

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Marta Mileusnić

**PODRIJETLO, UVJETI NASTANKA I SASTAV GLINOVITIH
NASLAGA TALOŽENIH TIJEKOM APTSKO-ALBSKE EMERZIJE U
ISTRI**

Doktorska disertacija

Zagreb, 2007.

Doktorska disertacija izrađena je u Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko geološko naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u sklopu istraživanja na projektima «Sedimenti i sedimentne stijene kao prirodni izvori mineralnih sirovina» (0195034) i «Dinarski krš: geološka evolucija, mineralne sirovine, paleotla i tla» (195-1953068-2704) financiranih od strane Ministarstva znanosti Republike Hrvatske i na Sveučilištu za prirodne resurse i primijenjene bioznanosti (University of Natural Resources and Applied Life Sciences) u Beču u sklopu stipendije financirane od strane Ministarstva obrazovanja, znanosti i kulture Republike Austrije.

Voditelj: Dr.sc. Goran Durn, redovni profesor
Su-voditelj: Dr.sc. Franz Ottner, izvanredni profesor

Doktorska disertacija sadrži:

Broj stranica teksta:	161
Broj slika u tekstu:	85
Broj tablica u tekstu:	22
Broj priloga:	10
Broj literaturnih citata:	253 objavljena rada i 4 norme

ZAHVALJUJEM...

...prof. dr. Goranu Durnu na predloženoj temi, povjerenju i razumijevanju ne samo tijekom izrade disertacije, već i tijekom svih osam godina suradnje.

*...prof. dr. Franzu Ottneru na gostoprimstvu, strpljenju i razumijevanju, kao i svesrdnoj pomoći u svim fazama izrade disertacije.
Danke für das wertvolle fachliche Betreuung, die Geduld, das Verständnis und die Hilfe!*

...prof. dr. Josipu Tišljaru na uloženom trudu i vremenu, te brojnim razgovorima, savjetima i idejama.

...prof. dr. Dragutinu Slovenecu na kritičkom čitanju, korisnim primjedbama, sugestijama i brojnim raspravama.

...Urošu na pomoći pri terenskom radu, mikroskopiranju, te velikoj spremnosti za pomoć u svakom trenutku.

...doc. dr. Dunji Aljinović na nesebičnoj podršci i mikroskopiranju lake i teške mineralne frakcije.

...Nadi i Branki na usitnjavanju i otapanju ogromnih količina karbonata.

...Mariju na izradi mikroskopskih preparata.

*...Karin, Bernhardu i Edith na ugodnom društvu i spremnosti za pomoć tijekom laboratorijskog rada.
Danke für das angenehme Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft!*

...Branimiru, prof. dr. Bošku Lugoviću i doc. dr. Igoru Vlahoviću na susretljivosti i korisnim razgovorima.

*... i svima ostalima koji su mi pružali potporu tijekom izrade ovog rada.
An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mir im Laufe der Anfertigung meiner Arbeit mit Rat und Tat geholfen haben und so zu dem Abschluß der Dissertation beigetragen haben.*

SADRŽAJ

POPIS TABLICA U TEKSTU	IV
POPIS SLIKA U TEKSTU	V
POPIS PRILOGA	X
SAŽETAK	XI
SUMMARY	XIII
1. UVOD.....	1
2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ ŠIREG ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	3
3. GEOLOŠKE ZNAČAJKE ŠIREG ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	4
3.1. Geološka građa	4
3.2. Sekvencijalna stratigrafija s naglaskom na emerzijske faze.....	4
3.3. Aptsko-albska emerzijska faza	7
4. PALEOOKOLIŠNE ZNAČAJKE TIJEKOM KREDE	10
4.1. Kronostratigrafski položaj i starost istraživanih naslaga.....	10
4.2. Paleogeografski položaj istraživanog područja	11
4.3. Paleoklimatske karakteristike	14
4.4. Vulkanska aktivnost	17
5. EMERZIJSKE NASLAGE I PALEOTLA.....	19
6. ILLITI, SMEKTITI I ILLITI/SMEKTITI.....	22
6.1. Illit i illitični materijal	22
6.2. Smektiti.....	23
6.3. Interstratificirani illiti/smektititi	24
6.4. Illitizacija smektita	25
6.5. Alteracija illita	27
7. DOSADAŠNJE SPOZNAJE	29
8. TERENSKA ISTRAŽIVANJA	30
8.1. Uzorkovanje	30
8.2. Opis lokaliteta.....	35
8.2.1. Lokalitet: zasjek ceste kod Kanfanara	35
8.2.2. Lokalitet: kamenolom Lakovići.....	35
8.3. Opis uzorkovanih profila.....	37
8.3.1. Profil: zasjek ceste kod Kanfanara	38
8.3.2. Profil: Lakovići - jug	39
8.3.3. Profil: Lakovići - sjever.....	41
9. ANALITIČKA OBRADA.....	43
9.1. Priprema uzoraka.....	44
9.2. Opis metoda analize	45
9.2.1. Sedimentološke analize	45
9.2.1.1. Mikroskopiranje izbrusaka karbonatnih stijena.....	45

9.2.1.2. Granulometrijska analiza.....	45
9.2.1.3. Analiza sadržaja teške i lake mineralne frakcije	48
9.2.2. Kemijske analize	48
9.2.2.1. Analiza sadržaja glavnih kemijskih elemenata.....	48
9.2.2.2. Analiza sadržaja elemenata u tragovima	48
9.2.2.3. Analiza sadržaja elemenata rijetkih zemalja	49
9.2.2.4. Analiza sadržaja ugljika i sumpora.....	49
9.2.2.5. Određivanje pH	49
9.2.2.6. Određivanje električne vodljivosti	50
9.2.2.7. Određivanje sastava organske tvari plinskom kromatografijom	50
9.2.3. Mineraloške analize	50
9.2.3.1. Analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu.....	50
9.2.3.1.1. Fazna analiza globalnih uzoraka.....	50
9.2.3.1.2. Fazna analiza frakcije čestica < 2 μm i < 0,2 μm.....	51
9.2.3.1.3. Kriteriji za prepoznavanje minerala glina	53
9.2.3.1.4. Računanje strukturne formule minerala	57
9.2.3.2. Termička analiza	58
9.2.3.3. Infracrvena spektroskopija	59
9.2.3.4. Kalcimetrija	59
9.2.3.5. Određivanje kapaciteta kationske zamjene.....	60
9.2.3.6. Elektronska mikroskopija	61
10. REZULTATI SEDIMENTOLOŠKIH ANALIZA.....	62
10.1. Rezultati sedimentološko petrografske analize karbonatnih stijena.....	62
10.1.1. Profil: Zasjeak ceste kod Kanfanara.....	62
10.1.2. Profil: Lakovići – jug.....	65
10.1.3. Profil: Lakovići – sjever	67
10.2. Granulometrijski sastav	71
10.2.1. Glinoviti sedimenti	71
10.2.2. Netopivi ostaci vapnenaca iz podine	72
10.3. Sastav frakcija sitnog i srednjeg pijeska.....	76
10.3.1. Rezultati mikroskopiranja u prolaznom i reflektiranom svjetlu.....	76
10.3.2. Rezultati elektronske mikroskopije	79
11. REZULTATI KEMIJSKIH ANALIZA	81
11.1. Sadržaj glavnih kemijskih elemenata	81
11.2. Sadržaj elemenata u tragovima.....	84
11.3. Sadržaj elemenata rijetkih zemalja	89
11.4. Sadržaj ugljika i sumpora, karbonata i organske tvari.....	97
11.5. Sastav organske tvari u netopivom ostatku vapnenca	99
11.6. «Kiselost» (pH vrijednost)	99
11.7. Električna vodljivost.....	99
12. REZULTATI MINERALOŠKIH ANALIZA	101
12.1. Mineralni sastav globalnih uzoraka.....	101
12.2. Mineralni sastav glinovite frakcije	107
12.3. Rezultati termičke analize	116
12.4. Rezultati infracrvene spektroskopije	121
12.5. Kapacitet kationske zamjene	123
12.6. Strukturne formule minerala.....	125

13. RASPRAVA.....	132
13.1. Uvod	132
13.2. Okoliši taloženja.....	132
13.3. Sastav glinovitih naslaga	135
13.4. Podrijetlo glinovitih naslaga.....	137
13.4.1. Netopivi ostatak vapnenca.....	137
13.4.2. Vulkanski materijal	139
13.4.3. Eolski materijal.....	143
13.4. Ranodijagenetski/pedogenetski procesi.....	144
13.5. Dijagenetski procesi na većoj dubini prekrivanja.....	147
14. ZAKLJUČAK.....	149
15. LITERATURA	152
PRILOZI.....	I
ŽIVOTOPIS	XII
POPIS RADOVA	XVI

POPIS TABLICA U TEKSTU

Tablica 8.1. Popis uzoraka glinovitih sedimenata.

Tablica 8.2. Popis uzoraka podine i krovine sa terenskom klasifikacijom karbonatnih stijena prema modificiranoj Dunhamovoj klasifikaciji (**Dunham, 1962; Embry i Klován, 1972**).

Tablica 9.1. Kriteriji identifikacije minerala glina prema veličini međumrežnog razmaka refleksa 001 (u Å).

Tablica 9.2. Međumrežni razmaci i kutni položaji ($\text{CuK}\alpha$) difrakcijskih maksimuma korisnih za određivanje udjela illita u illitu/EG-smektitu (**Moore i Reynolds, 1997**).

Tablica 11.1. Sadržaj glavnih elemenata u odabranim uzorcima glinovitih sedimenata i netopivim ostacima uzorka vapnenaca iz podine u mas. %.

Tablica 11.2. Sadržaj refraktornih elemenata u tragovima, analiziran u ekstraktu taline odabranih uzoraka glinovitih sedimenata i netopivih ostataka uzorka vapnenaca iz podine, normaliziran na skandij.

Tablica 11.3. Sadržaj elemenata u tragovima, ekstrahiranih zlatotopkom iz odabranih uzoraka glinovitih sedimenata i netopivih ostataka uzorka vapnenaca iz podine, normaliziran na skandij.

Tablica 11.4. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE) u uzorcima glinovitih sedimenata i netopivim ostacima uzorka vapnenaca iz podine u mg/kg.

Tablica 11.5. Parametri raspodjele elemenata rijetkih zemalja (REE) u uzorcima glinovitih sedimenata i netopivim ostacima uzorka vapnenaca iz podine. Opis parametara nalazi se u tekstu.

Tablica 11.6. Udjeli ugljika (ukupnog, organskog i anorganskog), sumpora, organske tvari i kalcita u uzorcima glinovitih sedimenata izraženi u mas. %.

Tablica 11.7. Udjeli ugljika, sumpora i organske tvari u netopivim ostacima uzorka vapnenaca iz podine izraženi u mas. %.

Tablica 11.8. Kiselost i električna provodljivost uzoraka glinovitih sedimenata.

Tablica 12.1. Mineralni sastav globalnih uzoraka glinovitih sedimenata izražen u mas. %.

Tablica 12.2. Mineralni sastav netopivih ostataka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata s naznačenim udjelom netopivog ostatka u uzorku vapnenca.

Tablica 12.3. Mineralni sastav glinovite frakcije uzoraka glinovitih sedimenata.

Tablica 12.4. Mineralni sastav glinovite frakcije netopivih ostataka uzorka vapnenaca iz podine.

Tablica 12.5. Parametri koji definiraju karakter oktaedrijske mreže i illitični materijal u uzorcima glinovitih sedimenata.

Tablica 12.6. Parametri koji definiraju karakter oktaedrijske mreže i illitični materijal u uzorcima netopivih ostataka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata.

Tablica 12.7. Temperature vrhova termičkih efekata na DSC-krivuljama granulometrijske frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$ uzoraka glinovitih sedimenata.

Tablica 12.8. Temperature vrhova termičkih efekata na DSC-krivuljama granulometrijske frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$ uzoraka netopivih ostataka.

Tablica 12.9. Kapacitet kationske zamjene, udio smektita i specifična površina.

Tablica 12.10. Kemijski sastav (mas. % oksida) granulometrijske frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$ odabranih uzoraka i izračun strukturne formule minerala.

POPIS SLIKA U TEKSTU

Slika 3.1. Zemljopisni položaj Istre s naznačenim: lokalitetima istraživanim u ovome radu – crveni kružići (Lakovići, Kanfanar - zasjek ceste), lokalitetima iz prethodnih istraživanja – žuti kružići (Selina, Kanfanar, Bale) i megasekvencijama (**Velić i dr., 1995**).

Slika 3.2. Korelacija donjokrednih naslaga (barem do gornji alb) u Istri s različitim trajanjem aptsko/albske emerzije (**Velić i dr., 1989**, djelomično modificirano).

Slika 3.3. Shematski geološki stupovi središnje i južne Istre (A) i sjeverne Istre (B) s emerzijskom granicom apt/alb (**Tišljar i dr., 2002**, djelomično modificirano).

Slika 4.1. Kronostratigrafski stup dijela krede sa geološkim karakteristikama (**TS-Creator, 2006; Ogg i dr., 2004**).

Slika 4.2. Približna rekonstrukcija kredne paleogeografije prije oko 98 milijuna godina (cenoman). Karta prikazuje položaje kontinenta u to vrijeme, kao i današnje obrise kopna (plava linija). Crvene linije prikazuju pojas u kojem su egzistirale karbonatne platforme (**Skelton, 2003**, modificirano prema Sohlu).

Slika 4.3. Paleogeografski položaj perijadranskog područja, Jadranske karbonatne platforme i istraživanog područja tijekom krede:

- a) Stariji apt (**Masse i dr., 1993**);
- b) Apt (**Stampfli i Mosar, 1999**);
- c) Starija krede (**Bosellini, 2002**);
- d) Cenoman (**Dercourt i dr., 2000; Nicosia i dr. 2007**).

Slika 4.4. Karta svijeta u vrijeme apta/alba sa geološkim podacima na temelju kojih su izdvojeni klimatski pojasevi (**Chumakov i dr., 1995**).

Slika 8.1. Zasjek ceste «Istarski ipsilon» kod Kanfanara.

Slika 8.2. Lakovići - jug (napušteni kamenolom arhitektonsko-građevnog kamena - Kamen Pazin).

Slika 8.3. Lakovići - sjever (aktivni kamenolom tehničkog kamena - Vijadukt).

Slika 8.4. Glinovita leća s profila Lakovići - sjever.

Slika 8.5. Geološki stup dijela naslaga lokaliteta Lakovići - sjever (**Tišljar, 2001**), s označenim glinovitim horizontima istraživanim u ovom radu.

Slika 8.6. Prvi glinoviti horizont s profila u zasjeku ceste «Istarski ipsilon» kod Kanfanara.

Slika 8.7. Treći glinoviti horizont s profila u zasjeku ceste «Istarski ipsilon» kod Kanfanara.

Slika 8.8. Prvi glinoviti horizont s profila Lakovići - jug.

Slika 8.9. Drugi glinoviti horizont s profila Lakovići - jug.

Slika 8.10. Prvi glinoviti horizont s profila Lakovići - sjever.

Slika 8.11. Treći glinoviti horizont s profila Lakovići - sjever.

Slika 10.1. Neposredna podina prvog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (Z-1P).

Slika 10.2. Neposredna krovina prvog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (Z-1K).

Slika 10.3. Neposredna podina drugog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (Z-2P).

Slika 10.4. Neposredna krovina drugog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (Z-2K).

- Slika 10.5.** Neposredna podina trećeg glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (Z-3P).
- Slika 10.6.** Neposredna krovina trećeg glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (Z-3K).
- Slika 10.7.** Neposredna krovina prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-1K).
- Slika 10.8.** Neposredna podina drugog glinovitog horizonta s profila Lakovići-jug (izbrusak L1-2P).
- Slika 10.9.** Neposredna krovina prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever (L2-1K).
- Slika 10.10.** Neposredna podina drugog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever (L2-2P).
- Slika 10.11.** Neposredna krovina drugog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever (L2-2K).
- Slika 10.12.** Neposredna podina trećeg glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever (L2-3P).
- Slika 10.13.** Neposredna krovina trećeg glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever (L2-3K).
- Slika 10.14.** Raspodjela granulometrijskih frakcija u uzorcima iz glinovitih horizonata s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara.
- Slika 10.15.** Raspodjela granulometrijskih frakcija u uzorcima iz glinovitih horizonata s profila Lakovići - jug.
- Slika 10.16.** Raspodjela granulometrijskih frakcija u uzorcima iz glinovitih horizonata s profila Lakovići - sjever.
- Slika 10.17.** Raspodjela granulometrijskih frakcija u netopivim ostacima vapnenaca iz podine glinovitih horizonata.
- Slika 10.18.** Fosilni zubi riba iz uzorka Z1 prvog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara.
- Slika 10.19.** Nakupina framboidalnog pirita valjkastog oblika.
- Slika 10.20.** Zub ribe.
- Slika 10.21.** Fragment fosila.
- Slika 10.22.** Staklasta čestica.
- Slika 10.23.** Fragmenti piroklastita u uzorku L1-1 prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-jug
- Slika 10.24.** SEM fotografije lake frakcije čestica sitnog i srednjeg pijeska uzorka SB18 s profila Seline
- Slika 11.1.** Korelacija između udjela kalcijevog oksida i udjela kalcita u originalnim uzorcima glinovitih sedimenata.
- Slika 11.2.** Raspon (minimum do maksimum) glavnih elemenata u uzorcima glinovitih sedimenata (plavo) i netopvimi ostacima vapnenaca iz podine (crveno) izražen u mas.%. Kalcijev oksid preračunat je na nekarbonatne faze, a gubitak žarenjem nije uzet u obzir.
- Slika 11.3.** Raspon (minimum do maksimum) koncentracija refraktornih elemenata u tragovima normaliziranih na skandij u uzorcima glinovitih sedimenata (plavo) i netopvimi ostacima vapnenaca iz podine (crveno).
- Slika 11.4.** Raspon (minimum do maksimum) koncentracija elemenata u tragovima (u ekstraktu zlatotopke) normaliziranih na skandij u uzorcima glinovitih sedimenata (plavo) i netopvimi ostacima vapnenaca iz podine (crveno).
- Slika 11.5.** Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitog sedimenta horizonta Z3 s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara i vrijednosti koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (**Haskin i Haskin, 1966**), normalizirane vrijednostima hondritskih meteorita C1 (**Evensen i dr., 1978**).

Slika 11.6. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitog sedimenta horizonta L1 s profila u kamenolomu Lakovići-jug i vrijednosti koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (**Haskin i Haskin, 1966**), normalizirane vrijednostima hondritskih meteorita C1 (**Evensen i dr., 1978**).

Slika 11.7. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitog sedimenta u lećama drugog horizonta s profila u kamenolomu Lakovići-sjever i vrijednosti koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (**Haskin i Haskin, 1966**), normalizirane vrijednostima hondritskih meteorita C1 (**Evensen i dr., 1978**).

Slika 11.8. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitog sedimenta horizonta Z3 s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara normalizirane vrijednostima koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (**Haskin i Haskin, 1966**).

Slika 11.9. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitog sedimenta horizonta L1 s profila u kamenolomu Lakovići-jug normalizirane vrijednostima koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (**Haskin i Haskin, 1966**).

Slika 11.10. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitog sedimenta u lećama drugog horizonta s profila u kamenolomu Lakovići-sjever normalizirane vrijednostima koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (**Haskin i Haskin, 1966**).

Slika 11.11. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u odabranim netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata, u uzorku prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever i vrijednosti koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (**Haskin i Haskin, 1966**), normalizirane vrijednostima hondritskih meteorita C1 (**Evensen i dr., 1978**).

Slika 11.12. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u odabranim netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata i u uzorku prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever normalizirane vrijednostima koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (**Haskin i Haskin, 1966**).

Slika 12.1. Mineralni sastav uzoraka glinovitih sedimenata s profila zasjeka ceste kod Kanfanara (mas. %).

Slika 12.2. Mineralni sastav uzoraka glinovitih sedimenata s profila Lakovići-jug (mas. %).

Slika 12.3. Mineralni sastav uzoraka glinovitih sedimenata s profila Lakovići-sjever (mas. %).

Slika 12.4. Dio difrakcijske slike globalnog uzorka glinovitog sedimenta (uzorak Z2-G, laboratorijski broj: 6934) koji sadrži jarosit. Na slici su naznačeni kutni položaji difrakcijskih maksimuma jarosita u $^{\circ}2\theta$.

Slika 12.5. Dio difrakcijske slike globalnog uzorka glinovitog sedimenta (uzorak Z1-Ga, laboratorijski broj: 6930). Na slici su naznačeni kutni položaji difrakcijskih maksimuma gipsa u $^{\circ}2\theta$.

Slika 12.6. Difrakcijska slika globalnog uzorka vapnenca iz podine glinovitog sedimenta (uzorak: L2-3P, laboratorijski broj 7026).

Slika 12.7. Difrakcijska slika netopivog ostatka (otapano u Na/Ac puferu) uzorka vapnenca iz podine glinovitog sedimenta (uzorak: L2-3P, laboratorijski broj 7026).

Slika 12.8. Difrakcijske slike orijentirane frakcije $< 2 \mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2Gc; lab. broj 6954).

Slika 12.9. Difrakcijske slike orijentirane frakcije $< 2 \mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2Gb; lab. broj 6953).

Slika 12.10. Difrakcijske slike orijentirane frakcije $< 2 \mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz prvog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-1Gc; lab. broj 6947).

Slika 12.11. Difrakcijske slike orijentirane frakcije $< 2 \mu\text{m}$ netopivog ostatka uzorka vapnenca iz podine trećeg horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (Z3-P; lab. broj 7022).

Slika 12.12. Difrakcijske slike orijentirane frakcije $< 2\mu\text{m}$ netopivog ostatka uzorka vapnenca iz podine drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2P; lab. broj 7023).

Slika 12.13. Difrakcijska slika uzorka praha granulometrijske frakcije $< 2\mu\text{m}$ glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2Ga; lab. broj 6952) snimljena u području od 58° do $64^\circ(2\Theta)$ brzinom od $0,1^\circ/\text{min}$ radi određivanja karaktera oktaedrijske mreže.

Slika 12.14. Termogrami frakcije $< 2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz prvog horizonta s profila zasjek ceste kod Kanfanara (Z1-Gc; lab. broj 6932). Veliki endotermički efekt dehidracije gipsa na oko 170°C vrlo je dobro vidljiv.

Slika 12.15. Termogrami frakcije $< 2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz leće vezane uz drugi horizont s profila Lakovići-sjever (L2-LLD; lab. broj 6958).

Slika 12.16. Termogrami frakcije netopivog ostatka uzorka vapnenca iz podine trećeg horizonta s profila zasjeka ceste kod Kanfanara (Z-3P; lab. broj 7022no).

Slika 12.17. IR spektar granulometrijske frakcije $< 2\mu\text{m}$ uzorka Z1-Ga (lab. broj 6930).

Slika 12.18. IR spektar granulometrijske frakcije $< 2\mu\text{m}$ uzorka L2-3?G (lab. broj 6964) s označenim vrpčama kalcita (u cm^{-1}).

Slika 12.19. Difrakcijska slika orijentirane frakcije $< 0,2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta saturiranog magnezijem iz drugog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (Z2-Gb2; lab. broj 6937).

Slika 12.20. Termogrami frakcije $< 0,2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (Z2-Gb2; lab. broj 6937).

Slika 12.21. Difrakcijske slike orijentirane frakcije $< 0,2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2Gb; lab. broj 6953).

Slika 12.22. Termogrami frakcije $< 0,2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2Gb; lab. broj 6953).

Slika 12.23. Spektrogram frakcije $< 0,2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2Gb; lab. broj 6953).

Slika 12.24. Difrakcijska slika orijentirane frakcije $< 0,2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta saturiranog magnezijem iz glinovite leće s profila Lakovići-sjever (L1-LLD; lab. broj 6958).

Slika 12.25. Termogrami frakcije $< 0,2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz glinovite leće s profila Lakovići-sjever (L1-LLD; lab. broj 6958).

Slika 12.26. Spektrogram frakcije $< 0,2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz glinovite leće s profila Lakovići-sjever (L1-LLD; lab. broj 6958).

Slika 12.27. Modificirani dijagram prema Porreni (**Porrenga, 1968**) prikazuje kemijski sastav illitičnog materijala glinovitih sedimenata aptsko/albske emerzije koji se nalazi u području željezovitih illita, tj. između aluminijskih illita i glaukonita.

Slika 13.1. Shematski prikaz okoliša taloženja i kopnenih faza (na lokacijama: 1-Lakovići; 2-Seline; 3-Kanfanar; 4-Bale) tijekom: A) srednjeg apta (početak regresije); B) mlađeg apta-starijeg alba (glavna emerzija); i C) srednjeg-mlađeg alba (početak preplavlivanja), na temelju podataka o emerziji u Istri (vidi sliku 3.2. u poglavlju 3.2, **Velić i dr., 1989**).

Slika 13.2. Usporedba granulometrijskog sastava netopivih ostataka vapnenaca iz neposredne podine glinovitih horizonata i granulometrijskog sastava glinovite frakcije uzoraka glinovitih sedimenata koji u toj frakciji ne sadrže kalcit.

Slika 13.3. Ternarni dijagram $Ti/100-Y*3-Zr$ za razlučivanje tektonskih okoliša bazalta (**Pearce i Cann, 1973**) prikazuje polja: A – nisko-kalijski toleit; B – bazalti oceanskog dna; C –kalcijsko-alkalijski bazalti; D – bazalti unutrašnjosti ploče (plato-bazalti).

Slika 13.4. Dijagram Nb/Y i Zr/TiO_2 za klasificiranje vulkanskih stijena (**Winchester i Floyd, 1977**).

POPIS PRILOGA

PRILOG 1

Popis uzoraka s odgovarajućim laboratorijskim brojevima.

PRILOG 2

Shema svih koraka obrade i analize uzoraka glinovitih sedimenata.

PRILOG 3

Shema svih koraka obrade i analize uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata.

PRILOG 4

Udjeli pojedinih granulometrijskih frakcija u uzorcima glinovitih sedimenata u mas. %.

PRILOG 5

Klasifikacija uzoraka glinovitih sedimenata na temelju rezultata granulometrijskih analiza.

PRILOG 6

Udjeli pojedinih granulometrijskih frakcija u netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata u mas. %.

PRILOG 7

Klasifikacija netopivih ostataka uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata na temelju rezultata granulometrijskih analiza.

PRILOG 8

Sadržaj glavnih elemenata u odabranim uzorcima glinovitih sedimenata i netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata u mas. %.

PRILOG 9

Sadržaj elemenata u tragovima, analiziran u ekstraktu taline odabranih uzoraka glinovitih sedimenata i netopivih ostataka uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata u mg/kg.

PRILOG 10

Sadržaj elemenata u tragovima, ekstrahiranih zlatotopkom iz odabranih uzoraka glinovitih sedimenata i netopivih ostataka uzorka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata u mg/kg.

SAŽETAK

PODRIJETLO, UVJETI NASTANKA I SASTAV GLINOVITIH NASLAGA TALOŽENIH TIJEKOM APTSKO-ALBSKE EMERZIJE U ISTRI

Ključne riječi: glinovite naslage; emerzija, apt, alb, dijageneza, Istra

Jadranska karbonatna platforma (AdCP) egzistirala je kao izolirana paleogeografska jedinica od toarcija do kraja krede (125 milijuna godina). Tijekom tog vremena je istaloženo više od 2000 metara karbonatnih sedimenata. Marinska sedimentacija četiri je puta bila prekidana dužim emerzijama, pri čemu je došlo do pradavnog okršavanja i akumulacije kopnenih sedimenata u nepravilna udubljenja, šupljine otapanja i kaverne preostale nakon okršavanja.

Predmet istraživanja doktorske disertacije su glinovite naslage taložene tijekom druge glavne emerzijske faze u mlađem aptu i starijem albu Istre (11-19 milijuna godina), te tijekom sporadičnih prekida marinske sedimentacije koja je nastupila nakon te emerzijske faze. Cilj istraživanja bio je određivanje sastava glinovitih sedimenata, utvrđivanje podrijetla materijala iz kojih su ti sedimenti nastali, te definiranja okoliša taloženja i dijagenetskih i/ili pedogenetskih procesa unutar navedenih naslaga tijekom i nakon emerzije.

Uzorkovani su glinoviti sedimenti i stijene njihove neposredne podine i krovine iz dva glinovita horizonta u napuštenom kamenolomu (Lakovići-jug) koji predstavljaju sedimente glavne emerzijske faze, te tri glinovita horizonta u aktivnom kamenolomu (Lakovići-sjever) i tri glinovita horizonta u zasjeku ceste kod Kanfanara koji predstavljaju sedimente taložene za vrijeme oscilirajuće transgresije u albu. Za korelaciju i konačnu interpretaciju koristili su se i rezultati dosadašnjih istraživanja koja su bila koncentrirana na lokalitete Seline, Kanfanar i Bale.

Istraživanja su se temeljila na detaljnim sedimentološkim (granulometrijska analiza i mikroskopska analiza frakcije sitnog i srednjeg pijeska), geokemijskim (analiza sadržaja glavnih elemenata, ukupnog sumpora i ugljika, elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja, te određivanje pH i električne vodljivosti sedimenta) i mineraloškim analizama (analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu globalnih uzoraka te njihovih frakcija čestica $< 2 \mu\text{m}$ i $< 0,2 \mu\text{m}$; termička analiza; infracrvena spektroskopija, kalcimetrija i određivanje kapaciteta kationske zamjene) glinovitih sedimenata. Većina navedenih analiza, provedena je i na netopivim ostacima vapnenaca iz podine glinovitih horizonata. Sedimentološko petrografske analize karbonatnih stijena izvršene su na uzorcima stijena neposredne podine i neposredne krovine glinovitih horizonata.

Glinoviti sedimenti vrlo su širokog raspona veličina čestica. S jedne strane, to su emerzijske breče s glinovitim matriksom, koje se sastoje većinom od karbonatnog kršja, te podjednakih udjela čestica dimenzija pijeska, praha i gline, taložene u plimnim kanalima i akumulirane koluvijacijom u udubljenja nastala okršavanjem. S druge strane to su i čišći glinoviti sedimenti, koji se sastoje uglavnom od glinovitih frakcija, nastali taloženjem u mirnoj sredini iz suspenzije, najvjerojatnije u bari ili močvari. Naslage glinovitih sedimenata s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara nastale su taloženjem u depresije na izronjene vapnence i starije su od naslaga s profila Lakovići-sjever koje su taložene u vodenoj sredini na vapnence koji ne pokazuju tragove izronjavanja. Zubi riba nađeni su u glinovitim naslagama s oba profila. Oni nađeni u glinovitim sedimentima iz zasjeka ceste kod Kanfanara mogu upućivati na resedimentaciju, ali i na povremene uvjete vodene sredine. Maslinaste i sivozelene boje glinovitih sedimenata ukazuju na pretežno reduktivne uvjete koji su vladali unutar istraživanih sedimenata.

Mineralni sastav glinovitih sedimenata predstavljen je uglavnom illitičnim materijalom i mješanoslojnim illitima/smektitima. Uz navedene minerale u uzorcima se sporadično nalaze klorit i vermikulit, te kalcit, kvarc, pirit, jarosit, gips, anatas i feldspati. Vrlo sličan mineraloški sastav glinovitih horizonata taloženih tijekom oscilirajuće transgresije i onih taloženih u vrijeme opće emerzije upućuje na koluvijaciju i opetovanu resedimentaciju materijala, primarno istaloženog na izronjene vapnenice tijekom opće emerzije, s viših područja koja su još uvijek egzistirala kao kopno u depresije koje su bile podvrgnute izmjeni marinskih i kopnenih uvjeta.

S obzirom na izoliranost Jadranske karbonatne platforme u doba apta/alba, tri su moguća izvorišta materijala: (1) netopivi ostatak vapnenca; (2) vulkanski materijal i (3) eolski materijal. Znakovi vadozne zone (geopetalna struktura, kristalni silt) i male dubine paleookršavanja u vapnencima iz podine, kao i niski maseni udjeli te granulometrijski sastav netopivih ostataka vapnenaca iz podine ukazuju na mali doprinos netopivog ostatka u formiranju istraživanih glinovitih sedimenata, iako su bliskog kemijskog i mineralnog sastava. Postoje naznake (omjer konzervativnih kemijskih elemenata; negativna europijeva anomalija; fragmenti piroklasta s alteriranim vulkanskim staklom; zrna cirkona, feldspata, piroksena i amfibola u frakciji čestica pijeska; nalaz smektita u netopivom ostatku vapnenca u predhodnim istraživanjima) o doprinosu vulkanskog materijala u nastajanju glinovitih sedimenata, iako je malo vjerojatno da je materijal donesen bez resedimentacije budući da nije poznati vulkanizam kalcijско-alkalijskog sastava u susjednim područjima tijekom apta i alba, te da su forme minerala koji upućuju na vulkansko podrijetlo nepravilne i zaobljene. Eolski materijal vjerojatno je najznačajnija komponenta izvorišnog materijala. Na eolsko podrijetlo upućuju: dokazana atmosferska cirkulacija i akumulacije velikih količina eolskog materijala tijekom apta i alba zbog vrlo suhe klime na kontinentima; dominacija smektita (nastalog alteracijom vulkanskog materijala vrlo raširenog zbog jake vulkanske aktivnosti i nastalog autigenezom u tlima kao posljedica vruće klime s izraženom sezonalnošću), sitni granulometrijski sastav glinovitih naslaga koji je mogao omogućiti transport na velike udaljenosti; prisustvo minerala metamorfnog podrijetla (turmalin, granat).

Vulkanska komponenta ishodišnog materijala najvjerojatnije je sinsedimentacijskim-ranodijagenetskim procesima (halmirolizom u marinskoj sredini) alterirana u smektite. Smektiti nastali halmirolizom ili napuhani na izronjenu platformu s kontinenta u ranoj su dijagenezi/pedogenezi illitizirani. Na ranodijagenetsku izmjenу upućuje mineralni sastav netopivog ostatka i glinovitih sedimenata, kao i starost illitičnog materijala. Nalaz dioktaedrijskog ekspanzibilnog vermikulita u profilu Lakovići-jug koji predstavlja sedimente glavne emerzijske faze mogao bi također ukazivati na procese pedogeneze budući da je vrlo čest u tlima. Njegovo prisustvo u podini navedenog profila moglo bi ukazati na migraciju glinovitog materijala perkolacijom vode u podinske taloge. Glinovite naslage nisu pretrpjele dijagenezu pri većim dubinama prekrivanja. Rezultati sedimentološko-petrografskih analiza i sastav netopivog ostatka karbonatnih stijena ukazuju na jaku i brzu dijagenezu karbonata koja je utjecala na ograničenu dijagenezu minerala glina u netopivim ostacima onemogućujući naknadne interakcije stijena-fluid.

SUMMARY

ORIGIN, GENESIS AND COMPOSITION OF CLAYEY SEDIMENTS DEPOSITED DURING APTIAN/ALBIAN EMERSION IN ISTRIA

Key words: clayey deposits; emersion, Aptian, Albian, diagenesis, Istria

The Adriatic carbonate platform (AdCP) existed as an isolated palaeogeographical entity from Toarcian to the top of the Cretaceous (period of the 125 million years) and resulted in the accumulation of marine carbonate sediments with more than 2000 meters in thickness. Marine sedimentation was interrupted four times by long-lasting emersions. Paleokarstification and accumulation of continental sediments in irregular sockets, dissolution cavities and caverns remained after the karstification events during the emersion periods.

The subject of this study is clayey sediment deposited during Late Aptian / Early Albian long-lasting emersion phase in Istria (period of 11-19 million years) and during sporadic abruptions of marine sedimentation that happened after the main emersion. The goal was to determine the content and estimate the provenance of clayey sediments, as well as to describe depositional environments and diagenetic and/or pedogenetic processes in the investigated deposits during and after emersion.

Clayey sediments were sampled from two clayey horizons in abandoned quarry (profile Lakovići-jug) which represent deposits of the main emersion phase, three clayey horizons in active part of the quarry (profile Lakovići-sjever) and three clayey horizons in the highway cutting near Kanfanar which represent sediments deposited during oscillating transgression in Albian. The carbonate rock samples from the immediate top and bottom of clayey horizons were sampled as well. The results were correlated with the previous study carried out predominantly in the area of Seline, Kanfanar and Bale, and congruently interpreted.

Investigations were based on detailed sedimentological (grain size analyses; microscopic analyses of thin sections; microscopic analyses of fine and middle-sized sand fractions), geochemical (major, trace and rare earth element analyses; total sulphur and carbon determinations; pH and electrical conductivity determinations) and mineralogical analyses (powder XRD analyses of bulk samples, as well as, XRD analyses of the random and oriented samples of clay fractions $< 2 \mu\text{m}$ and $< 0.2 \mu\text{m}$; thermal analysis; infrared spectroscopy; carbonate content and cation exchange capacity determinations) of clayey sediment samples. Majority of mentioned analyses were also performed on the indissoluble limestone residue from the bottom of clayey horizons. Sedimentological-petrographical analyses of carbonate rocks were performed on the samples of immediate bottom and top of clayey horizons.

Clayey sediments have broad range of grain sizes. Some samples represent emersion breccias with clayey matrix, which are consisted mainly of carbonate debris, and even parts of clay, silt and sand particles. This type of sediment was deposited in the tidal channels and was accumulated by colluviation in karst depressions. On the other hand, there are also clayey sediments, which comprise mainly clay sized particles. They were deposited from the suspension in calm environment, most probably in swamps and marshes. Clayey deposits from the profile in the highway cutting near Kanfanar were deposited in depressions of emerged carbonate rocks and they are older than deposits from the Lakovići-sjever profile which were deposited in the water environment on the limestone which does not show traces of emergence. Fish teeth were found in the sediments of both profiles. In the Lakovići-sjever profile, they indicate resedimentation and/or occasionally water environment conditions. Olive, grey and green colours of clayey sediments indicate reductive conditions.

Mineral content of clayey sediment is represented mainly by illitic material and mixed layered illite/smectite. Chlorite and vermiculite, as well as, calcite, quartz, pyrite, jarosite, gypsum, anatas and feldspars are also sporadically found in the samples. Very similar mineral content of clayey horizons deposited during oscillating transgression and those deposited during main emersion phase indicate colluviation and repeated re sedimentation of material primarily deposited on the emerged carbonates during main emersion phase, from the higher elevation, that still existed as land, into depressions which were subjected to alternation of marine and land conditions.

Considering isolation of Adriatic carbonate platform during Aptian/Albian, there are three possible sources of material forming investigated clayey sediments: (1) indissoluble limestone residue; (2) volcanic material; and (3) aeolian material. Despite similar chemical and mineral content of clayey sediments and indissoluble limestone residue from their bottom, signs of vadose zone (geopetal structure, crystal silt) and small depths of palaeokarstification in limestone, as well as, low weight content of indissoluble limestone residue indicate small contribution of indissoluble limestone residue in formation of investigated clayey sediments. There are signs (immobile chemical elements proportions; negative europium anomaly; fragments of pyroclasts with altered volcanic glass; zircon, feldspars, pyroxene and amphibole grains in sand fraction; smectite in indissoluble limestone residue) of volcanic material contribution in formation of clayey sediments. Although, it is not probable that material came without re sedimentation, because, there is not known calcium-alkaline volcanism in neighbouring areas during Aptian and Albian, and the forms of volcanic minerals are irregular and rounded. Aeolian dust is probably the most important component of source material. Significant atmospheric circulation and accumulation of great amount of aeolian material during Aptian and Albian due to arid climate on the land; domination of smectite (formed by alteration of great amount of volcanic material widespread due to strong volcanic activity and formed by authigenesis in soils as a consequence of hot climate with contrasted seasons); very fine grain size of investigated clayey matrix which could enable long transport; and presence of metamorphous minerals (tourmaline, garnet) are indications of aeolian origin.

Volcanic component of source material is most probably altered by processes of *sy*nsedimentation and early diagenesis (halmirolysis in marine environment) to the smectites. Smectites, formed by halmirolysis or inflated on the emerged platform from the continental masses, were illitized in the early diagenesis/pedogenesis. Early diagenetic change is indicated by mineral content of the indissoluble limestone residue and clayey sediments, as well as, by age of illitic material. Dioctahedral expandable vermiculite (“soil vermiculite”) in Lakovići-jug profile, which represents sediments of the main emersion phase, could also indicate the pedogenesis. Presence of dioctahedral expandable vermiculite in the bottom of this profile could indicate migration of clayey material from the clayey horizon into the carbonate bottom by the water percolation. Clayey deposits did not undergo burrial diagenesis. Results of sedimentological-petrographical analyses and content of the indissoluble limestone residue indicate strong and fast carbonate diagenesis which prevented further rock-fluid interactions and influenced limited clay minerals diagenesis in indissoluble limestone residue.

1. UVOD

Istarski poluotok pripada sjeverozapadnom dijelu nekadašnje Jadranske karbonatne platforme, koja je egzistirala od srednje jure do eocena (**Velić i dr., 2003**). U tom dugom vremenskom razdoblju od 125 milijuna godina, istaložilo se više od 2000 metara karbonatnih sedimenata. Ipak, marinska sedimentacija nije bila kontinuirana kroz cijelo razdoblje. Četiri je puta bila prekidana dužim emerzijama, pri čemu je došlo do pradavnog okršavanja i nastanka nepravilnih udubljenja, šupljina otapanja i kaverni u koje su se taložile gline i fragmenti vapnenaca preostali nakon okršavanja. Tijekom emerzija nastajali su i boksiti, kalkretne kore, kalcitne cjedine, speleotemski fenomeni, tanke limonitne i hematitne kore (**Tišljar, 2001**), ovisno o tome kakva je klima prevladavala. Uz dugotrajne emerzije, karakteristični su i sporadični prekidi marinske sedimentacije uz više kratkotrajnih emerzija.

Važnost pojava, u koje spadaju i paleotla, vezanih za plitkomorske karbonatne sekvencije prepoznata je kasnih pedesetih i ranih šezdesetih godina, najprije među sedimentolozima koji su istraživali dijagenezu karbonata, a onda i među naftnim geolozima. Paleotla koja se nalaze u plitkomorskim karbonatnim sekvencijama mogu se podijeliti u dvije grupe (**Mindszenty, 2003**). Prvoj grupi pripadaju paleotla vezana na dugotrajne emerzije koje je kontrolirala tektonika. Tu spadaju boksiti, terra rosse i neke kalkrete. Često se uzimaju kao paleotopografski indikatori. Paleotla druge grupe nastaju pri kraćim ili dužim epizodama emerzija koje su prekinule marinsku sedimentaciju. Horizonti su im teško prepoznatljivi i najčešće su jako izmijenjeni ranodijagenetskim interakcijama s marinskom pornom vodom. Njihova prisutnost ukazuje na subaersko izlaganje. Dominantno glinovita paleotla ukazuju na vlažnu klimu, dok dominantno karbonatna paleotla ukazuju na aridne uvjete. Ukoliko se nalaze u sekvencijama dovoljnoga trajanja mogu ukazati čak i na male promjene klime, a njihova razvijenost na vremensko trajanje koje je bilo provedeno u zoni pedogeneze. Zbog toga su paleotla odlični markeri u ciklostratigrafiji i sekvencijalnoj stratigrafiji (**Strasser, 1994; D'Argenio i dr., 1997; Chen i dr., 2001**). Poseban osvrt na intraformacijska paleotla dao je **Wright (1994)**.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su glinovite naslage taložene tijekom glavne emerzijske faze u mlađem aptu i starijem albu Istre u trajanju između 11 i 19 milijuna godina, te tijekom sporadičnih prekida marinske sedimentacije koja je nastupila nakon te emerzijske faze, kao i njihova vapnenačka podina i krovina. Dosadašnja istraživanja pokazala su da navedene naslage, koje se nalaze u obliku slojeva, leća i ispuna gline unutar

plitkovodnih donjokrednih vapnenaca, na pojedinim lokacijama pokazuju tragove pedogeneze (Ottner, 1999; Ottner i dr., 1999; Durn i dr., 2003; Durn i dr., 2006). Cilj istraživanja u sklopu ove disertacije bio je određivanje sastava i svojstava glinovitih naslaga, kao i utvrđivanje podrijetla izvorišnog materijala, uvjeta nastanka sedimenata/paleotala i dijagenetskih i/ili pedogenetskih procesa unutar navedenih naslaga tijekom i nakon emerzije. Istraživanja su se temeljila na detaljnim sedimentološkim, geokemijskim i mineraloškim analizama glinovitih naslaga iz emerzija i vapnenaca u njihovoj podini uzorkovanih na zasjeku ceste kod Kanfanara i u kamenolomu Lakovići. Za korelaciju i konačnu interpretaciju koristili su se i rezultati dosadašnjih istraživanja koja su bila koncentrirana pretežno na lokalitete Seline, Kanfanar i Bale.

2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ ŠIREG ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Istra je svojom površinom od 3470 km² najveći hrvatski poluotok. Nalazi se u najzapadnijem dijelu Hrvatske, na sjeverozapadnom dijelu Jadranske obale (slika 3.1. u poglavlju 3). Opća karakteristika istarskog poluotoka je postupno izdizanje karbonatne zaravni od jugozapada prema sjeveru, sjeveroistoku i istoku. U geomorfološkom smislu Istra se dijeli na: (1) gorsku Istru (tzv. «bijela Istra») smještenu na sjeveru, sjeveroistoku i istoku (Učka i Čićarija); (2) istarsko pobrđe (tzv. «siva Istra») smješteno na sjeverozapadnom i središnjem dijelu; (3) karbonatnu zaravan (tzv. «crvena Istra») koja se prostire u zapadnom i jugozapadnom dijelu Istre; i (4) naplavne ravnice rijeka (Raša, Mirna, Dragonja).

Emerzijska faza koja je trajala tijekom mlađega alpa i starijega alba može se pratiti na području zapadne Istre od Punte Furlan, preko Baderne, Heraka, Selina, Kanfanara, Bala, Negrina i Barbarige, do Velog Brijuna (**Velić i dr., 2003**). Istraživanja u sklopu ove doktorske disertacije koncentrirala su se na pojave glinovitih naslaga i njihovu vapnenačku podlogu na zasjeku ceste kod Kanfanara i u kamenolomu Lakovići, dok su se za korelaciju i konačnu interpretaciju koristili i rezultati dosadašnjih istraživanja koja su bila koncentrirana pretežno na lokalitete Seline, Kanfanar i Bale (slika 3.1. u poglavlju 3).

Navedeni lokaliteti geomorfološki spadaju u tzv. «Crvenu Istru», karbonatnu zaravan karakteriziranu krškim reljefom s brojnim ponikvama, izoliranim glavicama, manjim dolinama, ponorima i špiljama. Crvena Istra prostire se od zapadne obale gdje blago ponire u more prema sjeveroistoku gdje dostiže nadmorsku visinu između 250 i 450 m (**Tomić, 1981; Polšak i Šikić, 1973**). Dubine u Limskom kanalu (do -31 m) upućuju na nekad niži položaj morske razine. Kasnijim postglacijalnim izdizanjem nastali su mnogobrojni otočići među kojima se ističe Brijunska skupina, te zaljevi kao što su Pulska luka i Medulinski zaljev (**Roglić, 1981**).

Klima istraživanog područja pod utjecajem je sjevernog Jadrana i Sredozemnog mora, te europskog kopna, posebno Alpa, Dinarida i rijeke Po. Prema Köpenovoj klasifikaciji (**Šegota, 1988**) obalno područje Istre odlikuje se umjereno toplom vlažnom klimom s vrućim ljetom, a reljefno viši dio Istre umjereno toplom vlažnom klimom s toplim ljetom.

3. GEOLOŠKE ZNAČAJKE ŠIREG ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

3.1. Geološka građa

Geološka građa Istre opisana je u mnogim znanstvenim radovima, te tumačima OGK za listove: Pula (**Polšak, 1970**), Labin (**Šikić i Polšak, 1973**), Rovinj (**Polšak i Šikić, 1973**) i Trst (**Pleničar i dr., 1973**). Opis geološke građe Istre u ovom radu temelji se na najnovijim i sveobuhvatnim podacima objavljenima u sklopu Vodiča ekskurzija 22. IAS-ovog skupa sedimentologa (**Vlahović i Tišljar, 2003**).

Istarski poluotok pripada sjevezozapadnom dijelu nekadašnje izolirane Jadranske karbonatne platforme (AdCP), koja je egzistirala od srednje jure do eocena (**Velić i dr., 2003**; **Vlahović i dr., 2005**). Debljina, u tom razdoblju istaloženih karbonatnih sedimenata veća je od 2000 m. Na sedimente karbonatne platforme taloženi su eocenski foraminiferski vapnenci, prijelazni slojevi i fliš. Najmlađe naslage su kvartarne, a obuhvaćaju «terra rossu», les i lesolike sedimente, špiljske naslage, željezovite gline, aluvijalne nanose, siparišno kršje i obronačne breče, bujične nanose i jezerske sedimente (**Polšak, 1970**; **Šikić i Polšak, 1973**; **Polšak i Šikić, 1973**; **Pleničar i dr., 1973**). Glavna geološka struktura istarskog poluotoka je zapadnoistarska antiklinala (**Polšak i Šikić, 1973**; **Marinčić i Matičec, 1991**), (slika 3.1.).

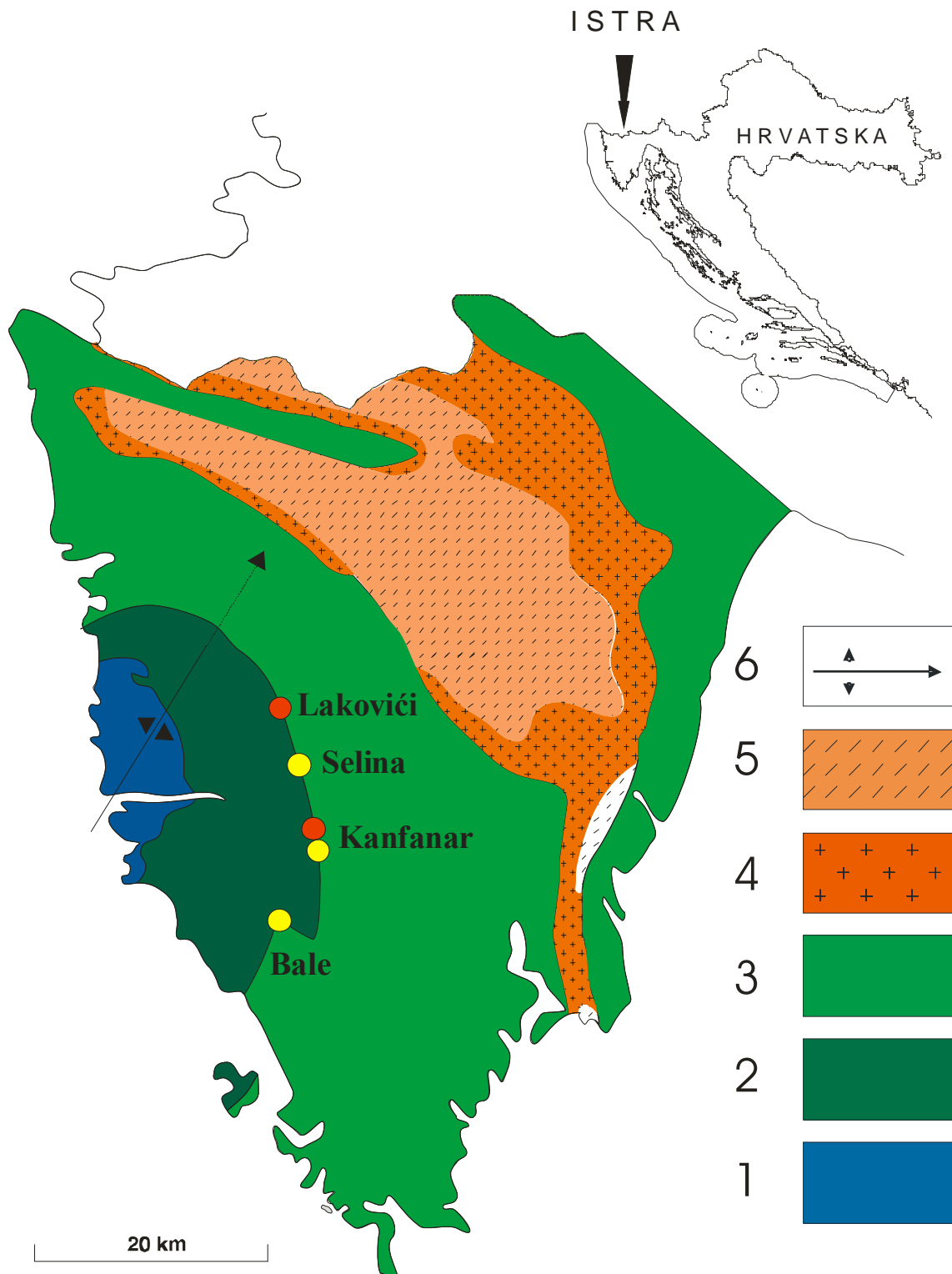
3.2. Sekvencijalna stratigrafija s naglaskom na emerzijske faze

Karbonatni i flišni sedimenti Istre mogu se podijeliti u četiri sedimentacijske cjeline ili megasekvencije (**Velić i dr., 1995**). taložene od srednje jure do eocena, i to (slika 3.1.):

- 1) megasekvencija bat – donji kimeridž;
- 2) megasekvencija gornji titon – gornji apt;
- 3) megasekvencija gornji alb – donji kampan; i
- 4) megasekvencija paleocen – eocen.

Završetak svake megasekvencije karakteriziran je diskontinuitetima koji predstavljaju emerzijske površine različitog trajanja tijekom kojih je vladala kontinentalna faza.

Prva, regresivna, megasekvencija obuhvaća najstarije naslage Istre, tj. jezgru zapadnoistarske antiklinale i debljine je oko 160 m. Odlikuje se parasekvencijama oplićavanja naviše i ciklusima pokrupnjavanja naviše, a u vršnom dijelu regresijskim brečama. Na površinu izdanjuje u području zapadne Istre između Poreča i Rovinja. Završava kimeridž–starijetitonskom emerzijom koja se smatra posljedicom snažnog izdizanja istarskog dijela



Slika 3.1. Zemljopisni položaj Istre s naznačenim: lokalitetima istraživanim u ovome radu – crveni kružići (Lakovići, Kanfanar - zasjek ceste), lokalitetima iz prethodnih istraživanja – žuti kružići (Selina, Kanfanar, Bale) i megasekvencijama (Velić i dr., 1995).

Legenda: (1) 1. megasekvencija (baton-donji kimerid); (2) 2. megasekvencija (gornji titon-gornji apt); (3) 3. megasekvencija (Gornji alb-gornji santon); (4) 4. megasekvencija (eocenske karbonatne naslage); (5) 4. megasekvencija (eocenske flišne naslage); (6) os zapadnoistarske antiklinale.

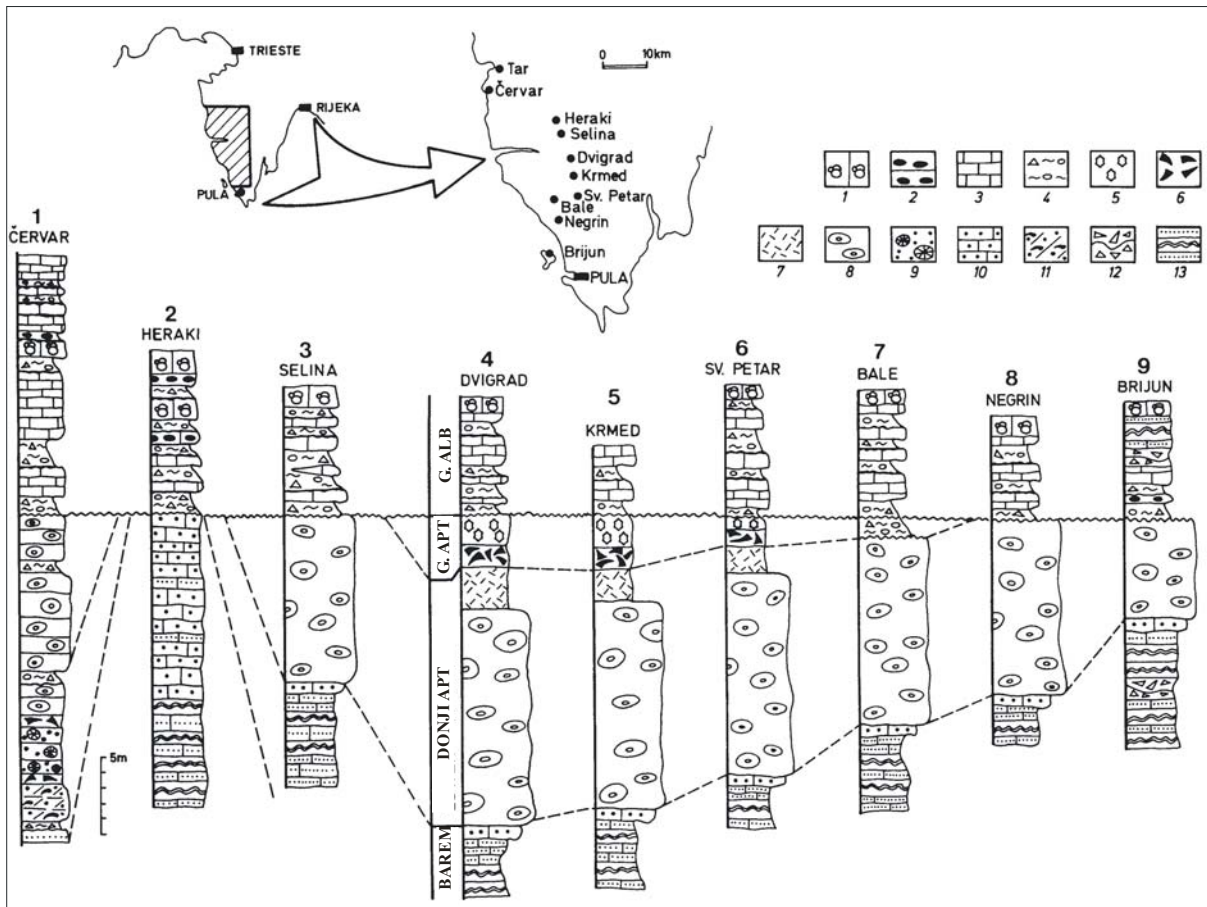
Jadranske karbonatne platforme budući da susjedni dijelovi platforme u to vrijeme ne bilježe prekid u plitkomorskoj platformnoj sedimentaciji (**Tišljar i dr., 1994**). Prepoznatljiva je po ležištima boksita koji su s obzirom na tektonski položaj nastali pritiscima unutar pasivne tektonske ploče (tip 2, **D'Argenio i Mindszenty, 1995**), (**Durn i dr., 2003**).

Druga, transgresivno-regresivna, megasekvencija mnogo je deblja (465-495 m) s izuzetnom facijesnom raznolikošću. Započinje oscilirajućom transgresijom. Karakteriziraju je različiti tipovi peritajdalnih vapnenaca, uz emerzijske breče, a zatim i ranodijagenski i kasnodijagenetski dolomiti i grejnstoni. Završava regionalnom srednjeaptskom-starijealbskom emerzijom (**Velić i dr., 1989**), koja ne počinje na cijelom području Istre istovremeno (slika 3.2.), (**Vlahović i dr., 1994**; **Matićec i dr., 1996**; **Tišljar i dr., 1998**). Ova emerzija za razliku od prve nije karakterizirana boksitima već zelenkastosivim glinama koje se većinom nalaze kao ispuna u udubinama paleoreljefa (**Durn i dr., 2003**). Prijelazna zona između plitkovodnih karbonata i izronjenih dijelova platforme karakterizirana je glinama i laporima ili velikim obalnim močvarama s reduktivnim uvjetima i puno biljnih ostataka, te taloženjem crnih «valutica» (black-pebbles) i formiranjem pirita posredstvom bakterija koje reduciraju sulfate (**Tišljar i dr., 1995a**).

Treća, transgresivno-regresivna, megasekvencija još je deblja (više od 1200 m) i vrlo raznolika s obzirom na lateralni i vertikalni raspored facijesa (**Velić i dr., 1995**). Karakterizirana je plitkomorskim taložnim sustavima, a tijekom najmlađeg cenomana i starijeg turona i taložnim sustavom potopljene platforme. Emerzijska faza nakon treće megasekvencije započinje najranije u sjevernoj Istri kao posljedica tektonskih pokreta koji određuju i orijentaciju zapadnoistarske antiklinale. Njeno trajanje je od područja do područja različito. Tijekom emerzijske faze odvijali su se intenzivni procesi paleokarstifikacije, a postojali su i pogodni klimatski uvjeti za lateritizaciju. Boksiti nastali tijekom te emerzijske faze istovremeni su s raširenim pojavama boksita na području cijelog Mediterana (**Bárdossy i Dercourt, 1990**). **Durn i dr. (2003)** smatraju da su paleogenski boksiti s obzirom na tektonski položaj nastali u području kolizije (tip 1, **D'Argenio i Mindszenty, 1995**).

Četvrta megasekvencija vrlo je promjenljiva s obzirom na promjenu uvjeta taloženja u paleogenskim marinskim okolišima. Paleocenske transgresivne slatkovodno-brakične Liburnijske naslage još spadaju u naslage Jadranske karbonatne platforme koja se dezintegrira u eocenu pirinejskim tektonskim pokretima. Na eocenske foraminiferske vapnence naliježu prijelazne naslage i fliš. Zadnja faza emerzije, čijim početkom završava četvrta megasekvencija, nastupila je krajem eocena ili u starijem oligocenu, te traje i danas.

Detaljnije facijesne i paleontološke značajke pojedinih megasekvencija navedene su u Vodiču ekskurzija 22. IAS-ovog skupa sedimentologa (Vlahović i Tišljar, 2003) i radu Vlahović i dr. (2005).



Slika 3.2. Korelacija donjokrednih naslaga (barem do gornji alb) u Istri s različitim trajanjem aptsko/albske emerzije (Velić i dr., 1989, djelomično modificirano).

Legenda: 1) foraminiferski biomikrit/biosparit; 2) breča s crnim valuticama; 3) mikrit i fenestralni mikrit; 4) emerzijska breča i/ili konglomerat s valuticama mulja; 5) algalni biomikrit/biosparit; 6) kokina; 7) dobro sortirani biosparit; 8) masivni onkolit/mikrit (Istarski žuti); 9) biosparrudit (kortoidi, koralji i dr.); 10) intrasparit; 11) koso slojeviti biosparit; 12) visoko energijska breča/konglomerat; 13) stromatolit/pelmikrit.

3.3. Aptsko-albska emerzijska faza

Do potpune emerzije tijekom mlađega apta došlo je zbog relativno brzog oplićavanja koje je bilo rezultat relativnog snižavanja morske razine uzrokovanog interakcijom eustatičkih promjena i sinsedimentacijske tektonike (Velić i dr., 1989), izražene vjerojatno u obliku boranja malih amplituda (Tišljar i dr., 1995a). Ta kretanja su rezultirala u promjenjivom trajanju plitkovodnih okoliša na različitim dijelovima platforme, kao i različitom intenzitetu erozije aptskih i baremskih naslaga. Sam kraj megasekvencije označen je taloženjem emerzijskih breča i konglomerata s glinom i crnim močvarnim talozima.

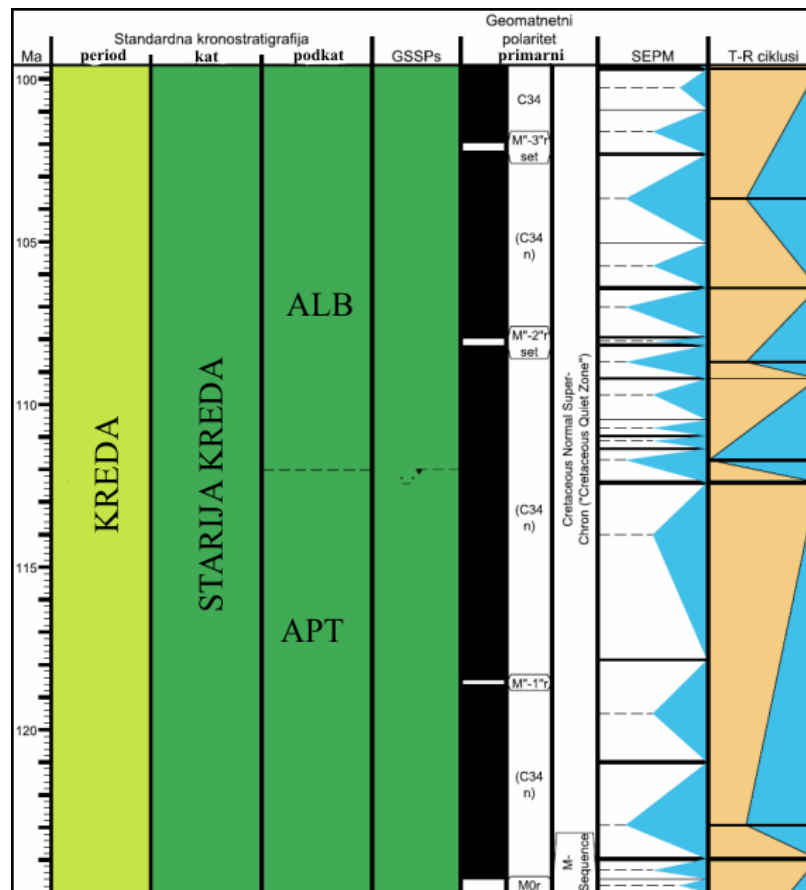
Na početku apta na području Istre formiraju se zbog oplićavanja prostrane plićine i velike lagune. U njima se talože velike količine sitnog karbonatnog detritusa. Prvih 2-5 metara taložnog slijeda karakterizirano je promjenjivim količinama ljuštura rudista (rekvijenida), većinom *Toucasia* sp., te različite bentosne foraminifere, kao i brojni relativno veliki (1-8 cm) onkoidi (jezgra im je *Bacinnella irregularis* RADOIČIĆ) ili ljušture gastropoda (u donjem dijelu zone «istarskog žutog»). To je poznati arhitektonsko-građevni kamen «istarski žuti». Zona «istarskog žutog» taložena u starijem aptu karakterizirana je ritmičnim izmjenama madstona i onkoidnih floutstona. Podijeljena je u kratke i duge ritmove (Tišljari, 1978). Kratki ritmovi su sastavljeni od slojeva madstona s rijetkim onkoidima i slojevima onkolita. Debljina im iznosi između 25 i 50 cm. Dugi ritmovi su sastavljeni od debelih slojeva mikrita (veći obroci sedimentacije) i nekoliko kratkih ritmova (mali obroci sedimentacije). Njihova debljina kreće se između 150 i 280 cm. *Becinella*-onkoidi su tipični sastojci donjoaptskih vapnenaca u Dinaridima. Uvijek su nepravilnog oblika, te relativno veliki (većinom između 5 i 80 mm) zbog čega ih ponekad nazivaju i makroidima. Imaju inkrustiranu ljušturu *Bacinelle* u središnjem dijelu, ovijenu tanjom ili debljom onkoidnom ovojnicom. Uobičajeno tvore 40-80 vol. % stijene, a u nekim dijelovima, gdje formiraju onkoidne kore, praktički su jedini sastojci stijena (Tišljari, 1983). Cijela je jedinica karakterizirana taloženjem u relativno dubljim lagunskim okolišima ponegdje povezanima s otvorenim morem. Takvi okoliši rezultirali su tri puta manjim relativnim obrocima taloženja od prosjeka za naslage donje krede u Istri (Vlahović, 1999). Debljina donjoaptskih onkolitnih vapnenaca vrlo je promjenjiva, što je posljedica razlike u početku i trajanju regionalne emerzije tijekom apta i mlađega alba na istarskom dijelu Jadranske karbonatne platforme (Velić i dr., 1989). Ovisno o paleogeografskoj poziciji pojedinog lokaliteta, emerzijska faza trajala je između 11 i 19 milijuna godina (slika 3.3.). Uzrok takvim razlikama je već spomenuta sinsedimentacijska tektonika koja je na različitim mjestima rezultirala različitim relativnim snižavanjem morske razine tijekom mlađeg apta i starijeg alba (Velić i dr., 1989; Tišljari i dr., 1995 a; Matičec i dr., 1996). Količina erodiranih naslaga i dubina okršavanja zbog toga također nisu bili jednaki na svim lokalitetima. Tijekom emerzije u udubine pradavnog krša talože se zelenosive gline promjenjive debljine (do 1 m) i breče s glinovitim i/ili laporovitim matriksom. Prijelazna zona između plitkovodnih karbonata i izronjenog dijela platforme karakterizirana je glinama i laporima ili raširenim obalnim močvarama s reduktivnim uvjetima i taloženjem crnih sedimenata, obogaćenim biljnim ostacima i piritom formiranim posredstvom bakterija koje reduciraju sulfate (Tišljari i dr., 1995a). Na početku mlađeg alba dolazi do oscilirajuće transgresije, postupnog potapanja kopna i taloženja

4. PALEOOKOLIŠNE ZNAČAJKE TIJEKOM KREDE

Kreda je najduže razdoblje fanerozoika. Trajala je gotovo 80 milijuna godina. Glavne karakteristike krednog svijeta po kojima se i razlikovao od današnjeg bile su: značajno viša morska razina od današnje; mnogo toplija i vlažna klima koja se protezala do visokih zemljopisnih širina uzrokovana efektom staklenika; brojne karbonatne platforme u niskim zemljopisnim širinama; epizodični globalni marinski anoksični uvjeti; značajna vulkanska aktivnost osobito u Pacifiku (**Skelton, 2003**). Do kraja krede izdvojeni su današnji kontinenti, najprije dezintegracijom Gondvane u mlađoj kredi, a kasnije i dezintegracijom Laurazije. Time je počelo stvaranje Atlanskog oceana, dok se s druge strane ocean Tetis polako zatvarao. Reljef je najvjerojatnije bio mnogo blaži od današnjeg budući da tijekom krede nije bilo kontinentalnih kolizija. Eksplozija vapnenačkih nanoplanktona i foraminifera u toplim morima omogućila je taloženje masivnih naslaga krede. Jaka podmorska vulkanska aktivnost u srednjem dijelu mlađe krede pojačala je efekt staklenika, te utjecala na značajno podizanje morske razine koja je dostigla maksimum prije 90 do 80 milijuna godina (čak i preko 200 m u odnosu na današnju morsku razinu). Zemljom su dominirali dinosauri i kritosjemenjače. U području oceana Tetis egzistirale su velike karbonatne platforme. Kreda je dramatično završila velikim izumiranjem mnogih životinjskih vrsta (**Ogg i dr, 2004**).

4.1. Kronostratigrafski položaj i starost istraživanih naslaga

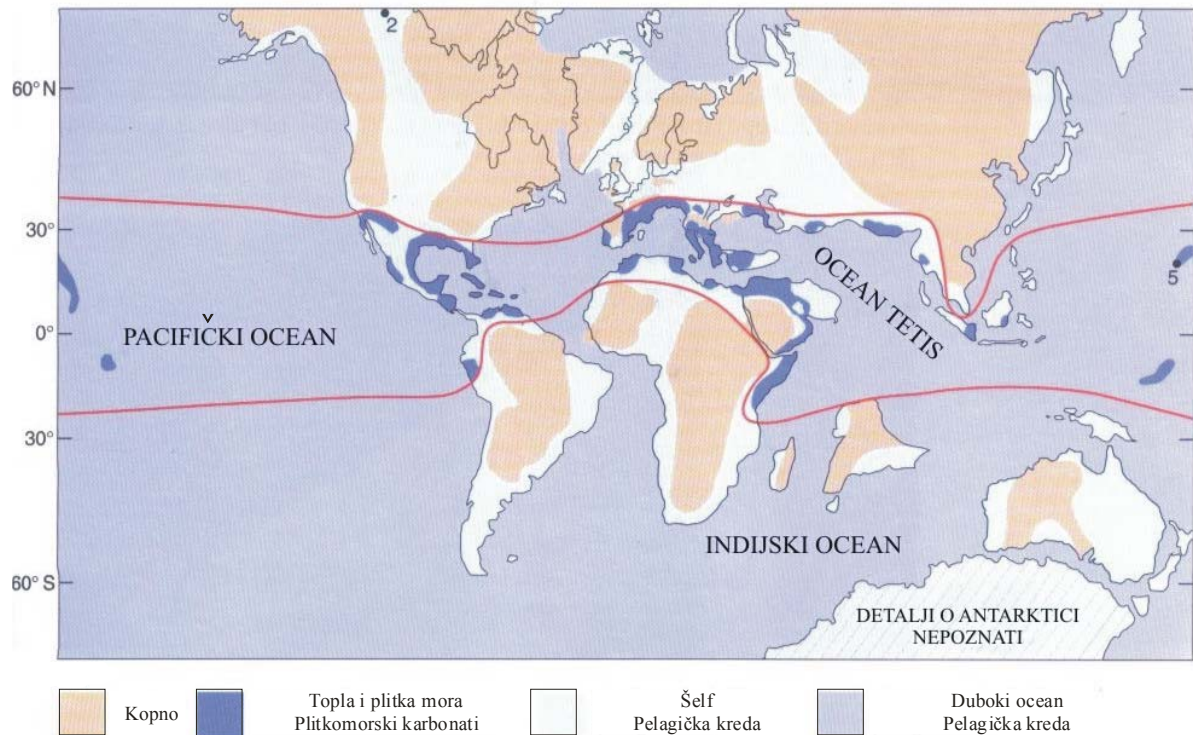
Istraživani glinoviti sedimenti taloženi su tijekom druge velike emerzije Jadranske karbonatne platforme koja je trajala od srednjeg apta do starijeg alba, kao i tijekom više kratkotrajnih emerzija tijekom oscilirajuće transgresije u mlađem albu, a podinske i krovinske karbonatne stijene tijekom apta odnosno mlađega alba. Apt i alb su katovi mlađeg dijela starije krede. Po trajanju se uvrštavaju u najdulje katove fanerozoika (slika 4.1.), (**Ogg i dr., 2004**). Apt je započeo prije 125,0 milijuna godina i trajao 13,0 milijuna godina. Granica apt-alb određena je na 112,0 milijuna godina. Alb je trajao 12,4 milijuna godina te je završio prije 99,6 milijuna godina. Relativna starost istraživanih naslaga za sada je određena samo posredno, iz relativnih starosti podine i krovine. Apsolutna starost istraživanih naslaga vjerojatno se kreće u rasponu od oko 120-105 milijuna godina (prema apsolutnim starostima kako ih navode **Ogg i dr., 2004**, vidi stup na slici 4.1.), no to se ne može sa sigurnošću tvrditi.



Slika 4.1. Kronostratigrafski stup dijela krede sa geološkim karakteristikama (TS-Creator, 2006; Ogg i dr., 2004).

4.2. Paleogeografski položaj istraživanog područja

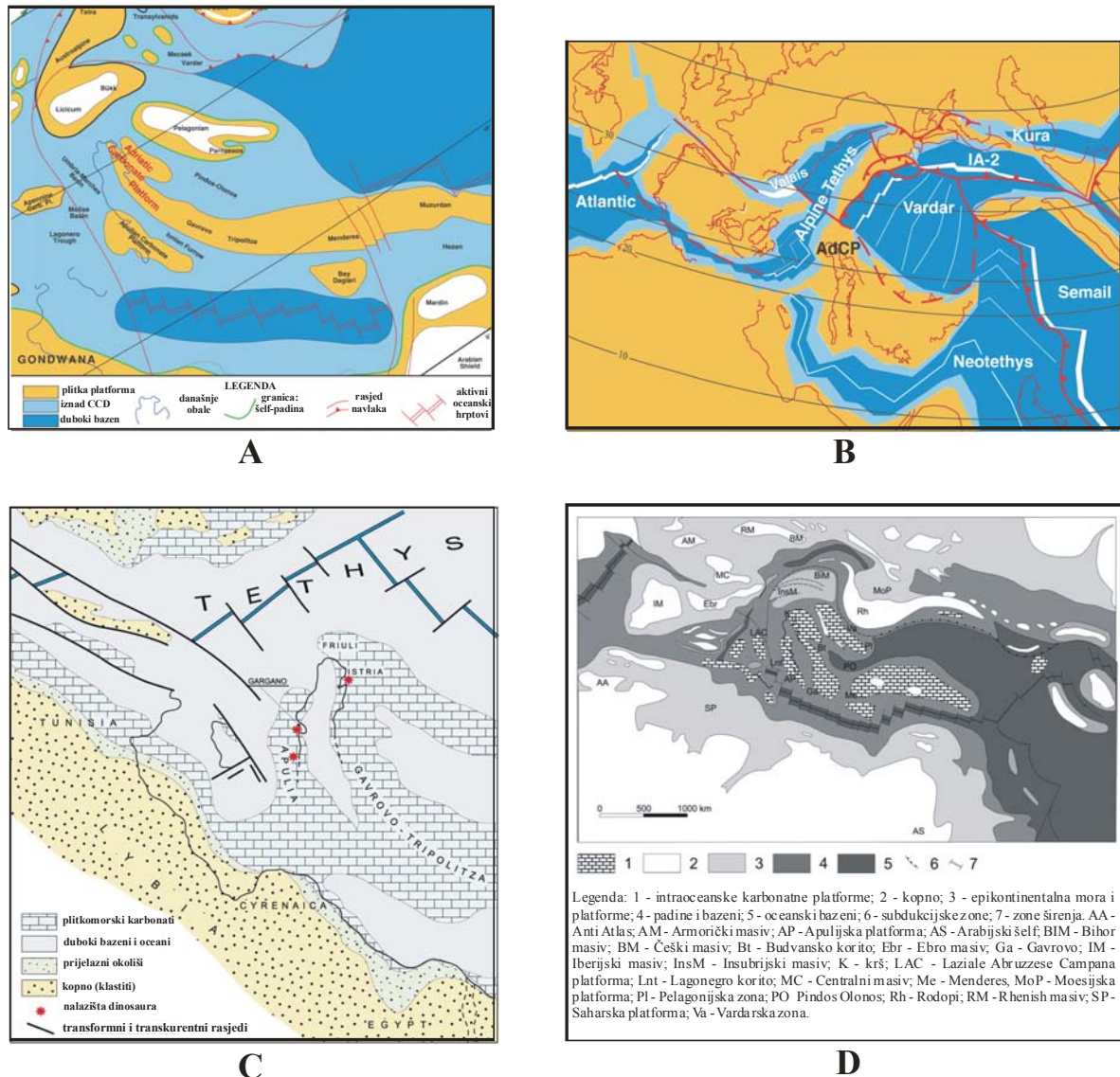
Tijekom mlađe krede iz većih kontinentalnih masa razdvojili su se današnji kontinenti. Atlantski ocean tek se počeo stvarati, dok je uz Pacifik dominirao ocean Tetis koji je u obliku klina s istoka bio uvučen između većih kopnenih masa Eurazije i Afrike (slika 4.2.). Ocean Tetis karakteriziraju: južni pasivni rub, subdukcijska zona na njegovom sjevernom rubu, te mikrokontinentalni blokovi koji su podržavali mnogobrojne karbonatne platforme u njegovom centralnom dijelu (ekvatorijalni pojas). Rast i ekspanzija krednih karbonatnih platformi bili su mnogo značajniji u usporedbi s današnjim analogima zahvaljujući velikoj produkciji bentosnih organizama s ljušturama. U nekoliko navrata rast platformi bio je prekidan velikim krizama koje su se podudarale s razdobljima rasprostranjenog taloženja organskih sedimenata uzrokovanog anoksičnim uvjetima u oceanima.



Slika 4.2. Približna rekonstrukcija kredne paleogeografije prije oko 98 milijuna godina (cenoman). Karta prikazuje položaje kontinenata u to vrijeme, kao i današnje obrise kopna (plava linija). Crvene linije prikazuju pojas u kojem su egzistirale karbonatne platforme (Skelton, 2003, modificirano prema Sohlu).

Na slici 4.3. prikazane su različite interpretacije paleogeografske situacije centralnog mediteranskog područja tijekom krede. To područje je karakterizirano kompleksnim sklopom različitih malih jedinica, većinom uključenih u tzv. Jadransku mikroploču (eng. *Adria microplate*). Jadranska mikroploča na koju su taložene i plitkomorske i dubljemorske naslage podrijetlom je afrički promontorij (Channel i dr., 1979). Odvojena je od afričkog kopna širenjem oceana Tetis, te se kretala prema sjeverozapadu do kolizije s europskim kopnom (Stampfli i Borel, 2004). Dugo vremena ploču su okruživala oceanska područja kao što su Ligursko-piemontski, Vardarski, te Jonski ocean (Catalano i dr, 2001; Passeri i dr., 2005). Zbog toga su u većini geodinamičkih modela mezozojska plitkomorska i izronjena područja Jadranske ploče za razdoblja od plinsbaha do konijaka (oko 130 milijuna godina) prikazana odvojeno od kopna Laurazije na sjeveru i od Gondvane na jugu. O tome da li je postojao Jonski ocean postoje oprečna mišljenja. S jedne strane postoje teze o otvaranju istočnog Mediterana, ovisno o autoru u različita vremena, a s druge strane mnogi smatraju da ne postoji oceanska kora u jonskoj abisalnoj ravnici, već da je to izduženo područje istanjene kontinentalne kore nastalo za vrijeme jurske ekstenzijske faze, tj. za vrijeme otvaranja

zapadnog Tetisa, te da je Jadran strukturno još uvijek afrički promontorij (**Bosellini, 2002** i vezane reference).



Slika 4.3. Paleoogeografski položaj perijadranskog područja, Jadranske karbonatne platforme i istraživanog područja tijekom krede:

- Stariji apt (**Masse i dr., 1993**)
- Apt (**Stampfli i Mosar, 1999**)
- Starija kreda (**Bosellini, 2002**)
- Cenoman (**Dercourt i dr., 2000; Nicosia i dr. 2007**).

Plitkomorske karbonatne naslage na Jadranskoj mikroploči su egzistirale kao veće ili manje karbonatne platforme. Njihova veličina i položaj tijekom starije krede različita je prema različitim autorima (slika 4.3.). Ono što je sigurno, ta su područja opetovano i periodički izranjana što je potvrđeno i boksitnim horizontima i cikličnošću platformnih sekvenci sa stotinama izloženih površina (eng. *exposure surfaces*) vezanih uz Milankovićeve cikluse

(D'Argenio i dr., 1999). U tim razdobljima niske morske razine vrlo su vjerojatno postojala velika kopnena područja što je zaključeno prema tragovima velikih dinosaura (npr. **Bosellini, 2002**; **Nicosia i dr., 2007**). Kako je maksimalno sniženje morske razine u doba krede iznosilo 200 m, što je premalo da bi se stvorili prolazi preko bazenskih područja, tektonika je vjerojatno značajno utjecala na relativni položaj morske razine. Drugo moguće objašnjenje je lokalna međusobna povezanost karbonatnih platformi odvojenih nekontinuiranim bazenima.

Jadranska karbonatna platforma (AdCP) dio je jedne je od najvećih mezozojskih karbonatnih platformi perimediteranskog područja, tzv. Centralne Mediteranske karbonatne platforme (CMCP) koja se protezala od sjeveroistočne Italije do Turske (**Vlahović i dr., 2005**). Egzistirala je kao izolirana paleogeografska jedinica od mlađeg dijela starije jure (taorcij) do kraja krede, tj. 125 milijuna godina (**Vlahović i dr., 2005**). Tijekom mezozoika platforma je imala pružanje približno SZ–JI, a sa svoje zapadne, sjeverne i istočne strane bila je okružena dubokim morskim bazenima. U doba starije krede protezala se od približno 20° do približno 5° sjeverne zemljopisne širine. Bila je mnogo šira od područja koje danas prekrivaju njeni sedimenti, budući da su oni naknadno deformirani kenozojskom kompresijskom tektonikom. Maksimalni stres imao je orijentaciju jugozapad-sjeveroistok, pri čemu su se tijekom oligocena-miocena izdigli Dinaridi.

Prisutnost dinosaura na Jadranskoj karbonatnoj platformi tijekom starije krede (u naslagama donjeg otriva, gornjeg barema i gornjeg alba) moguće je objasniti jedino njenom vezom s nekim bliskim kontinentalnim područjem, što dakle govori u prilog tezi da AdCP nije bila potpuno izolirana platforma, barem neko vrijeme tijekom svog postojanja (**Bosellini, 2002**). Dinosauri su mogli migrirati u ova područja za vrijeme emerzijskih faza dok je platforma bila izložena kopnenim uvjetima. U to je vrijeme moralo postojati prostrano kopneno područje s vegetacijom i slatkom vodom, koje je moglo omogućiti opstanak i evoluciju takvih krupnih terestričkih kralježnjaka kao što su dinosauri. **Vlahović i dr. (2005)** smatraju da je u doba mlađeg apta i starijeg alba AdCP bila najvjerojatnije potpuno izolirana, dok je ranije imala povremenu vezu s Gondvanom, a kasnije (tijekom mlađe krede) barem povremeno s Euroazijskim kopnom.

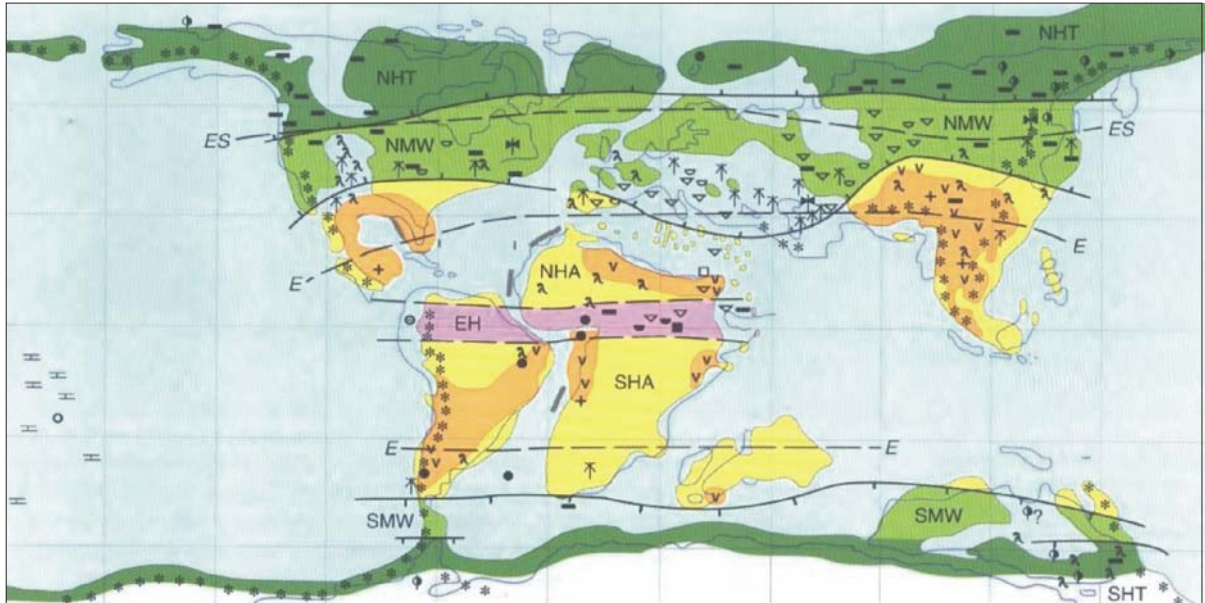
4.3. Paleoklimatske karakteristike

Kredna klima bila je mnogo toplija nego danas. Polarnih kapa gotovo da i nije bilo (potpuno su nestale početkom mlađe krede), a morska razina bila je značajno viša od današnje. Na visokim zemljopisnim širinama, danas karakteriziranim ledom i odsustvom

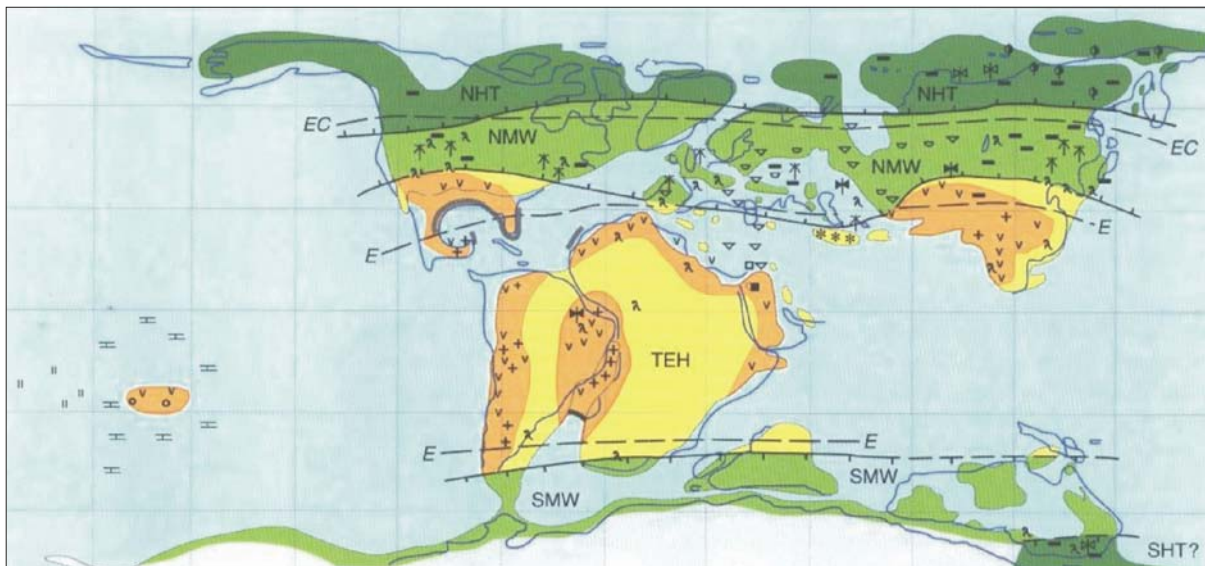
vegetacije, u doba krede nalazile su se guste borealne šume, prilagođene dugim polarnim noćima. Takve prilike bile su rezultat efekta staklenika. Efekt staklenika u srednjoj kredi uzrokovan je pojačanom vulkanskom/tektonskom aktivnošću (**Wallmann, 2001**). U ekvatorijalnom pojasu klima je bila tropska (u području platformi i obala), te aridna (u području kopna). Na srednjim zemljopisnim širinama klima je bila umjereno topla, a u području polova umjereno hladna (slika 4.4.). Iako se do nedavno smatralo da je kreda imala ujednačenu toplu i vlažnu klimu, novija istraživanja potvrdila su ledeno doba tijekom valangija (**Gröcke i dr., 2005**), a na temelju dropstona (eng. *dropstone* - stijena nošena ledenjakom i ispuštena pri njegovom otapanju u sediment) i glendonita (eng. *glendonite* - karbonatni mineral koji ukazuje na taloženje u hladnoj vodenoj sredini) u visokim zemljopisnim širinama i tijekom mlađeg apta. **Wiessert i Lini (1991)** sugeriraju da je zahlađenje na granici apta i starijeg alba trajalo i nekoliko stotina tisuća godina. Vlažnost je također varirala. Promjene klime iz suhe u vlažnu smatraju se i jednim od uzroka taloženja velike količine organskog materijala u oceanima te pojave anoksičnih uvjeta. Više epizoda anoksije vezanih uz prvi kredni oceanski anoksički događaj OAE1 (eng. *Oceanic Anoxic Events*) dogodilo se i tijekom apta/alba (**Skelton, 2003**), a moguće je da je i kraće ledeno doba imalo utjecaja na te događaje. Na temelju kose slojevitosti, zaključilo se da su oluje bile najjačeg intenziteta u srednjoj kredi, što je u skladu s visokim površinskim paleotemperaturama mora.

Price i dr. (1998) na temelju modeliranja klime srednje krede zaključili su da je u slučaju ledenog doba u srednjim i visokim zemljopisnim širinama klima morala bila aridna i da je mogla rezultirati dominacijom smektitnih glina, a u niskim zemljopisnim širinama vlažnija. Ukoliko je u srednjoj kredi bio izražen efekt staklenika, Zemljom su morale dominirati kaolinitne gline. Simulacije ledenog doba predviđjele su mali stalni ledeni pokrivač na visokim zemljopisnim širinama koji je mogao utjeci na stvaranje dropstona u marinskim sedimentima, no nije mogao biti ni približno velik kao onaj tijekom pleistocenskog glacijalnog maksimuma. Ipak, pad morske razine, kao posljedica akumulacije leda na visokim zemljopisnim širinama, mogao je povećati površinu kontinenata, a time i površinski albedo koji je mogao doprinjeti nastanku aridnije klime. Uragani su bili sigurno mnogo intenzivniji za vrijeme tople klime, dok su cikloni srednjih zemljopisnih širina bili jednako česti i intenzivni neovisno o tome da li je vladalo ledeno doba ili je bio dominantan efekt staklenika.

ALB



APT



























**Slika 4.4.**

Karta svijeta u vrijeme apta/alba sa geološkim podacima na temelju kojih su izdvojeni klimatski pojasevi (**Chumakov i dr., 1995**):

Legenda: NHT - sjeverni umjereno vlažni pojas visokih zemljopisnih širina; SHT - južni umjereno vlažni pojas visokih zemljopisnih širina; NMW - sjeverni topli vlažni pojas srednjih zemljopisnih širina; SMW - južni topli vlažni pojas srednjih zemljopisnih širina; TEH - tropski ekvatorijalni vrući aridni pojas; NHA - sjeverni vrući aridni pojas; EH - ekvatorijalni vlažni pojas; SHA - južni vrući aridni pojas.

Legenda sa simbolima i bojama nalazi se na sljedećoj stranici.

Legenda karte s prethodne stranice:

	Umjereno termofilna vegetacija		Umjereni pojas visokih zemljopisnih širina
	Umjereno termofilni insekti		Topli i vlažni pojas srednjih zemljopisnih širina
	Termofilna vegetacija		Evaporitni pojas
	Termofilni insekti		Aridna zona
	Visok sadržaj polena <i>Classopollis</i> >50%		Humidna zona
	Nizak sadržaj polena <i>Classopollis</i> <50%		
	Lokaliteti sa ostacima dinosaura		Vanjske granice (prema plovima) glavnih paleoflorističkih zona: ekvatorijalna (E) i Euro-Sinijska (ES) zona
	Ležišta ugljena i lignita		
	Sedimentni i lateritni boksiti		Granice klimatskih pojaseva
	Kvarc-kaolinski sedimenti		Hipotetske granice klimatskih pojaseva
	Kaolinska kora trošenja ili ležišta		Današnje obale
	Lateriti i klastične žljezne rude terestričkog porijekla		Obale u aptu (a) / albu (b)
	Obalno marinske i oolitične željezne rude		
	Ležišta gipsa i anhidrita		
	Kalijeve i druge soli		
	Oceanske karbonatne platforme		
	Karbonatne platforme i šelfovi		
	Pelagički vapnenački sedimenti		
	Pelagički silicijski sedimenti		
	Glacijalne naslage		
	Kritosjemenjače s potpuno uskim lišćem		
	Planinski rubni i otočni vulkanski lukovi		

4.4. Vulkanska aktivnost

Kreda je vulkanski aktivno razdoblje. Do danas je zabilježeno 5 kratera većih od 40 km koji su bili aktivni tijekom krede. Poznato je da su apt i alb razdoblja pojačanog širenja oceana i pojačane vulkanske aktivnosti (Larson, 1991). Pojačana vulkanska aktivnost uzrokovala je veće količine sumpora i ugljičnog dioksida u atmosferi što je za posljedicu imalo kisele kiše. Budući da je karakteristika krede većinom otvaranje oceana, vulkanizam je uglavnom bio bazičan. Takav tip vulkanizma ne stvara piroklastični materijal dugog dometa. Područje Tetisa karakterizirano je zatvaranjem oceana i u to vrijeme nema zabilježene

vulkanske aktivnosti, no ne može se sa sigurnošću tvrditi da je nije i bilo. Postkolizijska ekstenzija mogla je uzrokovati vulkanizam.

5. EMERZIJSKE NASLAGE I PALEOTLA

Sedimentacija je diskontinuirani proces. Postupne promjene u okolišnim uvjetima mogu biti popraćene kontinuiranom reakcijom taložnog sustava, ali svaka nagla promjena vodi diskontinuitetu taloženja. Diskontinuiteti su uobičajeno markirani površinom u stratigrafskom stupu i/ili izrazitom facijesnom promjenom (**Flügel, 2004**). Sve površine koje ukazuju na prekid sedimentacije, bilo u podmorskom ili kopnenom okolišu, nazivaju se površine diskontinuiteta (**Heim, 1934**). **Hillgaertner (1998)** ih dijeli na: (1) izložene površine (eng. *exposure surfaces*), koje su rezultat izloženosti atmosferilijama; (2) kondenzacijske površine (eng. *condensation surfaces*), tj. diskontinuitete vezane uz stratigrafsku kondenzaciju u podplimnim okolišima; (3) erozijske površine (eng. *erosion surfaces*), tj. diskontinuitete koji pokazuju podvodnu eroziju i (4) površine promjene (eng. *change surfaces*, koje ukazuju na promjenu u facijesu i/ili teksturi.

Izložene površine u vapnencima moguće je uočiti mikrofacijesnom analizom na temelju sljedećih kriterija: značajna razlika u tipu facijesa (različita boja, litološki sastav, tekstura i fosilni sadržaj) ispod i iznad izložene površine; meteorsko-vadozna dijageneza (vadozni cement u podini i freatički u krovini); dedolomitizacijski horizonti (uobičajeno za pripovršinsku vadoznu zonu); mikrokrš; pedogeni oblici (pizoidi, klakretne kore, rizoturbacije...). Izložene površine ukazuju na emerziju.

Emerzije su razdoblja izronjavanja. Karakterizirane su površinskim trošenjem stijena i kontinentalnom sedimentacijom. U slučaju izronjavanja karbonatnih sedimentnih stijena dolazi do okršavanja i nastanka nepravilnih udubljenja, šupljina otapanja i kaverni, koje se, ukoliko su se desile u geološkoj prošlosti, nazivaju pradavni krš. U takva udubljenja i šupljine talože se gline, fragmenti vapnenaca preostalih nakon okršavanja, boksiti, kalkretne kore, kalcitne cjedine, speleotemski fenomeni, tanke limonitne i hematitne kore (**Tišljar, 2001**), ovisno o tome koja klima prevladava. Dugotrajne emerzije karbonatnih stijena koje je kontrolirala tektonika karakteriziraju boksiti, terra rosse i neke kalkrete, te se često uzimaju kao paleotopografski indikatori (**Mindszenty, 2003**). Pri kraćim ili dužim epizodama emerzija koje nisu posljedica tektonike, nastajale su naslage najčešće naknadno jako izmijenjene ranodijagenetskim interakcijama s morskom vodom. Njihova prisutnost ukazuje na subaersko izlaganje. Ukoliko su dominantno glinovite, ukazuju na vlažnu klimu, dok dominantno karbonatne ukazuju na aridne uvjete. Sve navedene naslage u širem se smislu smatraju paleotlima.

Paleotla, u užem smislu, su tla nastala u prošlosti na djelovima geomorfoloških površina koji su bili dovoljno dugo stabilni da prime i sačuvaju osobitosti tadašnjih pedogenetskih procesa (**Leckie i dr., 1989**).

S obzirom da paleotlo predstavlja tlo nastalo u geološkoj prošlosti, na njega je moguće primjeniti osnovne pedološke definicije: Tlo je rastresita prirodna tvorevina nastala djelovanjem pedogenetskih faktora kroz procese pedogeneze (**Škorić, 1990**). Najvažniji faktori za formiranje tla, a time i paleotla su: klima, organizmi, topografija, ishodišni materijal i vrijeme (**Jenny, 1941**). Tih pet klasičnih faktora pedogeneze od posebne je vrijednosti za paleookolišnu interpretaciju. Procesi pedogeneze podrazumijevaju: trošenje minerala, tvorbu sekundarnih minerala, razgradnju organske tvari i nastanak humusa, tvorbu organomineralnih spojeva, migraciju i specifične procese (**Škorić, 1990**).

Tlo/paleotlo može se nalaziti na matičnoj stijeni (neizmijenjena ili slabo izmijenjena stijena iz koje je i na kojoj je procesima pedogeneze formirano tlo) ili na geološko litološkoj podlozi (stijena na kojoj se tlo nalazi, ali iz koje nije nastalo), **Škorić (1990)**. Kontakt između matične stijene i podloge ovisi o matičnoj stijeni. Ukoliko je matična stijena magmatskog ili metamorfnog podrijetla, iz nje se trošenjem stvara matični supstrat, ukoliko je rahli sediment, on je sam po sebi već matični supstrat, a u slučaju karbontnih stijena matični supstrat se ne stvara, već tlo nastaje iz netopivog ostatka, te je kontakt litičan (**Škorić, 1990**).

Osnovni tipovi paleotala su: reliktna (eng. *relict*), zatrpana (eng. *buried*) i ekshumirana (eng. *exhumed*) ili otkopana (eng. *ressurrected*) tla. Reliktne tla su paleotla koja su izbjegla destrukciju ili zatrpavanje mlađim naslagama, te su ostala kao reliktna geomorfološke površine današnje topografije (**Thornbury, 1969**). Takva tla bila su izložena pedogenetskim procesima kroz duže razdoblje u kojem je moglo doći do značajne promjene klimatskog i/ili geomorfološkog režima, i nastanka poligenetskih tala. Zatrpana tla su paleotla formirana na starim geomorfološkim površinama i prekrivena mlađim sedimentnim naslagama. Ukoliko nakon prekrivanja nisu više bila izložena pedogenetskim procesima nazivaju se i fosilnim tlima. Ekshumiranim tlima nazivaju se paleotla koja su bila prekrivena mlađim naslagama koje su u potpunosti erodirane, i time izložena na današnjoj površini.

Dugo vremena istraživanja su se ograničavala na kvartarna paleotla, a u zadnje vrijeme sve veću važnost dobijaju i istraživanja tala starijih geoloških razdoblja. Iz njih se mogu pročitati različiti procesi pedogeneze koji mogu poslužiti za rekonstrukciju paleogeografije i paleoklime. Razvijenost paleotala ukazuje na dužinu vremena provedenog u zoni pedogeneze. Zbog svega navedenog, paleotla su odlični markeri u ciklostratigrafiji i sekvencijalnoj

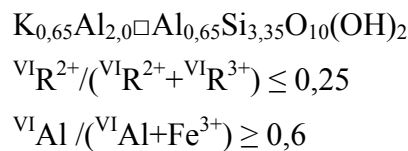
stratigrafiji (**Strasser, 1994; D'Argenio i dr., 1997; Chen i dr., 2001**). Poseban osvrt na intraformacijska paleotla dao je **Wright (1994)**.

6. ILLITI, SMEKTITI I ILLITI/SMEKTITI

6.1. Illit i illitični materijal

Naziv illit (po državi Illinois u SAD-u) prvi su uveli **Grim i dr. (1937)** i koristili ga za minerale slične tinjcima, veličine čestica glina koji se nalaze u glinovitim sedimentima. Od muskovita su se razlikovali po većem udjelu silicija, magnezija i vode, a manjem udjelu međuslojnog kalija. Kao sinonimi za illit koristili su se i nazivi bravaisit, degradirani tinjac, hidrotinjac, hidromuskovit, hidratizirani illit, hidratizirani tinjac, K-tinjac, tinjčasta glina, sericit i dr. Ti pojmovi ukazuju na varijabilnu i heterogenu prirodu tog materijala. Zbog toga je naziv koji su uveli **Grim i dr. (1937)** nejasan.

Prema danas važećoj nomenklaturi (**Rieder i dr., 1998**) illit je ime serije koja je definirana formulom:



Dakle, illit je dioktaedrijski tinjac s manjkom međuslojnih kationa. Illit se može formirati u površinskim okolišima trošenja, u hidrotermalnim, u dijagenetskim i u metamorfnim okolišima. U okolišima trošenja može nastati neformiranjem (npr. sericitizacija; trošenje K-feldspata) ili illitizacijom smektita opetovanim vlaženjem i sušenjem (fiksiranje iona K^+ u smektit). U dijagenetskim/metamorfnim okolišima dolazi do illitizacije smektita, kaolinita, feldspata, muskovita, a može doći i do kristalizacije illita u pješčenjacima. Za procjenu utjecaja dijageneze i metamorfoze na sedimente koristi se kristalinitet illita.

Šrodoň (1984) i **Šrodoň i Eberl (1984)** su razvili metodu detekcije vrlo malih količina ekspandibilnih slojeva (< 1%) u illitičnim glinama. Prema njima, illit je nebubreći, dioktaedrijski, aluminijski, kalijski, tinjcu sličan mineral koji se nalazi u frakciji čestica glina (< 4 μ m). Dakle u taj naziv ne spadaju glaukoniti, trioktaedrijski illiti, illiti/smektiti (I/S), seladonit, illiti s natrijem ili amonijem kao međuslojnim kationom, muskovit i sl.

Illitični materijal je petrološki naziv za komponentu glinovite frakcije koja je približno 10 \AA , tj. približno je sinonim pojmu illita kako ga definira **Grim (1937)**. **Šrodoň (1984)** i **Šrodoň i Eberl (1984)** illitičnim materijalom smatraju: (1) čisti illit; (2) visokoillitični illit/smektit; i (3) smjesu illita i visokoillitičnog illita/smektita. Jedan je od najvažnijih minerala glina u sedimentima i sedimentnim stijenama.

Illitični materijal u tlima je najčešće primaran (detritalan), nastao fizikalnim trošenjem matične stijene, no može nastati i pedogenetskim procesima ukoliko se kalij koncentrira u površinskom horizontu posredstvom biljaka (**Volk, 1934; Swindale i Uehara, 1966**), te fiksira u međuslojni prostor ekspandibilnih minerala. Illit u tlo može biti nanešen i djelovanjem vjetra (eolsko podrijetlo) i prelaziti vrlo veliki put kao sastavni dio tropske prašine (**Dymond i dr., 1974**). Ukoliko je detritalan ukazuje na suhu, često i hladnu klimu.

Alteracija tinjaca, pa tako i illitičnih materijala je stupnjevita. Iz njih nastaje kao međuprodukt illit/smektit, a u uvjetima tople i vlažne klime kaolinit. Alteracija je najizrazitija u površinskom dijelu tla. Smanjuje se s dubinom budući da vode koje se procjeđuju kroz profil tla u donjem dijelu profila postižu koncentracije kalija koje ne dopuštaju njegovo otpuštanje iz tinjaca (**Scott i Smith, 1966**). Alteraciji pogoduju veće oborine i bolja drenaža (**Wells i Riecken, 1969**).

6.2. Smektiti

Za razliku od illitičnog materijala, koji najčešće sadrži i primjese smektita, smektiti se često nalaze bez primjesa, kao čista mineralna faza. Mnogo su nižeg naboja sloja koji se kreće u rasponu od 0,2 do 0,6. Posljedica niskog naboja je i svojstvo bubrenja budući da se kationi jače vežu za vodu nego za niski naboj slojeva. Smektiti mogu biti dioktaedrijski (npr. montmorillonit, nontronit i beidellit) i trioktaedrijski (hectorit i saponit).

Smektiti mogu nastati: (1) alteracijom kiselog vulkanskog stakla; (2) direktno iz porne vode u pješčenjacima; (3) u močvarnim područjima sa slabim kretanjem vode; i (4) u aridnim i semiaridnim područjima (**Moore i Reynolds, 1997**). Montmorillonit nastaje izmjenom piroklastičnog materijala u alkalnoj sredini, beidellit alteracijom detritalnih tinjaca u tlima, nontronit autigenezom u submarinskim sedimentima i bazaltima iz njihove podine, precipitacijom u hidrotermalnom okolišu i trošenjem kontinentalnih bazalta i ultramafitnih stijena. Trioktaedrijski Fe-Mg smektiti dominantni su autigeni minerali glina u recentnim submarinskim sedimentima i bazaltima iz njihove podine, no i glavni su glineni produkti hidrotermalnih alteracija i površinskog trošenja kontinentalnih bazalta i ultramafitnih stijena (**Slovenec i Bermanec, 2006**). Procesima trošenja mogu nastati i iz klorita kao npr. u klastičnim sedimentima Medvednice gdje je opažen ovaj slijed alteracije: klorit → interstratificirani klorit/vermikulit → vermikulit → smektit (**Slovenec i Šiftar, 1991**). U tlima mogu biti detritalni, ili nastati neoformacijom ili transformacijom. Najstabilniji su u tlima topografskih depresija gdje je drenaža slaba, sredina neutralna i izluživanje silicija i baza

ograničeno (**Borchard, 1989**), a nalaze se i u dobro dreniranim tlima, gdje su prijelazni produkt trošenja, ukoliko su pogodni pH-uvjeti i aktivitet silicija, aluminijska i magnezijeva. Kada je drenaža dobra, kiselost oko pH 5 i nema većih količina organske tvari, smektiti će u tlu prijeći u pedogenetski klorit ili u kaolinit i Fe-oksidi (**Borchardt, 1989**). U marinskim okolišima su detritalni ili nastaju autigenezom iz hidrotermalnih fluida, bazalta, vulkanskog pepela ili Fe i Si precipitata na dnu mora. Marinskom dijagenozom smektiti prelaze u tinjčasti materijal ili u klorit pri povišenim temperaturama uslijed tonjenja sedimentata. U sedimentima koji su bili na dubinama većim od 4 km, smektita nema (**Weaver, 1959**). Smektiti se u sedimentnim stijenama najčešće formiraju nakon pojačane vulkanske aktivnosti (perm, trijas, jura).

Smektiti mogu ukazivati i na klimu koja pogoduje njihovom nastanku. Karakteristični su za profile trošenja humidnih toplih zona (**Chamley i dr. 1983**), a **Singer (1984)** sugerira da nastaju u aridnoj klimi s izraženom sezonalnošću, tj. velikim kontrastima u vlažnosti.

6.3. Interstratificirani illiti/smektiti

Minerali koji spadaju u grupu filosilikata strukturno su slični te se često nalaze kao interstratificirani minerali u kojima se individualne čestice sastoje od dva ili više tipova slojeva. Interstratifikacije illita/smektita su najčešća glinena komponenta u sedimentnim stijenama. Uređenost stratifikacije raste s porastom illitne komponente. Interstratifikacija može biti neuređena (jednaka vjerojatnost da će se pojaviti bilo koji od slojeva – R0), uređena (sloj koji je u podređenom udjelu nikad nije u dodiru s istovjetnim slojem – R1) i uređena višeg reda (smektitni sloj uvijek je sa svake strane omeđen s barem tri illitna sloja – R3). R predstavlja *Reichweite*, termin koji izražava vjerojatnost da se iza sloja A pojavi sloj B, a prvi put ju je uveo **Jadgozinski (1949)**. **Hower i dr. (1976)** su utvrdili da su illiti/smektiti s manje od 50 % illitnih slojeva uvijek neuređenog sljeda slojeva. Uređena interstratifikacija (R1) pojavljuje se kod illita/smektita sa oko 60-75 % illitnih slojeva, a uređena interstratifikacija višeg reda kod illita/smektita sa preko 75 % illitnih slojeva. **Moore i Reynolds (1997)** smatraju da se uređene interstratifikacije višeg reda javljaju samo u illitu/smektitu s više od 90 % illitnih slojeva. Neuređene interstratifikacije u tlima i sedimentima mnogo su češće nego uređene (**Sudo i Shimoda, 1977; Wilson i Nadeau, 1984**). S porastom temperature raste i uređenost illitno/smektitnih interstratifikacija (**Nadeau i Reynolds, 1981**). Mješanoslojni illiti/smektiti koji se nalaze u prirodi formiraju se hidrotermalnim alteracijama ili površinskim

trošenjem, i to djelomičnim odstranjivanjem međuslojnog kalija iz tinjca, kao i vezanjem kalija u ekspanzibilne slojeve (Sawhney, 1989).

Već se sedamdesetih godina pojavilo pitanje da li je mješanoslojni illit/smektit jedna mineralna faza ili fizička smjesa dvije mineralne faze, illita i smektita (Zen, 1972; Lippmann, 1979; Garrels, 1984). Najznačajniji radovi u kojima se pokušalo odgovoriti na to pitanje su radovi Nadeau i dr. (1984a, b, c). Sitna frakcija ($< 0,1\mu\text{m}$) različitih smektita i illita/smektita analizirana je rendgenskom difrakcijom (XRD) i transmisijском elektrоnskom mikroskopijom (TEM). Difrakcijske slike uzoraka tretiranih etilenglikolom pokazale su uobičajene bazne refleksе 001 i refleksе 00*l* viših redova. S druge strane, opažanja pomoću TEM-a pokazala su da u uzorcima prevladavaju čestice smektita sušenih na zraku debljine 10 Å koje se sastoje od jednog sloja 2:1 i čestice rektorita debljine 20 Å koje se sastoje od dva sloja 2:1 povezana kalijevim ionom («elementarni illit»). Prema XRD teoriji čestice debljine jedne jedinične ćelije («fundamentalne čestice»), kakve su određene TEM-om, ne bi mogle proizvesti bazne refleksе. Međutim, profili linija na difrakcijskim slikama pokazali su da difrakcijske jedinice sadrže devet slojeva u uzorcima smektita i pet do sedam slojeva u drugim uzorcima. Da bi uskladili rezultate dobivene rendgenskom difrakcijom i elektrоnskom mikroskopijom, Nadeau i dr. (1984b) su postavili hipotezu da su difrakcijske snimke rezultat difrakcije među česticama (eng. *interparticle diffraction*) slijeda slojeva za vrijeme pripreme uzorka. Dakle, gline identificirane rendgenskom difrakcijom kao nepravilno interstratificirani minerali u stvari su fizičke smjese individualnih, «fundamentalnih čestica» (Nadeau i dr., 1984).

6.4. Illitizacija smektita

Illitizacija smektita jedan je od indikatora za ocjenu stupnja dijageneze u sedimentnim stijenama, te se ekspanzibilnost i tip uređenosti illita/smektita uzima kao geotermometar u sedimentnim bazenima (npr. Hower i dr., 1976; Šrodoń i Eberl, 1984; Pollastro, 1993; Šrodoń, 1995). Illitizacija pri dijagenezi na velikim dubinama prekrivanja (eng. *burrial diagenesis*) započinje 2-3 km ispod površine (Chamley, 1989). Međutim, na sedimente mogu djelovati i metamorfizam (Nadeau i Reynolds, 1981), vulkanska aktivnost (Honty i dr., 2002), hidrotermalne alteracije (Jennings i Thompson, 1986) ili slane otopine (Krismae i dr., 1999; Honty i dr., 2004; Sandler i Harlavan, 2006) koji također utječu na stupanj illitizacije. U takvim slučajevima nije moguće upotrijebiti illitizaciju za praćenje stupnja dijageneze. Nadalje, priroda međuslojnih kationa u smektitu, koncentracija kalija (Honty i

dr., 2004), početni materijal (**Eberl i Hower, 1976; Whitney i Northrop, 1988; Huang i dr., 1993; Mosser-Ruck i dr., 1999**), odnos stijena/voda (**Whitney, 1990; Mosser-Ruck i dr., 1999**) i pH (**Eberl i dr., 1993; Heller-Kallai i Eberl, 1997; Bauer i Velde, 1999**) također mogu utjecati na proces i brzinu illitizacije. Model transformacije smektita u illit fiksacijom kalija u smektitne međuslojeve (**Hower i dr., 1976**), osporen je modelima koji pretpostavljaju otapanje smektitnih slojeva nakon kojih slijedi kristalizacija i rast illitnih kristala, tj. seta slojeva vezanih trajno kalijem (**Nadeau i dr., 1984c; Inoue i dr., 1987; Eberl i Środoń, 1988**).

Do illitizacije može doći i u površinskim uvjetima u kontinentalnim okolišima (**Singer i Stoffers, 1980; Deconinck i dr. 1988; Hay i dr., 1991; Turner i Fishman, 1991; Sandler i Harlavan, 2006**). Na niskim temperaturama do illitizacije može doći na više načina, npr. ciklusima vlaženja i sušenja (**Eberl i dr. 1986**) koji su uobičajeni u evapornim okolišima slanih jezera, tj. u bazičnim okolišima. U prisustvu kalijevih iona, ciklusi vlaženja i sušenja vode ireverzibilnoj fiksaciji kalija i formaciji illitnih slojeva. Formiranje illita/smektita pri povišenom pH ne zahtijeva ni cikluse vlaženja i sušenja. Općenito, stupanj reakcije biti će viši što su viši pH i temperatura, a vrijeme izloženosti takvim uvjetima duže. Illitični materijal, iako u malim količinama, može biti formiran i u recentnim anoksičnim sedimentima delte (**Mackenzie i Kump, 1995; Michalopoulos i Aller, 1995; Michalopoulos i Aller, 2004**). Izvor kalija može biti različit. U pedogenetskim procesima kalij se koncentrira u površinskom sloju tla biogenom akumulacijom nuriženata (**Gill i Yemane, 1999**). Izvor kalija mogu biti i morska voda, vulkanska prašina, kao i drugi izvori (**Deconinck i dr., 1988**).

Dok je geneza illita/smektita i illita tijekom dijageneze i hidrotermalne alteracije na visokim temperaturama opće prihvaćena, geneza illita na pripovršinskim temperaturama (<40°C) još je uvijek stvar rasprave (npr. **Środoń, 1999**). Datiranje (K/Ar metoda) marinskih illita Purbeck formacije u planini Jura (**Deconinck i dr, 2001**) za koje se smatralo da su sinsedimentacijski (**Deconinck i dr., 1988**), pokazalo je oko 12 milijuna godina mlađe vrijeme od stratigrafskog (prema **Gradstein i dr., 1994**). Slični rezultati dobiveni su i za srednjoalbske do starije cenomanske marinske illite Belgije (**Yans i dr., 2001**) i srednjeturonske illite Izraela (**Sandler i Harlavan, 2006**). Ukoliko je mehanizam kredne illitizacije bio vlaženje-sušenje, morao je biti završen ubrzo nakon zatrpavanja mlađim sedimentima. Međutim, na temelju dobivenih starosti, illitizacija, kao i formiranje K-feldspata i glaukonita morala se događati i nakon zatrpavanja mlađim sedimentima. Ti ranodijagenetski procesi trajali su toliko dugo koliko su bile dostupne i otopine bogate kalijem. Glavni faktori koje navode **Velde i Renac (1996)** za illitizaciju na većim dubinama prekrivanja mogu se

primijeniti i na illitizaciju u površinskim i pripovršinskim okolišima. Na temelju istraživanja (**Deconinck i dr., 2001; Yans i dr., 2001; Sandler i Harlavan, 2006**), proces illitizacije koji je započeo pri specifičnim uvjetima u površinskim okolišima odmah nakon taloženja može se nastaviti i od nekoliko do mnogo milijuna godina nakon zatrpavanja, toliko dugo koliko su dostupne otopine bogate kalijem. Navedeno upućuje na zaključak da je niskotemperaturna illitizacija ovisna o sastavu otopine, a ne o ciklusima vlaženja i sušenja. Na temelju ovih zaključaka mogu se dovesti u pitanje zaključci istraživanja permotrijaskih illitom bogatih sekvencija u Britaniji i Španjolskoj (**Jeans i dr., 1994**) ili mladotrijaskih do jurskih bazena zapadne Europe i Maroka (**Bonhomme, 1987**). U navedenim istraživanjima datiranje illitičnih materijala dalo je 15-20% mlađa vremena od stratigrafskih, što je pripisano dijagenezi na većim dubinama prekrivanja. Moguće je da su i njihove stratigrafske i mlađe starosti vezane za isti dugotrajni proces illitizacije koji je započeo u rubnim okolišima plitkih mezozojskih mora (**Sandler i Harlavan, 2006**).

6.5. Alteracija illita

Alteracija illita u okolišima trošenja nije jednostavno obrnut proces od illitizacije smektita (**Wilson, 1987b**). Do alteracije dolazi zamjenom međuslojnog kalija hidratiziranim kationima, pri čemu se stvaraju ekspanzibilne gline tipa 2:1. Takva transformacija se naziva jednostavnom jer ne dolazi do veće promjene u strukturi. Faktori koji utječu na brzinu i raširenost jednostavne transformacije su veličina čestica i karakteristike okoliša. Što su čestice illita manje, to je i opuštanje kalija brže. Glavne karakteristike okoliša su: (1) vrste i aktiviteti iona u otopini; (2) prisutnost metalnih kompleksa u tlu; (3) temperatura; (4) Eh i (5) vlaženje i sušenje (**Fanning i dr., 1989**). Da bi se otpustio kalij, aktivitet svih drugih iona u otopini mora biti mnogo viši od aktiviteta kalija. Visoki salinitet u prirodnim uvjetima čini illite nestabilnima u tlima favorizirajući njihovu transformaciju u beidellitne smektite (**Elless, 1987**). Vrijednost pH otopine također utječe na transformaciju illita, pri čemu pri niskom pH ne dolazi samo do otpuštanja kalija, već dolazi i do raspada 2:1 sloja. U tlu aktivitet različitih iona ovisi o drugim prisutnim mineralima, eluvijacijsko-iluvijacijskim procesima, parcijalnim pritiscima plinova (osobito ugljičnog dioksida) i biološkoj aktivnosti. Humične i fulvične kiseline u tlu na sebe vežu različite elemente (Fe, Al, Mg, K i Si) odstranjujući ih iz otopine tla i pospješujući trošenje illitičnog materijala. Trošenju pogoduje i povišena temperatura. Ciklusi vlaženja i sušenja ranije su spomenuti kao promotori illitizacije, no oni mogu utjecati na koncentraciju dostupnog zamjenjivog kalija u oba smjera, tj. njeno smanjenje i njeno

povećanje (**Scott i Smith, 1968**). **Madhavaraju i dr. (2002)** trošenje tinjčastih materijala također objašnjavaju procesima vlaženja i sušenja.

7. DOSADAŠNJE SPOZNAJE

Dosadašnja istraživanja glinovitih sedimenata vezanih uz naslage aptsko-albske emerzijske faze bila su koncentrirana na lokalitete: Tri jezerca (Seline); Bale i Kanfanar (Ottner, 1999; Ottner i dr., 1999; Durn i dr., 2003; Durn i dr., 2006). Na navedenim lokalitetima uzorkovani su glinoviti sedimenti iz glinovitih horizonata i/ili leća, te su se na uzetim uzorcima provele mineraloške, kemijske, sedimentološke i mikropedološke analize. Uzorkovani glinoviti sedimenti pretežno se sastoje od illitičnog materijala i mješanoslojnih illita/smektita, a podređeno i klorita, gipsa i pirita. Netopivi ostaci vapnenaca iz podine sadrže illitični materijal i smektit, dok mješanoslojni minerali nisu prisutni. U jednom uzorku identificiran je i kaolinit. Profil Seline zanimljiv je jer je u njemu uočen trend u raspodjeli minerala glina. Illitični materijal glavna je glinena komponenta u gornjem dijelu profila, a s dubinom opada u korist uređenih i neuređenih mješanoslojnih illita/smektita. Na temelju rezultata mikromorfoloških istraživanja zaključeno je da su istraživane glinovite naslage pedogenetski izmijenjene. Tako je iz dosadašnjih istraživanja proizašla i pretpostavka da je unutar istraživanih naslaga došlo do illitizacije smektita u uvjetima pedogeneze. Boja, kemijski i mineralni sastav ukazuju na sezonsko močvarno tlo ili na trajno potopljeno tlo. Podrijetlo materijala iz kojih je stvoreno tlo nije utvrđeno, no kemijski i mineralni sastav ukazuju na to da je uz netopivi ostatak vapnenca moralo bilo i drugih izvora materijala. Budući da preostala dva profila imaju ujednačeniji kemijski i mineralni sastav kroz cijeli profil, nisu sa sigurnošću definirana kao tla. Gline iz profila Kanfanar smatraju se ostacima sezonskih močvarnih tala do neprekidno potopljenih tala i sedimenata koji su erodirani i akumulirani u jame u pradavnom aptsko-albskom kršu. U Balama postoje dva (mjestimično i tri) glinovita horizonta. Laporu su utvrđeni u najdonjem horizontu. Budući da je nekarbonatna frakcija po sastavu vrlo slična onima ostalih istraživanih profila zaključeno je da su glavni izvor nekarbonatnog materijala u laporima erodirana tla i sedimenti formirani za vrijeme regionalne emerzije.

8. TERENSKA ISTRAŽIVANJA

Lokacije terenskog istraživanja i uzorkovanja izabrane su na temelju dosadašnjih istraživanja (Ottner, 1999; Ottner i dr., 1999; Durn i dr., 2003; Durn i dr., 2006). Odabrane su neistražene lokacije na kojima je granica druge i treće megasekvencije karakterizirana ne samo hijatusom u karbonatnoj sedimentaciji, već sadrži i glinovite sedimente. Budući da na svim uzorkovanim lokacijama postoji više emerzijskih faza duljeg i/ili kraćeg trajanja, uzorkovanje je provedeno po vertikalnim profilima koji su obuhvaćali više glinovitih horizonata. Gdje je god to bilo moguće uzorkovana je i neposredna vapnenačka podina i neposredna vapnenačka krovina glinovitih horizonata, s obzirom da se ovim istraživanjem željelo odgovoriti i na pitanja: što je bio ishodišni materijal za formiranje glinovitih sedimenata i kakvi su bili okolišni uvjeti koji su prethodili emerziji i slijedili nakon emerzije. Treba naglasiti da je nemoguće uzorkovati ishodišni materijal budući da njega u izvornom stanju više nema, tj. pretpostavlja se da je sada glinoviti sediment, najčešće matriks vapnenačkih breča. Budući da je glavnu emerziju pratilo i pet do devet kratkotrajnih emerzija (Tišljar, usmeno priopćenje), pretpostavljeno je da nisu mogle postojati velike razlike u materijalu koji bi se eventualno otopio i tvorio glinovite sedimente unutar naslaga vezanih uz glavnu aptsko-albsku emerziju i albsku oscilirajuću transgresiju.

Pridjev «glinoviti» korišten je za sedimente i horizonte koji ne sadrže isključivo frakciju čestica glina ili samo minerale glina, već se upotrebljavao za: (1) emerzijsku, periplimnu breču s glinovitim matriksom; (2) lapor s manje ili više vapnenačkih fragmenata; (3) vapnenac s vrlo velikom količinom organske tvari iz prvog horizonta s profila Lakovići-sjever koji se smatra početkom sekvencije oplićavanja; kao i za (4) materijale koji se uglavnom sastoje od česica < 2 µm i minerala glina.

8.1. Uzorkovanje

Glinoviti sedimenti i vapnenci iz njihove podine i krovine uzorkovani su na tri vertikalna profila na lokalitetima: (1) zasjek ceste "Istarski ipsilon" kod Kanfanara (slika 8.1.); (2) kamenolom Lakovići – jug (slika 8.2.); i (3) kamenolom Lakovići – sjever (slika 8.3). Lokacije uzorkovanja prikazane su na slici 3.1. u 3. poglavlju. Na lokaciji Lakovići-sjever uzorkovane su i dvije leće koje se nalaze bočno u odnosu na profil (slika 8.4.). Obje leće najvjerojatnije spadaju u drugi glinoviti horizont. Gdje god je to bilo moguće, uzeti su svježiji, netrošeni uzorci. Uzorkovano je ukupno 35 uzoraka glinovitih sedimenata (tablica 8.1.) za sedimentološke, kemijske i mineraloške analize, iz ukupno 10 horizonata i leća. Težina pojedinačnog uzorka iznosila je oko 3 kg. Svaki pojedinačni uzorak glinovitih sedimenata uzet je na temelju terenskih opažanja, tj.



Slika 8.1. Zasjek ceste «Istarski ipsilon» kod Kanfanara.



Slika 8.2. Lakovići - jug (napušteni kamenolom arhitektonsko-građevnog kamena - Kamen Pazin).



Slika 8.3. Lakovići - sjever (aktivni kamenolom tehničkog kamena - Vijadukt).



Slika 8.4. Glinovita leća s profila Lakovići - sjever.

unutar pojedinog horizonta uzorci su uzorkovani s obzirom na promjenjivost boje, strukture ili teksture.

Iako je pri izradi prijedloga teme doktorske disertacije planirano uzorkovanje neporemećenih, orijentiranih uzoraka sedimenta za mikromorfološke analize (pomoću Kubieninih kutija), to nije bilo moguće provesti zbog rasutosti izdanaka i vrlo velike tvrdoće i suhoće uzoraka.

S obzirom da je predmet istraživanja obuhvaćao i ishodišni materijal za formiranje glinovitih slojeva, kao i okolišne uvjete tijekom, te neposredno prije i nakon emerzija, uzorkovana je i neposredna podina i neposredna krovina glinovitih horizontata (tablica 8.2.). Svi uzorci podine i krovine glinovitih slojeva su vapnenci. Za izradu mikroskopskih izbrusaka uzorkovano je ukupno 6 orijentiranih uzoraka podine i 7 orijentiranih uzoraka krovine. Za ostale detaljne sedimentološke, kemijske i mineraloške analize netopivih ostataka vapnenaca uzorkovano je 6 uzoraka podine. Za navedene analize potrebno je barem 15 g netopivog ostatka, zbog čega je bilo potrebno uzeti oko 5 kg materijala po uzorku stijene. Toliko materijala uzeto je i iz prvog «glinovitog» horizonta s profila Lakovići – sjever koji je litificiran i karbonatan, budući da je za njega bila potrebna predobrada kao i u slučaju vapnenaca.

Tablica 8.1. Popis uzoraka glinovitih sedimenata.

Legenda: † - položaj pojedinog uzorka u horizontu iskazan je kao udaljenost do kontakta horizonta s podinom, osim u slučaju drugog horizonta s profila Lakovići – jug kod kojeg je mjerena udaljenost od kontakta s krovinom.

Boja uzoraka određena je prema **Munsell Soil color Charts (1994)**.

Profil	Horizont	Uzorak	Položaj (cm)†	Boja vlažnog uzorka		boja suhog uzorka	
Zasjek cestice kod Kanfanara (Z)	3. horizont	Z3-Gd	10/15-12/17	žuta + maslinasta	7/6 2.5Y + 5/4 5Y	blijedomaslinasta	6/3 5Y
		Z3-Gc/d	-	maslinasta + tamnozelenkastosiva	4/4 5Y + 4/5 G GLAY1	zelenkastosiva + blijedomaslinasta	5/5GY GLAY1 + 6/4 5Y
		Z3-Gc	8/13-10/15	jakotamnozelenkastosiva	3/5 G GLAY1	zelenkastosiva + maslinastožuta	5/5GY GLAY1 + 6/6 2.5Y
		Z3-Gb	3-18/13	jakotamnozelenkastosiva	3/10 GY GLAY1	zelenkastosiva + maslinastožuta	5/5GY GLAY1 + 6/6 2.5Y
		Z3-Ga	0-3	tamnozelenkastosiva	4/10 GY GLAY1	zelenkastosiva + maslinastožuta (prevlake)	6/10GY GLAY1 + 6/6 2.5Y
		Z3-G	-	maslinasta + tamnozelenkastosiva	5/3 5Y + 4/5G GLAY1	zelenkastosiva + maslinastožuta (prevlake)	6/10GY GLAY1 + 6/6 2.5Y
	2. horizont	Z2-Gc	30-32/33	tamnozelenkastosiva	4/5G GLAY1	svjetlozelenkastosiva	8/10GY GLAY2
		Z2-Gb2	25-30	zelenkastosiva	6/10GY GLAY1	svjetlozelenkastosiva	8/10GY GLAY1
		Z2-Gb1	2-25	blijedozelena	7/5G GLAY1	svjetlozelenkastosiva	7/5GY GLAY1
		Z2-Ga	0-2	blijedozelena	6/5G GLAY1	svjetlozelenkastosiva	7/5GY GLAY1
		Z2-G	-	zelenkastosiva + tamnožučkastosmeda + žuta + crna	5/5G GLAY1 + 4/6 10YR + 8/8 5Y + 2.5 N GLAY1	Maslinastožuta + plavkastocrna + blijedožuta + svjetlosiva	6/8 2.5Y + 2.5/5B GLAY2 + 8/4 5Y + 7/2 5Y
	1. horizont	Z1-Gd	32/36 (1mm)	svjetložučkastosmeda + maslinasta	6/4 2.5Y + 5/4 5Y	blijedožuta	7/4 2.5Y
		Z1-Gc	25-27/32	zelenkastosiva	5/5G GLAY1	Zelenkastosiva + blijedomaslinasta	6/10GY GLAY1 + 6/3 5Y
		Z1-Gb	5-25	zelenkastosiva	5/10Y GLAY1	zelenkastosiva	6/5GY GLAY1
		Z1-Ga	0-5	tamnozelenkastosiva	4/5G GLAY1	zelenkastosiva	6/10GY GLAY1
Lakovići – jug (L1)	2. horizont	L1-2Gd	0-6/8	svjetlomaslinastosiva	6/2 5Y	bijela + svjetložučkastosmeda	8/1-6/3 2.5Y
		L1-2Gc	8-10	tamnosiva + maslinastožuta (prevlake)	4/N GLAY1 + 6/6 2.5Y	plavkastosiva + svjetlozelenkastosiva + blijedomaslinasta	5/5B GLAY2 + 8/10G GLAY2 + 6/3 5Y
		L1-2Gb	10-20/8-15	svjetlozelenkastosiva + maslinastožuta	7/5G GLAY1 + 6/6 2.5Y	svjetlozelenkastosiva	7/10G GLAY2
		L1-2Ga	ispod 15/20	maslinastožuta + svjetlozelenkastosiva	6/8 2.5YR + 7/10GY GLAY1	blijedožuta + maslinastožuta (prevlake)	7/3 2.5Y + 6/6 2.5Y (malo)
		L1-2Ga/b/c	-	maslinasta + tamnozelenkastosiva + tamnoplavkastosiva	5/4 5Y + 7/5G GLAY1 + 4/5B GLAY2	plavkastosiva	6/10B GLAY1
	1. horizont	L1-1Gf	62	svjetlomaslinastosiva	6/2 5Y	svjetlo zelenkastosiva	7/2 5Y
		L1-1Ge	30-45	blijedomaslinasta	6/4 5Y	žuto + svjetlo siva	7/6 2.5Y + 7/2 5Y
		L1-1Gd	19-30	maslinastožuta + blijedozelenkastosiva	6/6 2.5YR + 7/5G GLAY1	blijedo zelena	7/5 G
		L1-1Gc	16-19	smedastožuta + svjetlozelenkastosiva	6/8 10YR + 7/5G GLAY1	bijela + svjetlo zelenkastosiva + žuta	8/1 2.5Y + 8/10 GLAY2 + 7/6 i 8/8 10YR
		L1-1Gb	1-12	maslinastožuta + svjetlozelenkastosiva	6/8 2.5YR + 7/5G GLAY1	crvenkastožuta + svjetlo siva	7/6 7.5Y + 7/2 5Y
		L1-1Ga	0-1	tamnozelenkastosiva + zelenkastocrna	4/10Y GLAY1 + 2.5/5BG GLAY2	žuta + svjetlo siva	7/6 2.5Y + 7/2 5Y

Tablica 8.1. Nastavak tablice s prethodne stranice.

Profil	Horizont	Uzorak	Položaj (cm)†	Boja vlažnog uzorka		boja suhog uzorka		
Lakovići – sjever (L2)	3. horizont	L2-3?G	-	blijedožuta + jakotamosiva	7/4 2.5Y + 3/N GLAY1	tamno siva + blijedo žuta	4/N GLAY1 + 7/3 2.5Y	
		L2-3G	-	tamnozelenkastosiva + siva	4/10GY GLAY1 + 5/1 5Y	zelenkasto siva	5/10Y GLAY1	
		L2-3G	-	zelenkastosiva	5/5GY GLAY1	zelenkasto siva	6/10Y GLAY1	
	2. horizont	L2-2G DL	leća	tamnozelenkastosiva + svjetlomaslinastosmeđa (prevlake)	5/5G GLAY1 + 5/6 2.5Y	siva		6/N GLAY1
		L2-2G G	gornji	tamnozelenkastosiva	4/10Y GLAY1	siva		5/N GLAY1
		L2-2G D	donji	tamnozelenkastosiva	4/5GY GLAY1	siva		5/N GLAY1
	2. horizont (leća)	L2-LLD	leća	maslinastosiva + svjetlomaslinastosmeđa	5/2 5Y + 5/6 2.5Y		zelenkasto siva	6/10Y GLAY1
		L2-LLC	leća	tamnozelenkastosiva + svjetlomaslinastosmeđa	4/5GY GLAY1 + 5/6 2.5Y (prevlake)		tamno siva	4/N GLAY1
		L2-LLL	leća	tamnozelenkastosiva + svjetlomaslinastosmeđa	4/5GY GLAY1 + 5/6 2.5Y (prevlake)		zelenkasto siva	6/10GY GLAY1

Tablica 8.2. Popis uzoraka podine i krovine sa terenskom klasifikacijom karbonatnih stijena prema modificiranoj Dunhamovoj klasifikaciji (Dunham, 1962; Embry i Klovan, 1972).

Legenda: P - neposredna podina glinovitog horizonta; K - neposredna krovina glinovitog horizonta; Z - profil: zasjek ceste kod Kanfanara; L1 - profil: Lakovići-jug; L2 - profil: Lakovići-sjever.

profil	horizont	uzorak	TERENSKA KLASIFIKACIJA UZORAKA KARBONATNIH STIJENA prema modificiranoj Dunhamovoj klasifikaciji (Dunham, 1962; Embry i Klovan, 1972)
Z	3. horizont	Z-3K	Madston s miliolidama -školkast lom
		Z-3P	floatston do radston s gastropodima
	2. horizont	Z-2K	vekston s miliolidama madston – pekston/grejnston -tamniji; crne valutice (u donjem dijelu veće od 2 mm)
		Z-2P	pekston do grejnston -lamine madstona
	1. horizont	Z-1K	madston do vekston
L1	2. horizont	Z-1P	madston s miliolidama
	1. horizont	L1-2P	pekston do grejnston
L2	3. horizont	L1-1K	Madston -moguće s ispunom zbog pukotina
		L2-3K	Pekston s miliolidama (grejnston) -lagano laminiran; organska tvar; crne valutice
	2. horizont	L2-3P	vekston - pekston
		L2-2K	Pekston s miliolidama (grejnston) -ogromne valutice drugog materijala (crne valutice?) -stilolitski šavovi u donjem dijelu
	1. horizont	L2-2P	Izmjena grejnston pekston madston -crne valutice u samom vršnom dijelu odmah ispod gline -miliolide
		L2-1K	miliolidni vekston do madston u donjem dijelu pekston (ako se crne valutice uzmu kao alokemi) vrlo promjenljivo
	L2-1G	-litificirani l. glinoviti horizont -u analitičkoj obradi tretiran kao vapnenci podine	

8.2. Opis lokaliteta

8.2.1. LOKALITET: ZASJEK CESTE KOD KANFANARA

Jedan od uzorkovanih profila nalazi se u zasjeku ceste «Istarski ipsilon» u neposrednoj blizini Kanfanara (slika 3.1. u 3. poglavlju i slika 8.1.). Zasjek je prokopan i cesta puštena u promet neposredno prije uzorkovanja glinovitih sedimenata, te na toj lokaciji do tada nisu provedena niti stratigrafska, niti sedimentološka istraživanja. Glinoviti horizonti predstavljaju kraća izranjanja Jadranske karbonatne platforme koja su se desila nakon glavne aptsko/albske emerzijske faze zbog manjih oscilacija morske razine tijekom oscilirajuće transgresije u mlađem albu (Tišljari, usmeno priopćenje), kao što je to slučaj i u području kamenoloma Kanfanar, u zasjeku ceste kod Dvigrada i Selina (Tišljari i dr., 1995 a).

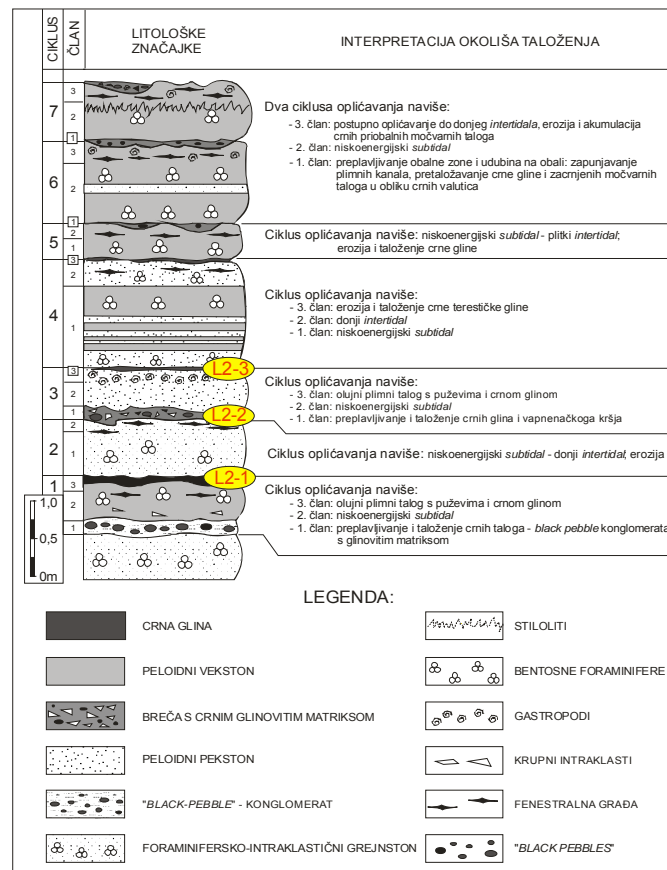
8.2.2. LOKALITET: KAMENOLOM LAKOVIĆI

Kamenolom Lakovići nalazi se sjeveroistočno od Svetog Lovreča između sela Heraki i Lakovići (slika 3.1. u 3. poglavlju). Sastoji se od dva dijela, južnog (slika 8.2.), gdje se nekada vadio arhitektonsko-građevni kamen «istarski žuti», i sjevernog (slika 8.3.), iz kojeg se i danas vadi tehnički kamen. Sjeverni dio kamenoloma je hipsometrijski niži, no pripada mlađim naslagama. Razlog tome je rasjed vidljiv na zapadnoj strani kamenoloma kojim su u kontakt došla dva litološki potpuno različita dijela, starijeaptske naslage «istarskog žutog» na južnom dijelu i naslage albske starosti u sjevernom dijelu. Primjere mogućih rješenja kontakta ovih naslaga dao je Koić (2000).

Lokalitet Lakovići detaljno je istraživani s različitih stanovišta (Tišljari, i dr., 1997; Vlahović, 1999; Cvetko Tešović, 2000; Tunis i dr., 2001). Geološki stup naslaga kamenoloma Lakovići prikazan je na slici 8.5. (Tišljari, 2001).

Naslage donjeg apta obuhvaćene su formacijom Kanfanar (Vlahović, 1999), i to njezinim starijim članom Sv. Petar. Odlikuju se gromadastom, masivnom građom i predstavljaju stratigrafski reper u donjoj kredi Jadranske karbonatne platforme. Žučkasti do žučkastocrvenkasti masivni, gromadasti vapnenci uglavnom su zastupljeni litotipovima vekstona do floutstona, rjeđe pekstona do floutstona. Okoliši taloženja vapnenaca donjeg apta su niskoenergijski plićaci, odnosno lagune u području unutrašnje zaštićene karbonatne platforme. Vršni dio donjoaptskih naslaga pokazuje tendenciju oplićavanja i utjecaj emerzije, što potvrđuju dva sloja onkolitnih vapnenaca debljine od 30 i 50 cm, koji su u deset zadnjih centimetara intenzivno bioturbirani s vertikalnim i subvertikalnim bušotinama nastalim ukopavanjem organizama u sediment neposredno prije njihova izronjavanja i isušivanja. Posljedica intenzivnog bioturbiranja je brečoidno trošenje i okršavanje. Šupljine bioturbacija ispunjene su

crvenkastosmeđim limonitnim ispunama. Gornji apt karakteriziran je dvama slojevima breča. U emerzijske gline, koje se nalaze u krovini breča, uvaljani su fragmenti i valutice karbonatnih stijena. Nakon glina sljedi izmjena brečokonglomerata i breča koje pokazuju slojevitú građu, a analizirani fragmenti su litotipovi pekstona, vekston-pekstona i madstona. Madstoni sadrže bioklaste ostrakoda. Vjerojatno su taloženi u podplimnom okolišu. Ove breče i brečokonglomerati imaju obilježja oscilirajuće transgresije. Nakon breča i brečokonglomerata slijede madstoni koji su ponekad laminirani. U njima su izražene fenestre ili stilolitni šavovi. Talože se i laminirani peloidni vekstoni s mnogobrojnim ljušturicama ostrakoda, mikritnim intraklastima, te rijetkim miliolidnim foraminiferama. Ovi litotipovi su taloženi u plitkom potplimnom okolišu s povremenim utjecajem plimne zone na koje ukazuju prisutne fenestre. Na oscilirajuću transgresiju, koja je nastupila početkom mlađeg alba, ukazuju slojevi brečokonglomerata i konglomerata s crnim valuticama (Tišljár i dr., 1995b).



Slika 8.5. Geološki stup dijela naslaga lokaliteta Lakovići – sjever (Tišljár, 2001), s označenim glinovitim horizontima istraživanim u ovom radu.

Prema Cvetko Tešović (2000) u južnom dijelu kamenoloma sa sigurnošću je utvrđen, obzirom na prisutnu mikrofossilnu zajednicu, sljed donjeg apta, zatim gornji apt, dok je prisutnost albskih naslaga, zbog siromašnog fosilnog sadržaja upitna. Donji apt karakteriziraju uglavnom

bentosne foraminifere sa zastupljenim orbitolinidnim oblicima, te alge u litotipovima vekstona, rjeđe pekstona. Unutar sljeda naslaga breča i brečokonglomerata u fragmentima uglavnom vekstona-pekstona izdvojena je mikrofossilna zajednica predstavljena bentosnim foraminiferama i dasikladacejama (*Salpingoporella dinarica*) koja odgovara starosti mlađi apt (-stariji alb?). Unutar albskih naslaga (vjerojatno gornji alb) izdvojena je samo jedna miliolidna vrsta, što ukazuje na izrazito restriktivne okoliše taloženja unutrašnje karbonatne platforme.

U sjevernom dijelu kamenoloma utvrđene su naslage mladeaptske?-starijealbske starosti (s izdvojene četiri mikrofossilne zajednice koje čine rijetke vapnenačke alge te bentosne foraminifere, osobito miliolidne vrste) u podini regionalne emerzije, te naslage mlađeg alba u krovini (izdvojena jedna mikrofossilna zajednica predstavljena pretežno bentosnim foraminiferama i dasikladacejama), (Cvetko Tešović, 2000).

Donjokredni vapnenci aktivnog (sjevernog) dijela kamenoloma Lakovići pripadaju baznom dijelu gornjoalbskih vapnenaca kojima, nakon opće mladeaptske emerzije, počinje druga transgresivno-regresivna megasekvencija u Istri. Unutar 50-ak metara debljine naslaga aktivnog kamenoloma, na temelju petrografsko-sedimentoloških karakteristika izdvojene su četiri facijesne jedinice: (1) mikritom bogati vapnenci taloženi kao ciklusi oplićavanja naviše koji počinju brečama s glinovitim matriksom ili završavaju tamnosivim glinama; (2) zrnasti vapnenci taloženi kao sitnozrnati do krupnozrnati vapnenački pijesci u plićacima s pretežitom visokom energijom vode i na pješčanim plažama; (3) mikritom bogati vapnenci taloženi u zaštićenim potplimnim plićacima s niskom energijom vode i (4) zrnasti vapnenci taloženi kao sitnozrnati vapnenački pijesci u plićacima i plažama s pretežno visokom energijom vode (Tišljarić, i dr., 1997).

8.3. Opis uzorkovanih profila

Za opis neposredne krovine i podine glinovitih sedimenata na terenu korištena je modificirana klasifikacija po Dunhamu (Dunham, 1962; Embry i Klovanić, 1972), na temelju koje se mogu interpretirati okoliši taloženja. Glinoviti sedimenti opisani su s obzirom na boju (Munsell Soil color Charts, 1994), strukturu i teksturu. Boja sedimenta može ukazivati na sadržaj organske tvari, kao i na oksidacijsko-redukcijsko stanje sedimenta. Oksidi i oksihidroksidi željeza i mangana, te organska tvar jako doprinose boji sedimenta, a ujedno su osjetljivi na promjenu Eh i pH okoliša. Organska tvar je crne ili tamnosmeđe boje, željezovi oksidi i oksihidroksidi su žute, smeđe, narančaste i crvene boje, a manganovi oksidi i oksihidroksidi i oksihidrati su smeđe i crne boje. Oksidi i hidroksidi najčešće se nalaze u vidu prevlaka na česticama sedimenta. Osim boje, glinoviti su sedimenti opisani s obzirom na strukturno-teksturne karakteristike (npr. laminacija, veličina zrna...).

8.3.1. PROFIL: ZASJEK CESTE KOD KANFANARA

Profil u usjeku ceste kod Kanfanara (slika 8.1.) se sastoji od tri glinovito-brečasta horizonta. Granice između vapnenaca i glinovito-brečastih naslaga su oštre i neravnih ploha. Glinoviti horizonti malih su, no relativno ujednačenih debljina.

Prvi horizont debljine je oko 35 cm (slika 8.6.) i pretežno je zelenkastosive boje, dok u najgornjem dijelu boja prelazi u žućkastosmeđu. Sediment je vrlo velikog raspona granulometrijskog sastava, te se glina zapravo može smatrati matriksom breča. Čista glina nalazi se na nekih 25-30 cm od podine i uzeta je kao uzorak Z-1Gc. Iznad tog čistijeg glinovitog dijela počinje krovina, s time da nakon 4 cm vapnenca postoji još jedna vrlo tanka lamina (oko 1 mm) gline (uzorak Z-1Gd).



Slika 8.6. Prvi glinoviti horizont s profila u zasjeku ceste «Istarski ipsilon» kod Kanfanara.

Drugi horizont također je debljine oko 35 cm, te blijedozelene do zelenkastosive boje. Ovaj horizont sadrži još više karbonatnog kršja nego prvi. U prvih dva centimetra od podine (uzorak Z-2Ga) prevladava frakcija čestica glina, kao i u najgornjih 2-3 centimetra horizonta (uzorak Z-2Gc).

Treći horizont manje je debljine, uglavnom oko 15 cm (slika 8.7.). Pretežno je tamnozelenkastosive boje dok su osušeni uzorci naknadno djelomično poprimali i maslinastožutu boju (prevlake). Ovaj horizont pretežno se sastoji od glinovite komponente s manje fragmenata vapnenaca. Na oko desetak centimetara od podine nalaze se valutice tipa «*mud-pebble*» (unutar sedimenta uzorkovanog kao Z-3G). Najgornja dva centimetra horizonta karakterizirana su suhom, listićavom, smeđom glinom.



Slika 8.7. Treći glinoviti horizont s profila u zasjeku ceste «Istarski ipsilon» kod Kanfanara.

Horizonti su dobro razvijeni s obje strane ceste, a zbog boljeg pristupa je uzorkovanje obavljeno na jugoistočnom zasjeku. Iz profila u usjeku ceste kod Kanfanara uzorkovane su i sve neposredne vapnenačke podine i krovine glinovitih horizonata. Po sastavu su to vapnenci s različitim udjelima miliolida vidljivih već pod terenskim povećalom. U krovini drugog glinovitog horizonta nalaze se i crne valutice veće od 2 mm («*black pebble*» breča).

8.3.2. PROFIL: LAKOVIĆI – JUG

Profil na lokalitetu Lakovići-jug (slika 8.2.) sastoji se od dva glinovita horizonta. Prvi horizont predstavlja sedimente glavne emerzijske faze (Tišljar, usmeno priopćenje). Debljine je oko 60 cm, a boja mu se kreće između zelenkastosivih i maslinastožutih nijansi (slika 8.8.). Suhi uzorci poprimili su nešto svjetlije nijanse, te je žuta boja došla do jačeg izražaja. Uzorci glinovitog sedimenta većinom se sastoje od praha i gline u koje je uronjeno karbonatno kršje, tj. mogu se definirati kao breče okršavanja. Uzorci ne predstavljaju dijelove horizonta duljeg lateralnog rasprostiranja (osim uzorka L1-1Gc). Uzorak L1-1Gf potječe iz vrlo tanke lamine gline (oko 1 mm) koja se nalazi na samom vrhu horizonta nakon vapnenca debljine od oko 15 cm. Neposrednu podinu prvog horizonta nije bilo moguće uzorkovati, no budući da je neposredna podina zapravo «istarski žuti», u obzir se mogu uzeti i rezultati za «istarski žuti» dobiveni u prethodnim istraživanjima s lokaliteta «Seline». Krovina prvog horizonta je uzorkovana i na terenu okarakterizirana kao madston.

S obzirom na lateralnu neujednačenost i vrlo težak pristup lokalitetu Lakovići – jug, drugi horizont nije uzorkovan neposredno iznad prvoga. Pozicije pojedinih uzoraka u drugom



Slika 8.8. Prvi glinoviti horizont s profila Lakovići - jug.

horizontu označavane su s obzirom na krovinu, budući da nije bilo moguće doći do njegove podine. Uzorkovana debljina drugog horizonta iznosi oko 20 cm (slika 8.9.). Sličnih je boja kao i prvi glinovito-brečasti horizont. S obzirom na granulometrijski sastav, sediment je mnogo jednoličniji i pretežno se sastoji od gline, osim u najdonjem dijelu gdje ima karakteristike breče. Podina drugog glinovitog horizonta je uzorkovana i okarakterizirana kao pekston do grejnston, dok krovina zbog nedostupnosti nije uzorkovana.



Slika 8.9. Drugi glinoviti horizont s profila Lakovići - jug.

8.3.3. PROFIL: LAKOVIĆI – SJEVER

Profil na lokalitetu Lakovići-sjever, tj. u aktivnom kamenolomu tehničkog kamena (slika 8.3.) sastoji se od tri glinovita horizonta. Na samom lokalitetu postoji slijed od više horizonata, no ostali nisu uzorkovani zbog nedostupnosti (visine etaže). Prvi glinoviti horizont razlikuje se od drugih budući da je litificiran i sadrži mnoštvo puževa (slika 8.10.). Pri udaranju čekićem osjeti se neugodan miris koji može upućivati na sumpor. Vrlo je taman i vjerojatno sadrži dosta organske tvari i pirita. Iz prvog horizonta uzet je samo jedan uzorak i kasnije je tretiran kao i uzorci vapnenaca iz podine s obzirom na visoki udio karbonata. Podina prvog horizonta nije bila dostupna, te je uzorkovana samo krovina koja u sebi sadrži crne valutice i veliku količinu miliolida, te je vrlo promjenjiva.

Drugi horizont vrlo je tanak, debljine svega oko 10 cm. Osim dva uzorka iz samog horizonta, uzorci su uzeti i iz dviju bočnih leća koje vjerojatno pripadaju istom horizontu. Boja glinovitih naslaga unutar drugog horizonta je tamnozelenkastosiva, a u lećama uz nju je i svjetlo maslinastosmeđa u obliku prevlaka. Suhi uzorci pretežno su sivi. Obje leće sadrže vrlo čistu glinu, dok uzorci iz samog horizonta sadrže i krupnije čestice praha i pijeska, pa čak i šljunka. Podina drugog horizonta sadrži u samom vršnom dijelu ispod gline crne valutice («*black pebble*» breča), a u cijelom uzorku brojne miliolide. Krovina je također miliolidna, sadrži i stilolitne šavove i crne valutice. S obzirom na vrstu potpore i sadržaj alokema i podina i krovina mogu se okarakterizirati kao pekston do grejnston s prelazom u «*black pebble*» breču.



Slika 8.10. Prvi glinoviti horizont s profila Lakovići - sjever.

Iz trećeg horizonta uzeta su tri uzorka, no ne po vertikali, već lateralno. I oni su većinom tamnozelenkastosivi. Jedan uzorak, uzet malo dalje u trećem horizontu (slika 8.11.), vrlo je šaren. Sastoji se od izmjena svjetlih i tamnih, pa čak i crnih lamina koje izgledaju kao manganski

oksidi. Svi uzorci relativno se razlikuju i po granulometrijskom sastavu. Podina i krovina trećeg glinovitog horizonta također su uzorkovane. Podina je klasificirana kao vekston-pekston, a krovina kao pekston s miliolidama. U krovini se nalaze crne valutice (nekontinuirana debljina «*black pebble*» breče) i organska tvar. Krovina je blago laminirana.



Slika 8.11. Treći glinoviti horizont s profila Lakovići - sjever.

9. ANALITIČKA OBRADA

Najveći dio pripreme i analitičke obrade uzoraka napravljen je u sklopu devetomjesečne stipendije «*Ernst Mach*», koju mi je dodijelila Agencija za međunarodnu razmjenu studenata i znanstvenika (ÖAD – *Österreichischer Austausch Dienst*), na Sveučilištu za prirodne resurse i primijenjene bioznanosti (*University of Natural Resources and Applied Life Sciences; BOKU*) u Beču i to na sljedećim odjelima, odnosno u sljedećim institutima: (1) Odjelu za građevinarstvo i prirodne hazarde (*Department für Bautechnik und Naturgefahren*) u Institutu za primjenjenu Geologiju (*Institut für Angewandte Geologie – IAG*) na kojem je napravljena glavna analitika (mineraloške analize primjenom redngenske difrakcije na prahu, infracrvene spektroskopije, simultane termičke analize, granulometrijske analize, analize kapaciteta kationske zamjene, pH, električne vodljivosti, kalcimetriju); (2) Odjelu za znanosti o šumama i tlima (*Department für Wald- und Bodenwissenschaften*) u Institutu za ekologiju šume (*Institut für Waldökologie – IWÖ*) gdje je analiziran ugljik i sumpor i Institutu za istraživanje tla (*Institut für Bodenforschung*) gdje je analizirana organska tvar u netopivom ostatku; te (3) Odjelu za znanosti o materijalima i procesnoj tehnici (*Department für Materialwissenschaften und Prozesstechnik*) u Institutu za fiziku i znanosti o materijalima (*Institut für Physik und Materialwissenschaften - IPM*) gdje je korišten elektronski mikroskop. Stipendija je financirana od strane Ministarstva obrazovanja, znanosti i kulture (*Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur - BMBWK*) i Ministarstva vanjskih poslova (*Das Ausussenministerium*) Republike Austrije.

Selektivno otapanje vapnenaca iz podine glinovitih horizonata, izrada mikroskopskih izbrusaka uzoraka vapnenaca iz podine i krovine glinovitih horizonata, izdvajanje lake i teške mineralne frakcije glinovitih sedimenata, mikroskopiranje i fotografiranje uzoraka vapnenaca i teške i lake mineralne frakcije, te otapanja karbonata i Fe-oksihidroksida iz odabranih uzoraka glinovitih naslaga i podine frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$ za kemijske analize s ciljem izračunavanja strukturne formule minerala obavljeno je u Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Sadržaj glavnih elemenata, elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja odabranih uzoraka glinovitih sedimenata i netopivih ostataka vapnenaca iz njihove podine analiziran je u komercijalnom analitičkom laboratoriju ACME Analytical Laboratories Ltd. u Kanadi.

9.1. Priprema uzoraka

Sedimentološkim, kemijskim i mineraloškim analizama podvrgnuta su dva tipa uzoraka: (1) uzorci glinovitih naslaga i (2) uzorci vapnenca. Popis uzoraka s pripadajućim laboratorijskim brojevima nalazi se u prilogu 1.

Iz uzoraka vapnenaca iz neposredne podine i krovine izrađeni su mikroskopski izbrusci. Prije pokrivanja pokrovnim stakalcem svi izbrusci su obojani. Za bojanje su upotrijebljene otopine: (a) kisela otopina kalijevog fercijanida (1 g $K_3Fe(CN)_6$ se otopi u 100 ml n/8 HCl – budući da je otopina nestabilna, uvijek mora biti svježije pripravljena); (b) kisela otopina alizarina-crvenog S (0,1 g alizarina se otopi u 100 ml n/8 HCl). Nepokriveni izbrusci su najprije namakani oko 45 sekundi u mješavini pripremljenih otopina omjera $a : b = 2 : 3$, a nakon toga još oko 15 sekundi u otopini b. Potom su temeljito isprani u tekućoj vodi, osušeni i pokriveni pokrovnim stakalcem. Navedene otopine boje kalcit crveno, Fe-kalcit s više o 1 mol.% $FeCO_3$ ljubičastoplavo, ankerit plavozeleno, a dolomit, magnezit i rodokrozit ostaju neobojeni (Evamy i Sherman, 1962; Dickson, 1966).

Uzorci glinovitih sedimenata sušeni su na zraku, miješani i četvrtani do dva srednja uzorka mase oko 100 g. Jedan srednji uzorak korišten je za granulometrijsku analizu i pridobivanje frakcija $< 2 \mu m$ i $< 0,2 \mu m$ na kojima su provedene daljnje mineraloške i kemijske analize. Drugi srednji uzorak je usitnjen u mlinu s ahatnim prstenovima u prah, u svrhu kemijskih i mineraloških analiza globalnog uzorka.

Uzorci vapnenaca iz podine očišćeni su od svih nečistoća (ispune pukotina glinom, skrame i veći fosili), drobljeni su čekićem pri čemu se pazilo da se uzorak ne onečisti, te su sitima izdvojeni odlomci stijena veličine 2 do 4 mm. Tako dobiveni uzorci su miješani i podijeljeni u dva dijela. Prvi dio uzorka mase oko 10 g usitnjen je u mlinu s ahatnim prstenovima u prah, dok je drugi dio uzorka mase oko 1 kg podvrgnut selektivnom otapanju karbonata s ciljem dobivanja netopivog ostatka vapnenca. Otapanje namjerno nije provedeno na uzorku praha, iako bi teklo mnogo brže, budući da se želio dobiti i mehanički neizmijenjeni netopivi ostatak za granulometrijsku analizu. Postoje različite metode za selektivno otapanje karbonata (kationski izmjenjivači, razrijeđene vodene otopine kiselina, puferi...). Detaljni osvrt na selektivno otapanje karbonata dao je Durn (1996). U ovom istraživanju vapnenci su otapani natrijevim acetatom (Jackson, 1979; Tassier i dr., 1979) puferiranim s octenom kiselinom na $pH=4,5$. Iako su svi uzorci podine vapnenci, te bi otapanje bilo učinkovito i kod $pH=5$, zbog velike količine uzorka otapani su kod $pH=4,5$,

budući da se smatra da taj pH ne utječe na minerale glina. Uzorci netopivog ostatka podijeljeni su u dva dijela. Jedan srednji uzorak netopivog ostatka korišten je za granulometrijsku analizu i pridobivanje frakcija $< 2 \mu\text{m}$ i $< 0,2 \mu\text{m}$ na kojima su provedene daljnje mineraloške i kemijske analize. Drugi srednji uzorak je homogeniziran i usitnjen u ahatnom tarioniku u prah, te su na njemu također napravljene mineraloške i kemijske analize.

Uzorci glinovitih sedimenata frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$ odabrani za određivanje strukturne formule podvrgnuti su selektivnom otapanju karbonata puferom NaAc/HAc pri pH 5 (**Jackson, 1979; Tassier i dr., 1979**) i Fe-oksihidroksida ditionit-citrat bikarbonatom (**Mehra i Jackson, 1960**), dok je organska tvar odstranjena već ranije 10%-tnim vodikovim peroksidom u postupku granulometrijske analize.

Sheme pripreme pojedinih vrsta uzoraka, vrsta obrade i analiza koje su na njima provedene prikazane su u prilogima 2 i 3.

9.2. Opis metoda analize

9.2.1. SEDIMENTOLOŠKE ANALIZE

9.2.1.1. Mikroskopiranje izbrusaka karbonatnih stijena

Izbrusci stijena neposredne podine i krovine glinovitih horizonata mikroskopirani su polarizacijskim mikroskopom Leica (tip DMLSP) i fotografirani kamerom Leica (tip DC100). Mikroskopskim istraživanjima izvršene su petrografske determinacije i klasificiranje uzoraka prema litotipu. Na temelju strukturno-teksturnih značajki vapnenaca, odnosno primarnih i sekundarnih sastojaka, tj. zrna, karbonatnog mulja i kalcitnog cementa izvršena je klasifikacija uzoraka prema Folku s nadopunama po Flügelu (**Folk, 1952; Folk, 1962; Flügel, 1982**).

9.2.1.2. Granulometrijska analiza

Granulometrijska analiza prethodila je svim drugim analizama budući da su pojedine dobivene frakcije korištene za druge analize (izdvajanje teške i lake frakcije; izdvajanje frakcija čestica $< 2 \mu\text{m}$ i $< 0,2 \mu\text{m}$ za daljnje mineraloške i kemijske analize). Provedena je na svim uzorcima glinovitih sedimenata osim uzoraka L1-1Gb (lab. br. 6946) i L1-2Ga (lab. br. 6952) kod kojih je pri sisanju dolazilo do lomljenja krupnijih čestica, te na svim uzorcima netopivog ostatka vapnenaca iz podine glinovitih sedimenata.

Za klasifikaciju čestica primijenjena je modificirana Wentworthova ljestvica. Frakcije čestica šljunka (> 2 mm), krupnog pijeska (0,630-2,000 mm), srednje krupnog pijeska (0,200-0,630 mm) i sitnog pijeska (0,063-0,200 mm) određene su na aparatu za mokro sijanje, tj. na sitima: 2 mm; 0,63 mm; 0,2 mm; 0,063 mm i 0,040 mm. Dok su frakcije čestica praha (krupni prah – 0,020-0,063 mm, srednji prah – 0,0063-0,020 mm i sitni prah – 0,002-0,0063 mm) i glina (krupna glina – 0,00063-0,002 mm, srednja glina – 0,0002-0,00063 mm i sitna glina – $< 0,0002$ mm) određene su sedigrafom (SediGraph 5000 ET Micromeritics Instrument Corporation, Georgia, USA).

Iz početne količine uzoraka glinovitih sedimenata koja je iznosila oko 50 g najprije je odstranjena organska tvar pomoću 10%-tnog vodikovog peroksida. Vodikov peroksid poslužio je i za bolju disperziju uzorka. Treba naglasiti da tretman vodikovim peroksidom otapa i sulfide kao što je pirit koji je česti sastojak sedimenata i tala. Vodikov peroksid dodavan je uzorcima dok god je bilo reakcije, što je trajalo prosječno 2 dana. Kada je reakcija i uz dodatak nove količine vodikovog peroksida prestala, uzorci su stavljeni u vodenu kupelj na 60°C oko 1 dan, ponovno uz dodatak vodikovog peroksida do potpunog prekida reakcije. Da bi se odstranio suvišak vodikovog peroksida koji bi smetao pri sedigrafiranju, suspenzija uzorka ostavljena je jedan dan na kupelji pri 105°C uz povremeno dodavanje destilirane vode. Kada je iz suspenzije odstranjen sav vodikov peroksid, suspenzija je dobro izmiješana na magnetnoj miješalici i dispergirana u ultrazvučnoj kupelji, te se pristupilo mokrom sijanju na sitima sa otvorima promjera: 2 mm, 0,63 mm, 0,2 mm, 0,063 mm i 0,04 mm. Nakon sijanja kroz sito od $40\ \mu\text{m}$ (0,04 mm), dio prosjeva upotrijebljen je za dobivanje frakcija $< 2\ \mu\text{m}$ i $< 0,2\ \mu\text{m}$ za daljnje mineraloške i kemijske analize, a ostatak je upotrijebljen za sedigrafiranje. Gustoća ostatka za sedigrafiranje prilagodila se uparavanjem i razrijeđivanjem s 0,5%-tnim natrijevim polifosfatom $((\text{NaPO}_3)_n, n \approx 25)$ koji je služio i za bolju disperziju. Tako pripremljeni uzorak dobro je izmiješan na magnetnoj miješalici i dispergirana u ultrazvučnoj kupelji.

Sedigraf je uređaj koji određuje veličinu čestica u tekućini poznatih svojstava na temelju dvije fizikalne pojave: gravitacijske sedimentacije i apsorpcije rendgenskih zraka niskih energija. Pretpostavka metode je sedimentacija čestica prema Stockesovom zakonu, koji govori da je brzina taloženja sferičnih čestica u tekućem mediju funkcija promjera čestica. Rendgensko zračenje upotrebljava se za direktno mjerenje masene koncentracije čestica u tekućem mediju na taj način da se najprije izmjeri maksimalni intenzitet (referentna vrijednost) zračenja koje prođe kroz tekući medij bez unosa uzorka. Nakon unosa uzorka i

protoka homogeniziranog uzorka kroz mjernu ćeliju zbog apsorpcije dolazi do smanjenja intenziteta zračenja na minimalnu vrijednost. Prekidom kruženja suspenzije uzorka kroz instrument dolazi do taloženja čestica u mjernoj ćeliji, te do smanjenja gustoće suspenzije, a time i povećanja intenziteta zračenja s vremenom.

Podaci dobiveni sijanjem te sedigrafiranjem integrirani su pomoću računala. Za dobivanje točnog granulometrijskog sastava, početna odvaga uzorka prije unašanja u računalo umanjena je za udjele vlage i organske tvari. Udio vlage određen je na paralelnom uzorku približno iste mase (oko 50 g), iz razlike odvaga prije i nakon sušenja u sušioniku preko noći na 105°C. Udio organske tvari dobiven je množenjem udjela organskog ugljika (vidi poglavlje 9.2.2.4.) s 1,72, tj. faktorom za humus (**Scheffer i Schachtschabel, 2002**), budući da humus sadrži oko 58% ugljika. Pri odstranjivanju organske tvari 10%-tnim vodikovim peroksidom otopio se i pirit. Budući da je pirit prisutan samo u nekim uzorcima, i to u vrlo malim količinama (na difraktogramima praha uzoraka pomiješanih s umjetnom smolom koji su služili za kvantifikaciju minerala linije prita nisu vidljive), početna odvaga nije korigirana s obzirom na njegov udio. Pojedini uzorci sadrže i gips. Njegov udio koji se tijekom mokrog sijanja dobrim dijelom otopio (dokaz je utvrđeni gips u granulometrijskoj frakciji gline uz pomoć XRD i STA) također nije uzet u obzir pri izračunu.

Granulometrijska analiza netopivog ostatka provedena je na oko 10 g uzorka netopivog ostatka koji je prethodno hladno osušen. Organska tvar također je odstranjena 10%-tnim vodikovim peroksidom, no vlaga nije određivana na paralelnom uzorku budući da se sav prosjev koji je prošao kroz sito < 0,020 mm prije sedigrafiranja osušio u liofilizatoru, te je zbrojen s krupnijim frakcijama da bi se dobila početna odvaga suhog uzorka. Uzorci su prosijani kroz sita od od 0,063 mm i 0,020 mm, dok je veličina čestica prosjeva kroz sito s najmanjim promjerom otvora određena sedigrafiranjem. Granulometrija je napravljena na svih 7 uzoraka netopivog ostatka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata, uključujući i uzorak prvog glinovitog horizonta profila Lakovići - sjever koji je litificiran i pretežno karbonatan.

Budući da sedimenti sadrže različite međusobne omjere gline, praha, pijeska i šljunka, osim definiranja veličine tih zrna, nužno je upotrijebiti i odgovarajuću nomenklaturu temeljenu na međusobnim kvantitativnim omjerima udjela gline, praha i pijeska ili praha, pijeska i šljunka. Kako su uzorci glinovitih naslaga sadržavali vrlo promjenjive udjele svih granulometrijskih frakcija, uz klasifikacije koje koriste udjele gline, praha i pijeska (**Trefethen, 1950; Müller, 1961; Shepard, 1954** i **U.S. Department of Agriculture Soil Conservation Service, 1950**), za one uzorke koji su sadržavali frakciju šljunka upotrijebljena

je i klasifikacija prema Konti (**Konta, 1973**). a uz prethodne je klasifikacije za takve uzorke dodan prefiks «šljunkoviti-«.

9.2.1.3. Analiza sadržaja teške i lake mineralne frakcije

Za analizu teške i lake mineralne frakcije upotrijebljene su frakcije sitnog pijeska (0,063-0,200 mm) i srednjeg pijeska (0,200-0,630 mm) dobivene sijanjem za granulometrijsku analizu. Odvajanje teških od lakih minerala provedeno je pomoću bromoforma poznate konstantne gustoće (CHBr_3 ; $\rho = 2,89 \text{ g/cm}^3$) u za to predviđenim lijevcima. Za odvajanje većih količina pirita u teškoj frakciji korišten je izodinamski magnetni separator marke Frantz. Zbog vrlo male količine materijala, napravljeni su kompozitni uzorci lake i teške frakcije za svaki horizont, i to raspona veličina čestica 0,063 – 0,630 mm.

Budući da laka frakcija u prethodnim istraživanjima na drugim lokalitetima aptsko-albske emerzije u Istri nije istraživana, od uzorka lake frakcije iz profila Selina (oznaka uzorka SB 18) izrađeni su mikroskopski preparati frakcije sitnog pijeska i frakcije srednjeg pijeska. Navedeni uzorak analiziran je i elektronskom mikroskopijom (vidi poglavlje: 10.3.1.)

9.2.2. KEMIJSKE ANALIZE

9.2.2.1. Analiza sadržaja glavnih kemijskih elemenata

Sadržaj glavnih kemijskih elemenata u uzorcima glinovitih sedimenata i netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine dobiven je metodom induktivno spregnute plazme - emisijske spektrometrije (ICP-OES) nakon taljenja 0,2 g uzorka litijevim metaboratom/tetraboratom i otapanja taline razrijeđenom dušičnom kiselinom. Rezultati analize izraženi su u oksidima (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , MnO , TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3). Gubitak žarenjem (*Loss on ignition –LOI*) dobiven je iz razlike mase prije i nakon žarenja na 1000°C .

9.2.2.2. Analiza sadržaja elemenata u tragovima

Refraktorni elementi Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y i Zr su određeni metodom induktivno spregnute plazme - masene spektrometrije (ICP-MS) nakon taljenja 0,2 g uzorka litijevim metaboratom/tetraboratom i otapanja taline razrijeđenom dušičnom kiselinom. Elementi Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl i Zn su određeni metodom induktivno spregnute plazme - masene spektrometrije (ICP-MS) i to u ekstraktu 0,5 g uzorka otapanog zlatotopkom.

9.2.2.3. Analiza sadržaja elemenata rijetkih zemalja

Elementi rijetkih zemalja (REE - rare earth elements) su određeni metodom induktivno spregnute plazme - masene spektrometrije (ICP-MS) nakon taljenja 0,2 g uzorka litijevim metaboratom/tetraboratom i otapanja taline razrijeđenom dušičnom kiselinom. Analizom su dobivene koncentracije svih elemenata rijetkih zemalja osim prometija (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu).

9.2.2.4. Analiza sadržaja ugljika i sumpora

Ukupni udio ugljika i sumpora određen je u originalnim uzorcima glinovitih sedimenata i netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine pomoću analizatora za ugljik i sumpor Leco SC-444. Određivanje ugljika izvedeno je prema austrijskoj normi ÖNORM L1080.

Oko 250-300 mg uzorka prethodno osušenog na 105°C odvučeno je u keramičku ladu, te spaljeno u struji kisika pri 1450°C. Spaljivanje je trajalo između 300 i 600 sekundi. Pri tome je cjelokupni ugljik iz uzorka oksidiran u CO₂, a sumpor u SO₂. Sadržaj oslobođenog CO₂ i SO₂ je određen pomoću infracrvene mjerne ćelije (specijalna IR apsorpcija), te je postotak ugljika i postotak sumpora izračunat s obzirom na odvag i kalibraciju instrumenta. Standardi za kalibraciju instrumenta su: (1) CaCO₃ koji sadrži 12% ugljika i (2) ugljen koji sadrži 0,40 ± 0,02 % sumpora.

Organski ugljik dobiven je oduzimanjem vrijednosti anorganskog ugljika preračunatog iz sadržaja CO₂ dobivenog Scheiblerovom metodom (vidi poglavlje 9.2.3.4.) od vrijednosti ukupnog ugljika dobivenog mjerenjem pomoću instrumenta Leco SC-444 (vidi poglavlje 9.2.5.).

Između ostalog, rezultati udjela organskog ugljika korišteni su i za korekciju rezultata granulometrije.

9.2.2.5. Određivanje pH

Koncentracija vodikovih iona određena je u originalnim i neusitnjenim uzorcima glinovitih naslaga. Mjerena je pH-metrom WTW pH 196 i elektrodom Sen Tix97T u vodenoj suspenziji uzorka (uzorak : deionizirana voda = 1 : 2,5) nakon 2 sata potresanja na tresilici, te u suspenziji uzorka i 0,01M CaCl₂, također nakon potresanja na tresilici 2 sata. Točnost analize iznosi 0,1 jedinicu. Određivanje pH izvedeno je prema austrijskoj normi ÖNORM L1083.

9.2.2.6. *Određivanje električne vodljivosti*

Električna vodljivost originalnog i neusitnjenog uzorka glinovitih sedimenata izmjerena je u vodenoj suspenziji uzorka (uzorak : deionizirana voda = 1 : 5, tj. 5 g uzorka : 25 ml deionizirane vode) nakon 2 sata potresanja na tresilici. Za mjerenje je upotrijebljen konduktometar WTW LF 191 s elektrodom LS1/T-1,5. Vrijednost električne vodljivosti izražen je u $\mu\text{S}/\text{cm}$.

9.2.2.7. *Određivanje sastava organske tvari plinskom kromatografijom*

Uzorci netopivog ostatka podvrgnuti su i ekstrakciji organske tvari pomoću acetonitrila, te kloroforma. Ekstrakti su analizirani plinskom kromatografijom (gas chromatography - GC). Analiza je provedena na kapilarnom plinskom kromatografu marke HP 5890 II s FID (flame ionisation detector) detektorom.

9.2.3. *MINERALOŠKE ANALIZE*

9.2.3.1. *Analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu*

Mineralni sastav uzorka glinovitih sedimenata, vapnenaca, te netopivih ostataka vapnenaca iz podine određen je primjenom rendgenske difrakcije na prahu pomoću Philipsovog difraktometra 1710 s Bragg Brentano geometrijom, $\text{CuK}\alpha$ zračenjem (Cu LFF cijev), grafitnim monokromatorom, automatskim divergentnim slitom i 0.1° ulaznim slitom. Napon i jakost struje za generiranje rendgenskih zraka iznosili su: $U = 45 \text{ kV}$ i $I = 40 \text{ mA}$. Snimalo se u step-scan modu, pri čemu je veličina koraka $0,02^\circ$, a trajanje 1 s. Brzina snimanja mijenjala se samo u specifičnim slučajevima koji su naglašeni u daljnjem tekstu.

9.2.3.1.1. *Fazna analiza globalnih uzoraka*

Globalni uzorci su nakon sušenja mljeveni u prah u ahatnom mlinu. Za kvalitativnu analizu mineralnih faza u uzorcima glinovitih sedimenata, vapnenaca i netopivih ostataka vapnenaca, snimljene su difrakcijske slike praha, i to u području od 2 do $70^\circ(2\theta)$. Na istim uzorcima (samo glinovitih sedimenata) određeni su i orijentacijski udjeli minerala (mas. %) na taj način da je uzorak praha pomiješan s poliesterskom smolom (Viapal H225) kojoj je dodan učvršćivač (M 50) i katalizator (IVL 49D). Nakon 12 sati sušenja pri temperaturi od 80°C uzorci su usitnjeni u prah, te su snimljene difrakcijske slike u području od 5 do $50^\circ(2\theta)$. Smola se miješa s prahom uzorka da bi se spriječila preferirana orijentacija čestica mineralnih

faza, tj. teksturni efekti pojedinih minerala. Orijentacijski udjeli kvarca, feldspata, kalcita i filosilikata određeni su na temelju baždarnih pravaca za karakteristične difrakcijske maksimume na temelju šest standardnih uzoraka s različitim masenim udjelima minerala u glinovitom matriksu (**Schultz, 1964**). Ukupni udio karbonata određen je kalcimetrijom pomoću Scheiblerovog aparata (vidi poglavlje 9.2.3.4.), a udjeli kalcita iz stehiometrijskog faktora. Zajednički udio filosilikata i amorfne tvari izražen je preostalim udjelom do 100%.

Rezultati infracrvene spektroskopije, kao i rezultati simultane termičke analize korišteni su za točnije i preciznije određivanje ukupnog mineralnog sastava.

9.2.3.1.2. Fazna analiza frakcije čestica $< 2 \mu\text{m}$ i $< 0,2 \mu\text{m}$

Priprema uzoraka temeljila se na metodama koje su opisali **Whitting (1965)** i **Tributh (1989)**. Za uspješno determiniranje minerala glina potrebno je izdvojiti frakciju čestica $< 2 \mu\text{m}$ u kojoj je udio većine minerala glina u uzorku najveći. Budući da su istraživani glinoviti sedimenti pretežno illitno-smektitnog sastava, bilo je potrebno izdvojiti i frakciju čestica $< 0,2 \mu\text{m}$ za njihovo preciznije određivanje. Za analizu neophodna količina frakcija čestica $< 2 \mu\text{m}$ i $< 0,2 \mu\text{m}$ dobivena je tijekom postupka određivanja granulometrijskog sastava. Iz uzorka je već prije mokrog sijanja odstranjena organska tvar 10%-tnim vodikovim peroksidom (**Tributh i Lagaly, 1986**), koji je služio i za bolju peptizaciju čestica glina. Nakon mokrog sijanja na frakciju čestica $< 40 \mu\text{m}$, dio uzorka je sačuvan za daljnju granulometrijsku analizu pomoću sedigrafa. Preostali dio dobro je dispergirani (magnetna miješalica i ultrazvučna kupelj, te natrijev polisulfat), te su frakcije čestica $< 2 \mu\text{m}$ i $< 0,2 \mu\text{m}$ izdvajane centrifugiranjem (**Tanner i Jackson, 1947**) u Beckmanovoj laboratorijskoj centrifugi. Suspenzija zaostala nakon centrifugiranja, čije trajanje i brzina ovise o parametrima centrifuge i željenoj frakciji, je odmah odpipetirana. Odpipetirana suspenzija je dobro homogenizirana na magnetskoj miješalici, te su odvojeni alikvoti za daljnje analize. 50 ml odpipetirane suspenzije prenijeto je u keramičku zdjelicu i osušeno u sušioniku na 105°C u vremenu od 12 h zbog određivanja gustoće suspenzije. Po 40 ml suspenzije je prenijeto u dvije kivete za centrifugu od 50 ml za saturaciju kationima i izradu dva preferirano orijentirana preparata. Ostatak suspenzije preliven je u plastične posude s perforiranim čepom, smrznut u zamrzivaču, te osušen u liofilizatoru Hetosicc FD3 zbog kasnije bolje redispersivnosti.

Orijentirani uzorci obje frakcije saturirani su kalijem i magnezijem. Dakle, u jednu već pripremljenu kivetu za centrifugu dodano je 10 ml 4N otopine magnezijevog klorida (MgCl_2),

a u drugu 10 ml 4N otopine kalijevog klorida (KCl). Nakon potresanja koje traje 24h suspenzije su dva puta centrifugirane da bi se odstranili preostali KCl i $MgCl_2$. Nakon toga se pristupilo izradi preferirano orijentiranih preparata pomoću specijalno konstruiranog aparata kojim je točno određen volumen (ovisno o gustoći, tj. 20 mg uzorka) suspenzije pomoću vakuuma prisisavn kroz poroznu keramičku pločicu (**Kinter i Diamond, 1956** i **Dümler i Schroeder, 1965**) promjera 12 mm. Na taj način za svaku frakciju uzorka napravljena su po dva preferirano orijentirana preparata jedan saturiran kalijem i drugi saturiran magnezijem. Preparati su nakon izrade sušeni preko noći u eksikatoru konstantne vlažnosti od 63 %, koju održava amonijev nitrat (NH_4NO_3), budući da bi se sušenjem na zraku narušila njihova preferirana orijentacija. Nakon snimanja tako dobivenih preparata, preferirano orijentirani uzorci su preko noći ostavljeni u sušioniku na $70^\circ C$ i to u eksikatoru u atmosferi etilenglikola (**Bradley, 1945**). Nakon snimanja uzoraka tretiranih etilenglikolom, etilenglikol je trebalo istjerati pomoću malo povišene temperature. Uzorci saturirani kalijem tada su stavljeni u petrijevu zdjelicu na filter papir natopljen dimetil-sulfoksidom (DMSO), dobro zatvoreni aluminijskom folijom i grijani 48 h na $70^\circ C$. Nakon snimanja tako pripremljenog uzorka, uzorci saturirani i kalijem i magnezijem žareni su 2 h na $300^\circ C$, a nakon toga i na $550^\circ C$

Difrakcijske slike praha neorijentiranih uzoraka glinovitih sedimenata i netopivih ostataka frakcija čestica $< 2 \mu m$ i $< 0,2 \mu m$ dobivenih centrifugiranjem i liofilizacijom, snimljene su u području od 2 do $70^\circ(2\theta)$ brzinom od $1^\circ/min$, a zbog određivanja karaktera oktaedrijske mreže filosilikata i u području od 58° do $64^\circ(2\theta)$ brzinom od $0,1^\circ/min$. Brzina snimanja u području difrakcijskih maksimuma 060 morala je biti spora da bi se bolje razlučile slabe difrakcijske linije.

Snimljene su difrakcijske slike na sljedeći način tretiranih orijentiranih uzoraka frakcija čestica $< 2 \mu m$ i $< 0,2 \mu m$: (1) saturirani s Mg i sušeni u atmosferi saturiranoj otopinom amonijevog nitrata (NH_4NO_3), (2) saturirani s K i sušeni u atmosferi saturiranoj otopinom amonijevog nitrata (NH_4NO_3), (3) saturirani s Mg i tretirani etilenglikolom, (4) saturirani s K i tretirani etilenglikolom, (5) saturirani s K i tretirani DMSO (dimetil-sulfoksid), (6) saturirani s Mg i žareni 2h na temperaturi od $300^\circ C$, (7) saturirani s K i žareni 2h na temperaturi od $300^\circ C$, (8) saturirani s Mg i žareni 2h na temperaturi od $550^\circ C$ i (9) saturirani s K i žareni 2h na temperaturi od $550^\circ C$. Difrakcijske slike orijentiranih uzoraka saturiranih s Mg i K snimane su u rasponu od 2 do $40^\circ(2\theta)$. Uzorci saturirani etilenglikolom, te oni saturirani s DMSO snimani su u rasponu od 2 do $32^\circ(2\theta)$, dok su žareni uzorci snimani u rasponu od 2 do $14^\circ(2\theta)$.

9.2.3.1.3. Kriteriji za prepoznavanje i definiranje minerala glina

Minerali glina određeni su prema metodama koje navode **Thorez (1975)**, **Brown (1961)**, **Brindley i Brown (1980)**, **Moore i Reynolds (1997)** i **Wilson (1987a)**. Kriteriji na temelju kojih su se razlikovali pojedini minerali glina prikazani su u tablici 9.1., a opisani su u tekstu koji slijedi.

Tablica 9.1. Kriteriji identifikacije minerala glina prema veličini međumrežnog razmaka refleksa 001 (u Å).

Legenda: Mg – uzorak saturiran magnezijem; K – uzorak saturiran kalijem; Mg_EG – uzorak saturiran magnezijem i tretiran etilenglikolom; K_EG – uzorak saturiran kalijem i tretiran etilenglikolom; DMSO - uzorak saturiran kalijem i tretiran dimetilsulfoksidom; 300°C – uzorak žaren na 300°C; 550°C – uzorak žaren na 550°C; * - loše kristalizirani kaolinit; ** - dobro kristalizirani kaolinit; + - difrakcijski maksimum na 10 Å je proširen; ↑ - difrakcijski maksimum na oko 14 Å je pojačan.

MINERAL	prirodni	Mg	K	Mg_EG	K_EG	K_DMSO	K_300°C Mg_300°C	K_550°C Mg_550°C
Serpentin	7	7	7	7	7	7	nema promjene	nestaje
Kaolinit	7	7	7	7	7	7*; ~11**	nema promjene	nestaje
Haloazit	10	10	10	10	10	10	7	nestaje
Illit	10	10	10	10	10	10	10	10
Kloriti («primarni»)	14	14	14	14	14	14	14	14↑
Kloriti («sekundarni»)	14	14	14	14	14	14	14	nestaje
Vermikuliti	14	14	10	14	10	10	10+	10
Vermikuliti («ekspandibilni»)	10-15	14	10	17	10	10	10+	10
Smektiti	10-15	14	10-14	17	17	19	10	10

Za kvalitativno određivanje prisutnih minerala glina, prvi korak je usporedba difrakcijskih maksimuma orijentiranih uzoraka granulometrijske frakcije < 2 μm istraživanog uzorka, jednog saturiranog kalijem i drugog saturiranog magnezijem. Ekspandibilni minerali (smektit i/ili vermikulit) nakon saturacije magnezijem imaju difrakcijski maksimum na oko 14 Å, dok nakon saturacije kalijem više ili manje kontrahiraju. Uobičajeno je kontrakcija vermikulita saturiranog kalijem potpuna (međumrežni razmak iznosi 10 Å), dok se smektiti kontrahiraju najčešće nepotpuno (međumrežni razmak iznosi 10-14 Å). Drugi korak, solvatacija etilenglikolom uzorka saturiranog magnezijem razlikuje smektite (ekspandiraju) od vermikulita (ne ekspandiraju). Solvatacija etilenglikolom ekspandira smektite saturirane magnezijem, kao i one saturirane kalijem. Treba naglasiti da su u sedimentnim, te osobito u pedogenetskim okolišima česti i vermikuliti koji ekspandiraju (eng. «soil vermiculites»). U slučaju njihovog prisustva, preparati saturirani magnezijem pokazuju pomake na niže difrakcijske kuteve, dok oni saturirani kalijem ostaju kontrahirani. Treći korak je solvatacija dimetilsulfoksidom kalijem saturiranog preparata koja dokazuje prisustvo dobro kristaliziranog kaolinita budući, da kaolinit u uzorku tim tretmanom ekspandira na 11,2 Å.

Žarenjem dolazi do dehidratacije, dehidroksilacije, a na visokim temperaturama ($> 950^{\circ}\text{C}$) destrukcije i kristalizacije novih faza. Refleks 001 dobro kristaliziranog klorita («primarni klorit») žarenjem na 550°C pomiče se blago na više difrakcijske kuteve ($6,3\text{-}6,4^{\circ}2\theta$), te mu se intenzitet pojačava, što je i dokaz prisustva klorita u uzorku. Intenzitet ostalih difrakcijskih linija 00 l klorita se nakon žarenja bitno smanjuje ili te linije više nisu registrirane. Nakon žarenja na 550°C , klorit nastao trošenjem («sekundarni klorit») ne pokazuje difrakcijski maksimum 001, a promjena kutnih položaja linija čistog illita se ne uočava.

Kutni položaji refleksa 060 dioktaedrijskih i trioktaedrijskih filosilikata se razlikuju jer duljina parametra b jedinične ćelije jako ovisi o veličini oktaedrijskih kationa. Budući da su dvovalentni kationi u trioktaedrijskim strukturama (npr. Mg^{2+}) veći od trovalentnih kationa (npr. Al^{3+}) u dioktaedrijskim strukturama, dioktaedrijski minerali glina imaju nižu vrijednost $d(060)$. Pri interpretaciji treba imati na umu moguću prisutnost kvarca u uzorku čija se difrakcijska linija 211 nalazi na $60,00^{\circ}2\theta$ ($d = 1,541 \text{ \AA}$), te se poklapa s linijama 060 trioktaedrijskih minerala glina. U tom slučaju važno je pogledati postoji li difrakcijska linija kvarca 112 na $50,18^{\circ}2\theta$ ($d = 1,818 \text{ \AA}$) koja je vrlo bliskog intenziteta kao i ona na $60,00^{\circ}2\theta$ ($d = 1,541 \text{ \AA}$). Budući da u ovom istraživanju iz glinovite frakcije ($< 2 \mu\text{m}$) nisu odstranjivani karbonati, u obzir je uzeto i moguće prisustvo difrakcijske linije kalcita na $60,91^{\circ}2\theta$ ($d = 1,520 \text{ \AA}$).

Naziv «illitični materijal» korišten je za čisti illit, visokoillitični illit/smektit i za njihovu smjesu (Šrodoń, 1984; Šrodoń i Eberl, 1984). «Primarnim» kloritima smatraju se kloriti nestabilni u kiselim okolišima trošenja koji se uobičajeno nalaze u recentnim sedimentima, dok su «sekundarni kloriti» («pedogeni kloriti» ili aluminijski kloriti) relativno stabilne mineralne faze i u okolišima uznapređovalog trošenja. «Sekundarni» kloriti često su asocirani s vermikulitima (ili smektitima) koji u međuslojnom prostoru sadrže polimerne hidroksidne ione (eng. «Hydroxy-Interlayered Vermiculite/Smectite – HIV/HIS»), (Barnhisel i Bertsch, 1989).

Budući da se istraživane naslage, uz illitični materijal, pretežno sastoje od interstratificiranih illita/smektita, u daljnjem tekstu opisani su i kriteriji za prepoznavanje interstratificiranih minerala glina. Interstratificirani minerali glina sastoje se od slojeva dvaju ili više komponenata slaganih duž linije okomite na (001). Slaganje slojeva može biti uređeni; djelomično uređeni i neuređeni. Potpuni opis mješanoslojnih minerala zahtijeva: (1) identifikaciju uključenih tipova slojeva (npr. illit i smektit); (2) udio svakog tipa sloja; i (3) tip slaganja u sekvenciju u smjeru Z (Reichweite), (Moore i Reynolds, 1997).

Za korektnu identifikaciju i opis interstratificiranih illita/smektita (I/S) bitne su tri činjenice: (1) difrakcijske slike na zraku sušenih illita/smektita se značajno razlikuju od onih snimljenih nakon solvatacije etilenglikolom ukazujući na illit/smektit, dok je za konačnu odredbu potrebno žariti uzorak nakon čega difrakcijska slika sličij onoj čistog illita; (2) tip uređenja (Reichweite) se određuje položajem difrakcijske linije između 5 i $8,5^{\circ}2\theta$ na difrakcijskoj slici snimljenoj nakon solvatacije etilenglikolom (refleks kod oko $5^{\circ}2\theta$ ukazuje na neuređeni tip nizanja slojeva - $R0$; refleks kod oko $6,5^{\circ}2\theta$ na uređeni tip nizanja slojeva - $R1$, a onaj između 7 i $8^{\circ}2\theta$ na ISII tip uređenja slojeva - $R3$); (3) udio illita određuje se na temelju položaja difrakcijske linije illita/smektita 002/003 (kompozitni difrakcijski maksimum linije 002 illita i linije 003 smektita) u području od oko 16 do $17^{\circ}2\theta$, a ukoliko je moguće još točnije na temelju razlike u položaju difrakcijskih linija illita/smektita 001/002 i 002/003 ($\Delta 2\theta^{\circ}$), (tablica 9.2.), (Moore i Reynolds, 1997).

Tablica 9.2. Međumrežni razmaci i kutni položaji ($\text{CuK}\alpha$) difrakcijskih maksimuma korisnih za određivanje udjela illita u illitu/EG-smektitu (Moore i Reynolds, 1997).

% illit	Reichweite	001/002		002/003		$^{\circ}\Delta 2\theta$
		d (Å)	$^{\circ}2\theta$	d (Å)	$^{\circ}2\theta$	
10	0	8,58	10,31	5,61	15,80	5,49
20	0	8,67	10,20	5,58	15,88	5,68
30	0	8,77	10,09	5,53	16,03	5,94
40	0	8,89	9,95	5,50	16,11	6,16
50	0	9,05	9,77	5,44	16,29	6,52
60	1	9,22	9,59	5,34	16,60	7,01
70	1	9,40	9,41	5,28	16,79	7,38
80	1	9,64	9,17	5,20	17,05	7,88
90	3	9,82	9,01	5,10	17,39	8,38

Šrodoň (1980) je predložio postupak odredbe udjela pojedinih slojeva mjerenjem razlika u položajima ($\Delta 2\theta^{\circ}$) nekoliko difrakcijskih linija, no iako je ta metoda točnija, nedostatak joj je što zahtijeva vrlo dobre difrakcijske snimke bez superponiranja difrakcijskih linija i dovoljno razlučive refleksne na višim kutevima θ . Prednost upotrebe $\Delta 2\theta^{\circ}$ je uklanjanje utjecaja loše podešenog nultog stupnja na goniometru, loše pripremljenog ili postavljenog uzorka, te razlika u debljini sloja etilenglikola između različitih uzoraka. S druge strane pojačava se osjetljivost za odredbu sastava budući da se refleksi s promjenom sastava kreću u suprotnim smjerovima. Karakterizacija I/S je rutinska ukoliko su difraktogrami svih bitnih (gore navedenih) obrada dobre kvalitete i ako je uzorak čisti I/S. Uzorci glinovitih sedimenata, suprotno tome, najčešće sadrže smjesu illita/smektita i detritalnog illitičnog materijala.

Ukoliko je smjesa bogata illitičnim materijalom, opisani postupak (**Moore i Reynolds, 1997**) teže je primijeniti. U slučaju takve smjese na prisustvo ekspandibilnih slojeva ukazuje difraktogram nakon solvatacije etilenglikolom. Difrakcijske linije na oko $17,7^{\circ}2\theta$ uzorka sušenog na zraku u tom je slučaju vrlo oštar i velikog intenziteta zbog gotovo savršene superpozicije linija 003 smektita i 002 illita, kako oba člana interstratifikacije imaju refleks na vrlo bliskom kutu: (1) nema proširenja ili iskrivljenosti difrakcijskog maksimuma mješanoslojnog minerala; (2) nema pomaka difrakcijskog maksimuma; (3) amplitude difrakcijskih maksimuma se zbrajaju. Detritalni illit također ima refleks na toj poziciji povećavajući visinu linije, ali ne i širinu skupnog refleksa. Nakon solvatacije etilenglikolom skupni refleks se proširuje budući da se linija 003 smektita više ne podudara s linijom 002 illita, što rezultira proširenjem refleksa 003 i pomakom u odnosu na refleks 002 detritalnog illita. U slučaju smjese I/S i illita vrlo je teško uočiti refleks 001/002 illita/smektitu budući da je vrlo blizak 001 refleksu illita. Najčešće se uočava kao «rame» na illitnom refleksu 001 prema višim kutovima. Dok takvo «rame» ukazuje na I/S s priličnom ekspandibilnošću, povećanje asimetrije prema nižim kutovima ukazuje na prisustvo I/S male ekspandibilnosti (10% i manje).

Parametri koji pobliže definiraju illitični materijal, a korišteni su u ovom istraživanju, su: (1) kristalinitet illita *IK* (**Kübler, 1964**); (2) omjer intenziteta *Ir* (**Šrodoń, 1984**) i (3) omjer intenziteta prva dva bazna refleksa illitičnog materijala (**Brindley i Brown, 1980**).

Već je **Weaver (1960)** zaključio da širina i oblik linije illita ovise o stupnju dijageneze i metamorfizma, te je uveo mjeru «*sharpnes ratio*». **Kübler (1964)** uvodi pojam kristalinitet illita (eng. «*illite crystallinity*»), tj. parametar definiran poluširinom difrakcijskog maksimuma 001 etilenglikolom tretiranog illita i to nakon korekcije na «šum» (**Kisch, 1991**), a izražen u $^{\circ}2\theta$. Koristi se za procjenu utjecaja dijageneze i metamorfizma na sedimente. Illiti epizone imaju $IK < 0,25^{\circ}2\theta$, a illiti anizone ($> 200^{\circ}\text{C}$) imaju $IK 0,25-0,42^{\circ}2\theta$ (**Kübler, 1967**). Illiti zahvaćeni samo dijagenezom imaju širine linija $> 0,42^{\circ}2\theta$. Dugo se smatralo da taj parametar ovisi samo o kristalinitetu. Danas se zna da ovisi i o veličini čestica i udjelu ekspandibilnih slojeva. Dakle, što su čestice manje i što su bubreći slojevi zastupljeniji, to su difrakcijski maksimumi širi (**Eberl i Velde, 1989** i **Šrodoń i Eberl, 1984**).

Za određivanje illitičnog materijala **Šrodoń (1984)** je predložio upotrebu omjera intenziteta određenih difrakcijskih maksimuma illita (*Ir*). To je vrlo osjetljiva veličina za identificiranje vrlo male količine ekspandibilnih slojeva. Mjere se intenziteti difrakcijskih maksimuma 001 i 003 illita orijentiranih uzoraka sušenih na zraku i orijentiranih uzoraka

nakon tretmana etilenglikolom. Nažalost, ukoliko je u uzorku prisutan kvarc, taj omjer je neupotrebljiv. Omjer intenziteta izračunava se prema sljedećoj jednadžbi:

$$I_r = \frac{I(001)/I(003)_{\text{suš na zraku}}}{I(001)/I(003)_{\text{glikoliran}}} = 1$$

Za čisti illit I_r iznosi 1, dok s porastom količine ekspanzibilnih slojeva raste i vrijednost I_r . Ukoliko je vrijednost I_r između 1 i 2, uz čisti illit postoji i mješanoslojni illit/smektit bogat illitom ISII (smektitni sloj okružen je s tri illitna sloja), dok kod vrijednosti I_r iznad 2 uz čisti illit postoji i interstratificirani illit/smektit bogat smektitnim slojevima (IS).

Omjer intenziteta prva dva bazna refleksa illitičnog materijala (**Brindley i Brown, 1980**) korišten je za utvrđivanje prisustva željeza u oktaedrijskoj mreži illita.

9.2.3.1.4. Računanje strukturne formule minerala

Kemijski sastav je bitan korak u utvrđivanju prirode minerala, njihove strukture i svojstava. S obzirom na vrlo složeni kemijski sastav filosilikata, njihova klasifikacija nije formulirana dok se rendgenskom difrakcijom nije odredilo prostorno uređenje atoma. Određivanje kemijskog sastava minerala danas je važno jednako kao i njihov mineraloški opis. Relativno male razlike u kemijskom sastavu glina mogu jako utjecati na kemijska i fizikalna svojstva. Minerali glina su hidratizirani alumosilikati s različitim stupnjem zamjene aluminijskog magnezijem i željezom, a njihovi bitni sastojci mogu biti i alkalijski i zemnoalkalijski elementi. Vodik je obično prisutan u strukturi kao hidroksidni ion, a kao voda apsorbiran unutar strukture ili adsorbiran na površinu minerala. Supstitucije uzrokuju veliku raznolikost kemijskog sastava unutar grupe filosilikata u koju spadaju i minerali glina.

Postoji više načina preračunavanja rezultata kemijske analize minerala tako da se kemijski sastav izrazi kao broj atoma u jediničnoj ćeliji kristala ili u hipotetskoj jediničnoj ćeliji (**Newman i Brown, 1987**), a u mnogim je slučajevima moguće locirati te atome na pojedina mjesta unutar jedinične ćelije i odrediti strukturnu formulu. Za razliku od mineralnih faza koje se nalaze u većim kristalima i kojima se mogu direktno odrediti dimenzije jedinične ćelije i gustoća, kod minerala glina se izračun temeljeni na analogiji struktura filosilikata za koje se znaju svi detalji. Čak i kada je ta pretpostavka točna, izračun predpostavlja da se analiza odnosi na jednu homogenu fazu. Kod glina se ta pretpostavka mora pažljivo utvrditi budući da one redovito sadržavaju manje nečistoće, a mogu biti i strukturno nehomogene (npr. interstratificirani minerali). Čak i kada rendgenska difrakcija ukaže na homogenu i čistu fazu, detaljnija istraživanja mogu pokazati nehomogenosti u gustoći naboja, a time i kemijsku

i strukturnu nehomogenost. Usprkos navedenim ograničenjima, strukturna formula minerala glina je značajna informacija o mineralnoj fazi.

Kada se izračuna broj atoma pojedinih elemenata u strukturnoj jedinici, strukturna formula se formira unoseći pojedine katione na određena mjesta unutar strukture. Mjesta koja zauzimaju kationi unutar struktura filosilikata su:

1. Tetraedrijska mjesta unutar sloja (Si, Al i Fe^{3+});
2. Oktaedrijska mjesta unutar sloja i u međuslojnoj hidroksidnoj mreži kod klorita (Al, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Li, Ti);
3. Mjesta izvan alumosilikatnog sloja (Na, K, Ca i drugi veliki kationi).

Uobičajeno se sav silicij unosi u tetraedrijsku mrežu, a preostala mjesta u tetraedrijskoj mreži pune se najprije s aluminijem, a nakon toga s Fe^{3+} . Ostatak aluminija i Fe^{3+} , kao i Cr^{3+} , Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ti i Li se unose u oktaedrijske pozicije.

Treba imati na umu da u mnogim slučajevima metode određivanja strukturne formule ne daju zadovoljavajuće kristalokemijske rezultate. To je na primjer u slučaju: (1) primjesa amorfne komponente; (2) izostavljanja nekog od elementa koji se nalazi u značajnoj količini u strukturi; (3) strukturne nehomogenosti mineralne faze (npr. interstratifikacije), itd.

Postupak izračuna strukturne formule iz kemijske analize uveli su **Ross i Hendricks (1945)** i od tada su je mnogi modificirali (**Köster, 1977; Newman i Brown, 1987**). U ovom radu formule su računane prema modificiranom postupku Johna Howera (**Moore i Reynolds, 1997**). Voda se prema tom postupku ne uzima u obzir, te se formulska jedinica računa na bazi 11 kisika, 8 u tetraedrijskoj mreži i 3 u oktaedrijskoj mreži.

Strukturna formula izračunata je iz rezultata kemijskih analiza granulometrijske frakcije uzorka $< 0,2 \mu\text{m}$, nakon odstranjivanja: (a) karbonata (pufer: natrijev acetat – octena kiselina pri pH 5); (b) Fe-Mn oksida i hidroksida (ditionit-citrat-bikarbonat) i (c) organske tvari (10%-tnim vodikov peroksid).

9.2.3.2. Termička analiza

Pod pojmom termičke analize obuhvaćena je grupa tehnika u kojima se kao funkcija temperature mjere fizikalna svojstva tvari i/ili njihovih reakcijskih produkata pri kontroliranoj temperaturi (**Lombardi, 1980**). Simultana termička analiza (STA – simultaneous thermal analysis) je kombinacija tehnika koje se primjenjuju na uzorak istovremeno jednim instrumentom. Uzorak je analiziran sljedećim tehnikama:

- 1) diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (eng. *differential scanning calorimetry* - DSC);
- 2) termogravimetrija (eng. *thermogravimetry* - TG).

Fizikalni parametar koji se mjeri DSC tehnikom je promjena entalpije uzorka, a TG tehnikom promjena mase uzorka, u oba slučaja s istovremenom kontroliranom promjenom temperature. TG krivulja je derivirana u termogravimetrijsku krivulju (DTG) radi lakšeg određivanja promjene mase.

Mjerenja su provedena pomoću instrumenta NETZSCH STA 409PC. Odvaga od 50 mg uzorka zagrijavana je od 25 do 1001°C brzinom od 10°C/min. Pri tome je instrument bilježio 5 mjerenja unutar temperaturene promjene od 1°C (tj. 50 mjerenja u minuti). Protok zraka iznosio je 60 ml/min, a protok dušika 15ml/min. Mjerenje i obrada rezultata provedeni su primjenom kompjuterskog programa Proteus.

9.2.3.3. Infracrvena spektroskopija

Mineraloške analize rendgenskom difrakcijom dopunjene su i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom pretvorbom spektara (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy* - FTIR). Za navedeno mjerenje potrebna količina uzorka je 1 mg koji se dobro pomiješa s 300 mg spektralno čistog kalijevog bromida i uz pomoć preše (~5 kg/cm² u vakuumu) promjera 13 mm pretvori u čvrstu, prozirnu, disku sličnu pločicu. Ukoliko uzorak nije analiziran odmah, stavlja se u sušionik na 105°C da bi se umanjila adsorpcija vode na higroskopni kalijev bromid. Mjerenja su provedena u transmisiji FTIR spektrometrom Perkin Elmer Spectrum 1000 u području 250-4000cm⁻¹, s rezolucijom 4,0 cm⁻¹. Instrument bilježi vrijednosti na svakih 1,0 cm⁻¹, a cijeli raspon se skenira 10 puta. Program za mjerenje i obradu je Spectrum 2.0. Prije svakog mjerenja snima se «šum» osnove koji se oduzima od rezultata mjerenja uzorka. Instrument je osobito osjetljiv na promjene ugljikovog dioksida u zraku.

9.2.3.4. Kalcimetrija

Za izračun anorganskog ugljika u uzorcima, provedeno je određivanje karbonata Scheiblerovom metodom. Analiza je izvedena prema austrijskoj normi ÖNORM L1084. Metoda se temelji na volumetrijskom određivanju ugljikovog dioksida koji nastaje pri otapanju karbonata u kloridnoj kiselini. Oko 1 g na 105°C sušenog uzorka tretirano je s 5 ml 15% HCl. Pri svakom mjerenju važno je očitati temperaturu i tlak zraka u prostoriji budući da se oni uzimaju u obzir pri izračunu udjela karbonata.

Na temelju rezultata rendgenske analize mogu se utvrditi omjeri pojedinih karbonata u uzorku (kalцит, dolomit, ankerit, magnezit, siderit), te uz pomoć volumnog udjela i stehiometrijskih faktora odrediti masene udjele pojedinih karbonatnih faza. Udio pojedine faze izračunava se prema formuli:

$$\% \text{ karbonata} = p\text{CO}_2 \text{ (ml)} / \text{masa uzorka (mg)} \times 100 \times \text{stehiometrijski faktor} \times \text{pt faktor}$$

Budući da je u uzorcima glinovitih sedimenata jedina karbonatna faza bio kalцит, stehiometrijski faktor iznosio je 2,274. Iz udjela karbonata izračunat je i anorganski ugljik prema formuli: ($\% \text{ anorganskog C} = \% \text{ karbonata (Scheibler)} \times 0,12$), gdje je 0,12 stehiometrijski faktor.

9.2.3.5. Određivanje kapaciteta kationske zamjene

Usitnjen i osušen (80°C) uzorak frakcije < 2μm mase 0,5-1,0 g pomiješa se s 150 ml deionizirane vode i 10 ml natrijevog pirofosfata (Na₄P₂O₇ x H₂O), dobro promiješa i kuha 5 min. Kada se suspenzija ohladi doda se 4 ml 5M sumporne kiseline i ponovno dobro promiješa. Ovako pripremljena suspenzija, koja se kontinuirano miješa na magnetnoj miješalici (400 okretaja/min), titrira se do zasićenja uzorka prethodno pripremljenom otopinom metilen-plavog (5g metilen-plavog osušenog na 105°C i potom otopljenog u 11 vode, Mr=319,86). Točka zasićenja određuje se "halo metodom" (API RP 13 B, 1974; VGD P 35, 1975), tj. umakanjem staklenog štapića u suspenziju nakon svakog dodavanja nekoliko mililitara titracijske otopine i pritiskom štapića na filter papir. Dok god je uzorak nezasićen, mrlja na papiru intenzivne je plave boje i oštrog ruba, a kada nastupi zasićenje u vlažnom dijelu oko mrlje nastane svjetloplavi rub ("halo"). Kada se odredi točka zasićenja, očita se potrošnja metilen-plavog, te se izračuna adsorpcija metilen-plavog (procjena udjela smektita), specifična površina i kapacitet kationske zamjene (Hoffman i dr., 1975).

Izračun:

$$\% \text{ smektita} = \frac{100 \times m_2 \times v_1 \times w}{m_1 \times v_2} \quad \text{CEC (meq/100g)} = \frac{1,56 \times v_1}{m_1}$$

$$\text{površina (m}^2\text{)} = \% \text{ smektita} \times 8 \quad (100 \% \text{ smektita} = 800 \text{ m}^2)$$

- m₁ - odvaga uzorka (g)
- v₁ - volumen metilen-plavog utrošenog za zasićenje uzorka (ml)
- m₂ - masa standarda (g)
- v₂ - volumen metilen-plavog utrošenog za zasićenje standarda (ml)
- w - udio smektita u standardu (%)

Utrošak 1 ml/g 0,01M otopine metilen-plavog, pri odvazi uzorka od 1 g, jednak je 1 meq/100 g uzorka (Kahr i Madsen, 1994).

9.2.3.6. Elektronska mikroskopija

Odabrani uzorci lake frakcije (vidi poglavlje 9.2.1.3.) analizirani su skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM-scanning electron microscope) tipa Philips ESEM XL 30. Prije analize i nahukavanja zlatom uzorci su sušeni preko noći u sušioniku na 105°C. Na aluminijske nosače uzorci su zaljepljeni dvostrano ljepljivim ugljikovim pločicama. Nahukavanje zlatom je izvršeno u vakuumu pomoću argona. Snimljene su slike topografskog kontrasta dobivene SE detektorom (detektor sekundarnih elektrona).

10. REZULTATI SEDIMENTOLOŠKIH ANALIZA

10.1. Rezultati sedimentološko petrografske analize karbonatnih stijena

Svi analizirani uzorci su vapnenci što je dokazano mikroskopskim analizama bojanih uzoraka te rendgenskom analizom. Klasificirani su prema modificiranoj Folkovoj klasifikaciji (Folk, 1952; Folk 1962; Flügel, 1982).

10.1.1. PROFIL: ZASJEK CESTE KOD KANFANARA

Z-1P - neposredna podina prvog glinovitog horizonta

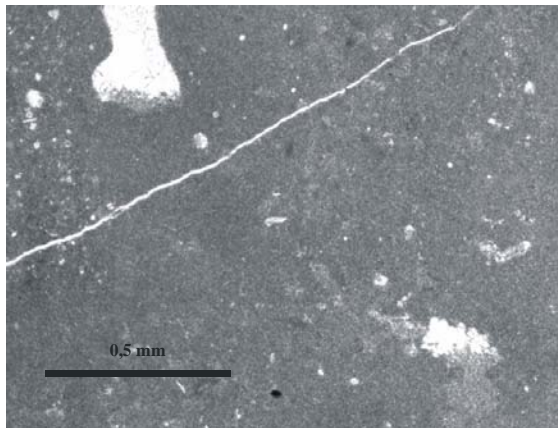
Neposredna podina prvog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara je **mikrit s miliolidama** (slika 10.1.). Unutar mikritne osnovne mase nalaze se rijetki neorijentirani i nesortirani ostaci sitnih miliolida i ostrakoda veličine oko 0,2 mm. Struktura mikrita nije homogena. Poremećena je vertikalnim bioturbacijama koje su ispunjene kristalnim siltom ili mrvičastim mikritom, peletima, intraklastima mikritne strukture i razmjerno visokim udjelom kalcitonoga cementa. Šupljine otapanja ispunjene su kristalnim (vadoznim) siltom pri dnu i mozaičnim kalcitnim cementom prema vrhu.

Z1-K - neposredna krovina prvog glinovitog horizonta

Neposredna krovina prvog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara je **nehomogeni mikrit do gusto zbijeni pelmikrit** (slika 10.2.) sa sitnim fosilnim kršjem, miliolidama i ostrakodima, te nepravilno raspoređenim sparitnim ispunama. Nehomogenost se ogleda u neravnomjernom rasporedu mikritne mase sitnih peleta i sitnog fosilnog kršja. U uzorku je primijećena i bioturbacija čija je veličina presjeka oko 2 mm.

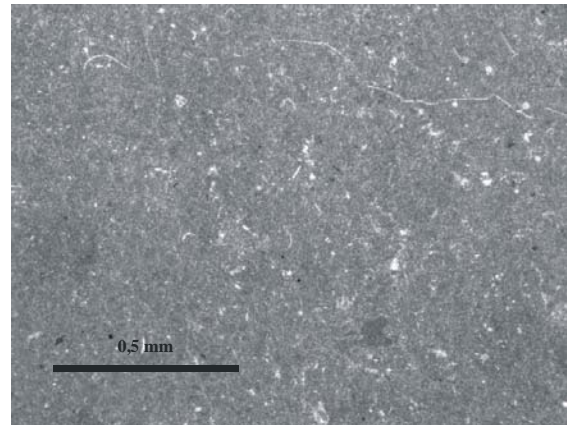
Z2-P - neposredna podina drugog glinovitog horizonta

Neposredna podina drugog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara je **vadozni fenestralni pelmikrit do srednje pakirani pelsparit** sa geopetalnom teksturom (slika 10.3.a). Uzorak se odlikuje horizontalnom laminacijom, izmjenama mikritnih proslojaka s nepravilnim fenestrama ispunjenim geopetalnom građom, biosparitno / pelsparitnim laminama u kojima se uz slabo zaobljene i dobro sortirane pelete (veličine oko 0,05 mm) nalazi obilje sitnog fosilnog kršja (školjkaša, ostrakoda, mikritiziranih bentosnih foraminifera i sitnih gastropoda). Bioklasti i skeleti gastropoda su heteroaksijalno transformirani u kalcit. Fenestre, veličine oko 1 do 1,5 mm, su nepravilne, rijetko laminoidne.



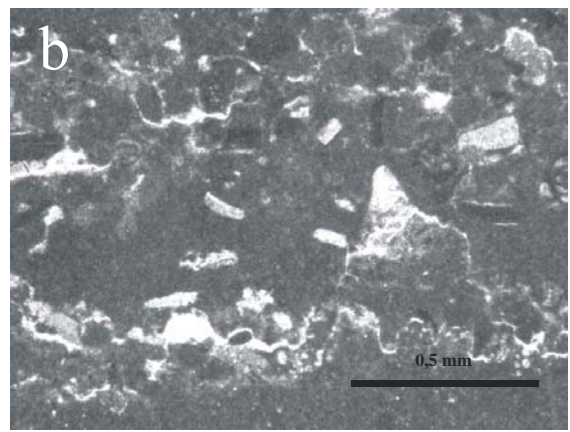
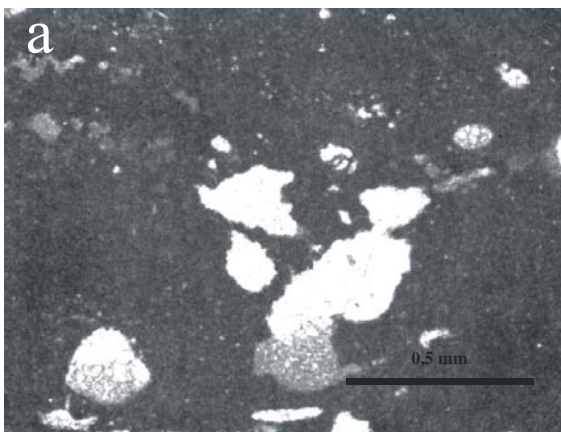
Slika 10.1. Neposredna podina prvog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (izbrusak **Z-1P**).

Mikrit s miliolidama koji unutar mikritne osnovne mase sadrži rijetke neorijentirane i nesortirane sitne miliolide i ostrakode veličine oko 0,2 mm. Šupljine otapanja ispunjene su kristalnim vadoznim siltom u donjem dijelu i makrokristalastim sparitnim cementom.



Slika 10.2. Neposredna krovina prvog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (izbrusak **Z-1K**).

Nehomogeni mikrit do gusto zbijeni pelmikrit sa sitnim fosilnim kršjem i sitnim pojedinačnim ili grupiranim peletima.



Slika 10.3. Neposredna podina drugog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (izbrusak **Z-2P**).

a-Vadozni fenestralni pelmikrit do srednje pakirani pelsparit: mikritni proslojak s nepravilnim fenestrama i geopetalnom strukturom. U donjem dijelu fenestre interni sediment u obliku vadoznog kristalnog silta, a u gornjem makrokristalasti sparikalcitni cement.

b-Stilolitni kontakt između mikritnog proslojka i biopelsparitnog/pelmikritnog proslojka. Osim peleta, proslojak sadrži brojne sitne bioklaste školjkaša, ostrakoda i ljušturice bentosnih foraminifera.

U donjem dijelu redovito sadrže interni sediment u obliku vadoznog kristalnog silta, a preostali pretežni dio fenestre ispunjen je mozaičnim druznim kalcitnim cementom. Pojedine veće fenestre na svodovima sadrže mikrostalaktitni cement što je karakteristično za vadoznu zonu. Paralelno sa laminacijom uzorak sadrži horizontalne stilolite saturiranog tipa, čije amplitude iznose do 0,2 mm (slika 10.3.b). Osim laminacije vapnenac je nehomogene građe i zbog bioturbacije – obično ispunjene peletima i foraminiferama sa strukturom **biopelsparita**. Prisutne su i tektonske pukotine koje zahvaćaju samo pojedine proslojke, odnosno lamine. Posljedica su tektonskih naprezanja nakon brze litifikacije.

Z2-K - neposredna krovina drugog glinovitog horizonta

Neposredna krovina drugog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara je vrlo promjenjiva. U donjem dijelu, uzorak je čisti **mikrit**, a nakon prvog diskontinuiteta **biopelsparit / biopelmikrit**. Diskontinuitet je stilolitski šav amplitude oko 0,8 mm (slika 10.4.). Unutar mikrita nalaze se sitni neorijentirani i nesortirani fragmenti ostrakoda i školjkaša, te miliolide, a unutar loše ispranog biopelsparita do mrvičastog biopelmikrita nesortirani peloidi i ostaci mikritiziranih miliolida veličine oko 0,3 mm. U vršnom dijelu uzorka nalaze se tankoljušturni fragmenti školjkaša čija je debljina stijenke oko 0,05 mm, te šupljine otapanja ispunjene spari-kalcitnim cementom. Unutar biomikritne mase pojavljuju se krupni (do 3 mm) intraklasti biomikritne strukture

Z3-P - neposredna podina trećeg glinovitog horizonta

Neposredna podina trećeg glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara je vapnenac – **biosparrudit-biosparit** sa biomikritnim proslojkom u donjem dijelu. U donjem dijelu uzorka prevladava miliolidno-gastropodni nesortirani biosparit koji uz miliolide i gastropode sadrži i intraklaste ostrakodnih mikrita i mikritiziranih ljuštura gastropoda. Veličina presjeka kućica gastropoda iznosi do 7 mm. Ispunjene su mozaičnim kalcitnim cementom, a unutrašnjost klijetke ponekad je ispunjena sitnijim mrvičastim mikritom, peloidima veličine manje od 0,05 mm i miliolidama veličine oko 0,1 mm (slika 10.5.). Stijenke skeleta markirane su mikritnim ovojnica koje su preostale nakon potpune heteroaksijalne transformacije primarnog aragonita u kalcit. U gornjem dijelu uzorka može se vidjeti zbijeni biomikrit s fenestralnom građom, rijetkim miliolidama i ostacima gastropoda i ostrakoda. Fenestre veličine od 0,2 do 0,8 mm ispunjene su sparitom. Osim fosilnog kršja unutar sparruditne mase česti su krupni (do 8 mm) uglati intraklasti koji potječu od pretaložavanja fenestralnih mikrita i biomikrita. Pojedini od njih sadrže desikacijske pukotine.

Z-3K - neposredna krovina trećeg glinovitog horizonta

Neposredna krovina trećeg glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara je **mikrit**. Mikrit je jednoličan s ponekom miliolidom, sitnim fosilnim kršjem školjkaša, ostrakodima i sitnim peletima. U gornjem dijelu uzorka unutar biopelmikritne mase pojavljuju se nepravilne fenestre ispunjene kristalnim siltom, a pojedine od njih i geopetalnim punjenjem (slika 10.6.). Uzorak sadrži pojedinačne algalne onkoide.

10.1.2. PROFIL: LAKOVIĆI - JUG

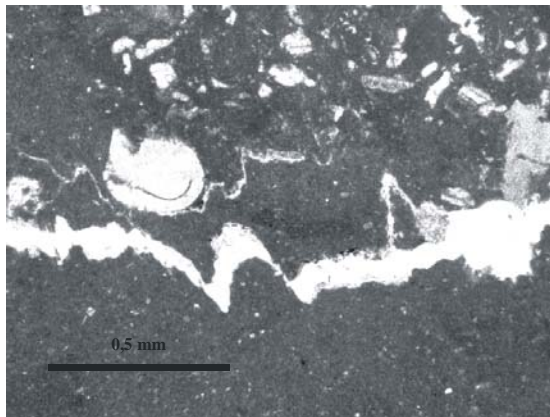
Profil Lakovići-jug sastoji se od dva glinovita horizonta. Podina prvog horizonta nije uzorkovana, budući da je neposredni kontakt s glinovitim horizontom pokriven rasutim kršjem. Podina prvog glinovitog horizonta je arhitektonski kamen «istarski žuti».

L1-1K - neposredna krovina prvog glinovitog horizonta

Neposredna krovina prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-jug je **mikrit** s nehomogenim pakiranjem vapnenačkog mulja, sitnih peleta i fosilnog detritusa (slika 10.7.). Unutar pretežno mikritne mase nalaze se rijetki i nepravilno raspršeni ostrakodi, sitni peloidi i pojedinačne miliolide. U gornjem dijelu uzorka, kao posljedica bioturbacije, pojavljuje se sitnozrnasti pelmikrit-pelsparit i pojedinačne nepravilne fenestre s geopetalnim punjenjem.

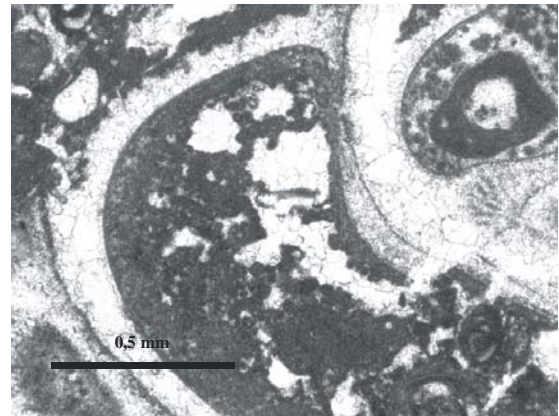
L1-2P - neposredna podina drugog glinovitog horizonta

Neposredna podina drugog glinovitog horizonta s profila Lakovići-jug je **fenestralni nehomogeni pelmikrit/pelsparit**. Pelsparitni dijelovi se sastoje od dobro sortiranih, mjestimice gušće ili rjeđe pakiranih peleta veličine od 0,1 do 0,2 mm i brojnih nepravilnih fenestri ispunjenih sparikalcitnim cementom. Pelmikritni dijelovi također imaju nehomogeno pakiranje sitnih peleta mikritnoga matriksa pojedinačnih bioklasta ostrakoda i bentosnih foraminifera. Nehomogenost je posljedica intenzivne bioturbacije vjerojatno primarno horizontalno laminiranih pelsparita i pelmikrita (slika 10.8.).



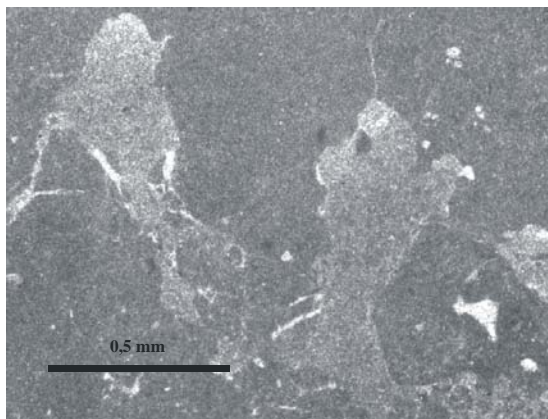
Slika 10.4. Neposredna krovina drugog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (izbrusak **Z-2K**).

Mikritni biopelsparitni prosljak odvojen horizontalnim stilolitom. U mikritnoj masi nalazi se nesortirano sitno kršje školjkaša i pojedinačne bentosne foraminifere.



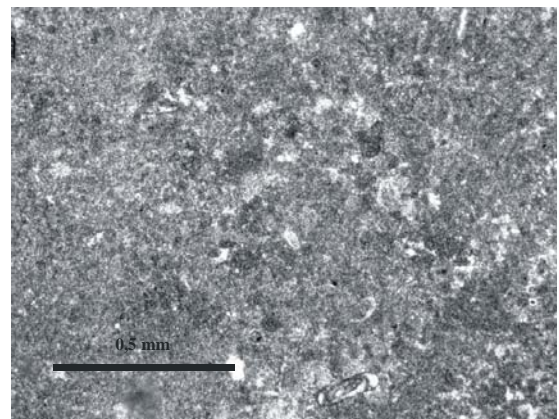
Slika 10.5. Neposredna podina trećeg glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (izbrusak **Z-3P**).

Biosparrudit: kućica gastropoda markirana mikritnim ovojnica koje su preostale nakon heteroaksijalne transformacije primarnoga aragonita stijenki u kalcit. Komorice ispunjene mrvičastim mikritom-pelmikritom i šupljinama cementiranim sparikalцитom. Izvan stijenske (gornji lijevi kut) - biopelsparit.



Slika 10.6. Neposredna krovina trećeg glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (izbrusak **Z-3K**).

Gornji dio uzorka mikrita s nepravilnim fenestrama ispunjenim vadoznim kristalnim siltom.



Slika 10.7. Neposredna krovina prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-jug (izbrusak **L1-1K**).

Mikrit s rijetkim i nepravilno raspršenim ostrakodima i pojedinačnim miliolidama.

10.1.3. PROFIL: LAKOVIĆI - SJEVER

L2-1K - neposredna krovina prvog glinovitog horizonta

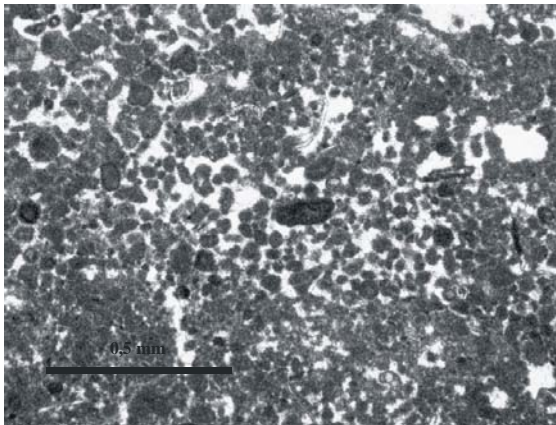
Uzorak se sastoji od proslojaka sitnozrnastog **pelmikrita – mikrita** s ostrakodima, miliolidnog biomikrita i pri vrhu intraklastično skeletnog **biointrasparrudita/biointramikrita** (slika 10.9.). Proslojak pelmikrita/mikrita u sitnozrnastoj mikritnoj masi sadrži neravnomjerno gusto raspoređene vrlo sitne pelete i/ili mrvičasti mikrit sa ili bez ostrakoda. Miliolidni biomikrit uz miliolide u mikritnoj masi sadrži i druge, uglavnom sitnije bentosne foraminifere (veličine u rasponu od 0,1 do 0,5 mm), te pojedinačne bioklaste školjkaša i ostrakode. Granica prema biointrasparruditu je erozijska, oštra i nepravilna. Taj dio sadrži krupne (do 6 mm) nepravilne intraklaste mikritnog tipa, rjeđe i fenestralno mikritnog tipa i pojedinačne bioklaste školjkaša u masi foraminifersko intraklastičnog detritusa mjestimice sparitne, a mjestimice mikritne strukture. To je sediment nastao naglom akumulacijom vapnenačkog i fosilnog detritusa donešenog vjerojatno olujnim plimama ili olujnim valovima.

L2-2P - neposredna podina drugog glinovitog horizonta

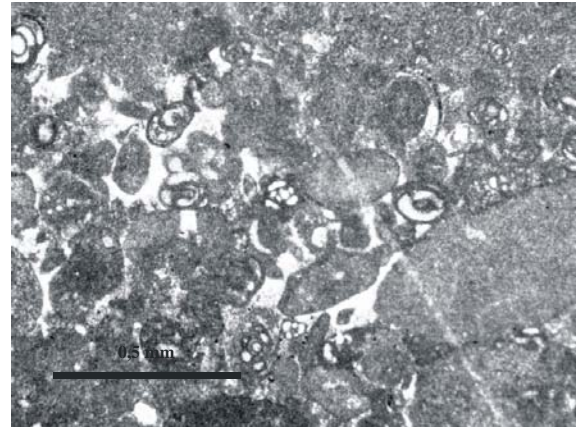
U donjem dijelu uzorak je **biointrasparit do biointramikrit** koji sadrži bentosne foraminifere (pretežno miliolide) i zelene alge dasicladaceje (slika 10.10.). Intraklasti/peloidi i foraminifere su slabo sortirane. Vezivo je mozaični kalcitni cement i rekristalizirani mikrit (pseudosparit). Tektonske pukotine su ispunjene sparikalцитom (kalcitne žilice). Prema sredini i vrhu uzorka raste udio mikritnog matriksa te udio sitnih intraklasta. Pri vrhu uzorka oko zrna se pojavljuje rupčasti ranodijagenetski obrubni cement tipa cementa «stijene plaža».

L2-2K - neposredna krovina drugog glinovitog horizonta

Neposredna krovina drugog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever je **biointrasparit** (slika 10.11.). U donjem dijelu uzorka, uz loše isprani biointrasparit nalazi se i zbijeni **biopelmikrit**. Prevladavaju dobro zaobljeni peloidi i intraklasti veličine 0,05 do 0,2 mm i bentosne foraminifere veličine 0,1 do 0,3 mm. Zrna su većim dijelom gusto pakirana, ali ima i dijelova sa sparitnim cementom. U sparitnim dijelovima uzorka, zrna su obrubljena ranodijagenetskim zupčastim i/ili vlaknastim cementom, a u preostalom dijelu intergranularnih pora mozaičnim kalcitnim cementom (cement tipa «stijena plaža»). U uzorku se nalazi i oko 3 mm veliki peloid/intraklast s pelsparitno-mikritnom unutrašnjom građom, te jedan veliki intraklast (3-4 mm) ostrakodno-miliolidnog mikrita sa svjetlijim rubovima od rekristaliziranog mikrita.



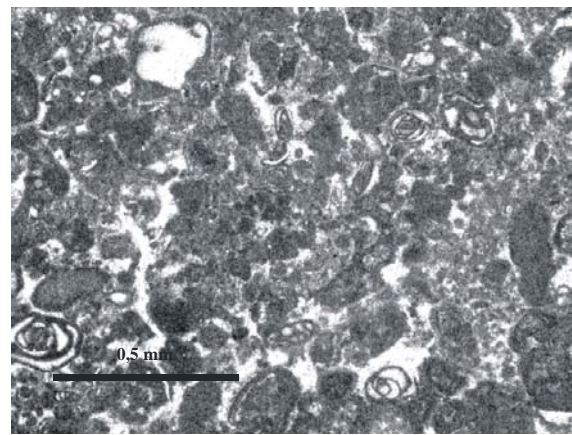
Slika 10.8. Neposredna podina drugog glinovitog horizonta s profila Lakovići-jug (izbrusak L1-2P).
Nehomogena struktura uvjetovana nepravilnim odnosima pelsparitnog i pelmikritnog sastava vapnenca.



Slika 10.9. Neposredna krovina prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever (izbrusak L2-1K).
Skeletno intraklastični biointrasparit/biointramikrit s mikritnim intraklastima i bentosnim foraminiferama cementiranim mikrokristalastim mozaičnim kalcitnim cementom.



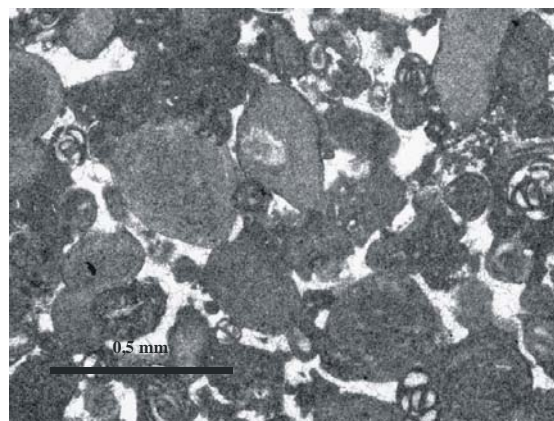
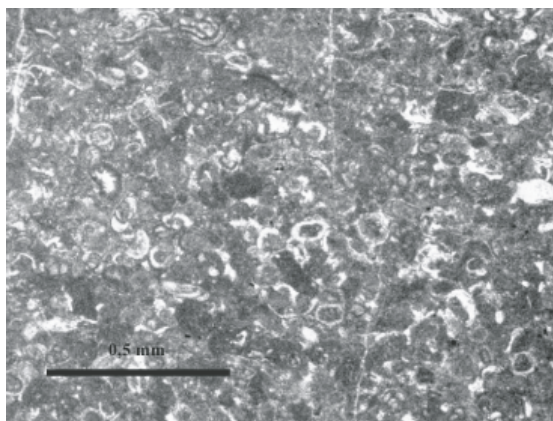
Slika 10.10. Neposredna podina drugog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever (izbrusak L2-2P).
Biointrasparit do biointramikrit s različitim međusobnim udjelima alokema mikrita i sparitnoga cementa.



Slika 10.11. Neposredna krovina drugog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever (izbrusak L2-2K).
Biointrasparit s dobro zaobljenim intraklastima i peloidima, bentosnim foraminiferama i pojedinačnim zelenim algama cementiranim vlaknastim i potom mozaičnim kalcitnim cementom (cement tipa "plaža").

L2-3P - neposredna podina trećeg glinovitog horizonta

Neposredna podina trećeg glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever je **gusto pakirani biointramikrit**. Sastoji se od dobro zaobljenih intraklasta, peloida, ljušturica bentosnih foraminifera i rijetkih ostrakoda (10.12.a). Poneki intraklasti pokazuju plastične deformacije, tj. prilikom transporta i taloženja to su bili plastiklasti. Donji dio uzorka sastavom je isti, no zrnkopotpornog tipa strukture s malo međuzrnskog prostora ispunjenog sparitnim cementom (**nesortirani fosiliferni peloidalni intrasparit**), (slika 10.12.b). Prema vrhu uzorka raste udio i veličina foraminifera i intraklasta (0,2-0,4 mm).



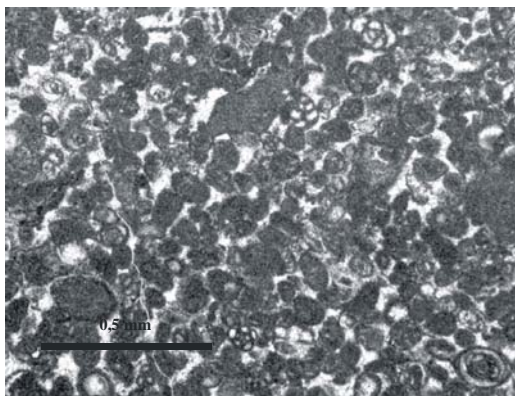
Slika 10.12. Neposredna podina trećeg glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever (izbrusak L2-3P).

a - Biopelmikrit sastavljen od peloida i/ili intraklasta, bentosnih foraminifera i pojedinačnih ostrakoda, te mikritnog matriksa, mjestimice i sparitnog cementa.

b - Biointrasparit sastavljen od dobro zaobljenih mikritnih intraklasta i bentosnih foraminifera, peloida, te sparikalcita u intergranularnim porama.

L2-3K - neposredna krovina trećeg glinovitog horizonta

Neposredna krovina trećeg glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever je srednje sortirani **skeletno-peloidni biointrasparit** (slika 10.13.). Sastoji se od obilja peloida, ljušturica bentosnih foraminifera, te krupnih loše sortiranih mikritnih intraklasta. Fosilni detritus je obilno zastupljen, prevladavaju mikritne bentosne foraminifere, ljušturice ostrakoda, a rjeđe su zelene alge i pojedinačni bioklasti gastropoda, vrlo rijetko i školjkaša. Međusobni udio alokema matriksa i cementa varira od mjesta do mjesta: pojedini dijelovi stijene zbog toga su sparitnog, a drugi bioopelmikritnog tipa. To je posljedica pretaložavanja i vjerojatno bioturbiranja, primarno sparitnih i mikritnih dijelova taloga.



Slika 10.13. Neposredna krovina trećeg glinovitog horizonta s profila Laković-sjever (**L2-3K**).

Skeletno-peloidni biointrasparit s obiljem peloida, ljušturica bentosnih foraminifera, te krupnih loše sortiranih mikritnih intraklasta i sparikalcitnog cementa u intergranularnim porama.

10.2. Granulometrijski sastav

Granulometrijska analiza provedena je na uzorcima glinovitim sedimentata, kao i na netopivim ostacima vapnenaca iz neposredne podine. Treba naglasiti da je iz obje vrste uzoraka prethodno odstranjena organska tvar, kao i to da iz uzoraka glinovitim sedimentata nije odstranjena karbonatna frakcija.

Za klasifikaciju čestica primijenjena je modificirana Wentworthova ljestvica. Razlika od Wentworthove ljestvice je u granici između gline i praha koja umjesto 4 μm iznosi 2 μm (prema Atterbergovoj podjeli).

S obzirom na granulometrijski sastav, glinoviti sedimenti i netopivi ostaci vapnenaca su klasificirani prema različitim klasifikacijama (**Konta, 1973; Trefethen, 1950; Shepard, 1954; Müller, 1961; U.S. Department of Agriculture Soil Conservation Service, 1950**).

10.2.1. GLINOVITI SEDIMENTI

U prilogu 4 prikazani su rezultati granulometrijske analize uzoraka glinovitim sedimentata u masenim postocima, a u prilogu 5 nazivi prema različitim klasifikacijama. Analiza je provedena na svim uzorcima glinovitim sedimentata, osim 6946 (L1-1Gb) i 6952 (L1-2Ga) budući da su se komadići stijena raspadali sijanjem.

Raspon granulometrijskih frakcija unutar pojedinih uzoraka glinovitim sedimentata (breča s glinovitim vezivom) vrlo je širok, od srednjeg šljunka ($> 6,3 \text{ mm}$) do sitne gline ($< 0,2 \mu\text{m}$). Frakcije šljunka, pijeska i silta uglavnom su karbonatnog sastava.

Prvi horizont s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara pretežno se sastoji od gline i praha, ali i značajnog udjela vapnenačkih klasta dimenzija šljunka. Drugi horizont u većini uzoraka sadrži oko 50 mas. % vapnenačkih klasta dimenzija šljunka, te relativno podjednake udjele ostalih frakcija. Treći horizont je znatnije glinovitiji, u jednom uzorku udio prelazi i 70 mas. % čestica gline. Frakcije pijeska i šljunka značajne su samo u uzorku s najdonjeg dijela horizonta.

Prvi horizont s profila Lakovići-jug vrlo je varijabilnog granulometrijskog sastava, od pretežno šljunka do praha i gline. Drugi horizont mnogo je ujednačeniji i granulometrijski se sastoji pretežno od gline i praha.

Unutar profila Lakovići-sjever iz prvog horizonta uzet je samo jedan uzorak, no on je obrađen zajedno s podinama ostalih horizonata budući da je litificiran i sastoji se pretežno od karbonata. Drugi horizont se sastoji pretežno od praha i gline, s malim udjelima pijeska i šljunka. Uzorci glinovite leće, za koju se pretpostavlja da također pripada drugom horizontu,

prema gotovo svim klasifikacijama spadaju u grupu glina, kao i uzorak iz leće koja zasigurno spada u drugi horizont, a nalazi se sjevernije unutar kamenoloma. Treći horizont sadrži mnogo više krupnijih čestica, te podjednake udjele pijeska, praha i gline.

Slike 10.14., 10.15. i 10.16. prikazuju raspodjelu granulometrijskih frakcija glinovitih sedimenata unutar pojedinih profila.

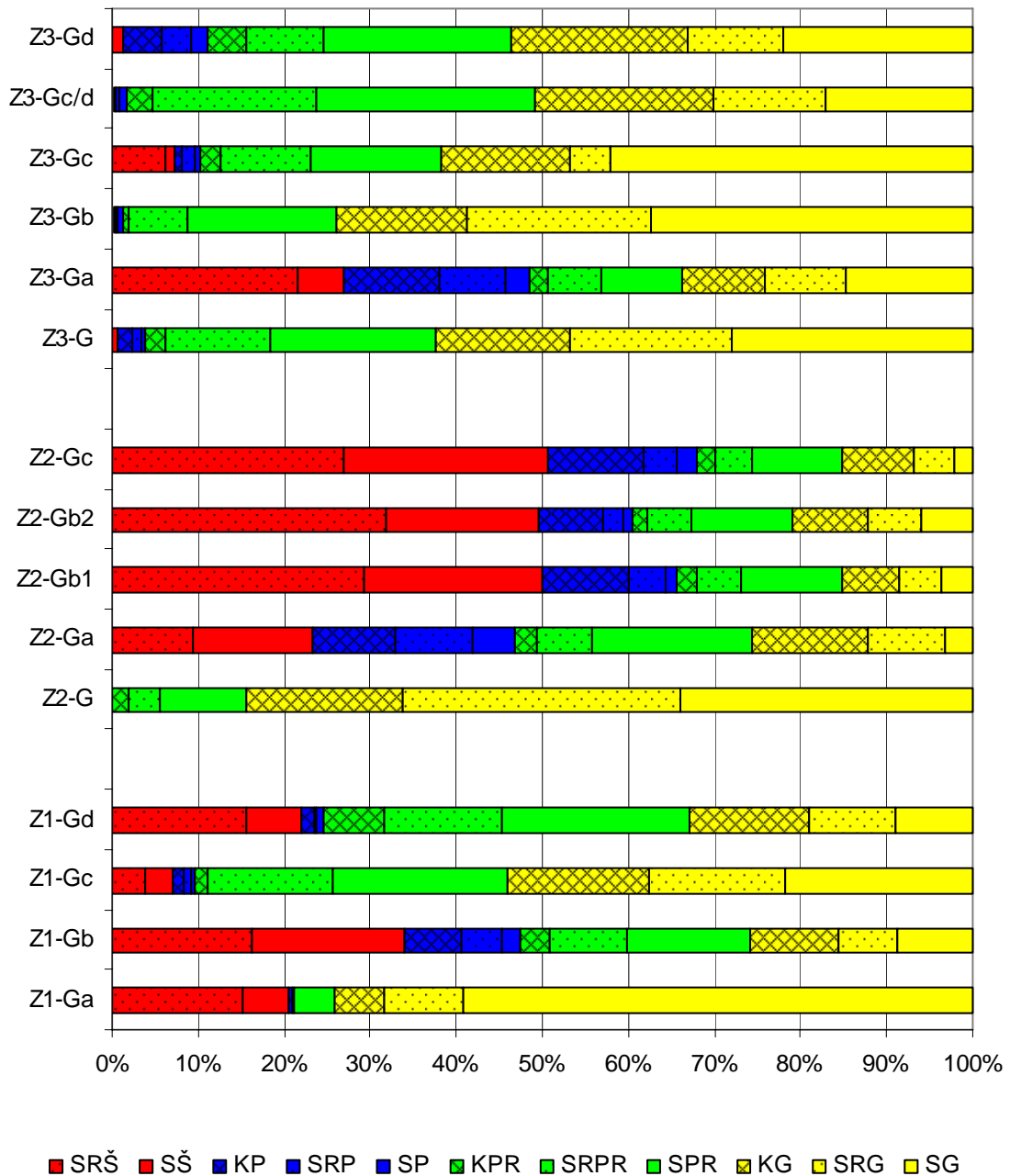
Unutar samih horizonata s profila u zasjeku ceste nema izraženih pravilnosti u promjenama granulometrijskog sastava (slika 10.14.).

Profil Lakovići-jug karakterizira nepravilna izmjena granulometrijskog sastava uzoraka kroz prvi horizont, te pravilni porast glinovite frakcije u odnosu na frakciju praha s dubinom u drugom horizontu (slika 10.15.).

S obzirom na male debljine horizonata s profila Lakovići-sjever, uzorci unutar horizonta nisu uzorkovani po vertikalni. Uzorci unutar horizonata su ujednačeni po sastavu, s time da odstupaju uzorci iz leća koje pretežno sadrže čestice frakcije glina, tj. nisu matriks breča (slika 10.16.).

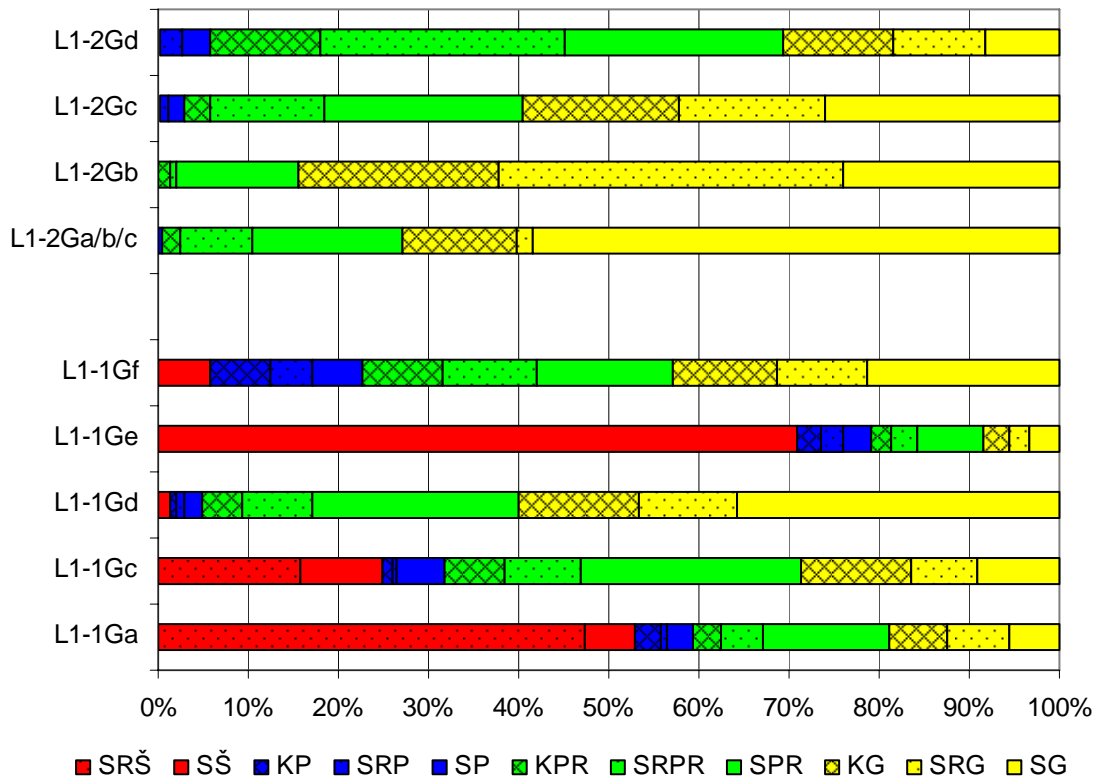
10.2.2. NETOPIVI OSTACI VAPNENACA IZ PODINE

U prilogu 6 prikazani su rezultati granulometrijske analize netopivih ostataka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata u masenim postocima, a u prilogu 7 nazivi prema različitim klasifikacijama (**Trefethen, 1950; Müller, 1961; Shepard, 1954 i U.S. Department of Agriculture Soil Conservation Service, 1950**). Analiza je provedena na svim uzorcima netopivih ostataka. Prema svim klasifikacijama netopivi ostaci uzoraka vapnenaca pripadaju glinama. Budući da neki uzorci sadrže prah u količinama neznatno iznad 10 mas. %, prema Mülleru (**Müller, 1961**) su prahovite gline. Treba naglasiti da svi uzorci sadrže preko 70 mas. % sitne gline. Slika 10.17. prikazuje raspodjelu granulometrijskih frakcija u netopivim ostacima iz podine glinovitih horizonata.



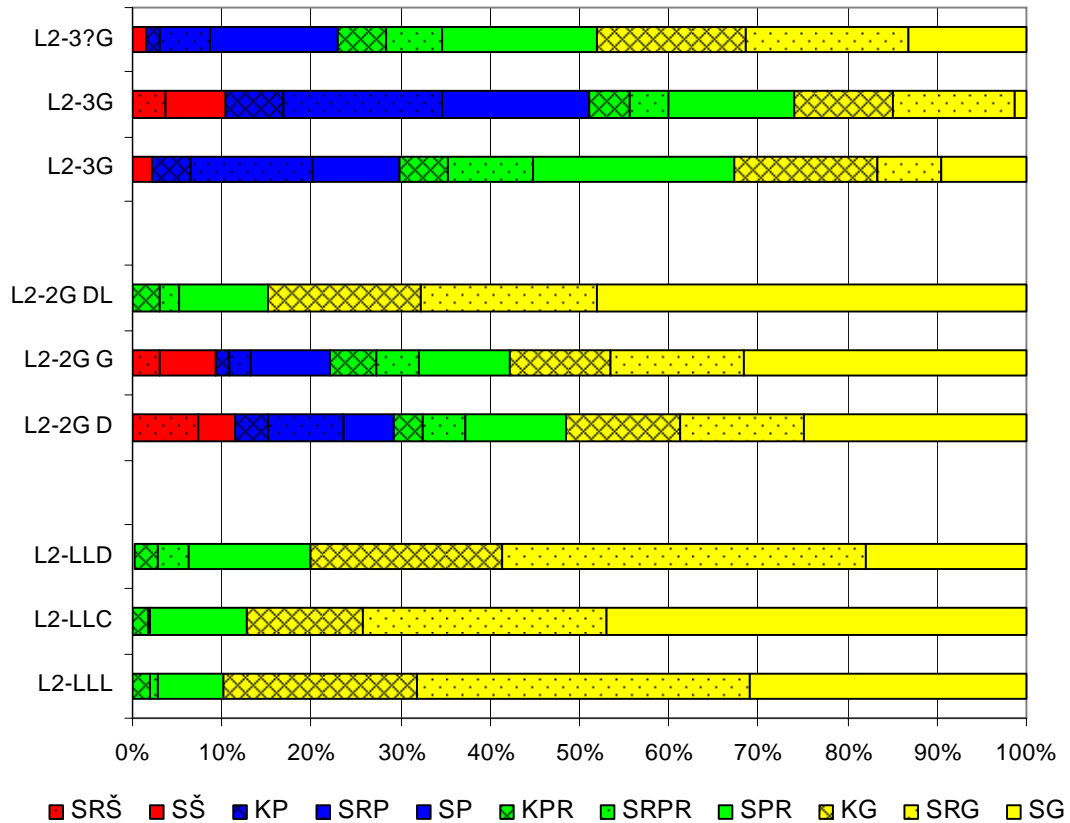
Slika 10.14.

Raspodjela granulometrijskih frakcija u uzorcima iz glinovitih horizonata s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara. Legenda: SRŠ - srednji šljunak ($> 6300 \mu\text{m}$); SŠ - sitni šljunak ($2000-6300 \mu\text{m}$), KP - krupni pijesak ($630-2000 \mu\text{m}$); SRP - srednji pijesak ($200-630 \mu\text{m}$); SP - sitni pijesak ($63-200 \mu\text{m}$); KPR - krupni prah ($20-63 \mu\text{m}$); SRPR - srednji prah ($6,3-20\mu\text{m}$); SPR - sitni prah ($2-6,3 \mu\text{m}$); KG - krupna glina ($0,63-2 \mu\text{m}$); SRG - srednja glina ($0,2-0,63 \mu\text{m}$); SG - sitna glina ($< 0,2 \mu$).

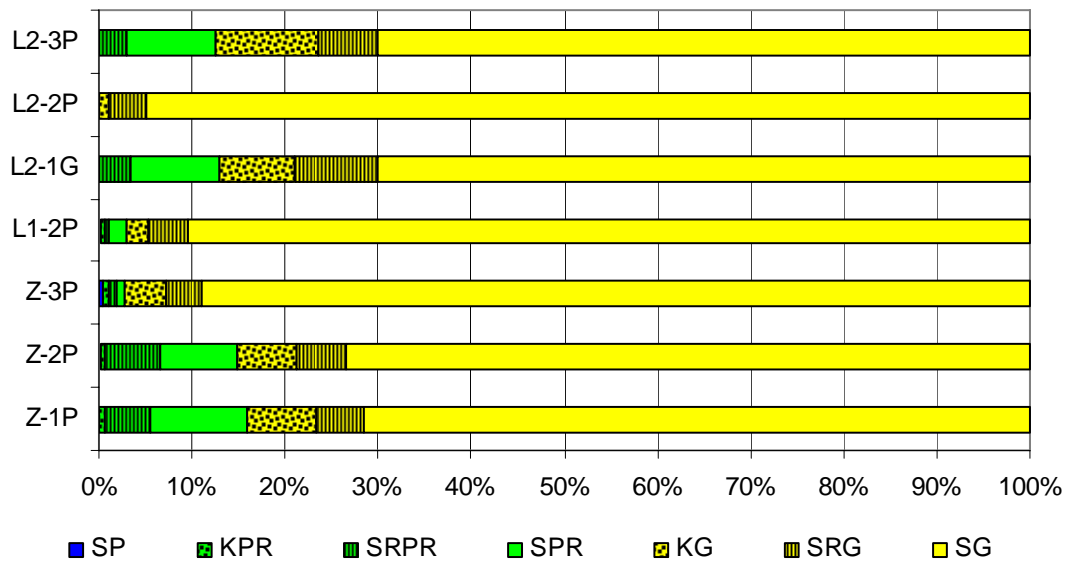


Slika 10.15.

Raspodjela granulometrijskih frakcija u uzorcima iz glinovitih horizonata s profila Lakovići - jug. Legenda: SRŠ - srednji šljunak ($> 6300 \mu\text{m}$); SŠ - sitni šljunak ($2000-6300 \mu\text{m}$), KP - krupni pijesak ($630-2000 \mu\text{m}$); SRP - srednji pijesak ($200-630 \mu\text{m}$); SP - sitni pijesak ($63-200 \mu\text{m}$); KPR - krupni prah ($20-63 \mu\text{m}$); SRPR - srednji prah ($6,3-20\mu\text{m}$); SPR - sitni prah ($2-6,3 \mu\text{m}$); KG - krupna glina ($0,63-2 \mu\text{m}$); SRG - srednja glina ($0,2-0,63 \mu\text{m}$); SG - sitna glina ($< 0,2 \mu\text{m}$).



Slika 10.16. Raspodjela granulometrijskih frakcija u uzorcima iz glinovitih horizonata s profila Lakovići - sjever. Legenda: SRŠ - srednji šljunak (> 6300 μm); SŠ - sitni šljunak (2000-6300 μm), KP - krupni pijesak (630-2000 μm); SRP - srednji pijesak (200-630 μm); SP - sitni pijesak (63-200 μm); KPR - krupni prah (20-63 μm); SRPR - srednji prah (6,3-20μm); SPR - sitni prah (2-6,3 μm); KG - krupna glina (0,63-2 μm); SRG - srednja glina (0,2-0,63 μm); SG - sitna glina (< 0,2 μ).



Slika 10.17. Raspodjela granulometrijskih frakcija u netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata. Legenda: SP - sitni pijesak (63-200 μm); KPR - krupni prah (20-63 μm);

SRPR - srednji prah (6,3-20 μ m); SPR - sitni prah (2-6,3 μ m); KG - krupna glina (0,63-2 μ m); SRG - srednja glina (0,2-0,63 μ m); SG - sitna glina (< 0,2 μ).

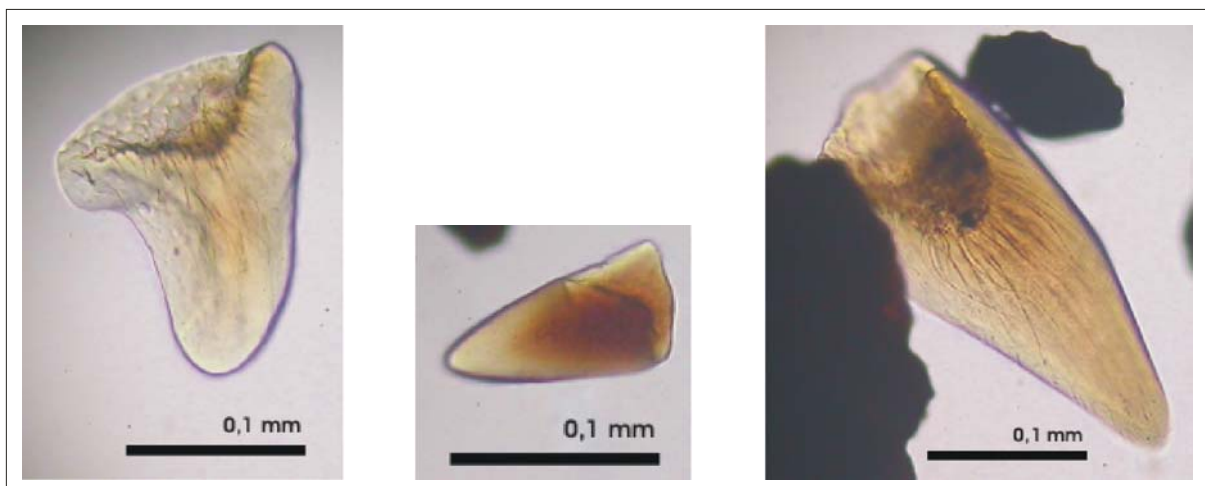
10.3. Sastav frakcija sitnog i srednjeg pijeska

10.3.1. REZULTATI MIKROSKOPIRANJA U PROLAZNOM I REFLEKTIRANOM SVJETLU

Sastav frakcije sitnog i srednjeg pijeska netopivih ostataka glinovitih sedimenata određen je u kompozitnim uzorcima sljedećih horizonata: Z1, Z2, Z3, L1-1, L1-2 i L2-2. U uzorcima horizonata L2-1 i L2-3 nije bilo dovoljno materijala za analizu. S obzirom na malu količinu materijala i nezadovoljavajuću separaciju na tešku i laku mineralnu frakciju, sadržaj je opisan bez naglašavanja u kojoj se frakciji nalazi.

Z1 - prvi glinoviti horizont s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara

U frakciji sitnog i srednjeg pijeska uzorka prvog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara dominantno se nalaze opaki minerali (limonitne čestice) bubrežastih i oštrobriđnih neprovidnih formi. Prozirna zrna odgovaraju dominantno feldspatima, kvarcu i česticama stijena. U bitno podređenom udjelu u uzorku su prisutni i granati, rutil, prizmatična zrna rompskih piroksena, epidoti, kloriti, hornblenda, biotit i cirkon. Među česticama stijena ima mikrokristalastih varijeteta koji su mogli nastati rekristalizacijom stakla. Najznačajniji nalaz su fosilni zubi riba apatitnog sastava (slika 10.18.).

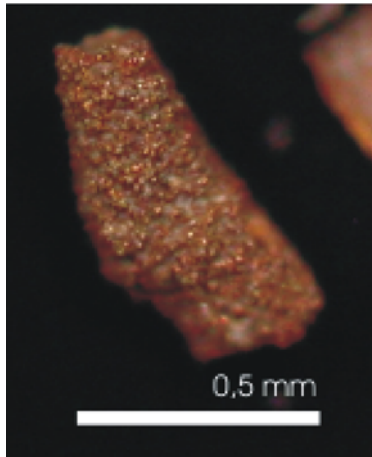


Slika 10.18. Fosilni zubi riba iz uzorka Z1 prvog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara.

Z2 - drugi glinoviti horizont s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara

U frakciji sitnog i srednjeg pijeska uzorka drugog glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara dominantno se nalaze zaobljeni fragmenti žute i narančaste boje,

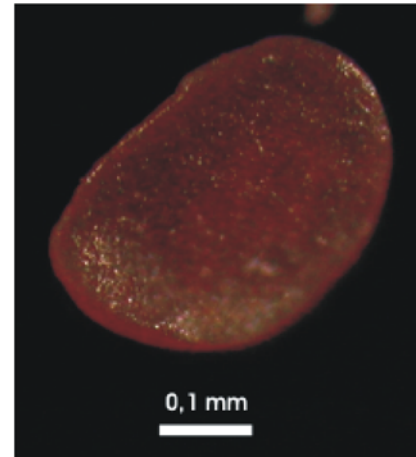
vjerojatno kvarc i feldspat s limonitnim prevlakama. Pirit je zastupljen u većoj količini u vidu zlatnožutih framboidalnih nakupina kuglastog ili valjkastog oblika (slika 10.19.). Valjkasti oblici mogli bi ukazivati na piritizirane korijenčiće ili ispune ihnofosila. Prozirni kvarc je prisutan, ali rijedak. I u ovom horizontu su nađeni zubi riba (slika 10.20.) apatitnog sastava i «školjakasti» fragmenti fosila, moguće ostrakoda (slika 10.21.). Posebnost ovog uzorka je jedna potpuno zaobljena staklasta čestica (slika 10.22.).



Slika 10.19.
Nakupina framboidalnog piritu valjkastog oblika.



Slika 10.20.
Zubi ribe.



Slika 10.21.
Fragment fosila.



Slika 10.22.
Staklasta čestica.

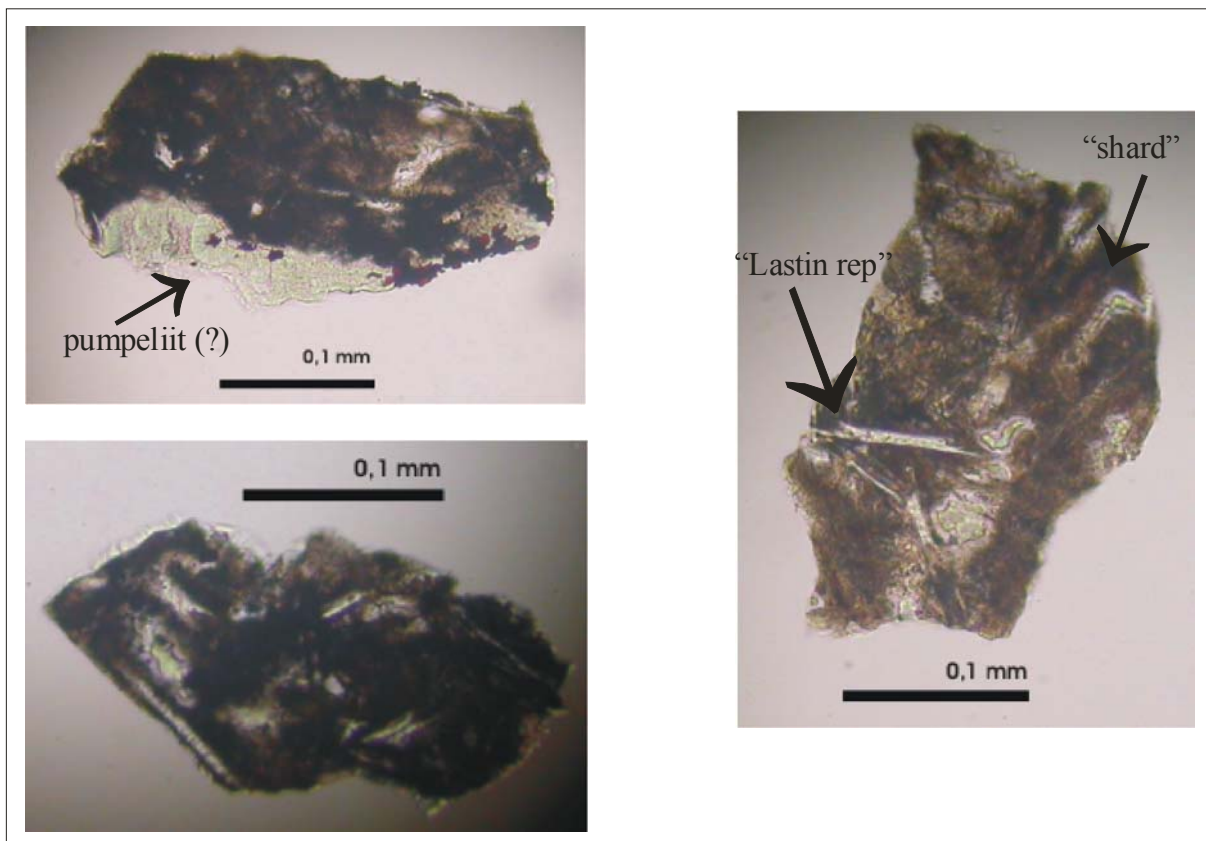
Z3 - treći glinoviti horizont s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara

U frakciji sitnog i srednjeg pijeska uzorka trećeg glinovitog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara dominiraju zučkasti fragmenti, vjerojatno zrnca kvarca i feldspata prevučena limonitom. Postoji i veliki broj prozirnih i mliječnih izometričnih, blago zaobljenih zrna čiji lom ukazuje na kvarc. Staklastih fragmenata gotovo da i nema, a nisu opaženi ni zubi riba. Najinteresantniji nalaz u ovom uzorku su pločasti fragmenti sjajnog

pirita/getita, s jedne strane uzdužno izbrazdani, a s druge bubrežasti. Mogli su nastati ispunjavanjem korjenskih rupa. Neki od njih tvore koraste geode. Mogli bi ukazivati na terestrički sediment.

L1-1 - prvi glinoviti horizont s profila Lakovići-jug

Najzanimljiviji nalaz u frakciji sitnog i srednjeg pijeska uzorka prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-jug su fragmenti piroklastita s djelomično alteriranim vulkanskim staklom (10.23.). Unutar čestica piroklastita uočavaju se agregirani srpasti fragmenti krhotina vulkanskog stakla (eng. «shards») te fragmenti krhotina oblika lastinog repa koji ukazuju na njihovo vulkansko podrijetlo. Budući da su čestice oštih bridova najvjerojatnije predstavljaju agregirane fragmente piroklastičnog materijala.



Slika 10.23. Fragmenti piroklastita u uzorku L1-1 prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-jug

Limonitizirane čestice su zastupljene u značajnijoj količini. Po oblicima variraju od oštrobriđnih do bubrežastih. Prisutni feldspati (ortoklas, mikroklin i plagioklas) se nalaze kao monomineralna i kao polimineralna zrna. Djelomično su zaobljeni i kaolinizirani. Kvarc je također prisutan, a čestice mikrokristalastog kvarca mogle bi ukazivati na izmijenjeno

vulkansko staklo ili čert. U uzorku su opaženi i granati i jedan mali cirkon oštih bridova. Neidentificirane prozirne izotropne čestice najvjerojatnije odgovaraju određenim presjecima fosfatnih (fosilnih) fragmenata, moguće zuba riba koji su također prisutni u uzorku.

L1-2 - prvi glinoviti horizont s profila Lakovići-jug

U frakciji sitnog i srednjeg pijeska uzorka drugog glinovitog horizonta s profila Lakovići-jug nalaze se prozirni cirkoni ili granati, te manji broj čestica mliječnobijele boje, vjerojatno feldspata.

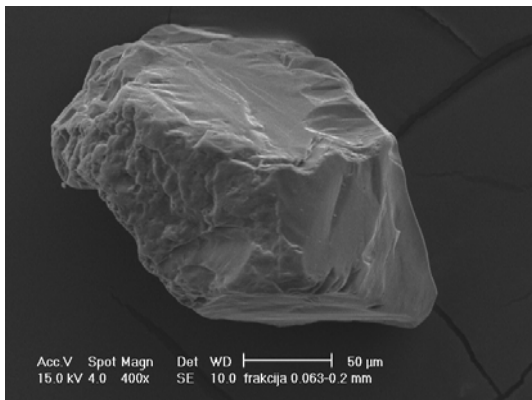
L-2-2 - drugi glinoviti horizont s profila Lakovići-sjever

U frakciji sitnog i srednjeg pijeska uzorka drugog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever dominiraju žućkasti fragmenti feldspata. Kvarcna zrna su izometrična, prozirna do mliječna i većih dimenzija od onih u prethodnim uzorcima. Treba naglasiti da su kvarcna zrna zaobljena što isključuje direktno vulkansko podrijetlo. Zelene čestice upućuju na moguće prisustvo epidota. I u ovom je uzorku nađen apatitni zub ribe.

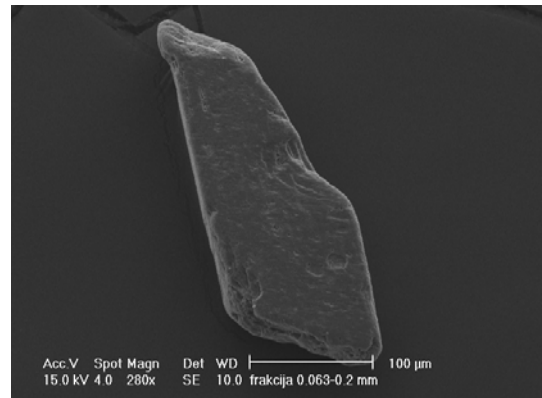
10.3.1. REZULTATI ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE

Morfologija čestica (pretežno kvarca i feldspata) granulometrijskih frakcija 63-200 μm i 200-630 μm i manjih gustoća od 2,89 g/cm^3 (izdvojene bromoformom i očišćene od magnetskih minerala magnetskim separatorom) uzorka SB18 (s profila Seline) iz prethodnih istraživanja (**Ottner, 1999; Ottner i dr., 1999**) analizirana je elektronskom mikroskopijom. Određena je s obzirom na formu, sferičnost i zaobljenost (**Tucker, 1981**). Forme istraživanih čestica su izdužene do izometrične (slika 10.24.A, B, C). Sferičnost nije vidljiva ili je umjerena. Zaobljenost se može uglavnom opisati sa 1 do 2 (tj. uglato do uglato s početnim zaobljavanjem rubova) na ljestvici od 0 (vrlo uglato) do 5 (vrlo zaobljeno), iako postoje i vrlo uglate čestice (**Pettijohn i dr., 1973**). Površina čestica također ovisi o okolišu taloženja. Pojedina zrna imaju školjkasti lom (slika 10.24.D), no ne i strije koje bi ukazivale na glacialne sedimente. Tragovi udara V-oblika (slika 10.24.E) koji ukazuju na okoliše s visokom energijom također su opaženi. Uobičajene su za obale (plaže) i za riječne tokove. Karakteristike pustinjskih čestica (velika zaobljenost i sferoidalnost, te površina bez sjaja) nisu uočene, iako su pojedina zrna vrlo slične morfologije kvarcnim zrnima eolske prašine iz Katara čiju je SEM mikrofotografiju objavio **Pye (1987)**. Pravilne "bipiramidalne" forme kvarcnih zrna kakve su zabilježili **Bohor i Triplehorn (1993)** u «tonesteinima» i koje

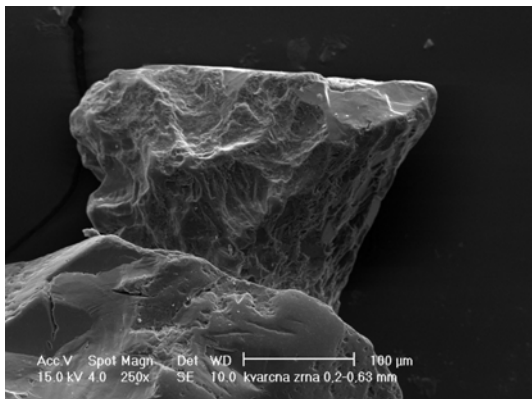
ukazuju na vulkansko podrijetlo nisu opažene. U frakciji sitnog pijeska nađeno je i jedno zrno potpuno pravilne izdužene forme. Vjerojatno predstavlja autigeni feldspat (slika 10.24.F).



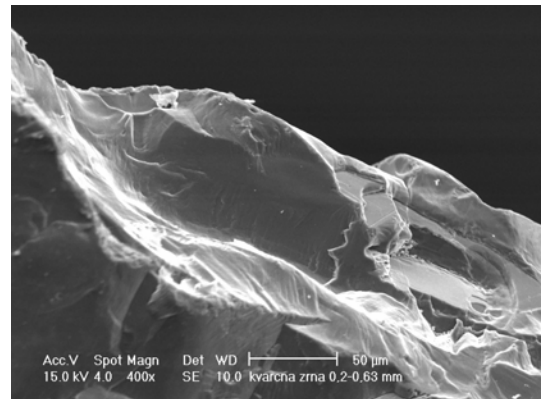
A



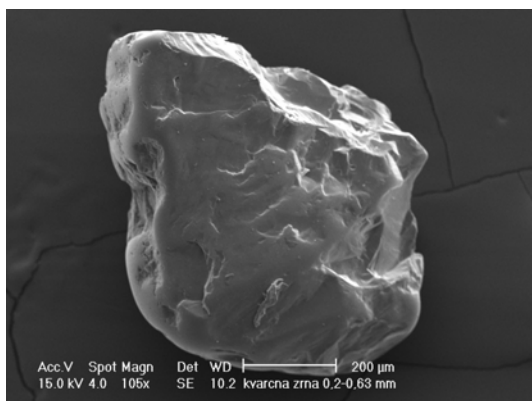
B



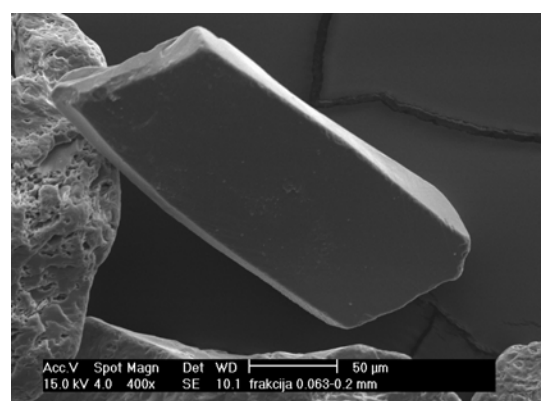
C



D



E



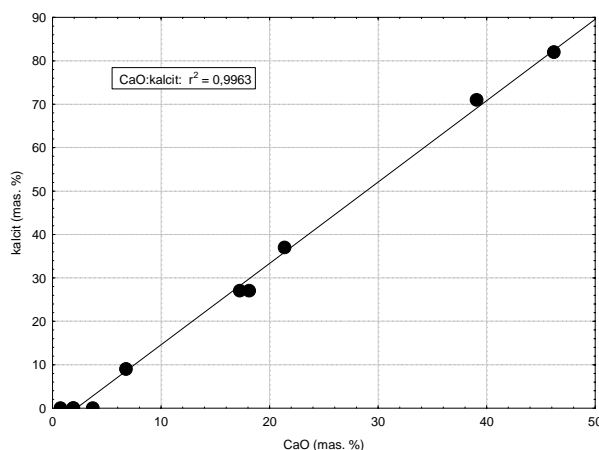
F

Slika 10.24. SEM fotografije lake frakcije čestica sitnog i srednjeg pijeska uzorka SB18 s profila Seline

11. REZULTATI KEMIJSKIH ANALIZA

11.1. Sadržaj glavnih kemijskih elemenata

Sadržaj glavnih elemenata (izražen u obliku oksida) određen je u uzorcima 3. horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara, u uzorcima 2. horizonta s profila Lakovići-jug, u dva uzorka iz leća koje pripadaju 2. horizontu s profila Lakovići-sjever, u netopivim ostacima vapnenaca iz podina navedenih horizontata, te u netopivom ostatku uzorka prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever (prilog 8). Sadržaj ukupnog ugljika i sumpora svih uzoraka glinovitih sedimenata i svih netopivih ostataka uzoraka vapnenaca prikazan je u poglavlju 11.4.



Slika 11.1. Korelacija između udjela kalcijevog oksida i udjela kalcita u originalnim uzorcima glinovitih sedimenata.

Uzorci glinovitih sedimenata koji ne sadrže značajnije količine karbonatnog detritusa sadrže oko 50 % SiO_2 i oko 20 % Al_2O_3 , a osim o prisutnim mineralima glina, udjeli oksida ovise i o količini prisutnog kvarca i kalcita. Udio CaO uglavnom ovisi o udjelu kalcita u uzorcima, korelacija iznosi čak 0,996 (slika 11.1.). U uzorcima koji ne sadrže karbonate (što je uz rendgenske analize potvrđeno i kalcimetrijom), ukupni kalcij može se pripisati međuslojnim kationima u smektitnoj komponenti (uzorci Z3-Gb; L1-2Gb; i uzorci iz leća L2-2 horizonta), budući da ne sadrže minerale koji u svojoj strukturi sadrže kalcij. S obzirom da CaO i gubitak žarenjem jako utječu na omjere ostalih glavnih elemenata, rezultati analiza preračunati su na sediment bez kalcita (iz ukupnog CaO oduzet CaO izračunat iz rezultata kalcimetrije) i bez udjela koji je izgubljen žarenjem (tablica 11.1.). Ukoliko se iz kemijskog sastava izuzmu gubitak žarenjem i udio CaO, mogu se pratiti trendovi koncentracija glavnih elemenata unutar pojedinih horizontata, te se mogu uspoređivati koncentracije glavnih

elemenata unutar glinovitih sedimenata s onima unutar netopivog ostatka uzoraka vapnenaca iz podine (slika 11.2).

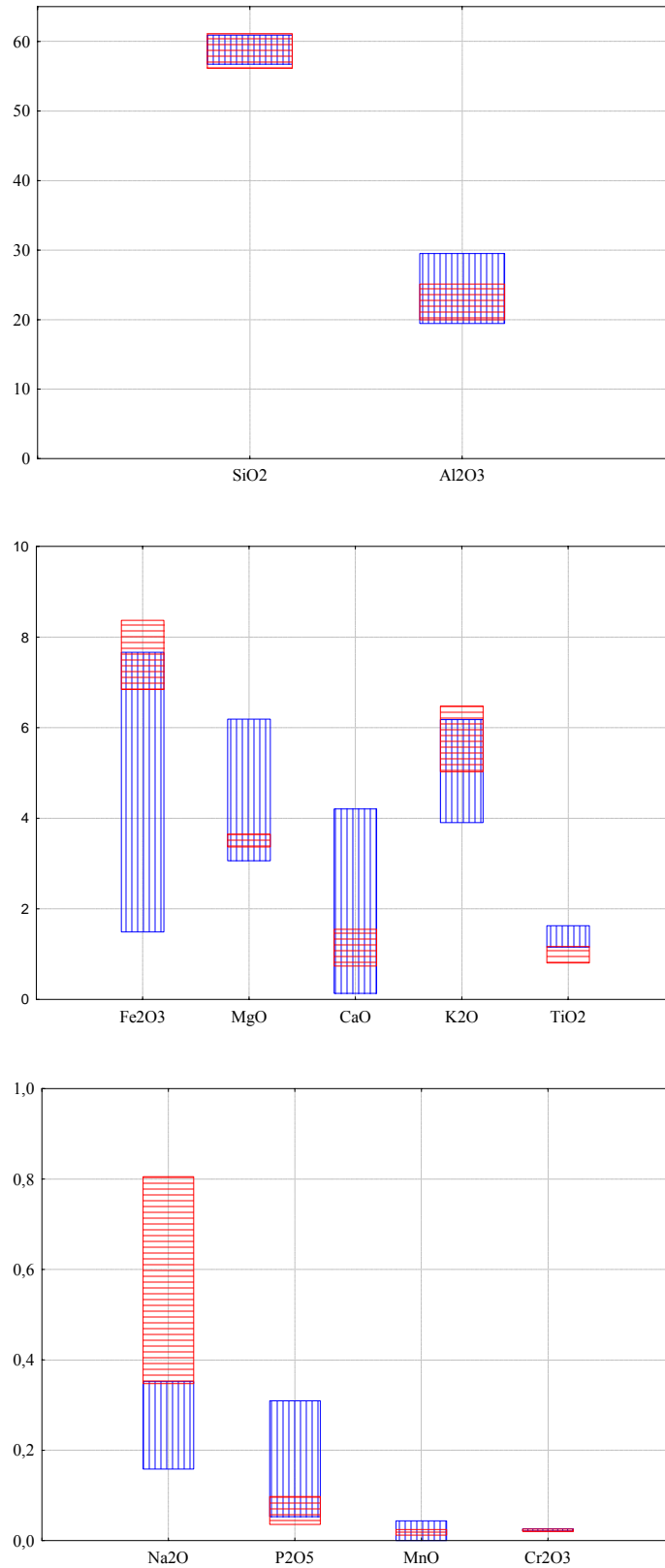
Tablica 11.1. Sadržaj glavnih elemenata u odabranim uzorcima glinovitih sedimenata i netopivim ostacima uzorka vapnenaca iz podine u mas. %.

Napomena: svedeno na 100 mas.% bez gubitka žarenjem i CaO iz kalcita (objašnjeno u tekstu).

Legenda: *- netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever; IGD – ispod granice detekcije.

	UZORAK	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	ZBROJ
Glinoviti sedimenti	Z3-Gd	60,02	19,45	7,66	3,79	1,27	0,18	6,18	1,35	0,05	0,02	0,025	100,00
	Z3-Gc	59,31	20,84	6,59	3,57	1,94	0,17	6,14	1,31	0,07	0,01	0,026	100,00
	Z3-Gb	57,54	20,72	6,55	3,45	4,20	0,16	6,01	1,26	0,08	0,01	0,025	100,00
	Z3-Ga	57,43	20,43	6,85	3,74	4,21	0,17	5,92	1,16	0,06	0,02	0,025	100,00
	L1-2Gd	57,66	27,10	4,75	4,52	0,13	0,35	5,23	1,33	0,22	0,04	0,022	100,00
	L1-2Gc	56,74	28,55	2,62	3,24	2,80	0,33	4,15	1,44	0,10	IGD	0,022	100,00
	L1-2Gb	57,72	29,50	1,49	3,18	2,31	0,31	3,91	1,50	0,06	IGD	0,021	100,00
	L1-2Ga	56,94	25,99	4,02	6,19	0,18	0,31	4,80	1,24	0,31	IGD	0,023	100,00
	L2-LLC	60,92	24,73	3,54	3,06	0,84	0,23	5,14	1,43	0,08	0,01	0,024	100,00
	L2-2GDL	57,07	24,44	4,70	3,72	2,20	0,17	5,98	1,63	0,06	0,01	0,027	100,00
Netopivi ostaci vapnenaca	Z-3P	61,08	19,97	6,84	3,61	0,74	0,81	6,02	0,81	0,08	0,02	0,022	100,00
	L2-2P	59,75	20,57	7,22	3,40	1,03	0,35	6,48	1,10	0,05	0,02	0,022	100,00
	L2-1G*	56,12	25,11	6,87	3,65	1,55	0,37	5,03	1,17	0,10	0,01	0,026	100,00
	L1-2P	58,16	21,73	8,37	3,37	1,06	0,62	5,56	1,04	0,04	0,02	0,020	100,00

Udio SiO₂ relativno je ujednačen i podjednak u oba tipa uzoraka. U glinovitim sedimentima kreće se od 56,74 % do 60,92 %, a u netopivim ostacima od 56,12 % do 61,08 %. Blagi porast od podine prema krovini zabilježen je u 3. horizontu s profila u zasjeku ceste (Z3). Udjeli Al₂O₃ kreću se između 19,45 % i 29,50 % za glinovite sedimente, te između 19,97 % i 25,22 % u netopivim ostacima. Unutar analiziranih horizonata ne postoji trend promjene koncentracija. Osim o prisutnim mineralima glina, udjeli SiO₂ i Al₂O₃ ovise i o količini prisutnog K-feldspata, kvarca i moguće plagioklasa. Sadržaj Fe₂O₃ u uzorcima glinovitih sedimenata iz zasjeka ceste (6,55-7,66 %) izrazito se razlikuje od onog iz glinovitih sedimenata kamenoloma Lakovići (1,49-4,75 %). Visoki udio Fe₂O₃ u horizontu Z3 može se objasniti prisustvom pirita koji su u istim uzorcima utvrđeni rendgenskom difrakcijom. Udio Fe₂O₃ nije značajnije koreliran sa sumporom (rezultati analize sumpora prikazani su u poglavlju 11.4.), što znači da se željezo i/ili sumpor nalaze i u nekim drugim mineralima, ili što je vjerojatnije da je sumpor vezan za organsku tvar, a željezo se jednim dijelom nalazi i u amorfnoj komponenti i unutar oktaedarske mreže illitno-smektitnih glina. Unutar pojedinih glinovitih horizonata ne postoji vertikalni trend u promjeni koncentracija pojedinih elemenata. Koncentracije željeza unutar netopivih ostataka bliske su onima iz glinovitih sedimenata



Slika 11.2. Raspon (minimum do maksimum) glavnih elemenata u uzorcima glinovitih sedimenata (plavo) i netopvim ostacima vapnenaca iz podine (crveno) izražen u mas.%. Kalcijev oksid preračunat je na nekarbonatne faze, a gubitak žarenjem nije uzet u obzir.

horizonta Z3 (i u jednim i u drugima utvrđen je pirit rendgenskom difrakcijom). Udio MgO vrlo je ujednačen i kreće se oko 3,5 % i u glinovitim sedimentima i u netopivim ostacima vapnenaca. Jedini uzorak koji se ističe po udjelu MgO je L1-2Ga koji sadrži gotovo duplo veću količinu (6,19 %). Navedeni uzorak sadrži veliku količinu kalcita (82 mas. %). Difraktogram uzorka ne ukazuje da je kalcit visokomagnezijski, što i nije bilo za očekivati s obzirom na starost sedimenta. U uzorku nije opažen ni vermikulit, niti neka druga mineralna faza koja bi mogla sadržavati značajnije količine magnezija. Udio CaO je varijabilan. U horizontu Z3 postoji jasan trend povišenja vrijednosti s dubinom (tablica 11.1.). Raspon mu je mnogo širi u glinovitim uzorcima nego u netopivim ostacima karbonata. Udio CaO ovisi uglavnom o međuslojnim kationima u smektitnoj komponenti, no jednim dijelom vjerojatno i o kalcitu koji se nije u potpunosti otopio u puferu (netopivi ostaci). Sadržaj Na₂O jasno se razlikuje u netopivim ostacima od onog u glinovitim sedimentima (slika 11.2.). U netopivom ostatku iz podine horizonta Z3 veći je za više od četiri puta u odnosu na sadržaj u glinovitim sedimentima istog horizonta. Moguće objašnjenje je onečišćenost uzorka natrijevim acetatom koji je zaostao u uzorku nakon odstranjivanja karbonata. U tom uzorku postoje indicije o prisustvu plagioklasa koji također može biti izvor natrija. Udio K₂O u horizontu Z3 vrlo je ujednačen za razliku od drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2). Udio K₂O ovisi o udjelu illitične komponente, te K-feldspata. Kemijska analiza potvrđuje rezultate rendgenske difrakcije prema kojoj se uzorci iz horizonta Z-3 pretežno sastoje od illitičnog materijala, dok uzorci iz horizonta L1-2 sadrže i znatne količine interstratificiranih illita/smektita, a pojedini i vermikulit (poglavlje 12.1. i 12.2.). Nažalost, značajniji trend u promjeni koncentracija K₂O unutar horizonata nije nađen. U prijašnjim istraživanjima u profilu Seline uočen je značajan trend povećanja udjela K₂O prema vrhu, koji je ukazivao na povećanje udjela illitičnog materijala prema površini (Ottner, 1999; Ottner i dr., 1999; Durn i dr., 2003; Durn i dr., 2006) i bio dodatni pokazatelj obogaćenja u pedogenetskom okolišu. Sadržaj TiO₂ viši je u netopivim ostacima vapnenaca nego u glinovitim sedimentima (slika 11.2). Sadržaj P₂O₅, MnO i Cr₂O₃ vrlo je nizak i ne pokazuje trendove promjene unutar glinovitih horizonata, kao ni značajnije razlike između glinovitih sedimenata i netopivih ostataka vapnenaca iz podine.

11.2. Sadržaj elemenata u tragovima

Sadržaj elemenata u tragovima određen je u istim uzorcima u kojima je određen i sadržaj glavnih elemenata (prilozi 9 i 10). S obzirom na vrlo promjenjiv, i u nekim uzorcima vrlo visok udio kalcita detritalnog porijekla, zbog boljeg razlučivanja ponašanja elemenata u

glinovitim sedimentima i netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine, rezultati su normalizirani na jedan od najnemobilnijih elemenata, skandij (Shotyk i dr., 2000), koji je sastavni dio frakcije sedimenata i tala. Postoje i mnogi drugi nemobilni elementi koji se koriste za normalizaciju (Al, TiO₂, Zr, Li, Ni, Fe, Co), kao i granulometrijski sastav ili ukupni ugljik. Prednosti upotrebe skandija ispred ostalih elemenata opisane su u Mesić (2004). Rezultati normalizacije prikazani su u tablicama 11.2 i 11.3.

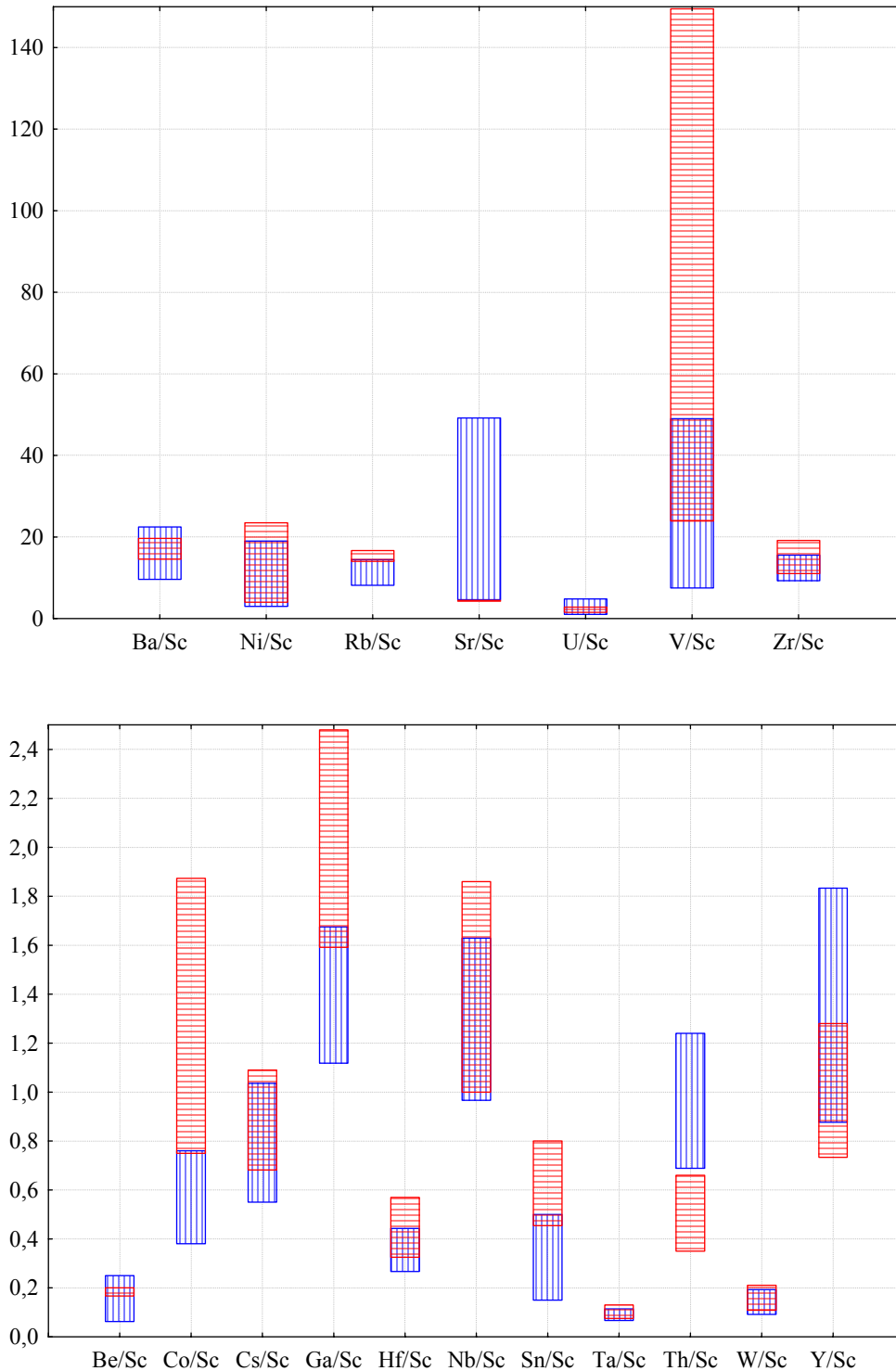
Tablica 11.2. Sadržaj refraktornih elemenata u tragovima, analiziran u ekstraktu taline odabranih uzoraka glinovitih sedimenata i netopivih ostataka uzorka vapnenaca iz podine, normaliziran na skandij.

Legenda: *- netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever.

	UZORAK	Ba/Sc	Co/Sc	Ga/Sc	Hf/Sc	Nb/Sc	Ni/Sc	Rb/Sc	Sn/Sc	Sr/Sc	U/Sc	V/Sc	W/Sc	Zr/Sc	Y/Sc
Glinoviti sedimenti	Z3-Gd	17,44	0,38	1,21	0,44	1,33	3,00	14,22	0,20	31,10	1,06	12,90	0,13	15,10	1,32
	Z3-Gc	16,78	0,56	1,15	0,34	1,16	4,38	13,61	0,19	16,44	1,24	13,06	0,12	12,12	0,98
	Z3-Gb	15,94	0,51	1,12	0,35	1,09	3,59	12,71	0,18	9,10	1,51	9,00	0,11	11,54	0,88
	Z3-Ga	15,14	0,69	1,18	0,33	1,06	6,50	14,44	0,17	45,22	1,73	7,50	0,09	11,11	0,98
	L1-2Gd	12,40	0,73	1,68	0,40	1,43	19,00	11,65	0,50	39,65	4,80	12,00	0,18	13,98	1,73
	L1-2Gc	16,80	0,76	1,36	0,44	1,55	15,30	9,96	0,30	12,50	3,07	11,90	0,19	14,52	1,30
	L1-2Gb	16,20	0,64	1,34	0,44	1,63	11,71	9,83	0,21	7,60	2,49	9,57	0,19	15,56	1,29
	L1-2Ga	9,63	0,70	1,20	0,27	0,97	13,33	8,17	0,33	49,20	2,47	49,00	0,10	9,30	1,83
	L2-LLC	22,46	0,57	1,29	0,38	1,29	7,00	11,40	0,19	4,65	2,13	10,38	0,15	13,43	0,96
	L2-2G DL	13,50	0,57	1,24	0,35	1,32	6,20	9,85	0,15	5,73	4,14	11,55	0,14	12,57	0,92
Netopivi ostaci vapnenaca	Z-3P	16,93	0,75	1,59	0,33	1,00	4,00	16,69	0,58	4,48	1,53	23,92	0,11	11,04	0,73
	L2-2P	19,50	1,06	2,04	0,45	1,45	9,45	14,00	0,55	4,40	2,02	40,36	0,17	15,55	0,90
	L2-1G*	14,60	0,86	2,48	0,57	1,86	23,50	15,94	0,80	4,35	2,78	149,50	0,21	19,18	1,28
	L1-2P	19,68	1,87	2,09	0,43	1,41	18,18	15,00	0,45	4,27	2,79	70,64	0,14	14,14	0,99

Elementi u tragovima analizirani u ekstraktu taline odabranih uzoraka (tablica 11.2.) mogu se podijeliti u tri grupe. Oni čije su koncentracije normalizirane na skandij podjednake u netopivim ostacima i u glinovitim sedimentima (Ba, Be, Ni, U, Zr, Cs, Hf, Nb, Ta i W), one s višim vrijednostima u netopivim ostacima (Rb, V, Co, Ga, Hf i Sn) i one s višim vrijednostima u glinovitim sedimentima (Sr, Th, Y), (slika 11.3.). Iako u horizontu Z-3 postoji blagi porast koncentracija pojedinih elemenata prema vrhu (Ba, Nb, Zr), s obzirom na vrlo male promjene ne može se tvrditi da je to indikacija za određeni zaključak. Ono što se jako ističe su vrlo visoke vrijednosti normaliziranog vanadija u netopivim ostacima (slika 11.3), osobito u netopivom ostatku prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever (L2-1G) koja iznosi 150. Vanadij je vrlo visok u najdublje uzetom uzorku glinovitog horizonta L1-2,

kao i u netopivom ostatku njegove neposredne podine (tablica 11.2.). Uz vanadij, u netopivim ostacima uzorka L2-1G, kao i u netopivom ostatku podine drugog horizonta s profila Lakovići-jug povišene su i vrijednosti nikla (tablica 11.2.).



Slika 11.3. Raspon (minimum do maksimum) koncentracija refraktornih elemenata u tragovima normaliziranih na skandij u uzorcima glinovitih sedimenata (plavo) i netopivim ostacima vapnenaca iz podine (crveno).

Tablica 11.3. Sadržaj elemenata u tragovima, ekstrahiranih zlatotopkom iz odabranih uzoraka glinovitih sedimenata i netopivih ostataka uzorka vapnenaca iz podine, normaliziran na skandij.

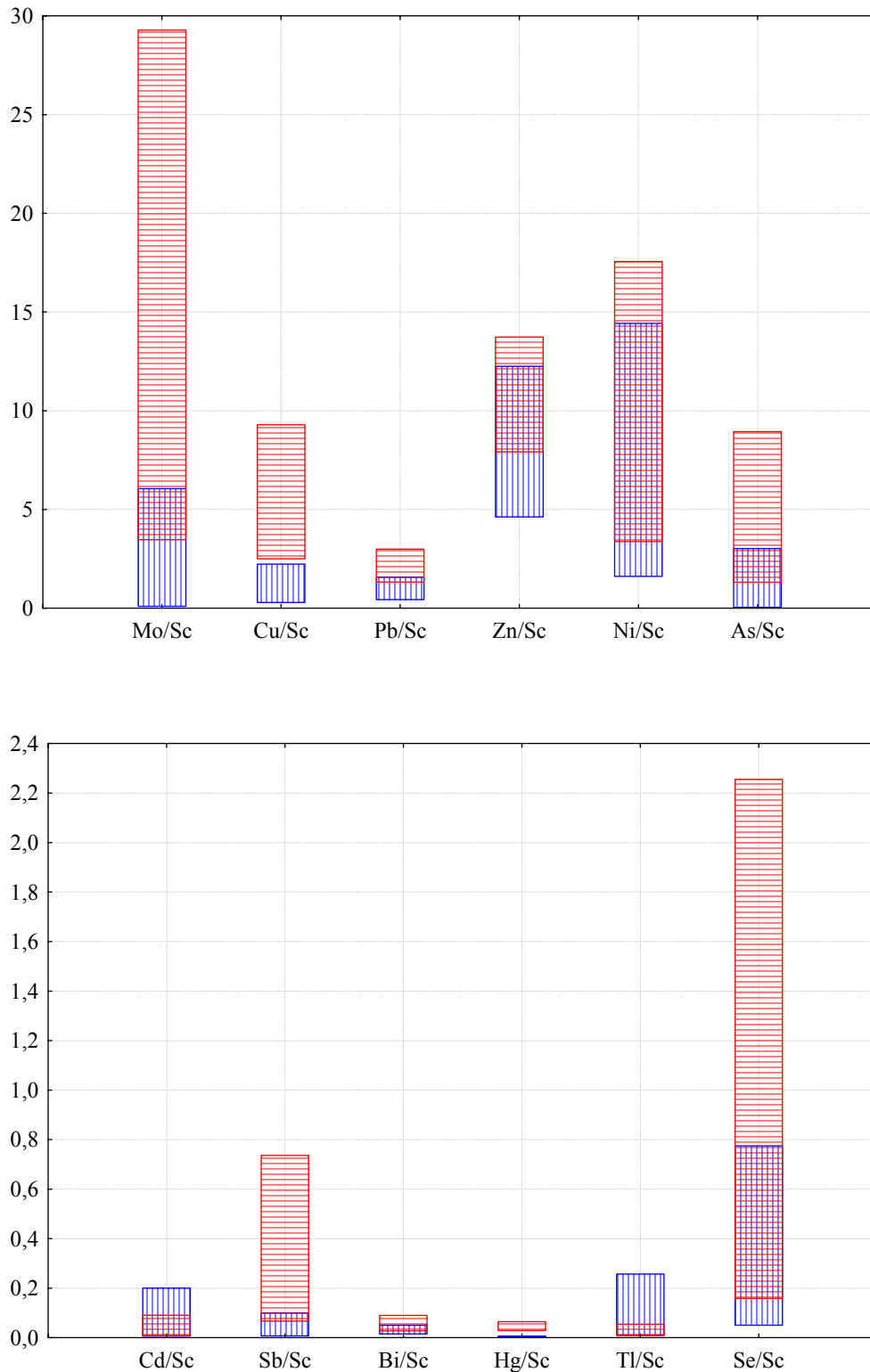
Legenda: *- netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever.

	UZORAK	Mo/Sc	Cu/Sc	Pb/Sc	Zn/Sc	Ni/Sc	As/Sc	Cd/Sc	Sb/Sc	Bi/Sc	Ag/Sc	Au/Sc	Hg/Sc	Tl/Sc	Se/Sc
Glinoviti sedimenti	Z3-Gd	2,34	0,59	0,72	8,10	1,61	3,02	-	0,02	0,02	-	-	0,00	0,01	0,06
	Z3-Gc	2,94	0,67	0,73	5,44	3,16	1,17	0,07	0,04	0,02	-	0,11	0,00	0,11	0,19
	Z3-Gb	5,39	0,49	0,71	5,06	2,59	1,89	0,04	0,08	0,02	-	0,03	0,00	0,24	0,10
	Z3-Ga	3,98	0,57	0,58	5,58	4,90	1,63	0,08	0,06	0,02	-	0,07	0,00	0,17	0,11
	L1-2Gd	6,05	0,48	1,03	12,25	14,43	2,53	0,20	0,10	0,03	-	-	0,01	0,10	0,78
	L1-2Gc	2,15	1,39	0,92	10,40	10,32	1,34	0,13	0,02	0,05	0,01	-	0,01	0,20	0,37
	L1-2Gb	0,09	0,29	0,59	8,64	7,66	0,04	0,01	0,01	0,04	-	-	0,01	0,26	0,05
	L1-2Ga	2,10	2,23	1,57	8,67	8,97	0,73	0,13	0,07	0,03	-	0,37	0,00	0,10	0,20
	L2-LLC	0,89	0,43	0,49	4,63	4,74	0,53	0,01	0,03	0,02	-	0,03	0,00	0,19	0,16
	L2-2G DL	3,27	0,51	0,43	4,85	4,90	0,71	0,09	0,05	0,02	-	-	0,00	0,07	0,14
Netopivi ostaci vapnenaca	Z-3P	5,08	2,50	1,34	7,92	3,38	1,32	0,01	0,07	0,03	0,04	0,44	0,03	0,02	0,16
	L2-2P	6,99	9,29	1,32	13,73	8,45	2,82	0,03	0,26	0,04	0,05	0,15	0,05	0,01	0,65
	L2-1G*	3,47	6,78	2,99	8,80	17,56	2,71	0,04	0,12	0,09	0,12	0,50	0,04	0,03	1,14
	L1-2P	29,28	8,16	1,40	11,09	16,44	8,95	0,09	0,74	0,03	0,09	0,17	0,06	0,05	2,25

Metali ekstrahirani zlatotopkom (tablica 11.3.) također se mogu podijeliti u one koji su podjednako zastupljeni u netopivom ostatku vapnenca i u glinovitom sedimentu (Bi), one s višim vrijednostima u netopivim ostacima (Mo, Cu, Pb, As, Sb, Hg, Se i djelomično Zn, Ni i Cd,), kojih je ujedno i najviše, te one s višim vrijednostima u glinovitim sedimentima (Cd i Tl), (slika 11.4.). Ni u slučaju ovih elemenata ne postoje jasniji trendovi unutar pojedinih horizonata. Molibden, cink, nikal, kadmij, arsen, antimon i selen povišeni su u vršnom dijelu horizonta L1-2. Od netopivih ostataka, po visokim udjelima pojedinih elemenata (Mo, Cu, Ni, As, Sb, Se) ističe se podina glinovitog horizonta L1-2.

Povišeni udjeli pojedinih elemenata u tragovima (V, Mo, Sb, Cu, Co) u netopivim ostacima uzoraka vapnenaca vjerojatno su rezultat puno višeg sadržaja organske tvari u tim uzorcima.

Jasan trend smanjenja vanadija, urana, sumpora, bakra, cinka i molibdena s dubinom pokazali su rezultati kemijskih analiza uzoraka glinovitih sedimenata s profila Seline u prethodnim istraživanjima (Ottner, 1999; Ottner i dr., 1999; Durn i dr., 2003; Durn i dr., 2006), te se zaključilo da je to posljedica crpljenja metala iz tla biljkama, što je dovelo do obogaćenja površinskog sloja tla metalima nakon njihovog raspadanja.



Slika 11.4. Raspon (minimum do maksimum) koncentracija elemenata u tragovima (u ekstraktu zlatotopke) normaliziranih na skandij u uzorcima glinovitim sedimentata (plavo) i netopvim ostacima vapnenaca iz podine (crveno).

11.3. Sadržaj elemenata rijetkih zemalja

Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE) u uzorcima glinovitim sedimenta i netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine prikazani su u tablici 11.4. Analiza REE provedena je na originalnim uzorcima glinovitim sedimenta, koji uz gline sadrže i značajne količine silta (osobito uzorci iz trećeg horizonta s profila u zasjeku ceste i drugog horizonta s profila Lakovići-jug. Siltna frakcija pretežno je karbonatna, uz neznatne količine ostalih minerala lake frakcije i neznatne količine minerala teške frakcije. Pretpostavljeno je da karbonat neće utjecati na koncentracije REE, niti na njihovu raspodjelu, budući da je u prethodnim istraživanjima (Ottner, 1999; Durn i dr., 2001) analizirana i vapnenačka podina koja je pokazala vrlo niske vrijednosti REE (uglavnom daleko niže od 10 % vrijednosti koncentracija pojedinog elementa u kompozitu europskog šejla), kao i podjednaku raspodjelu REE onoj u kompozitu europskog šejla).

Tablica 11.4. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE) u uzorcima glinovitim sedimenta i netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine u mg/kg.

Legenda: *- netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever; ch – hondrit; EŠ – kompozit europskog šejla.

	UZORAK	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Glinoviti sedimenti	Z3-Gd	19,8	40,7	4,70	16,7	3,0	0,51	2,37	0,44	2,36	0,43	1,47	0,25	1,57	0,25
	Z3-Gc	24,0	50,9	5,75	19,9	3,5	0,56	2,47	0,47	2,71	0,53	1,82	0,29	2,00	0,30
	Z3-Gb	24,1	49,0	5,44	18,2	3,1	0,55	2,40	0,45	2,54	0,52	1,81	0,27	1,83	0,30
	Z3-Ga	18,2	39,0	4,31	15,1	2,6	0,44	1,85	0,36	2,00	0,38	1,41	0,22	1,43	0,22
	L1-2Gd	10,3	20,2	2,34	8,1	1,6	0,29	1,23	0,22	1,25	0,24	0,83	0,12	0,84	0,12
	L1-2Gc	15,5	33,1	3,65	13,3	2,2	0,40	1,77	0,37	2,15	0,46	1,60	0,28	1,77	0,28
	L1-2Gb	18,2	38,8	4,26	14,5	2,6	0,46	2,18	0,47	3,02	0,60	2,20	0,36	2,44	0,39
	L1-2Ga	8,1	19,5	2,36	8,8	1,6	0,32	1,25	0,22	1,11	0,19	0,61	0,09	0,65	0,09
	L2-LLC	21,1	42,5	4,82	16,7	2,9	0,49	2,38	0,45	2,67	0,53	1,90	0,30	2,00	0,34
	L2-2GDL	28,5	57,7	6,47	22,2	3,9	0,63	2,82	0,57	3,11	0,65	2,26	0,37	2,46	0,4
Netopivi ostaci	Z-3P	16,8	34,9	3,85	14	2,3	0,39	1,47	0,28	1,51	0,31	1,02	0,19	1,16	0,18
	L2-2P	19,5	40,1	4,29	16,6	2,5	0,43	1,70	0,32	1,66	0,37	1,18	0,21	1,32	0,21
	L2-1G*	16,5	33,8	3,62	13,6	2,2	0,39	1,67	0,35	1,96	0,44	1,44	0,25	1,60	0,25
	L1-2P	20,9	41,4	4,48	16,8	2,5	0,42	1,64	0,30	1,57	0,32	1,01	0,17	1,12	0,19
	ch	0,24	0,64	0,10	0,47	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,06	0,17	0,03	0,17	0,03
	EŠ	41,1	81,3	10,4	40,1	7,3	1,52	6,03	1,05	-	1,2	3,55	0,56	3,29	0,58

Za prikaz raspodjele elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitim sedimenta i netopivim ostacima vapnenaca iz podine korišteni su i sljedeći parametri: (1) zbroj koncentracija svih REE (Σ REE u mg/kg; u nju su uključeni elementi La-serije bez skandija-Sc i prometija-Pm); (2) zbroj koncentracija lakih elemenata rijetkih zemalja (Σ LREE u mg/kg; elementi od lantana-La do samarija-Sm, bez Pm); (3) zbroj teških elemenata rijetkih zemalja

(Σ HREE u mg/kg; elementi od gadolinija-Gd do lutecija-Lu); (4) omjer zbroja koncentracija lakih elemenata rijetkih zemalja i zbroja teških elemenata rijetkih zemalja (Σ LREE / Σ HREE); (5) omjer normaliziranih vrijednosti lantana i iterbija na hondrite $(La/Yb)_{ch}$, (6) omjer normaliziranih vrijednosti lantana-La i iterbija-Yb na kompozit europskih šejlova $(La/Yb)_{E\check{S}}$ i (7) omjer normalizirane koncentracije europija (Eu) i geometrijske sredine samarija (Sm) i terbija (Tb), tj. iznos europijeve anomalije $(Eu/Eu^* = Eu_{ch} / \sqrt{(Sm_{ch} \times Tb_{ch})})$, (**Taylor i McLennan, 1985**, modificirano). Modifikacija izračuna europijeve anomalije odnosi se na upotrebu terbija umjesto gadolinija u formuli budući da su analitički podaci za terbij pouzdaniji (**Lugović, usmeno priopćenje**). Navedene vrijednosti prikazane su u tablici 11.5.

Tablica 11.5. Parametri raspodjele elemenata rijetkih zemalja (REE) u uzorcima glinovitih sedimenata i netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine. Opis parametara nalazi se u tekstu.

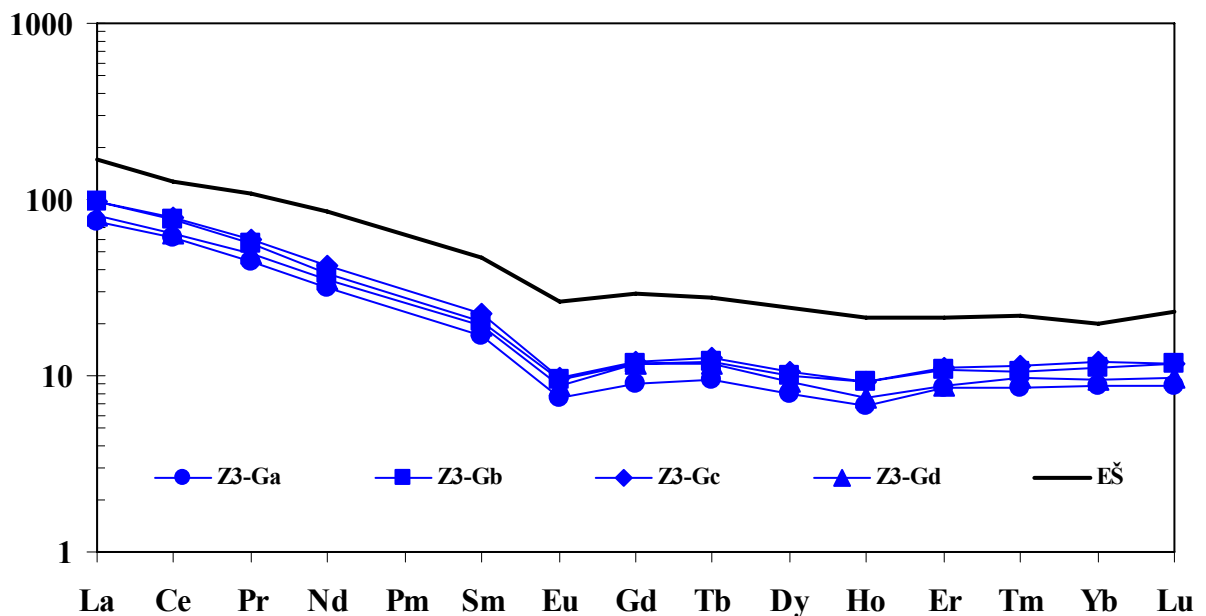
Legenda: *- netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever).

	uzorak	Σ REE (mg/kg)	Σ LREE (mg/kg)	Σ HREE (mg/kg)	Σ LREE/ Σ HREE	$(La/Yb)_{ch}$	$(La/Yb)_{E\check{S}}$	Eu/Eu*
Glinoviti sedimenti	Z3-Gd	94,55	84,9	9,14	9,29	8,51	1,01	0,60
	Z3-Gc	115,20	104,05	10,59	9,83	8,10	0,96	0,61
	Z3-Gb	110,51	99,84	10,12	9,87	8,89	1,05	0,57
	Z3-Ga	87,52	79,21	7,87	10,06	8,59	1,02	0,58
	L1-2Gd	47,68	42,54	4,85	8,77	8,28	0,98	0,71
	L1-2Gc	76,83	67,75	8,68	7,81	5,91	0,70	0,54
	L1-2Gb	90,48	78,36	11,66	6,72	5,03	0,60	0,58
	L1-2Ga	44,89	40,36	4,21	9,59	8,41	1,00	0,64
	L2-LLC	99,08	88,02	10,57	8,33	7,12	0,84	0,56
	L2-2G DL	132,04	118,77	12,64	9,40	7,82	0,93	0,60
Netopivi ostaci	Z-3P	78,36	71,85	6,12	11,74	9,78	1,16	0,64
	L1-2P	90,39	82,99	6,97	11,91	9,97	1,18	0,63
	L2-1G*	78,07	69,72	7,96	8,76	6,96	0,83	0,58
	L2-2P	92,82	86,08	6,32	13,62	12,60	1,49	0,63
	CH	2,60	1,61	0,93	1,72	1	0,12	0,76
	EŠ	197,98	180,2	16,26	11,08	8,43	1	0,72

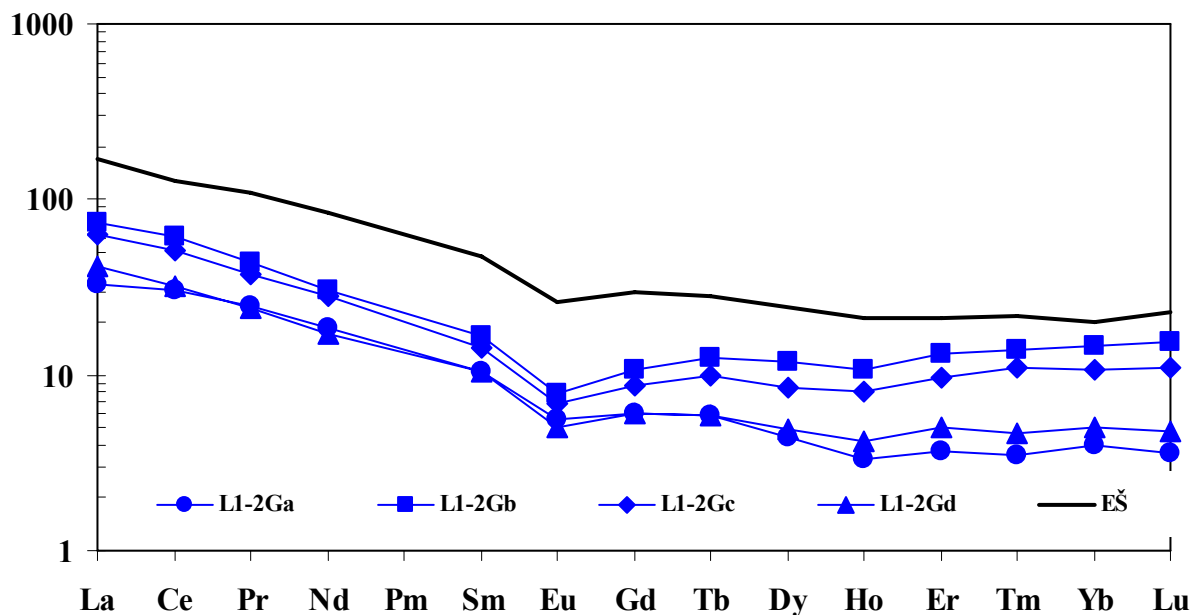
Grafički prikazi odnose se također na normalizirane vrijednosti koncentracija na hondrite i na kompozit europskih šejlova. Podaci za prosjek C1 hondritskih meteorita (ch) preuzeti su od **Evensen i dr. (1978)**, a podaci za kompozit europskih šejlova (EŠ) od **Haskin i Haskin (1966)**. Normalizacija koncentracija vrijednostima za hondrite uobičajeno se koristi budući da se smatra da su hondriti jedini materijali koji imaju nefrakcioniranu raspodjelu elemenata rijetkih zemalja. S obzirom da analizirani uzorci predstavljaju sedimente, te da su njihove na hondrite normalizirane vrijednosti uobičajeno vrlo slične krivuljama ostalih sedimenata (obogaćenje LREE za oko 100 puta, obogaćenje HREE za oko 10 puta i mala

negativna europijska anomalija), vrijednosti koncentracija REE u sedimentima uobičajeno se normaliziraju i na «prosječni» sediment. Rezultat takve normalizacije su vidljive vrlo blaga obogaćenja i osiromašenja određenih elemenata.

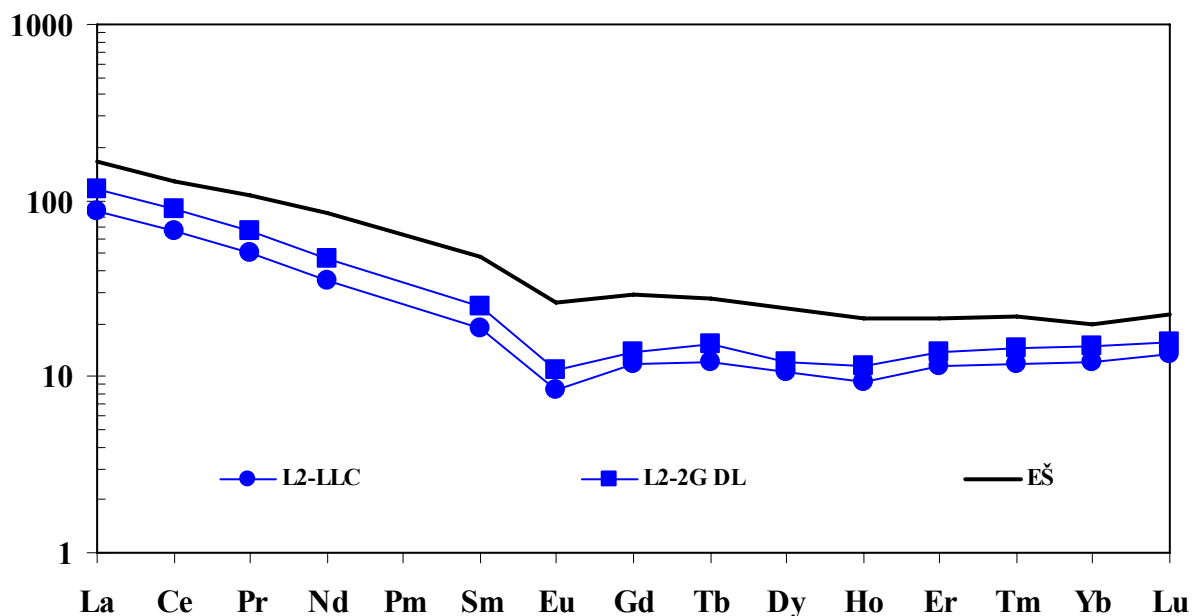
Suma koncentracija elemenata rijetkih zemalja (Σ REE) u uzorcima glinovitim sedimenta kreće se od 45 mg/kg u uzorku L1-2Ga do 132 mg/kg u uzorku L2-2GDL (tablica 11.5.), što je 23 do 67 % ukupnih koncentracija REE u kompozitu europskog šejla koja iznosi 198 mg/kg (**Haskin i Haskin, 1966**). Ukoliko se usporede raspodjele REE u uzorcima glinovitim sedimenta odabranih horizonata čije su koncentracije normalizirane na hondrite, ne uočavaju se razlike između uzoraka (dijagrami na slikama 11.5., 11.6. 11.7.), no uočava se osiromašenje svih REE u odnosu na «prosječni» sediment. Vrijednosti Σ LREE / Σ HREE u uzorcima glinovitim sedimenta kreću se od 6,72 u uzorku L1-2Gb do 10,06 u uzorku Z3-Ga.



Slika 11.5. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitog sedimenta horizonta Z3 s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara i vrijednosti koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (**Haskin i Haskin, 1966**), normalizirane vrijednostima hondritskih meteorita C1 (**Evensen i dr., 1978**).



Slika 11.6. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitog sedimenta horizonta L1 s profila u kamenolomu Lakovići-jug i vrijednosti koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (Haskin i Haskin, 1966), normalizirane vrijednostima hondritskih meteorita C1 (Evensen i dr., 1978).

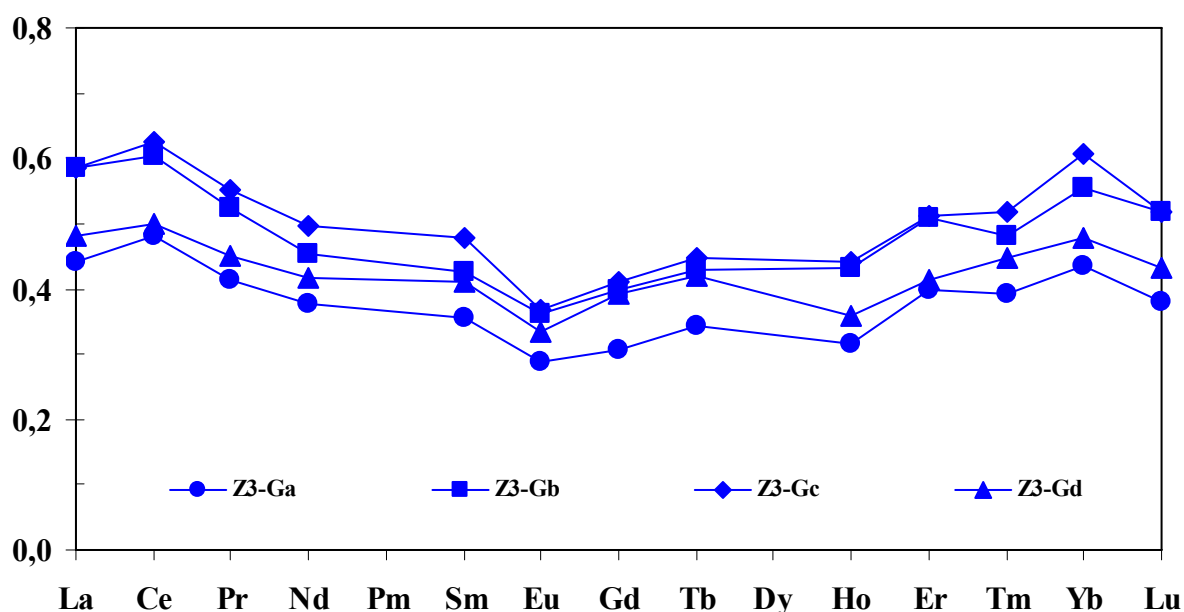


Slika 11.7. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitog sedimenta u lećama drugog horizonta s profila u kamenolomu Lakovići-sjever i vrijednosti koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (Haskin i Haskin, 1966), normalizirane vrijednostima hondritskih meteorita C1 (Evensen i dr., 1978).

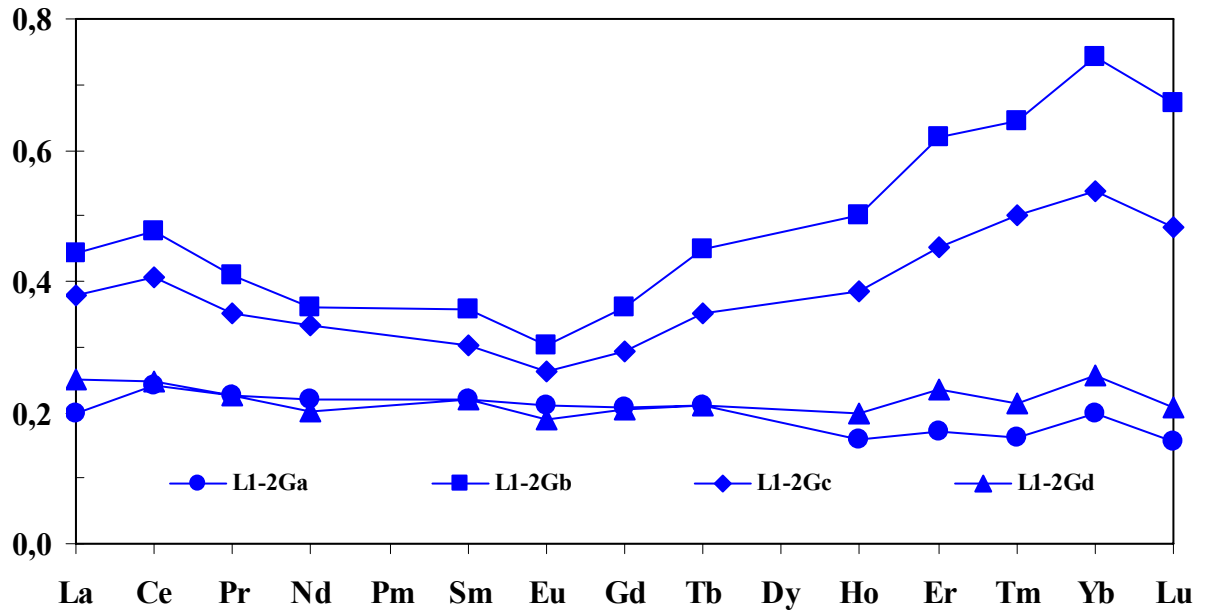
Dakle svih 10 analiziranih uzoraka glinovitih sedimenata ima niži omjer $\Sigma\text{LREE} / \Sigma\text{HREE}$ od tog parametra u kompozitu europskih šejlova koji iznosi 11,08, tj. relativni udjel HREE je viši u odnosu na EŠ. Vrijednosti $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{ch}}$ za glinovite sedimente iznose 5,03 do 8,89 i većinom

su vrlo slične vrijednosti utvrđenoj za kompozit europskih šejlova koja iznosi 8,43, jače odstupaju samo uzorci L1-2Gb i L1-2Gc. Parametar $(La/Yb)_{E\check{S}}$, kreće se za glinovite sedimente između 0,60 i 1,05. no u većini je slučajeva oko 1,00, što ukazuje na sličan omjer LREE i HREE u glinovitim sedimentima i u kompozitu europskih šejlova. Iznimke su uzorci iz drugog glinovitog horizonta Lakovići-jug koji su značajno osiromašeni na LREE u odnosu na šejl, te uzorci iz glinovitih leća drugog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever, gdje se pojavljuje nešto manje značajno osiromašenje. Iz navedenog se vidi da parametri $\Sigma LREE / \Sigma HREE$ i $(La/Yb)_{E\check{S}}$ ne daju u potpunosti istoznačni rezultat. Budući da parametar $\Sigma LREE / \Sigma HREE$ uključuje sve elemente rijetkih zemalja, njegove vrijednosti su pouzdanije.

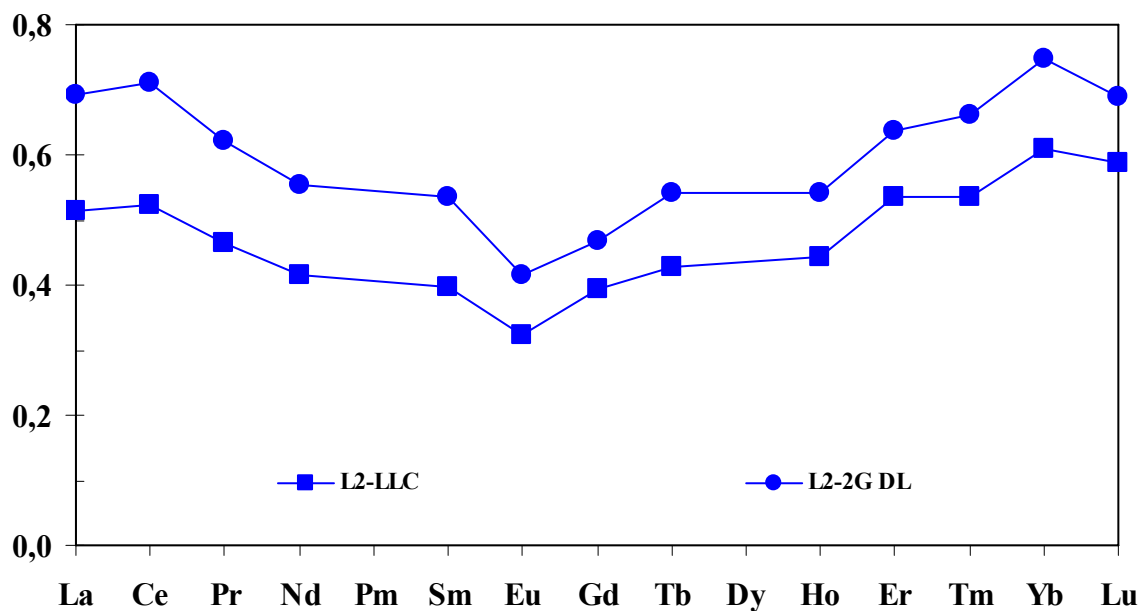
Dijagrami na slikama 11.8., 11.9. i 11.10. prikazuju vrijednosti koncentracija REE normaliziranih na europske šejlove. Na njima se također uočava osiromašenje svih REE u odnosu na kompozit europskih šejlova, no najveće je osiromašenje na srednjim REE, čak i do 70-ak %, dok su najlakši i najteži REE podjednako i manje osiromašeni. Veća frakcionacija između lakih i teških REE uočena je u uzorcima iz sredine drugog horizonta s profila Lakovići-jug, gdje je vidljivo obogaćenje na teškim REE. Vrijednosti europske anomalije za glinovite sedimente kreću se između 0,54 i 0,71.



Slika 11.8. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitog sedimenta horizonta Z3 s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara normalizirane vrijednostima koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (Haskin i Haskin, 1966).



Slika 11.9. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitog sedimenta horizonta L1 s profila u kamenolomu Lakovići-jug normalizirane vrijednostima koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (Haskin i Haskin, 1966).



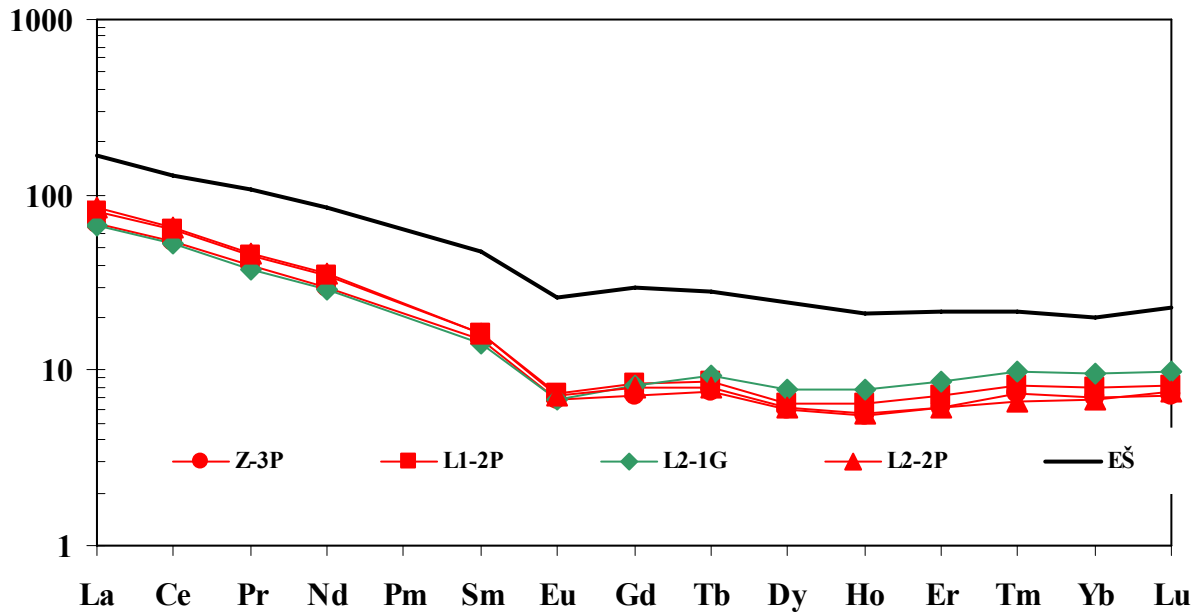
Slika 11.10. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima glinovitog sedimenta u lećama drugog horizonta s profila u kamenolomu Lakovići-sjever normalizirane vrijednostima koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (Haskin i Haskin, 1966).

Suma koncentracija elemenata rijetkih zemalja (Σ REE) u netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine kreće se od 78 mg/kg u uzorku L2-1G do 93 mg/kg u uzorku L2-2P

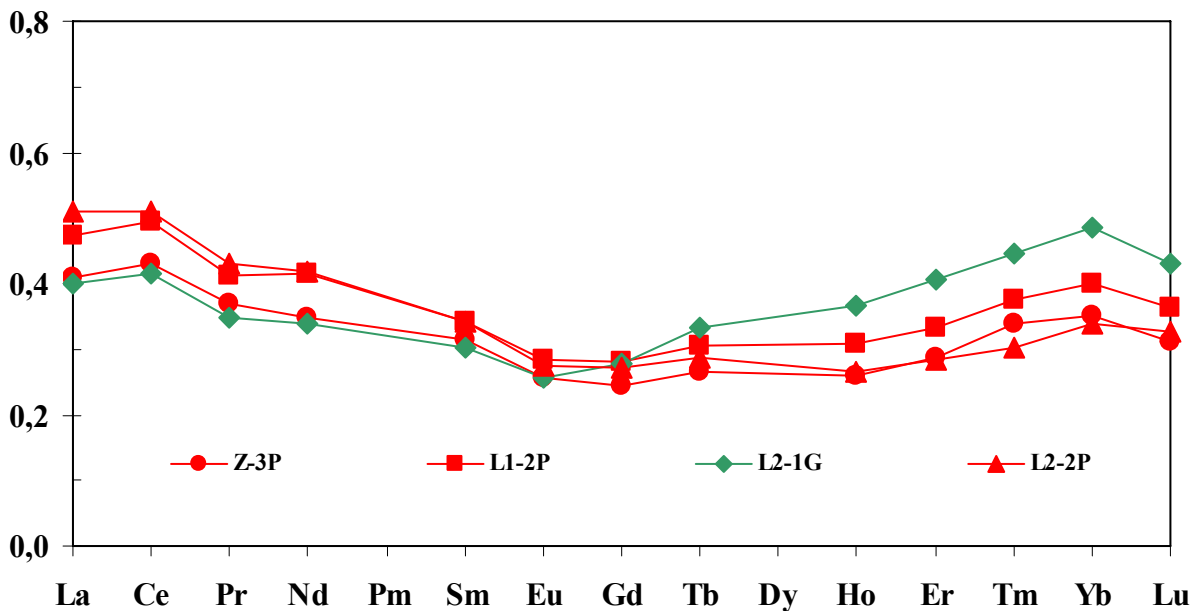
(tablica 11.5.), što je 39 do 47 % ukupnih koncentracija REE u kompozitu europskog šejla koja iznosi 198 mg/kg (**Haskin i Haskin, 1966**). Ukoliko se usporede raspodjele REE u netopivim ostacima odabranih uzoraka vapnenaca iz podine čije su koncentracije normalizirane na hondrite, ne uočavaju se razlike između uzoraka (dijagram na slici 11.11.). Raspodjele su vrlo slične onima u kompozitu europskog šejla, no uočava se osiromašenje svih REE u odnosu na «prosječni» sediment. Vrijednosti $\Sigma\text{LREE} / \Sigma\text{HREE}$ u netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine kreću se od 8,76 u uzorku L2-1G do 13,62 u uzorku L2-2P. S obzirom da taj omjer za kompozit europskih šejlova iznosi 11,08, može se reći da su pojedini uzorci obogaćeni, a pojedini osiromašeni elementima lakih rijetkih zemalja. S druge strane, vrijednosti $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{ch}}$ za netopive ostatke uzoraka vapnenaca iz podine koji se kreću između 9,78 i 12,60, više su od vrijednosti utvrđene za kompozit europskih šejlova koja iznosi 8,4, što ukazuje na relativno obogaćenje LREE u svim netopivim ostacima vapnenaca u odnosu na kompozit europskog šejla. Budući da parametar $\Sigma\text{LREE} / \Sigma\text{HREE}$ uključuje sve elemente rijetkih zemalja, daje pouzdanije vrijednosti. Ukoliko se promatraju apsolutne vrijednosti, sve vrijednosti koncentracija REE značajno niže u netopivim ostacima vapnenaca u odnosu na kompozit. Parametar $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{E}\delta}$, koji ukazuje na frakcionaciju REE u odnosu na europski šejl, kreće se za netopive ostatke uzoraka vapnenaca između 0,83 i 1,49, s time da od 4 uzorka tri imaju vrijednosti iznad 1,00, tj. relativno su obogaćeni na LREE. Dijagram na slici 11.11. prikazuje vrijednosti koncentracija REE u netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine normaliziranih na hondrite, a dijagram na slici 11.12. vrijednosti koncentracija REE normaliziranih na europske šejlove. Iz dijagrama se vidi da su REE osiromašene u odnosu na kompozit europskih šejlova, te da je kao i kod glinovitih sedimentata najveće osiromašenje na srednjim rijetkim zemljama. Vrijednosti europske anomalije za netopive ostatke uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih sedimentata kreću se između 0,58 i 0,64. Vrijednosti parametara za uzorak L2-1G mnogo su sličnije vrijednostima u uzorcima glinovitih sedimentata, nego onima netopivih ostataka vapnenaca.

Rezultati analiza elemenata rijetkih zemalja u glinovitim sedimentima na ranije istraživanim lokalitetima, Seline i Kanfanar, pokazuju vrijednosti koncentracija koje su slične onima analiziranim u ovome radu (**Ottner, 1999; Durn i dr., 2001**). Dakle, suma koncentracija REE također je daleko niža od one za kompozit europskih šejlova, a i frakcionacija između LREE i HREE (određena na temelju parametra $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{ch}}$) je manja. Ukupne vrijednosti koncentracija REE u netopivim ostacima vapnenaca iz podine bliske su onima glinovitih sedimentata. Parametar $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{ch}}$ viši je za netopive ostatke vapnenaca nego

glinovite sedimente, tj. LREE su obogaćene u netopivim ostacima u odnosu na glinovite sedimente.



Slika 11.11. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u odabranim netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata, u uzorku prvog glinovitog horizonta s provila Lakovići-sjever i vrijednosti koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (Haskin i Haskin, 1966), normalizirane vrijednostima hondritskih meteorita C1 (Evensen i dr., 1978).



Slika 11.12. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u odabranim netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata i u uzorku prvog glinovitog horizonta s provila Lakovići-sjever normalizirane vrijednostima koncentracija REE u kompozitu europskih šejlova (EŠ), (Haskin i Haskin, 1966).

11.4. Sadržaj ugljika i sumpora, karbonata i organske tvari

Sadržaj ukupnog sumpora, ukupnog, organskog i anorganskog ugljika te karbonata (odnosno kalcita) i organske tvari u glinovitim sedimentima prikazani su u tablici 11.6.

Tablica 11.6. Udjeli ugljika (ukupnog, organskog i anorganskog), sumpora, organske tvari i kalcita u uzorcima glinovitih sedimenta izraženi u mas. %.

Legenda: † - položaj uzoraka unutar horizonta mjeren u odnosu na podinu, s izuzetkom drugog horizonta profila Lakovići – jug kod kojeg je mjeren u odnosu na krovinu.

Profil	Uzorak	Položaj (cm)†	Lab. broj	S (mas. %)	C (mas. %)	C _{an.} (mas. %)	C _{org.} (mas. %)	Kalcit (mas. %)	Organska tvar (mas. %)
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z3-Gd	10/15-12/17	6944	0,03	4,78	4,39	0,39	36,54	0,68
	Z3-Gc/d	-	6943	0,09	4,48	3,92	0,56	32,64	0,97
	Z3-Ge	8/13-10/15	6942	0,45	1,56	1,09	0,47	9,12	0,80
	Z3-Gb	3-18/13	6941	0,47	0,82	0,00	0,82	0,00	1,41
	Z3-Ga	0-3	6940	0,44	4,05	3,20	0,85	26,70	1,45
	Z3-G	-	6939	0,24	1,79	1,28	0,51	10,67	0,88
	Z2-Gc	30-32/33	6938	0,23	9,76	9,37	0,39	78,12	0,66
	Z2-Gb2	25-30	6937	0,67	7,14	6,69	0,45	55,71	0,78
	Z2-Gb1	2-25	6936	0,29	8,76	8,19	0,57	68,25	0,98
	Z2-Ga	0-2	6935	0,38	8,08	7,49	0,59	62,38	1,02
	Z2-G	-	6934	0,50	0,21	0,00	0,21	0,00	0,36
	Z1-Gd	32/36 (1mm)	6933	<0,01	5,42	5,25	0,17	43,78	0,29
	Z1-Gc	25-27/32	6932	0,48	1,03	0,76	0,27	6,37	0,46
	Z1-Gb	5-25	6931	0,47	7,64	7,39	0,25	61,61	0,42
Z1-Ga	0-5	6930	0,97	0,90	0,39	0,51	3,27	0,87	
Lakovići -jug	L1-2Gd	0-6/8	6955	0,08	8,89	8,47	0,42	70,59	0,72
	L1-2Gc	8-10	6954	0,02	3,88	3,27	0,61	27,25	1,05
	L1-2Gb	10-20/8-15	6953	0,02	0,15	0,00	0,15	0,00	0,26
	L1-2Ga	ispod 15/20	6952	0,03	10,17	9,89	0,28	82,38	0,49
	L1-2Ga/b/c	-	6951	0,01	1,44	1,10	0,34	9,13	0,59
	L1-1Gf	62	6950	0,07	8,02	7,92	0,10	65,97	0,18
	L1-1Ge	30-45	6949	0,04	8,86	8,42	0,44	70,14	0,76
	L1-1Gd	19-30	6948	<0,01	3,60	3,05	0,55	25,39	0,95
	L1-1Gc	16-19	6947	0,02	7,61	7,18	0,43	59,85	0,74
	L1-1Gb	1-12	6946	0,02	10,31	9,95	0,36	82,93	0,62
L1-1Ga	0-1	6945	0,02	7,51	6,86	0,65	57,14	1,12	
Lakovići -sjever	L2-3?G	-	6964	0,05	6,56	5,32	1,24	44,36	2,13
	L2-3G	-	6963	0,05	9,28	8,55	0,73	71,23	1,26
	L2-3G	-	6962	0,09	9,55	8,92	0,63	74,34	1,08
	L2-2G DL	leća	6961	0,91	0,22	0,00	0,22	0,00	0,38
	L2-2G G	gornji	6960	0,64	3,92	3,24	0,68	26,98	1,17
	L2-2G D	donji	6959	0,24	4,27	3,16	1,11	26,34	1,91
	L2-LLD	-	6958	<0,01	0,12	0,00	0,12	0,00	0,21
	L2-LLC	-	6957	0,40	0,40	0,00	0,40	0,00	0,69
	L2-LLL	-	6956	0,11	0,30	0,00	0,30	0,00	0,52

Ukupni sumpor u glinovitim sedimentima kreće se od vrijednosti nižih od granice detekcije instrumenta (<0,01 mas. %) do 0,97 mas. %. Udjeli sumpora vrlo su niski u uzorcima glinovitih sedimenta oba profila lokaliteta Lakovići - jug, te trećeg profila lokaliteta Lakovići -sjever, dok su u profilima na zasjeku ceste kod Kanfanara i u lećama drugog horizonta Lakovića - sjever vrijednosti više i za dvadesetak puta.

Ukupni ugljik u glinovitim sedimentima kreće se između 0,12 i 10,17 mas. %. Anorganski ugljik dobiven je oduzimanjem vrijednosti ugljika preračunate iz vrijednosti karbonata

dobivenih kalcimetrijom, budući da je rendgenskom analizom utvrđeno da je jedina mineralna faza zastupljena u uzorcima koja sadrži ugljik kalcit. Anorganski ugljik je u glinovitim sedimentima vrlo promjenljiv. Kreće se od vrijednosti nižih od granice detekcije do 9,95 mas. %. Iz udjela anorganskog ugljika, tj. udjela karbonata, je izračunat i udio kalcita, no na njegov udio osvrćem se u poglavlju 12.1. Udio organskog ugljika kreće se od 0,10 do 1,24 mas. %. Udio organske tvari, dobiven množenjem organskog ugljika s faktorom za humus, u glinovitim sedimentima kreće se između 0,18 i 2,13 mas. %. Najviše vrijednosti sadržaja organske tvari dobivene su za uzorke glinovitih sedimenata horizonata profila Lakovići - sjever. Recentna tla ovisno o tipu, horizontu i godišnjem dobu imaju vrlo veliki raspon organske tvari. Površinski horizonti mogu imati i preko 15% organske tvari, dok dublji horizonti uobičajeno sadrže 0,1-1 %. Pustinjska tla sadrže najmanje organske tvari, oko 0,02-0,04 g/kg (**Scheffer i Schachtschabel, 2002**). Glavnina ugljika u glinovitim sedimentima je dakle anorganska, te je korelacija ukupnog ugljika i kalcita (izračunatog iz rezultata kalcimetrije) značajna ($r^2 = 0,995$). Korelacija između sumpora i organskog ugljika (odnosno organske tvari) nije utvrđena, što može ukazivati da je sumpor vezan za anorganske mineralne faze (gips, pirit, jarosit).

U dosadašnjim istraživanjima na drugim lokalitetima (**Ottner, 1999**) postoje podaci o udjelu ugljika u pojedinim analiziranim uzorcima glinovitih sedimenata. Ukupni ugljik kreće se od 0,1 do 7,20 mas.% no većinom mu je vrijednost ispod 0,1 mas.%. Organski ugljik se kreće u rasponu od 0,01 do 0,30 mas. % .

Sadržaj ukupnog sumpora, ukupnog ugljika i organske tvari u netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih sedimenata prikazani su u tablici 11.7.

Tablica 11.7. Udjeli ugljika, sumpora i organske tvari u netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine izraženi u mas. %.

Legenda: *- netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever.

Uzorak	Sumpor	Ugljik = C _{organski}	Organska tvar
Z-1P	0,13	2,24	3,9
Z-2P	0,06	1,57	2,7
Z-3P	0,69	2,15	3,7
L1-2P	0,52	2,39	4,1
L2-1G*	2,18	3,61	6,2
L2-2P	0,60	8,31	14,3
L2-3P	1,89	6,60	11,3

Netopivi ostaci vapnenaca iz podine sadrže između 0,06 i 2,18 mas. % sumpora. Najvišu vrijednost od 2,18 mas. % ima uzorak L2-1G koji je zapravo uzorak prvog glinovitog

horizonta, no zbog visokog udjela karbonata tretiran je kao i uzorci podina. Sumpor je bio uzrok i vrlo burne reakcije pri tretmanu odstranjivanja organske tvari iz uzoraka, budući da je vezan u piritu (dokazano rendgenskom difrakcijom) koji se također otapa u vodikovom peroksidu.

Budući da su udjeli ugljika u podini glinovitih horizonata određivani u netopivom ostatku nakon otapanja karbonata, ukupni ugljik ujedno je i organski ugljik. Kreće se od 1,57 do 8,31 mas. %. Udio organske tvari, dobiven množenjem organskog ugljika s faktorom za humus, u netopivim ostacima vapnenaca kreće se između 2,7 i 14,3 mas. %. Vapnenci podina horizonata Profila Lakovići - sjever sadrže oko 3 puta više organske tvari od vapnenaca podine horizonata profila u zasjeku ceste kod Kanfanara i profila Lakovići - jug, što odgovara i povišenim vrijednostima organske tvari u uzorcima glinovitih sedimenata u profilu Lakovići – sjever. Kao ni u slučaju glinovitih sedimenata, niti u netopivim ostacima vapnenaca iz podine ne postoji korelacija između organskog ugljika i sumpora.

11.5. Sastav organske tvari u netopivom ostatku vapnenaca

Analiza otopina netopivih ostataka vapnenaca uzoraka (7021 - Z-2P; 7024 - L2-1G; 7025 - L2-2P) dobivenih ekstrakcijom acetonitrilom i kloroformom nije dala nikakve rezultate plinskom kromatografijom visokog učinka. Moja pretpostavka je da je organska tvar u uzorcima kerogen koji nastaje dijagenetskom pretvorbom, a netopiv je u kiselinama, lužinama i organskim otapalima. Netopivost kerogena proizlazi iz kompleksnosti strukture budući da je kerogen molekula sastavljena od kondenziranih cikličkih jezgara, povezanih alifatskim lancima ili heteroelementima (**Barić, 2006**).

11.6. «Kiselost» (pH vrijednost)

Kiselost uzoraka glinovitih sedimenata kreće se od 3,1 do 8,1 za vodene suspenzije, te od 3,0-7,6 za suspenzije u otopini 0,01M CaCl₂ (tablica 11.8.). Većina uzoraka nalazi se u neutralnom području s pH između 6 i 8, izuzetak su kiseli uzorci iz glinovite leće za koju se pretpostavlja da spada u drugi horizont lokaliteta Lakovići sjever. Navedena dva kisela uzorka sadrže gips, dok postoje naznake i o prisutnosti pirita.

11.7. Električna vodljivost

Električna vodljivost uzoraka glinovitih sedimenata vrlo je promjenjiva (tablica 11.8.). Kreće se između 75 i 2450 μS/cm. Električna vodljivost ukazuje na količinu otopljenih tvari u

otopini. Gips je mineralna faza koja se lako topi i povećava električnu vodljivost. U analiziranim uzorcima ipak nije utvrđena korelacija s rendgenskom difrakcijom utvrđenim gipsom i rezultatima električne vodljivosti.

Tablica 11.8. Kiselost i električna vodljivost uzoraka glinovitih sedimenata.

Legenda: * - zbog nedostatne količine uzorka nije mjereno; † - položaj uzoraka unutar horizonata mjeren u odnosu na podinu, s izuzetkom drugog horizonta profila Lakovići – jug kod kojeg je mjeren u odnosu na krovinu.

Profil	Uzorak	Položaj (cm)†	pH (H ₂ O)	pH (0,01M CaCl ₂)	El. Provodljivost (μS/cm)
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z3-Gd	10/15-12/17	7,7	7,6	226
	Z3-Gc/d	-	*	*	*
	Z3-Gc	8/13-10/15	7,2	7,1	609
	Z3-Gb	3-18/13	6,5	6,5	1974
	Z3-Ga	0-3	7,4	7,3	1695
	Z3-G	-	7	6,9	887
	Z2-Gc	30-32/33	7,7	7,4	302
	Z2-Gb2	25-30	7,4	7,3	1633
	Z2-Gb1	2-25	7,4	7,4	880
	Z2-Ga	0-2	7,6	7,4	550
	Z2-G	-	5,3	4,4	550
	Z1-Gd	32/36 (1mm)	*	7,4	110
	Z1-Gc	25-27/32	6,7	6,7	2340
	Z1-Gb	5-25	7,5	7,2	2240
Z1-Ga	0-5	6,7	6,3	2320	
Lakovići -jug	L1-2Gd	0-6/8	8	7,6	98
	L1-2Gc	8-10	*	*	*
	L1-2Gb	10-20/8-15	8	7,5	94
	L1-2Ga	ispod 15/20	8,1	7,5	101
	L1-2Ga/b/c	-	8,1	7,5	100
	L1-1Gf	62	*	*	*
	L1-1Ge	30-45	*	*	*
	L1-1Gd	19-30	8	7,6	88
	L1-1Gc	16-19	7,9	7,5	97
	L1-1Gb	1-12	*	*	*
L1-1Ga	0-1	*	*	*	
Lakovići - sjever	L2-LLL	-	3,9	3,9	771
	L2-LLC	-	3,1	3,0	2450
	L2-LLD	-	7,9	7,6	75
	L2-2G D	leća	*	*	*
	L2-2G G	gornji	7,5	7,4	2380
	L2-2G DL	donji	5,9	5,7	2420
	L2-3G	-	7,6	7,5	283
	L2-3G	-	7,8	7,5	418
	L2-3?G	-	7,9	7,5	111

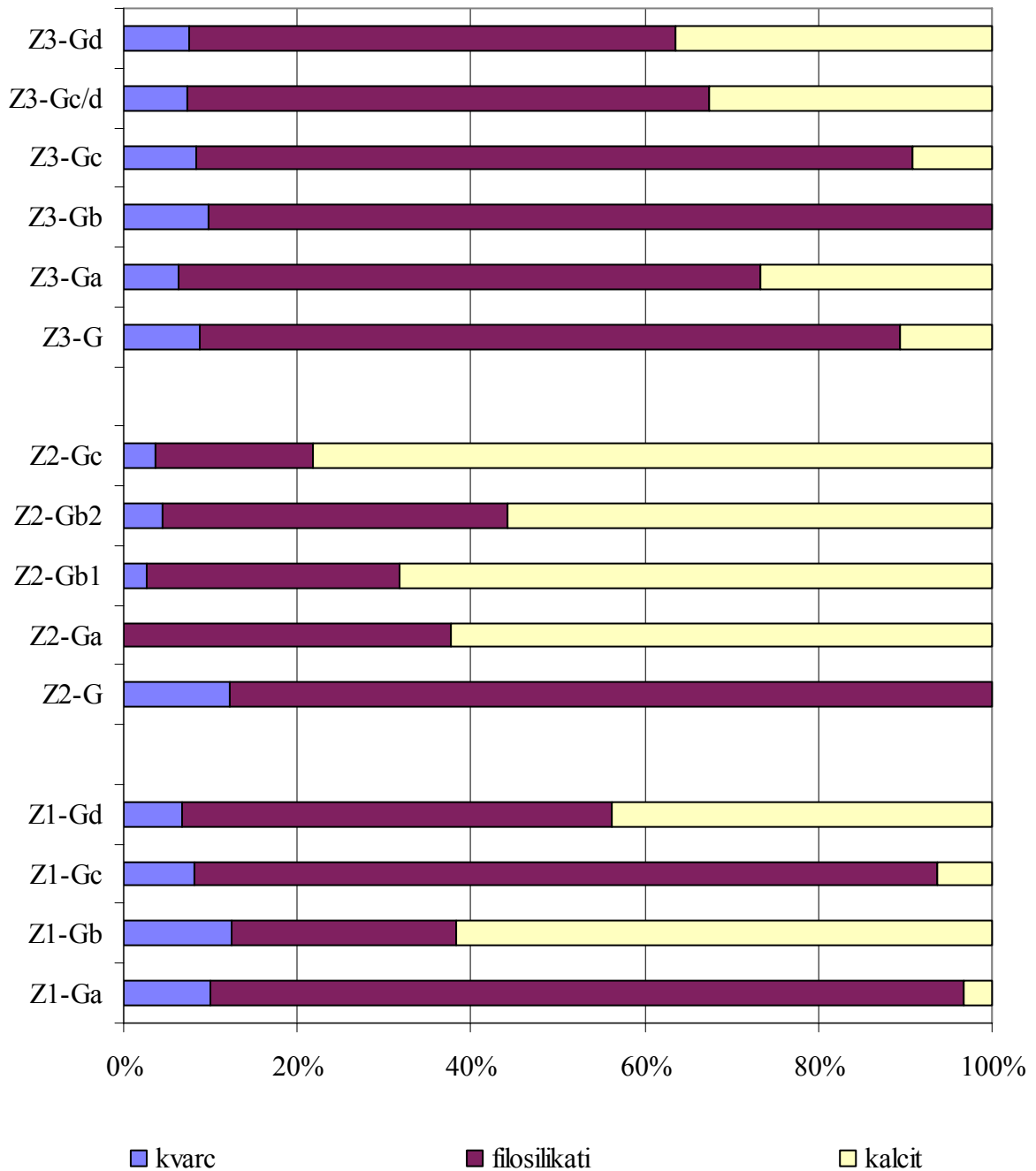
12. Rezultati mineraloških analiza

12.1. Mineralni sastav globalnih uzoraka

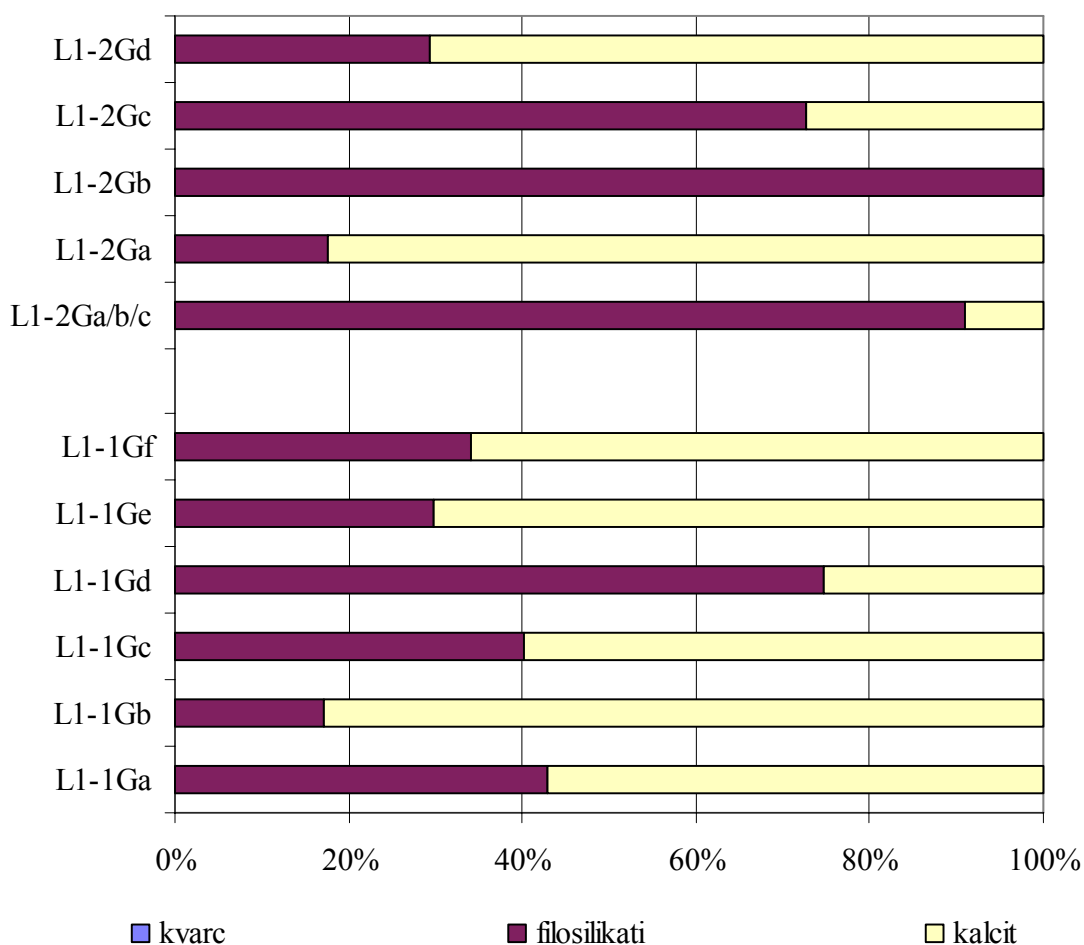
Tablica 12.1. Mineralni sastav globalnih uzoraka glinovitih sedimenata izražen u mas. %. (Legenda: + - mineral prisutan u maloj količini; ? – moguća prisutnost minerala; - – mineral nije opažen; † - položaj uzoraka unutar horizonta mjereno u odnosu na podinu, s izuzetkom drugog horizonta profila Lakovići–jug kod kojeg je mjereno u odnosu na krovinu).

Profil	Uzorak	Položaj (cm)†	Kalcit	Kvarc	Filosilikati	K-feldspati	Pirit	Goethit	Gips	Jarosit
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z3-Gd	10/15-12/17	37	8	56	+	-	-	-	-
	Z3-Gc/d	-	33	7	60	+	-	-	-	-
	Z3-Gc	8/13-10/15	9	8	83	+	+ (0,84)	-	-	-
	Z3-Gb	3-18/13	+	10	90	+	+ (0,88)	-	-	-
	Z3-Ga	0-3	27	6	67	+	+ (0,82)	-	-	-
	Z3-G	-	11	9	81	+	?	-	-	-
	Z2-Gc	30-32/33	78	4	18	+	+ (0,43)	-	-	-
	Z2-Gb2	25-30	56	4	40	+	+ (1,25)	-	-	-
	Z2-Gb1	2-25	68	3	29	-	+ (0,54)	-	-	-
	Z2-Ga	0-2	62	+	38	+	?	-	-	-
	Z2-G	-	-	12	88	+	?	-	?	+ (3,9)
	Z1-Gd	32/36 (1mm)	44	7	49	+	-	-	-	-
	Z1-Gc	25-27/32	6	8	85	-	+ (0,90)	-	?	-
	Z1-Gb	5-25	62	12	26	+	+ (0,88)	?	?	-
Z1-Ga	0-5	3	10	87	?	+ (1,81)	-	+ (5,20)	-	
Lakovići - jug	L1-2Gd	0-6/8	71	-	29	?	-	-	-	-
	L1-2Gc	8-10	27	+	73	?	-	-	-	-
	L1-2Gb	10-20/8-15	+	+	100	+	-	-	-	-
	L1-2Ga	ispod 15/20	82	?	18	-	-	-	-	-
	L1-2Ga/b/c	-	9	?	91	+	-	-	-	-
	L1-1Gf	62	66	-	34	-	-	-	-	-
	L1-1Ge	30-45	70	-	30	-	-	-	-	-
	L1-1Gd	19-30	25	-	75	-	-	-	-	-
	L1-1Gc	16-19	60	-	40	-	-	-	-	-
	L1-1Gb	1-12	83	-	17	-	-	-	-	-
L1-1Ga	0-1	57	-	43	-	-	-	-	-	
Lakovići - sjever	L2-3?G	-	44	7	49	+	-	-	-	-
	L2-3G1	-	71	4	25	+	-	-	-	-
	L2-3G2	-	98	+	+	+	-	-	?	-
	L2-2G DL	leća	?	3	97	-	?	-	+ (4,88)	-
	L2-2G G	gornji	27	2	71	?	?	?	+ (3,43)	-
	L2-2G D	donji	26	5	69	+	-	-	-	-
	L2-LLD	-	+	7	93	+	-	-	-	-
	L2-LLC	-	-	12	88	+	?	-	+ (2,14)	+ (3,1)
L2-LLL	-	-	9	91	+	?	-	+ (0,21)	-	

Mineralni sastav globalnih uzoraka glinovitih sedimenata (tablica 12.1.) te netopivih ostataka uzoraka vapnenaca iz podine (tablica 12.2.), određen je na temelju rezultata rendgenske analize, rezultata kalcimetrije (udio kalcita u uzorcima glinovitih sedimenata), rezultata mjerenja sumpora izgaranjem (pirit, jarosit, gips) i simultane termičke analize. Mineralni sastav glinovitih sedimenata prikazan je i na slikama 12.1., 12.2. i 12.3. na način da su unutar pojedinog profila stratigrafski stariji horizonti uvijek ispod mlađih.

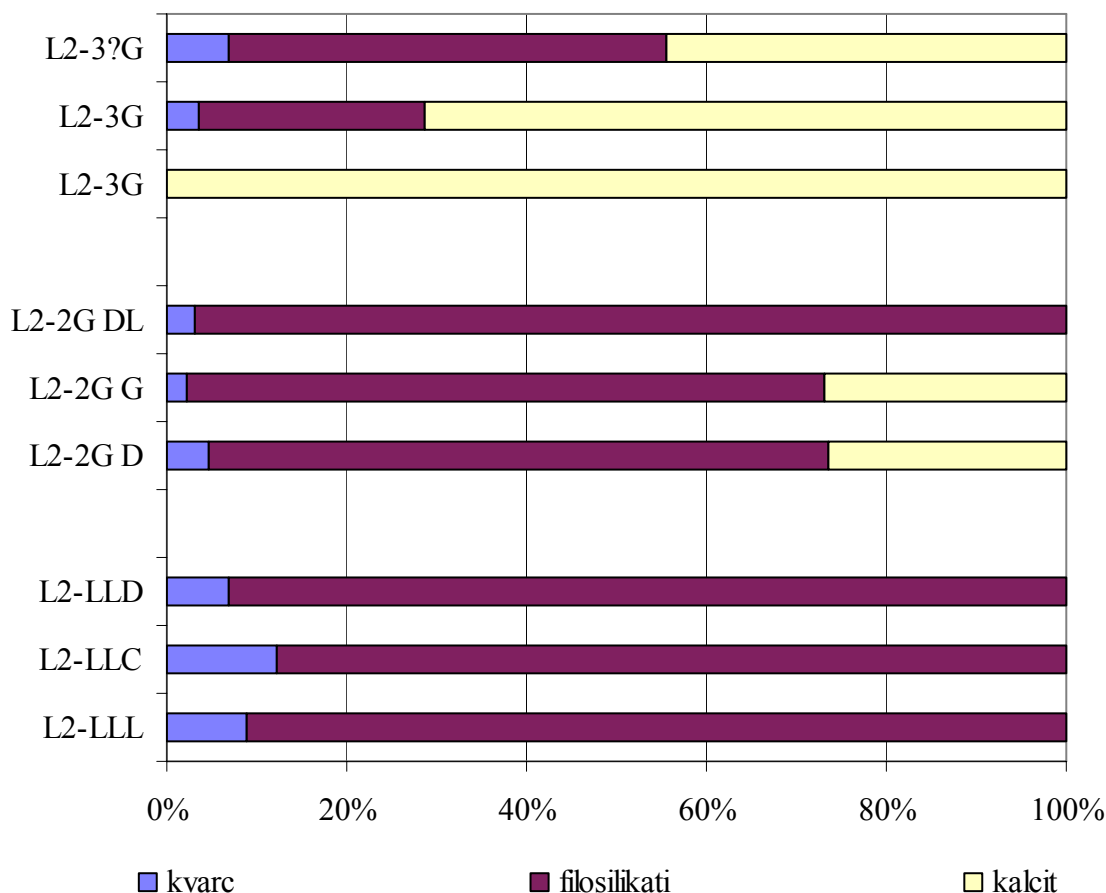


Slika 12.1. Mineralni sastav uzoraka glinovitih sedimenata s profila zasjeka ceste kod Kanfanara (mas. %).



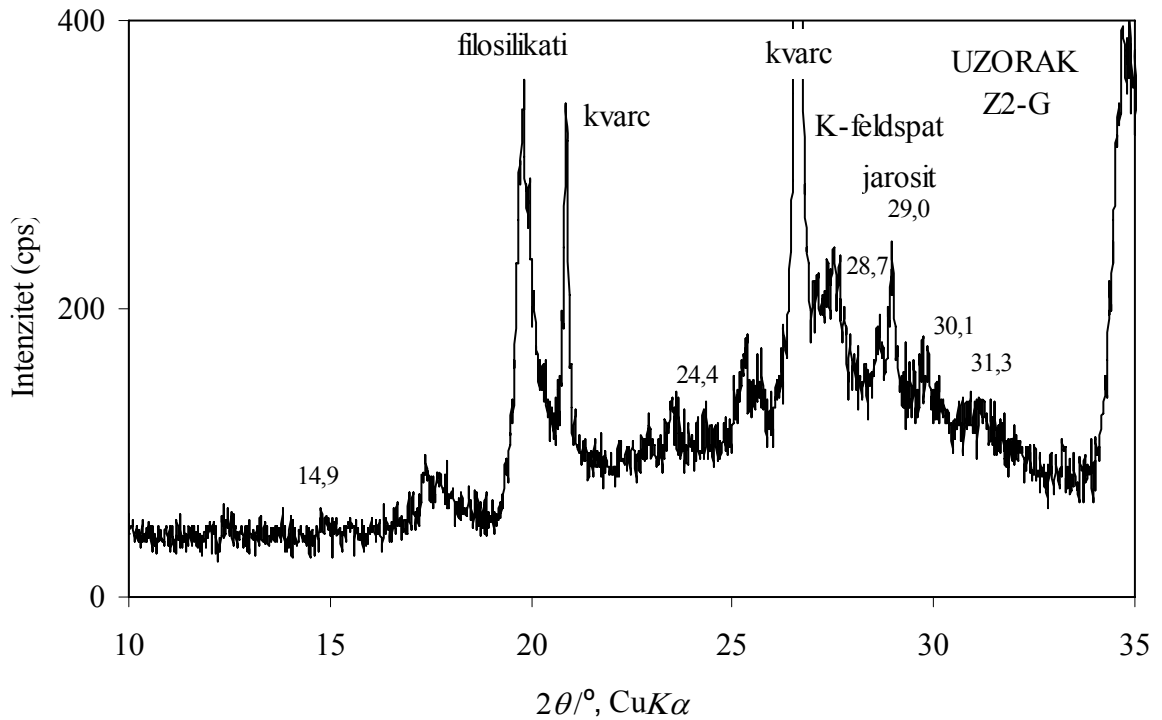
Slika 12.2. Mineralni sastav uzoraka glinovitih sedimenata s profila Lakovići-jug (mas. %).

Uzorci glinovitih sedimenata (tablica 12.1.) sastoje se uglavnom od filosilikata (do 100 mas. %), kalcita (do 78 mas. %) i kvarca (do 12 mas. %), dok se u manjim količinama u pojedinim uzorcima mogu naći i kalijski feldspati, gips, pirit, jarosit, a moguće i goethit. Udjeli gipsa, pirit i jarosita za uzorke u kojima su ovi minerali sa sigurnošću utvrđeni rendgenskom difrakcijskom analizom, izraženi su i brojčano u masenim postocima prema proračunu iz udjela ukupnog sumpora. Izračunati udjeli su najveći teoretski mogući udjeli navedenih minerala u uzorku u slučaju da je sav sumpor vezan u tim mineralima. Nažalost, gips se nije mogao kvantificirati iz termograma simultane termičke analize zbog velikog endotermičkog dehidrationskog efekta uzrokovanog prisustvom smektitnih slojeva u interstratificiranom illitu/smektitu. Kvarca gotovo da i nema u horizontima L1-1 i L1-2 na lokaciji Lakovići-jug (slika 12.2). Udio kalcita vrlo je varijabilan. Nije zabilježen jedino u glinovitoj leći koja vjerojatno spada u drugi uzorkovani horizont lokacije Lakovići-sjever (slika 12.3.).

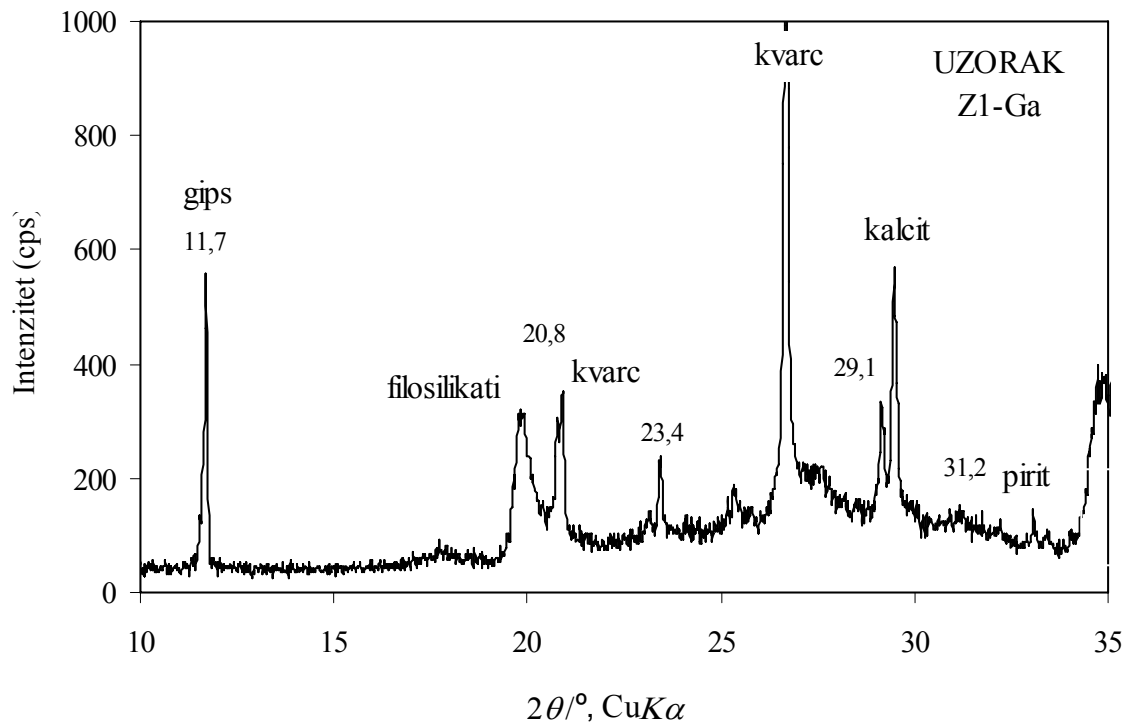


Slika 12.3. Mineralni sastav uzoraka glinovitih sedimenata s profila Lakovići-sjever (mas. %).

Gips i jarosit su sekundarni minerali nastali trošenjem (oksidacijom) pirita pri kojem se stvara sulfatna kiselina. Sulfatna kiselina otapa illitični materijal i kalijске feldspate oslobađajući kalij, a otapa i kalcit oslobađajući kalcij. Kalij se veže sa željezom i sulfatnim ionom podrijetlom iz pirita formirajući jarosit (slika 12.4.), a kalcij sa sulfatnim ionom formira gips (slika 12.5.). Jarosit ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) je mineral žute boje. Uobičajeni je produkt trošenja glinovitih sedimenata i sedimentnih stijena. Budući da su u većini uzoraka prisutne velike količine kalcita, u njima je nemoguće identificirati jarosit budući da se najjači difrakcijski maksimum kalcita nalazi na $29,43^\circ 2\theta$, a dva najjača difrakcijska maksimuma jarosita na $29,0^\circ 2\theta$ i $28,7^\circ 2\theta$.



Slika 12.4. Dio difrakcijske slike globalnog uzorka glinovitog sedimenta (uzorak Z2-G, laboratorijski broj: 6934) koji sadrži jarosit. Na slici su naznačeni kutni položaji difrakcijskih maksimuma jarosita u $^\circ 2\theta$.

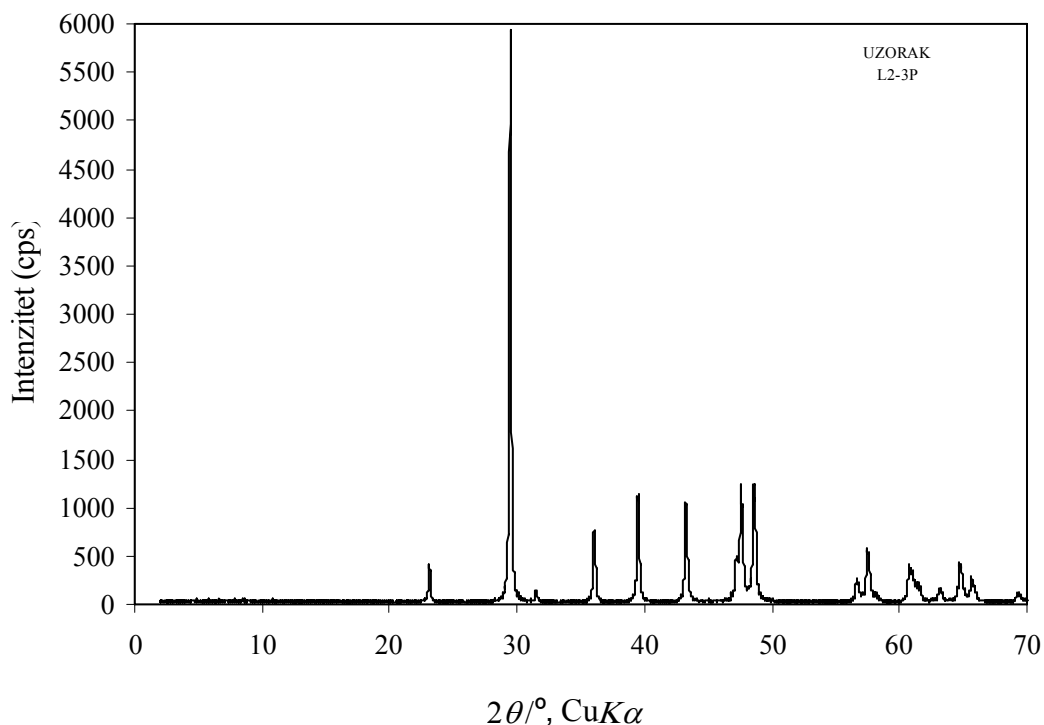


Slika 12.5. Dio difrakcijske slike globalnog uzorka glinovitog sedimenta (uzorak Z1-Ga, laboratorijski broj: 6930). Na slici su naznačeni kutni položaji difrakcijskih maksimuma gipsa u $^\circ 2\theta$.

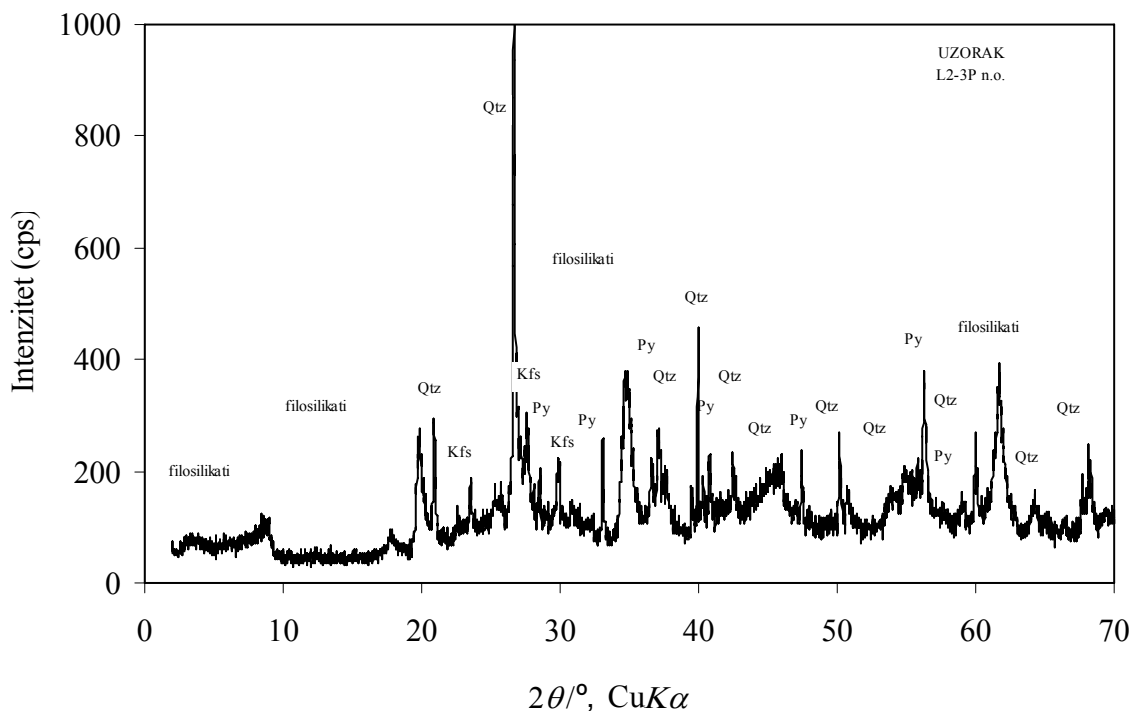
Tablica 12.2. Mineralni sastav netopivih ostataka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata s naznačenim udjelom netopivog ostatka u uzorku vapnenca (Legenda: XXX - puno; XX - srednje; X - malo; ? – moguća prisutnost; - - nije utvrđen: * - netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever). Koncentracije pirita u desnom stupcu su maksimalne moguće vrijednosti izračunate iz koncentracija ukupnog sumpora (izražene u mas. %).

Profil	Uzorak	Udio netopivog ostatka (mas. %)	Semikvantitativni mineralni sastav					Pirit	
			Filosilikati	Kvarc	K-feldspati	Plagioklasi			
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z-3P	2,20	XXX	X	X	?	X	1,29	
	Z-2P	2,14	XXX	X	X	-	-	0,11	
	Z-1P	1,51	XXX	X	X	?	-	0,25	
Lakovići – jug	L1-2P	1,71	XXX	-	-	-	X	0,98	
Lakovići - sjever	L2-3P	0,83	XXX	X	X	?	XX	3,53	
	L2-2P	0,66	XXX	X	X	?	-	1,13	
	L2-1G*	3,33	XXX	X	X	-	XX	4,08	

Svi uzorci podine pojedinih horizonata su kalcitnog sastava (slika 12.6.) s vrlo malim udjelom netopivog ostatka (između 0,66 mas. % i 3,33 mas. %, tablica 12.2.). Netopivi ostatak vapnenačke podine sastoji se pretežno od filosilikata, te u manjoj mjeri kvarca i K-feldspata. U većini uzoraka nalazi se i pirit (slika 12.7.). Postoje indicije da neki uzorci sadrže i vrlo male količine plagioklasi (tablica 12.2.). U netopivim ostacima u kojima je pirit sa sigurnošću utvrđen rendgenskom difrakcijskom analizom, njegov udio je izražen i brojčano u masenim postocima prema proračunu iz udjela ukupnog sumpora. Navedeni udjeli su najveći teoretski mogući udjeli pirita u uzorku u slučaju da je sav sumpor iz uzorka u njemu vezan.



Slika 12.6. Difrakcijska slika globalnog uzorka vapnenca iz podine glinovitog sedimenta (uzorak: L2-3P, laboratorijski broj 7026).



Slika 12.7. Difrakcijska slika netopivog ostatka (otapano u Na/Ac puferu) uzorka vapnenca iz podine glinovitog sedimenta (uzorak: L2-3P, laboratorijski broj 7026).
 Legenda: Qtz – kvarc; Kfs – kalijski feldspat; Py – pirit.

12.2. Mineralni sastav glinovite frakcije

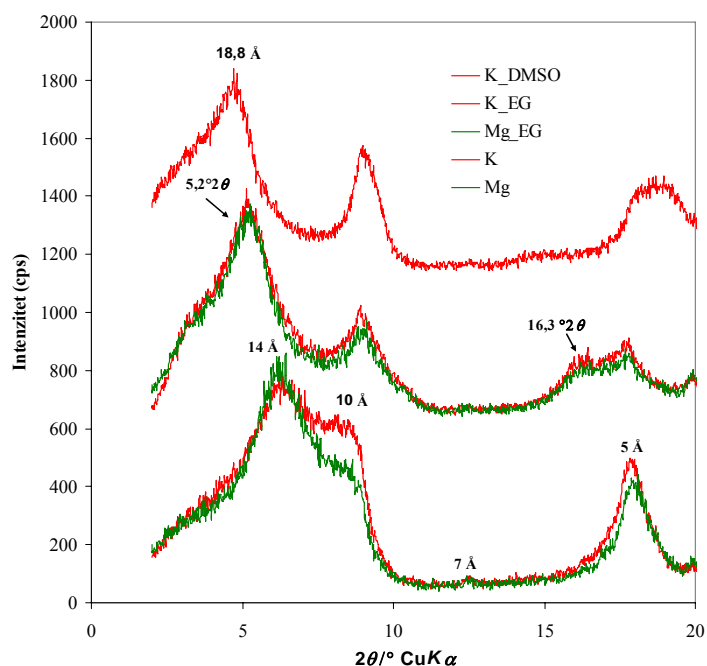
Mineralni sastav glinovite frakcije uzoraka glinovitih sedimenata (tablica 12.3.) i uzoraka netopivih ostataka vapnenaca iz podine (tablica 12.4.) određen je na temelju rezultata rendgenske analize i simultane termičke analize. Orijentacijski udjeli označeni su simbolima: XXXX - jako puno; XXX - puno; XX - srednje; X - malo; * - vrlo malo; ? - moguća prisutnost; - - nije utvrđen; + - prisutan. Kalcit iz glinovite frakcije uzoraka nije odstranjivan prije rendgenske analize glinovite frakcije budući da su uzorci 6944 (Z3-Gd) i 6962 (L2-3G) koji sadrže značajniju količinu kalcita detaljno obrađeni (svi tretmani na orijentiranim preparatima) prije i nakon otapanja karbonata, te se pokazalo da ne dolazi do različite kvalitativne i semikvantitativne odredbe. Kriteriji prema kojima su prepoznati i definirani minerali glina opisani su u poglavlju 9.2.3.1.3.

Tablica 12.3. Mineralni sastav glinovite frakcije uzoraka glinovitih sedimenata.

(Legenda: XXXX – jako puno; XXX - puno; XX - srednje; X - malo; * - vrlo malo; ? – moguća prisutnost; - - nije utvrđen; † - položaj uzoraka unutar horizonta mjereno u odnosu na podinu, s izuzetkom drugog horizonta profila Lakovići – jug kod kojeg je mjereno u odnosu na krovinu).

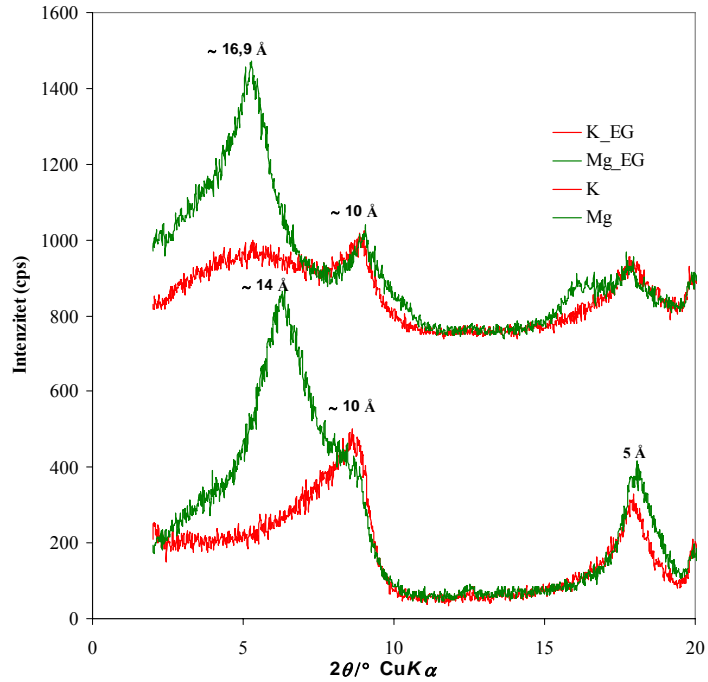
Profil	Uzorak	Položaj (cm)†	Gran. frakcija (µm)	MINERALI GLINA					OSTALI MINERALI		
				Ilitični materijal	I/S		Klorit	Vermikulit	Kalcit	Kvarc	Gips
					uređeni	neuređeni					
Zasjek ceste kod Kamfanara	Z3-Gd	10/15-12/17	<2	X	*	-	(*)	-	XX	?	-
	Z3-Gc/d	-	<2	XX	*	-	*	-	XX	*	-
	Z3-Gc	8/13-10/15	<2	XX	*	-	X	-	*	?	?
	Z3-Gb	3-18/13	<2	XX	*	-	*	-	-	?	X
	Z3-Ga	0-3	<2	XX	*	?	X	-	*	?	X
	Z3-G	-	<2	XX	*	-	X	-	*	?	X
	Z2-Gc	30-32/33	<2	XX	X	?	X	-	XX	*	*
	Z2-Gb2	25-30	<2	XX	X	?	X	-	XX	?	*
			<0,2	XXX	X	?	-	-	-	-	-
	Z2-Gb1	2-25	<2	XX	X	?	X	-	XX	X	?
	Z2-Ga	0-2	<2	XX	X	*	X	-	XX	?	-
	Z2-G	-	<2	XXXX	XX	*	-	-	-	*	X
	Z1-Gd	32/36 (1mm)	<2	XXX	X	-	*	-	XX	*	-
	Z1-Gc	25-27/32	<2	XX	*	X	*	-	?	?	X
Z1-Gb	5-25	<2	XX	X	X	*	-	XX	?	X	
Z1-Ga	0-5	<2	XX	*	X	*	-	?	X	X	
		<0,2	XX	*	X	-	?	-	-	X	
Lakovići – jug	L1-2Gd	0-6/8	<2	XX	X	X	*	-	XXX	-	-
	L1-2Gc	8-10	<2	XX	*	XX	*	-	X	-	-
			<0,2	X	?	?	-	XXX	-	-	-
	L1-2Gb	10-20/8-15	<2	XX	?	?	*	XX	-	-	-
			<0,2	X	?	?	-	XXX	-	-	-
	L1-2Ga	ispod 15/20	<2	XX	*	X	*	-	X	-	-
	L1-2Ga/b/c	-	<2	XX	?	XX	*	?	X	?	-
	L1-1Gf	62	<2	XX	X	X	*	-	XX	-	-
	L1-1Ge	30-45	<2	XX	X	X	(*)	-	XX	-	-
	L1-1Gd	19-30	<2	XX	*	XX	-	-	X	-	-
	L1-1Ge	16-19	<2	XX	X	X	?	?	XX	-	-
<2			XX	X	?	-	*	-	-	-	-
L1-1Gb	1-12	<2	XX	*	X	*	-	XX	-	-	
L1-1Ga	0-1	<2	XX	*	XX	-	-	XX	-	-	
		<0,2	XXX	?	?	-	X	-	-	-	
Lakovići - sjever	L2-3?G	-	<2	XXX	X	-	*	-	XX	?	-
			<0,2	XXX	?	?	-	?	-	-	-
	L2-3G1	-	<2	XXX	X	-	*	-	XXX	+	-
	L2-3G2	-	<2	XXX	?	-	*	-	XXX	-	-
	L2-2G DL	leća	<2	XX	*	*	*	-	?	?	X
	L2-2G G	gornji	<2	XX	X	*	*	-	X	?	X
	L2-2G D	donji	<2	XX	X	X	*	-	+	?	-
	L2-LLD	-	<2	XX	*	(*)	-	-	-	-	-
			<0,2	XXX	?	?	-	?	-	-	-
L2-LLC	-	<2	XXX	X	*	(*)	-	?	?	+	
L2-LLL	-	<2	XX	X	*	(*)	-	-	?	?	

Identificirani minerali glina u glinovitoj frakciji ($< 2 \mu\text{m}$) uzorka glinovitih sedimenata su illitični materijal (Ill) i interstratificirani illiti/smektiti (I/S), a u manjim količinama u pojedinim uzorcima i klorit (slika 12.8). Značajan je i nalaz dioktaedrijskog «ekspandibilnog» vermikulita u jednom uzorku iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (slika 12.9.). Vermikulit je prisutan u frakciji čestica glina u još nekoliko uzoraka, što se vidi na difrakcijskim snimkama frakcije čestica sitne gline. Dioktaedrijski vermikuliti su rijetkost, no mogu se naći u tlu (**Wilson, 1999**). U pojedinim uzorcima glinovitih sedimenata smektitni slojevi su visokog naboja (slika 12.10.). Kaolinski minerali nisu opaženi ni u jednom uzorku. U glinovitoj frakciji pojedinih uzoraka glinovitih sedimenata nalaze se i kvarc, kalcit i gips. To što je gips nađen u frakciji čestica glina ne znači da su njegovi kristaliti originalno bili tih dimenzija, već je pri obradi uzorka došlo do njihovog otapanja, te kasnije u pridobivenoj frakciji do ponovnog kristaliziranja (topivost gipsa iznosi oko 2,4 g/l).



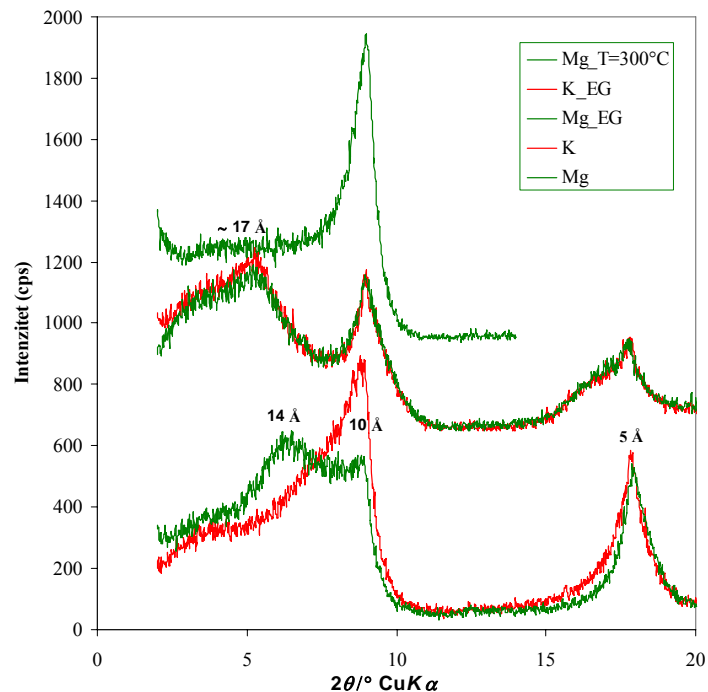
Slika 12.8. Difrakcijske slike orijentirane frakcije $< 2 \mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2Gc; lab. broj 6954).

Legenda: Mg - uzorak saturiran magnezijem; Mg_EG - uzorak saturiran magnezijem i tretiran etilenglikolom; K - uzorak saturiran kalijem; K_EG - uzorak saturiran kalijem i tretiran etilenglikolom; K_DMSO - uzorak saturiran kalijem i tretiran dimetilsulfoksidom.



Slika 12.9. Difrakcijske slike orijentirane frakcije $< 2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2Gb; lab. broj 6953).

Legenda: Mg - uzorak saturiran magnezijem; Mg_EG - uzorak saturiran magnezijem i tretiran etilenglikolom; K - uzorak saturiran kalijem; K_EG - uzorak saturiran kalijem i tretiran etilenglikolom.



Slika 12.10. Difrakcijske slike orijentirane frakcije $< 2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz prvog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-1Gc; lab. broj 6947).

Legenda: Mg - uzorak saturiran magnezijem; Mg_EG - uzorak saturiran magnezijem i tretiran etilenglikolom; K - uzorak saturiran kalijem; K_EG - uzorak saturiran kalijem i tretiran etilenglikolom; Mg_T=300°C - uzorak saturiran magnezijem i žaren na 300°C 2h.

Granulometrijska frakcija čestica manjih od 0,2 μm analizirana je na odabranim uzorcima. Sastoji se isključivo od minerala glina, s izuzetkom jednog uzorka u kojem je opažena i mala količina gipsa, vjerojatno kristalizirana tijekom obrade. U većini uzoraka u toj se frakciji nalaze illit/smektit i illitični materijal. Dioktaedrijski vermikulit («ekspandibilni») se nalazi u dva uzorka iz prvog i u dva uzorka iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug iz kojih je izdvojena frakcija čestica gline manjih od 0,2 μm . Zanimljivo je da je u frakciji čestica gline manjih od 2 μm tih uzoraka opažen illit/smektit, ali nije opažen vermikulit. Iznimka je (L1-2Gc) u kojem je u obje frakcije opažen vermikulit. Klorit nije identificiran niti u jednom uzorku glinovitog sedimenta frakcije čestica gline manjih od 0,2 μm .

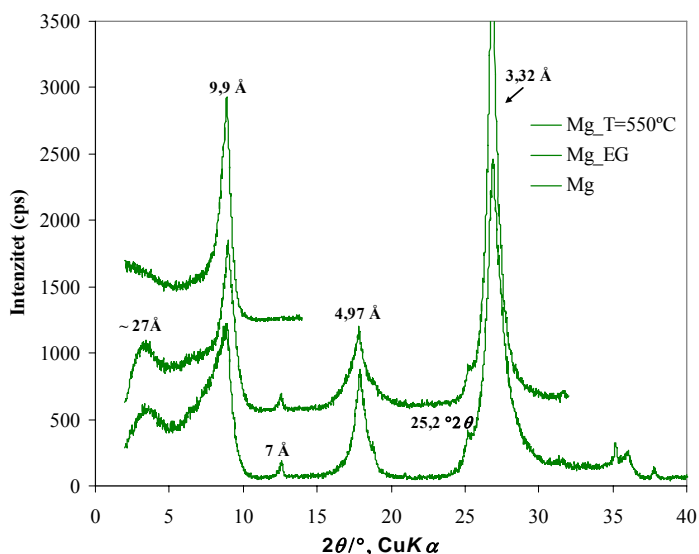
Tablica 12.4. Mineralni sastav glinovite frakcije netopivih ostataka uzoraka vapnenaca iz podine.

(Legenda: XXXX – jako puno; XXX - puno; XX - srednje; X - malo; * - vrlo malo; ? – moguća prisutnost; - - nije utvrđen; † - netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever).

Uzorak	Frakcija	MINERALI GLINA					OSTALI MINERALI		
		Illitični materijal	I/S		Klorit	Vermikulit	Kalcit	Kvarc	Anatas
			uređeni	neuređeni					
Z-1P	< 2 μm	XXX	X	-	-	-	?	-	*
	< 0,2 μm	XXX	X	-	(*)	-	-	-	-
Z-2P	< 2 μm	XX	X	?	(*)	*	-	?	-
	< 0,2 μm	XXX	X	-	*	*	-	-	-
Z-3P	< 2 μm	XXX	X	-	(*)	-	-	?	-
	< 0,2 μm	XXX	X	-	X	-	-	-	-
L1-2P	< 2 μm	XX	*	*	*	XX	?	-	-
	< 0,2 μm	XX	X	-	*	XX	-	-	-
L2-1G†	< 2 μm	XXXX	*	-	*	-	+	?	-*
	< 0,2 μm	XXX	*	*	X	*	-	-	-
L2-2P	< 2 μm	XXXX	XX	-	(*)	-	-	?	*
	< 0,2 μm	XXX	X	-	*	-	-	-	-
L2-3P	< 2 μm	XXXX	X	-	-	-	?	(*)	*
	< 0,2 μm	XXXX	X	-	*	-	-	-	-

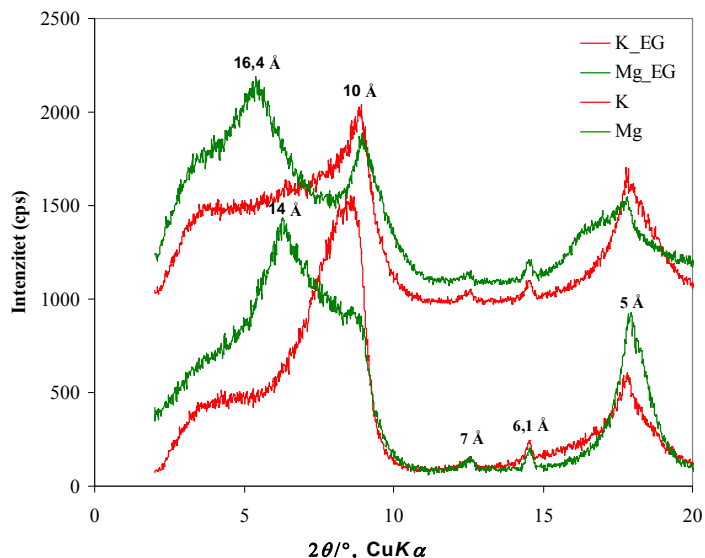
Netopivi ostaci vapnenaca iz podine, s izuzetkom onog iz podine drugog horizonta s profila Lakovići-jug sadrže uglavnom illitični materijal (slika 12.11.). Uz illitični materijal u uzorcima se nalaze i illiti/smektiti uređenog nizanja slojeva koji se pretežno nalaze u frakciji manjoj od 0,2 μm i klorit koji je zastupljeniji u frakciji većoj od 0,2 μm . Za razliku od uzoraka glinovitih sedimenata, u netopivim ostacima vapnenaca nema illiti/smektiti s neuređenim tipom nizanja slojeva. Jedini uzorak koji se značajnije razlikuje od drugih je netopivi ostatak vapnenca iz podine drugog glinovitog horizonta s profila Lakovići u kojem se u obje glinovite frakcije uz illitični materijal nalaze i značajnije količine vermikulita (slika

12.12.). Kako je prethodno naglašeno, vermikulit je nađen i u uzorcima glinovitim sedimenta navedenog horizonta. Ostali minerali mogu se detektirati u frakciji $< 2 \mu\text{m}$, no ne i u frakciji $< 0,2 \mu\text{m}$. Od ostalih minerala u uzorcima se sporadično nalaze kvarc i kalcit koji je nepotpuno otopljen pri izdvajanju netopivog ostatka iz karbonata. Veća razlika u mineralnom sastavu granulometrijskih frakcija $< 2 \mu\text{m}$ i $< 0,2 \mu\text{m}$ netopivih ostataka vapnenaca nije opažena što je i bilo za očekivati s obzirom na njihov granulometrijski sastav (veličina čestica dominantno $< 0,2 \mu\text{m}$). Za razliku od uzoraka glinovitim sedimenta, netopivi ostaci i u najsitnijoj granulometrijskoj frakciji sadrže manje količine klorita. U netopivim ostacima vapnenaca opažen je i gips, no on je vjerojatno nastao tijekom obrade otapanjem pirita (pri odstranjivanju organske tvari vodikovim peroksidom). Nađen je samo u uzorcima koji su u globalnom netopivom ostatku sadržavali pirit. Zbog toga njegov nalaz nije uvršten u s rezultatima (tablica 12.4.). Zbog otapanja pirita vodikovim peroksidom, nije se moglo utvrditi prisustvo/odsustvo pirita u glinovitoj frakciji.



Slika 12.11. Difrakcijske slike orijentirane frakcije $< 2 \mu\text{m}$ netopivog ostatka uzorka vapnenca iz podine trećeg horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (Z3-P; lab. broj 7022).

Legenda: Mg – uzorak saturiran magnezijem; Mg_EG – uzorak saturiran magnezijem i tretiran etilenglikolom; Mg_T=500°C – uzorak saturiran magnezijem, tretiran etilenglikolom i žaren na 550°C.



Slika 12.12. Difrakcijske slike orijentirane frakcije $< 2\mu\text{m}$ netopivog ostatka uzorka vapnenca iz podine drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2P; lab. broj 7023).

Legenda: Mg – uzorak saturiran magnezijem; Mg_EG – uzorak saturiran magnezijem i tretiran etilenglikolom; K – uzorak saturiran kalijem; K_EG – uzorak saturiran kalijem i tretiran etilenglikolom.

U tablicama 12.5. i 12.6. prikazani su parametri koji definiraju identificirane mineralne faze u glinovitim sedimentima i netopivim ostacima vapnenaca. Od parametra su prikazani: (1) vrijednost međumrežnog razmaka d (060) koja definira karakter oktaedrijske mreže i (2) omjer intenziteta I_r (Šrodoň, 1984), omjer intenziteta refleksa 001 i 002 (Brindley i Brown, 1980) i indeks kristaliniteta IK (Kübler, 1964) koji opisuju illitični materijal.

Difrakcijski maksimum 060 filosilikata u svim uzorcima (i glinovitim sedimentima i netopivim ostacima vapnenca) nalazi se između $1,496 \text{ \AA}$ i $1,505 \text{ \AA}$ (slika 12.13.). To se odnosi na uzorke koji sadrže illit/smektit i one koji sadrže vermikulit i ukazuje na dioktaedrijski karakter oktaedrijske mreže. Najniže vrijednosti (ispod $1,500 \text{ \AA}$) opažene su u drugom horizontu s profila Lakovići-jug u kojem je u pojedinim uzorcima opažen i vermikulit.

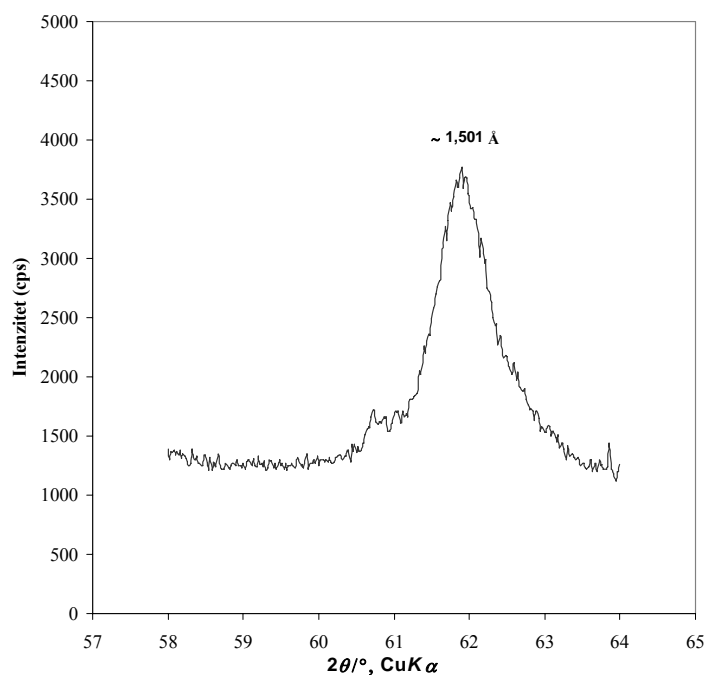
Tablica 12.5. Parametri koji definiraju karakter oktaedrijske mreže i illitični materijal u uzorcima glinovitih sedimenata.

Legenda: *I_r* – omjer intenziteta po Šrodoñu; *IK* – indeks kristaliniteta po Kübleru; * - zvijezdicom označene vrijednosti *I_r* treba uzeti sa rezervom zbog prisustva vrlo malih količina kvarca u uzorku.

Profil	Uzorak	Granulomet. frakcija (µm)	<i>d</i> (060) [Å]	ILLITIČNI MATERIJAL		
				<i>I_r</i>	<i>I</i> (001)/ <i>I</i> (002)	<i>IK</i> [°2θ]
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z3-Gd	< 2	1,505	1,55	2,13	0,574
	Z3-Gc/d	< 2	1,505	1,41*	2,09	0,607
	Z3-Gc	< 2	1,505	1,51	2,07	0,676
	Z3-Gb	< 2	1,504	1,38	2,29	0,757
	Z3-Ga	< 2	1,504	1,37	1,84	0,833
	Z3-G	< 2	1,505	1,12	2,09	0,683
	Z2-Gc	< 2	1,504	1,44*	1,85	0,734
	Z2-Gb2	< 2	1,503	2,19	1,96	0,785
		< 0,2	1,503	1,26	2,07	1,003
	Z2-Gb1	< 2	1,504	1,65*	1,62	0,896
	Z2-Ga	< 2	1,504	1,36	2,35	0,928
	Z2-G	< 2	1,505	2,21*	1,28	1,054
	Z1-Gd	< 2	1,505	1,20*	1,91	0,510
	Z1-Gc	< 2	1,501	-	-	-
Z1-Gb	< 2	1,502	-	-	-	
Z1-Ga	< 2	1,501	-	-	-	
	< 0,2	1,501	-	-	-	
Lakovići -jug	L1-2Gd	< 2	1,499	-	-	-
	L1-2Gc	< 2	1,497	-	-	-
		< 0,2	1,498	-	-	-
	L1-2Gb	< 2	1,494	-	-	-
		< 0,2	1,507	-	-	-
	L1-2Ga	< 2	1,498	-	-	-
	L1-2Ga/b/c	< 2	1,496	-	-	-
	L1-1Gf	< 2	1,500	-	-	-
	L1-1Ge	< 2	1,501	-	-	-
	L1-1Gd	< 2	1,500	-	-	-
		< 2	1,500	-	-	-
	L1-1Ge	< 2	1,500	-	-	-
< 0,2		1,501	-	-	-	
L1-1Gb	< 2	1,500	-	-	-	
L1-1Ga	< 2	1,499	-	-	-	
	< 0,2	1,511	-	-	-	
Lakovići - sjever	L2-3?G	< 2	1,503	1,51	1,70	0,544
		< 0,2	1,501	1,26	2,07	1,003
	L2-3G	< 2	1,504	1,68*	1,86	0,473
		< 2	1,505	1,43	2,00	0,560
	L2-2G DL	< 2	1,501	1,65	1,53	0,568
	L2-2G gornji	< 2	1,501	1,54	1,92	0,673
	L2-2G donji	< 2	1,501	-	1,76	0,612
	L2-LLD	< 2	1,499	1,93	1,37	0,753
		< 0,2	1,501	1,26	2,07	1,515
L2-LLC	< 2	1,500	2	1,66	0,652	
L2-LLL	< 2	1,498	0,98	1,64	0,943	

Tablica 12.6. Parametri koji definiraju karakter oktaedrijske mreže i illitični materijal u uzorcima netopivih ostataka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata.Legenda: *I_r* – omjer intenziteta po Šrodoñu; *I_K* – indeks kristaliniteta po Kübleru.

Profil	Uzorak	Granulomet. frakcija (µm)	<i>d</i> (060) [Å]	ILLITIČNI MATERIJAL		
				<i>I_r</i>	<i>I</i> (001)/ <i>I</i> (002)	<i>IK</i> [°2θ]
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z-3P	< 2	1,504	1,23	2,02	0,888
		< 0,2	1,504	1,63	2,35	0,992
	Z-2P	< 2	1,503	1,76	1,62	0,698
		< 0,2	1,503	1,64	1,77	2,405
	Z-1P	< 2	1,503	1,15	2,33	1,502
		< 0,2	1,503	1,70	1,98	1,07
Lakovići – jug	L1-2P	< 2	1,499	-	-	-
		< 0,2	1,499	-	-	-
Lakovići - sjever	L2-3P	< 2	1,503	1,40	1,82	0,786
		< 0,2	1,504	1,54	1,93	0,935
	L2-2P	< 2	1,503	1,11	2,04	0,729
		< 0,2	1,502	1,53	2,06	1,023
	L2-1G†	< 2	1,501	1,22	1,83	0,851
		< 0,2	1,502	1,43	2,07	0,928

**Slika 12.13.** Difrakcijska slika uzorka prahe granulometrijske frakcije < 2 µm glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2Ga; lab. broj 6952) snimljena u području od 58° do 64°(2θ) brzinom od 0,1°/min radi određivanja karaktera oktaedrijske mreže.

Indeks kristaliniteta, koji odgovara poluširini difrakcijskog maksimuma 001 glikoliranih uzoraka koji su prethodno saturirani magnezijem varira u području od 0,7-1,5°2θ. Budući da je u svim uzorcima veći od 0,42°2θ, ukazuje na dijagenetsko područje (niski

pritisici i temperature $< 200^{\circ}\text{C}$), (Kübler, 1967). Slične vrijednosti dobivene su i u prethodnim istraživanjima na drugim lokalitetima aptsko/albske emerzije (Ottner, 1999).

Omjer intenziteta I_r illitičnog materijala u svim uzorcima glinovitih sedimenata i netopivim ostacima uzoraka vapnenaca u kojima je taj parametar bilo moguće izmjeriti kreće se u području između 1,11 – 2,21, što ukazuje da illitični materijal predstavlja smjesu čistog illita i interstratificiranog illita/smektita uglavnom ISII tipa (Šrodoń, 1984).

Omjer intenziteta difrakcijskih maksimuma 001/002 illitičnog materijala (mjereno na difraktogramima uzoraka saturiranih magnezijem i tretiranih etilenglikolom) iznosi 1,28-2,35, što ukazuje na niski sadržaj oktaedrijskog željeza (Brindley i Brown, 1980).

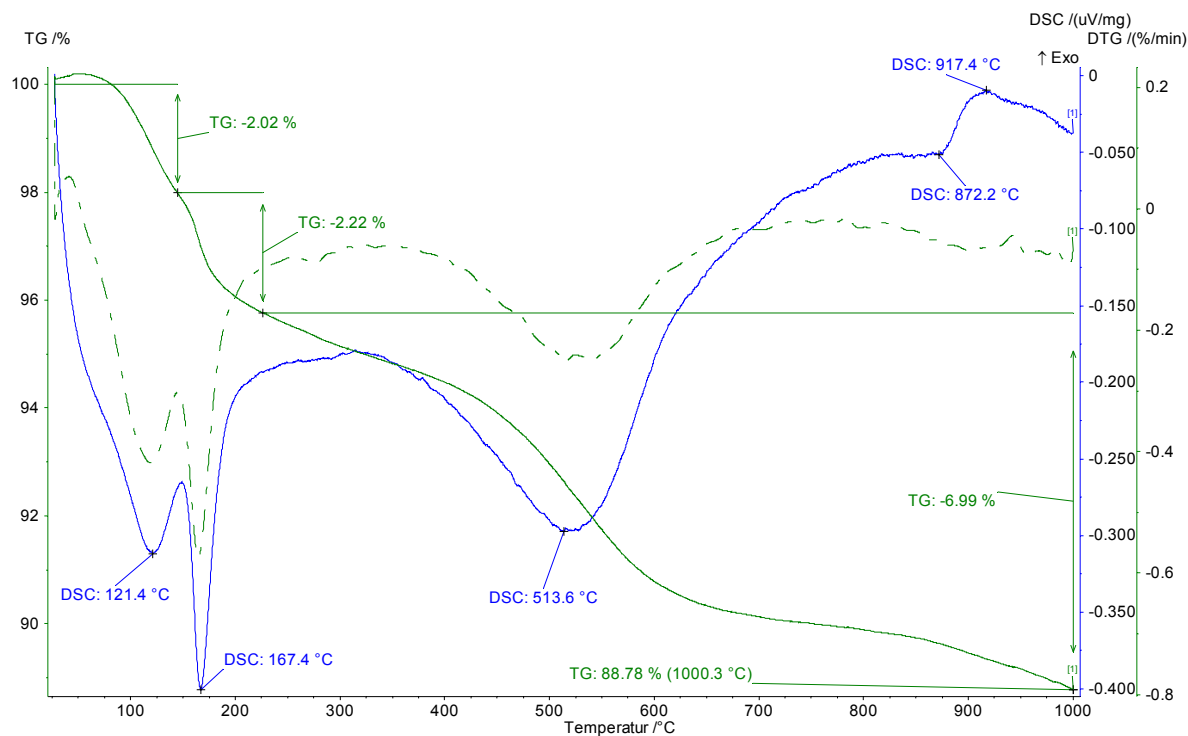
Udio illitnih slojeva u mješanoslojnim illitima/smektitima kreće se između 45 i 65 %. Uređenost i udio smektitnih slojeva u illitima/smektitima različitih uzoraka je varijabilan, te ne pokazuje jasan trend unutar pojedinih horizonata. Blagi porast illitne komponente unutar illita/smektita prema vrhu horizonta primjećuje se u trećem horizontu s profila u zasjeku ceste.

12.3. Rezultati termičke analize

Za razliku od rezultata rendgenske analize koji direktno ukazuju na strukturu i mineralnu fazu prisutnu u uzorku, na rezultate termičke analize utječu mnogi fizikalni, kemijski i strukturni faktori. Stoga se termička analiza u ovom radu koristila za dopunu rezultata rendgenske difrakcijske analize.

Rezultati DSC tehnike ukazuju na promjene u termičkim svojstvima uzorka i na široki raspon reakcijskih tipova uključujući promjene faza u čvrstom stanju, kao i reakcije dekompozicije i odstranjivanja sorbiranih komponenata. Dakle, može se usporediti s diferencijalnom termičkom analizom (eng. *differential thermal analysis* - DTA) koja se temelji na mjerenju razlike u temperaturi između uzorka i referentnog materijala.

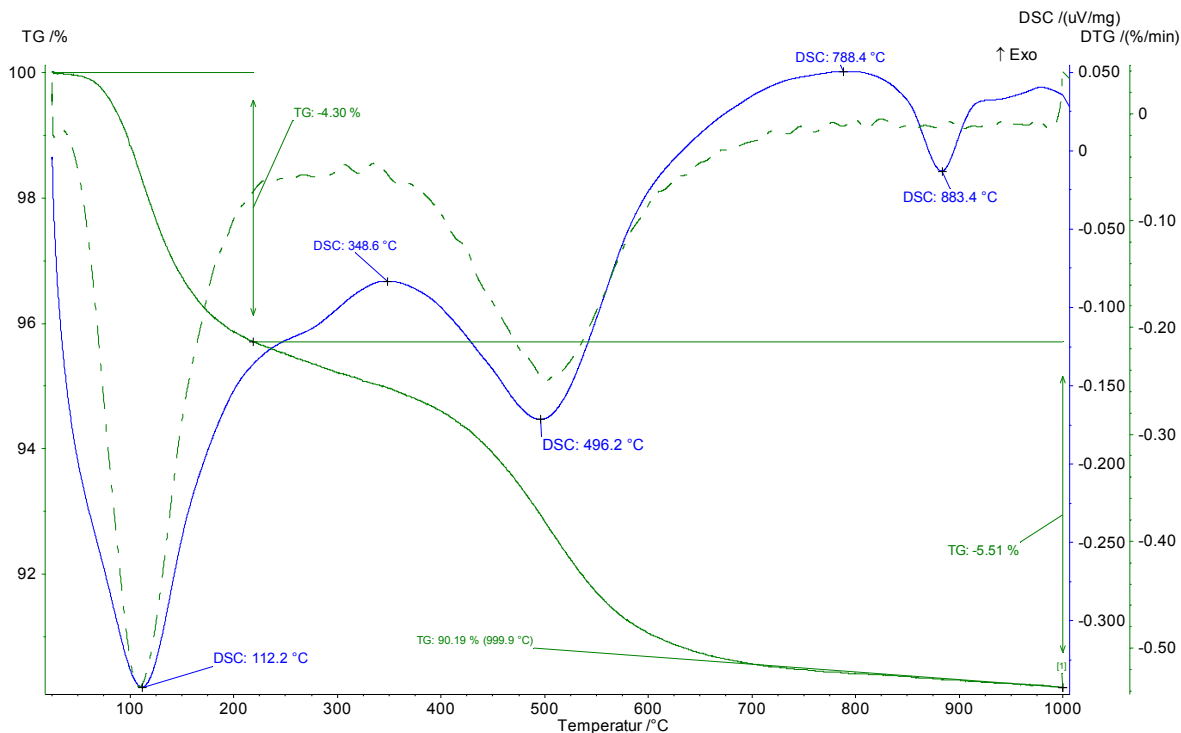
Termičkom analizom u pojedinim uzorcima je opažen gips, iako nije bio utvrđen rendgenskom difrakcijom. Zbog toga su i rezultati termičke analize uzeti su u obzir prilikom kvalitativne odredbe mineralnog sastava. Nažalost, s obzirom na veliki endotermički dehidracijski efekt smektitinih slojeva u illitu/smektitu, kvantifikacija nije bila moguća. Gips je termičkom analizom opažen prema izraženom endotermičkom efektu (ponekad dva efekta) u području od 140° do 190°C sporadično u pojedinačnim uzorcima gotovo svih horizonata, osobito u horizontima profila u zasjeku ceste kod Kanfanara i drugom horizontu profila Laković-sjever (slika 12.14.).



Slika 12.14. Termogrami frakcije $< 2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz prvog horizonta s profila zasjek ceste kod Kanfanara (Z1-Gc; lab. broj 6932). Veliki endotermički efekt dehidratacije gipsa na oko 170°C vrlo je dobro vidljiv.

Generalno gledajući, DSC krivulje svih uzoraka glinovitih sedimenata (frakcija $< 2\mu\text{m}$) karakterizirane su velikim niskotemperaturnim endotermičkim efektom s vrhom kod 90 do 120°C , endotermičkim efektom s vrhom između 490° i 540°C i na kraju plitkim endotermičko/egoztermičkim efektom, pri čemu endotermički ima vrh kod oko 860° - 940°C (najčešće oko 880°C), a egzotermički oko 925° - 990°C (najčešće oko 980°C) (slika 12.15.). Niskotemperaturni endotermički efekt rezultat je gubitka vlage i većine vode iz međuslojnog prostora smektitnih slojeva. Zbog toga veličinu, oblik i temperaturu tog efekta uvelike uvjetuju prisutni međuslojni kationi i relativna vlažnost na koju je uzorak uravnotežen. Osim na niskotemperaturni endotermički efekt, međuslojni kationi imaju određeni učinak i na dehidroksilacijsku reakciju (**Mackenzie i Bishui, 1958**), tj. u termogramima istraživanih uzoraka na drugi endotermički efekt, povećavajući temperaturu efekta s povećanjem veličine kationa (**Mackenzie, 1970**). Endotermičko/egzotermički efekt karakterističan je za sve filosilikate 2:1 tipa (u ovom slučaju illitični materijal, illite/smektite i vermikulit) i ukazuje na razaranje strukture i formiranje nove kristalne faze. Na TG krivuljama se uočava blago nagnuti plato između područja dehidratacije i dehidroksilacije. Plato je uobičajen kod monovalentnih kationa u međuslojnom prostoru. Illitični materijal ima vrlo promjenjiva

termička svojstva te su termoanalitičke metode ograničene vrijednosti za dijagnosticiranje. Međutim, usporedba serije uzoraka može omogućiti vrijedne podatke. Udio filosilikata ovom je metodom teško odrediti zbog poremećaja strukture, razlika u veličini čestica, promjenjivog kemijskog sastava i interstratifikacija.



Slika 12.15. Termogrami frakcije $< 2\mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz leće vezane uz drugi horizont s profila Lakovići-sjever (L2-LLD; lab. broj 6958).

Termička analiza provedena je i na frakciji čestica $< 0,2\ \mu\text{m}$ osam odabranih uzoraka glinovitih sedimenata. Kada se usporede DSC-krivulje obje analizirane frakcije, može se zaključiti da frakcija čestica $< 0,2\ \mu\text{m}$ sadrži čišću mineralnu fazu. Temperature vrhova efekata, te gubici mase prikazani su za navedene uzorke u tablici 12.7. Na krivulji se jasno ističu: endotermički efekt dehidratacije (vrh u području $111^\circ\text{-}120^\circ\text{C}$), endotermički efekt dehidroksilacije (vrh u području $508^\circ\text{-}523^\circ$) i endotermičko-egzotermički efekt razaranja strukture i formiranje nove kristalne faze. Dezintegraciju uređenog illita/smektita uz formiranje spinela u intervalu od 840° do 960°C , a nakon žarenja na 1100° i formiranje mulita utvrdili su **Slovenec i dr. (1990)** u uzorcima glina u gornjojurskim sedimentima Vrela Koreničkog. Vrh endotermičkog efekta dezintegracije illita/smektita glinovitih uzoraka iz aptsko/albskih naslaga emerzijske faze nalazi se u području $867^\circ\text{-}896^\circ\text{C}$, a egzotermičkog efekta kristalizacije u području $916^\circ\text{-}980^\circ\text{C}$. U istom intervalu nalaze se i vrhovi egzotermičkih efekata vermikulita, dakle ne poklapaju se sa egzotermičkim efektima

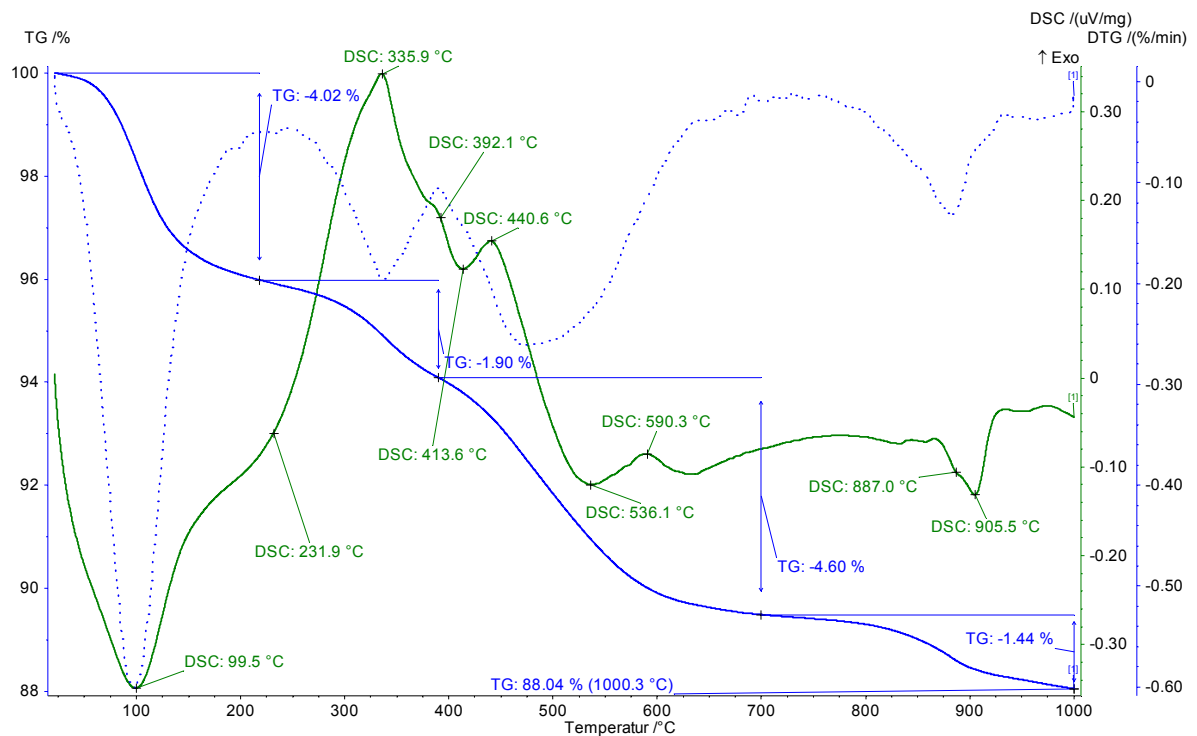
vermikulita koji se nalaze u području 840°-890°C (Smykatz-Kloss, 1974). Uzorci u kojima su rendgenskom difrakcijom na prahu određene veće količine vermikulita imaju blagu «stepenicu» na dehidracijskom efektu na oko 188°C. Ona je vjerojatno posljedica skokovitog gubitka vode koji je karakterističan za vermikulite.

Tablica 12.7. Temperature vrhova termičkih efekata na DSC-krivuljama granulometrijske frakcije < 0,2 μm uzoraka glinovitih sedimenata.

Uzorak	DEHIDRATACIJA		DEHIDROKSILACIJA		DESTRUKCIJA I KRISTALIZACIJA NOVE FAZE			UKUPNI GUBITAK MASE (%)
	Endotermički °C	Gubitak mase (%)	Endotermički °C	Gubitak mase (%)	Endotermički °C	Egzotermički °C	Gubitak mase (%)	
Z2-Gb2	111	9,17	520	4,86	872	?	0,47	14,50
Z1-Ga	113	9,51	512	5,31	867	916	0,56	15,37
L1-2Ge	118	13,11	512	4,82	881	968	0,17	18,09
L1-2Gb	120	14,51	508	4,94	896	981	0,28	19,72
L1-1Ge	112	9,50	522	4,90	868	928	0,28	14,69
L1-1Ga	112	10,76	512	4,99	879	971?	0,33	16,80
L2-3?G	112	7,78	523	5,12	870	933	0,36	13,27
L2-LLD	113	11,47	508	4,89	882	980?	0,31	16,68

Efekti dehidracije i dehidroksilacije su praćeni i odgovarajućim gubicima mase na TG krivulji. Gubici mase nisu kontinuirani. Pri dehidraciji je opažen gubitak od oko 8-15 mas. %, a pri dehidraciji oko 5 mas. %. Gubici mase pri dezintegraciji i formiranju nove kristalne faze su neznatni (većinom samo oko 0,3 mas. %). Ukupni gubici mase kreću se između 15 i 20 mas. %. Podaci se odnose na frakciju čestica < 0,2 μm (tablica 12.7.).

Uzorci netopivih ostataka analizirani su prije odstranjivanja organske tvari vodikovim peroksidom, te nakon odstranjivanja organske tvari i izdvajanja frakcija čestica < 2 μm i < 0,2 μm. Organska tvar u uzorcima netopivih ostataka pretrpjela je oksidacijsku dekompoziciju dominantno u temperaturnom intervalu od 320° do 390°C, a u nekim uzorcima i na višim temperaturama (425°-440°C) što je rezultiralo širokim egzotermičkim efektom (efektima) koji su djelomično maskirali endotermičke efekte minerala (slika 12.16.). Zbog definiranja organske tvari, analizirani su i uzorci standardnih materijala koji su bili dostupni (huminske kiseline, nafte, tanina, lignina i celuloze), no niti jedna DSC krivulja nije se pokazala sličnom DSC krivuljama uzoraka netopivih ostataka. Uzorci granulometrijskih frakcija netopivih ostataka vapnenaca (< 2μm i < 0,2 μm) prethodno su zbog granulometrijske i rendgenske analize podvrgnuti odstranjivanju organske tvari vodikovim peroksidom. Pri tom tretmanu mogli su nastati netopivi oksalati koji su i sami termički aktivni (Mitchell i Farmer, 1963).



Slika 12.16. Termogrami frakcije netopivog ostatka uzorka vapnenca iz podine trećeg horizonta s profila zasjeke ceste kod Kanfanara (Z-3P; lab. broj 7022no).

Tablica 12.8. Temperature vrhova termičkih efekata na DSC-krivuljama granulometrijske frakcije < 0,2 μm uzorka netopivih ostataka.

Legenda: * - netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever.

Uzorak	DEHIDRATACIJA		DEHIDROKSILACIJA		DESTRUKCIJA I KRISTALIZACIJA NOVE FAZE			UKUPNI GUBITAK MASE (%)
	Endotermički °C	Gubitak mase (%)	Endotermički °C	Gubitak mase (%)	Endotermički °C	Egzotermički °C	Gubitak mase (%)	
Z-1P	110	6,93	518	5,08	865	916	0,57	12,50
Z-2P	112	6,36	517	5,05	862	922	0,49	11,90
Z-3P	104	7,1	515 (+ egz. 656)	5,47	?	916	1,34	13,91
L1-2P	109	8,19	502	5,89	(egz. 832) 863	911	1,01	15,09
L2-1G*	113	6,96	510	5,11	?	921	0,42	12,49
L2-2P	105 / 297	8,44 / 2,70	514	3,81	?	842 / 919	0,97	15,93
L2-3P	108	8,11	530	4,91	?	815/839/918	0,58	13,61

DSC-krivulje glinovitih granulometrijskih frakcija netopivih ostataka slične su onima glinovitih sedimenata. Temperature vrhova efekata, te gubici mase prikazani su u tablici 12.8., i to samo za frakciju < 0,2 μm budući da ona sadrži relativno čistu mineralnu fazu. Na krivulji se jasno ističu: endotermički efekt dehidratacije (vrh u području 104°-113°C), endotermički

efekt dehidroksilacije (vrh u području 502°-530°C) i endotermičko-egzotermički efekt dezintegracije i nakon toga kristalizacije nove faze. Endotermički efekt u nekim uzorcima nije uočljiv, te je do dezintegracije i kristalizacije nove faze vjerojatno došlo istovremeno. Vrh endotermičkog efekta dezintegracije, ukoliko postoji, nalazi se u području 862-865°C, a egzotermičkog efekta kristalizacije u području 911°-922°C.

Efekte dehidratacije i dehidroksilacije su praćeni i odgovarajućim gubicima mase na TG krivulji. Gubici mase nisu kontinuirani. Za granulometrijsku frakciju < 0,2 µm uzoraka netopivih ostataka, pri dehidrataciji se kreću oko 6 mas.% - 8 mas.%, a za dehidroksilaciju oko 5 mas.%. Gubici mase pri dezintegraciji i kristalizaciji su neznatni (većinom oko 0,5 mas.% do 1 mas. %). Ukupni gubici mase kreću se između 12 mas.% i 16 mas. %.

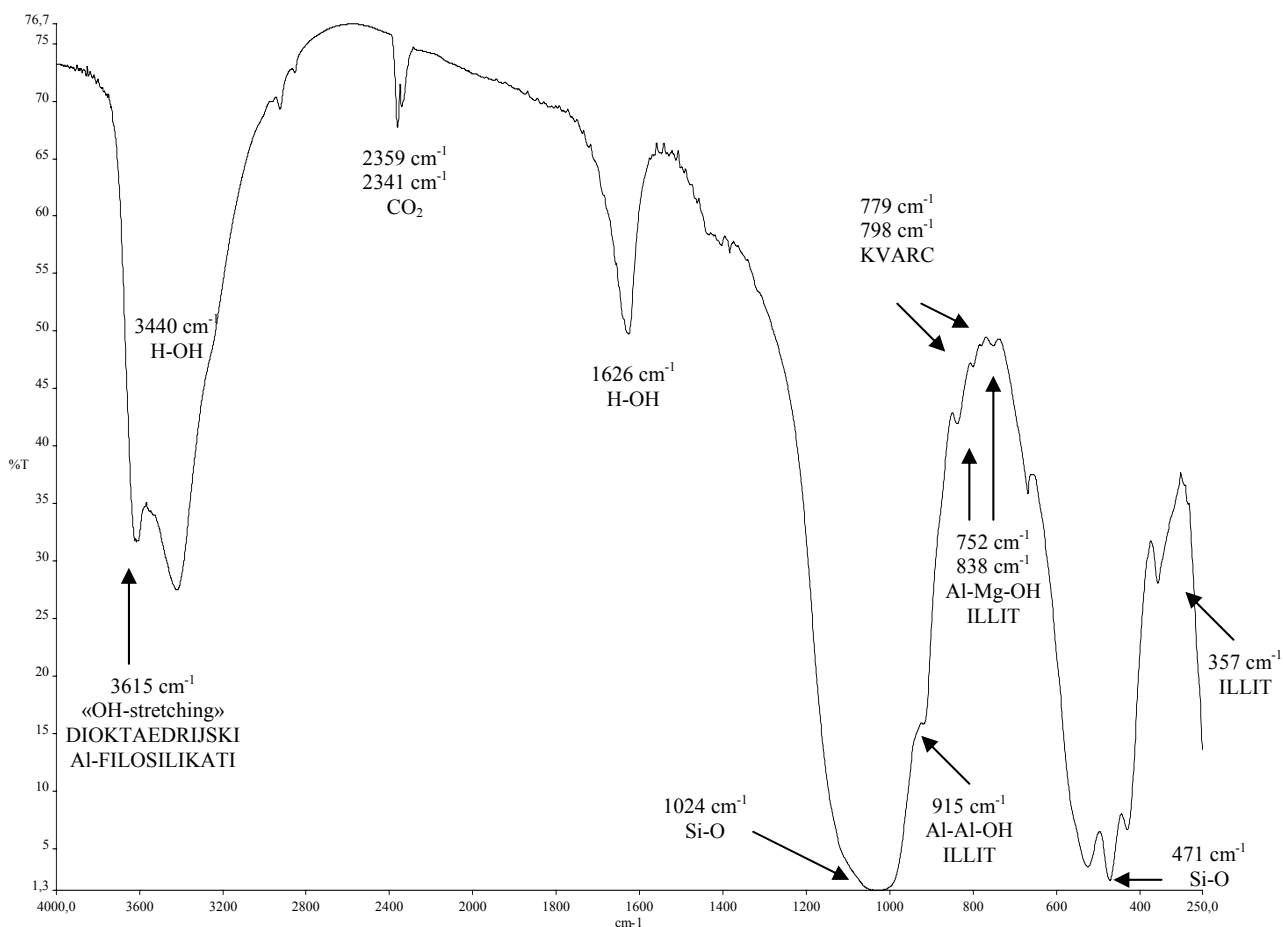
Jedan od dokaza smektitnog porijekla illitičnog materijala u Purbeck sedimentima bila je i potvrđena ovisnost (obrnuto proporcionalna) razlike temperature između vrhova endotermičkog i egzotermičkog efekta dezintegracije i formiranja nove faze s jedne i kemizma s druge strane (Deconinck i dr., 1988). Već ranije su Lucas i Trauth (1965) ukazali na utjecaj omjera MgO/Al₂O₃, a Chantret i dr. (1971) na utjecaj (Al₂O₃+Fe₂O₃)/MgO na endotermičko-egzotermički efekt destrukcije smektita i kristalizacije nove faze. U ovom radu također se pokušalo dovesti u vezu omjer (Al₂O₃+Fe₂O₃)/MgO i termičkih svojstava illitičnih materijala. Korišteni su podaci ukupnog kemijskog sastava uzoraka budući da udio kalcita i kvarca (koji su opaženi u globalnim uzorcima uz illite/smektite i illit) ne utječe na navedeni omjer, te DSC krivulje granulometrijske frakcije < 2 µm istih uzoraka. Ovisnost kemizma i termičkih svojstava istraživanih materijala nije potvrđena.

12.4. Rezultati infracrvene spektroskopije

Infracrveni spektri snimljeni su za sve uzorke glinovitih sedimenata, i to globalne, njihovu granulometrijsku frakciju <2 µm, kao i granulometrijsku frakciju <0,2 µm ukoliko je bila izdvojena. Također su snimljeni i infracrveni spektri netopivih ostataka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata, te njihove granulometrijske frakcije <2 µm i <0,2 µm.

S obzirom na vrlo ujednačen mineralni sastav uzoraka, infracrveni spektri uzoraka vrlo su slični. Velikih razlika nema niti između različitih granulometrijskih frakcija istog uzorka. Karakteriziraju ih vrpce «fengitu sličnog» illita, koji se najčešće nalazi u tlima. Dijagnostičke vrpce su široka vrpca OH-rastezanja (eng. «OH-stretching band») kod oko 3620 cm⁻¹, koja ukazuje na dioktaedrijske Al-filosilikate i s obzirom na širinu ukazuje na visoko supstituiranu

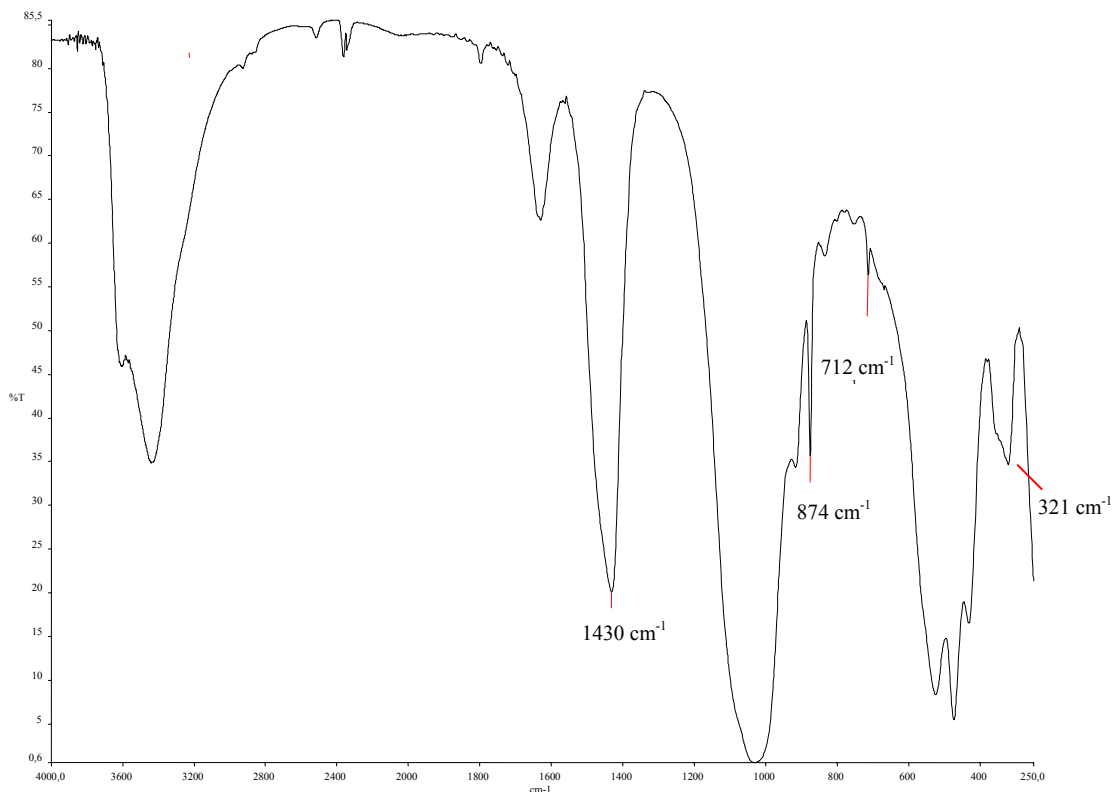
i neuređenu strukturu u području Al-Al-OH i Al-Mg-OH vibracija, te relativno slaba vrpca kod 750 cm^{-1} koja nastaje deformacijama Al-Mg-OH (slika 12.17), (Russel i Fraser, 1995).



Slika 12.17. IR spektar granulometrijske frakcije $< 2\mu\text{m}$ uzorka Z1-Ga (lab. broj 6930).

Kod mnogih uzoraka je vrpca OH-rastezanja na vrlo niskim frekvencijama što sugerira mogućnost da su illiti željezoviti (Russel, 1987). Vrpce deformacija Al-Fe-OH (870 cm^{-1} do 890 cm^{-1}) koje bi potvrđivale željezo u oktaedrijskoj koordinaciji, kao niti ona na 815 cm^{-1} (Fe-Fe-OH) nisu zabilježene niti u jednom uzorku. Al-Al-OH vrpca (915 cm^{-1}), koja se nalazi i kod illita, Al-Mg-OH vrpca (838 cm^{-1}), kao i vrpca na oko 3620 cm^{-1} mogu ukazivati i na «Cheto tip» montmorillonita (Russel i Fraser, 1995). Kako infracrvena spektroskopija na interstratificirane minerale reagira kao na jednostavnu smjesu, njihove IR komponente se zbrajaju (izuzetak je rektorit koji ima vlastite vrpce koje ne posjeduju njegove odvojene komponente). U slučaju illita/smektita spektar, kao što je to slučaj u istraživanim glinovitim sedimentima, ima karakteristike i «fengitu sličnog» illita i «Cheto» montmorillonita. Spektri uzoraka koji sadrže vermikulit ne razlikuju se od spektara uzoraka koji pretežno sadrže illitični materijal i illit/smektit. Na slici 12.17. uz vrpce illita vide se i dvije slabe vrpce kvarca

(779 cm^{-1} i 798 cm^{-1}). Uzorci u kojima postoje i manje količine kalcita imaju izražene vrpce na 1428 cm^{-1} , 878 cm^{-1} , 714 cm^{-1} i 322 cm^{-1} (slika 12.18.). Pojedini uzorci sadrže i vrpcu kod 666 cm^{-1} za koju nije utvrđeno kojem bi mineralu pripadala.



Slika 12.18. IR spektar granulometrijske frakcije $< 2\mu\text{m}$ uzorka L2-3?G (lab. broj 6964) s označenim vrpcama kalcita (u cm^{-1}).

12.5. Kapacitet kationske zamjene

Kapacitet kationske zamjene (eng. *cation exchange capacity* - CEC) je definiran kao mjera sposobnosti tla ili glinovitog sedimenta da u sebe apsorbira i na sebe adsorbira katione. Zamjena kationa je reverzibilan proces, tj. kationi se uvijek mogu istisnuti nekim drugim kationima. U ovom istraživanju, kapacitet kationske zamjene određen je titracijom metilen plavila do zasićenja uzorka. Visok kapacitet kationske zamjene u ovom slučaju ukazuje na visok sadržaj smektitnih slojeva u uzorku. Rezultati mjerenja, te izračunati udjeli smektita, specifična površina i kapacitet kationske zamjene prikazani su u tablici 12.9. Kapacitet kationske zamjene u glinovitoj frakciji glinovitih sedimenata kreće se između 33,9 meq/100g i 78,3 meq/100g. Unutar pojedinih horizonata generalno se bilježi porast kapaciteta kationske zamjene s dubinom. Osobito je to vidljivo u trećem horizontu profila u zasjeku ceste kod

Kanfanara. U horizontima profila Lakovići-jug s dubinom najprije dolazi do porasta kapaciteta kationske zamjene, a pri samom dnu do pada vrijednosti. Ukoliko se usporede pojedini horizonti, najviše vrijednosti ima drugi horizont profila Lakovići-jug, a iza njega slijedi prvi horizont istog profila, što je bilo i očekivano s obzirom na mineralni sastav, tj. viši udio smektita u illitu/smektitu, te prisustvo vermikulita u pojedinim uzorcima. Nakon njih dolaze uzorci uzeti iz leće koju sam pripisala drugom horizontu profila Lakovići-sjever.

Tablica 12.9. Kapacitet kationske zamjene, udio smektita i specifična površina.

Legenda: * - zbog male količine uzorka nije mjereno; † - položaj uzoraka unutar drugog horizonta profila Lakovići – jug mjereno u odnosu na krovinu.

Profil	Uzorak	Položaj (cm)†	Potrošnja metilen plavog (ml/g)	Sorpcija metilen plavog (mg/g)	Udio smektita (%)	Specifična površina (m ² /g)	CEC (meq/100g)
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z3-Gd	10/15-12/17	23,05	114	30	235	35,5
	Z3-Gc/d	-	23,95	118	31	244	36,9
	Z3-Gc	8/13-10/15	26,10	129	34	266	40,3
	Z3-Gb	3-18/13	28,00	138	36	285	43,2
	Z3-Ga	0-3	28,09	139	36	286	43,3
	Z3-G	-	25,95	128	33	264	40,0
	Z2-Gc	30-32/33	*	*	*	*	*
	Z2-Gb2	25-30	33,86	167	43	345	52,2
	Z2-Gb1	2-25	29,94	148	38	305	46,2
	Z2-Ga	0-2	29,00	143	37	296	44,7
	Z2-G	-	36,59	180	47	373	56,4
	Z1-Gd	32/36 (1mm)	26,00	128	33	265	40,1
	Z1-Gc	25-27/32	39,00	192	50	397	60,1
Z1-Gb	5-25	34,86	172	44	355	53,8	
Z1-Ga	0-5	35,86	177	46	365	55,3	
Lakovići - jug	L1-2Gd	0-6/8	37,92	187	48	386	58,5
	L1-2Gc	8-10	49,31	243	63	503	76,0
	L1-2Gb	10-20/8-15	50,78	250	65	518	78,3
	L1-2Ga	ispod 15/20	43,82	216	56	447	67,6
	L1-2Ga/b/c	-	47,81	236	61	487	73,7
	L1-1Gf	62	35,00	173	45	357	54,0
	L1-1Ge	30-45	37,36	184	48	381	57,6
	L1-1Gd	19-30	41,92	207	53	427	64,6
	L1-1Gc	16-19	43,74	216	56	446	67,4
	L1-1Gb	1-12	38,69	191	49	394	59,7
L1-1Ga	0-1	35,93	177	46	366	55,4	
Lakovići - sjever	L2-3?G	-	27,72	137	35	283	42,8
	L2-3G1	-	26,00	128	33	265	40,1
	L2-3G2	-	22,00	109	28	224	33,9
	L2-2G DL	leća	35,93	177	46	366	55,4
	L2-2G G	gornji	35,16	173	45	358	54,2
	L2-2G D	donji	33,86	167	43	345	52,2
	L2-LLD	-	39,45	195	50	402	60,8
	L2-LLC	-	39,76	196	51	405	61,3
L2-LLL	-	39,84	197	51	406	61,4	

12.6. Strukturne formule minerala

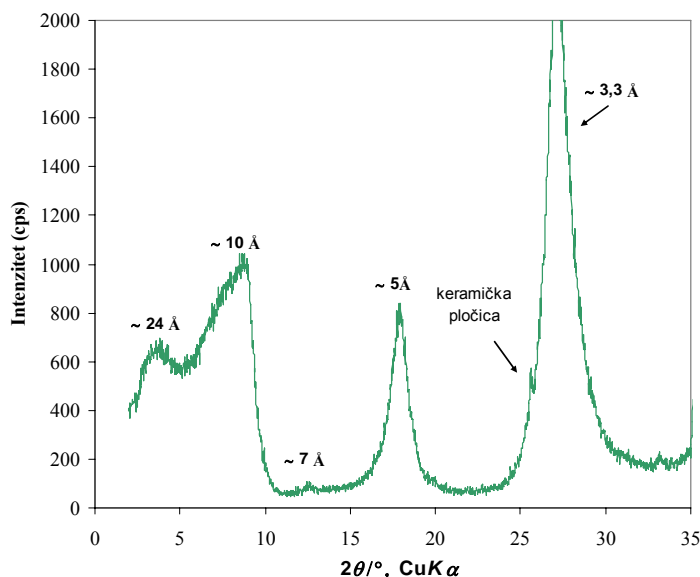
Na odabranim uzorcima glinovitim sedimenta i netopivih ostataka iz njihove podine, kemijski sastav pokušao se iskazati strukturnom formulom minerala (tablica 12.10). Kemijska analiza u svrhu izračunavanja strukturne formule napravljena je na frakciji uzorka $< 0,2 \mu\text{m}$ i to nakon tretmana puferom NaAc/HAc (pH5) radi otapanja tragova karbonata i tretmana ditionit-citrat-bikarbonatom (**Mehra i Jackson, 1960**) radi odstranjivanja tragova Fe-oksihidroksida. Organska tvar iz uzoraka je odstranjena ranije, prije izdvajanja frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$. Za analizu je odabrano 8 uzoraka, 4 uzorka glinovitim sedimenta (Z2-Gb2; L2-3?G; L2-LLD i L1-2Gb) i 4 netopiva ostatka uzoraka vapnenaca iz podine (Z-1P, L1-2P, L2-1G i L2-2P), no nakon navedenih tretmana, samo su tri uzorka imala dovoljnu količinu materijala (Z2-Gb2, L1-2Gb i L2-LLD). Broj atoma pojedinog elementa preračunavao se ne uzimajući u obzir sadržaj strukturne (kristalne) vode, te s pretpostavkom idealnog anionskog sastava ($\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$) i neutralne strukture (**Newman i Brown, 1987**). Postupak za 2:1 silikate temeljio se na formulskoj jedinici od 11 kisikovih atoma (8 iz tetraedrijske mreže i 3 iz tetraedrijske mreže), što čini polovicu jedinične ćelije.

Tablica 12.10. Kemijski sastav (mas. % oksida) granulometrijske frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$ odabranih uzoraka i izračun strukturne formule minerala.

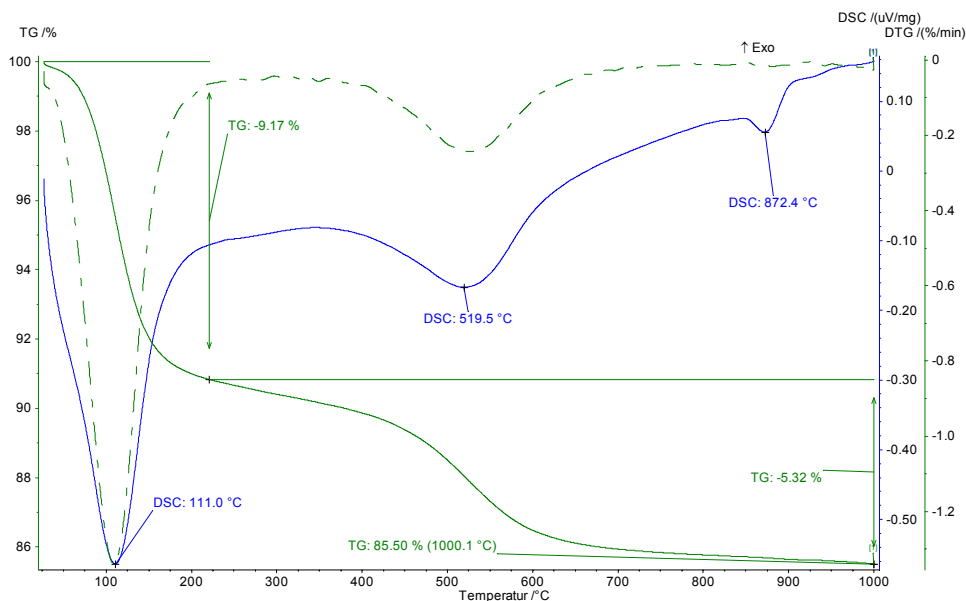
Legenda: Ill – illitični materijal; I/S – interstratificirani illit/smektit; Vrm – vermikulit.

UZORAK		Z2-Gb2	L1-2Gb	L2-LLD	
Udio glavnih elemenata u frakciji $< 0,2 \mu\text{m}$ nakon tretmana (H_2O_2 ; NaAc/HAc; DCB) (izražen u mas. % oksida)	SiO ₂	50,3	47,27	50,05	
	TiO ₂	0,34	0,34	0,38	
	Al ₂ O ₃	19,65	21,56	21,76	
	Fe ₂ O ₃	5,20	2,14	3,44	
	MgO	3,73	3,06	3,22	
	CaO	0,44	0,57	0,18	
	Na ₂ O	1,66	4,10	1,91	
	K ₂ O	5,07	3,30	4,43	
	UKUPNO	86,39	82,34	85,37	
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,56	2,19	2,30	
Mineralni sastav		Ill + I/S	Vrm + Ill	Ill	
Broj kationa na temelju $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	tetraedar	Si	3,626	3,541	3,606
		Al	0,374	0,459	0,394
		ukupno	4,000	4,000	4,000
	oktaedar	Al	1,295	1,445	1,454
		Ti	0,018	0,019	0,021
		Fe ³⁺	0,282	0,121	0,186
		Mg	0,401	0,342	0,346
		ukupno	1,986	1,927	2,007
	međuslojni prostor	Ca	0,034	0,046	0,014
		Na	0,232	0,596	0,267
		K	0,466	0,315	0,407
		ukupno	0,732	0,957	0,688
	Naboj	tetraedar	-0,374	-0,459	-0,394
oktaedar		-0,396	-0,542	-0,304	
međuslojni prostor		+0,766	+1,003	+0,702	

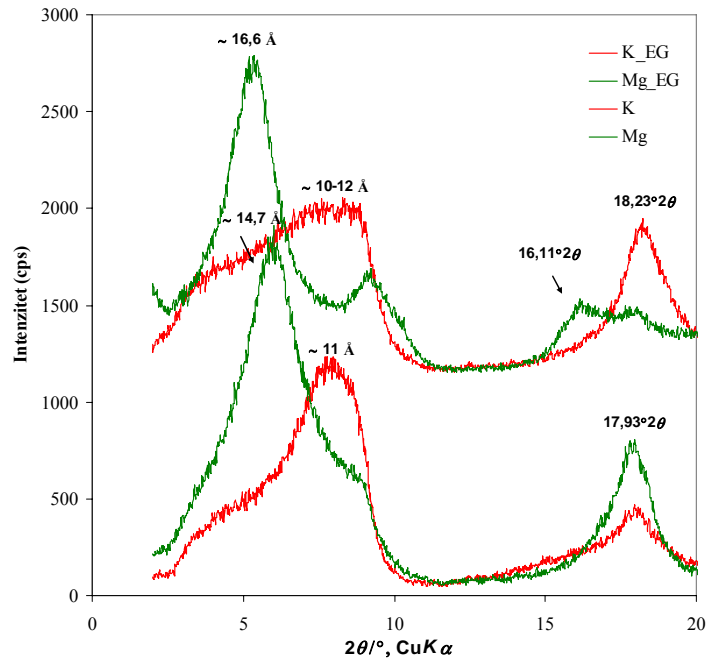
Potrebno je naglasiti da analizirani uzorci ne sadrži čiste faze (tablica 12.3.), već: (1) smjesu illita i illita/smektita (Z2-Gb2); (2) smjesu illita i vermikulita (L1-2Gb); i (c) relativno čisti illitični materijal. XR-difraktogrami, IR-spektri i STA-termogrami frakcije < 0,2 μm analiziranih uzoraka prikazani su na slikama 12.19.-12.26. I difraktogrami i spektri i termogrami su snimljeni prije tretmana s NaAc/HAc puferom i tretmana s ditionitom.



Slika 12.19. Difrakcijska slika orijentirane frakcije < 0,2 μm uzorka glinovitog sedimenta saturiranog magnezijem iz drugog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (Z2-Gb2; lab. broj 6937).

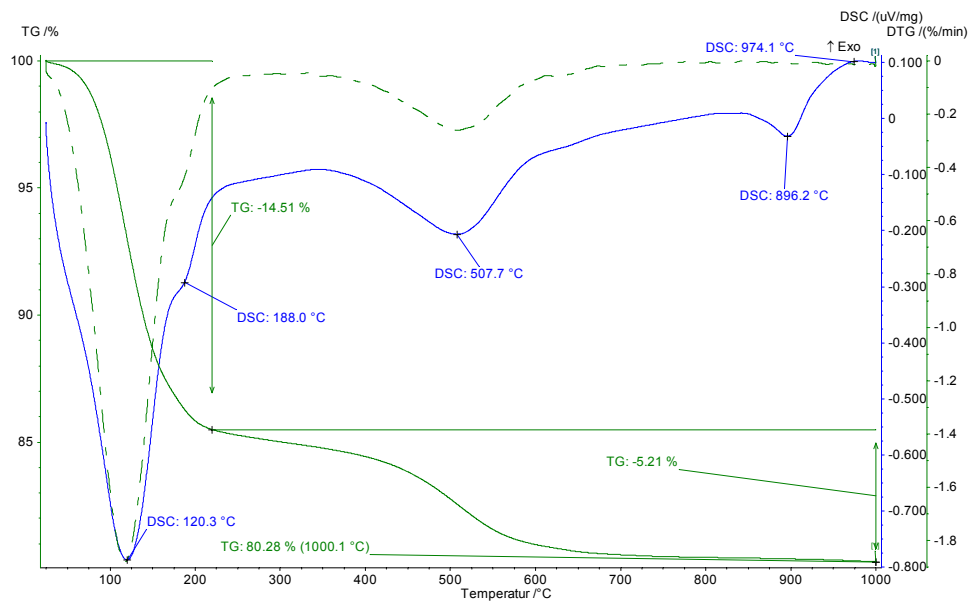


Slika 12.20. Termogrami frakcije < 0,2 μm uzorka glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara (Z2-Gb2; lab. broj 6937).

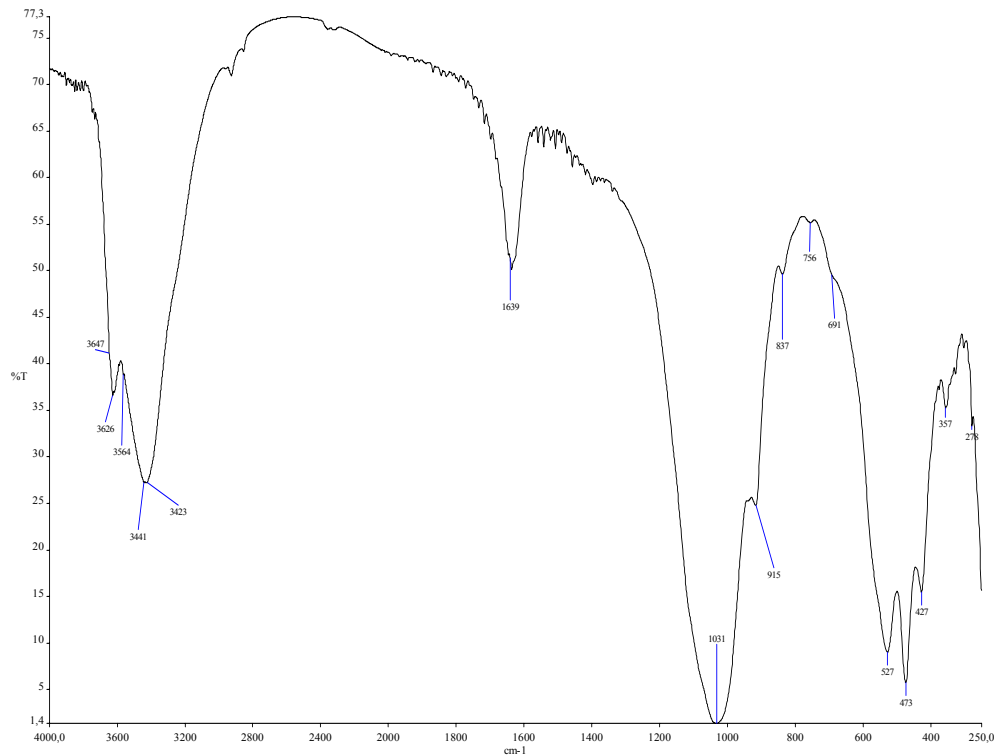


Slika 12.21. Difrakcijske slike orijentirane frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2Gb; lab. broj 6953).

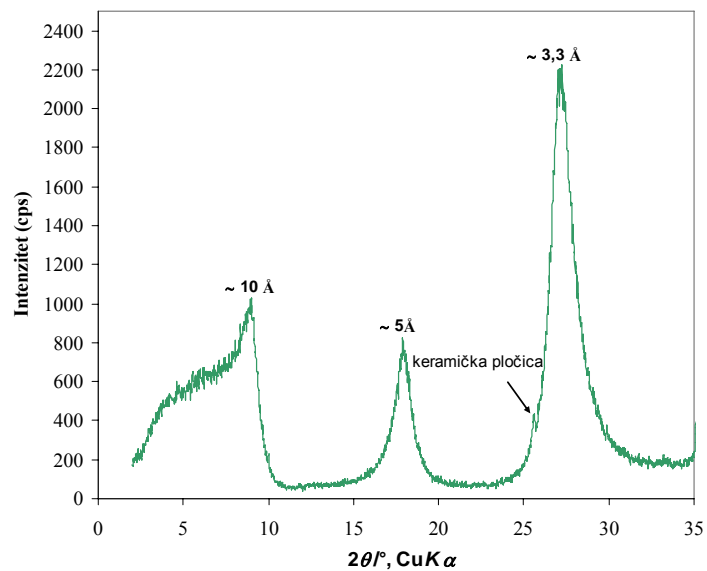
Legenda: Mg - uzorak saturiran magnezijem; Mg_EG - uzorak saturiran magnezijem i tretiran etilenglikolom; K - uzorak saturiran kalijem; K_EG - uzorak saturiran kalijem i tretiran etilenglikolom.



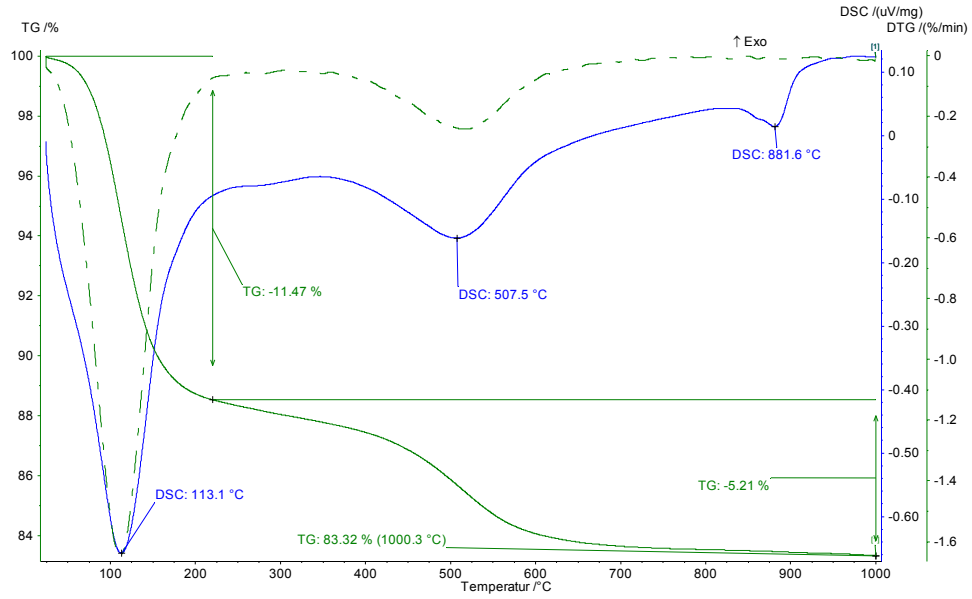
Slika 12.22. Termogrami frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2Gb; lab. broj 6953).



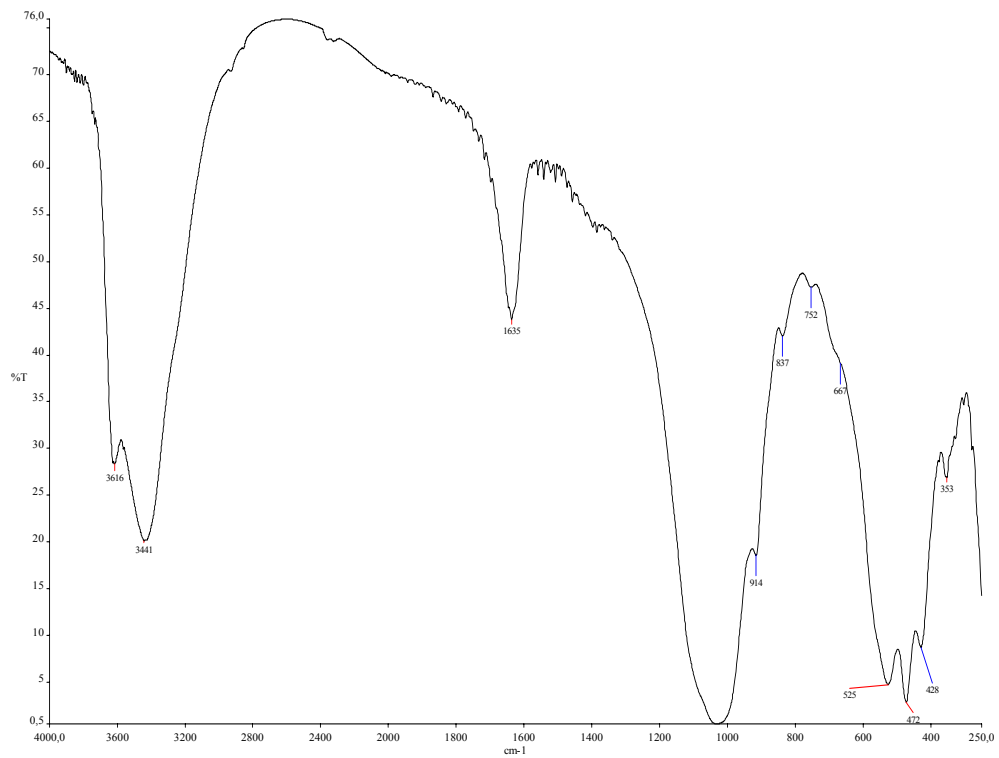
Slika 12.23. Spektrogram frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz drugog horizonta s profila Lakovići-jug (L1-2Gb; lab. broj 6953).



Slika 12.24. Difrakcijska slika orijentirane frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta saturiranog magnezijem iz glinovite leće s profila u Lakovići-sjever (L1-LLD; lab. broj 6958).



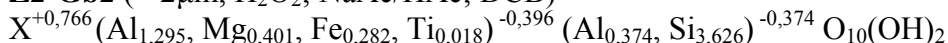
Slika 12.25. Termogrami frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz glinovite leće s profila u Lakovići-sjever (L1-LLD; lab. broj 6958).



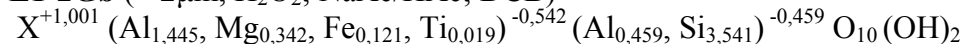
Slika 12.26. Spektrogram frakcije $< 0,2 \mu\text{m}$ uzorka glinovitog sedimenta iz glinovite leće s profila Lakovići-sjever (L1-LLD; lab. broj 6958).

Izračunate strukturne formule glase:

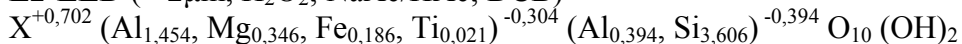
Z2-Gb2 (< 2 μ m, H₂O₂; NaAc/HAc; DCB)



L1-2Gb (< 2 μ m, H₂O₂; NaAc/HAc; DCB)



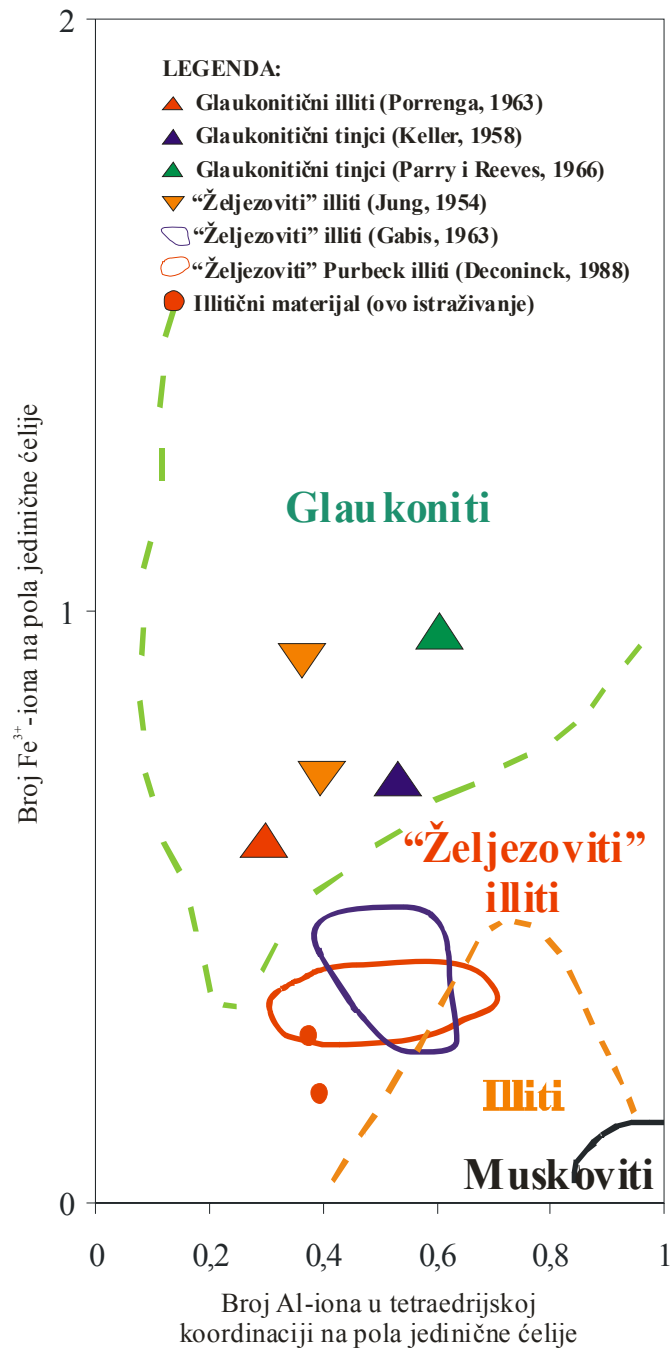
L2-LLD (< 2 μ m, H₂O₂; NaAc/HAc; DCB)



Izračunatu strukturnu formulu treba uzeti s rezervom zbog mogućih grešaka pri kemijskoj analizi, utjecaju tretmana koji su služili odstranjivanju drugih minerala u uzorku (osobito se to odnosi na međuslojni prostor), mogućih grešaka u interpretaciji rendgenograma, raspodjele elemenata na tri moguće pozicije (tetraedar, oktaedar, međuslojni prostor), te ponajviše na to što uzorci predstavljaju fizikalnu smjesu dvije mineralne faze.

Sadržaj kationa u međuslojnom prostoru nije realan, budući da su uzori tretirani puferom NaAc/HAc i ditionit-citrat-bikarbonatom, te sadrže povišeni sadržaj natrija. Sadržaj magnezija pripisan je u potpunosti oktaedrijskoj mreži, iako se ponekad može naći i u međuslojnom prostoru. Budući da su se uzorci tretirali zbog odstranjivanja nečistoća, natrijev kation zasigurno je istjerao magnezij ukoliko je i postojao u međuslojnom prostoru. Budući da je se sadržaj željeza u uzorcima iskazao kao ukupno željezo u trovalentnoj formi, željezo je u cijelosti pripisano trovalentnom željezu u oktaedrijskoj mreži. Budući da se željezo u illitima/smektitima dominantno nalazi u trovalentnoj formi zamjenjujući Al³⁺ (**Newman i Brown, 1987**), to ne bi smjelo uzrokovati veću grešku. **Newman i Brown (1987)** navode da je željezo u illitu/smektitu prisutno je s <0,5 atoma na O₂₀(OH)₄, dok je u glaukonit/smektitima >0,5, često i >1. U analiziranim uzorcima iz Istre prisutno je s manje od 0,5 atoma na O₂₀(OH)₄. Naboj minerala rezultat je zamjena Si⁴⁺ s Al³⁺ u tetraedrijskoj mreži, kao i zamjena Al³⁺ s Mg²⁺ u oktaedrijskoj mreži. Po kemijskom sastavu analizirani uzorci se nalazi u širokom području kemijskog sastava illita i illita/smektita koje daju **Newman i Brown (1987)**.

Visoki omjer SiO₂/Al₂O₃ (> 2) i ukupni Al³⁺ < 2 (tablica 12.10.) mogli bi ukazivati na smektitno podrijetlo illita ukoliko se usporede sa podacima iz literature (**Deer i dr., 1963; Weaver i Pollard, 1973; Deconinck, 1988**). Stavljanjem u omjer broja aluminija u tetraedrijskoj mreži i broja trovalentnih iona željeza na pola jedinične ćelije analizirani uzorci upadaju u područje blisko željezovitim illitima (slika 12.27.), tj. između aluminijskih illita i glaukonita.



Slika 12.27. Modificirani dijagram prema Porrengi (Porrenga, 1968) prikazuje kemijski sastav illitičnog materijala glinovitih sedimenata aptsko/albske emerzije koji se nalazi u području željezovitih illita, tj. između aluminijskih illita i glaukonita.

13. RASPRAVA

13.1. Uvod

Emerzije (eng. *subaerial exposure*), kao i velike transgresije (eng. *deep marin flooding*), glavni su događaji u evoluciji karbonatnih platformi (Schlager, 1998). Oba procesa su uobičajeno vezana uz relativne promjene morske razine uzrokovane tektonikom i/ili eustazijom (Haq i dr., 1987; Lambeck, 1993; Tamisiea i dr., 2001), a često uključuju i paleoceanografske i paleoklimatske faktore (Francis i Frakes, 1993). Emerzije vrlo često ostavljaju malo dokaza, te su predstavljene diskontinuitetom u sedimentaciji ili hijatusom.

Ovaj rad bavi se procesima koji su se zbivali tijekom druge glavne emerzijske faze na Jadranskoj karbonatnoj platformi koja se dogodila na području današnje Istre tijekom starije krede (apt/alb), te manjim kratkotrajnim regresijama (ponegdje i emerzijama) tijekom oscilirajuće transgresije u mlađem albu. Posljedica glavne emerzije je hijatus u marinskoj sedimentaciji, koji je ovisno o lokaciji, trajao između 11 i 19 milijuna godina (Velić i dr., 1989). Tijekom tog dugog vremenskog razdoblja kopnene faze na izronjene karbonate istaložene su naslage koje se danas nalaze u obliku glinovitih leća i slojeva vapnenačkih breča s glinovitim matriksom, debljine do oko 1 m koji najčešće ispunjavaju depresije paleoreljeva. Oscilirajuća transgresija koja je zatim sljedila za sobom je unutar marinskih vapnenaca ostavila više horizonata naslaga danas glinovitog materijala debljine od oko desetak do tridesetak centimetara. Navedene naslage se mogu pratiti u zasjecima cesta i kamenolomima na području zapadne Istre.

Budući da je područje istraživanja s gledišta litologije (vidi radove u Vlahović i Tišljar, 2003 i njima pripadajuće reference) i tektonike (vidi rad Matičec, 1994 i njemu pripadajuće reference) detaljno proučeno, dosadašnja saznanja bila su dobra podloga za daljnja istraživanja i pridobivanje novih informacija o izvorištu materijala, paleookolišu tijekom taloženja, kao i o dijagenetskim i pedogenetskim procesima koji su sljedili.

13.2. Okoliši taloženja

Rezultati sedimentološko-petrografskih analiza karbonatnih stijena iz podina i krovina glinovitih horizonata u zasjeku ceste kod Kanfanara ukazuju na slične uvjete taloženja, prije i nakon taloženja glina, tj. na mirne zaštićene plićake (lagune). Pretežno se sastoje od mikrita, pelmikrita, biopelmikrita sa sitnim fosilnim kršjem (školjkaši i gastropodi), miliolidama i ostrakodima. Česte su i nehomogenosti uzrokovane bioturbacijama. Uzorci ponekad sadrže i

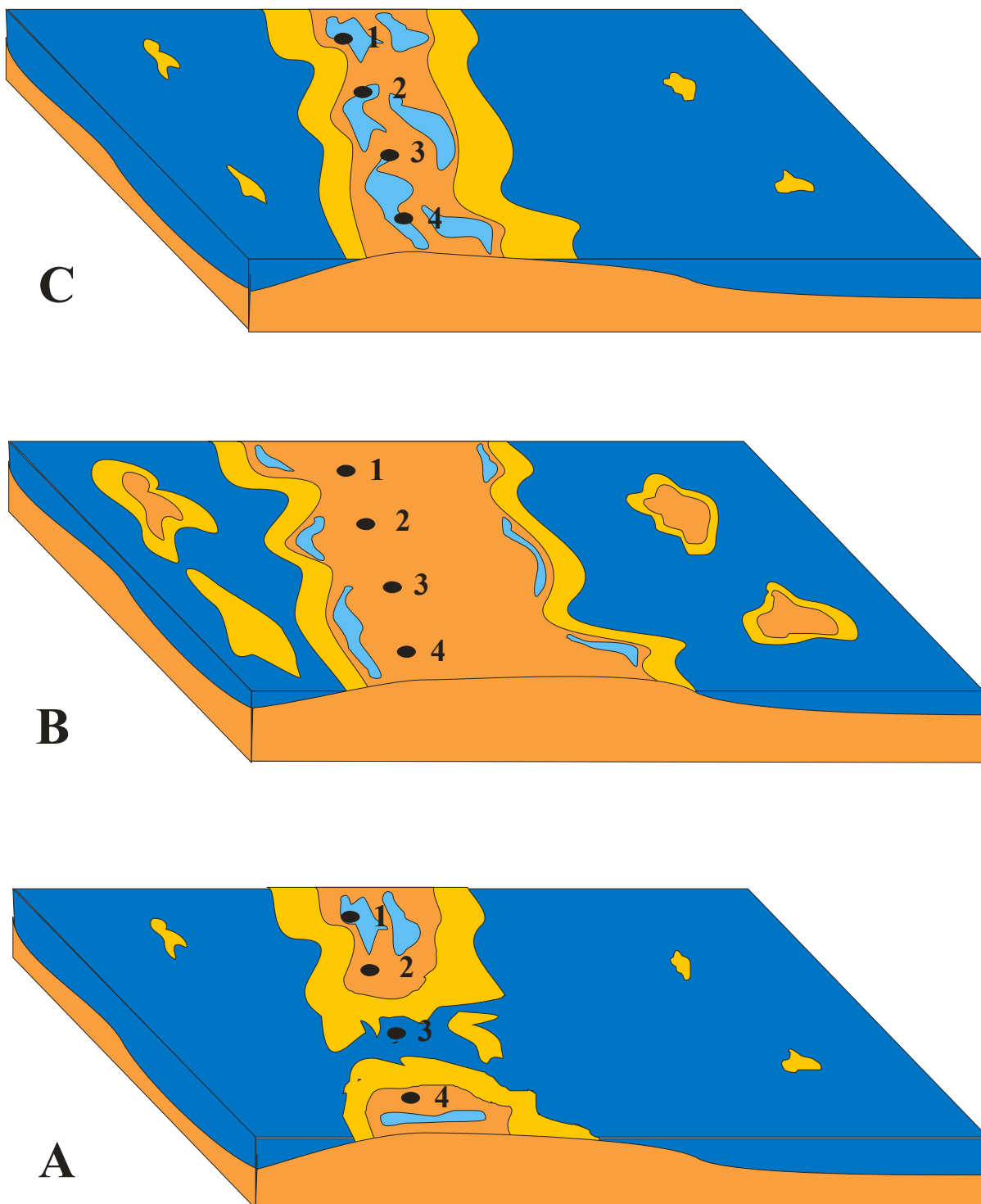
intraklaste ostrakodnih mikrita i mikritiziranih ljuštura gastropoda, a ponekad i peloide. Laminoide fenestre upućuju na otapanje cijanobakterija koje su karakteristične za plimne okoliše.

Uzorci vapnenaca svih podina glinovitih horizonata u zasjeku ceste kod Kanfanara sadrže i nepravilne strukture otapanja (fenestre), najčešće pri dnu ispunjene vadoznim kristalnim siltom, koje ukazuju na izranjanje. Pojedine veće fenestre na svodovima sadrže mikrokalaktitni cement (geopetalna struktura) što je karakteristično za vadoznu zonu. Bioklasti i skeleti gastropoda su heteroaksijalno transformirani u kalcit (iz aragonita) što također upućuje na slatku vodu u ranoj fazi litifikacije. Iz navedenog se može zaključiti da su gline koje su se taložile na te vapnenice zapravo završetak ciklusa oplićavanja i karakteriziraju emerziju.

Uzorci vapnenaca iz krovina glinovitih sedimenata u zasjeku ceste kod Kanfanara, izuzev krovine trećeg glinovitog horizonta, ne sadrže strukture koje bi upućivale na vadoznu zonu. Intraklasti upućuju na polilitificirane mikritne taloge izložene eroziji i pretaložavanju u periplimnim plićacima.

Uzorci vapnenaca iz podine glinovitih horizonata s profila Lakovići-sjever čije su naslage nešto mlađe od onih u zasjeku ceste kod Kanfanara ne sadrže strukture koje bi upućivale na vadoznu zonu. Litofacijesi ukazuju na okoliše subtajdala do intertajdala. Glinoviti horizonti nastali su najvjerojatnije za vrijeme oluja pretaložavanjem glinovitog sedimenta (paleotla) s područja na kojima je još egzistiralo kopno, a dijelom predstavljaju crna priobalna blatišta. Za razliku od glinovitih horizonata s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara, glinoviti sedimenti s profila Lakovići-sjever predstavljaju početak ciklusa oplićavanja naviše, na što ukazuju i breče s crnim valuticama (eng. *black pebble breccia*) u njihovoj krovini, kao i akumulacije vapnenačkog i fosilnog detritusa koji je rezultat olujnih plima ili olujnih valova.

Budući da minerali glina iz netopivih ostataka vapnenaca nisu pretrpjeli dijagenezu na većim dubinama prekrivanja (vidi poglavlje 13.4.), oni nam također mogu pomoći u rekonstrukciji paleookoliša (**Chamley i dr., 1997**). Prisustvo pretežno illitičnog materijala, illita/smektita i klorita u analiziranim netopivim ostacima ukazuje na hidrodinamički aktivnije okoliše. U prethodnim istraživanjima (**Ottner, 1999; Ottner i dr., 1999; Durn i dr., 2003; Durn i dr., 2006**) u netopivim ostacima vapnenaca iz podine glinovitih naslaga u Selinama i Kanfanaru nađen je i smektit koji ukazuje na mirnije okoliše (vjerojatno ograničenu lagunu).



Slika 13.1. Shematski prikaz okoliša taloženja i kopnenih faza (na lokacijama: 1-Lakovići; 2-Seline; 3-Kanfanar; 4-Bale) tijekom: A) srednjeg apta (početak regresije); B) mlađeg apta-starijeg alba (glavna emerzija); i C) srednjeg-mlađeg alba (početak preplavlivanja), na temelju podataka o emerziji u Istri (vidi sliku 3.2. u poglavlju 3.2, Velić i dr., 1989).

Na slici 3.1. shematski su prikazani okoliši taloženja u području istraživanih lokaliteta od srednjeg apta kada je započela regresija, preko mlađeg apta-starijeg alba kada je vladala glavna emerzijska faza do srednjeg-mlađeg alba kada je došlo do postupnog preplavlivanja i oscilirajuće transgresije. Tijekom mlađeg alba ponovno je na cijelom području uspostavljena sedimentacija karbonatne platforme. Glinoviti horizonti s profila Lakovići-jug predstavljaju materijale taložene za vrijeme glavne emerzijske faze, a glinoviti horizonti s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara i s profila Lakovići-sjever taloženi za vrijeme oscilirajuće transgresije. Naslage glinovitih sedimenata s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara nastale su taloženjem u depresije na izronjene vapnence i starije su od naslaga s profila Lakovići-sjever koje su se taložile u vodenoj sredini na vapnence koji ne pokazuju tragove izronjavanja. Zubi riba nađeni u glinovitim naslagama s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara mogu upućivati na resedimentaciju, ali i na povremene uvjete vodene sredine.

Vrlo sličan mineralni sastav glinovite frakcije glinovitih horizonata taloženih nakon glavne emerzije (zasjek ceste i Lakovići-sjever) upućuje na opetovanu resedimentaciju materijala primarno istaloženog na izronjene vapnence tijekom opće emerzije, što je bilo moguće pri neravnoj morfologiji platforme jer su viši dijelovi platforme i tijekom oscilirajuće transgresije egzistirali kao kopno. Tome u prilog ide i činjenica da se glinoviti sedimenti tih horizonata nalaze u obliku matriksa emerzijskih breča, ili čine pretežno glinovite leće kao ispune paleodepresija gdje su se uspjeli zadržati i nakon preplavlivanja pri transgresiji. Dok su se gline iz leća taložile u mirnoj sredini, najvjerojatnije močvari ili bari, breče su se taložile u okolišima veće energije (plimnim kanalima, erozijskim i okršenim udubljenjima).

13.3. Sastav glinovitih naslaga

Granulometrijski sastav glinovitih taloga sa značajkama emerzijskih sedimenata vrlo su širokog raspona veličina čestica. S jedne strane, tu su emerzijske breče s glinovitim matriksom koje se sastoje većinom od karbonatnog kršja, te podjednakih udjela čestica dimenzija pijeska, praha i gline, a s druge strane čišći glinoviti sedimenti koji se sastoje od glinovitih frakcija sa značajnim udjelom praha (do oko 30 mas. %).

Mineralni sastav glinovitih sedimenata predstavljen je uglavnom illitičnim materijalom i mješanoslojnim illitima/smektitima. Uz navedene minerale u uzorcima se sporadično nalaze klorit i vermikulit, te kalcit, kvarc, pirit, jarosit, gips, anatas i feldspati. Smektit nije opažen niti u jednom uzorku.

Illitični materijal je dominantna mineralna faza u svim uzorcima. Prema omjeru intenziteta *Ir* (**Šrodoń, 1984**) koji se kreće u rasponu između 1,11–2,21 može se zaključiti da illitični materijali predstavljaju smjese čistog illita i interstratificiranog illita/smektita uglavnom ISII tipa. Iako rezultati infracrvene spektroskopije i omjer intenziteta difrakcijskih maksimuma 001 i 002 illitičnih materijala ne ukazuju na željezo u strukturi, na povećani udio željeza u illitičnom materijalu pojedinih uzoraka mogla bi ukazivati vrpca OH-rastezanja koja se nalazi na vrlo niskim frekvencijama (**Russel, 1987**), te izračunate strukturne formule na temelju kojih uzorci spadaju u područje blisko željezovitim illitima, tj. između aluminijskih illita i glaukonita (**Porrenga, 1968**). Glinoviti sedimenti sadrže i uredene i neuredene *illite/smektite*. Udio smektitnih slojeva u tim mineralima varira od 45 % do 65 %.

Vermikulit opažen u pojedinim uzorcima s profila Lakovići-jug dioktaedrijskog je karaktera, ekspandira s etilenglikolom i nalazi se u najsitnijoj frakciji gline. Definiran je kao vermikulit tla (eng. «*soil vermiculite*») ili ekspandibilni vermikulit (eng. «*expandable vermiculite*»), te se pretpostavlja da je nastao u površinskom okolišu (vjerojatno pedogenetskom) iz illitičnog materijala.

Kalcit je uglavnom detritalan, tj. unesen pretaložavanjem okršenog materijala podine, no ne smije se isključiti da je dijelom i sekundaran, tj. nastao izluživanjem i naknadnom precipitacijom kod procesa pedogeneze.

Pirit kao sedimentni mineral nastaje samo u vrlo reduktivnom okolišu, što znači u okolišu bogatom organskom tvari (**Krauskopf, 1979**). Iako se nalazi u malim količinama, vrlo je raširen u sedimentima. U istraživanim sedimentima pirit je zastupljen u većoj količini u vidu zlatnožutih framboidalnih nakupina kuglastog ili valjkastog oblika. Valjkasti oblici mogli bi ukazivati na piritizirane korijenčice ili ispune ihnofosila. Najvjerojatnije je formiran tijekom rane dijageneze degradacijom organske tvari i/ili bakterijskom aktivnošću u reduktivnim uvjetima (**Berner, 1984; Wilkin i Barnes, 1997; Mutterlose i dr., 2003**). Pri degradaciji organske tvari dolazi do raspada bjelančevina i oslobađanja sumpora kojeg bakterije reduciraju. U oksidativnijim uvjetima sulfid prelazi u sulfat i stvara neki od sulfatnih minerala koji ukazuju na dobru aeraciju. U istraživanim sedimentima nađeni su *gips* i *jarosit*. *Gips* je najvjerojatnije nastao naknadno posredstvom meteorske vode. Sulfat je nastao oksidacijom pirita, a kalcij je u sedimentu raširen s obzirom na veliku količinu vapnenaca. *Jarosit* ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) je uobičajeni sekundarni željezov sulfat u glinovitim sedimentima. Njegovo formiranje pospješila je oksidacija pirita (nastajanje sulfata i Fe^{3+}) i okoliš bogat kalijem. Ukazuje na oksidaciju i acidifikaciju, za što je potrebno da je sediment/tlo drenirano. Suprotna reakcija redukcije sulfata u sulfide događa se kada sulfat dođe u kontakt s

organskom tvaru. Reakcija je moguća u prisustvu anaerobnih bakterija koje proces redukcije upotrebljavaju kao izvor energije i izvor kisika (**Krauskopf, 1979**).

Feldspati su najvjerojatnije autigeni, na što ukazuje vrlo pravilna forma minerala opažena elektronskim mikroskopom. Ukoliko je teza o vulkanskom podrijetlu glinovitih taloga (vidi poglavlje 13.4.2) točna, mogao je nastati feldspatizacijom vulkanskog pepela.

Kvarc i *anatas* su detritalni primarni minerali.

13.4. Podrijetlo glinovitih naslaga

S obzirom da je u doba emerzije i taloženja glinovitih naslaga tadašnje područje Jadranske karbonatne platforme bilo izolirano, postavlja se pitanje što je bio ishodišni materijal za njihovo formiranje. U starijoj literaturi uobičajeno su sve kopnene naslage na Jadranskoj karbonatnoj platformi (boksiti, gline, terra rosse) smatrane produktom otapanja vapnenca i kasnijih promjena netopivog ostatka (npr. **Tučan, 1911; Tučan, 1912; Kišpatić, 1912; Marić, 1965; Šinkovec, 1973; Šinkovec i Sakač, 1981; Šušnjara i dr, 1990**). U novije vrijeme dokazano je da su terra rosse poligenetsko tlo (**Durn, 1996; Durn i dr., 2007**), a **Slovenec i dr. (1990)** smatraju da je ishodišni materijal za tvorbu smektita u gornjojurskim sedimentima Vrela Koreničkog bio piroklastični materijal donesen vjetrom.

Na temelju provedenih analiza, osobito mineralnog sastava sitnog i srednjeg pijeska (teška i laka frakcija), granulometrijskog sastava, sadržaja elemenata rijetkih zemalja i konzervativnih elemenata u tragovima (Ti, Zr, Y, Nb), te mineralnog sastava glinovite frakcije, u daljnjem tekstu prikazana su tri moguća izvorišta materijala: (1) netopivi ostatak vapnenca; (2) vulkanski materijal; (3) eolski materijal.

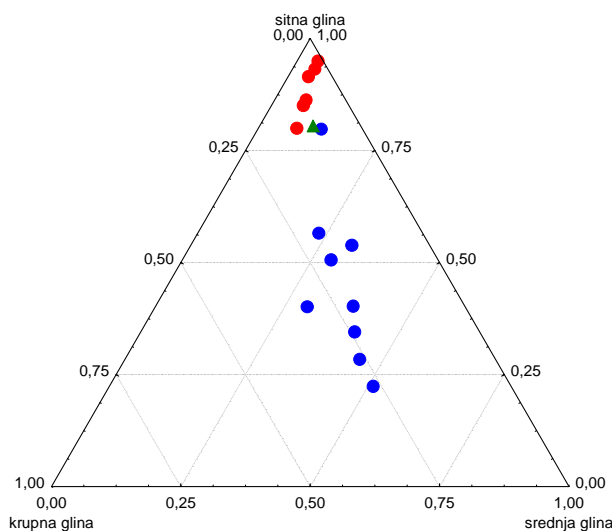
13.4.1. NETOPIVI OSTATAK VAPNENCA

Za potvrdu prve pretpostavke analiziran je netopivi ostatak vapnenaca iz neposredne podine glinovitih horizonata radi usporedbe njegovih granulometrijskih, kemijskih i mineraloških karakteristika s onima glinovitih taloga. Usporedba je izvršena s pretpostavkom da se vapnenci koji su eventualno bili izvor materijala za formiranje glinovitih sedimenata ne razlikuju značajnije od analiziranih.

Granulometrijski sastav glinovitih naslaga razlikuje se od granulometrijskog sastava netopivih ostataka vapnenaca. Budući da glinoviti sedimenti i netopivi ostaci sadrže neznatne udjele čestica $> 2 \mu\text{m}$ nekarbonatnog sastava, uspoređeni su s obzirom na sastav glinovite granulometrijske frakcije. Dok netopivi ostaci vapnenaca sadrže $> 70 \text{ mas.}\%$ čestica $< 0,2$

μm , glinoviti sedimenti imaju podjednake udjele svih glinovitih granulometrijskih frakcija (slika 13.2.).

Netopivi ostaci vapnenaca iz podine glinovitih sedimentata pretežno se sastoji od minerala glina, uz koje se pojavljuju kvarc, K-feldspati, pirit i anatas. Od minerala glina, uzorci pretežno sadrže illitični materijal, te uređene illite/smektite. U netopivim ostacima neuređeni illiti/smektiti nisu opaženi. Većina uzoraka sadrži i male količine klorita. S druge strane, glinoviti sedimenti u glinovitoj frakciji sadrže illitični materijal, uređene i neuređene illite/smektite, klorite i u pojedinim uzorcima vermikulit. Važno je naglasiti da netopivi ostatak vapnenca iz podine drugog horizonta s profila Lakovići-jug sadrži i značajni udio dioktaedrijskog vermikulita, koji je nađen i u glinovitim sedimentima tog horizonta. Na temelju mineralnog sastava ne može se isključiti netopivi ostatak vapnenca iz razmatranja o podrijetlu materijala od kojih su formirani glinoviti sedimenti. U prethodnim istraživanjima (Ottner, 1999; Ottner i dr., 1999; Durn i dr., 2003; Durn i dr., 2006) u netopivim ostacima vapnenaca iz podine naslaga glavne emerzijske faze u kamenolomima Kanfanar i Tri jezera (Seline) nađen je i smektit. Ni u ovom, a niti u prethodnim istraživanjima smektit nije utvrđen u glinovitim sedimentima. To naravno ne isključuje mogućnost da je netopivi ostatak izvorišni materijal, budući da se smektit u površinskim uvjetima mogao illitizirati (vidi poglavlje 13.3.).



Slika 13.2. Usporedba granulometrijskog sastava netopivih ostataka vapnenaca iz neposredne podine glinovitih horizonata i granulometrijskog sastava glinovite frakcije uzoraka glinovitih sedimentata koji u toj frakciji ne sadrže kalcit.

Legenda: plavi kružići – glinoviti sedimenti; crveni kružići – netopivi ostaci vapnenaca iz podine; zeleni trokut – prvi glinoviti horizont s profila Lakovići-sjever.

Kemijski sastav netopivih ostataka vapnenaca iz podine glinovitih sedimenata ne razlikuje se značajno od kemijskog sastava glinovitih sedimenata. Osobito se ne razlikuje s obzirom na konzervativne elemente (vidi slike 13.2 i 13.3. u poglavlju. 13.4.2.). Ukupne koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE - eng. «*rare earth elements*») u netopivim ostacima vapnenaca slične su onima iz glinovitih sedimenata. I jedni i drugi su osiromašeni s obzirom na REE u odnosu na Europski šejl. Raspodjela REE u netopivim ostacima vapnenca također je vrlo slična raspodjeli REE u glinovitim sedimentima ukazujući na obogaćenje lakih i teških elemenata rijetkih zemalja u odnosu na srednje.

Ono što ne ide u prilog teoriji o netopivom ostatku kao izvorištu materijala za formiranje glinovitih naslaga je: različit granulometrijski sastav, tragovi vadozne zone u neposrednoj vapnenačkoj podini, male dubine paleookršavanja i mali udio netopivog ostatka u vapnencima iz podine koji se kreće u rasponu 0,66-2,20 mas. %. Dakle, za formiranje sloja glinovitog sedimenta debljine 1 m moralo se otopiti između 50 i 150 m vapnenačkih naslaga. Iako postoji velika stratigrafska praznina (11-19 milijuna godina) vezana uz glavnu emerzijsku fazu, znakovi paleookršivosti nisu izraziti, te nisu dublji od 1 m. Mlađi horizonti pogotovo nisu mogli nastati na taj način budući da su njihove donje granice oštre i bez prijelazne zone, te su u neposrednoj podini utvrđeni znakovi vadozne zone koja nije mogla biti deblja od oko 10 do 15 cm. Glinoviti sedimenti tih horizonata najvjerojatnije su pretaloženi sedimenti glavne emerzijske faze.

Ukoliko se i pretpostavi da je ishodišni materijal nastao otapanjem vapnenaca, postavlja se pitanje podrijetla netopivog ostatka. I u doba taloženja neposredne podine glinovitih naslaga Jadranska karbonatna platforma bila je izolirana od kopna dubokim morima. Iz toga se može zaključiti da je izvorišni materijal za formiranje glinovitih naslaga morao biti eolskog ili vulkanskog podrijetla, te da je na platformu taložen i tijekom karbonatne sedimentacije i tijekom emerzije. To što je netopivog ostatka malo može se objasniti ravnomjernim raspršenjem unutar vapnenaca zbog relativno brze litifikacije, za razliku od slojeva i leća glinovitih sedimenata emerzijske faze i kasnijih regresija, kada se materijal pretaloživao u depresije u paleoreljefu. Ne smije se zanemariti ni kontaminacija vapnenaca glinovitim krovinskim materijalom koji je u još nelitificirane karbonatne taloge unesen migracijom oborinskih voda.

13.4.2. VULKANSKI MATERIJAL

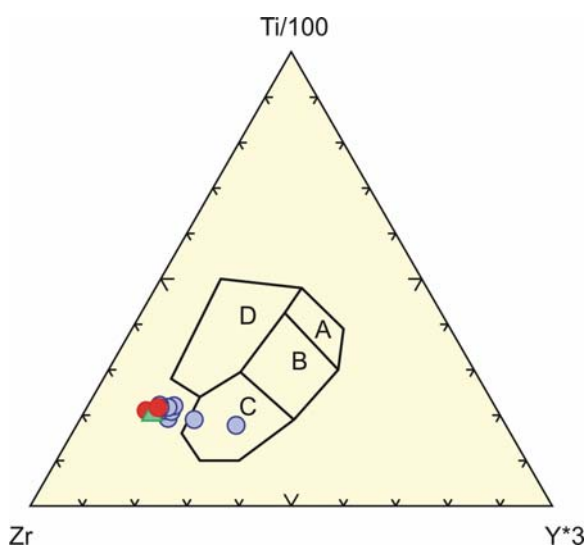
Eksplzivne erupcije materijala iz vulkana rezultiraju velikim količinama sitnozastih piroklastita koji mogu, prije nego što se istalože, prijeći velike lateralne udaljenosti vodenim

ili zračnim transportom. Ti piroklastiti stratigrafski su važni jer mogu ukazati na apsolutnu starost, a važni su i zato jer ukazuju na prirodu vulkanske aktivnosti. Distalni vulkanski nanosi pepela uobičajeno su derivirani većinom iz riolitnih magmi jer samo eksplozivni način kiselog, silicijem bogatog vulkanizma pruža energiju potrebnu da digne tefru do visina koje omogućavaju transport vjetrom na vrlo velike udaljenosti (**Bohor i Triplehorn, 1993**). Prepoznavanje fosilnih piroklastita je često vrlo teško jer je visokotemperaturni magmatski materijal sklon alteraciji u površinskom okolišu. U kvartarnim sedimentima mogu se naći odlomci stakla (eng. «*glass shards*») ali u starijim sedimentima obično su alterirani u minerale glina. Gline vulkanskog podrijetla mogu se prepoznati po: (1) prisutnosti reliktnih struktura stakla; (2) prisutnosti mineralnih i kristalnih formi karakterističnih za vulkanske stijene (npr. biotit, feldspat, piroksen i hornblenda); (3) odsustvu minerala koji nisu vulkanskog podrijetla (npr. mikroklin, granat, muskovit, disten i andaluzit); (4) voštani sjaj; (5) reakcija na vodu; (6) optička svojstva i (7) kemijska svojstva (**Spears, 1982**). U glinama formiranim *in situ* alteracijom vulkanskog pepela se nalaze biotit, cirkon, apatit i ponekad sfen, dok se u glinama formiranim iz pepela koje su prerađene i transportirane prije ili nakon alteracije nalaze i teški minerali koji nisu vulkanskog podrijetla (npr. turmalin, granat, muskovit).

U uvodnom je dijelu već naglašeno da doba krede karakterizira bazični vulkanizam za koji nisu karakteristične erupcije piroklastičnog materijala. U području oceana Tetis krajem jure i početkom krede započeli su procesi subdukcije i zatvaranje «Dinaridnog Tetisa» (**Pamić i dr., 1998**). Faza zatvaranja oceana praćena je alpskim metamorfizmom (120–100 Ma). Za to vrijeme ne postoje poznate vulkanske stijene u okolini. Ta činjenica ne mora opovrgnuti teoriju o vulkanskom podrijetlu materijala. Jedna od mogućnosti je postkolizijska ekstenzija koja je mogla uzrokovati vulkanizam, a druga pretaloživanje već istaloženog vulkanskog materijala ili njegovih produkata alteracije pomoću vjetra. Jaka vulkanska aktivnost u susjednim područjima značajna je za mlađu juru. Najbliža pojava je kalcijsko-alkalijski vulkanizam u Apusenima (zapadni Karpati) u Rumunjskoj aktivan tijekom mlađe jure (**Nicolae i Saccani, 2003**).

Tektonski položaj područja iz kojeg je mogao biti deriviran vulkanski materijal određuje se diskriminantnim dijagramima pomoću geokemijskih podataka elemenata u tragovima za koje se smatra da su imobilni u hidrotermalnim i metamorfnim okolišima i neosjetljivi na sekundarne procese (Ti, Zr, Y, Nb), (**Rollinson, 1993**). Vulkanski materijal može biti deriviran sa srednjeoceanskih hrptova, zalučnih i predlučnih hrptova, vulkanskih lukova (oceanski i aktivni kontinentalni rubovi), kolizijskih područja, intrakontinentalnih

područja, oceanskih otoka i pasivnih kontinentalnih rubova. Ternarni diskriminantni dijagram Ti-Zr-Y za bazalte (**Pearce i Cann, 1973**) najučinkovitije razdvaja bazalte unutar ploče (tj. oceanske otoke ili kontinentalne bazalte), toleite otočnih lukova, kalcijsko-alkalijske bazalte i bazalte oceanskih hrptova. I uzorci netopivih ostataka vapnenaca i uzorci glinovitih sedimenata smjestili su se u područje dijagrama blisko kalcijsko-alkalijskim bazaltima (slika 13.3.). Kalcijsko-alkalijske stijene mogu nastati u području subdukcija, ekstenzija i zalučnih bazena. Moguće je da su analizirani glinoviti sedimenti pretaloženi vulkanski materijali ili njihovi alteracijski produkti vezani uz gornjojurski vulkanizam otočnog luka u Apusenima.

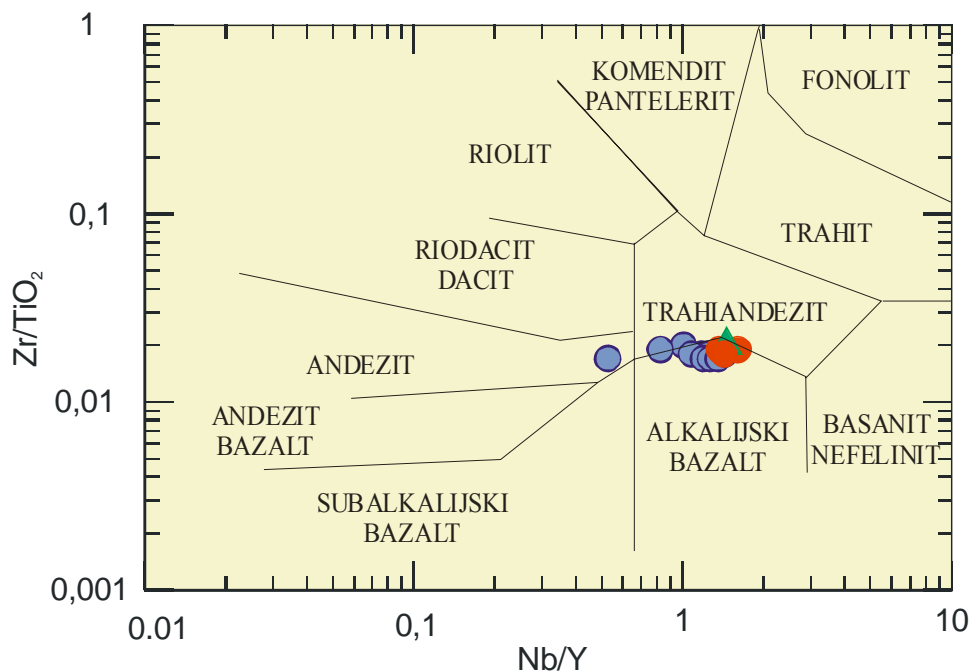


Slika 13.3. Ternarni dijagram Ti/100-Y*3-Zr za razlučivanje tektonskih okoliša bazalta (**Pearce i Cann, 1973**) prikazuje polja: A – nisko-kalijski toleit; B – bazalti oceanskog dna; C – kalcijsko-alkalijski bazalti; D – bazalti unutrašnjosti ploče (plato-bazalti).

Legenda: plavi kružići – glinoviti sedimenti; crveni kružići – netopivi ostaci vapnenaca iz podine; zeleni trokut – prvi glinoviti horizont s profila Lakovići-sjever.

Eventualni petrografski sastav određen je na temelju odnosa konzervativnih elemenata Ti, Zr, Y i Nb. Svi uzorci glinovitih sedimenata prema diskriminantnom dijagramu za sastav vulkanita (**Winchester i Floyd, 1977**) padaju na granicu polja trahandezita i alkalijskih bazalta (slika 13.4.), slično kao i uzorci s drugih lokaliteta aptsko-albske emerzije analizirani u prethodnim istraživanjima (**Ottner, 1999; Ottner i dr., 1999; Durn i dr., 2003; Durn i dr., 2006**). Dakle, ukoliko se pretpostavi da je ishodišni materijal bio vulkanski, sastav mu je bio bazičan do neutralan i to alkalijski. U prilog navedenom sastavu ide i nalaz smeđeg vulkanskog stakla u prethodnim istraživanjima (**Ottner, 1999; Ottner i dr., 1999**), iako je prisustvo vulkanskog stakla u krednim sedimentima vrlo upitno zbog njegove izrazite sklonosti trošenju. Istraživanja trošenja naslaga vulkanskog pepela ukazuju da je vrijeme

«poluraspada» za vulkansko staklo između 1650 i 5000 godina (**Ruxton, 1988**). Negativna europijeva anomalija koja se kreće između 0,54 i 0,76 također ide u prilog petrološkoj odredbi budući da ukazuje na frakcionaciju magme. Uzrokovana je tendencijom vezanja Eu^{2+} u plagioklase, te osiromašenja tog elementa u preostaloj magmi.



Slika 13.4. Dijagram Nb/Y i Zr/TiO₂ za klasificiranje vulkanskih stijena (**Winchester i Floyd, 1977**).

Legenda: plavi kružići – glinoviti sedimenti; crveni kružići – netopivi ostaci vapnenaca iz podine; zeleni trokutić – prvi glinoviti horizont s profila Lakovići-sjever.

U frakciji sitnog i srednjeg pijeska glinovitog materijala iz prvog horizonta s profila Lakovići-jug, koji predstavlja sedimente taložene tijekom glavne emerzijske faze, opaženi su fragmenti piroklastita s alteriranim vulkanskim staklom (slika 10.23. u poglavlju 10.3.1.). Unutar agregiranih čestica uočavaju se srpasti fragmenti (eng. «shards») i fragmenti oblika lastinog repa koji ukazuju na vulkansko podrijetlo. Budući da su agregirane čestice oštih bridova najvjerojatnije predstavljaju piroklastični materijal. Na moguće vulkansko podrijetlo ukazuju zrna cirkona, feldspata, piroksena i amfibola. Ukoliko je materijal vulkanskog podrijetla, vrlo vjerojatno nije došlo do primarnog taloženja budući da su zrna cirkona prilično zaobljena, da su u frakciji pijeska opažena zrna metamorfnih minerala (granat, turmalin), te da zrna kvarca ne pokazuju pravilne “bipiramidalne” forme kakve su zabilježili **Bohor i Triplehorn (1993)** u tonštajnama (njem. *tonstein*). Na vulkansko podrijetlo ishodišnog materijala mogu ukazivati i nalazi smektita u vapnencima iz podine opaženi u

prethodnim istraživanjima, budući da bazični i neutralni vulkanski materijali u marinskom okolišu halmirolizom prelaze u smektit.

13.2.3. EOLSKI MATERIJAL

Istraživanjem recentne pustinjske prašine, vjetrova, atmosferskih taloga i oceanskih sedimenata zaključeno je da eolski materijal ima veliko rasprostiranje i veliki utjecaj na sastav sedimenata jako udaljenih od njegovog izvorišta (**Chamley, 1989**). Pustinjska prašina može biti vrlo raznolikog sastava, od kvarca, minerala glina i mnogih drugih minerala (npr. recentni saharski pijesak sastoji se, uz kvarc i minerale glina, i od kalcita, Fe-oksida, feldspata, tinjaca, horblend, turmalina, granata, epidota, titanita, rutila, cirkona...). Sastav ovisi o izvorištu, no s povećanjem duljine transporta postaje jednoličniji zbog sortiranja, npr. illitični materijal zbog svoje veličine i oblika čestica putuje mnogo dalje nego kvarc. Najduži transport imati će sitnozrnata (2-10 μm , većinom $< 5 \mu\text{m}$) troposferska prašina koja se kreće u obliku aerosola (**Péwé, 1981**) i ostaje suspendirana u zraku dok je kiša ne spusti na površinu Zemlje. Prašina se u troposferu podiže jakim površinskim vjetrovima i konvekcijama koje podižu čestice i do 6 km u zrak, a rezultat su intenzivne insolacije. Vrijeme potrebno da saharska prašina u današnje vrijeme stigne do Kariba je oko tjedan dana (**Schütz i dr., 1981**). **Schütz i dr. (1981)** su izradili model količine akumulirane prašine s obzirom na udaljenost od izvorišta (Sahara) za vrijeme od 1000 godina. Prema modelu je ispalo da se na 300 km udaljenosti akumulira 10 cm u 1000 godina, na 1000 km 1 cm, a na 3000 km 0,2 cm. Zbog raširenosti u kontinentalnim stijenama i listićaste morfologije, illit je vrlo često dominantan mineral eolske prašine (**Delany i dr., 1967; Emery i dr., 1974; Prospero, 1981**). Kaolinit je uobičajen u eolskoj prašini za izvorišta na niskim zemljopisnim širinama, a smektit za tropske i subtropske zone (**Behairy i dr. 1975; Chester i dr., 1972**). Osim mineralnim sastavom, utjecaj eolskog materijala može se utvrditi i na temelju oblika i morfologije kvarcnih zrna, sastava izotopa ili magnetizma u sedimentu. Eolski materijal jedan je od markera paleoklimatskih promjena. Daje informacije o smjeru i intenzitetu atmosferske cirkulacije, kao i o aridnosti izvorišnih kopnenih masa. Njegova produkcija ovisi o klimatskim karakteristikama. Značaj eolskog materijala u formiranju terra rossa na području Sredozemlja opisao je **Durn (2003)**.

Tijekom krede temperaturni gradijent između polova i ekvatora bio je mnogo niži nego danas, što je sigurno uzrokovalo manje intenzivnu atmosfersku cirkulaciju. Ipak, postoje dokazi o taloženju afričkog materijala čak i u istočni Pacifik tijekom krede čemu je pogodovao i mnogo uži Atlantik. Maksimalni unos prašine već od starije krede bio je u

području između 20° i 30° sjeverne zemljopisne širine (**Lever i McCave, 1983**). S obzirom na vrlo suhu klimu na kopnu u doba apta i alba (**Frakes, 1979**), akumulacija eolskog materijala je bila mnogo viša nego u drugim dijelovima krede. Na primjer, u sedimentima u kojima dominira illitični materijal utvrđeno je da je akumulacija eolskog materijala u albu u 1000 godina bila 500 mg/cm², a u konijaku samo 5 mg/cm², što je posljedica ne samo klime, već i vrlo visoke morske razine koja je ograničila količinu dostupne pustinjske prašine. Tijekom apta i alba, zbog izrazite vulkanske aktivnosti u eolskom materijalu dominira smektit.

Na temelju iznesenog, ne smije se izostaviti mogućnost da je izvorišni materijal istraživanih glinovitih naslaga eolskog podrijetla. Tome u prilog ide stratigrafska starost naslaga (apt/alb), tj. doba aridnije klime i pojačanog taloženja eolskog materijala. Nadalje, granulometrijski sastav (prevladavanje vrlo sitnih čestica u nekarbonatnoj frakciji) ukazuje na mogućnost transporta na velike udaljenosti.

Postoje indicije da je ishodišni materijal bio smektitnog sastava, a karakteristika eolskog materijala u aptu/albu i jest pretežno smektitni mineralni sastav zbog velike raširenosti smektitnih glina na kopnu. Smektitne gline bile su s jedne strane rezultat alteracija vulkanskih materijala raširenih zbog intenzivne vulkanske aktivnosti, a s druge strane klimatskih uvjeta (vruće klime s izrazitim sezonskim kontrastima u količini padalina) koji su pogodovali stvaranju debelih profila tala smektitnog sastava (**Chamley, 1989**). Eolski materijali smektitnog sastava nisu rijetkost. Utvrđeni su kao dominantni sastojak u sjevernoafričkoj prašini transportiranoj preko istočnog Sredozemlja i Izraela (**Yaalon i Ganor, 1973**) i u eolskim materijalima sjeverne Nigerije (**Adetungi i Ong, 1980**).

Ne smije se isključiti ni unos detritalnog illitičnog materijala koji je alteracijom mogao stvoriti illite/smektite, iako preliminarni rezultati datiranja illitičnog materijala ne idu tome u prilog (vidi poglavlje 13.4.)

U frakciji sitnog i srednjeg pijeska glinovitih sedimenata nađeni su granat i turmalin. S obzirom da su to minerali metamorfnog postanka, ukazuju na eolski utjecaj. Dijatomeja nađena u frakciji pijeska jednog uzorka glinovitog sedimenta ne mora nužno biti taložena *in situ*, budući da su u recentnim sedimentima oceana nađene slatkovodne dijatomeje koje ukazuju na eolski transport (**Delany i dr., 1967**).

13.3. Ranodijagenetski/pedogenetski procesi

Pod pojmom «dijageneza» podrazumijevaju se svi mehanički i kemijski procesi koji se zbivaju u sedimentu od njegova taloženja do početka metamorfoze sedimentnih stijena

(**Tišljar, 2001**). Ranodijagenetski procesi su procesi koji se zbivaju na površini ili blizu površine taloga u još nevezanim, tek nataloženim, rasutim sedimentima. Prvi stadij uključuje fizikalno-kemijske procese (halmirolizu i akvatolizu) koji se dešavaju u prisustvu kisika u marinskom, slatkovodnom (jezerski, močvarni okoliši), meteorskom području ili području miješanja slatke i slane vode. **Chamley i dr. (1989)** razlikuju sinsedimentacijske procese od ranodijagenetskih, te smatraju da ranodijagenetski započinju tek kada su naslage zatrpane i kada ne postoji kontakt između naslaga i otvorenog vodenog okoliša. Prepoznavanjem specifičnih dijagenetskih procesa dobivaju se izuzetno važni pokazatelji uvjeta i okoliša taloženja, kao i podaci o paleoklimatskim i paleogeografskim značajkama u doba taloženja.

U slučaju da je ishodišni materijal bio vulkanski pepeo, nakon taloženja morala se dogoditi alteracija vulkanskog materijala. Vulkansko staklo, uobičajeno najzastupljenija faza vulkanskog materijala, alterira se u onaj mineral glina koji je stabilan u taložnom okolišu tijekom alteracije (**Keller, 1970**). Ukoliko je okoliš kiseo, kao u močvarnim okolišima u kojima raspadom biljnog materijala nastaju organske kiseline, pepeo se uobičajeno alterira u kaolinit formirajući stijenu tonštajn (**Bohor i Triplehorn, 1993**), a ukoliko je okoliš blago alkalni, kao u marinskom okolišu, vulkanski se pepeo uobičajeno alterira u smektit, formirajući stijenu bentonit. U slučaju jako alkalnog okoliša, kao što su playa jezera ili hiperslana zatvorena mora, pepeo se uobičajeno alterira u zeolite ili kombinaciju zeolita i K-feldspata. U posebnim slučajevima smektitne gline mogu nastati i u kopnenim okolišima ukoliko je drenaža slaba, i osobito u slučaju kad su im izvorišni materijali bazične magme bogate bazama koje je teško u potpunosti izlučiti (**Bohor i Triplehorn, 1993**). Isto tako i kaolinitne gline mogu nastati u marinskim okolišima koji su vrlo zatvoreni i imaju obilje organske tvari koja povećava kiselost sredine.

Na temelju određenog mineralnog sastava (pretežno illit/smektit i illit, i potpuno odsustvo kaolinita) za pretpostaviti je da je iz pepela, ukoliko je postojao, nastao smektit. Sredina u kojoj se taložio vulkanski materijal najvjerojatnije je bila marinska, na što može upućivati i nalaz dijatomeje, budući da su dijatomeje u kredi bile isključivo marinske. U takvoj sredini je halmirolizom mogao nastao smektit (**Hummel, 1922**), a kasnije procesima illitizacije u površinskim uvjetima i illit/smektit i illitični materijal.

Ipak, ne smije se isključiti ni mogućnost da je ishodišni materijal illitičnog sastava napuhan na karbonatnu platformu. Izučavajući tla na Havajima, **Juang i Uehara (1968)** i **Swindale i Uehara (1966)** su zaključili da je illitični materijal nastao u procesu pedogeneze posredstvom biljaka koje su crpile kalij iz dubljih djelova i akumulirale ga svojim raspadom u vršnom dijelu tla. Pomoću kalija i minerala glina formiranih trošenjem vulkanske podloge

stvarao se illitični materijal. Navedeni zaključak pobili su **Dymond i dr. (1974)** datiranjem illitičnog materijala (K/Ar; Rb/Sr) koje je rezultiralo sto puta većim starostima od havajskog vulkanizma, te tako potvrdili eolsko podrijetlo illitičnog materijala.

Preliminarnom analizom starosti dva uzorka iz profila Seline K-Ar metodom dobivene su starosti illita od 90 do 100 milijuna godina (**Ottner**, usmeno priopćenje). Dobivene starosti mlađe su od stratigrafskih starosti glinovitih sedimenata koje iznose oko 120-105 milijuna godina, te se može zaključiti da je do illitizacije došlo nakon taloženja ishodišnog materijala. Iako je K-Ar metoda dovođena u pitanje zbog malih čestica glina za koje se smatralo da ne mogu biti zatvoreni sustav za radiogeni ^{40}Ar , te da rezultati daju mlađe starosti od pravih, **Clauer i dr. (1997)** su na temelju analiza zaključili da argon ne izlazi iz sustava. Dakle, svaki gubitak Ar iz minerala za vrijeme dijageneze vezan je uz rekristalizaciju ili difuziju kalija u smektite, odnosno illite/smektite. Na određenu starost mogu eventualno utjecati mlađi detritalni illiti, no u slučaju aptsko-albskih naslaga do kontaminacije nije moglo doći zbog transgresije u mlađem albu koja je uzrokovala zatrpavanje istraživanih naslaga.

Ukoliko je hipoteza o vulkanskom podrijetlu i nastanku smektita točna, tada illit/smektit ukazuje na njegovu izmjenu bilo pedogenetskim i/ili ranodijagenetskim procesima. Nastajanje illita iz smektita preko miješanoslojnog illita/smektita u površinskim uvjetima je opće prihvaćeno (**Singer i Stoffers, 1980; Deconinck i dr. 1988; Hay i dr., 1991; Turner i Fishman, 1991; Sandler i Harlavan, 2006**). Za takvu izmjenu potrebna je dovoljna količina kalija. U površinskim okolišima povećane koncentracije kalija mogu omogućiti biljke koje za života akumuliraju kalij a nakon raspada ga ponovno ispuštaju, zatim morska voda, vulkanska prašina, kao i drugi izvori. Rezultati analiza uzoraka glinovitih sedimenata s profila Seline (**Ottner, 1999; Ottner i dr., 1999; Durn i dr., 2003; Durn i dr., 2006**) u kojem se pokazao jasan trend porasta koncentracija kalija i nekih elemenata u tragovima koji su iz dubljih dijelova došli, po svoj prilici, posredstvom biljaka, kao i povećanje udjela illita prema vrhu profila, te obrnutog trenda povećanja kapaciteta kationske zamjene s dubinom ukazuju na pedogenetsku illitizaciju. Proces illitizacije koji je započeo pri specifičnim uvjetima u površinskim okolišima odmah nakon taloženja vjerojatno se nastavio i desetak milijuna godina nakon zatrpavanja, tj. toliko dugo koliko su bile dostupne otopine bogate kalijem. Navedeno bi upućivalo na zaključak da je niskotemperaturna illitizacija, ukoliko je do nje došlo, ovisila o sastavu otopine, a ne o ciklusima vlaženja i sušenja, te da je trajala i 10 do 15 milijuna godina nakon što su naslage zatrpane, što odgovara i opažanjima opisanima u najnovijoj literaturi (**Deconinck i dr, 2001; Yans i dr., 2001; Sandler i Harlavan, 2006**).

Nalaz dioktaedrijskog ekspandibilnog vermikulita u profilu Lakovići-jug koji predstavlja sedimente glavne emerzijske faze mogao bi također ukazivati na procese pedogeneze budući da je vrlo čest u tlima i to u najsitnijim frakcijama (**Wilson, 1999**). Njegovo prisustvo u podini navedenog profila moglo bi ukazati na migraciju glinovitog materijala perkolacijom vode u podinske taloge.

13.4. Dijagenetski procesi na većoj dubini prekrivanja

Ukoliko se pretpostavi da istraživani illitični i illitno/smektitni materijali nisu eolskog (detritalnog) podrijetla, već da su nastali illitizacijom smektita, pretvorbu smektita u illit/smektit moguće je, osim pedogenetskim i ranodijagenetskim procesima, objasniti i dijagenezom na većoj dubini prekrivanja (eng. «*burial diagenesis*»).

Glinovite naslage starijeg apta/mlađeg alba u mlađem albu su prekrivene novim karbonatnim naslagama kao posljedicom transgresije. Karbonatna sedimentacija (3. megasekvencija) u području Lakovića traje do cenomana, a u području Kanfanara do turona (**Tišljar**, usmeno priopćenje), budući da su tektonski pokreti koji određuju i orijentaciju zapadnoistarske antiklinale uzrokovali emerziju koja je najranije započela u sjevernoj Istri (**Velić i dr., 1995**). S obzirom da je istraživano područje u cenomanu, odnosno turonu, bilo izdignuto i postalo trajno kopno, tj. nije se istaložila cijela 3. megasekvencija, te se uopće nije taložila 4. megasekvencija, ukupna debljina naslaga istaloženih na glinovite sedimente aptsko/albske emerzije bila je manja od 1200 m (debljina cjelokupne 3. megasekvencije, **Velić i dr., 1995**). Razdoblje sedimentacije od mlađeg alba do mlađeg cenomana iznosi oko 10 milijuna godina, a do srednjeg turona oko 13-14 milijuna godina. Prosječna relativna brzina sedimentacije u tom razdoblju iznosila je oko 7 mm na 1000 godina (**Vlahović**, usmeno priopćenje). Iz toga sljedi da su debljine karbonatnih naslaga taloženih na glinovite sedimente aptsko/albske emerzijske faze iznosile oko 70 do 90 metara. Ukoliko se pretpostavi normalni geotermalni gradijent od 30 C°/km, na procijenjenoj dubini značajnijih promjena u temperaturi nema. Isto tako, ni hidrostatski pritisci nisu značajniji.

Šrodoń (1984) smatra da illitizacija na većim dubinama prekrivanja počinje na temperaturama iznad 50°C i dubinama većim od 1000 m, dok **Kisch (1983) i Chamley (1989)** smatraju da do dijageneze na većim dubinama prekrivanja ne može doći ukoliko naslage duže vrijeme nisu bile na dubinama većim od 2000 do 3000 m. Apsko/albske naslage ne samo da nisu nikada dospjele na te dubine, već su i na manjim dubinama bile relativno kratko, budući da se istraživano područje cijelo vrijeme lagano izdizalo, što je pogodovalo eroziji.

Hidrotermalnih utjecaja nije bilo, a Laramijski pokreti Alpske orogenetske faze bili su umjereni i njihov stres nije utjecao na dijagenezu. Navedenim pokretima istraživane naslage definitivno su izdignute na površinu.

Tome u prilog idu i rezultati rendgenske analize pojedinih uzoraka netopivih ostataka vapnenaca iz podine, kao i glinovitih sedimenata. Iako mnogi uzorci sadrže samo illitični materijal, uređene illite/smektite i sporadično klorite koji se uobičajeno nalaze na većim dubinama prekrivanja, pojedini uzorci sadrže i «ekspandibilni vermikulit» koji ukazuje na površinske uvjete. Još i bolji dokaz su nalazi smektita (Seline, Kanfanar) i kaolinita (Kanfanar, Bale) u netopivim ostacima vapnenaca u prethodnim istraživanjima (**Ottner, 1999; Ottner i dr., 1999; Durn i dr., 2003; Durn i dr., 2006**). Smektit, kaolinit i neuređeni interstratificirani illiti/smektiti uobičajeno nastaju u površinskim uvjetima za vrijeme trošenja i pedogeneze (**Millot, 1970; Chamley, 1989; Weaver, 1989**). Njihovo prisustvo, osobito smektita, u vapnencu ukazuje da je dijageneza uzrokovana tonjenjem i pritiskom krovinskih slojeva morala biti niskog intenziteta. S druge strane, budući da je vapnenac masivan i fosiliferan, njegova mala propusnost za migraciju fluida najvjerojatnije je onemogućila dijagenetske promjene smektita. Takav slučaj zabilježen je i u nekoliko drugih dijagenetskih okoliša (npr. **Wilson i dr., 1968; Bouquillon i dr., 1985; Chamley i dr., 1997**). Dijageneza karbonata vjerojatno se desila u ranom stadiju prekrivanja uzrokujući ranu karbonatnu kristalizaciju i smanjenje poroznosti, a time i spriječavanje migracije fluida i interakciju voda-stijena. Za daljnje informacije o dijagenezi bilo bi dobro napraviti analizu stabilnih izotopa kisika koji bi ukazali na temperature kojima su bili izloženi istraživani vapnenci.

Druga činjenica koja također ide u prilog tezi da dijageneza na većim dubinama prekrivanja nije igrala ulogu u mogućoj illitizaciji smektita je i ta da unutar glinovitog horizonta debljine od samo jednog metra na lokalitetu Seline postoji značajna varijacija u udjelu smektitne komponente u illitu/smektitu, te da ona raste s dubinom. Prvo, razlike u položaju uzoraka s obzirom na dubinu prekrivanja su zanemarivi. Da je došlo do dijageneze na većoj dubini prekrivanja, udio ekspandibilnih slojeva u illitu/smektitu u svim uzorcima bi bio isti. Drugo, da i postoje varijacije u smektitnoj komponenti illita/smektita, one bi išle u smjeru povećanja illitnih, a ne smektitnih slojeva s dubinom. Kristalinitet illitičnog materijala također ukazuje na stupanj dijageneze. Za istraživane sedimente se kreće u području od 0,7-1,5. Budući da je u svim uzorcima veći od $0,42^{\circ}2\theta$, ukazuje na niske pritiske i temperature (< 200°C).

14. ZAKLJUČAK

- Sedimenti emerzijske faze, bilo da su to gline, boksiti, ili neki drugi paleokrški fenomeni koje nalazimo uzduž tektonsko-erozijskih diskordancija, mogu pridonijeti pojašnjavaњу okoliša taloženja, tektonike, eustazije, klime, izvorišta materijala i vulkanizma koji su vladali tijekom njihova taloženja.
- Posljedica druge glavne emerzije koja je vladala tijekom mlađeg apta i starijeg alba u Istri je hijatus u marinskoj sedimentaciji, koji je ovisno o lokaciji, trajao između 11 i 19 milijuna godina. Tijekom tog razdoblja na izronjene vapnence taložile su se naslage koje se danas nalaze u obliku glinovitih leća i slojeva vapnenačkih breča s glinovitim matriksom debljine do oko 1 m, koji najčešće ispunjavaju depresije paleoreljefa.
- Glinoviti horizonti s profila Lakovići-jug predstavljaju materijale taložene tijekom glavne emerzijske faze, a glinoviti horizonti s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara i s profila Lakovići-sjever predstavljaju materijale taložene tijekom oscilirajuće albske transgresije. Naslage glinovitih sedimenata s profila u zasjeku ceste kod Kafanara nastale su taloženjem u depresije na izronjene vapnence i starije su od naslaga s profila Lakovići-sjever koje su se taložile u vodenoj sredini na vapnence koji ne pokazuju tragove izronjavanja. Zubi riba nađeni u glinovitim naslagama s profila u zasjeku ceste kod Kanfanara mogu upućivati na resedimentaciju, ali i na povremene uvjete vodene sredine.
- Glinoviti sedimenti iz leća taložili su se u mirnoj sredini iz suspenzije, najvjerojatnije u močvari ili bari, a breče su se taložile u okolišima veće energije (plimnim kanalima, erozijskim i okršenim udubljenjima).
- Maslinaste i sivozelene boje glinovitih sedimenata ukazuju na pretežno reduktivne uvjete koji su vladali unutar istraživanih sedimenata.
- Glinoviti sedimenti vrlo su širokog raspona veličina čestica. S jedne strane, to su emerzijske breče s glinovitim matriksom koje se sastoje većinom od karbonatnog kršja, te podjednakih udjela čestica dimenzija pijeska, praha i gline, a s druge strane čišći glinoviti sedimenti koji se sastoje od glinovitih frakcija sa značajnim udjelom većinom sitnoga praha.
- Mineralni sastav glinovitih sedimenata predstavljen je uglavnom illitičnim materijalom i mješanoslojnim illitima/smektitima. Uz navedene minerale u uzorcima se sporadično nalaze klorit i vermikulit, te kalcit, kvarc, pirit, jarosit, gips, anatas i feldspati.

- Vrlo sličan mineralni sastav glinovitih horizonata taloženih tijekom oscilirajuće transgresije i onih taloženih u vrijeme opće emerzije upućuje na koluvijaciju i opetovanu resedimentaciju materijala, primarno istaloženog na izronjene vapnence tijekom opće emerzije, s viših područja koja su još uvijek egzistirala kao kopno, u depresije koje su bile podvrgnute izmjeni marinskih i kopnenih uvjeta.
- S obzirom na izoliranost Jadranske karbonatne platforme u doba apta/alba, tri su moguća izvorišta materijala: (1) netopivi ostatak vapnenca; (2) vulkanski materijal i (3) eolski materijal.
- Znakovi vadozne zone i male dubine paleookršavanja u vapnencima iz podine, kao i niski maseni udjeli te granulometrijski sastav netopivih ostataka vapnenaca iz podine ukazuju na mali doprinos netopivog ostatka u formiranju istraživanih glinovitih sedimenata, iako su bliskog kemijskog i mineralnog sastava.
- Postoje naznake (odnos konzervativnih kemijskih elemenata; negativna europijeva anomalija; fragmenti piroklastita s alteriranim vulkanskim staklom; zrna cirkona, feldspata, piroksena i amfibola u frakciji čestica pijeska; nalaz smektita u netopivom ostatku vapnenca u predhodnim istraživanjima) o doprinosu vulkanskog materijala u nastajanju glinovitih sedimenata, iako je malo vjerojatno da je materijal donesen bez resedimentacije budući da nije poznati vulkanizam kalcijsko-alkalijskog sastava u susjednim područjima tijekom apta i alba, te da su forme minerala koji upućuju na vulkansko podrijetlo nepravilne i zaobljene.
- Iako se netopivi ostatak i vulkanski materijal ne smiju isključiti iz razmatranja o podrijetlu glinovitih naslaga, eolski materijal vjerojatno je najznačajnija komponenta izvorišnog materijala. Na eolsko podrijetlo upućuju: dokazana atmosferska cirkulacija i akumulacije velikih količina eolskog materijala tijekom apta i alba zbog vrlo suhe klime na kontinentima; dominacija smektita (nastalog alteracijom vulkanskog materijala vrlo raširenog zbog jake vulkanske aktivnosti i nastalog autigenezom u tlima kao posljedica vruće klime s izraženom sezonalnošću); vrlo sitne čestice glinovitih sedimenata koje su mogle omogućiti transport na velike udaljenosti; prisustvo minerala metamorfnog podrijetla (turmalin, granat).
- Vulkanska komponenta ishodišnog materijala najvjerojatnije je sinsedimentacijskim-ranodijagenetskim procesima (halmirolizom u marinskoj sredini) alterirana u smektite.
- Smektiti nastali halmirolizom ili napuhani na izronjenu platformu s kontinenta u ranoj su dijagenezi/pedogenezi illitizirani. Na ranodijagenetsku izmjenu upućuje mineralni sastav netopivog ostatka i glinovitih sedimenata, kao i starost illitičnog materijala.

- Nalaz dioktaedrijskog ekspanzibilnog vermikulita u profilu Lakovići-jug koji predstavlja sedimente glavne emerzijske faze mogao bi također ukazivati na procese pedogeneze budući da je vrlo čest u tlima. Njegovo prisustvo u podini navedenog profila moglo bi ukazati na migraciju glinovitog materijala perkolacijom vode u podinske taloge.
- Rezultati sedimentološko-petrografskih analiza i sastav netopivog ostatka karbonatnih stijena ukazuju na jaku i brzu dijagenezu karbonata koja je utjecala na ograničenu dijagenezu minerala glina onemogućujući naknadne interakcije stijena-fluid.
- Glinovite naslage nisu pretrpjele dijagenezu pri većim dubinama prekrivanja, te se stoga mogu koristiti za interpretaciju paleookoliša, paleoklime, podrijetla ishodišnog materijala i datiranje sinsedimentacijskih ili eventualno ranodijagenetskih procesa.

15. LITERATURA

- Adetungi, J. i Ong, C. K. (1980):** Qualitative analysis of the Harmattan haze by X ray diffraction.- *Atmospheric Environment*, **14**, 857-858.
- Bárdossy, Gy. i Dercourt, J., (1990):** Les gisements de bauxite tethysiens (Méditerranée, Proche et Moyen Orient); cadre paléogéographique et contrôles génétiques: *Bulletin de la Société Géologique de France* **8**, 4/6, 869-888.
- Barnhisel, R.I. i Bertsch, P.M. (1989):** Chlorites and Hydroxy-Interlayered Vermiculite and Smectite. U: Dixon, J.B. i Weed, S.B. (ur.): *Minerals in Soil Environments*. Second edition.- Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 729-788.
- Barić, G. (2006):** Naftna geokemija.- INA Industrija nafte, d.d., Zagreb, 253 str.
- Bauer, A. i Velde, B. (1999):** Smectite transformation in high molar KOH solutions.- *Clay Minerals*, **34**, 259-273.
- Behairy, A.K., Chester, R., Griffiths, A.J., Johnson, L.R., Stoner, J.H. (1975):** The clay mineralogy of particulate material from some surface seawaters of the eastern Atlantic Ocean.- *Marine Geology*, **18**, M45-M56.
- Berner, R.A. (1984):** Sedimentary pyrite formation: an update.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 605-615.
- Bohor, B.F. i Triplehorn, D.M. (1993):** Tonsteins: Altered volcanic-ash layers in coal-bearing sequences: Special Paper 285, Geological Society of America, Boulder, Colorado, 44 str.
- Bonhomme, M.G. (1987):** Type of sampling and comparison between K-Ar i Rb-Sr isotopic dating of fine fraction from sediments in attempt to date young diagenetic events.- *Chemical Geology*, **65**, 209-222.
- Bosellini, A. (2002):** Dinosaurs “re-write” the geodynamics of the eastern Mediterranean and the paleogeography of the Apulia Platform. *Earth Science Reviews* **59**, 211–234.
- Bouquillon, A., Chamley, H., Debrabant, P. i Pique, A. (1985):** Etude minéralogique et géochimique des forages de Jeumont et Epinoy (Paléozoïque du Nord de la France).- *Ann. Soc. Géol. Nord*, **104**, 167-179.
- Bradley, W.F. (1945):** Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids.- *Journal of American Chemical Society*, **67**, 975-981.
- Brindley, G.W. i Brown, G. (1980):** Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society, London, 495 str.
- Borchard, G. (1989):** Smectites. U: Dixon, J.B. i Weed, S.B. (ur.): *Minerals in Soil Environments*. Second edition.- Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 789-828.
- Brown, G.(1961):** The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals.- Mineralogical Society, London, 544 str.
- Catalano, R., Doglioni, C. i Merlini, S. (2001):** On the Mesozoic Ionian Basin.- *Geophysical Journal International*, **144**, 49-64.
- Chamley, H. (1989):** Clay sedimentology.- Springer, Berlin, 623 str.
- Chamley, H., Debrabant, P., Candillier, A.M. i dr. (1983):** Clay mineralogy and inorganic geochemical of Blake-Bahama Basin since the Callovian, Site 54, Deep Sea Drilling Project Leg 76. *Init. Rep. Deep Sea Drill Proj.* **76**, 437-451.
- Chamley, H., Proust, J.N., Mansy, J.L. i Boulvain, F. (1997):** Diagenetic and paleogeographic significance of clay, carbonate and other sedimentary components in the middle Devonian limestones of western Ardenne, France.- *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **129**, 369-385.
- Channell, J.E.T., D’Argenio, B. i Horvath, F. (1979):** Adria, the African Promontory, in Mesozoic Mediterranean palaeogeography. *Earth-Science Reviews*, **15**, 213–292.
- Chantret, F., Desprairies, A., Douillet, P., Jacob, C., Steinberg, M. i Trauth, N. (1971):** Révision critique de l’utilisation des méthodes thermiques en sédimentologie: cas des smectites, (montmorillonite).- *Bull.Gr. Fr.Arg.*, **23**, 141-172.
- Chen, D., Tucker, M.E., Jiang, M. i Zhu, J. (2001):** Long-distance correlation between tectonic-controlled, isolated carbonate-platforms by cyclostratigraphy and sequence stratigraphy in the Devonian of South China.- *Sedimentology*, **48/1**, 57-78.
- Chester, R., Elderfield, H., Griffin, J.J., Johnson, L.R., Padgham, R.C. (1972):** Eolian dust along the eastern margins of the Atlantic Ocean.- *Marine geology*, **13**, 91-105.
- Chumakov, N.M., Zharkov, M.A., German, A.B., Doludenko, M.P., Kalandadze, N.N., Lebedev, Y.L., Ponomarenko, A.G. i Rautian, A.S. (1995):** Climatic zones in the middle of the Cretaceous Period. *Stratigraphy and Geological Correlation*, **3**, 3-14.

- Clauer N., Šrodoň J., Franců J. & Lucha V. (1997):** K-Ar dating of illite fundamental particles separated from illite-smectite.- *Clay minerals*, 32, 181 - 196.
- Cvetko Tešović, B. (2000):** Stratigrafija donje krede odabranih lokaliteta zapadne Hrvatske.- Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 263 str.
- D'Argenio, B. i Mindszenty, A., (1995):** Bauxites and related paleokarst. Tectonic and climatic event markers at regional unconformities: *Ecl. Geol. Helv.*, 88/3, p. 453-499.
- D'Argenio, B., Ferreri, V., Amodio, S. i Pelosi, N. (1997):** Hierarchy of high-frequency orbital cycles in Cretaceous carbonate platform strata.- *Sedimentary Geology*, 113, 169-193.
- D'Argenio B., Ferreri V., Raspini A., Amodio S. i Bounocunto F.P. (1999):** Cyclostratigraphy of a carbonate platform as a tool for high-precision correlation. *Tectonophysics*, 315, 357-385.
- Deconinck, J.F., Strasser, A. i Debrabant, P. (1988):** Formation of illitic minerals at surface temperatures in Purbeckian sediments (lower berriasian, Swiss and French Jura).- *Clay minerals*, 23, 91-103.
- Deconinck, J.F., Gillot, P.Y., Steinberg, M. i Strasser, A. (2001):** Syn-depositional, low temperature illite formation at the Jurassic-Cretaceous boundary (Purbeckian) in the Jura Mountains (Switzerland and France): K/Ar and $\delta^{18}\text{O}$ evidence.- *Bulletin de la Société Géologique de France*, 172/3, 209-213.
- Deer, W.A., Howie, R.A. i Zussman, J. (1963):** Rock-Forming Minerals 3, Sheet Silicates. Longmans, London, 213-225.
- Delany, A.C., Delany, A.C., Parkin, D.W., Griffin, J.J., Goldberg, E.D., Reiman, B.E.F. (1967):** Airborne dust collected at Barbados.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 885-909.
- Dercourt, J., Ricou, L.E. i Vrielynck, B. (1993):** Atlas Tethys Palaeoenvironmental Maps, Diffusion-CCGM, Gauthier-Villars, Paris, 307 str.
- Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielynck, B., Barriere, E., Biju-Duval, B., Brunet, M. F., Cadet, J.P., Crasquin, S., i Sandulescu, M. (ur.) 2000.** Atlas Peri-Tethys, Palaeogeographical Maps. CCGM/CGMW, 269 p., 24 maps.
- Dickson, J.A.D. (1966):** Carbonate identification and genesis as revealed by staining.- *Journal of Sedimentary Petrology*, 36, 491-505.
- Dunham, J.B. (1962):** Classification of carbonate rocks according to depositional texture.- U: Ham, W.E. (ur.): *Classification of Carbonate Rocks.*, Am. Ass. petrol. Geol. Mem., 1, 108-121.
- Durn, G. (1996):** Podrijetlo, sastav i uvjeti nastanka terra rosse Istre.- Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 204 str.
- Durn, G. (2003):** Terra Rossa in the Mediterranean Region: Parent Materials, Composition and Origin.- *Geologia Croatica*, 56/1, 83-100.
- Durn, G., Ottner, F., Fröschl, H. i Marchig, V. (2001):** Distribution of rare earth elements and clay mineralogy in two different types of soil situated on Lower Cretaceous limestones in Istria, Croatia.- 2001. A Clay Odyssey: Proceedings of the 12th International Clay Conference Bahia Blanca, Argentina, July 22-28, 2001, 66.
- Durn, G., Ottner, F., Tišljar, J., Mindszenty, A. i Barudžija, U. (2003):** Regional Subaerial Unconformities in Shallow-Marine carbonate Sequences of Istria: Sedimentology, Mineralogy, Geochemistry and Micromorphology of associated Bauxites, Paleosols and Pedo-Sedimentary Complexes.- U: Vlahović I. i Tišljar, J. (eds): *Evolution of Depositional Environments from 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, 209-254, Zagreb.
- Durn, G., Ottner, F., Mindszenty, A., Tišljar, J. i Mileusnić, M. (2006):** Clay mineralogy of bauxites and paleosols formed during regional subaerial exposures of Adriatic Carbonate Platform. U: Vlahović, I; Tibljaš, D. i Durn, G. (ur.): *3rd Mid-European Clay Conference - Field Trip Guidebook.*- PMF; RGNF, Zagreb, 3-30.
- Durn, G., Aljinović, D., Crnjaković, M. i Lugović, B. (2007):** Heavy and light mineral fraction indicate polygenesis of extensive terra rossa soils in Istria, Croatia. U: Mange, M. i Wright, D (ur.): *Developments in sedimentology- Heavy minerals in use*, u tisku.
- Dümmeler, H. i Schröder, D. (1965):** Zur qualitatieren und quantitativen röntgenographische Bestimmung von dreischascht-tonmineralen in Böden.- *Z. Pflanzewernähr., Düng. Bodenkunde*, 109, 35-47.
- Dymond, J., Biscaye, P.E. i Rex, R.W. (1974):** Eolian origin of mica in Hawaiian soils.- *Geological Society of America Bulletin*, 85, 37-40
- Eberl, D.D. i Hower, J. (1976):** Kinetics of illite formation.- *Geological Society of America Bulletin*, 87, 1326-1330.

- Eberl, D.D., Środoń, J. i Northrop, H.R. (1986):** Potassium fixation in smectite by wetting and drying. U: Davis, J.A. i Hayes, K.F.: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. ACS Symposium Series, 323, American Chemical Society.
- Eberl, D.D. i Środoń, J. (1988):** Ostwald ripening and intraparticle diffraction effects of illite crystals.- *American Mineralogist*, 73, 1335-1345.
- Eberl, D.D. i Velde, B. (1989):** Beyond the kubler index.- *Clay minerals* 24, 571-577.
- Eberl, D.D., Velde, B. i McCormick, T. (1993):** Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH.- *Clay Minerals*, 28, 49-60.
- Elless, M.P. (1987):** The mineralogical characterization of selected naturally occurring saline non-sodic soils and Mg-exchanged smectites in the Red River Valley of North Dakota.- Ms. Thesis, North Dakota State University, Fargo.
- Embry, A.F. i Klován, E.J. (1972):** Absolute water depths limit of Late Devonian paleoecological zones. - *Geologische Rundschau*, 61/2, 672-686.
- Emery, K.O., Lepple, F., Toner, L., Uchupi, E., Rioux, R.H., Pople, W., Hulburt, E.M. (1974):** Suspended matter and other properties of surface waters of the northeastern Atlantic Ocean.- *Journal of Sedimentary Petrology*, 44, 1087-1110.
- Evamy, B.D., Sherman, D.J. (1962):** The application of chemical staining techniques to the study of diagenesis in limestones.- *Proceedings of the Geol. Soc. London*, 1599, 102.
- Evensen, M.N., Hamilton, P.J. i O'Nions, R.K. (1978):** Rare earth abundances in chondritic meteorites.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1199-1212.
- Fanning, D.S., Keramidas, V.Z. i El-Desoky, M.A. (1989):** Micas. U: Dixon, J.B. i Weed, S.B. (ur.): *Minerals in Soil Environments*. Second edition.- Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 551-634.
- Flügel, E. (1982):** *Microfacies analysis of limestone*.-Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 633 str.
- Flügel, E. (2004):** *Microfacies of Carbonate Rocks - Analysis, Interpretation and Application*.- Springer, 976 str.
- Folk, R.L. (1959):** Practical petrographic classification on limestones.- *Bull. Am. Ass. petrol. Geol.*, 43, 1-38.
- Folk, R.L. (1962):** Spectral subdivision of limestone types.- U: Ham, W.E. (ur.): *Classification of Carbonate Rocks.*, Am. Ass. petrol. Geol. Mem., 1, 62-84. Füchtbauer, H. (1974): *Sediments and Sedimentary rocks 1.- Sedimentary Petrology, Part II.* -Schweizerbart, Stuttgart, 464.
- Frakes, L.A. (1979):** *Climates throughout geologic time*.- Elsevier, Amsterdam, 310.
- Francis, J.E. i Frakes, L.A. (1993):** Cretaceous climates. U: Wright, V.P. (ur.), *Sedimentology Review/1* Blackwell, 17-30.
- Gabis, V. (1963):** Etude minéralogique et géochimique de la série sédimentaire oligocène du Velay.- *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr.*, 86, 315 - 354.
- Garrels, R.M. (1984):** Montmorillonite/illite stability diagram.- *Clay and Clay Minerals*, 32, 161-166.
- Gill, S. i Yemane, K. (1999):** Illitization in a Paleozoic, peat-forming environment as evidence for biogenic potassium accumulation.- *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 327-334.
- Gradstein, F.M., Agterberg, F.P., Ogg, J.G., Hardenbol, J., van Veen, P., Thierry, T. Huang, Z.A. (1994):** Mesozoic time scale. *Geophysical Research*, 99 (B12), 24051-24074.
- Grim, R.E., Bray, R.H. i Bradley, W.F. (1937):** The mica in argillaceous sediments.- *American Mineralogist*, 22, 813-829.
- Gröcke, D. R., Price, G.D., Robinson, S.A., Baraboshkin, E.Y., Mutterlose, J. i Ruffell, A.H. (2005):** The Upper Valanginian (Early Cretaceous) positive carbon-isotope event recorded in terrestrial plants.- *Earth and Planetary Science Letters*, 240/2, 495-50.
- Haq, B.U., Hardenbol, J. i Vail, P.R. (1987):** Chronology of the fluctuating sea levels since the Triassic.- *Science*, 235, 1156-1167.
- Haskin, M.A. i Haskin, L.A. (1966):** Rare earths in European shales: a redetermination.- *Science*, 154, 507-509.
- Hay, R.L., Guldman, S.G., Matthews, J.C., Lander, R.H., Duffin, M.E., i Kyser, T.K. (1991):** Clay mineral diagenesis in core KM-3 of Searles Lake, California.- *Clays and Clay Minerals*, 39, 84-96.
- Heim, A. (1934):** Stratigraphische Kondensation.- *Eclogae geol. Helvetiae*, 27, 372-383.
- Heller-Kallai, L. i Eberl, D.D. (1997):** Potassium fixation by smectites in wetting-drying cycles with different anions.- *Proceedings of the International Clay Conference, Ottawa*, 561-567.
- Hillgaertner, H. (1998):** Discontinuity surfaces on a shallow carbonate platform (Berriasian, Vanagian, France and Switzerland).- *J. Sed. Research*, B68, 1093-1108.
- Hofmann, F; Büchi, U.P., Iberg, R. i Peters, T. (1975):** Vorkommen, petrographische, tonmineralogische und technologische Eigenschaften von Bentoniten im schweizerischen Molassebecken. *Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, Lieferung 54* str.
- Honty, M., Šucha, V. i Magyar, J. (2002):** Rock facies dependent use of illite-smectite paleothermometry. *Mineralia Slovaca*, 34, 29-34.

- Honty, M., Uhlik, P., Šucha, V. Čapalovičová, M., Francu, J., Clauer, N. i Biron, A. (2004):** Smectite-to illite alteration in salt-bearing bentonites (The East Slovak Basin).- *Clay and Clay Minerals*, 52/5, 533-551.
- Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M.E. i Perry, E.A., (1976):** Mechanism of burial metamorphism argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin*, 87, 725-737.
- Huang, W.-L., Longo, J.M. i Pevear, D.R. (1993):** An experimentally derived kinetic model for smectite-to illite conversion and its use as a geothermometer.- *Clays and Clay Minerals*, 41, 162-177
- Hummel, K. (1922):** Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse (=submarine Gesteinszersetzung).- *Geologische Rundschau*, 13, 40-81, 97-136.
- Inoue, A., Kohyama, N. i Kitagawa, R. (1987):** Chemical and morphological evidence for the conversion of smectite to illite.- *Clays and Clay Minerals*, 35, 111-120
- Jackson, M.L. (1979):** Soil chemical analysis-advanced course: Soil Science Dept., University of Wisconsin, Madison, 250 str.
- Jadgozinski, H. (1949):** Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus der Röntgenintensitäten.- *Acta Crystallogr.*, 2, 201-207.
- Jeans, C.V., Mitchell, J.G., Scherer, M. i Fisher, M.J. (1994):** Origin of the Permo-Triassic clay mica assemblage.- *Clay Minerals*, 29, 575-589.
- Jennings, S. i Thompson, G.R. (1986):** Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado River Delta, southern California.- *Journal of Sedimentary Petrology*, 56, 89-98.
- Jenny, H. (1941):** Factors in soil formation, Mc. Graw-Hill, New York.
- Juang, T.C. i Uehara, G. (1968):** Mica genesis in Hawaiian soils.- *Soil. Sci. Soc. America Proceedings*, 32, 31-35.
- Jung, J. (1954):** Les Illites du bassin oligocène de Salins (Cantal). *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr.*, 72, 1231-1249.
- Kahr, G. i Madsen, F.T. (1994):** Bestimmung des Kationenaustauschvermögens und der Oberfläche von Bentoniten, Illit und Kaolinit durch Methylenblauadsorption. U: Kohler, E.E. (ur.): Beiträge zur Jahrestagung Regensburg, Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V. (DDTG), 154-160.
- Keller, W.D. (1958):** Glauconitic mica in the Morrison Formation in Colorado.- *Clays and Clay Minerals* (5th Nat. Conf. Mexico City, 1956), 120-128.
- Keller, W.D. (1970):** Environmental aspects of clay minerals.- *Journal of Sedimentary Petrology*, 40, 788-813.
- Kinter, E.B. i Diamond, S. (1956):** A new method for preparation and treatment of orientied – aggregate specimens of soil clays for X-Ray diffraction analysis.- *Soil Sci.*, 81, 111–120.
- Kisch, H.J. (1983):** Mineralogy and petrology of burial diagenesis (burial metamorphism) and incipient metamorphism in clastic rocks. U: G. Larsen i G.V. Chilingar (ur.): *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*, 2. Developments in Sedimentology, 25.- Elsevier, Amsterdam, 289-493.
- Kisch, H.J. (1991):** Illite «crystallinity»: Recommendation on sample preparation, X-Ray diffraction settings and inter-laboratory samples.- *J. Metamorphic Geol.*, 9, 665-670.
- Kišpatić, M. (1912):** Bauxite des kroatischen Karstes und ihre Entstehung.- *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie*, 34, 513-552.
- Koić, M. (2000):** Geodinamički razvoj naslaga srednje krede zapadne Hrvatske.- Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 211 str.
- Konta, J. (1973):** Kvantitativni sistem reziduâlnih horni, sedimentu a vulkanoklastickich usazenin.- Univ. Karlova, Praha, 375 str.
- Köster, H.M. (1977):** Die Berechnung kristallchemischer Strukturformel von 2:1 Schichtsilikaten unter Berücksichtigung der gemessenen Zwischenschichtladungen.- *Clay Minerals*, 12, 45-54.
- Krauskopf, K.B. (1979):** Introduction to Geochemistry.- McGraw-Hill, 617 str.
- Krismäe, K., Jørgensen, P. i Kalm, V. (1999):** Low-temperature diagenetic illite-smectite in Lower Cambrian clays in North Estonia.- *Clay Minerals*, 34, 151-163.
- Kübler, B. (1964):** Les argiles, indicateurs de metamorphisme.- *Revue de l Institut Francais du Petrole*, 1, 1093-1112.
- Lambeck, K. (1993):** Glacial rebound and sea-level change: an example of a relationship between mantle and surface processes.- *Tectonophysics*, 223, 15-37.

- Larson, R.L. (1991):** Latest pulse of the Earth: evidence for a mid Cretaceous superplume. *Geology*, 19, 547-550.
- Leckie, D. Fox, C i Tarnocai, C. (1989):** Multiple paleosols of the late Albian Boudler Creek Formation, British Columbia, Canada.- *Sedimentology*, 36, 307-323.
- Lever i McCave (1983):** Eolian components in Cretaceous and Tertiary North Atlantic sediments.- *Journal of Sedimentary Petrology*, 58, 811-832.
- Lippmann, F. (1979):** Stability diagrams involving clay minerals.- 8th Conf. On Clay Mineralogy and Petrology, Teplice, Prague, 153-171.
- Lombardi, G. (1980):** For Better Thermal Analysis, International Confederation for Thermal Analysis, Univ. Of Rome, Italy.
- Lucas, J. i Trauth, N. (1965):** Etude du comportement des montmorillonites à haute température.- *Bull.Serv. Carte géol. Als Lorr*, 18/4, 217-242.
- Mack, G.H., James, C.W. i Monger, C.H. (1993):** Classification of paleosols.- *Geological Society of America Bulletin*, 105, 129-136.
- Mackenzie, F.T. i Kump, L.R. (1995):** Reverse weathering, clay mineral formation, and oceanic element cycles.- *Science*, 270, 586-587.
- Mackenzie, R.C. (1970):** Simple phyllosilicates based on gibbsite- and brucite- like sheets.- U: *Differential Thermal Analysis Vol. 1.* (R.C. Mackenzie ed.), Academic Press, London, 498-537.
- Mackenzie, R.C. i Bishui, B.M. (1958):** The montmorillonite DTA curve. II. Effect of exchangeable cations on the dehydroxylation of normal montmorillonite. *Clay Miner. Bull.*, 3, 276-286.
- Madhavaraju, J., Ramasamy, S., Ruffell, A. i Mohan, S.P. (2002):** Clay mineralogy of the Late Cretaceous and early Tertiary successions of the Cauvery Basin (southeastern India): implications for sediment source and palaeoclimates at the K/T boundary. *Cretaceous Research*, 23, 153-163
- Marić, L. (1965):** Terra rossa u karstu Jugoslavije (Terra rossa dans le karst de Yugoslavie). *Prirodoslovna istraživanja*, 34 (*Acta Geol.*, 4), 19-54, Zagreb.
- Marinčić, S. i Matičec, D. (1991):** Tektonika i kinematika deformacija na primjeru Istre.- *Geol. vjesnik*, 44, 247-268, Zagreb.
- Masse, J.P., Bellion, Y., Benkhelil, J., Boulin, J., Cornee, J.J., Dercourt, J., Guiraud, R., Mascle, G., Poisson, A. Ricou, L.E., Sandulescu, M. (1993):** Lower Aptian (114 to 112 Ma). U: *Atlas Tethys Palaeoenvironmental Maps* (Dercourt, J., Ricou, L.E. i Vrielynck, B. ur.):135-152 (CCGM, Paris, 1993).
- Matičec, D. (1994):** Neotectonic Deformations in Western Istria, Croatia.- *Geologia Croatica*, 47/2, 199-204.
- Matičec, D., Vlahović, I., Velić, I. i Tišljarić, J. (1996):** Eocene limestones overlying Lower Cretaceous deposits of western Istria (Croatia): Did some parts of present Istria form land during the Cretaceous?- *Geologia Croatica*, 49/1, 117-127.
- Mehra, O.P. i Jackson, M.L. (1960):** Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate.- *Clays and Clay Minerals*, 7, 317-327.
- Mesić, S. (2004):** Antropogeni utjecaj na geokemijski sastav holocenskih sedimenata Vranskog jezera na Cresu.- Doktorska disertacija, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 186.
- Michalopoulos, P. i Aller, R.C. (1995):** Rapid clay mineral formation in Amazon delta sediments: Reverse weathering and oceanic elemental cycles.- *Science*, 270, 614-617.
- Michalopoulos, P. i Aller, R.C. (2004):** Early diagenesis of biogenic silica in the Amazon delta: Alteration, authigenic clay formation, and storage.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 1061-1085.
- Millot, G. (1970):** *Geology of clays.*- Springer, Berlin, 425 str.
- Mindszenty, A. (2003):** On the controversial nature of paleosols related to shallow marine carbonate depositional environments - a review.- 22nd IAS Meeting of Sedimentology, Abstract Book, Opatija, 132.
- Mitchell, B.D. i Farmer, V.C. (1963):** Occurrence of oxalates in soil clays following hydrogen peroxide treatment.- *Soil Sci.*, 96, 221-229.
- Moore, D.M. i Reynolds, R.C. (1997):** *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.* Second edition.- Oxford University. Press, Oxford, 378 str.
- Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Baronnet, A. i Trouiller, A. (1999):** Hydrothermal reactivity of K-smectite at 300°C and 100 bar: dissolution-crystallization process and non-expandable dehydrated smectite formation.- *Clay Minerals*, 34, 275-290.
- Munsell Soil Color Charts (1994):** Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, New Windsor.

- Mutterlose, J., Bornemann, A., Luppold, F.W., Owen, H.G., Ruffell, A., Weiss, W. i Wray, D. (2003):** The Vöhrum section (northwest Germany) and the Aptian/Albian boundary.- *Cretaceous Research*, 24, 203-252.
- Müller, G. (1961):** Das Sand-Silt-Ton-Verhältnis in rezenten marinen Sedimenten.- *N.Jb.Miner., Monatshefte*, 148-163.
- Nadeau, P.H. i Reynolds, R.C. (1981):** Burial and contact metamorphism in the Mancos shales.- *Clays and Clay Minerals*, 29, 249-259.
- Nadeau, P.H., Tait, J.M., McHardy, W.J. i Wilson, M.J. (1984a):** Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles.- *Clay Minerals*, 19, 67-76.
- Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J. i Tait, J.M. (1984b):** Interparticle diffraction: a new concept for interstratified clays.- *Clay Minerals*, 19, 757-769.
- Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J. i Tait, J.M. (1984c):** Interstratified clays as fundamental particles.- *Science*, 225, 923-925.
- Newman, A.C.D. i Brown, G. (1987):** The chemical constitution of clays. U: Newman, A.C.D., editor, *Cheistry of Clays and Clay Minerals: Monograph No. 6*, Mineralogical Society, London, 1-128.
- Nicolae, I. i Saccani, E. (2003):** Petrology and geochemistry of the Late Jurassic calc-alkaline series associated to Middle Jurassic ophiolites in the South Apuseni Mountains (Romania).- *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 83, 81-96.
- Nicosia, U., Petti, F.M., Perugini, G., D'Orazi Porchetti, S., Sacchi, E., Conti, M.A., Mariotti, N. Zarattini, A. (2007):** Dinosaur Tracks as Paleogeographic Constraints: New Scenarios for the Cretaceous Geography of the Periadriatic Region.- *Ichnos*, 14, 69-90.
- Ogg, J.G., Agterberg, F.P. i Gradstein, F.M. (2004):** The Cretaceous Period - U: Gradstein, F.M., Ogg, J.G. i Smith, A.G. (ur.): *A Geological Time Scale 2004*.- Cambridge University Press., 344-383.
- Ottner, F. (1999):** Herkunft und Zusammensetzung von Peliten der Unterkreide Istriens, Kroatien: Sedimente oder Paleoböden.- *Habilitationsschrift zur Erlangung der Venia legendi fšr das wissenschaftliche Fach Geologie*, Wien, 137 str.
- Ottner, F., Durn, G., Schwaighofer, B. i Tišljar, J. (1999):** Clay minerals in paleosols of cretaceous age in Istria, Croatia.- *Chinese science bulletin*, 44, Suppl. 1, Climatic Change: Paleopedological and Soil Rock Magnetic Approaches, 145-151.
- Pamić, J., Gušić, I. i Jelaska, V. (1998):** Geodynamic evolution of the Central Dinarides.- *Tectonophysics*, 297, 1-4, 251-268
- Parry, W.T. i Reeves, C.C. (1966):** Lacustrine glauconitic mica from pluvial Lake Mound, Lynn and Terry Counties, Texas. *American Mineralogist*, 51, 229-235.
- Passeri, L., Bertinelli, A. i Ciarapica, G. (2005):** Paleogeographic meaning of the Late Triassic-Early Jurassic Lagonegro units.- *Bollettino della Societ' a Geologica Italiana*, 124, 231-245.
- Pearce, J.A. i Cann, J.R. (1973):** Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses.- *Earth and planetary science letters*, 19, 290-300.
- Pettijohn, F.J., Potter, P.E. i Siever, R. (1973):** *Sand and Sandstones*.- Springer Verlag, Berlin, 617 str.
- Péwé, T.L. (1981):** Desert dust.- *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, 186, 303.
- Pleničar, M., Polšak, A. i Šikić, D. (1973):** Osnovna geološka karta 1:100.000, Tumač za list Trst.- *Geološki zavod Ljubljana i Institut za geološka istraživanja Zagreb (1965)*, Savezni geološki zavod, Beograd, 68 str.
- Pollastro, R.M. (1993):** Considerations and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of Miocene to mississipian age.- *Clays and Clay Minerals*, 41, 119-133.
- Polšak, A. (1970):** Osnovna geološka karta 1:100.000, Tumač za list Pula.- *Institut za geološka istraživanja Zagreb (1963)*, Savezni geološki zavod, Beograd, 44 str.
- Polšak, A. i Šikić, D. (1973):** Osnovna geološka karta 1:100.000, Tumač za list Rovinj.- *Institut za geološka istraživanja Zagreb (1963)*, Savezni geološki zavod, Beograd, 51 str.
- Porrenga, D.H. (1968):** Non-marine glauconitic illite in the Lower Oligocene of Aardenburg, Belgium.- *Clay Minerals*, 7, 421-430.
- Price, D.G., Valdes, P.J. i Sellwood, B.W. (1998):** A comparison of GCM simulated Cretaceous "greenhouse" and "icehouse" climates: implications for the sedimentary record.- *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 142, 123-138.

- Prospero, J.M. (1981):** Eolian transport to the world ocean. U: Emiliani C. (ur.): The sea, VII: The oceanic lithosphere.- Wiley & Sons, New York, 801-874.
- Pye, K. (1987):** Aeolian Dust and Dust Deposits.- Academic Press, 334 str.
- Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P.V., Müller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.-L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z. i Wones, D.R. (1998):** Nomenclature of the micas. *Clays and Clay Minerals*, 46, 586-595.
- Roglić, J. (1981):** Geografski aspekti za prirodnu podlogu Istre.- U: EKL, V. (Ed.): *Liburnijske Teme*, Knjiga 4, Opatija, 25-33.
- Rollinson, H. (1993):** Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation.- Longman, Essex, 352.
- Ross, C.S. i Hendricks, S.B. (1945):** Minerals of the montmorillonite group: U.S. Geol. Survey Professional Paper, 205-B, 23-79.
- Russel, J.D. (1987):** Infrared methods. U: Wilson, M.J.: A handbook of determinative methods in clay mineralogy.- Verlag Blackie, 308 p, Glasgow and London, 133-173.
- Russel, J.D. i Fraser, A.R. (1995):** Infrared methods. U: Wilson, M.J. (ur.): *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*.- Chapman & Hall, 367 str.
- Ruxton, B.P. (1988):** Towards a weathering model of Mount Lamington ash, Papua New Guinea.- *Earth Science Review*, 25, 387-397.
- Sandler, A. i Harlavan, Y. (2006):** Early diagenetic illitization of illite-smectite in Cretaceous sediments (Israel): evidence from K-Ar dating.- *Clay Minerals*, 41, 637-658.
- Sawhney, B.L. (1989):** Interstratification in Layer Silicates. U: Dixon, J.B. i Weed, S.B. (ur.): *Minerals in Soil Environments*. Second edition.- Soil Science Society of America, Medison, Wisconsin, USA, 789-828.
- Scheffer, F. i Schachtschabel, P. (2002):** Lehrbuch der Bodenkunde (15. izdanje). Spektrum Akademischer Verlag, 593 str.
- Schlager, W. (1998):** Exposure, drowning and sequence boundaries on carbonate platforms. U: *Reefs and Carbonate Platforms in the Pacific and Indian Oceans* (ur. Camoin, G.F. i Davies, P.J.), 3-21. Alden Press, Ltd., Oxford.
- Schultz, L.G. (1964):** Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data of the Pierre shales.- *Geol. Surv. Prof. Paper*, Washington, 391C, 1-31.
- Schütz, L., Jaenicke, R., Pietrek, H. (1981):** Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean.- *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, 186, 87-100.
- Scott, A.D. i Smith, S.J. (1966):** Susceptibility of interlayer potassium in micas to exchange with sodium.- *Clays and Clay Minerals*, 14, 69-81.
- Scott, A.D. i Smith, S.J. (1968):** Mechanism for soil potassium release by drying.- *Soil Sci. Soc. Am. Proceedings*, 32, 443-444.
- Shepard, F.P. (1954):** Nomenclature based on sand-silt-clay relations.- *J.Sedim.Petrol.*, 24, 151-158.
- Shoty, W., Blaser, P., Grünig, A. i Cheburkin, A.K. (2000):** A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles.- *Science of the Total Environment*, 249, 257-280 (Millenium Issue, Invited Paper).
- Singer, A. (1984):** The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments. A review. *Earth Sci. Rev*, 21, 251-293.
- Singer, A. i Stoffers, P. (1980):** Clay mineral diagenesis in two east African lake sediments.- *Clay Minerals*, 15, 291-307.
- Skelton, P. (2003):** *The Cretaceous World*.- Cambridge University Press, 360 str.
- Slovenec i Bermanec, 2006):** Sistematska mineralogija-mineralogija silikata.- Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, 359 str.
- Slovenec, D. i Šiftar, D. (1991):** Vermikulit i smektit u klastičnim sedimentima južnih obronaka Medvednice. *Geološki vjesnik*, 44, 121-127.
- Slovenec, D., Šebečić, B. i Šiftar, D. (1990):** Minerali glina u gornjojurskim kerogenim sedimentima Vrela Koreničkog kraj Titove Korenice.- *Geološki vjesnik*, 43, 97-107.
- Smykatz-Kloss, W. (1974):** *Differential Thermal Analysis*.- Springer-Verlag, 185, Berlin Heidelberg.
- Spears, D.A., (1982):** Note – The recognition of volcanic clays and the significance of heavy minerals.- *Clay Minerals*, 17, 373-375.
- Šrodoň, J. (1980):** Precise Identification of Illite/Smectite Interstratifications by X-ray Powder Diffraction.- *Clays and Clay Minerals*, 28, 6, 401-411.
- Šrodoň, J. (1984):** X-ray powder diffraction of illitic Matrials.- *Clays and Clay Minerals*, 32, 5, 337-349.
- Šrodoň, J. (1995):** Reconstruction of maximum paleotemperatures at present erosional surface of the Upper Silesia Basin, based on the composition of illite/smectite in shales.- *Studia Geologica Polonica*, 108, 9-20.

- Šrodoň, J. (1999):** Use of clay minerals in reconstructing geological processes: recent advances and some perspectives.- *Clay Minerals*, 34, 27-37.
- Šrodoň, J. i Eberl, D.D. (1984):** Illite. U: Bailey, S.W. (ur): *Micas*, Vol. 13 *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 495-544.
- Stampfli, G.M. i Borel, G.D. (2004):** The TRANSMED transects in space and time: Constraints on the paleotectonic evolution of the Mediterranean domain. U: Cavazza, W., Roure, F. M., Spakman, W., Stampfli, G. M. I Ziegler, P. A. (ur.): *The TRANSMED Atlas: The Mediterranean region from crust to mantle*: Berlin, Springer Verlag, 53-90.
- Stampfli, G.M. i Mosar, J. (1999):** The making and becoming of Apulia.- *Mem.Sci.Geol.* 51, 141-154, Padova.
- Strasser, A. (1994):** Milankovitch cyclicity and high-resolution sequence stratigraphy in lagoonal-peritidal carbonates (Upper Tithonian-Lower Berriasian, French Jura Mountains).- *Spec. Publ. IAS*, 19, 285-301.
- Sudo, I. i Shimoda, S. (1977):** Interstratified clay minerals – mode of occurrence and origin. *Miner. Sci. Eng.*, 9, 3-24.
- Swindale, L.D. i Uehara, G. (1966):** Ionic relationships in the pedogenesis of Hawaiian soils. *Soil Sci. Soc. AM. Proceedings*, 30, 726-730.
- Šegota, T. (1988):** *Klimatologija za geografe*.- Školska knjiga, Zagreb, 486 str.
- Šikić, D. i Polšak, A. (1973):** Osnovna geološka karta 1:100.000, Tumač za list Labin.- Institut za geološka istraživanja Zagreb (1963), Savezni geološki zavod, Beograd, 55 str.
- Šinkovec, B. (1973):** The origin of early palaeogene bauxites of Istria, Yugoslavia.- 3 Intern. Congress for study of Bauxites, Alumina and aluminium ICSOBA, 151-164, Nice.
- Šinkovec, B. i Sakač, K. (1981):** Boksiti starijeg paleogena na otocima sjevernog Jadrana. *Geološki vjesnik*, 33, 213-225.
- Škorić, A. (1990):** Postanak, razvoj i sistematika tla.- Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 172 str.
- Šušnjara, A., Sakač, K., Gabrić, A. i Šinkovec, B. (1990):** Boksiti područja Sinja u srednjoj Dalmaciji. *Geološki vjesnik*, 43, 169-179.
- Tamisiea, M.E. Mitrovica, J.X., Milne, G.A. i Davis, J.L. (2001):** Global geoid and sea level changes due to present-day ice mass fluctuations.- *Journal of Geophysical Research*, 106, 30, 849-863.
- Tanner, C.B. i Jackson, M.L. (1947):** Nomographs of sedimentation times for soil particles under gravity of centrifugal acceleration.- *Soil Science Society Proceedings*, 60-65.
- Tassier, A., Campbell, P.C.G. i Bisson, M. (1979):** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals: Analytical chemistry, 5, 844-851.
- Taylor, S.R. i McLennan, S.M. (1985):** *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*.- Blackwell, Oxford, 312 str.
- Thorez, J. (1975):** *Phyllosilicates and clay minerals – a laboratory handbook for their X-ray diffraction analysis*. Editions G. Lelotte, Liege, 579 str.
- Thornbury, W.C. (1969):** *Principles of Geomorphology*.- Wiley and Sons, Inc., New York str.
- Tišljar, J. (1978):** Onkolitni i stromatolitni vapnenci u donjokrednim sedimentima Istre (Oncolites and stromatolites in Lower Cretaceous carbonate sediments of Istria (Croatia, Yugoslavia)).- *Geološki vjesnik*, 30/2, 363-382.
- Tišljar, J. (1983):** Coated grains facies in the Lower Cretaceous of the Outer Dinarides (Yugoslavia).- U: PERYT, T. (ed): *Coated Grains*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokio, 566-576.
- Tišljar, J. (2001):** *Sedimentologija karbonata i evaporita*.- Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 375 str.
- Tišljar, J., Velić, I. i Vlahović, I. (1994):** Correlation of the Upper Jurassic carbonate platform deposits in western Croatia.- First International Meeting on Perimediterranean Carbonate Platforms, Abstracts, 153-156, Marseille.
- Tišljar, J., Vlahović, I., Matičec, D. i Velić, I. (1995a):** Platformni facijesi od gornjeg titona do gornjega alba u zapadnoj Istri i prijelaz u tempestivne, klinofornne i rudistne biolititne facijese donjega cenomama u južnoj Istri, ekskurzija B. U: Vlahović, I. i Velić, I. (ur): *Vodič ekskurzija*, 1. Hrvatski geološki kongres, 67-110, Zagreb.
- Tišljar, J., Vlahović, I., Velić, I. i Sakač, B. (1995b):** Carbonate Platform Megafacies of the Jurassic and Cretaceous Deposits of the Karst Dinarides.- *Geologia Croatiaca*, 55/2, 139-170.

- Tišljar, J., Đokić, Z. i Ženko, T. (1997):** Influence of sedimentary environment on the technical properties of the lower cretaceous limestones from the Lakovići quarry in Istria (Croatia).- Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 9, 23-39.
- Tišljar, J., Vlahović, I., Velić, I., Matičec, D., i Robson, J. (1998):** Carbonate facies evolution from the late albian to middle cenomanian in Southern Istria (Croatia): influence of synsedimentary tectonics and extensive organic carbonate production.- Facies, 38, 137-152.
- Tišljar, J., Vlahović, I., Velić, I. i Sokač, B. (2002):** Carbonate Platform Megafacies of the Jurassic and Cretaceous Deposits of the Karst Dinarides.- Geologia Croatica, 55/2, 39-170.
- Tomić, A. (1981):** Problem opskrbe vodom prostora Istre.- U: EKL, V. (Ed.): Liburnijske Teme, Knjiga 4, Opatija, 79-89.
- Trefethen, J.M. (1950):** Classification of sediments.- American Journal of Science, 248, 55-62.
- Tributh, H. (1989):** Notwendigkeit und Vorteil der Aufbereitung von Boden- und Lagerstättentonen.- U: Tributh, H. i Lagaly, G. (ur.): Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen. 29-33, Giessen.
- Tributh, H. i Lagaly, G. (1986):** Aufbereitung und Identifizierung von Boden und Lagerstättentonen, I. Aufbereitung der Probe im Labor.- GIT Fachz. Lab., 30, 524-529.
- TS-Creator (2006):** vizualizacija proširene baze podataka Geologic Time Scale 2004; verzija 2.1, James Ogg (koordinator baze podataka) i Adam Lugowski (razvoj software-a); <http://www.stratigraphy.org> i <http://www.chronos.org>
- Tucker, M.E. (1981):** Sedimentary Petrology. An Introduction.- Blackwell, Oxford, 268 str.
- Tučan, F. (1911):** Die Kalksteine und Dolomite des kroatischen Karstgebietes.- Geološki Anali Balkanskog poluostrva, 6/2, 609-813, Beograd.
- Tučan, F. (1912):** Terra rossa, deren Natur und Entstehung.- Neues Jahrbuch für Geologie und Paleontologie, 34, 401-430.
- Tunis, G., Venturini, S., Tarlao, A. i Tentor, M. (2001):** La successione aptiana-albiana della cava di Heraki Lakovići (Istria meridionale, Croazia).- Studi Trentini di Scienze Naturali - Acta Geologica, 77, 59-72.
- Turner, C.E. i Fishman, N.S. (1991):** Jurassic lake T'oo'dichi': a large alkaline, saline lake, Morrison formation, eastern Colorado Plateau.- Geological Society of America Bulletin, 103, 538-558.
- U.S. Department of Agriculture Soil Conservation Service (1950):** Soil classification system based on grain size
- Velde, B. i Renac, C. (1996):** Smectite to illite conversion and K-Ar ages.- Clay Minerals, 31, 25-32.
- Velić, I., Tišljar, J. i Sokač, B. (1989):** The variability of thicknesses of the Barremian, Aptian and Albian carbonates as a consequence of changing depositional environments and emersion in Western Istria (Croatia, Yugoslavia).- Mem. Soc. Geol. It., 40 (1987), 209-218.
- Velić, I., Tišljar, J., Matičec, D. i Vlahović, I. (1995):** Opći prikaz geološke građe Istre.- U Vlahović, I. i Velić, I. (ur.): Vodič ekskurzija, 1. Hrvatski geološki kongres, 5-30, Zagreb.
- Velić, I., Tišljar, J., Vlahović, I., Matičec, D. i Bergant, S. (2003):** Evolution of the Istrian Part of the Adriatic Carbonate Platform from the Middle Jurassic to the Santonian and Formation of the Flysch Basin During the Eocene: Main Evennsts and Regional Comparision. U: Vlahović, I. i Tišljar, J. (ur.): Evolution of Depositional Environments from 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, 3-17.
- Vlahović, I. (1999):** Karbonatni facijesi plitkovodnih taložnih sustava od kimeridža do gornjega alba u zapadnoj istri.- Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 327 str.
- Vlahović I. i Tišljar, J. (eds) (2003):** Evolution of Depositional Environments from 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, 209-254, Zagreb
- Vlahović, I., Tišljar, J. i Velić, I. (1994):** Influence of synsedimentary tectonics and eustatic changes on deposition of the Cenomanian platform carbonates in Istria (Western Croatia).- Géologie Méditerranéenne, XXI/3-4, 189-193.
- Vlahović, I., Tišljar, J., Velić, I. i Matičec, D. (2005):** Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Palaeography, main events and depositional dynamics.- Palaeography, Palaeoclimatology, palaeoecology, 220, 333-360.
- Volk, N.J. (1934):** The fixation of potash in difficultly available forms in soils.- Souil Science., 37, 267-287.

- Wallmann, K. (2001):** Controls on the cretaceous and cenozoic evolution of seawater composition atmospheric CO₂ and climate.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65/18, 3005-3025.
- Weaver, C.E. (1959):** The clay petrology in sediments.- *Clay and clay minerals*, 6, 154-187.
- Weaver, C.E. (1960):** Possible uses of clay minerals in search for oil.- *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 44, 1505-1518.
- Weaver, C.E. (1989):** *Clays, Muds and Shales*.- Elsevier, Amsterdam, 819 str.
- Weaver, C.E. i Pollard, L.D. (1973):** The chemistry of clay minerals.- *Developments in Sedimentology*, 15, 5-23.
- Wells, K.L. i Riecken, F.F. (1969):** Regional distribution of potassium in the B horizon clay of some Prairie loess soils of the Midwest.- *Soil Sci. Soc. Am. Proceedings*, 33, 582-587.
- Whitney, G. (1990):** Role of water in the smectite-to-illite reaction.- *Clay and Clay Minerals*, 38, 343-350.
- Whitney, G. i Northrop, H.R. (1988):** Experimental investigation of the smectite to illite reaction: dual reaction mechanisms and oxygen-isotope systematics.- *American Mineralogist*, 73, 77-90
- Whitting, L.D. (1965):** X-ray diffraction techniques for mineral identification and mineralogical identification.- U: BLACK, C.A. (ed.): *Methods of Soil Analysis*, 671-698. 1. Amer. Soc. Agron., Madison, Wisconsin.
- Wiessert, H. i Lini, A. (1991):** Ice Age interludes during the time of Cretaceous greenhouse climate? U: Mueller, D.W., McKenzie, J.A., Weissert, H. (ur.): *Controversial in Modern Geology*. Academic Press, London, 173-191.
- Wilkin, R.T. i Barnes, H.L. (1997):** Formation processes of framboidal pyrite.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 323-339.
- Wilson, M.J. (1987a):** *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*.- Verlag Blackie, 308 p, Glasgow and London.
- Wilson, M.J. (1987b):** Soil smectites and related interstratified minerals: recent developments. *Proceedings of the 8th Int. Clay Conf.*, Denver, 167-173.
- Wilson, M.J. (1999):** The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, 34, 7-25.
- Wilson, M.J. i Nadeau, P.H. (1985):** Interstratified clay minerals and weathering processes. U: Drever, J.I. (ur.): *The chemistry of weathering*.- D. Reidel, Dordrecht, 97-118.
- Wilson, M.J., Bain, D.C. i Mitchell, W.A. (1968):** Saponite from the Dalradian meta limestones of north-east Scotland.- *Clay Minerals*, 7, 343-349.
- Winchester, J.A. i Floyd, P.A. (1977):** Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements.- *Chemical Geology*, 20, 325-343.
- Wright, V.P. (1994):** Paleosol in shallow marine carbonate sequences.- *Earth Science Reviews*, 35/4, 367-395.
- Yaalon, D.H. i Ganor, E. (1973):** The influence of dust on soils during the Quaternary.- *Soil Science*, 116, 146-155.
- Yans, J., Gillot, P.Y., Lefevre, J.C., Dupuis, C. i Perruchot, A. (2001):** Low temperature ferriferous illite: a tool for age determinations? 12th International Clay Conference, Abstract, 35.
- Zen, E.A. (1972):** Gibbs free energy, enthalpy and entropy of ten rock forming minerals. Calculations, discrepancies and implications.- *American Mineralogist*, 57, 524-553.

Norme:

- API RP 13 B (1974):** API recommended practice standard procedure for testing drilling fluids, 9.32-9.36.
- ÖNORM L1080 (1999):** Chemical analyses of soils; determination of organic carbon by dry combustion.- Austrian Standards Institute.
- ÖNORM L1083 (2005):** Chemical analysis of soils; determination of acidity (pH value).- Austrian Standards Institute.
- VGD P 35 (1975):** VGD-Merkblatt Prüfung von tongebundenen Formstoffen, Bestimmung des bindefähigen Tonanteils.

PRILOZI

PRILOG 1

Popis uzoraka s odgovarajućim laboratorijskim brojevima

Legenda:

† - položaj uzoraka unutar horizontata mjereno u odnosu na podinu, s izuzetkom drugog horizonta profila Lakovići
– jug kod kojeg je mjereno u odnosu na krovinu

* - netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever.

A - UZORCI GLINOVITIH SEDIMENATA

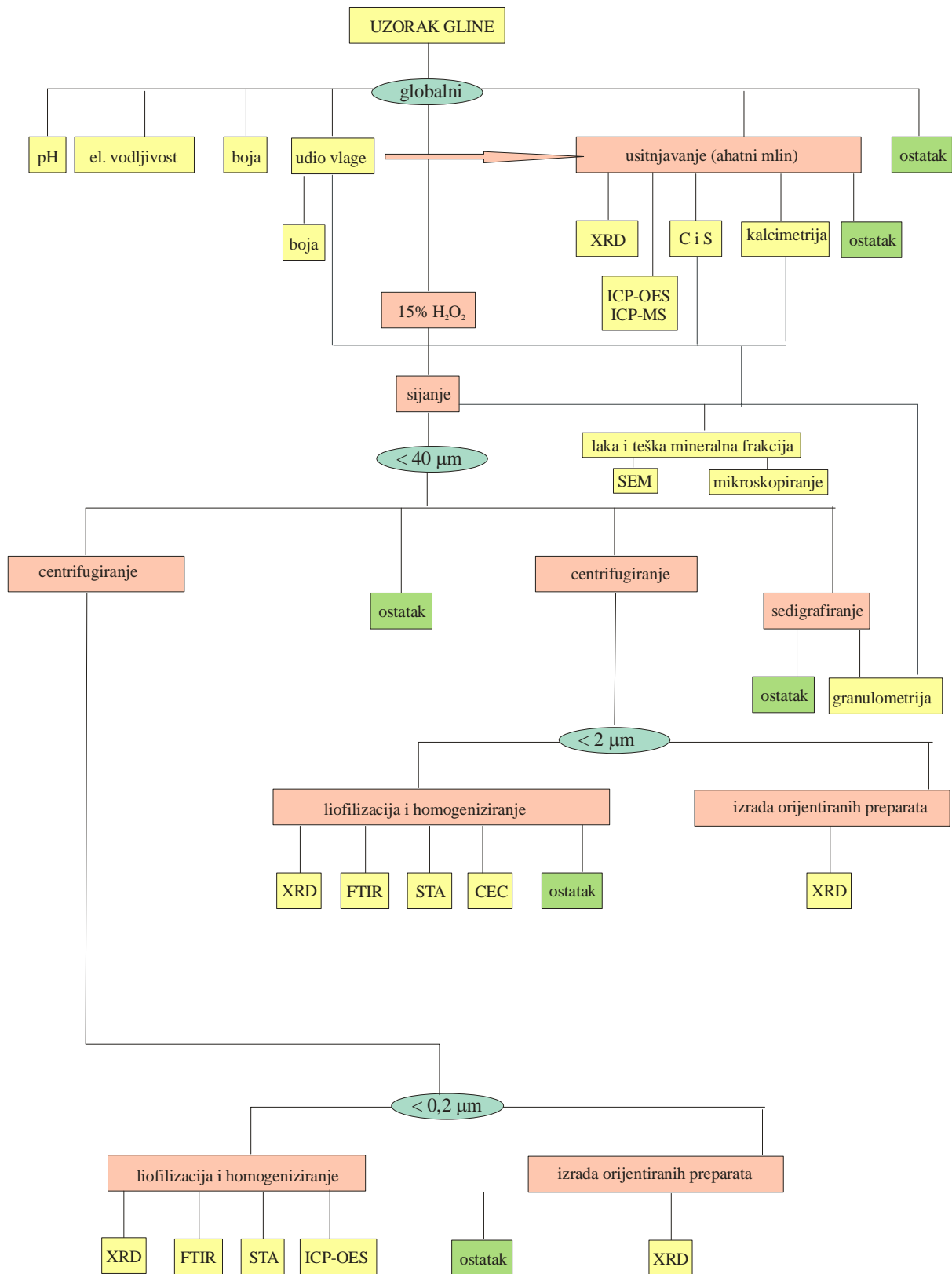
Profil	Uzorak	Položaj (cm)†	Laboratorijski broj
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z3-Gd	10/15-12/17	6944
	Z3-Gc/d	-	6943
	Z3-Gc	8/13-10/15	6942
	Z3-Gb	3-18/13	6941
	Z3-Ga	0-3	6940
	Z3-G	-	6939
	Z2-Gc	30-32/33	6938
	Z2-Gb2	25-30	6937
	Z2-Gb1	2-25	6936
	Z2-Ga	0-2	6935
	Z2-G	-	6934
	Z1-Gd	32/36 (1mm)	6933
	Z1-Gc	25-27/32	6932
	Z1-Gb	5-25	6931
Z1-Ga	0-5	6930	
Lakovići - jug	L1-2Gd	0-6/8	6955
	L1-2Gc	8-10	6954
	L1-2Gb	10-20/8-15	6953
	L1-2Ga	ispod 15/20	6952
	L1-2Ga/b/c	-	6951
	L1-1Gf	62	6950
	L1-1Ge	30-45	6949
	L1-1Gd	19-30	6948
	L1-1Gc	16-19	6947
	L1-1Gb	1-12	6946
L1-1Ga	0-1	6945	
Lakovići - sjever	L2-3?G	-	6964
	L2-3G1	-	6963
	L2-3G2	-	6962
	L2-2G DL	leća	6961
	L2-2G G	gornji	6960
	L2-2G D	donji	6959
	L2-LLD	-	6958
	L2-LLC	-	6957
L2-LLL	-	6956	

B – UZORCI NETOPIVIH OSTATAKA VAPNENACA IZ PODINE

profil	uzorak	Laboratorijski broj
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z-3P	7022
	Z-2P	7021
	Z-1P	7020
Lakovići – jug	L1-2P	7023
Lakovići - sjever	L2-3P	7026
	L2-2P	7025
	L2-1G*	7024

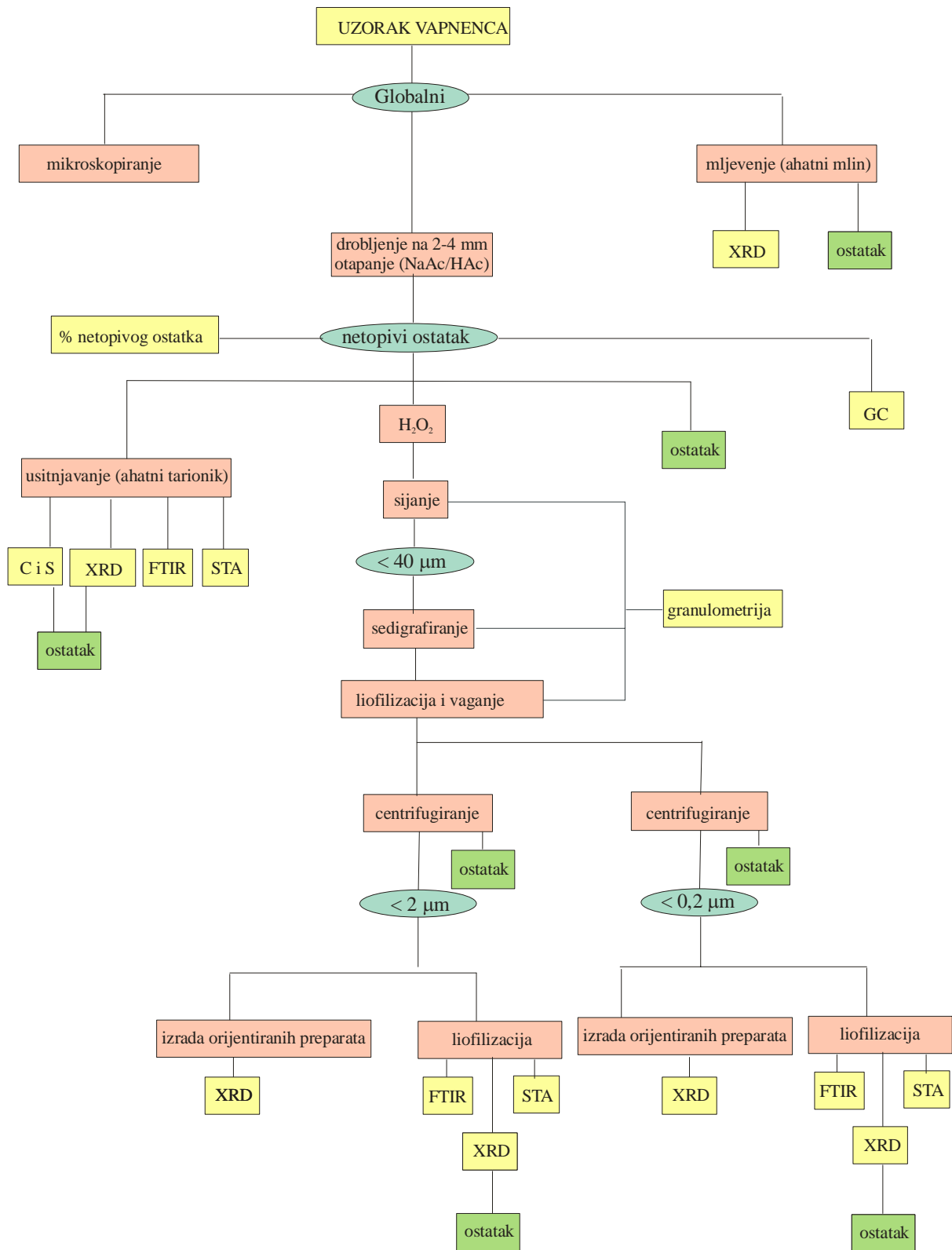
PRILOG 2

Schema svih koraka obrade i analize uzoraka glinovitih sedimenata.



PRILOG 3

Schema svih koraka obrade i analize uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata.



PRILOG 4

Udjeli pojedinih granulometrijskih frakcija u uzorcima glinovitim sedimenta u mas. %.

Profil	Uzorak	Položaj (cm)†	SRŠ	SŠ	KP	SRP	SP	KRP	SRPR	SPR	KG	SRG	SG	šljunak	pijesak	prah	glina
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z3-Gd	10/15-12/17	0,00	1,20	4,60	3,40	1,90	4,50	8,90	21,90	20,50	11,20	22,00	1,20	9,90	35,30	53,70
	Z3-Gc/d	-	0,00	0,20	0,30	0,30	0,90	3,10	19,00	25,30	20,80	13,00	17,10	0,20	1,50	47,40	50,90
	Z3-Gc	8/13-10/15	6,30	1,00	0,90	1,50	0,60	2,30	10,40	15,20	15,10	4,60	42,10	7,30	3,00	27,90	61,80
	Z3-Gb	3-18/13	0,00	0,30	0,20	0,20	0,50	0,80	6,70	17,30	15,30	21,30	37,50	0,30	0,90	24,80	74,10
	Z3-Ga	0-3	21,60	5,30	11,10	7,80	2,70	2,20	6,20	9,40	9,60	9,30	14,80	26,90	21,60	17,80	33,70
	Z3-G	-	0,00	0,70	1,70	1,00	0,50	2,20	12,30	19,10	15,80	18,80	27,90	0,70	3,20	33,60	62,50
	Z2-Gc	30-32/33	26,90	23,70	11,20	3,80	2,40	2,10	4,30	10,60	8,30	4,60	2,20	50,60	17,40	17,00	15,10
	Z2-Gb2	25-30	31,90	17,80	7,40	2,40	1,00	1,70	5,30	11,70	8,90	6,20	5,90	49,70	10,80	18,70	21,00
	Z2-Gb1	2-25	29,30	20,80	10,00	4,20	1,40	2,30	5,20	11,70	6,70	4,80	3,70	50,10	15,60	19,20	15,20
	Z2-Ga	0-2	9,40	13,90	9,60	8,90	5,10	2,40	6,50	18,60	13,50	9,00	3,10	23,30	23,60	27,50	25,60
	Z2-G	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,90	3,60	10,00	18,20	32,20	34,00	0,00	0,00	15,50	84,40
	Z1-Gd	32/36 (1mm)	15,70	6,30	1,50	0,20	1,00	6,90	13,70	21,90	13,90	10,10	8,90	22,00	2,70	42,50	32,90
	Z1-Gc	25-27/32	3,90	3,20	1,30	0,70	0,40	1,70	14,40	20,20	16,50	15,90	21,70	7,10	2,40	36,30	54,10
	Z1-Gb	5-25	16,20	17,70	6,70	4,60	2,30	3,40	9,00	14,20	10,20	6,90	8,80	33,90	13,60	26,60	25,90
Z1-Ga	0-5	15,20	5,40	0,30	0,10	0,00	0,10	0,00	4,70	5,90	9,10	59,20	20,60	0,40	4,80	74,20	
Lakovići - jug	L1-2Gd	0-6/8	0,00	0,10	0,10	2,40	3,20	12,20	27,10	24,30	12,20	10,20	8,20	0,10	5,70	63,60	30,60
	L1-2Gc	8-10	0,00	0,10	0,20	0,70	1,80	2,90	12,80	21,90	17,40	16,30	25,90	0,10	2,70	37,60	59,60
	L1-2Gb	10-20/8-15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	1,30	0,50	13,70	22,10	38,30	24,00	0,00	0,10	15,50	84,40
	L1-2Ga	ispod 15/20	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	L1-2Ga/b/c	-	0,00	0,00	0,00	0,10	0,40	1,90	8,00	16,80	12,50	1,80	58,50	0,00	0,50	26,70	72,80
	L1-1Gf	62	0,00	5,70	6,70	4,70	5,70	8,70	10,60	15,10	11,60	10,00	21,30	5,70	17,10	34,40	42,90
	L1-1Ge	30-45	0,00	70,90	2,70	2,40	3,20	2,30	2,90	7,30	2,90	2,10	3,40	70,90	8,30	12,50	8,40
	L1-1Gd	19-30	0,00	1,40	0,70	0,80	2,00	4,40	7,90	22,80	13,20	11,00	35,70	1,40	3,50	35,10	59,90
	L1-1Gc	16-19	15,70	9,20	1,20	0,30	5,30	6,80	8,40	24,40	12,20	7,30	9,20	24,90	6,80	39,60	28,70
	L1-1Gb	1-12	47,40	5,50	2,90	0,70	2,90	3,00	4,80	14,00	6,40	6,90	5,60	52,90	6,50	21,80	18,90
L1-1Ga	0-1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Lakovići - sjever	L2-3?G	-	0,00	1,50	1,50	5,60	14,40	5,30	6,30	17,30	16,70	18,10	13,30	1,50	21,50	28,90	48,10
	L2-3G1	-	3,60	6,90	6,40	17,80	16,50	4,50	4,40	14,10	11,00	13,50	1,40	10,50	40,70	23,00	25,90
	L2-3G2	-	0,00	2,10	4,40	13,60	9,70	5,60	9,40	22,60	16,00	7,20	9,50	2,10	27,70	37,60	32,70
	L2-2G DL	leća	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	2,90	2,10	10,10	17,00	19,80	47,90	0,00	0,10	15,10	84,70
	L2-2G G	gornji	3,00	6,30	1,50	2,40	9,00	5,00	4,80	10,30	11,30	14,90	31,60	9,30	12,90	20,10	57,80
	L2-2G D	donji	7,30	4,20	3,60	8,60	5,60	3,20	4,70	11,30	12,70	13,90	24,90	11,50	17,80	19,20	51,50
	L2-LLD	-	0,00	0,20	0,00	0,00	0,10	2,60	3,40	13,60	21,30	40,80	17,90	0,20	0,10	19,60	80,00
	L2-LLC	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	1,60	0,20	10,80	13,10	27,20	47,00	0,00	0,10	12,60	87,30
L2-LLL	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,90	1,00	7,30	21,70	37,10	31,00	0,00	0,00	10,20	89,80	

Legenda: SRŠ – srednji šljunak (> 6300 µm); SŠ - sitni šljunak (2000-6300 µm), KP - krupni pijesak (630-2000 µm); SRP – srednji pijesak (200-630 µm); SP – sitni pijesak (63-200 µm); KPR – krupni prah (20-63 µm); SRPR - srednji prah (6,3-20µm); SPR sitni prah (2-6,3 µm); KG - krupna glina (0,63-2 µm); SRG - srednja glina (0,2-0,63 µm); sitna glina (< 0,2 µ); * - nije analizirano; † - položaj uzoraka unutar horizontata mjereno u odnosu na podinu, s izuzetkom drugog horizonta profila Lakovići – jug kod kojeg je mjereno u odnosu na krovinu.

PRILOG 5 Klasifikacija uzoraka glinovitih sedimenata na temelju rezultata granulometrijskih analiza.

Profil	Uzorak	Položaj (cm)†	KONTA (1973)	PREFIKS (s obzirom na udio šljunka)	TREFETHEN (1950)	SHEPARD (1954)	MÜLLER (1961)	U.S. Department of Agriculture Soil Conservation Service (1950)
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z3-Gd	10/15-12/17	-	-	pjeskovito-prahovita glina	prahovita glina	pjeskovito jako prahovita glina	glina
	Z3-Gc/d	-	-	-	prahovita glina	prahovita glina	jako prahovita glina	glina
	Z3-Gc	8/13-10/15	-	-	prahovita glina	prahovita glina	jako prahovita glina	glina
	Z3-Gb	3-18/13	-	-	prahovita glina	prahovita glina	jako prahovita glina	glina
	Z3-Ga	0-3	šljunkovito-pjeskoviti pelit	Šljunkovita (27%)	pjeskovito-prahovita glina	smjesa gline, praha i pijeska	prahovita jako pjeskovita glina	glina
	Z3-G	-	-	-	prahovita glina	prahovita glina	jako prahovita glina	glina
	Z2-Gc	30-32/33	pjeskovito-pelitni šljunak	Šljunkoviti (51%)	prahovito-glinoviti pijesak	smjesa gline, praha i pijeska	smjesa pijeska, praha i gline	glinovita ilovina
	Z2-Gb2	25-30	pjeskovito-pelitni šljunak	Šljunkovita (50%)	pjeskovito-prahovita glina	prahovita glina	pjeskovito jako prahovita glina	glina
	Z2-Gb1	2-25	pjeskovito-pelitni šljunak	Šljunkoviti (50%)	pjeskovito-glinoviti prah	smjesa gline, praha i pijeska	smjesa pijeska, praha i gline	glinovita ilovina
	Z2-Ga	0-2	pjeskovito-šljunkoviti pelit	Šljunkoviti (23%)	pjeskovito-glinoviti prah	smjesa gline, praha i pijeska	smjesa pijeska, praha i gline	glinovita ilovina
	Z2-G	-	-	-	glina	glina	prahovita glina	glina
	Z1-Gd	32/36 (1mm)	šljunkoviti pelit	Šljunkoviti (22%)	glinoviti prah	glinoviti prah	jako glinoviti prah	glina
	Z1-Gc	25-27/32	-	-	prahovita glina	prahovita glina	jako prahovita glina	glina
Z1-Gb	5-25	pjeskovito-šljunkoviti pelit	šljunkoviti (34%)	pjeskovito-glinoviti prah	prahovita glina	pjeskovito jako glinoviti prah	glinovita ilovina	
Z1-Ga	0-5	šljunkoviti pelit	šljunkovita (21%)	glina	glina	glina	glina	
Lakovići - jug	L1-2Gd	0-6/8	-	-	glinoviti prah	glinoviti prah	jako prahovita glina	prahovito glinovita ilovina
	L1-2Gc	8-10	-	-	prahovita glina	prahovita glina	jako prahovita glina	glina
	L1-2Gb	10-20/8-15	-	-	glina	glina	prahovita glina	glina
	L1-2Ga	ispod 15/20	*	*	*	*	*	*
	L1-2Ga/b/c	-	-	-	prahovita glina	prahovita glina	jako prahovita glina	glina
	L1-1Gf	62	-	-	pjeskovito-prahovita glina	prahovita glina	pjeskovito jako prahovita glina	glina
	L1-1Ge	30-45	pelitni šljunak	Šljunkoviti (71%)	pjeskovito-glinoviti prah	smjesa gline, praha i pijeska	smjesa pijeska, praha i gline	glinovita ilovina
	L1-1Gd	19-30	-	-	prahovita glina	prahovita glina	jako prahovita glina	glina
	L1-1Gc	16-19	šljunkoviti pelit	Šljunkoviti (25%)	glinoviti prah	glinoviti prah	jako glinoviti prah	prahovito-glinovita ilovina
	L1-1Gb	1-12	pelitni šljunak	Šljunkoviti (53%)	pjeskovito-glinoviti prah	glinoviti prah	pjeskovito jako glinoviti prah	glina
L1-1Ga	0-1	*	*	*	*	*	*	
Lakovići - sjever	L2-3?G	-	-	-	pjeskovito-prahovita glina	prahovita glina	pijeskovito jako prahovita glina	glina
	L2-3G1	-	šljunkovito-pjeskoviti pelit	Šljunkoviti (11%)	prahovito-glinoviti pijesak	smjesa gline, praha i pijeska	smjesa pijeska, praha i gline	pjeskovito glinovita ilovina
	L2-3G2	-	-	-	pjeskovito-glinoviti prah	smjesa gline, praha i pijeska	smjesa pijeska, praha i gline	glinovita ilovina
	L2-2G DL	leća	-	-	glina	glina	jako prahovita glina	glina
	L2-2G G	gornji	-	-	pjeskovito-prahovita glina	prahovita glina	pjeskovito prahovita glina	glina
	L2-2G D	donji	šljunkovito-pjeskoviti pelit	Šljunkovita (12%)	pjeskovito-prahovita glina	prahovita glina	pjeskovito prahovita glina	glina
	L2-LLD	-	-	-	glina	glina	prahovita glina	glina
	L2-LLC	-	-	-	glina	glina	prahovita glina	glina
L2-LLL	-	-	-	glina	glina	prahovita glina	glina	

Legenda: † - položaj uzoraka unutar horizonata mjeren u odnosu na podinu, s izuzetkom drugog horizonta profila Lakovići – jug kod kojeg je mjeren u odnosu na krovinu

PRILOG 6

Udjeli pojedinih granulometrijskih frakcija u netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata u mas. %.

profil	uzorak	SP	KRP	SRPR	SPR	KG	SRG	SG	pijesak	prah	glina
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z-3P	0,50	0,60	0,90	0,70	4,50	3,80	89,00	0,5	2,2	97,3
	Z-2P	0,20	0,40	6,00	8,20	6,50	5,20	73,50	0,2	14,6	85,2
	Z-1P	0,10	0,50	5,00	10,30	7,40	5,20	71,60	0,1	15,8	84,2
Lakovići – jug	L1-2P	0,20	0,40	0,40	1,90	2,40	4,20	90,50	0,2	2,7	97,1
Lakovići - sjever	L2-3P	0,00	0,00	3,00	9,50	11,00	6,50	70,00	0,0	12,5	87,5
	L2-2P	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	4,00	95,00	0,0	0,0	100,0
	L2-1G*	0,00	0,00	3,50	9,50	8,00	9,00	70,00	0,0	13,0	87,0

Legenda:

SP – sitni pijesak (63-200 μm);

KPR – krupni prah (20-63 μm);

SRPR - srednji prah (6,3-20 μm);

SPR sitni prah (2-6,3 μm);

KG - krupna glina (0,63-2 μm);

SRG - srednja glina (0,2-0,63 μm);

sitna glina (< 0,2 μ).

*- netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever.

PRILOG 7

Klasifikacija netopivih ostataka uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata na temelju rezultata granulometrijskih analiza.

profil	uzorak	TREFETHEN (1950)	SHEPARD (1954)	MÜLLER (1961):	U.S. Department of Agriculture Soil Conservation Service (1950)
Zasjek ceste kod Kanfanara	Z-3P	glina	glina	glina	glina
	Z-2P	glina	glina	prahovita glina	glina
	Z-1P	glina	glina	prahovita glina	glina
Lakovići – jug	L1-2P	glina	glina	glina	glina
Lakovići - sjever	L2-3P	glina	glina	prahovita glina	glina
	L2-2P	glina	glina	glina	glina
	L2-1G*	glina	glina	prahovita glina	glina

Legenda:

* - netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever.

PRILOG 8

Sadržaj glavnih elemenata u odabranim uzorcima glinovitim sedimentata i netopivim ostacima uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata u mas. %

	UZORAK	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	LOI	ZBROJ
Glinoviti sedimenti	Z3-Gd	33,91	10,99	4,33	2,14	21,38	0,10	3,49	0,76	0,03	0,01	0,014	22,8	99,95
	Z3-Gc	48,32	16,98	5,37	2,91	6,78	0,14	5,00	1,07	0,06	0,01	0,021	13,3	99,96
	Z3-Gb	50,85	18,31	5,79	3,05	3,71	0,14	5,31	1,11	0,07	0,01	0,022	11,6	99,97
	Z3-Ga	36,74	13,07	4,38	2,39	18,13	0,11	3,79	0,74	0,04	0,01	0,016	20,5	99,92
	L1-2Gd	13,00	6,11	1,07	1,02	39,60	0,08	1,18	0,30	0,05	0,01	0,005	38,1	100,02
	L1-2Gc	34,18	17,20	1,58	1,95	17,26	0,20	2,50	0,87	0,06	<0,01	0,013	24,1	99,91
	L1-2Gb	48,33	24,70	1,25	2,66	1,93	0,26	3,27	1,26	0,05	<0,01	0,018	16,3	100,03
	L1-2Ga	7,36	3,36	0,52	0,80	46,20	0,04	0,62	0,16	0,04	<0,01	0,003	40,9	100,00
	L2-LLC	52,90	21,47	3,07	2,66	0,73	0,20	4,46	1,24	0,07	0,01	0,021	13,1	99,93
	L2-2GDL	49,41	21,16	4,07	3,22	1,90	0,15	5,18	1,41	0,05	0,01	0,023	13,5	100,08
Netopivi ostaci vapnenaca	Z-3P	53,10	17,36	5,95	3,14	0,64	0,70	5,23	0,70	0,07	0,02	0,019	13,2	100,13
	L2-2P	48,15	16,58	5,82	2,74	0,83	0,28	5,22	0,89	0,04	0,02	0,018	19,4	99,99
	L2-1G*	46,00	20,58	5,63	2,99	1,27	0,30	4,12	0,96	0,08	0,01	0,021	18,1	100,06
	L1-2P	48,71	18,20	7,01	2,82	0,89	0,52	4,66	0,87	0,03	0,02	0,017	16,2	99,95

Legenda:

LOI- loss on ignition, tj. gubitak žarenjem;

*- netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever.

PRILOG 9

Sadržaj elemenata u tragovima, analiziran u ekstraktu taline odabranih uzoraka glinovitih sedimenata i netopivih ostataka uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata u mg/kg.

	UZORAK	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Ni	Rb	Sc	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y
Glinoviti sedimenti	Z3-Gd	174	1	3,8	8,4	12	4,4	13	30	142	10	2	311	0,9	8,6	11	129	1,3	151	13
	Z3-Gc	268	1	8,9	13	18	5,5	19	70	218	16	3	263	1,3	12	20	209	1,9	194	16
	Z3-Gb	271	2	8,7	13	19	5,9	19	61	216	17	3	155	1,3	12	26	153	1,9	196	15
	Z3-Ga	182	1	8,3	11	14	3,9	13	78	173	12	2	543	0,9	8,9	21	90	1,1	133	12
	L1-2Gd	50	1	2,9	4,1	6,7	1,6	5,7	76	47	4	2	159	0,4	4,4	19	48	0,7	60	6,9
	L1-2Gc	168	2	7,6	10	14	4,4	16	153	100	10	3	125	1,1	12	31	119	1,9	145	13
	L1-2Gb	227	3	8,9	15	19	6,2	23	164	138	14	3	106	1,6	16	35	134	2,7	218	18
	L1-2Ga	29	<1	2,1	1,8	3,6	0,8	2,9	40	25	3	1	148	0,2	3	7,4	147	0,3	28	5,5
	L2-LLC	359	2	9,1	12	21	6,0	21	112	182	16	3	74	1,5	14	34	166	2,4	215	15
	L2-2G DL	270	2	11	11	25	7,0	26	124	197	20	3	115	1,8	18	83	231	2,7	251	18
Netopivi ostaci vapnenaca	Z-3P	203	2	9	11	19	3,9	12	48	200	12	7	54	0,9	4,2	18	287	1,3	133	8,8
	L2-2P*	215	2	12	7,5	22	4,9	16	104	154	11	6	48	1,1	4,5	22	444	1,9	171	9,9
	L2-1G	146	2	8,6	11	25	5,7	19	235	159	10	8	44	1,3	6,6	28	1495	2,1	192	13
	L1-2P	217	2	21	11	23	4,7	16	200	165	11	5	47	1	5,8	31	777	1,5	156	11

Legenda:

* - netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever.

PRILOG 10

Sadržaj elemenata u tragovima, ekstrahiranih zlatotopkom iz odabranih uzoraka glinovitih sedimenata i netopivih ostataka uzoraka vapnenaca iz podine glinovitih horizonata u mg/kg.

	UZORAK	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl	Se
Glinoviti sedimenti	Z3-Gd	23	5,9	7,2	81	16	30	<0,1	0,2	0,2	<0,1	<0,5	0,02	0,1	0,6
	Z3-Gc	47	11	12	87	51	19	1,1	0,7	0,3	<0,1	1,7	0,03	1,8	3,1
	Z3-Gb	92	8,3	12	86	44	32	0,7	1,4	0,3	<0,1	0,5	0,02	4,0	1,7
	Z3-Ga	48	6,8	7,0	67	59	20	0,9	0,7	0,2	<0,1	0,8	0,02	2,0	1,3
	L1-2Gd	24	1,9	4,1	49	58	10	0,8	0,4	0,1	<0,1	<0,5	0,02	0,4	3,1
	L1-2Gc	22	14	9,2	104	103	13	1,3	0,2	0,5	0,1	<0,5	0,06	2,0	3,7
	L1-2Gb	1,3	4,0	8,2	121	107	0,6	0,1	0,1	0,5	<0,1	<0,5	0,09	3,6	0,7
	L1-2Ga	6,3	6,7	4,7	26	27	2,2	0,4	0,2	0,1	<0,1	1,1	0,01	0,3	0,6
	L2-LLC	14	6,9	7,8	74	76	8,5	0,1	0,5	0,3	<0,1	0,5	0,07	3,1	2,5
	L2-2G DL	65	10	8,6	97	98	14	1,7	0,9	0,3	<0,1	<0,5	0,04	1,3	2,7
Netopivi ostaci vapnenaca	Z-3P	61	30	16	95	41	16	0,1	0,8	0,4	0,5	5,3	0,35	0,2	1,9
	L2-2P	77	102	15	151	93	31	0,3	2,9	0,4	0,5	1,6	0,52	0,1	7,1
	L2-1G*	35	68	30	88	176	27	0,4	1,2	0,9	1,2	5,0	0,44	0,3	11
	L1-2P	322	90	15	122	181	98	1,0	8,1	0,3	1,0	1,9	0,71	0,6	25

Legenda:

* - netopivi ostatak prvog glinovitog horizonta s profila Lakovići-sjever.

ŽIVOTOPIS

Osnovni podaci:

Ime i prezime: Marta Mileusnić
Datum rođenja: 10. 11. 1974.
Mjesto rođenja: Rijeka, Republika Hrvatska
Adresa: Kredarička 1A, HR-10090 Zagreb, Hrvatska
Državljanstvo: hrvatsko

Matični broj iz Upisnika znanstvenika: **230876**

Školovanje:

1989-1993.

Prva riječka hrvatska gimnazija

1993-1998.

Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Smjer: Ležišta mineralnih sirovina i primijenjena geofizika
(Naslov diplomskog rada: "Raspodjela teških metala u sekvencijskim ekstrakcijskim frakcijama u onečišćenim i čistim tlima na području povijesnog rudnika srebra 'Zrinski', Medvednica")

1999-2003.

Postdiplomski studij geologije na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu

Smjer: Petrologija i ležišta sedimentnog ciklusa

(Naslov magistarskog rada: "Geokemijske i mineraloške karakteristike poplavnih sedimenta Žumberka i Samoborskog gorja")

2003-2007

Izrada doktorske disertacije izvan doktorskog studija na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu

Zaposlenje i status:

1999-

Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Znanstveni novak na znanstvenim projektima MZOŠ-a:

1999-2002.:

Geološki resursi mineralnih sirovina sedimentacijskog ciklusa (projekt broj: 195005)

2002-2006:

Sedimenti i sedimentne stijene kao prirodni izvori mineralnih sirovina (projekt broj: 0195034)

2007- :

Dinarski krš: geološka evolucija, mineralne sirovine, paleotla i tla (projekt broj 195-1953068-2704)

Asistent iz kolegija:

- (1) Geološke osnove zaštite okoliša;
- (2) Metode istraživanja ležišta mineralnih sirovina;
- (3) Geokemijska istraživanja mineralnih ležišta;
- (4) Ležišta nemetalnih mineralnih sirovina;
- (5) Mineralogija glina.

Funkcije:

Osoba zadužena za zaštitu od ionizirajućeg zračenja na RGN-fakultetu;
Član Povjerenstva za sustav upravljanja i praćenja kvalitete laboratorija na RGN-fakultetu;
Član organizacijskog odbora 3. srednjoeuropske konferencije o glinama, Opatija, 2006.
Član uredništva Vijesti Hrvatskog geološkog društva

Usavršavanja:

- Vrijeme: 8-12. svibnja 2006.
Mjesto: Zagreb, Slavonija i Baranja
Ustanova: Hrvatski geološki institut
Područje: geološka radionica o lesu, paleotlima i termoluminiscenciji:
«Ice Age Earth»
- Vrijeme: 01. listopada 2004. do 30. lipnja 2005.
Mjesto: Beč
Ustanova: Sveučilište za prirodne resurse i primijenjene bioznanosti (Universität für Bodenkultur)
Područje: Rendgenska difrakcija, infracrvena spektroskopija, diferencijalno-termička analiza
- Vrijeme: 18-19. rujna 2004.
Mjesto: Smolenice, Slovačka
Ustanova: Institut za anorgansku kemiju Slovačke akademije znanosti
Područje: Međunarodna radionica o naboju sloja minerala glina:
“Current knowledge on the layer charge of clay minerals” LCCM’04
- Vrijeme: 04-09. srpnja 2004.
Mjesto: Tata, Budimpešta
Ustanova: Mađarska akademija znanosti (Hungarian Academy of Sciences)
Područje: Klimatski i tektonski uvjeti formiranja travertina (IAS tečaj):
„Climatic and tectonic controls on travertine formation: the case of the Pannonian Basin.”
- Vrijeme: 02-14. veljače 2004.
Mjesto: Zagreb
Ustanova: Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Područje: GIS tečaj i radionica "Napredno GIS modeliranje"

Vrijeme: 01-15. rujna 2003.
Mjesto: Prag i Dolní Rozínka, Republika Češka
Ustanova: UNESCO, Češki geološki institute (Czech Geological Survey)
Područje: GEOCHIM 2003
Geokemijske metode u istraživanju mineralnih sirovina, te njihova okolišna primjena
“Postgraduate training course in geochemical exploration methods and their environmental applications»

Vrijeme: 23-26. rujna 2002.
Mjesto: Jena
Ustanova: Sveučilište u Jeni (University of Jena)
Područje: Europska radionica o mineralogiji glina
"European Workshop on Clay Mineralogy"

Vrijeme: 01. listopada do 31. prosinca 2000.
Mjesto: Beč
Ustanova: Sveučilište za prirodne resurse i primijenjene bioznanosti (Universität für Bodenkultur)
Područje: mineralogija glina

Vrijeme: 6-18. rujna 1998.
Mjesto: Matra, Mađarska
Ustanova: NATO Advanced Study Institute
Područje: Ležišta i okolišni modeli u eksploataciji mineralnih sirovina i zaštiti okoliša
«Deposit and Geoenvironmental Models for Resource Exploitation and Environmental Security»

Stipendije:

1) Stipendija IAS-a (International Association of Sedimentologists za sudjelovanje na konferenciji: “7th International Symposium on the Cretaceous”, Neuchatel, Švicarska (05-09. 09. 2005.)

2) Devetomjesečna stipendija Ministarstva obrazovanja, znanosti i culture (*Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur - BMBWK*) i Ministarstva vanjskih poslova (*Das Ausussenministerium*) Republike Austrije za boravak na Sveučilištu za prirodne resurse i primijenjene bioznanosti (*University of Natural Resources and Applied Life Sciences; BOKU*) zbog istraživanja vezanih uz doktorsku disertaciju, Beč, Austrija (1.10.2004.-30.06. 2005.)

3) Dvotjedna stipendija UNESCO-a za sudjelovanje na tečaju pod nazivom: GEOCHIM 2003: “Postgraduate training course in geochemical exploration methods and their environmental applications», Prag i Dolní Rozínka, Republika Češka (01-15. 09. 2003.)

4) Tromjesečna stipendija Ministarstva obrazovanja, znanosti i culture (*Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur - BMBWK*) i Ministarstva vanjskih poslova (*Das Ausussenministerium*) Republike Austrije za boravak na Sveučilištu za prirodne resurse i

primijenjene bioznanosti (*University of Natural Resources and Applied Life Sciences; BOKU*) zbog istraživanja vezanih uz magistarski rad, Beč, Austrija (1.10.-31.12. 2000.)

5) Dvotjedna stipendija NATO Advanced Study Institute-a za sudjelovanje na tečaju pod nazivom: Deposit and Geoenvironmental Models for Resource Exploation and Environmental Security, Matrahaza, Mađarska (06-18. 09. 1998.).

Članstva:

Hrvatsko geološko društvo
Odbor za geokemiju Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti
Hrvatska grupa za gline u ECGA

Vještine:

Osposobljena za rad na računalu:

- 1) Windows i MS Office;
- 2) Statistica 6.0;
- 3) Izdrada karata: Surfer 8;
- 4) Crtanje: Corel Draw; Corel Photo Paint;
- 5) GIS: Arc View 3.2; Ilwis;
- 6) Izrada web stranica i dizajn e-learning tečaja: MS Front Page; WebCT.

Osposobljena za rad na slijedećim analitičkim instrumentima:

- 1) atomski apsorpcijski spektrofotometar;
- 2) rendgenski difraktometar za prah (software X'Pert High Score);
- 3) instrument za mjerenje plinovitih ugljikovidika u zraku tla i zraku (software View Plus);
- 4) ionski kromatograf (software Cromeleon);
- 5) infracrveni spektrometar (software Spectrum 2.0);
- 6) derivatograf (software: Proteus).

Strani jezici:

Jezik:	njemački	engleski	talijanski
Govori:	C1	B1	B1
Piše:	C1	B2	B1
Čita:	C1	B2	B1

E-mail: marta.mileusnic@rgn.hr

POPIS RADOVA

Poglavlja u knjigama:

Čović, M., Durn, G., Tadej, N. i Miko, S.: Partitioning of heavy metals in sequential extraction fractions in soils developed over the historical "Sv. Jakob" silver mine, mount Medvednica, Croatia. In: Fabbri, A.G., Gaál, Gabor i Mc Cammon, R.B. (Eds): Deposit and Geoenvironmental Models for Resource Exploitation and Environmental Security. Eds. NATO Science Series, 2. Environmental Security-Vol. 80., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 471-481.

Durn, G., Mileusnić, M., Miko, S. i Nakić, Z. (2006): Kategorije i parametri za motrenje onečišćenih tala Hrvatske. U: Priručnik za trajno motrenje tala Hrvatske.- AZO-Agencija za zaštitu okoliša, Kučar Dragičević, S. (ur.), 83-203.

Znanstveni radovi u CC časopisima:

Durn, G., Miko, S., Čović, M., Barudžija, U., Tadej, N., Namjesnik-Dejanović, K. i Palinkaš, L.(1999): Distribution and behaviour of selected elements in soil developed over a historical Pb-Ag mining site at Sv. Jakob, Croatia.- J. Geochem. Explor., 67, 361-376.

Miko, S., Durn, G., Adamcová, R., Čović, M., Dubíková, M., Skalský, R., Kapelj, S. i Ottner, F. (2003): Heavy metal extraction and distribution in karst soils, Environmental Geology, 45, 262-272.

Peh, Z., Miko, S. i Mileusnić, M. (2006): Areal versus linear evaluation of relationship between drainage basin lithology and geochemistry of stream and overbank sediments in low-order mountainous drainage basins.- Environmental geology, 49/8, 1102-1115.

Znanstveni radovi u časopisima navedenim u Pravilniku iz NN 2/97:

Durn, G., Slovenec, D. i Čović, M. (2001): Distribution of Iron and Manganese in Terra Rossa from Istria and its Genetic Implications.- Geologia Croatica, 54/1, 27-36.

Radovi u zbornicima:

Durn, G., Gaurina-Međimurec, N., Veronek, B., Mesić, S., Fröschl, H. i Čović, M. (2002): Alternativni načini obrade opasnog otpada iz naftnog rudarstva.- Zbornik radova, VII. međunarodni simpozij gospodarenje otpadom, Zagreb, 725-740.

Durn, G., Gaurina-Međimurec, N., Veronek, B., Mesić, S. Froschl, H. i Mileusnić, M. (2004): Laboratorijska ispitivanja novih materijala za obradu otpada iz naftnog rudarstva.- Zbornik radova 2.međunarodnog znanstveno-stručnog skupa o naftnom rudarstvu, Zelić, Mirko (ur.), Zagreb, INA-Industrija nafte d.d., 1-10.

Vodiči geoloških ekskurzija:

Jurak, V., Slovenec, D. i Mileusnić, M. (2006): Excessive flysch erosion - Slani potok.- Field Trip Guidebook, Vlahović, I., Tibljaš, D. i Durn, G. (ur.), Zagreb, PagiGraf, 48-51.

Ottner, F., Sieghardt, M., Erstić, T. i **Mileusnić, M.** (2006): Clay minerals and selected ecological aspects of soils on Veli Brijun island, Croatia.- Field Trip Guidebook, Vlahović, I., Tibljaš, D. i Durn, G. (ur.), Zagreb, PagiGraf, 53-69.

Durn, G., Ottner, F., Mindszenty, A., Tišljarić, J. i **Mileusnić, M.** (2006): Clay mineralogy of bauxites and palaeosols in Istria formed during regional subaerial exposures of the Adriatic Carbonate Platform.- Field Trip Guidebook, Vlahović, I., Tibljaš, D. i Durn, G. (ur.), Zagreb, PagiGraf, 3-30.

Jurak, V., Slovenec, D. i **Mileusnić, M.** (2005): Pretjerana erozija fliša - Slani potok. U: Biondić, R., Biondić, B., Jurak, V., Kapelj, S., Marković, T., Miklin, Ž., **Mileusnić, M.**, Mlinar, Ž. Pavičić, A., Slovenec, D., Štefaneček, Ž.: Ekскурzija B1 - Krški Dinaridi: hidrogeologija i inženjerska geologija.- Vodič ekскурzija - Excursion guide-book, Biondić, R., Vlahović, I., Velić, I. (ur.), Zagreb, Hrvatsko geološko društvo, Hrvatski geološki institut, PMF, RGNF, INA, 51-55.

Sažeci u zbornicima s kongresa:

Čović, M., Durn, G., Palinkaš, L. i Barudžija U. (1998): Soil contamination with heavy metals. Case study: Old mining at Sv. Jakob, Mt. Medvednica, Croatia.- Deposit and Geoenvironmental Models for Resource Exploitation and Environmental Security, Book of Abstracts, Matrahaza, Hungary, 96.

Durn, G., **Čović, M.**, Barudžija, U., Namjesnik-Dejanović, K. Miko, S. i Palinkaš, L.(1999): Distribution and behaviour of selected elements in soil developed over a historical mining site at Sv. Jakob, Croatia.- 19th International Geochemical Exploration Symposium "Exploration Geochemistry into the 21st Century", Abstracts Volume, Vancouver, Canada, 69-70.

Durn, G., Ottner, F., Tišljarić, J., Schwaighofer, B., Fröschl, H. i **Čović, M.** (2000): Mineralogical, Micromorphological, and Geochemical Indicators of the Pedogenic Nature of Clays Associated with Aptian and Early Albian Regional Emersion in Istria, Croatia.- Proceedings of Second Croatian Geological Congress, Cavtat, Croatia, 503-504.

Čović, M., Miko, S., Ottner, F., Durn, G. i Peh, Z. (2001): Clay minerals and heavy metal distributions in overbank sediments of the historical mining region, Žumberak, Croatia. – Mid-European Clay Conference, Book of Abstracts, Stara Lesna, Slovakia, 28.

Čović, M., Durn, G., Miko, S., Peh, Z. i Ottner, F. (2003): Relationships between overbank sediment geochemistry and mineralogy and adjacent catchment lithology.- 22nd IAS Meeting of Sedimentology - Opatija 2003: Abstracts Book, Opatija, Croatia, 40.

Mileusnić, M., Peh, Z., Miko, S., Halamić, J., Galović, L. i Durn, G. (2004): Mercury in the stream and overbank sediments of the Žumberak area (Northwestern Croatia).- RMZ- Materials and Geoenvironment, Mercury as a Global Pollutant, Periodical for Mining, Metallurgy and Geology Part 1, Vol.51, Nr.1, 151-154. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Ljubljana 2004.

Mileusnić, M., Slovenec, D. i Jurak, V. (2004): Thenardite-efflorescence indicating cause of the excessive flysch erosion, Slani potok, Croatia.- Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract

Series 4, Szeged, 2004, 2nd Mid-European Clay Conference, Miskolc, Hungary, 20-24 September, 2004.

Miko, S., Hasan, O., **Mileusnić, M.**, Peh, Z. i Mesić, S. (2004): Weathering rates and clay mineral assemblages in soils of different chronosequences developed on marls and calcareous sandstone flysch deposits in Istria, Croatia.- *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series 4*, Szeged, 2004, 2nd Mid-European Clay Conference, Miskolc, Hungary, 20-24 September, 2004.

Barudžija, U., Aljinović, D., **Mileusnić, M.** i Durn, G.(2005): Late Albian Silicification Event(s) in Istria, Croatia.-*Scientific Program and Abstracts*, 48, 7th International Symposium on Crataceous, 5-9. September 2005., Neuchatel, Švicarska.

Mileusnić, M., Durn, G., Ottner, F., Fröschl, H. i Tišljarić, J. (2005): Late Aptian and Early Albian Regional Emersion Phase in Istria, Croatia.- *Scientific Program and Abstracts*, 142, 7th International Symposium on Crataceous, 5-9. September 2005., Neuchatel, Švicarska.

Galović, L., **Mileusnić, M.**, Peh, Z., Durn, G. i Halamić, J. (2006): Mineralogical and geochemical characteristics of loess/paleosol section in Šarengrad, Srijem, Croatia.- 3rd Mid-European Clay Conference - MECC06, Abstract book, Vlahović, I., Tibljaš, D., Durn, G., Biševac, V. (ur.), Zagreb, Faculty of Science, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, 46.

Kovačević Zelić, B., Domitrović, D., **Mileusnić, M.** i Tadej, N. (2006): Chemical compatibility of GCL mineral component to site-specific liquid.- 3rd Mid-European Clay Conference - MECC06, Abstract book, Vlahović, I., Tibljaš, D., Durn, G., Biševac, V. (ur.), Zagreb, Faculty of Science, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, 70.

Ottner, F., Sieghardt, M., Erstić, T. i **Mileusnić, M.** (2006): Clay minerals and selected ecological aspects of soils on the island Veliki Brijun, Croatia.- 3rd Mid-European Clay Conference - MECC06, Abstract book, Vlahović, I., Tibljaš, D., Durn, G., Biševac, V. (ur.), Zagreb, Faculty of Science, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, 88.

Magistarski rad:

Čović, M. (2003): Geokemijske i mineraloške karakteristike poplavnih sedimenata Žumberka i Samoborskog gorja.- Rudarsko geološko naftni fakultet, Zagreb, 22.05. 2003., 139 str. Voditelj: Durn, G.

Diplomski rad:

Čović, M. (1998): Raspodjela teških metala u sekvencijskim ekstrakcijskim frakcijama u onečišćenim i čistim tlima na području povijesnog rudnika srebra "Zrinski", Medvednica.- Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 12. 11. 1998., 78 str. Voditelj: Durn, G.