

Geol. vjesnik	Vol. 37	str. 105—115	Zagreb 1984.
---------------	---------	--------------	--------------

UDK 549.74(497.13)

Izvorni znanstveni rad

Aragonit u kvartarnim naslagama nedaleko Đakova u Slavoniji (Hrvatska)

Rozalija MUTIĆ

Geološki zavod, Sachsova 2, p.p. YU-41000 Zagreb

U teškoj frakciji mineralnog sastava uzoraka iz terigeno-klastičnih naslaga kvartara utvrđen je aragonit, iznesena njegova mikrofiziografska obilježja i pretpostavljeni uvjeti njegova razvoja.

UVOD

Malo ima podataka u stručnoj literaturi koji govore o pojavi aragonita u našoj zemlji. Ti se podaci uglavnom odnose na razvoj aragonita oko nekih naših termomineralnih i mineralnih vrela. Hlawatsch (1909), Leitmeier (1909) i Doetler (1912) donose podatke o razvoju aragonita na vrelu Rogaške Slatine, Gagarin (1936) iz sumpornog vrela na Ilidži, a Tućan (1938) iz mineralnih izvora nedaleko Tetova.

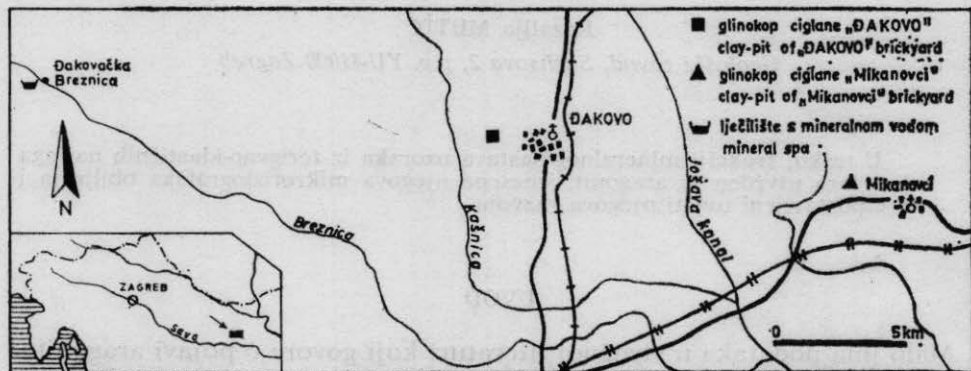
Ima nadalje podataka koji govore o postanku aragonita pri izmjeni različitih kalcijevih silikatnih minerala, pa se kao takav nalazi u šupljinicama, mandulama i pukotinama eruptivnih i metamorfnih stijena (Tućan, 1927, Maksimović & Stupar, 1953).

Prema podacima iz stručne literature (Palache & al. 1951, Deer & al. 1963) aragonit nadalje dolazi:

- kao raspršeni kristalići ili agregirani u gipsu i naslagama gline,
- s limonitom i sideritom u naslagama željeznih ruda,
- u oksidacijskoj zoni sulfidnih rudonosnih naslaga udružen s limonitom, kalcitom, malahitom, smitsonitom, ceruzitom i drugim sekundarnim mineralima metala,
- kao stalaktiti u šupljinama vapnenačkih stijena,
- kao ooliti i pizoliti nastali iz vapnenačkog mulja u plćim marin-skim sredinama,
- kao sedefasta naslaga ili skeletalni dio živućih ili fosilnih nižih organizama.

Unatoč navedenim mogućnostima postanka aragonita vrlo je ograničeno područje fizičko-kemijskih uvjeta njegova razvoja. On je uza sve to i nestabilan mineral, nestabilna modifikacija CaCO_3 . Znatno je slabije raširen mineral od kalcita. Zbog svega toga kao i zbog toga što aragonit ne sudjeluje u izgradnji stijena njega niti nema u detritusu terigenih klastičnih naslaga.

Pa ipak, upravo je neobična pojava aragonita u kvartarnim naslagama nedaleko Đakova i u Mikanovcima u Slavoniji (sl. 1). U okviru izrade Osnovne geološke karte tog područja izvršene su sedimentološke analize kvartarnih naslaga dvaju profila glinokopa »Đakovo« i naslaga profila glinokopa »Mikanovci« istočno od Đakova. Aragonit je utvrđen u svim uzorcima II. profila, a u profilu I. samo u uzorcima I/6 i I/7. U naslagama glinokopa Mikanovci ima ga jedino u trećem uzorku idući u profilu odozdo (sl. 2).



Sl. — Fig. 1

Ispitivanja aragonita izvršena su pomoću binokularne lupe, polarizacionog mikroskopa i određivanjem indeksa loma metodom imerzije. Kemijska niti rendgenska ispitivanja nisu se mogla izvršiti zbog vrlo male količine zrna aragonita.

MIKROFIZIOGRAFSKA OBILJEŽJA

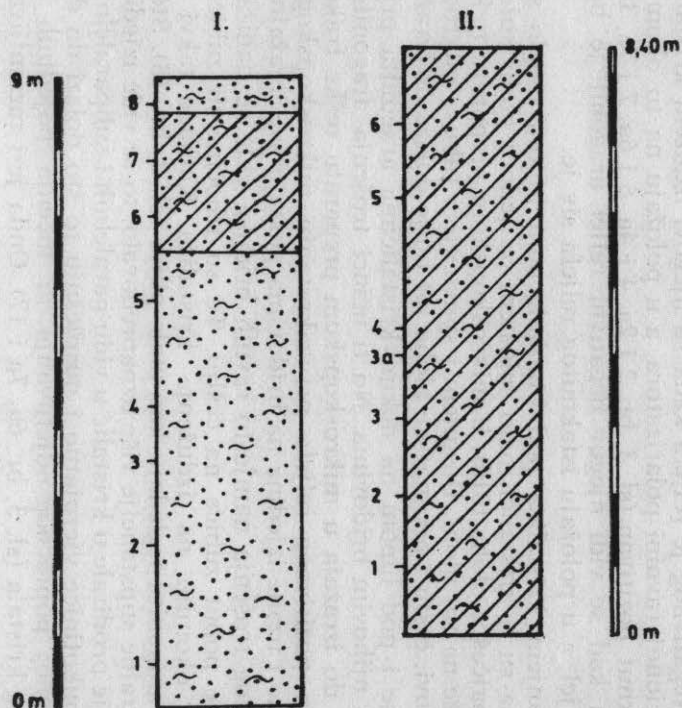
Uzorci iz naslaga glinokopa Đakovo i Mikanovci su sivkastožućkaste, žućkastosmeđaste ponešto i smeđe više manje zbijene i tvrde gline. Prema rezultatima granulometrijske analize u njihovom sastavu visoko dominiraju čestice siltnih veličina dijametra. Primjesa finijih čestica veličine gline varira od 11—27%. Pjeskovite je frakcije u uzorcima malo i kreće se od 3 do 9% u odnosu na sveukupni sastav veličina čestica. Uzorci prema tome spadaju u područje glinovitog silta, a samo ih je 5 u području silta.

U uzorcima u kojima je utvrđen aragonit nema ni traga kalcitu niti dolomitu.

Aragonit je u uzorcima determiniran u mineraloškoj analizi teške frakcije. Separacija na tešku i laku frakciju izvršena je pomoću bromoforma spec. tež. 2,89, a obuhvaćen je interval veličine čestica od 0,045 do 0,15 mm.

Glinokop ciglane ĐAKOVO
Clay-pit of ĐAKOVO brickyard

PROFILI:



M 1:10



glinoviti silt
clayey silt



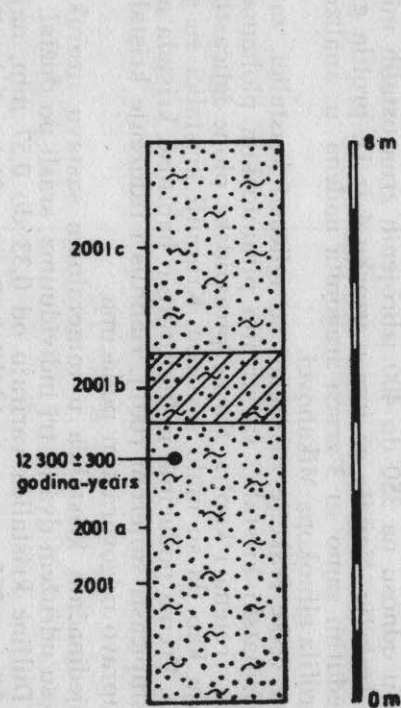
aragonit u naslagama glinovitog silt
aragonite in deposits of clayey silt



radioaktivni ugljik ¹⁴C vrijeme
radiocarbon ¹⁴C date

Glinokop ciglane MIKANOVC
Clay-pit of MIKANOVC brickyard

PROFIL



Sl. — Fig. 2

Aragonit nije u uzorcima niti tako čest, a kamoli obilan mineral. U pojedinom mikroskopskom preparatu teške frakcije zastupan je s dva do tri zrna u odnosu na 350 do 400 izbrojenih zrna ostalih mineralnih vrsta teške frakcije. Najviše ga ima u uzorku 4 iz II. profila glinokopa Đakovo. Međutim samo su 3 zrnca aragonita nađena u analizi jednog uzorka iz profila glinokopa Mikanovci.

U sastavu teške frakcije zastupani su igličasti kristalići, zatim vrlo izduženi prizmatski kristalići sa strmim piramidskim ploham, te kristalići poput vretena i koplja. Strme piramidске plohe igličastih kristalića izgledaju kao da su malo savijene. Krupniji kristalići su s kraćim piramidama. Prema podacima iz literature o habitusu kristala aragonita najčešći je stupačasti smjerom [001]. Habitus i izduženje kristalića ovog aragonita upravo odgovara tim podacima.

Osim pojedinačnih kristalića u mineralnom sastavu uzoraka ima i takvih koji su udruženi dva ili tri individuuma, srasli po dužini, katkada i prorasli. Duljine kristalića variraju od 0,33 do 0,57 mm, najkraći je kristalić duljine 0,225 mm, a najdulji 0,60 mm. Širine kristalića kreću se u intervalu od 0,045 do 0,090 mm. Rijetke su igrice aragonita širine 0,023 mm. Potpuno i lijepo razvijeni igličasti i stupačasti kristalići su do 6, pa i 7 puta duži nego što su široki. U sastavu teške frakcije ima poluzaobljenih i zaobljenih zrna aragonita, a neka su od njih širine i do 0,105 mm. Romboedrijska savršena kalavost kalcita nije primijećena niti na jednom individuumu aragonita.

Aragonit iz mineralnog sastava ovih uzoraka odlikuje se izrazitim staklastim sjajem, bezbojan je i proziran. U polarizacionom mikroskopu pokazuje različit intenzitet reljefa u različitim smjerovima (pseudoapsorpcija). Negativnog je reljefa kada su njegovi izduženi kristalići paralelni vibracionoj ravnini polarizatora, a u položaju na to okomitom reljef je istaknut pozitivan (sl. 3, br. 2 i 2a, 4 i 4a, 6 i 6a, 7 i 7a, 10 i 10a). U položaju kad se vidi njegov negativni reljef aragonit je bezbojan, odnosno bijel, a u položaju istaknutog reljefa siv je.

Promatranjem kristalića pod binokularnom lupom moglo se jasno razabrati da su ti kristalići malo splošteni po jednoj plohi koja je kod aragonita najčešće ploha (010). U mikroskopskom preparatu ti kristalići redovito leže na toj plohi. Dizanjem i spuštanjem tubusa mikroskopa ta ploha, bridovi, često i prizmatske plohe još bolje dolaze do izražaja.

Već su se i pod lupom na nekim kristalićima aragonita primijetile izjedine po njihovim bridovima. No ti učinci trošenja aragonita još su bolje došli do izražaja u mikroskopskom preparatu teške frakcije. Pojavljivanjem pozitivnog reljefa pri zakretanju mikroskopskog stolića te vrlo tanke i uzane izjedine na bridovima postaju sve izražajnije. Kao posljedica tog trošenja namjesto ravnih bridova vide se nanizane sićušne izbočine poput zubića na češlju. Te su izbočine ili zubići uvijek orijentirani okomito na izduženje kristalića. Katkada takvi izjedeni bridovi na aragonitu izgledaju kao male pilice (sl. 3, br. 18). Što je otapanje mineralne supstancije više uznapredovalo, to se vide izjedine kako su sve dublje prodirale u kristalić u vidu paralelnih i subparalelnih pukotinica. Te pukotinice vjerojatno i pospješuju to što dolazi do djelomičnog i potpunog poprečnog odjeljivanja ili lučenja pojedinih dijelova od matičnog kristala (sl. 3, br. 6a, 7a i 17). Onda je i razumljiva pojava

takvih poprečno razlučenih dijelova ili zrna aragonita u teškoj frakciji. Ponajčešće su ta zrna djelomično zaobljena (sl. 3, br. 14—17). I na tim se zrnima dizanjem i spuštanjem tubusa dobro primjećuju plohe i bridovi, a pokazuju reljef i istu optičku orijentaciju poput cijelih izduženih kristalića. Nepravilne, kao niti oštne krhotinice aragonita nisu primijećene ni u jednom uzorku u naslagama profila.

Može se reći da bi se jedva našao kristalić aragonita koji ne bi imao inkluzije u sebi, ne samo jednu nego i više njih. U ulozi inkluzije uglavnom je ista mineralna supstancija. U kristalićima aragonita vide se sićušni nukleusi, okruglasta i ovalna zrnca i mikroliti aragonita od kojih neki strše van iz kristala domaćina (sl. 3, br. 4 i 17). Ta su uklopljena zrnca katkada u istom optičkom kontinuitetu s matičnim zrncom, no češće to nisu, a što se odmah uoči po pojavi njihovog pozitivnog reljefa. Vide se i detritična ponešto krupnija zrnca u ulozi inkluzije (br. 6 i 12), a primijećeni su i listićavi minerali i cirkon (br. 20).

Sekundarni rast na aragonitu također nije rijetka pojava. Na zrnu aragonita označen brojem 2 s malo raspršene praškaste nečistoće izrasla je bistra i čista piramida. Primijećeno je i nekoliko zrna s vrlo tankom žućkastom prevlakom od limonitne supstancije (sl. 3, br. 15). Jedino je nejasan postanak i priroda oštih pukotinica na aragonitu označen brojem 9.

Osim slobodnih i udruženih kristalića aragonita u teškoj frakciji uzorka 4 iz II. profila primijećena je i mala druža kristalića (sl. 3, br. 13). U prednjem planu (A) je dolomit, a u drugom (B) su izrasli kristalići aragonita. U preparatu istog uzorka su i dva aragonita sraslačke građe.

Aragonit potamni paralelno izduženju kristala. Interferira u bijeloj boji višeg reda. Indeksi loma aragonita izmjereni metodom imerzije jesu: $n_x = 1,53$; $n_y = 1,68$.

DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Već sama pojava aragonita u mineralnom sastavu ispitanih uzoraka, a da se posebno i ne ističu iznesena njegova morfološka obilježja, upućuje na neobične uvjete u razvoju naslaga ove vjerojatno više manje zatvorene taložne sredine ili depresije. Aragonit nije petrogeni mineral, on je k tomu još nestabilan mineral, pa ga se i nije moglo očekivati udružena s ostalim terigenim karakterističnim teškim mineralima u detritusu ovih klastičnih naslaga.

Igličasti kristalići aragonita utvrđeni u uzorcima naslaga u sva tri profila isključuju bilo kakav transport, pretaložavanje i miješanje s drugim terigenim materijalom, jer im bez sumnje ne bi mogli ostati sačuvani njihovi završeci poput najfinijih iglica. Lijepo i potpuno razvijeni kristalići s dobro vidljivim nekim formama također su nastali »in situ«. Aragonit gotovo redovito sadrži inkluzije: sićušne nukleuse, zrnca i mikrolite pa i detritična zrnca iste supstancije. Za rast aragonita u toj taložnoj sredini bilo je potrebno zasićenje otopljene mineralne tvari, a i slobodan prostor. Iste uvjete i okolnosti trebali su za svoj razvoj oni bistri i posve čisti dijelovi aragonita (sekundarni rast) i njegove piramide koje su izrasle na više manje onečišćenim zrnima aragonita.

Slika 3. Aragonit u uzorcima naslaga kvartara.
 Crtano iz mikroskopskih preparata teške frakcije uzoraka. Nije u mjerilu.

Fig. 3. Aragonite from samples of Quaternary deposits.
 Drawn from microscope preparations of the heavy fraction of samples. Not in scale.

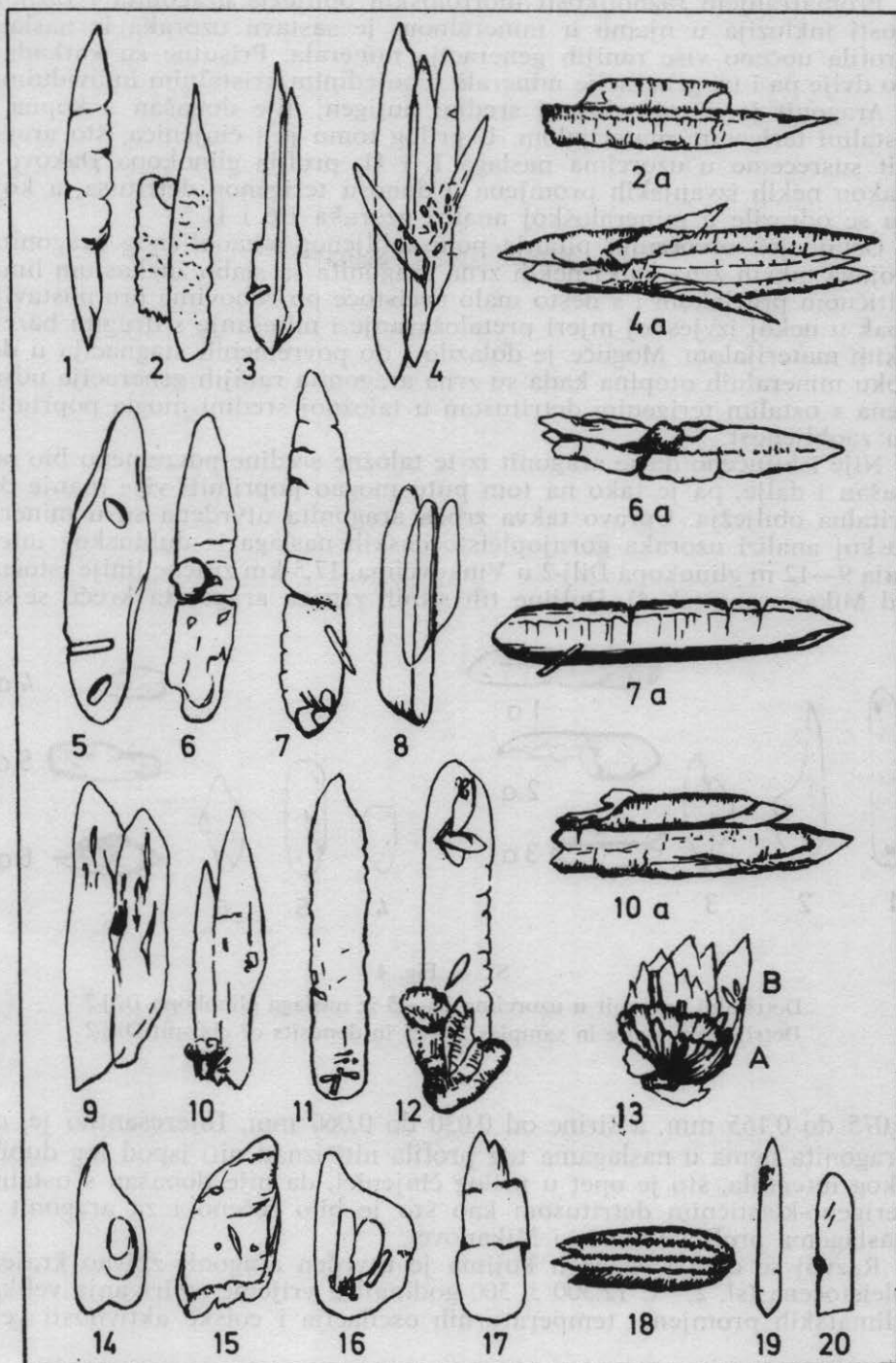
I. PROFIL I. i II. — ĐAKOVO

1, 8	uzorak — Sample II/4, II/5	— Aragonit bez inkluzija. Aragonite without inclusions.
2	uzorak — Sample II/4	— Aragonit sa sekundarnim rastom. Aragonite with secondary growth.
3, 4, 5, 7, 12	uzorak — Sample II/4	— Aragonit s inkluzijama aragonita. Aragonite with aragonite inclusions.
10, 11	uzorak — Sample I/6, I/7	
6, 12	uzorak — Sample II/4	— Aragonit s inkluzijama detritičnog aragonita
10	uzorak — Sample I/6	Aragonite with detritic aragonite inclusions.
6, 17	uzorak — Sample II/4	— Lučenje aragonita poprečno na [001]. Parting of aragonite perpendicular the [001] axis.
9	uzorak — Sample II/3a	— Inkluzije i pukotinice u aragonitu nejasnog porijekla. Inclusions and small fissures in aragonite of indistinct origin.
2a, 4a, 6a, 7a	uzorak — Sample II/4	— Aragonit u položaju istaknutog reljefa i učincima trošenja.
10a	uzorak — Sample I/6	Aragonite in the position of prominent relief and the effects of corrosion.
13	uzorak — Sample II/4	— Kristalna druze, u prvom planu (A) dolomit, u drugom planu (B) aragonit. Crystal druse, front (A) dolomite, background (B) aragonite.
14, 15, 16, 17	uzorak — Sample II/4	— Detritični aragonit. Detritic aragonite.
18	uzorak — Sample II/4	— Učinci trošenja aragonita poput paralelnih pilica. Effects of aragonite corrosion in the form of tiny parallel saws.

II. PROFIL — MIKANOVCI

19	uzorak — Sample 2001 b	— Aragonit s inkluzijama aragonita. Aragonite with aragonite inclusions.
20	isti uzorak — Same sample	— Aragonit s inkluzijom cirkona. Aragonite with zircon inclusion.

Crtala (drawn by) R. Mutić
 Precrtao (redrawn by) S. Zvonarić

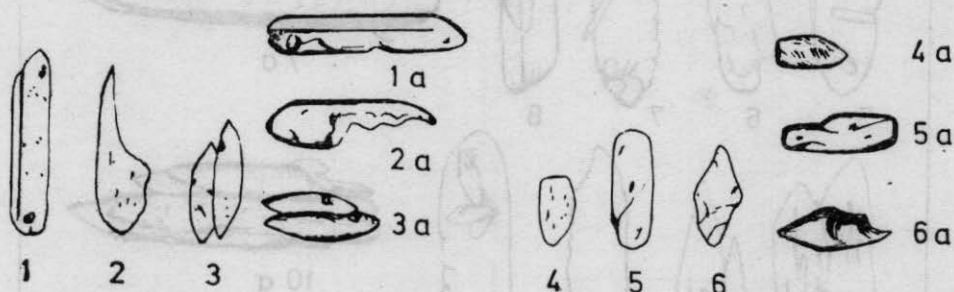


Promatranjem raznolikosti morfoloških obilježja aragonita i raznolikosti inkluzija u njemu u mineralnom je sastavu uzoraka iz naslaga profila uočeno više ranijih generacija minerala. Prisutne su katkada i po dvije pa i tri generacije minerala u pojedinim kristalnim individuima.

Aragonit je u toj taložnoj sredini autigen, nije donашan s kopna s ostalim terigenim materijalom. U prilog tomu je i činjenica, što aragonit susrećemo u uzorcima naslaga I. i II. profila glinokopa Đakovo i nakon nekih izvanjskih promjena u donosu terigenog detritusa, a koje su se odrazile u mineraloškoj analizi uzoraka I/6 i II/5.

Ostaje još otvorenim pitanje poluzaobljenog i zaobljenog aragonita. Pojava takvih zrna kao i nekih zrna aragonita sa slabo žučkastom limonitičnom prevlakom i s nešto malo nečistoće po rubovima pretpostavlja ipak u nekoj izvjesnoj mjeri pretaložavanje i miješanje s drugim bazenskim materijalom. Moguće je dolazilo i do povremenih stagnacija u dotoku mineralnih otopina kada su zrna aragonita ranijih generacija udružena s ostalim terigenim detritusom u taložnoj sredini mogla poprimiti tu zaobljenost.

Nije isključeno da je aragonit iz te taložne sredine povremeno bio donашan i dalje, pa je tako na tom putu mogao poprimiti više manje detritalna obilježja. Upravo takva zrnca aragonita utvrđena su u mineraloškoj analizi uzoraka gornjopleistocenskih naslaga iz dubinskog intervala 9—12 m glinokopa Dilj-2 u Vinkovcima, 17,5 km zračne linije istočno od Mikanovaca (sl. 4). Duljine tih sitnih zrnaca aragonita kreću se od



Sl. — Fig. 4

Detritalni aragonit u uzorcima 23—25 iz naslaga glinokopa Dilj-2
Detritic aragonite in samples 23—25 in deposits of clay-pit Dilj-2

0,075 do 0,165 mm, a širine od 0,030 do 0,060 mm. Interesantno je, da aragonita nema u naslagama tog profila niti iznad niti ispod tog dubinskog intervala, što je opet u prilog činjenici, da nije donашan s ostalim terigeno-klastičnim detritusom kao što je bilo rečeno i za aragonit u naslagama profila Đakovo i Mikanovci.

Razvoj se ovih naslaga u kojima je utvrđen aragonit zbivao krajem pleistocena (sl. 2, ^{14}C 12.300 ± 300 godina)¹ u vrijeme smirivanja velikih klimatskih promjena, temperaturnih oscilacija i eolske aktivnosti veli-

¹ Institut »Ruđer Bošković«, Zagreb

kih razmjera. Vjetrovi su bez sumnje i nakon velikih tih zbivanja još uvijek bili aktivni u prenosu i odlaganju finoga prašinstog materijala. Nije stoga isključeno da je materijal i iz ovih naslaga bivao povremeno ispuhivan i unašan u vrtložne struje, da se opet jednom nađe na površini u tom prostoru. Zrna aragonita mogla su, dakle, i tim putem postići izvjesnu zaobljenost.

Ne samo podudarni rezultati izvršenih sedimentoloških analiza uzoraka naslaga iz sva tri profila i katkada obilne konkrecije i globulice limonita i mangana u njima, nego također i sama pojava aragonita, makar i minimalna, čini te profile vjerojatno, po svemu sudeći, sastavnim dijelovima jedne te iste taložne sredine. A što aragonit nije zastupljen u svim naslagama I. profila Đakovo i profila Mikanovci pretpostavlja se, da je takav odnos naslaga a s tim i pomanjkanje aragonita uvjetovano mlađim tektonskim zbivanjima.

O porijeklu mineralnih otopina koje su u pleistocenu mogle nesmetano trajno ili povremeno cirkulirati tim poroznim naslagama i tu biti odlagane za sada nije moguće ništa određenije reći. Jedina mogućnost koja bi se u okviru tog područja mogla pretpostaviti i uzeti u obzir jest mineralno vrelo Đakovačke Breznice koje se nalazi zapadno od Đakova na istočnim obroncima Dilj-gore (sl. 1). Vrelo je vjerojatno uvjetovano tektonskim odnosima u tom i širem području, pa je ono ili neko drugo vrelo u pleistocenu moglo biti i bliže ovim analiziranim naslagama. Do ove se pretpostavke došlo na osnovi razvoja aragonita oko recentnih mineralnih vrela Rogaške Slatine, Varaždinskih Toplica i Ilidže.

Mineralna vrela Varaždinskih Toplica i Ilidže su termalna sumporna vrela. I mineralno vrelo Đakovačke Breznice je također sumporno, ali nije termalno. Može se pretpostaviti mogućnost da se iz tog mineralnog vrela u pleistocenu razvijao aragonit kod niže temperature, tj. normalne, kod koje se razvija aragonit iz mineralnog vrela Rogaške Slatine. A isto tako nije isključena niti ta okolnost da je, u vrijeme razvoja aragonita koji je utvrđen u uzorcima ispitivanih naslaga, sumporno vrelo Đakovačke Breznice bilo i s višom temperaturom negoli je danas. Međutim, danas se zna, da aragonit nastaje i kod obične temperature ako u mineralnim otopinama iz koje se razvija ima otopljenih soli stroncija, barija ili magnezijeva sulfata.

I danas mineralnu vodu Đakovačke Breznice odvodi potok Breznica prema jugoistoku i rijekom Bosut ta se voda ulijeva u Savu. Upravo uz obalu Bosuta, jugoistočno od slike 1. zračne linije 18 km, u uzorku glinovitog silta br. 1598 (terenska oznaka) nađeno je u mineraloškoj analizi zaobljeno zrnce aragonita.

Podaci postignuti ispitivanjem ovog aragonita s osvrtom na okolnosti taložne sredine u kojoj je utvrđen u skladu su s podacima o aragonitu koji su izneseni u literaturi. Također ovi rezultati govore u prilog činjenici da je ispitivani aragonit anorganskog porijekla.

Primljeno: 6. 5. 1983.

LITERATURA

- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1963): Rock-forming minerals. — Vol. 5. London.
- Doetler, C. (1912): Handbuch der Mineralchemie. Bd. 1., 349—351.
- Gagarin, G. (1936): Nekoliko hemiskih analiza naših karbonata. 1) Kalcit iz Zajače. — 2) Kalcit (siderokonit) iz Brezovca. — 3) Cink-manganokalcit iz Trepče. — 4) Rodohrozit iz Trepče. — 5) Aragonit iz Ilidže. — *Geol. anali XIII*, p. 72—79, Beograd.
- Galović, I. & Mutić, R. (1984): Gornjopleistocenski sedimenti istočne Slavonije (Hrvatska). *Rad JAZU, Prirodoslovna istraživanja* (u tisku).
- Hlawatsch, C. (1909): Der Aragonit von Rohitsch. — *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, Bd. 47, p. 22—34.
- Leitmeier, H. (1909): Die Absätze des Mineralwassers von Rohitsch-Sauerbrunn in Steiermark. — *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, Bd. 47, p. 120.
- Maksimović, Z. & Stupar, J. (1953): Niklovito-magneziski kalcit i aragonit sa Rujevca (selo Ba, Zapadna Srbija). — *Zbornik radova SAN XXXIII, Geol. inst. 5*, p. 211—220, Beograd.
- McFarlin, P. F. (1967): Aragonite vein fillings in marine manganese nodules. — *J. Sediment. Petrology*, 37, 68—72.
- Palache, C., Berman, H. & Frondel, C. (1951): Dana's System of Mineralogy. — 7th ed., vol. 2. Wiley, New York Chapman and Hall, London, 1—1124.
- Siegel, F. R. (1960): The effect of strontium on the aragonite-calcite ratios of Pleistocene corals. — *J. Sediment. Petrology*, 30, 297—304.
- Tučan, F. (1927): Aragonit iz Kamešine ispod Sargana kod Mokre Gore u sjeverozapadnoj Srbiji. — *Vijesti Geol. zavoda*, 2, 121—127, Zagreb.
- Tučan, F. (1938): Mramorni oniks i aragonit iz okoline Tetova. — *Rad Jugosl. akad. znan. umjetn. 261 (Matem. prir. 81)*, 33—54, Zagreb.
- Vetter, F. (1911): Beiträge zur Kenntnis der Abscheidung des kohlensauren Kalkes aus Bicarbonatlösungen. — *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, Bd. 48, p. 450.

Aragonite in Quaternary Deposits in the Vicinity of Đakovo in Slavonia (Croatia)

R. Mutić

Aragonite was established by means of mineralogical analysis of the heavy fraction in samples of the Quaternary deposits from the clay-pits of the brickyards Đakovo and Mikanovci. Results of granulometric analysis place the samples into the category of clayey-silt. They do not contain any traces of calcite or dolomite.

The separation of heavy and light mineral fraction was carried out by means of bromoform of specific gravity 2,89 in an interval of particle size between 0,045 and 0,15 mm.

In the heavy fraction aragonite was represented mostly by two to the three grains in comparison with 350 to 400 grains of heavy minerals counted in one slide. Most of it was found in sample 4 from profile II of the clay-pit Đakovo. In the deposits of the clay-pit Mikanovci aragonite was, on the other hand, found only on one level.

Aragonite established in the samples is represented on figure 3.

Aragonite crystals are between 0,33 and 0,57 mm long, and between 0,045 and 0,090 mm broad. They are generally elongated in the direction [001]. The acicular crystals often end in steep pyramids like a spindle, the pyramids sometimes looking as if they were slightly bent. There are crystals that resemble spears. Larger individuals have a more or less prismatic habitus and shorter pyramids. Aragonite crystals are flattened in the direction of the lateral pinacoid (010).

Aragonite is characterized by a distinct glassy sheen, it is colourless and transparent. In a polarizing microscope it shows different intensity of its relief.

Even by a stereo-microscope it could be noticed that the edges of the small aragonite crystals were somewhat damaged, corroded a little. But in the positive relief on the slide these damages are even better pronounced. Fine teeth can be seen in a row resembling a comb or a saw. They remained after the solution of the mineral substance, and they also resemble delicate fissures penetrating to varying depths into the crystallized substance. These teeth and fissures found on the edges are, as a rule, oriented normally to the elongation of the crystals. The consequence of such corrosion is the parting of particular parts of the crystal perpendicular the elongation of the crystal, and then the separation of these parts from the host grain (nos. 6a, 7a and 17).

There can very rarely be found an aragonite crystal without inclusion, not only one but several. Tiny nuclei, grains, microlites, even detrital grains of the same substance, very rarely of other minerals, are found in the role of inclusions (no. 20). When inclusions in aragonite have the same crystallographic and optic orientation they also behave in the same way as the host grain. Most frequently, however, inclusions are inserted without orientation. Two or three generations of mineral are thus often visible in a single individual.

The indices of refraction of aragonite, measured by the method of immersion, are: $n_x = 1,53$; $n_y = 1,68$.

Acicular crystals and secondary growths and their fine ends on detrital aragonite exclude any transport or reworking in a sedimentary surrounding. Such growth and development of aragonite needs an adequate concentration of dissolved mineral matter »in situ«.

The presence of aragonite is very unusual in these finegrained deposits both as regards its origin and the conditions of development of the crystallized substance. Aragonite is not a petrogenic mineral, it is an unstable modification of CaCO_3 , so it is not expected to be found associated with other terrigenous characteristic heavy minerals in the detritus of a clastic deposit.

Nonetheless detrital aragonite was established in the deposits of the clay pit Dilj-2 in Vinkovci, 17,5 km direct line east of Mikanovci. It comes in minute, half to well-rounded, whole and fractured crystals of aragonite, as shown in Figure 4. It is most likely an aragonite of the same origin as those established in all four profiles of the clay pits in this area.

At particular levels of the deposits examined manganese concretions and the ferrous minerals limonite and hematite are represented in varying quantities. Thus has not only the development of aragonite but also of these concretions had been doubtlessly conditioned by permanent or periodical mineralization or infiltration and circulation of mineral solutions through these porous terrigenous deposits.

All circumstances noticed suggest that the developments of aragonite and the concretions in the basin mentioned are connected with the mineralization originating from the sulphur spring in Đakovačka Breznica (Fig. 1). This spring has probably been conditioned by tectonic relations of this and a wider area. Even nowadays the mineral water is carried by the stream Breznica south-east towards the Sava river. It is quite possible that the temperature of the spring was in the past of aragonite development higher than it is today, which would be in agreement with one of the conditions of its development. It is well known nowadays, however, that aragonite develops even at normal temperatures if in the mineral solutions from which it evolves there are dissolved salts of strontium, barium, and magnesium sulphate.

The rounded and semi-rounded grains of aragonite in association with heavy minerals in the deposits examined imply nevertheless some processing in the basin of sedimentation itself or outside it. These deposits were developing during the end of the Pleistocene (Fig. 2, $^{14}\text{C } 12\,300 \pm 300 \text{ yr}$)¹ at the time of subsiding of great climatic changes, temperature oscillations and extensive eolic activity. Undoubtedly the winds were very active even after these great events particularly with respect to the transport, reworking and accumulation of the fine pulverized matter. It was very likely that the materials from these deposits were dispersed from time to time from surface and brought into vortical air currents to be returned to the surface in that area.

All details mentioned about aragonite and the circumstances of its development suggest that aragonite, established in the Quaternary samples analyzed, is of inorganic origin.

¹ Radiocarbon laboratory Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia, Yugoslavia.