

Uloga mikroorganizama u procesu dolomitizacije

Ključarić, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:159090>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Prijeddiplomski studij geološkog inženjerstva

ULOGA MIKROORGANIZAMA U PROCESU DOLOMITIZACIJE

Završni rad

Karla Ključarić

G2199

Zagreb, 2024



KLASA: 602-01/24-01/92
URBROJ: 251-70-14-242
U Zagrebu, 07.06.2024.

Karla Ključarić, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/24-01/92, URBROJ: 251-70-14-241 od 07.06.2024. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

ULOGA MIKROORGANIZAMA U PROCESU DOLOMITIZACIJE

Za mentoricu ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada Prof. dr. sc. Dunja Aljinović nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentorica:

(potpis)

Prof. dr. sc. Dunja Aljinović

(titula, ime i prezime)

Predsjednica povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Ana Maričić

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu katedre:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje

Pašić

(titula, ime i prezime)

ULOGA MIKROORGANIZAMA U PROCESU DOLOMITIZACIJE

Karla Ključarić

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

Sažetak

Postanak dolomita, bilo kao minerala ili stijene, tema je brojnih znanstvenih istraživanja, a još uvijek ne postoji jedinstveni model za proces dolomitizacije. Ovaj rad sažima povjesni pregled geneze dolomita prema McKenzie i Vasconcelos (2009). Suvremena istraživanja sugeriraju da mikroorganizmi mogu igrati ključnu ulogu u dolomitizaciji pod specifičnim uvjetima okoliša. Mikrobijalna aktivnost može potaknuti taloženje dolomita na niskim temperaturama, a mikrobijalna okruženja u geološkoj prošlosti mogu inicirati precipitaciju primarnog dolomita. Sedimentni slijed na Velebitu (Brušane) ukazuje na moguću ulogu mikroorganizama u procesu dolomitizacije. Istraženi dolomitni slijed upućuje na taloženje u niskoenergijskom okolišu, poput izolirane karbonatne platforme ili lagune. Precipitacija dolomita pri niskim temperaturama može biti povezana s mikroorganizama, a očuvana primarna struktura jedna je od ključnih karakteristika permskog dolomita. Suprotno tome, trijaski dolomiti pokazuju slabiju očuvanost primarne strukture, što ukazuje na manje povoljne uvjete dolomitizacije. Taloženje dijela permskog dolomita prepoznato je zbog prisutnosti isušenog mulja i mikrobijalnih lamine, što omogućuje pretpostavku o singenetskoj dolomitizaciji. Primarna dolomitizacija mogla je biti potaknuta snižavanjem morske razine, što sugerira dolomitizaciju po sabkha modelu. Međutim, šupljine otapanja u gornjopermskim dolomitima ukazuju na dijagenezu vadozne zone, što je u suprotnosti s evaporitnim uvjetima. Stoga je potrebno razmotriti nove uzroke dolomitizacije, uključujući ulogu mikroorganizama. Postoje sugestije da mikrobijalno katalizirajući procesi mogu dovesti do niskotemperaturne dolomitizacije bez potrebe za ekstremnim uvjetima prezasićenih otopina.

Ključne riječi: dolomit, mikroorganizmi, trijas, perm, Brušane, dijageneza

Završni rad sadrži: 21 stranice, 0 tablica, 11 slika, 0 priloga, i 16 reference.

Jezik izvornika: Hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Dunja Aljinović, redovita profesorica u trajnom izboru RGNF-a

Ocenjivači: dr. sc. Dunja Aljinović, redovita profesorica u trajnom zvanju
dr. sc. Duje Smirčić, docent
dr. sc. Uroš Barudžija, izvanredni profesor

SADRŽAJ

| | | |
|---------------|--|-----------|
| 1. | UVOD | 1 |
| 2. | OPĆENITO O PROCESU DOLOMITIZACIJE | 3 |
| 2.1. | Povijest razvoja teorije dolomitizacije („problem dolomita“)..... | 3 |
| 2.2. | Porijeklo planinskog masiva dolomita..... | 4 |
| 2.3. | Porijeklo dolomita | 4 |
| 2.4. | Primarna i sekundarna dolomitizacija | 5 |
| 3. | SPECIFIČNI UVJETI TALOŽENJA U TRIJASU..... | 6 |
| 4. | MIKROBIJALNI DOLOMIT..... | 7 |
| 4.1. | Mikrobijalno posredovanje u postanku dolomita | 8 |
| 5. | PRIMJERI MIKROBIJALNOG DOLOMITA SLIJEDA BRUŠANE NA VELEBITU | 9 |
| 5.1. | Mikropetrografske opise gornjopermskih dolomita..... | 12 |
| 5.1.1. | Dolomikrit/madston..... | 12 |
| 5.1.2. | Dolobiomikrit/vekston | 13 |
| 5.1.3. | Dolobiomikrit/pekston..... | 14 |
| 5.2. | Mikropetrografske opise donjotrijaskih dolomita..... | 15 |
| 6. | INTERPRETACIJA UVJETA TALOŽENJA DOLOMITA IZ SLIJEDA BRUŠANE-SY..... | 17 |
| 7. | DISKUSIJA I ZAKLJUČAK | 18 |
| 8. | LITERATURA | 20 |

POPIS SLIKA

| | |
|--|----|
| Slika 4-1. Karbonatni sferuliti kao posljednja faza rasta bućice..... | 9 |
| Slika 5-1. Geografski položaj slijeda Brušane-Sy..... | 10 |
| Slika 5-2. Sedimentni slijed..... | 11 |
| Slika 5-3. Laminirani dolomikrit/madston..... | 12 |
| Slika 5-4. Homogeni mikrokristalasti dolomit sa rijetkim fosilima gastropoda i šupljinama ispunjenim kristalnim siltom na dnu šupljine i cementom na vrhu..... | 13 |
| Slika 5-5. <i>Tepee tekstura</i> | 13 |
| Slika 5-6. Dolomikrit/vekston..... | 14 |
| Slika 5-7. Dolomikrit/pekston..... | 14 |
| Slika 5-8. Mikrostruktura gornjopermskih dolomita..... | 15 |
| Slika 5-9. Mikrofotografija trijaskog dolomita makrokristalaste euhedralne do subehedralne strukture u kojoj su uglavnom uništeni primarni strukturni sastojci vapnenca..... | 16 |
| Slika 5-10. SEM fotografija na kojoj su prikazani krupni kristali dolomita ravnih ploha, kristali su veći od 10 µm | 16 |

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|--------|----------|---------|
| L | m | duljina |

1. UVOD

Dolomit je naziv koji se u geologiji upotrebljava kao ime minerala, ali i stijene izgrađene dominantno od istog minerala.

Mineral dolomit $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ jedan je od dva ključna minerala koji izgrađuju skupinu karbonatnih sedimentnih sijena. Stijena izgrađena s više od 50% minerala dolomita kod nas se također naziva „dolomit“, međutim u anglosaksonskoj literaturi „*dolomite*“ je naziv za mineral dok je „*dolostone*“ naziv koji se koristi kao ime stijene izgrađene od minerala dolomita.

Dolomit, i mineral i stijena, se pojavljuje kroz čitavu geološku povijest, a osobito su česti u prekambrijskim karbonatima, gdje se obično nalaze udruženi sa sedimentnim stijenama mikrobijalnog porijekla. Međutim, porijeklo dolomita je izuzetno složeno, a moglo bi se reći i djelomično nejasno. Sintezu dolomita je gotovo nemoguće postići laboratorijskim metodama (sinteza i na niskim i na visokim temperaturama). Međutim, iz geološke prošlosti poznate su debele naslage dolomita (naročito u razdoblju gornjeg trijasa – *Hauptdolomit*), ali i u drugim geološkim razdobljima. Nemogućnost usporedbe postanka dolomita u stijenama geološke prošlosti s uvjetima kakvi vladaju danas na Zemlji (recentno taloženje karbonata) uzrok je različitih teorija postanka dolomita, što je u literaturi poznato kao "problem dolomita" („*Dolomite problem*“, prema McKenzie i Vasconcelos, 2009). Pregled o misteriju postanka dolomita upravo je prikazan u radu McKenzie i Vasconcelos, (2009), te su detalji povijesti razvoja teorije dolomitizacije preuzeti iz tog rada. Mineral dolomit Tišljar (2001) definira kao mineral koji je stabilan u morskoj vodi, posebice u toplim i plitkim morima, ali taj se mineral vrlo teško izlučuje izravno iz morske vode ili se uopće ne izlučuje kao primarni mineral, već uglavnom nastaje potiskivanjem aragonita, Mg-kalcita i kalcita. Općenito, procesi dolomitizacije mogu se događati u primarnoj (ranodijagenetskoj) i sekundarnoj (kasnodijagenetskoj) fazi (Tišljar, 2001). Van Tuylova studija iz 1916. bila je prva od nekoliko na temu problema dolomita u prošlom stoljeću (McKenzie i Vasconcelos, 2009 i pridružene reference). Članci Machel i Mountjoy, (1986), McKenzie, (1991), Warren (2000) i Machel (2004) raspravljuju o različitim modelima postanka dolomita. Ovi različiti koncepti tumače situacije koje mogu prevladati termodinamička i kinetička ograničenja taloženja dolomita na temelju podataka s terena i teoretskih razmatranja. Ovaj rad daje pregled „problema dolomita“, prati povijesni razvoj temeljnih koncepata povezanih s porijekлом dolomita koji se odnose naročito na dolomit u Južnim Alpama (*Dolomia Principale*) u sjevernoj Italiji.

Nove geo-mikrobiološke metode istraživanja dolomita, pružaju nove uvide u problem postanka dolomita. Mogućnost povezanosti postanka dolomita s ulogom mikroorganizama u procesu dolomitizacije pokazat će se u ovom radu na primjeru kasnopermskih mikrobijalnih dolomitnih naslaga istraženih na lokalitetu Brušane na Velebitu.

2. OPĆENITO O PROCESU DOLOMITIZACIJE

Povijesni pregled razvoja teorije dolomitizacije preuzet je iz rada McKenzie i Vasconcelos (2009). Reference koje se odnose na povijesni pregled razvoja teorije dolomitizacije također su preuzete iz referenci rada McKenzie i Vasconcelos (2009).

2.1. POVIJEST RAZVOJA TEORIJE DOLOMITIZACIJE („PROBLEM DOLOMITA“)

Povijesni pregled otkrića minerala/stijene dolomita kao i pregled razvoja teorije dolomitizacije preuzet je iz rada McKenzie i Vasconcelos (2009) i u radu pridruženim referencama. Prema McKenzie i Vasconcelos (2009 i u radu pridruženim referencama) otkriće stijena dolomita pripisuje se njihovom pojavljivanju na mnogo mesta u Južnim Alpama u Tirolu. Talijanski geolog Giovanni Arduino (1713 - 1795) identificirao je dolomit kao poseban mineral unutar skupine karbonatnih stijena 1779. godine (navod objavljen u radu von Morlot, 1847, podatak preuzet iz McKenzie i Vasconcelos, 2009). Mineral, stijena i planine u Južnim Alpama (*Dolomia Principale*) nazvani su po francuskom geologu i mineralogu Déodat Gratet de Dolomieu (1750 - 1801). Dolomieu je tijekom svog terenskog rada na području Južnih Alpa uočio osebujnu karbonatnu stijenu koja je nalikovala vaspencu, ali je slabo reagirala s klorovodičnom kiselinom (de Dolomieu, 1791; citirano u Zenger et al., 1994, podatak preuzet iz McKenzie i Vasconcelos, 2009). Dolomieu je izvjestio o svojim nalazima u *Journal de Physique*, a godinu dana kasnije, Nicolas Theodore de Saussure (1792) kemijski je analizirao stijenu (McKenzie i Vasconcelos (2009) i u radu pridružene reference). Nazvao ju je "dolomie" po svom kolegi Déodat de Dolomieu koji ju je prvi opisao. Kroz sljedećih deset godina od otkrića, engleska verzija naziva „dolomite“ je već bila opće poznati termin koji se upotrebljavao za ovu vrstu sedimentne stijene. Zbog svoje je velike otpornosti na kemijsko trošenje i formiranje istaknutih geomorfoloških oblika, ova stijena uskoro bila opisana i u Istočnim Alpama. Stoga je bilo lako razumjeti zašto su izrazito srovi planinski masivi u sjeveroistočnoj Italiji nazvani Dolomiti. Ovaj naziv za planine u tom dijelu Italije vjerojatno potječe od Gilberta i Churchilla (1864), koji su pisali o svojim trogodišnjim istraživanjima tog područja te postavljali pitanje o postanku i porijeklu ove, tek prepoznate, skupine stijena/planina/minerala. Više od 200 godina nakon Dolomieuova otkrića, pitanja postanka i porijekla dolomita – minerala, stijena i planinskog masiva, još uvijek dominiraju sedimentološkim istraživanjima evolucije karbonatne platforme.

2.2. PORIJEKLO PLANINSKOG MASIVA DOLOMITA

Prema McKenzie i Vasconcelos (2009 i u radu pridruženim referencama) Barun Ferdinand F. von Richthofen (1833 - 1905) napravio je prvu sustavnu stratigrafsku analizu planina u južnom Tirolu. Njegova geološka istraživanja dovela su do prepostavke povezanosti postanka koraljnih grebena s postankom dolomita. Ovoj je prepostavci prethodilo zapažanje topografskih osobitosti pojavljivanja koraljnih grebena na terenu gdje je uočena dolomitizacija odnosno prisustvo stijene dolomita. Debeli, izolirani masivi dolomita i dolomitičnog vapnenca južnog Tirola, s povremeno očuvanim koraljima, uvjerljivo su podsjećali na Darwinove koraljne grebene. Štoviše, teoriju postanka koraljnog grebena Charlesa Darwina tih su godina prihvatili biolozi i geolozi. Von Richthofen (1860) je bio uvjeren da se dolomitne masive najbolje može objasniti ako se smatra da su masivi također koraljnog porijekla odnosno predstavljaju grebene gdje se koralji akumuliraju tijekom dugih razdoblja kontinuiranog postojanja. Drugim riječima, koraljni grebeni današnjeg Tihog oceana najviše nalikuju prizorima jedinstvene topografije južnog Tirola. Edmund Mojsisovics von Mojsvar (1833 - 1905) podržao je i razvio von Richthofenovu teoriju o koralnjom grebenu u dalnjim proučavanjima dolomita. Fotografije Mojsisovicsa von Mojsvara i presjeci trijaskih grebena južnog Tirola uvažavaju koncept postanka dolomita kao izoliranih karbonatnih platformi u otvorenom morskom okruženju. Međutim, protivnici hipoteze o postanku dolomita na koralnjom grebenu sugerirali su da su platforme mogле biti izgrađene i od drugih organizama, te naročito, od mikroorganizama zbog prisustva obilja biogenih mikritnih taloga. U godinama koje su uslijedile, trijaske karbonatne platforme u planinskom masivu Dolomita pružile su geologima jedinstvenu priliku za proučavanje evolucije okoliša postanka dolomita i općenito karbonatnih stijena.

2.3. PORIJEKLO DOLOMITA

Arduino (1779) je interpretirao da su hidroermalne otopine obogaćene magnezijem mogле biti uzročnik alteracije lokalnog vapnenca u dolomit (ova i sve ostale reference u ovom poglavlju preuzete su iz rada McKenzie i Vasconcelos, 2009). Svoju teoriju je temeljio na konceptu formiranja južnotiolskog dolomita. Leopold von Buch (1824) je tvrdio da su vulkanske sile podigle južnotiolske planine, a da su magnezijem bogate pare vezane za postanak vulkanskih stijene transformirale vapnenac u dolomit. Međutim, dolomitne stijene su pronađene i u područjima gdje se njihovo porijeklo ne može vezati za vulkanske stijene, pa stoga James Dwight Dana (1872) sugerira običnu morskiju vodu, koja sadrži magnezij

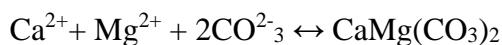
potreban za dolomitizaciju, kao primarni uzročnih dolomitizacije. Također navodi da se tom prilikom proces odvija na niskim temperaturama. Von Richthofen (1860) je prepoznao potrebu za kemijskim rješenjem geološkog problema jer je uočio neobičnu (dijagenetsku) pojavu gdje je ljuštura amonitne vrste *Ammonites globosus* primarno izgrađena od kalcijevog karbonata bila otopljena, a unutrašnjost ljušture ispunjena dolomitom. Von Richthofen je uglavnom prihvatio teoriju alteracije vapnenca u dolomit te smatrao da bi ovakav proces mogao transformirati čitave planine primarno izgrađene od kalcijeva karbonata u dolomit. Kemijske reakcije Wilhelma Haidingera pokazale su kako se vapnenac može pretvoriti u dolomit zamjenom Mg iona za Ca ione. Godine 1827. Haidinger je predložio koncept sekundarne, nadomjesne dolomitizacije, te smatra da se reakcija zamjene kalcita dolomitom morala događati na velikim dubinama zalijeganja i pod velikim tlakovima. Beaumont (1836) je pretpostavio da bi zamjena jednog mola CaCO_3 s jednim molom MgCO_3 povećala poroznost takve stijene za 12%, čineći dolomitna sedimentna tijela dobrim ležištima za ugljikovodike ili hidrotermalne rude. Promjena volumena uslijed dolomitizacije mogla bi objasniti kavernozni karakter dolomitnih tijela u južnom Tirolu. Haidinger je izvjestio o „parazitskoj“ prirodi formiranja dolomita iz vapnenca, navodeći da je samo dio vapnenca mogao biti zamijenjen dolomitom. Proces zamjene dolomita i dalje je neriješena tema. Međutim, do početka 20. stoljeća von Richthofen prihvaća hipotezu o sekundarnoj zamjeni kalcita dolomitom i smatra da je na takav način mogao nastati čitav planinski masiv Dolomita kao i općenito dolomit – stijena. Skeats (1905) opisuje Schlern dolomit u južnom Tirolu, te također smatra da je Schlern dolomit izvorno bio vapnenac kojeg su uglavnom izgrađivali organizmi. Takvi su vapnenci postupno dospjevali u dublje uvjete zalijeganja uslijed tonjenja bazena i prekrivanja mlađim naslagama. Istovremeno tonjenju, kontinuirano se događala i dolomitizacija vapnenaca.

2.4. PRIMARNA I SEKUNDARNA DOLOMITIZACIJA

Van Tuyl (1916 preuzeto iz McKenzie i Vasconcelos 2009) je početkom 20. stoljeća pružio izvrsnu i sveobuhvatnu kompilaciju znanja i suprotstavljenih teorija o formiranju dolomita. Uočio je dolomit za koji smatra da je primarnog porijekla jer često nije imao očuvane fosile, ali je sačuvaо osjetljive elemente sedimentne strukture. Drugim riječima, postojali su petrografske i stratigrafske dokazi za primarnu (izravnu) precipitaciju dolomita i za sekundarnu dolomitizaciju koja ustvari predstavlja zamjenu kalcita dolomitom. Proces

primarne (izravne) i sekundarne (zamjenske) dolomitizacije prikazane su u sljedećim jednadžbama:

1. Primarna dolomitizacija



2. Sekundarna dolomitizacija _



Šezdesetih i sedamdesetih godina 20. stoljeća pojava dolomita otkrivena je u specifičnim okruženjima, kao što su sabkha uvjeti u Abu Dhabiju i u jezerima južnoaustralske lagune Coorong, što je pružilo nove uvide u fizikalno-kemijske uvjete procesa. Razvijeni su hidrološki modeli za tumačenje raznolikosti dolomita pronađenih u stijenama, ali postoji konsenzus da je većina dolomita nastala sekundarnom zamjenom metastabilnih kalcijevih karbonata, kao što su aragonit i kalcit s visokim sadržajem Mg, a morska voda je idealan izvor za dolomitizirajuće otopine zbog visoke koncentracije magnezijevih iona. Iako je recentna morska voda također prezasićena u odnosu na dolomit, nije primjećena pojava masivnog taloženja dolomita niti dolomitizacije u recentnim uvjetima.

3. SPECIFIČNI UVJETI TALOŽENJA U TRIJASU

Razdoblje trijasa bilo je razdoblje najvećeg stvaranja dolomita, s dovoljnim protokom iona magnezija u oceane da se stvari sav dolomit u geološkom zapisu. Promjene u fanerozojskoj morskoj vodi prepoznate su kao oscilacije između razdoblja u kojima dominira neskeletalni aragonit u odnosu na neskeletalnu precipitaciju kalcitnog karbonata. Hardie (1996) je predložio da su te promjene kontrolirane fluktuacijama u protoku hidroermalne slane vode srednjeoceanskog grebena, što zauzvrat odražava promjene u nastanku oceanske kore. U tom smislu može se razmatrati kemijski sastav morske vode u trijasu i njegov utjecaj na formiranje dolomita. Čini se da je globalna razina mora ostala relativno niska, dok je trijaski ocean prolazio kroz prijelaz iz aragonitnog u kalcitno more. Molarni omjer Mg/Ca pokazuje prijelaz vrijednosti Ca s tri na dva, vjerojatno se približavajući jedan. Burns et al. (2000) su predložili da bi masivno stvaranje dolomita tijekom razdoblja trijasa moglo biti povezano s reduktivnim stanjem oceana jer razdoblje trijasa pokazuje vezu sa smanjenim razinama atmosferskog kisika, što implicira niže razine otopljenog kisika u morskoj vodi. Nedostatak značajnih naslaga željezovitog taloga ukazuje na to da uvjeti u razdoblju trijasa nisu pogodovali vodenom transportu željeza kao Fe^{2+} s kontinenata da bi se oksidirao i taložio kao Fe^{3+} u željeznim stijenama. Sve u svemu, čini se da trijaski oceani predstavljaju

prijelaznu fazu između dva krajnja stanja, aragonitnih naspram kalcitnih mora, što može dovesti do oceana s nedostatkom kisika. Sukcesije trijaskih karbonatnih platformi u predmediteranskom alpskom području kretale su se od masivne, rane i potpune formacije dolomita u noriku (221 do 210 milijuna godina) do manjih količina dolomitizacije u retijskom razdoblju (210 do 206 milijuna godina). Iannace i Frisia (1994) pripisali su masivne noričke dolomite specifičnim paleooceanografskim, tektonskim i klimatskim uvjetima u regiji Tetisa. Niski intenzitet stvaranja oceanskih organogenih grebena dovode do povećanih omjera Mg/Ca, dok topla, suha klima i ograničena oceanska cirkulacija potiču hipersalinitet i stratificirane uvjete. Autori ovog rada dodali bi da su ti isti okolišni čimbenici idealni za promicanje specifične anaerobne halofilne mikrobne aktivnosti, kao što je redukcija bakterijskog sulfata, za koju je uočeno da posreduje u taloženju dolomita u laboratorijskim eksperimentima i prirodnim okruženjima. Norički Dolomia Principale ili Hauptdolomit formacija unutar Sredozemlja prikidan je primjer.

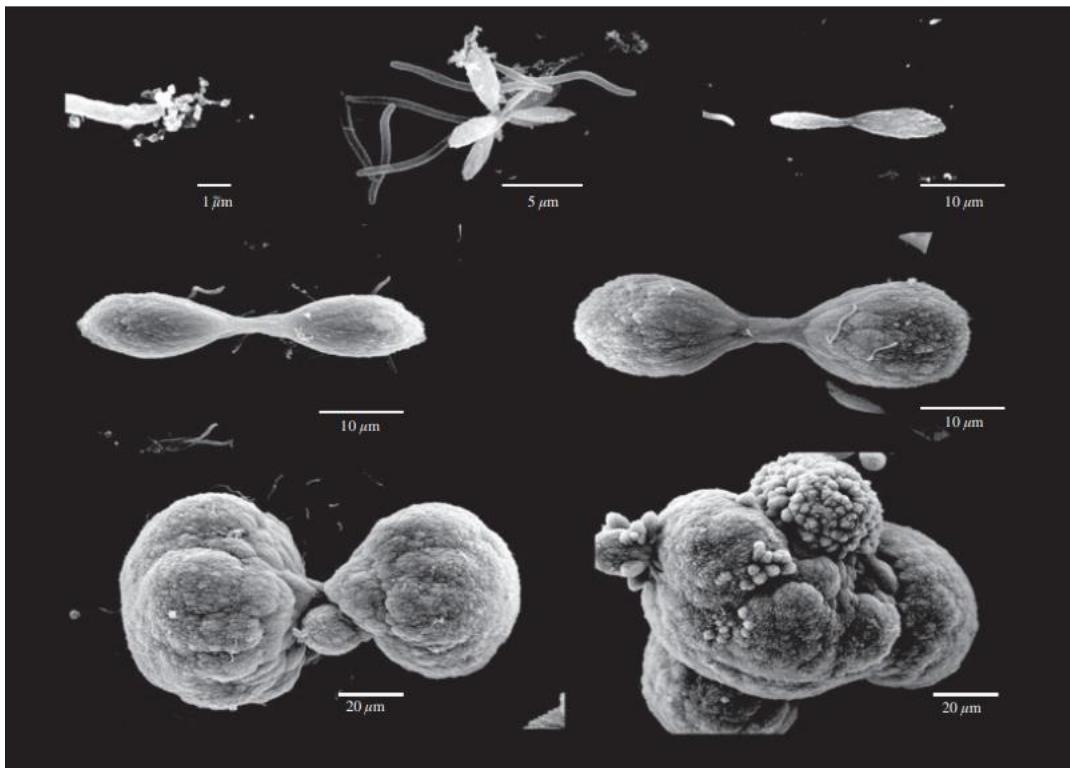
4. MIKROBIJALNI DOLOMIT

Prema McKenzie i Vasconcelos (2009 i u radu pridruženim referencama) Georgi A. Nadson (1867 - 1940) je bio ruski mikrobiolog koji je izvjestio da su se male količine sitnozrnatog dolomita istaložile u eksperimentima s anaerobnom kulturom bakterija koje reduciraju sulfate, a bile su izolirane iz slanog jezera. Predložio je da razumijevanje uloge koju igra ovaj bakterijski fenomen, može biti rješenje problema dolomita i problema ciklusa Mg u oceanu. Njegov izvještaj pod naslovom *Die Mikroorganismens als geolog. Faktoren*, prvi put je objavljen u Sankt Peterburgu 1903., ali nije bio široko priznat. Walther (1908 preuzeto iz McKenzie i Vasconcelos 2009) je spekulirao da bakterije koje žive u morskoj vodi ispunjavajući prostore pora utječu na formiranje grebenskog kalcijevog karbonata i njegovu pretvorbu u dolomit potičući ulazak $MgCO_3$ u kristalnu strukturu. Međutim, ostalo je nejasno predstavlja li dolomit, nastao posredstvom mikroorganizama, zamjenski proizvod ili primarni talog. Posljednjih godina, novi pristup koji koristi eksperimente s anaerobnom kulturom bakterija pružio je fundamentalno nove podatke za razumijevanje mehanizama koji mogu biti uključeni u primarnu precipitaciju dolomita u uvjetima na površini Zemlje. To je nadahnulo razvoj modela mikrobijalnog dolomita temeljenog na proučavanju moderne hiperslane obalne lagune koja stvara dolomit, Lagoa Vermelha u Brazilu. Studije su pokazale da bakterije koje reduciraju sulfat induciraju taloženje dolomita u specifičnim recentnim hiperslanim okruženjima, dok aerobne halofilne heterotrofne bakterije pokazuju da druge

vrste metaboličke aktivnosti također mogu igrati važnu ulogu u taloženju dolomita. Ove studije sugeriraju potrebu dodavanja faktora mikroorganizama geokemijskoj jednadžbi za primarno taloženje dolomita, kao što je dodavanje bakterijske redukcije sulfata. Sposobnost mikroba da nadvladaju kinetičke čimbenike koji inhibiraju taloženje dolomita nezamjenjiva je komponenta koja pokreće reakciju.

4.1. MIKROBIJALNO POSREDOVANJE U POSTANKU DOLOMITA

Nedavna istraživanja stvaranja mikrobijalnog dolomita i povezani model utjecaja mikroorganizama pri nastanku dolomita mogu imati važne implikacije za porijeklo dolomita. Vasconcelos et. al. (2006) ispitivali su mikrobiološke procese koji potiču taloženje karbonata u litificirajućim mikrobnim prevlakama u obalnoj hiperslanoj laguni Lagoa Vermelha, Brazil. Predložili su da bi taloženje kalcita s vrlo visokim sadržajem Mg u najgornjim slojevima aktivne mikrobne prevlake moglo biti bitan korak u procesima taloženja dolomita. Geo-mikrobiološke studije mikrobijalnih prevlaka u recentnim okolišima koje stvaraju dolomit pružaju odgovore za mogući mikrobijalni proces transformacije dolomita, koji je možda bio aktivan tijekom formiranja nekog masivnog dolomita pronađenog u planinama izgrađenim od dolomita. Mastandrea et al.(2006) istraživali su mikrobijske facijese pronađene u karbonatnoj platformi noričke formacije Dolomia Principale u južnoj Italiji. Na temelju mikroskopskih promatranja, tumači se da dolomit ima primarno mikrobijalno porijeklo. Morfološke studije mogu pružiti uvid u procese biomineralizacije, kao i u uvjete okoliša u kojima se dolomit taloži. Specifične morfološke značajke, kao što su sferuliti i bučice, pronađene su u dolomitu proizašlom iz eksperimentalnih uvjeta te se tumače kao dokaz mikrobijalnog porijekla. Karbonatni sferuliti posljednja su faza rasta bučice (slika 4.1). Mikrobijalni dolomit sferoidne morfologije pronađen je u različitim recentnim okruženjima i geološkim uzorcima dolomita. Tehnologije fotografiranja visoke razlučivosti omogućuju vizualizaciju mikrobijalnih karbonata, kao što su nanobakterije povezane s taloženjem dolomita, u eksperimentu anaerobne kulture. Ove nanoglobularne strukture mogu biti znakovi mikrobnog proizvedenih jezgri koje se obično nalaze u dolomitu. Potraga za mikrobnim tragovima u dolomitnim stijenama pružit će potrebnu osnovu za određivanje važnosti mikrobnog fenomena u evoluciji ovih trijaskih karbonatnih platformi. Mikritni dolomit s laminacijom i stromatolitnim strukturama potencijalna je meta za testiranje mikrobijalnog dolomitnog modela.

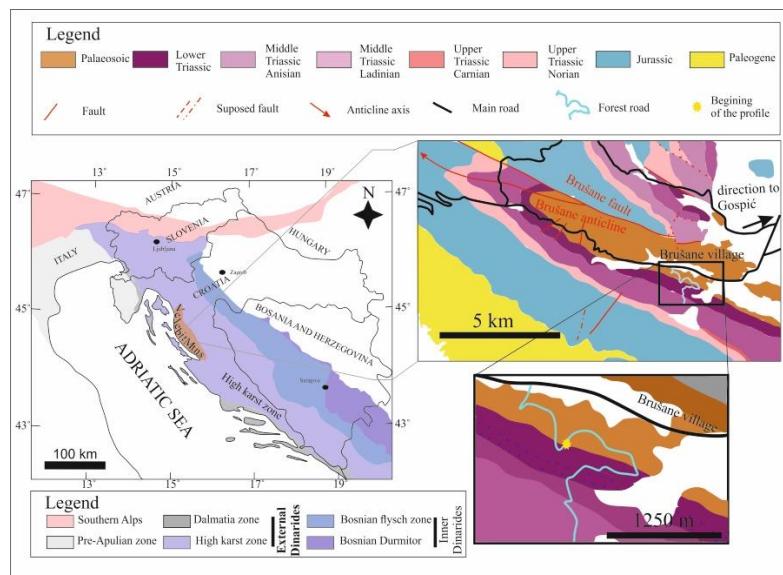


Slika 4-1. Karbonatni sferuliti kao posljednja faza rasta bučice (preuzeto iz Warthman et al. 2000.)

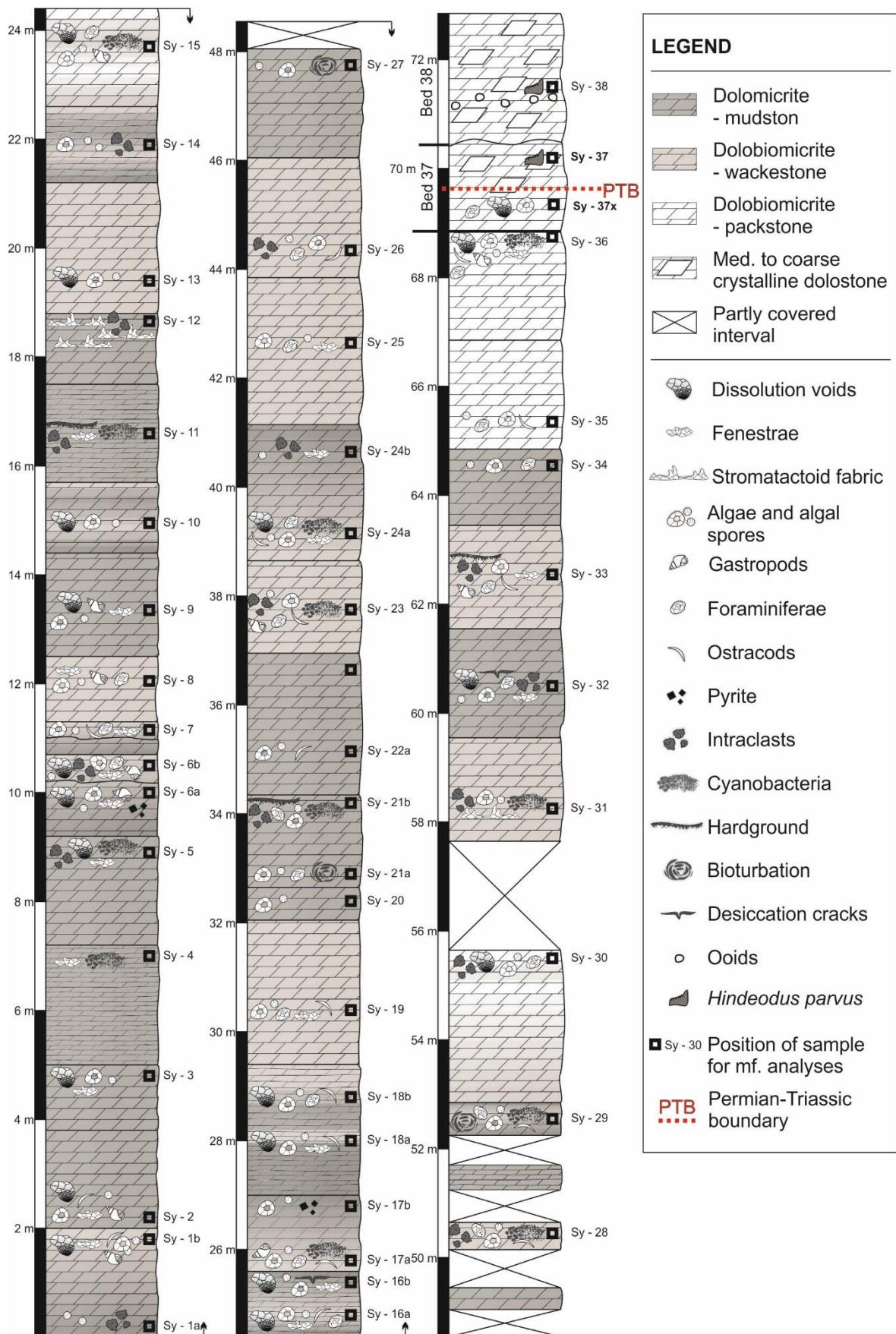
5. PRIMJERI MIKROBIJALNOG DOLOMITA SLIJEDA BRUŠANE NA VELEBITU

Mikropetrografske i biostratigrafske karakteristike kasno permskih i rano trijaskih sedimentnih stijena odnosno permo-trijaska granica (PTB) istraženi su u slijedu Brušane-Sy na Velebitu ukupne debljine 73 m (Aljinović et al., 2024 u pripremi). Profil se nalazi u zasjeku šumske ceste sjeverno od mjesta Brušane (slika 5-1.). Sedimentni slijed prikazan je na slici (slika 5-2.), a sastoji se od decimetarskih i metarskih planarnih dolomitnih slojeva/intervala koji su uglavnom laminirani ili mjestimično masivni. Karakteristike slijeda ukazuju na kontinuirano taloženje. Kasnopermska starost donjeg dijela slijeda Brušane-Sy potvrđena je prisustvom kasnopermskih foraminifera (D. Aljinović, usmena komunikacija, 25. svibanj 2023.). Pojava konodontne vrste *Hindeodus parvus* u gornjem dijelu slijeda (od 69,5 metara do 73 metara) dokazuje ranotrijasku starost, dakle permo-trijasku granicu (PTB) (D. Aljinović, usmena komunikacija, 25. svibanj 2023.) – (slika 5-2.). Iako su u čitavom slijedu prisutni dolomiti (bez imalo relikata vapnenca) uočeno je da kasnopermski dolomit u slijedu Brušane-Sy ima različitu mikrostrukturu od ranotrijaskog dolomita u vršnom dijelu slijeda. Gornjopermski dolomiti su mikrokristalasti i pokazuju izrazito dobro očuvanu primarnu građu. Dolomit u vršnom dijelu slijeda trijaske starosti bitno se razlikuje od

permorskog dolomita obzirom na mikropetrografske karakteristike. Ranotrijaski dolomit je makrokristalaste euhedralne ili subhedralne strukture s loše očuvanim primarnim sastojcima za razliku od gornjopermskih dolomita.



Slika 5-1. Geografski položaj i geologija slijeda Brušane-Sy (Aljinović et al. 2024, u pripremi)



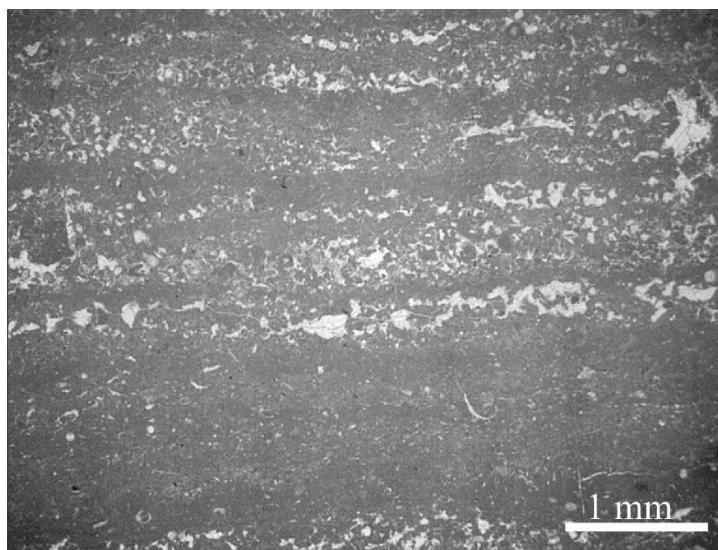
Slika 5-2. Sedimentni slijed Brušane-Sy (preuzeto iz Aljinović et al., 2024, u pripremi)

5.1. MIKROPETROGRAFSKI OPISI GORNJOPERMSKIH DOLOMITA

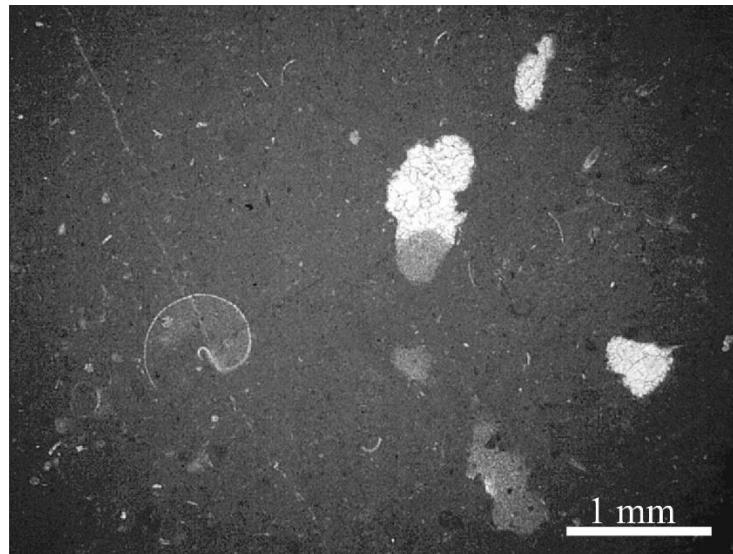
U permskom dijelu slijeda dominiraju tri tipa dolomita: 1) dolomikrit/madston, 2) dolobiomikrit/vekston i 3) dolobiomikrit/pekston. Unatoč dolomitizaciji, primarne strukturne osobine vapnenca su očuvane (npr. laminacija, pukotine isušivanja, šupljine otapanja, bioturbacija, stromataktis struktura). Svi navedeni tipovi dolomita imaju mikrokristalastu strukturu.

5.1.1. Dolomikrit/madston

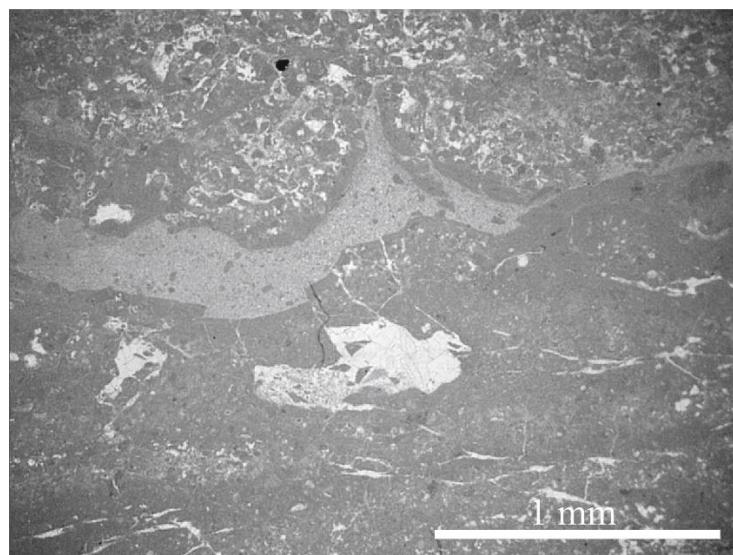
Dolomikrit/madston je tip dolomita koji je najčešće laminiran (slika 5-3.) ili se sastoje od homogene mikrokristalaste dolomitne osnove (slika 5-4.). Sitni fosilni detritus nejednako je raspoređen u karbonatnom mulju (slika 5-4.). Nekoliko uzoraka sadrži paralelne lamine i upućuje na taloženje tankog stromatolitnog bajndstona (slika 5-3.). Tanje lamine odgovaraju dolomikritnom sloju, a deblje lamine se sastoje od peloida i dolosparitnog cementa (slika 5-3.). U ovom tipu dolomita pojavljuju se šupljine ispunjene sparitom što može ukazivati na raspad mikroorganizama. U homogenom dolomikritu uočene su, međutim, i šupljine većih dimenzija i oblika ispunjene kristalnim siltom na dnu i cementom na vrhu šupljina (slika 5-4.). One su uobičajene u dolomikritu/madstonu, a njihovo prisustvo ukazuje na proces otapanja u vadoznim uvjetima. Ponegdje je uočen i diagenetski proces isušivanja koji se manifestira prisustvom nepovezanih muljem bogatih lamina koje su savijene te se može prepoznati *teepee* tekstura (slika 5-5.). Prisutna je i bioturbacija odnosno prerada sedimenta organizmima.



Slika 5-3. Laminirani dolomikrit/madston



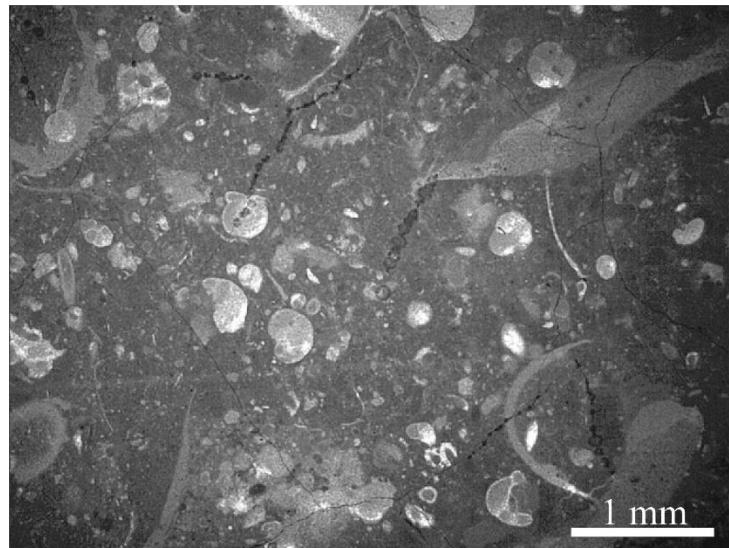
Slika 5-4. Homogeni mikrokristalasti dolomit s rijetkim fosilima gastropoda (lijevo) i šupljinama ispunjenim kristalnim siltom na dnu šupljine i cementom na vrhu



Slika 5-5. Teepee tekstura

5.1.2. Dolobiomikrit/vekston

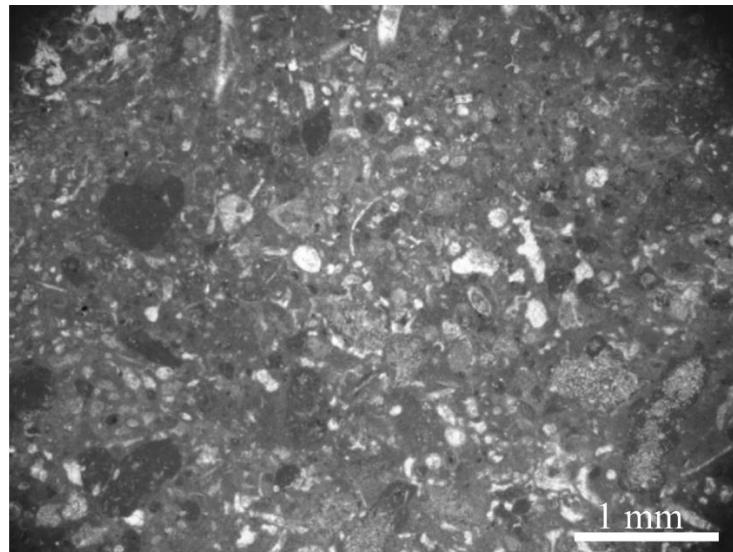
Dolobiomikrit/vekston se sastoji se od mnoštva fosila i skeletnih fragmenata koji „plivaju“ u mikritnoj osnovi (slika 5-6.). Osim fosila često su u sastavu prisutni intraklasti i peloidi uloženi u dolomikritnom matriksu.



Slika 5-6. Dolomikrit/vekston

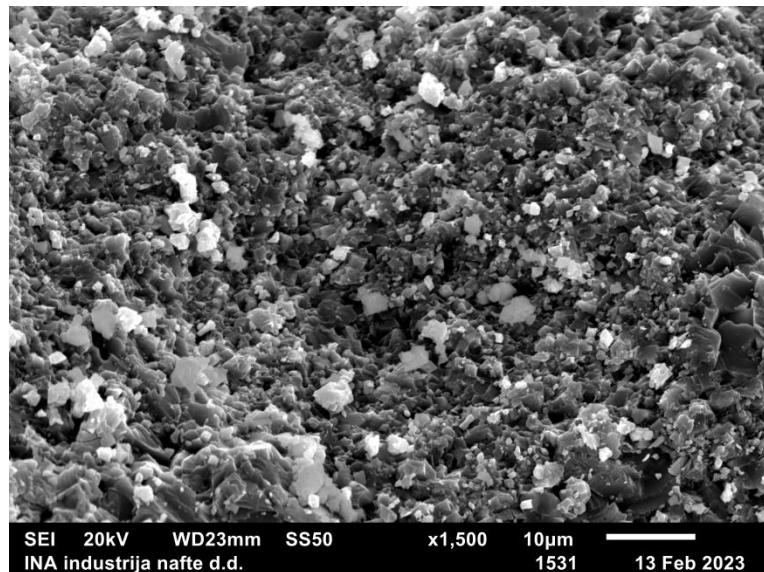
5.1.3. Dolobiomikrit/pekston

Dolobiomikrit/pekston predstavlja tip permskog dolomita koji sadrži obilnu količinu fosilnog detritusa, rjeđe peloida i intraklasta koji su tjesno pakirani u dolomikritnom matriksu, te grade tipičnu strukturu pekstona (slika 5-7.).



Slika 5-7. Dolomikrit/pekston

Mikrostruktura gornjopermskih dolomita jasno se vidi na fotografijama elektronskim mikroskopom načinjenim na SEM uređaju u laboratoriju INA d.o.o. Kristali dolomita bitno su manjih dimenzija od $10 \mu\text{m}$, a prikazani su na slici 5-8.



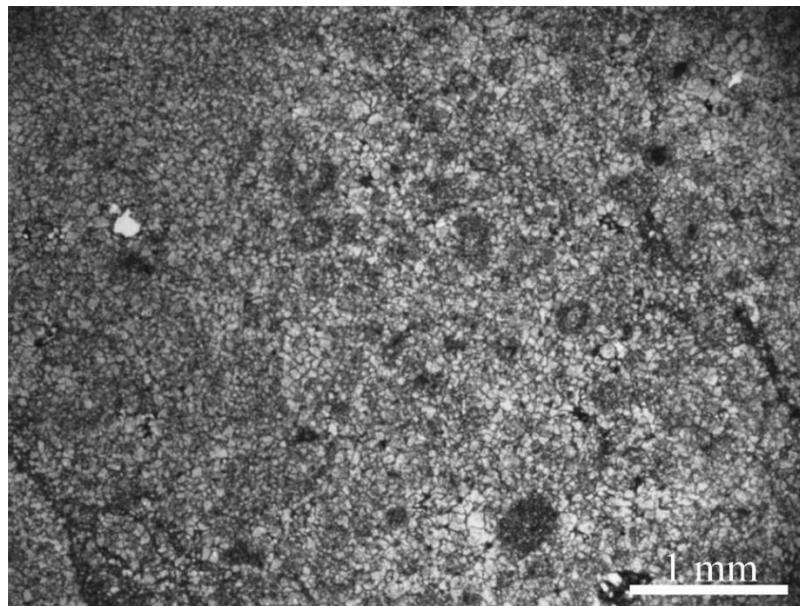
Slika 5-8. Mikrostruktura gornjopermskih dolomita

Interpretacija: Dominantni fosili, kako u vekstonu tako i u pekstonu, su vapnenačke alge i ponekad njihove spore. Uz alge pojavljuju se i gastropodi, foraminifere, školjke i ostrakodi. U nekoliko uzoraka uočene su strukture koje nalikuju na cijanobakterijske prevlake. Različite veličine bioklasta povremeno formiraju paralelnu laminaciju. Primarna struktura i sastav ljušturica gastropoda, foraminifera, školjki i ostrakoda zamjenjena je dolosparitom. U tipovima dolobiomikrita vekstona i pekstona uočeno je mnoštvo šupljina milimetarskih dimenzija koje u donjem dijelu sadrži kristalni silt kao geopetalnu ispunu, dok je gornji dio ispunjen dolosparitnim mozaikom. Geopetalno ispunjene šupljine ukazuju na proces otapanja u vadoznim uvjetima. Mnoštvo fosila u dolomikritu/vekstonu i pekstonu ukazuje na taloženje u subtajdalnom dijelu niskoenergetskog okoliša – laguni. Dolomikriti/madstoni, naročito oni laminirani ukazuju na uvjete taloženja na rubu lagune, vjerojatno u intertajdalu ili supratajdalu. Intraklasti su formirani isušivanjem i fragmentacijom supratajdalnog/intertajdalnog mulja, te pretaloženjem u obližnjoj laguni.

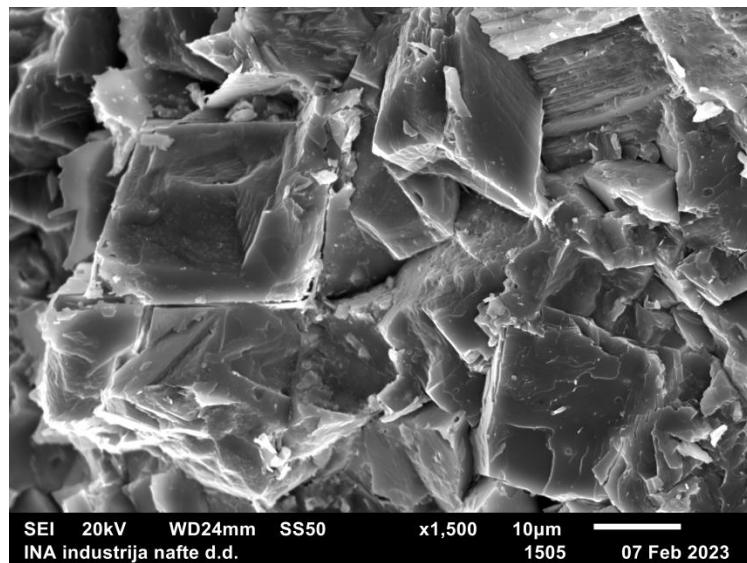
5.2. MIKROPETROGRAFSKI OPISI DONJOTRIJASKIH DOLOMITA

Trijaski dolomiti, suprotно permskim dolomitima, sadrže kristale većih dimenzija (makrokristalasta euhedralna do subhedralna struktura) u kojima su uglavnom uništeni primarni strukturni sastojci vapnenca (slika 5-9. i 5-10.). Rijetko se mogu uočiti oble,

sferične forme čiji su rubovi mikrokristalasti. Takve forme oblikom podsjećaju na primarne vapnenačke čestice – ooide. Iz SEM fotografije (slika 5.10) vidi se da su kristali dolomita ravnih ploha, uglavnom pravilnih formi romboedara te da je dimenzija kristala veća od 10 μm .



Slika 5-9. Mikrofotografija trijaskog dolomita makrokristalaste euhedralne do subhedralne strukture u kojoj su uglavnom uništeni primarni strukturni sastojci vapnenca (osim okruglih formi – ooida?)



Slika 5-10. SEM fotografija na kojoj su prikazani krupni kristali dolomita ravnih ploha; kristali su veći od 10 μm

6. INTERPRETACIJA UVJETA TALOŽENJA DOLOMITA IZ SLIJEDA BRUŠANE-SY

Taloženje **gornjopermskih** dolomikrita/madstona i dolobiomikrita/vekstona-pekstona odvijalo se u niskoenergijskim taložnim uvjetima u dvije zone: supratajdal/intertajdal i subtajdal na karbonatnoj platformi (Sremac, 2005).

U unutrašnjosti karbonatne platforme (subtajdal) istaložen je dolobiomikrit vekston/pekston na što ukazuje obilje prisutnih fosila. Znatan utjecaj na taloženje u laguni imale su vapnenačke alge, gastropodi, foraminifere, školjkaši i ostrakodi čiji su ostaci prisutni u njihovom sastavu. Geopetalno ispunjene šupljine u svim litotipovima ukazuju na procese povremenog otapanja uzrokovane dijagenezom u vadoznoj zoni, što indicira i povremeno oplicevanje u taložnom okolišu.

Iz karakteristika dolomikrita/madstona prisutnost mikrobijalnih lamina i rijetka pojava fosila upućuje na dominantno taloženje na rubu karbonatne platforme, uglavnom u zoni intertajdala. Raspucane lamine i *teepee* tekstura mogući su rezultat procesa isušivanja u gornjem intertajdalu i/ili supratajdalu. Iz raspucanih lamina također mogu nastati intraklasti prisutni u vekstonu i pekstonu koji su u ove litotipove dospjeli pretaloživanjem.

Redanje bioklastičnog vekstona/pekstona, a zatim homogenog dolomikrita/madstona može označavati cikluse oplicevanja. Vekston i pekston su taloženi u subtajdalu, dok je madston taložen za vrijeme plićeg okoliša u intertajdalu/supratajdalu. Povremene faze oplicevanja utjecale su na vekston i pekston tako što su se uslijed dolaska u zonu vadozne dijageneze, formirale geopetalne šupljine i vadozni pizoidi (Jazvac, 2015). Ciklusi oplicevanja, isušivanje i prisutnost vadoznih pizoida upućuju na to da je karbonatna platforma periodično bila izložena oscilacijama razine mora. Primarni mineralni sastav permskih vapnenaca zamijenjen je primarnim, ranodijagenetskim dolomitom. Primarne mikropetrografske karakteristike **permskih dolomita** su dobro očuvane, dok su u trijaskim stijenama loše očuvane. Očuvani strukturni sastojci permskih dolomita kao i njihova mikrokristalasta struktura ukazuju na dolomitizaciju u povoljnim uvjetima, dakle nastanak primarnog, ranodijagenetskog dolomita.

Trijaski dolomiti, koji su suprotno permskim dolomitima, izgrađeni od kristala većih dimenzija (makrokristalasta euhedralna do subhedralna struktura) i u kojima su uglavnom uništeni primarni strukturni sastojci vapnenca obično ukazuju na sekundarne procese dolomitizacije u zoni plitkog zalijeganja (*burial diagenesis*).

7. DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Istraženi dolomitni slijed profila Brušane-Sy upućuje na taloženje u niskoenergijskom okolišu, to jest na izoliranoj karbonatnoj platformi (Sremac, 2005), u njezinom dubljem dijelu - laguni ili na njezinih rubovima - tajdalnim ravnicama. Izostanak konodonata u permskim naslagama može se povezati s taloženjem u vrlo plitkim uvjetima, pod utjecajem čestih oscilacija mora i mogućih faza izranjanja. Pronalazak konodonta *Hindeodus parvus* tek u gornjem dijelu slijeda, u sloju 37 (slika 5-2.) ukazuje na promjene u uvjetima taloženja odnosno na postupno produbljavanje koje je vjerojatno započelo početnom donjem trijasu. Dublji taložni okoliš mogao bi biti uvjetovan transgresijom početkom trijasa. Taloženje jednog dijela permskog dolomita (dolomikrita/madstona) u zoni supratajdala/intertajdala prepoznato je zbog prisutnosti isušenog i fragmentiranog mulja ili mikrobijalnih lamina kao i *teepee* teksture. Taloženje na rubu platforme omogućuje pretpostavku o singenetskoj (primarnoj) dolomitizaciji koja je obično povezana s prezasićenjem i evaporitnim uvjetima aridne klime. Primarna dolomitizacija mogla je biti potaknuta snižavanjem morske razine, što uzrokuje periodička izranjanja platforme. Ti bi uvjeti svakako ukazivali na mogućnost dolomitizacije po sabkha modelu okoliša tj. evaporaciju morske vode u periodima izranjanja taloga u gornji intertajdal/supratajdal. Međutim, uočene su brojne šupljine otapanja u sva tri litotipa gornjopermskog dolomita. Pojava šupljina otapanja ukazuje na dijagenezu vadozne zone i suprotna je interpretacija o evaporitnim uvjetima aridne klime. Stoga dijageneza povezana s otapanjem u vadoznoj zoni ukazuje na mogućnost drugačijih uzroka dolomitizacije. Obzirom na navedene činjenice trebali bi se istražiti novi mogući uzroci dolomitizacije, za razliku od dosadašnjeg razmatranja dolomitizacije u strogo evaporitnim uvjetima utjecajem prezasićenih otopina na supratajdal. Razmišljajući u tom smislu, mikroorganizmi postaju mogući ključni faktor u procesu dolomitizacije. Petrash et al. (2017) ukazuju na mikrobijalno katalizirajuće procese koji dovode do niskotemperaturne dolomitizacije bez potrebe za razmatranjem ekstremnih uvjeta u kojima dolomit nastaje iz prezasićenih otopina (uvjeti sabkha modela). Precipitacija dolomita pri niskim temperaturama moguća je u složenim mikrobiološkim i geokemijskim uvjetima povezanim s metaboličkom aktivnošću raznih mikroorganizama ili uvjetima njihovog raspada. Obzirom da je taloženje svih gornjopermskih dolomita u slijedu Brušane-Sy bilo pod snažnim utjecajem mikroorganizama (moguće cijanobakterija), možemo zaključiti i da je dolomitizacija bila pod utjecajem mikroorganizama, te da prezasićenost morske vode nije bila nužni uvjet dolomitizacije. Očuvana primarna struktura, koja je moguća uz pretpostavku

stvaranja obilja kristalizacijskih zametaka u povoljnim uvjetima i velike koncentracije magnezijevih iona, jedna je od najvažnijih mikropetrografske karakteristika singenetskog permskog dolomita. Karbonatni mulj je uglavnom dolomitiziran s mnogo kristalnih zametaka što rezultira očuvanjem primarne sedimentne strukture. Permski kristali nisu veći od $2\mu\text{m}$, što podupire teoriju o singenetskoj dolomitizaciji. Suprotno tome, trijaski dolomiti imaju slabo očuvanu primarnu strukturu i idiomorfne ili hipidiomorfne mozaičke makrokristale. Pojava ooida povezana je s taloženjem na platformi, ali u malo dubljim uvjetima, što i odgovara porastu morske razine početkom trijasa. U sastavu oolita i intergranularnom prostoru dominiraju veliki kristali sparita, koji mogu ukazivati na manji broj kristalnih zametaka dolomita (tj. manju koncentraciju magnezijevih iona tj. nepovoljne uvjete) što je naposlijetku dovelo do uništavanja primarne strukture rastom dolomitnih kristala. Međutim, nužno se mora razmotriti i specifična uloga kemijskog sastava morske vode na prijelazu perm-trijas te tijekom čitavog trijasa. Sve donedavno, modeli formiranja dolomita zanemarivali su utjecaj mikroorganizama pri konstruiranju geokemijskih jednadžbi. Najnovija istraživanja uvažavaju da mikrobijalna aktivnost pod specifičnim uvjetima okoliša može posredovati u taloženju značajnih količina dolomita na niskim temperaturama. Međutim, u proučavanju nedostaju recentna mikrobijalna okruženja koja su mogla postojati u geološkoj prošlosti, a koja bi bila pogodna za mikroorganizmima potaknutu precipitaciju primarnog dolomita. U budućnosti će potraga za takvima dokazima iz drevnih dolomitnih stijena pružiti nove informacije za bolje razumijevanje procesa koji su stvorili iznimne dolomitne platformne taloge.

8. LITERATURA

Jazvac, I., 2015. Tipovi gornjopermskih karbonata na lokalitetu Brušane. Završni rad. Sveučilište u Zagrebu; Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Iannace, A., Frisia, S. 1994. Changing dolomitization styles from Norian to Rhaetian in the southern Tethys realm. IAS Spec. Publ., 21, 75-89.

Machel, H.G. 2004. Concepts and models of dolomitization: a critical appraisal. The Geometry and Petrogenesis of Dolomite Hydrocarbon, Geol. Soc.(235) str. 7-63.

Machel, H.G. and Mountjoy, E.W. 1986. Chemistry and environments of dolomitization – a reappraisal. Earth-Science Reviews, 23, str. 175-222.

Mastandrea, A., Perri, E., Russo, F., Spadafora, A. and Tucker, M. 2006. Microbial primary dolomite from a Norian carbonate platform: northern Calabria, southern Italy. Sedimentology, 53, str.465-480.

McKenzie, J.A. 1991. The dolomite problem: an outstanding controversy. Academic Press. str. 37-54.

McKenzie, J.A. 1991. The dolomite problem: an outstanding controversy. In: Controversies in Modern Geology: Evolution of Geological Theories in Sedimentology (Eds D.W. Müller, J.A. McKenzie and H. Weissert), pp. 37-54. Academic Press, London.

McKenzie, J.A., Vasconcelos, C. 2009. Dolomite Mountains and the origin of the dolomite rock of which they mainly consist: historical developments and new perspectives. Zurich, Geological Institute

Petraš, D.A., Bialik, O.M., Bontognali, T.R.R., Vasconcelos, C., Roberts, J.A., McKenzie, J.A., Konhauser, K.O., 2017. Microbially catalyzed dolomite formation: From near-surface to burial. Earth-Science Reviews, 171, str. 558-582.

Sremac, J. 2005. Equatorial Shelf of the Palaeozoic Supercontinent – Cradle of the Adriatic Carbonate Platform. *Geologija Croatica*, 58/1, str. 1-19.

Tišljar, J. 2004. *Sedimentne stijene*. Zagreb; Školska knjiga.

Vasconcelos, C., Warthmann, R., McKenzie, J.A., Visscher, P.T., Bittermann, A.G. i van Lith, Y. 2006. Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: modern Precambrian relics? *Sediment. Geol.*, 185, str. 175-183.

Warren, J. 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth Science Reviews*, 52, str. 1-81.

Warren, J. 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Sci.* (52) str.1-81.

Warthmann, R., van Lith, Y., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A. and Karpoff, A.M. 2000. Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments. *Geology*, 28, str.1091-1094.

Zenger, D.H., Bourrouilh-Le, Jan F.G. i Carozzi, A.V. 1994. Dolomieu and the first description of dolomite. *Dolomites: A Volume in Honour of Dolomieu* (21) str. 21-28.