju željeza ( $\text{Fe}^{3+}$  se reducira u  $\text{Fe}^{2+}$ ) i REE iz bijelog boksita (7456). Paleogeni boksiti sadrže manje REE u odnosu na jurske boksite i pokazuju vrlo slične trendove koncentracija za sve elemente iz skupine rijetkih zemalja. Sivi boksit (7461) u odnosu na crvene paleogene boksite pokazuje relativno osiromašenje na MREE i obogaćenje na HREE što također upućuje na reduktivne okoliše. Nije uočena povezanost između koncentracija  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i koncentracija LREE, MREE i HREE niti u jurskim, ni u paleogenim boksitima. Oblik krivulje raspodjele koncentracije elemenata u tragovima u odnosu na hondritni meteorit za sve uzorke boksita je slična, ali posebno za jurske i posebno za paleogene boksite što je prikazano na slikama 7.4. i 7.6. Izuzetak je uzorak jurskog boksita 7455. Na krivulji ovog uzorka jasno se vidi cerijeva anomalija. Iz krivulja distribucija vrijednosti normaliziranih na kontinentalnu koru (Slika 7.7) razvidno je da su svi uzorci osim uzorka 7455 generalno obogaćeni na LREE u odnosu na gornju kontinentalnu koru. Za razliku od njih, uzorak 7455 obogaćen je na MREE i HREE u odnosu na gornju kontinentalnu koru. Nadalje, u uzorku 7455 uočava se značajna pozitivna cerijeva anomalija dok je u uzorcima 7456, 7457 i 7459 vidljiva negativna cerijeva anomalija. Cerijeva anomalija ne uočava se u uzorcima 7458 i 7460. Cerijeve i europijeve anomalije prikazane su u tablici 7.5.

Raspodjela REE elemenata u profilu boksita kontrolirana je prevladavajućim uvjetima tijekom boksitizacije. Na pokretljivost REE uvelike utječu pH/Eh uvjeti u profilu boksita. Oni utječu na stabilnost REE faza kao i na adsorpciju REE na glavnim mineralnim fazama. U reduktivnim i/ili kiselim uvjetima, REE se mogu mobilizirati i transportirati prema nižim dijelovima profila boksita, gdje se mogu zadržati u karbonatnim mineralnim fazama nakon što prevladaju neutralni ili alkalni uvjeti, koji su kontrolirani alkalnom barijerom blizu vapnenaca. Cerij je element koji je jako osjetljiv na promjenu oksidacijskih uvjeta, odnosno u oksidacijskim uvjetima trovalentni cerij prelazi u četverovalentni, koji ima viši naboj i isti ionski radijus. U oksidacijskim uvjetima u blizini alkalne barijere  $\text{Ce}^{4+}$  se adsorbira na druge faze (npr. na minerale gline i Fe-oksihidrokside) ili formira autigene mineralne faze. Literaturni podaci pokazuju da se Ce u većoj količini nalazi u uzorcima prikupljenim bliže karbonatima. Odnos  $\text{La}/\text{Y} < 1$  ukazuje na kisele uvjete okoliša boksitizacije dok odnos  $\text{La}/\text{Y} > 1$  ukazuje na bazične uvjete (Tomašić i dr., 2021 i reference unutra). U svim analiziranim uzorcima vrijednosti  $\text{La}/\text{Y}$  više su od 1 (Tablice 7.3 i 7.4) što ukazuje da su u boksitu tijekom boksitizacije prevladavali bazični uvjeti. Vrijednosti  $\text{La}/\text{Y}$  (Tablica 7.3) koje ukazuju na pH okoliša boksitizacije kreću se u rasponu od 1,31 do 2,27 i

najniže su u uzorku 7455. Upravo u tom uzorku utvrđena je najveća cerijeva anomalija. Nadalje, u uzorcima 7456, 7457 i 7459 utvrđene su negativne cerijeve anomalije (Tablica 7.3) koje mogu ukazati da je cerij iz tih uzoraka mobiliziran. Sve navedeno ukazuje da je tijekom formiranja boksita, ali i tijekom rane dijageneze dolazilo do značajnih promjena pH/Eh uvjeta u ležištu boksita.

Vrijednosti europijeve imaju vrlo malo varijaciju ( 0,97 – 1,04) kao što je prikazano u tablici 7.5. Njihove vrijednosti su rezultat naslijeđene karakteristike izvornog materijala. Lantanidi zadnje četvrtine (erbij, tulij, iterbij, lutecij) su osjetljivi na promjene pH i bolji su odraz paleoredoks uvjeta, a njihove vrijednosti nalaze se u tablici 7.4. Porast njihove koncentracije u prva četiri uzorka (7460, 7459, 7458, 7457) povezuje se s promjenom pH, odnosno gornji dio profila je bio izložen visokom pH.

## 9. ZAKLJUČAK

Mineralni sastav boksita, raspodjela REE i glavnih elemenata (poglavito redoks osjetljivog željeza) u ležištima boksita kontrolirani su pH/Eh uvjetima tijekom boksitizacije i rane dijageneze. Crveni jurski i paleogeni boksiti Istre nastali su u vadoznim uvjetima dok su sivi boksiti nastali kao posljedica promjene hidrološkog režima kada je interakcija boksita sa slanim pornim vodama u reduktivnim uvjetima rezultirala stvaranjem sulfidnih minerala. Kontinuirano uništavanje biljaka u stagnirajućim uvjetima siromašnim kisikom rezultiralo je uklanjanjem željeza oko korijena što je rezultiralo nastankom bijelog boksita.

Svi analizirani boksiti jurske starosti kao pouzdano utvrđene mineralne faze sadrže bemit, klorit i anatas. Dominantna Fe faza u crvenim boksitima je hematit, u sivom boksitu to su pirit i klorit, a u bijelom boksitu je klorit. Dominantan mineral u uzorcima paleogenih boksita je bemit. Obzirom na Al-hidrokside, razlika između jurskih i paleogenih boksita je u tome što paleogeni boksiti sadrže gibbsit i dijaspor koji nisu utvrđeni u boksitima jurske starosti. Sivi paleogeni boksit u odnosu na sivi jurski boksit uz dijaspor i gibbsit sadrži i markazit.

Omjer  $Fe_o/Fe_d$  u crvenim boksitima jurske starosti ukazuje da predominantno sadrže dobro kristalizirane okside i oksihidrokside željeza. Omjer  $Fe_d/Fe_t$  generalno raste s dubinom i kreće se u rasponu od 0,84 do 0,94 što ukazuje da se željezo u tim uzorcima predominantno nalazi u obliku oksida i oksihidroksida željeza. U bijelom boksitu jurske starosti omjer  $Fe_d/Fe_t$  iznosi 0,07 što ukazuje da se željezo predominantno nalazi u obliku klorita. U sivom boksitu omjer  $Fe_d/Fe_t$  ukazuje da se oko 50% željeza nalazi u obliku klorita i pirita. Najviši udjel oksalat topivog željeza u sivom boksitu posljedica je trošenja pirita.

U svim analiziranim uzorcima vrijednosti omjera La/Y ukazuju da su u boksitu tijekom boksitizacije generalno prevladavali bazični uvjeti. Međutim, tijekom formiranja boksita, ali i tijekom rane dijageneze dolazilo je do značajnih promjena pH/Eh uvjeta u ležištu boksita koji su utjecali na mobilizaciju i redistribuciju REE. Najniži sadržaj  $\Sigma REE$ , u sivom jurskom boksitu ukazuje na mobilizaciju REE tijekom procesa redukcije u močvarnim uvjetima kada dolazi do stvaranja sulfida željeza. Distribucija REE u bijelom jurskom boksitu također ukazuje na postojanje reduktivnih uvjeta koji su postojali oko korijenja biljaka, a koji su bili dovoljni za mobilizaciju željeza ( $Fe^{3+}$  se reducira u  $Fe^{2+}$ ) i



REE iz bijelog boksita. Utvrđene negativne i pozitivna cerijeva anomalija u jurskim boksitima jasan su indikator mobiliziranja REE u kiselim/reduktivnim uvjetima (negativne cerijeve anomalije) i vezivanja cerija na druge faze (npr. na minerale glina i Fe-oksihidrokside) ili formiranje autigenih mineralnih faza nakon što prevladaju uvjeti koji su kontrolirani alkalnom barijerom u donjem dijelu ležišta.

## 10. LITERATURA

ABEDINI, A., KHOSRAVI, M., DILL, H. (2020): Rare earth element geochemical characteristics of the late Permian Badamlu karst bauxite deposit, NW Iran, *Journal of African Earth Sciences*, 172, 1-11

AMMANN, A., (2007): Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool, *Journal of Mass Spectrometry* Volume 42, Izdanje 4, 419-427

BÁRDOSSY, G., (1982): *Karst Bauxites, Bauxite Deposits on Carbonate Rocks*, Budimpešta: Elsevier Science

BONTE, A., (1970): Mise en place et evolution des bauxites sur mur calcaire. *Ann. Inst. Geol. Publ. Hung.* vol. LIV , Fasc. 3, 29-50

BORRA, C.R., PONTIKES, Y., BINNEMANS, K. i VAN GERVEN, T., (2015): Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud), *Minerals Engineering*, 76, 20-27

COMBES, P.J., (1972): Les differents types des bauxites sur substratum carbonate dans le Languedoc de l'Ariege, Remarque sur la notion d'allochtonie et d'autochtonie. *C.R. Ac. Sc. Fr., ser. D* (274/11), 1613-1616

COMBES, P.J., BARDOSSY, G., (1996): Geodynamics of bauxites in the Tethyan realm, The ocean basins and margins, *The Tethys Ocean*, 8.izdanje, 347-365

D'ARGENIO, B., MINDSZENTY, A., (1995): Bauxites and related paleokarst: tectonic and climatic event markers at regional unconformities, *Eclogae Geologicae Helvetiae* 88, 453-499

DAVRANCHE, M., GRYBOS M., GRUAU, G., PEDROT, M., DIA, A., MARSAC, R., (2011): Rare earth element patterns: A tool for identifying trace metal sources during wetland soil reduction, *Chemical Geology* 284, 127-137

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. i Tišljari, 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.

GARCÍA, R., BÁEZ A.P., (2012): Atomic Absorption Spectrometry (AAS), Atomic Absorption Spectroscopy, 1-12

GIELISCH, H., GRBEŠ, A., TOMAŠIĆ, N., (2020): Rare earth elements- European landscape, Bauxite and bauxite residue as a potential resource of REE in the ESEE region, 4-6

GIELISCH, H., LOWICKI, F., TOMAŠIĆ, N., (2020): Economy behind REE and value of REE in bauxite-related resources of the ESEE region, Bauxite and bauxite residue as a potential resource of REE in the ESEE region, 64-69

Istarska enciklopedija, <http://istra.lzmk.hr/clanak.aspks?id=956> (20.8.2021.)

LAVEUF, C., (2012): The impact of redox conditions on the rare earth element signature of redoximorphic features in a soil sequence developed from limestone, Geoderma 170, 25-38

LAWRENCE, M.G., GREIG, A., COLLERSON, K.D., KAMBER, B.S., (2006): Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways, Aquatic Geochem 12, 39-72

MEHRA, O. P., JACKSON, M. L., (2013): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, Proceedings of the Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals, 317-327

MIKO, S., i dr., (2013): Rudarsko-geološka studija potencijala i gospodarenja mineralnim sirovinama na području Istarske županije, Zagreb, Hrvatski geološki institut,

PANSU, M., GAUTHEYROU, J., (2006): Handbook of soil analysis, Berlin:Springer

RADUSINOVIĆ, S., JELENKOVIĆ, R., PAČEVSKI, A., SIMIĆ, V., BOŽOVIĆ, D., HOLCLAJTNER-ANTUNOVIĆ, I., ŽIVOTIĆ, D., (2017): Content and mode of occurrences of rare earth elements in the Zagrad karstic bauxite deposit (Nikšić area, Montenegro), Ore Geology Reviews, 80, 406–428

SHAFER, J. W., (1983): Bauxite Raw Materials, In Industrial Minerals and Rocks, peto izdanje, 503– 527

ŠINKOVEC, B., (1988): Rudna ležišta(rudišta), Tehnička enciklopedija, 11, 696-705

TAYLOR, S.R., MCLENNAN, S. M., (1985): The continental crust: its composition and evolution: an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rock, Continent, Boston, Blackwell Scientific

THOMAS, R., (1989): Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry, Boston, Springer

THOMAS, R., (2005): Practical guide to ICP-MS, Boca Raton, CRC Press

TOMAŠIĆ, N., ČOBIĆ, A., BEDEKOVIĆ, M., MIKO, S., ILIJANIĆ, N., GIZDAVEC, N., MATOŠEVIĆ, M. (2021): Rare Earth Elements Enrichment in the Upper Eocene Tošići-Dujići Bauxite Deposit, Croatia, and Relation to REE Mineralogy, Parent Material and Weathering Pattern, Minerals

VALETON, I. (1991): Processes of allochthony and autochthony in bauxites of carbonate platforms of the Mediterranean area, Mineral Wealth 71, 13-28

VELIĆ, I., TIŠLJAR, J., MATIČEC, D., VLAHOVIĆ, I., (1995): Opći prikaz geološke građe Istre, Hrvatski geološki kongres, Vodič eksurzija, 5- 30

VERMA, H., R., (2007): Atomic and nuclear analytical methods, Springer, Berlin, 376

VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIĆ, I. i MATIČEC, D. (2005): Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Paleogeography, main events and depositional dynamics, Paleogeography, Paleoclimatology, paleoarcheology 220, 333-360

PRASAD VISTA, S., (2015): Use of humic acid in agriculture, A handbook of social science, 6-11

www izvori:

<https://www.istra-istria.hr/hr/>, 25.9.2021.

[www.geoportal.dgu.hr](http://www.geoportal.dgu.hr), 20.10.2021.

[www.istra.lzmk.hr](http://www.istra.lzmk.hr), 23.7.2021.

<https://www.geotech.hr/>, 12.6.2021.

<https://www.europeana.eu/hr/>, 5.5. 2021.

[www.googleearth.com](http://www.googleearth.com), 20.8. 2021.

[www.phy.pmf.unizg.hr](http://www.phy.pmf.unizg.hr), 14.4. 2021.



KLASA: 602-04/21-01/273  
URBROJ: 251-70-15-21-2  
U Zagrebu, 2. 12. 2021.

**Petra Valjak, studentica**

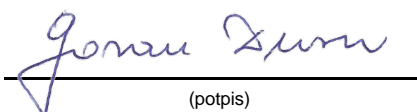
## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/21-01/273, URBROJ: 251-70-15-21-1 od 1. 12. 2021. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

### ELEMENTI RIJETKIH ZEMALJA U OKSIDATIVNIM I REDUKTIVNIM UVJETIMA NA PRIMJERU JURSKIH I PALEOGENSKIH BOKSITA ISTRE

Za mentora ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Prof. dr. sc. Goran Durn nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

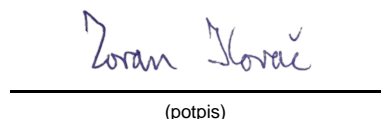
Mentor:

  
(potpis)

Prof. dr. sc. Goran Durn

(titula, ime i prezime)

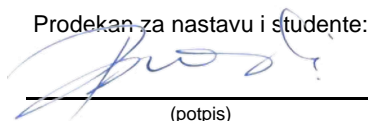
Predsjednik povjerenstva za  
završne i diplomske ispite:

  
(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

  
(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje  
Pašić

(titula, ime i prezime)