

Minerali glina u gornjojurskim kerogenim sedimentima Vrela Koreničkog kraj Titove Korenice

Dragutin SLOVENEČ¹, Berislav ŠEBEČIĆ² i Dubravko ŠIFTAR¹

¹ Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, YU-41000 Zagreb

² INA - Razvoj i istraživanje, Proleterskih brigada 78, YU-41000 Zagreb

Ključne riječi: Gornja jura, Inerstratificirani illit/smektit, Illit, Gibsiti

Prikazani su rezultati mineraloških istraživanja interstratificiranog illita/smektita (I/S), boksitične gline i illita iz gornjojurskih sedimenata Zubovića Drage u Vrelu Koreničkom.

I/S dominantni je mineral u sloju gline debelom 10 do 15 cm. Analizom čiste frakcije ovog minerala utvrđeno je da on sadrži 33% smektitnih slojeva. I/S je diooktaedrijski s tim što oktaedrijski slojevi sadrže nekoliko puta više Al nego Mg a udio Fe³⁺ vrlo je malen.

Boksitična glina ispunjava uzdužne i poprečne pukotine u tankom sloju dolomita, debelom oko 15 cm. Uz ostale minerale, glina sadrži i gibsiti. Naša istraživanja pokazuju da je ova glina vjerojatno gornjojurske starosti. U vezi s tim nalaz gibsita u ovoj glini bio bi prvi nalaz gibsita u jurskim boksitičnim pojavama u našoj zemlji.

Illitični materijal je fino disperzan u dolomitu a predstavlja smjesu koja uz dominantni čisti illit sadrži i malo I/S. Udio smektitnih slojeva u I/S manji je od 15%. Illit u oktaedrijskom sloju uz Al sadrži i dosta Mg i Fe.

Key words: Upper Jurassic, Interstratified illite/smectite, Illite, Gibbsite

The present paper describes the results of mineralogic investigation of interstratified illite/smectite (I/S), bauxitic clay and illite from the Upper Jurassic beds of Vrelo Koreničko, locality Zubovića Draga.

I/S is the dominant mineral in the clay layer having 10 to 15 cm in thickness. The analysis of a pure fraction of this mineral has shown that it contains 33% of smectite layers. I/S is dioctahedral, and the octahedral layers contain several times more Al than Mg, while the fraction of Fe³⁺ is very small.

Bauxitic clay is found in longitudinal and transversal cracks in a dolomite layer, having about 15 cm in thickness. Beside other minerals, the clay also contains gibbsite. Our investigation has shown that this clay was probably formed in the Upper Jurassic. The detection of gibbsite would be the first finding in Jurassic bauxitic occurrences in our country.

The illitic material consists of fine particles dispersed in dolomite, and represents a mixture of dominant pure illite and a small amount of I/S. The fraction of smectite layers in I/S is smaller than 15%. In octahedral layers illite contains, beside Al, also an amount of Mg and Fe.

Uvod

Istraživanja kerogenih sedimenata u Vrelu Koreničkom na lokaciji Zubovića Draga (sl. 1), obavljena u posljednje dvije godine, provedena su s ciljem da se utvrdi mogućnost upotrebe ovih sedimenata kao energetskog i sirovinskog dodatka u proizvodnji opeke (Čović-Horvat i dr., 1990; Šebečić i dr., 1990). Nakon raskopavanja i pripovršinskog zasjecanja izvršeno je detaljno profiliranje jugozapadnog odrona brda, uključujući i zasjek (sl. 1), i načinjene su mineraloško-petrograske analize većeg broja uzetih uzoraka. Uz dolomite i čertove s različitim udjelima organske tvari u ovim naslagama nalaze se i manje pojave glina. U jednoj vrsti glina dominantni mineral je interstratificirani illit/smektit. Druga vrsta gline je boksitična glina s gibsitom. Prema Osnovnoj geološkoj karti M:100.000 (Polšak i dr. 1978), kerogene naslage Vrela Koreničkog su gornjojurske (kimeridž-portlandske) pripadnosti. Koliko nam je poznato gibsiti u jurskim boksitičnim pojavama na nekoj drugoj lokaciji kod nas nije nađen. S druge strane, o interstratificiranim mineralima glina naše zemlje ima vrlo malo podataka u literaturi. To nas je potaknulo da obje pojave glina detaljnije istražimo. Uz spomenute gline provedena su i istraživanja illita koji je fino disperzan u dolomitu.

U radu su za minerale upotrebljeni ovi simboli:

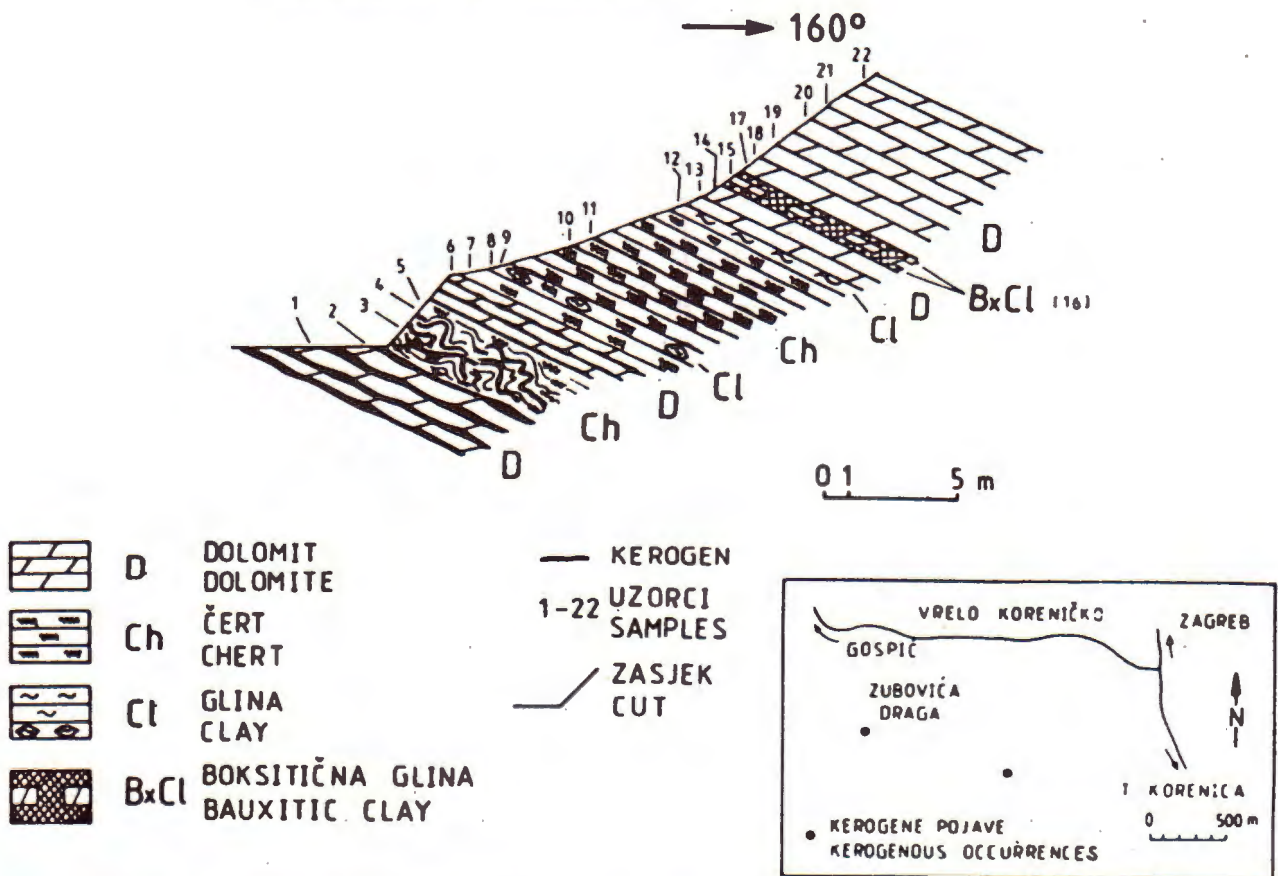
A	- anatas	I/S	- interstratificirani illit/smektit
Ca	- kalcit	K	- kalijski feldspat
D	- dolomit	OC	- amorfna organska komponenta
G	- gibsiti	X	- neidentificirani mineral
Ge	- getit		
Hm	- hematit		
I	- illit		
K1	- kaolinit		
M	- mulit		
Py	- pirit		
Q	- kvarc		
S	- smektit		
Sp	- spinel		

Eksperimentalni postupci

U radu su primijenjene ove metode analiza: optička mikroskopija, rendgenska difrakcija na prahu, metode termičke analize (DTA, TG i DTG) i metode kemijske analize.

Rendgenske difrakcijske slike praha snimljene su pomoću Philipsovog difraktometra s brojačem, CuK α zračenjem. Termičke analize izvedene su pomoću derivatografa firme MOM uz brzinu zagri-

ZUBOVIĆA DRAGA



Sl. 1. Litološki profil dijela kerogenih gornjojurskih naslaga Zubovića Drage.

Fig. 1. The lithologic cross-section of the kerogenous Upper Jurassic beds part at Zubovića Draga.

javanja peći od $\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Glavne kemijske komponente određene su klasičnom kemijskom analizom, osim natrija i kalija koji su određeni fotometrijom plamena.

Većina uzoraka stijena sadrži puno dolomita a neki uzorci sadrže i malo kalcita. Stoga su osim originalnih prirodnih uzoraka, nakon što su karbonati odstranjeni otapanjem u toploj razr. HCl (pH 2–3), analizirani i dobiveni netopivi ostaci. Udjeli organske komponente u uzorcima određeni su postupkom koji su opisali Šebečić i dr. (1990). Orijentacijski udjeli minerala u uzorcima određeni su usklađivanjem podataka svih provedenih analiza.

Zamjenski kationi (Mg, Ca, Na i K) u uzorku I/S određeni su na slijedeći način. Odvagnuti uzorak, prethodno osušen na 105°C , tretiran je dva dana 2M otopinom amonij-acetata uz pH 7. Nakon toga ofiltrirana je otopina amonij-acetata sa zamjenskim kationima i uparena je do suha, a zatim su amonijeve soli uklonjene na uobičajni način zagrijavanjem uz dodatak HNO_3 . Ostatak je otopljen u vodi uz dodatak par kapi HCl. U otopini su određeni Ca i Mg kompleksometrijskom titracijom a Na i K fotometrijom plamena. Iz koncentracija zamjenskih kationa, izraženih u miliekvivalentima na 100 g uzorka, slijedi i kapacitet kationske zamjene (CEC).

Osim rendgenskih difrakcijskih slika djelomično orijentiranih uzoraka I/S i ilita (čestice $< 1 \mu\text{m}$) snimljene su i difrakcijske slike orijentiranih uzoraka ovih minerala i to prirodnih uzoraka i uzoraka tretiranih etilenglikolom.

Litološki prikaz

Analizirani uzorci stijena označeni su uz litološki profil na sl. 1 brojevima od 1 do 22. Mineralni sastav uzoraka naveden je u tablici 1.

U dnu zasjeka (sl. 1) nalaze se sitnokristalni do krupnokristalni kerogeni dolomiti (uzorci br. 1 i 2) u kojima su interstratificirane blagovalovite lamine kerogenaca. Dolomiti dijelom su stromatolitni, LLH tipa. Slijede izuvijano laminirani i klizanjem deformirani kerogeni čertovi (uzorci br. 3 do 5) a zatim kerogeni paralelno laminirani silicificirani dolomit (uzorak br. 6). Dolomit je sitnokristalan do srednekristalan i vrlo porozan. Nakon dolomita su paralelno laminirani čertovi (uzorci br. 7, 8, 10 i 11). Paralelne su i vrlo tanke lamine organske tvari interstratificirane u čertovima. Uzorci br. 7 i 10 sadrže radiolarije. U ovim čertovima nalaze se leće gline (uzorak br. 9) u kojoj je dominantni mineral I/S. Ovaj mineral dominantni je sastojak i u sloju gline (uzorak br.

Tablica - Table 1.

Mineralni sastav uzoraka stijena (orijentacijski udjeli u mas. postocima; znak »+« pokazuje da je udio minerala malen)

Mineral composition of the rock samples (approximate weight fractions; the sign »+« indicates very small fraction)

Uzorak Sample	D	Ca	Q	I	K	Ge	Py	OC
1	24	+	18	5	5		+	45
2	42	4	5	12	3	+	+	30
3	+	+	65	10	10	+	+	10
4	5	+	55	15	15	+	+	8
5	+		75	10	5			5
6	44	+	30	5	3			15
7	2	+	82	+	+			10
10			83	10	5			+
11			75	10	10			+
13	90	4	+	2	3		+	+
14	90	4	+	2	3		+	+
15	95	+	+	+	3			+
17	95	2	+	+	+			+
18	94	3	+	2	+	+		+
19	98		+	+	+	+		+
20	97		+	2	+	+		+
21	98	+		+	+	+		+
22	98	+	+	+	+	+		+

12), debelom 10 do 15 cm, koji se nalazi na čertovima. Nakon gline su dolomiti koji sadrže preko 90% minerala dolomita i vrlo malo organske tvari (uzorci br. 13 do 15 i 17 do 22). Dolomiti imaju srednjekristalnu mozaičnu strukturu što je posljedica rekristalizacije. U ovim dolomitima nalazi se boksitična glina (uzorak br. 16). Glina ispunjava uzdužne i poprečne pukotine unutar tankog sloja dolomita (uzorak br. 15), debelom oko 15 cm.

U skladu s Führtbauerom i Goldschmidtom (1965) određen je primjenom rendgenske difrakcije stupanj reda u raspodjeli Ca i Mg u strukturi dolomita i sastav dolomita. Prema dobivenim podacima uočena je raspodjela dolomita u dvije grupe. U uzorcima br. 6 te 13 do 15 sadržaj Ca iznosi ~55 mol. % a stupanj reda varira od 0,52 do 0,62. Dolomiti koji se nalaze iznad boksitične gline (uzorci br. 17 do 22) sadrže manje Ca (~51 mol. %) i imaju viši stupanj uređenosti strukture (0,71 do 0,78). Po relativno visokom stupnju reda u strukturi i visokom sadržaju Mg ovi dolomiti odgovarali bi ranodijagenetskim dolomitima. Međutim, po litostrukturnim karakteristikama više nalikuju kasnodijagenetskim dolomitima kao i dolomiti koji se nalaze ispod boksitične gline.

Interstratificirani ilit/smektit

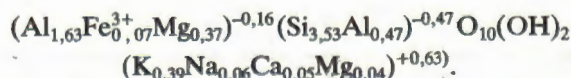
Interstratificirani ilit/smektit dominantni je mineral u lećama gline (uzorak br. 9) i u sloju gline (uzorak br. 12), debelom 10 do 15 cm, koji se nalazi između čertova i dolomita. Uz I/S uzorak br. 9 sadrži kalijski feldspat, kvarc, dolomit, ilit i klorit. Uzorak br. 12 sadrži I/S, dolomit (~20 tež. %), malo kalijskog feldspata i kvarca i vjerojatno malo klorita. Difrakcijska slika praha ovog uzorka prikazana je na sl. 2a.

Iz oba uzorka nastojali smo izdvojiti čisti I/S. Za sada to smo uspjeli samo kod uzorka br. 12. Prvo je iz uzorka izdvojena frakcija čestica manjih od 10 μm). Malo dolomita u ovoj frakciji otopljeno je u toploj razr. HCl (pH 2-3), a zatim je iz dobivenog uzorka izdvojena frakcija čestica manjih od 1 μm . Na difrakcijskoj slici ove frakcije (sl. 2b) uočljivo su registrirane samo linije I/S. Međutim, na difrakcijskim slikama orijentiranog prirodnog uzorka i orijentiranog uzorka tretiranog etilenglikolom (sl. 3) opaža se između 6 i 6,5⁰ (Θ) vrlo slaba linija koja vjerojatno odgovara kloritu. Kako na difrakcijskoj slici uzorka žarenog 1 sat kod 600⁰C (sl. 2c) linija klorita između 3 i 3,5⁰ (Θ) nije opažena, zaključili smo da je udio klorita vrlo malen te da dobiveni uzorak predstavlja praktički čisti I/S. Ovaj uzorak analiziran je primjenom rendgenske difrakcije, kemijski i termički.

Postotak smektitnih slojeva u I/S određen je na dva načina - prema Šrodońu, 1984 (cit. Šrodoń i Eberl, 1984) i prema Tomiti i Takahashiu (1985). Upotrebene su vrijednosti međumrežnih razmaka baznih refleksa izmjerene na difrakcijskim slikama orijentiranih uzoraka (sl. 3). U skladu sa Šrodońom, 1984 (cit. Šrodoń i Eberl, 1984) uzorak predstavlja IS tip nizanja uređenog i to čistog I/S s ~33% smektitnih slojeva (ekspandibilnost ~33%). Kod primjene metode koju su razradili Tomita i Takahashi (1985) upotrebjeni su parovi refleksa s ovim vrijednostima međumrežnih razmaka: 27,8 i 12,1 Å te 12,1 i 3,215 Å (prirodni uzorak); 29,4 i 12,9 Å (uzorak tretiran etilenglikolom). U sva tri slučaja dobivene su praktički iste vrijednosti: $P_M=0,67$; $P_S=0,33$; $P_{MS}=0,49$; $P_{SM}=1$; $P_{MM}=0,51$; $P_{SS}=0$ [P_M i P_S - vjerojatnost nalaženja tinjčevog (ilitnog) i smektitnog sloja; P_{MS} - vjerojatnost da smektitni sloj slijedi tinjčev sloj uzimajući da je prvi sloj tinjčev sloj; P_{SM} , P_{MM} i P_{SS} su slično definirani]. Dakle, primjenom dvije metode utvrđeno je da analizirani I/S predstavlja relativno uređeno nizanje slojeva s tim što udio smektitnih slojeva iznosi ~33%. Vrijednost $d(060)=1,500$ Å (sl. 2b) ukazuje na dioktaedrijski karakter minerala.

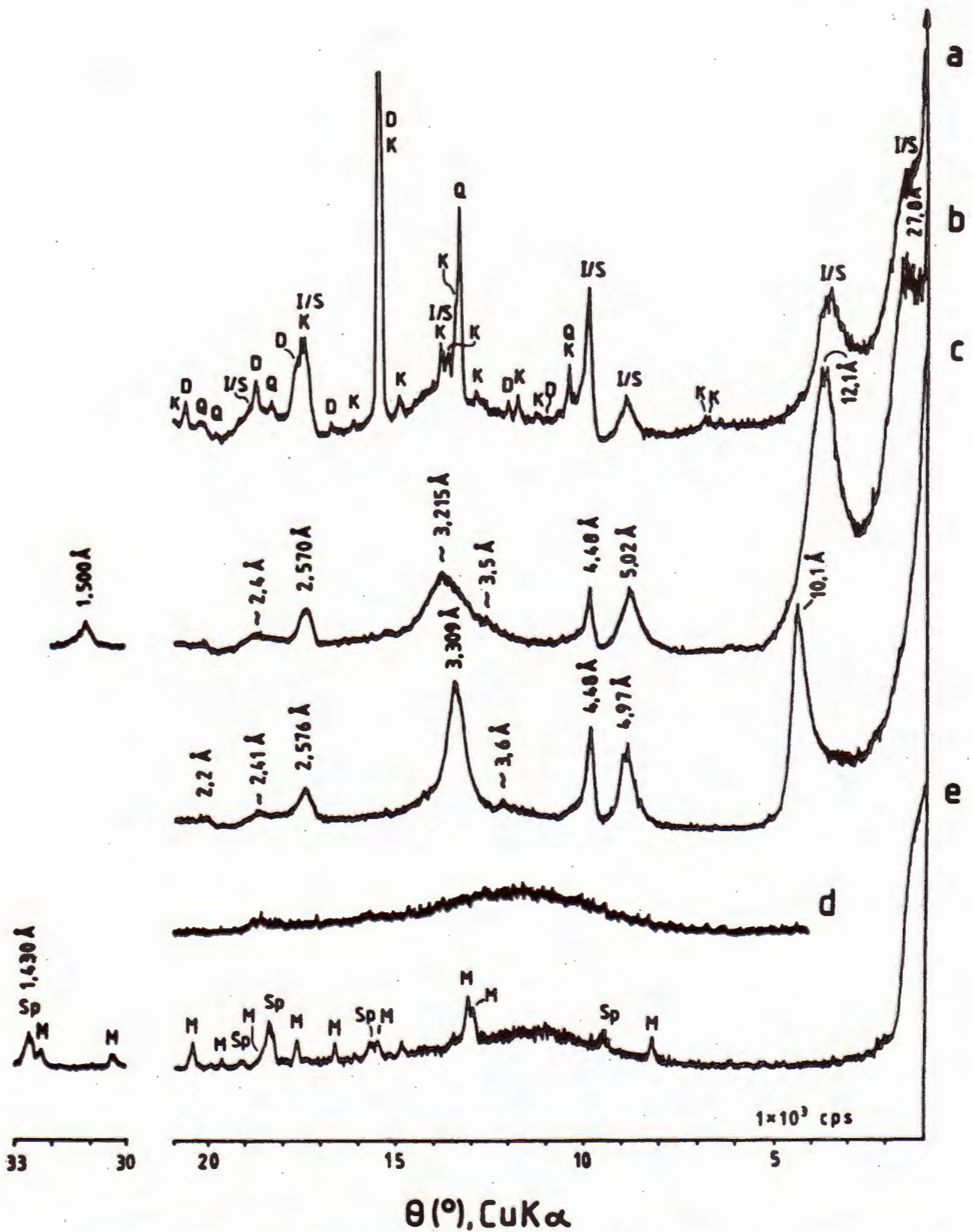
Kemijski sastav uzorka I/S prikazan je u tablici 2. Koncentracije zamjenskih kationa (meq/100 g) jesu: Mg=20,5; Ca=17,0; Na=1; K=0,0. Prema ovim vrijednostima kapacitet kationske zamjene (CEC) iznosi 38,5 meq/100 g.

Iz podataka u tablici 2, a uzimajući u obzir udjele zamjenskih kationa, izračunata je na bazi 11 atoma kisika ova formula minerala:



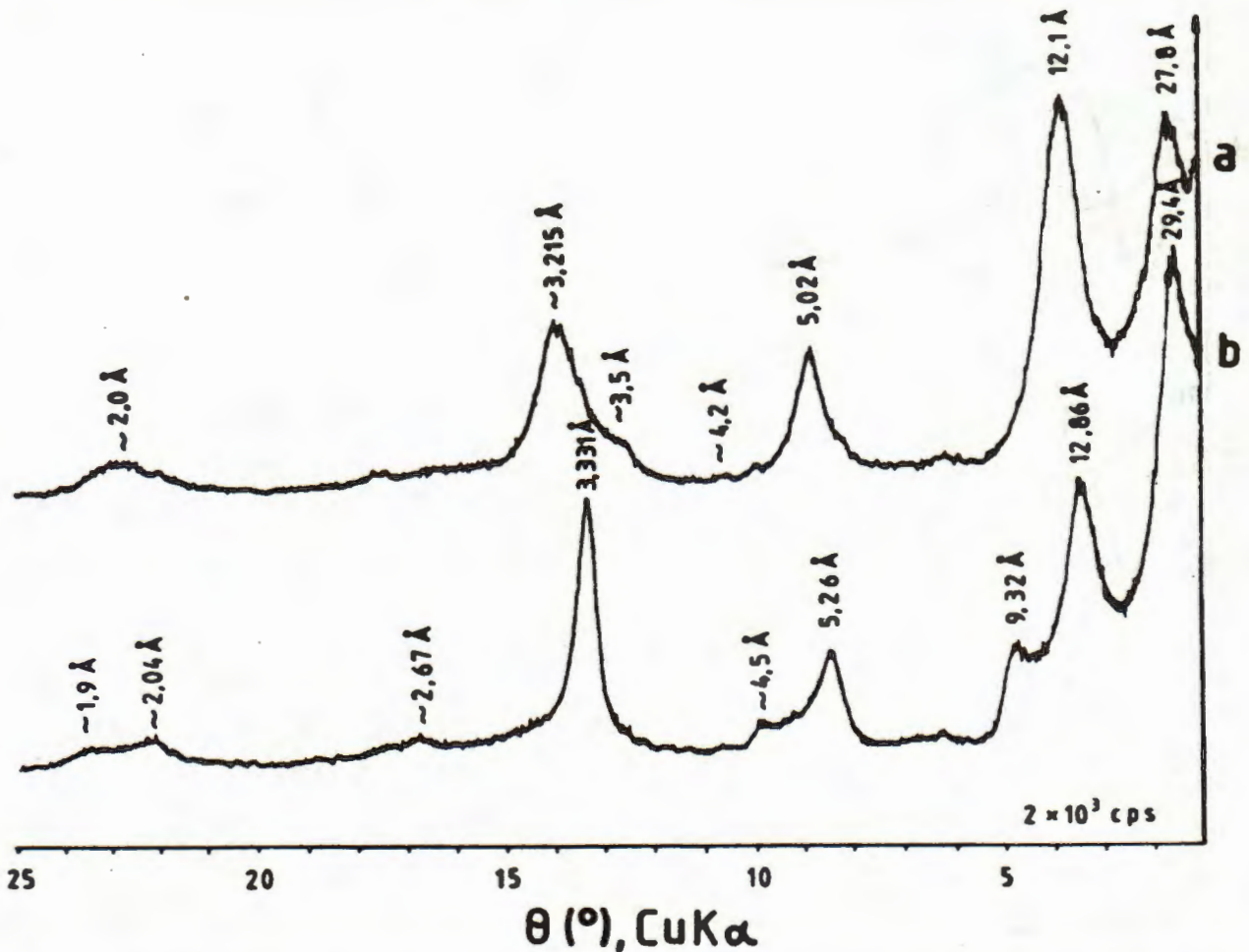
Broj atoma kalija, ekspandibilnost, kapacitet kationske zamjene i naboj slojeva analiziranog I/S u međusobnom su skladu i u skladu su s podacima koje za interstratificirane ilite/smektite navode Hower i Mowatt (1966) te Šrodoń i Eberl (1984).

Termoanalitičke krivulje uzorka I/S prikazane su na sl. 4a. DTA krivulja pokazuje tri endotermna efekta s vršnim temperaturama kod ~170, ~700,



Sl. 2. Rendgenske difrakcijske slike praha uzorka br. 12: a - originalni prirodni uzorak; b - čestice $<1 \mu\text{m}$ (praktički čisti I/S), prirodni, sušen na zraku; c - uzorak (b) 1 sat žaren na 600°C ; d - uzorak (b) žaren do 960°C ; e - uzorak (b) žaren 5 sati na 1100°C .

Fig. 2. X-ray diffraction powder patterns of sample 12: a - original natural sample; b - particles $<1 \mu\text{m}$ (practically pure I/S), natural, air dried; c - the sample (b) heated at 600°C for 1 hour; d - the sample (b) heated to 960°C ; e - the sample (b) heated at 1100°C for 5 hours.



Sl. 3. Rendgenske difrakcijske slike praha praktički čistog I/S u uzorku br. 12 (orijentirani uzorci): a – prirodni, sušen na zraku; b – tretiran etilenglikolom.

Fig. 3. X-ray diffraction powder patterns (oriented samples) practically pure I/S from sample 12: a – natural, air dried; b – treated by ethylene glycol.

Tablica – Table 2.

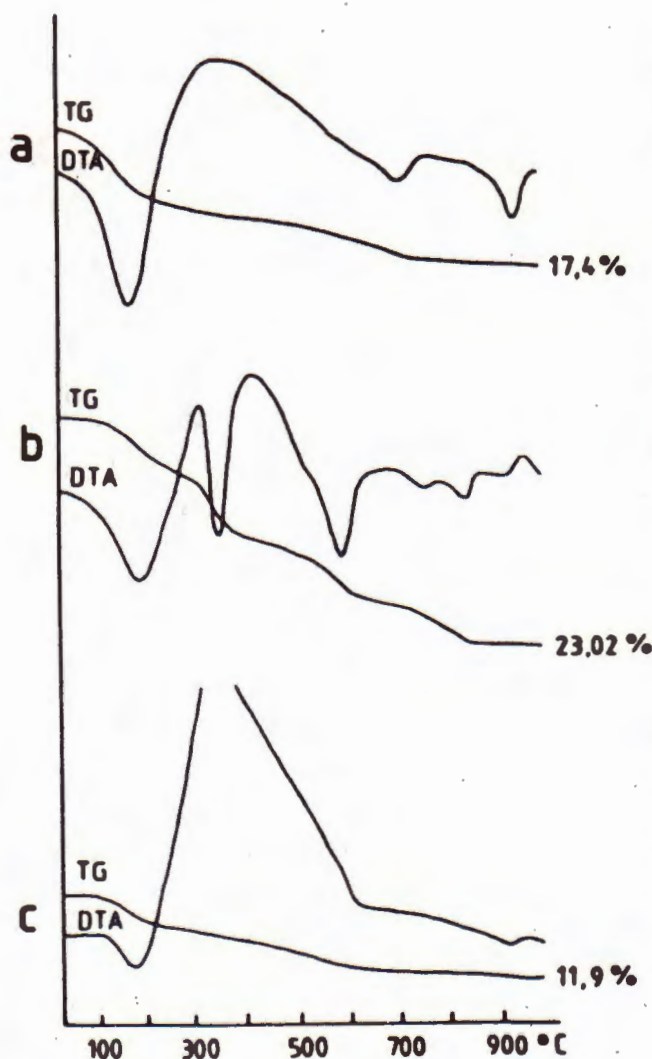
Kemijski sastav uzoraka (mas. postoci)
Chemical composition of samples (weight percentage)

	1	2	3
SiO ₂	49,58	29,46	52,34
TiO ₂	tr.	1,41	0,25
Al ₂ O ₃	24,95	30,68	14,89
Fe ₂ O ₃	1,25	10,28	8,60
FeO	tr.	tr.	0,59
MgO	3,88	2,27	4,72
CaO	0,70	3,27	0,34
Na ₂ O	0,46	0,09	0,35
K ₂ O	4,30	0,67	5,92
H ₂ O ¹⁰⁵	6,86	3,21	3,68
Gub. žar.	8,36	18,99	9,01
L. oI.			
	100,34	100,33	100,69

- 1 Interstratificirani illit/smektit iz uzorka br. 12
Interstratified illite/smectite from sample 12
- 2 Boksitična glina (uzorak br. 16)
Bauxitic clay (sample 16)
- 3 Netopivi ostatak uzorka br. 18
Insoluble residue of sample 18

i ~930°C. Prvi efekt odgovara dehidraciji a drugi efekt odgovara dehidroksilaciji. Oba efekta praćena su odgovarajućim gubicima mase na TG krivulji. Treći efekt, s vrhom kod ~930°C, odgovara dezintegraciji strukture minerala.

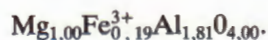
Termičko ponašanje uzorka I/S prikazuju i difrakcijske slike uzorka žarenog kod raznih temperatura (sl. 2c-e). Uzorak žaren kod 600°C (sl. 2c) karakterizira serija gotovo simetričnih baznih refleksa s međumrežnim razmacima kratnim 10 Å. To pokazuje da su nakon žarenja i izlaska međuslojne vode, debljine ilitnih i dehidriranih smektitnih slojeva praktički jednake. Gotovo ista slika dobivena je i za uzorak žaren kod 840°C. Međutim, na difrakcijskoj slici uzorka koji je izvađen iz peći derivatografa (žaren do ~960°C uz brzinu zagrijavanja od 10°C/min) linije filosilikata nisu registrirane (sl. 2d). Dakle, u temperaturnom intervalu od 840°C do 960°C tj. u intervalu trećeg endotermnog efekta, struktura filosilikata je razorena, a uz amorfnu tvar nastaje i vrlo malo spinela. Nakon žarenja uzorka na 1100°C nastaje i mulit a udio spinela je povećan s tim što su njegove linije na difrakcijskoj slici i bolje definirane (sl. 2e). Nakon žarenja uzorka kod 1200°C i 1250°C povećanje udjela spinela i mulita nije opaženo. Ako uzmemo da su u sastav spinela ušli samo



Sl. 4. Termoanalitičke krivulje uzoraka: a – praktički čisti I/S iz uzorka br. 12; b – boksitična glina (uzorak br. 16); c – netopivi ostatak uzorka dolomita br. 18. Uz TG krivulje označeni su gubici težine u postocima.

Fig. 4. Thermoanalytical curves of the samples: a – practically pure I/S from sample 12; b – bauxitic clay (sample 16); c – insoluble residue of dolomite sample 18. Per cent weight losses are indicated along TG curves.

kationi oktaedrijskih slojeva filosilikata slijedi ova formula spinela:



Parametar a jedinične ćelije nastalog spinela iznosi 8,091 Å i nešto je veći od vrijednosti za spinel sastava MgAl_2O_4 ($a=8,0831$ Å, JCPDS kart. 21-1152) što odgovara malom stupnju zamjene aluminijska sa željezom.

Boksitična glina

Crvena boksitična glina (uzorak br. 16) ispunjava uzdužne i poprečne pukotine u tankom sloju dolomita (uzorak br. 15), debljine oko 15 cm, te izgleda kao da je dolomit fugiran glinom. To se dovodi u vezu sa sušenjem i pucanjem karbonatnog mulja i

ispunjavnjem pukotina s glinovitom tvari. Ovu pojavu gline navode i Stojsavljević i dr. (1986), no bez genetskog objašnjenja.

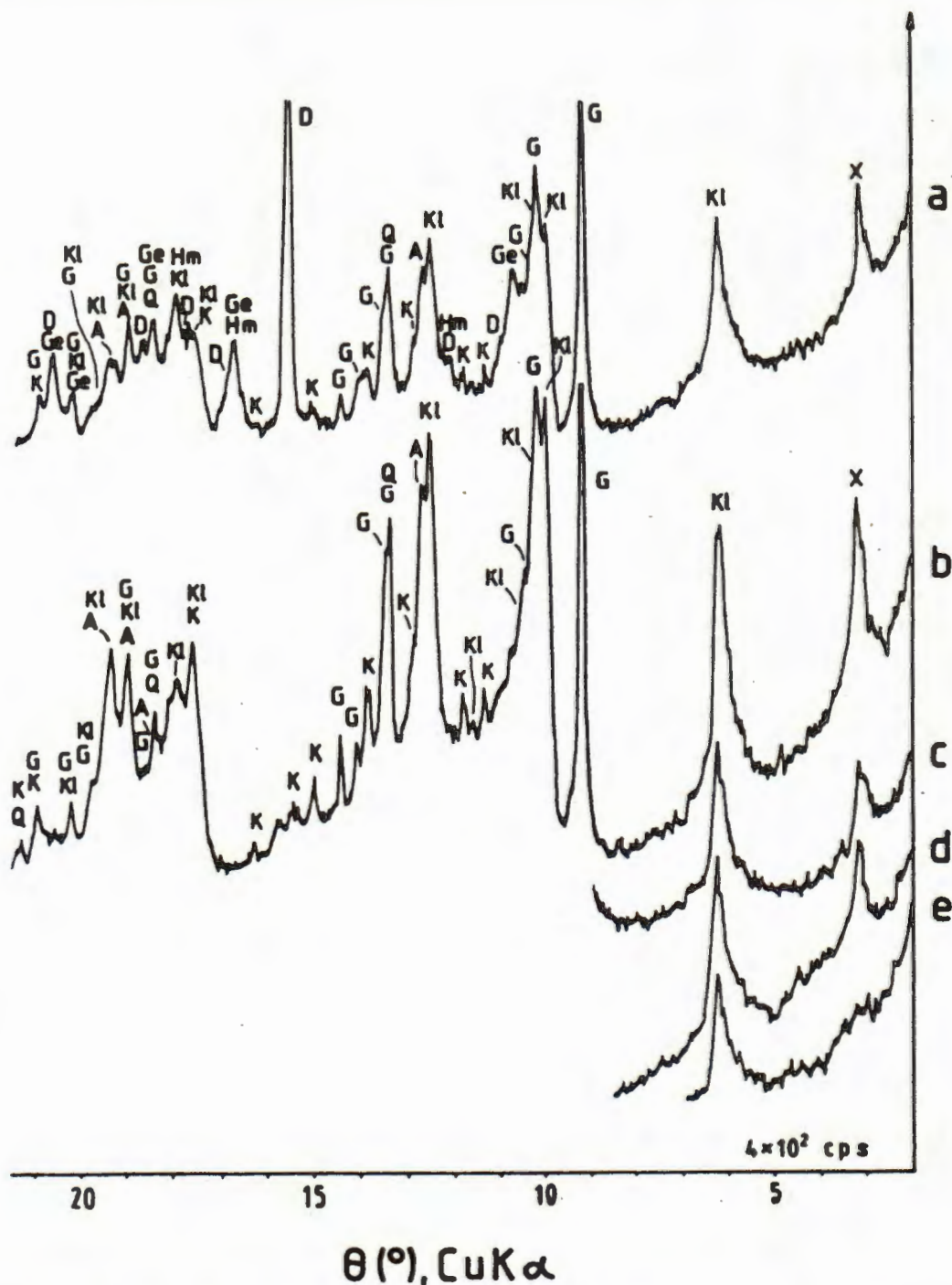
Difrakcijske slike praha boksitične gline prikazane su na sl. 5, termoanalitičke krivulje prikazane su na sl. 4b, a rezultati kemijske analize navedeni su u tablici 2. Glina sadrži ove minerale: kaolin, getit, dolomit, hematit, alofan, gipsit*, malo kalijevog feldspata i anatasa, vrlo malo kvarca i mineral kojeg nismo uspjeli identificirati. Na difrakcijskim slikama praha linija ovog minerala kod ~14 Å označena je slovom »X«. Na prvi pogled ova linija odgovarala bi vermikulitu ili interstratificiranom kloritu/vermikulitu, pogotovo zato jer sporni mineral ne ekspandira nakon tretmana glicerinom (sl. 5c). Međutim, mineral ne absorbira ione NH_4^+ uz odgovarajuću kontrakciju ćelije (sl. 5d). Osim toga, žarenjem uzorka i kod relativno niske temperature od 480°C, 14 Å-linija nestaje, a odgovarajuća linija dehidriranog vermikulita ili dehidriranog interstratificiranog klorita/vermikulita nije registrirana (sl. 5e). Isti rezultat dobiven je nakon što su na opisani način tretirani i analizirani originalni uzorak i uzorak prethodno otapan u 8%-tnoj HCl.

Mineral »X« u uzorku gline nije bilo moguće identificirati ni prema termoanalitičkim krivuljama (sl. 4b). Endotermni efekti na DTA krivulji odgovaraju mineralima koji su identificirani primjenom rendgenske difrakcije: efekt s vrhom kod ~350°C odgovara dehidraciji i dekompoziciji getita i gipsita; efekt s vrhom kod ~590°C odgovara dehidroksilaciji i dekompoziciji kaolinita, a efekti s vršnim temperaturama kod ~750°C i ~840°C odgovaraju dekompoziciji dolomita. Egzotermni efekt s vršnom temperaturom kod ~950°C odgovara kristalizaciji nove faze, vjerojatno kristalizaciji mulita.

Pojava boksitične gline u gornjojurskim sedimentima pobudila je posebnu pozornost. Naime, prema literaturi koju smo pregledali, gipsit u boksitu ili boksitičnoj glini jurske starosti na nekom drugom lokalitetu kod nas nije nađen. Gipsit je nađen na niz mjestima no u mladim boksitičnim pojavama (Ščavničar i dr. 1968; Šinkovec i Šiftar, 1979; Barić i Trubelja, (1984). Stoga smo i laboratorijskim istraživanjima pokušali potvrditi pretpostavku baziranu na terenskim opažanjima, da je opisana boksitična glina nastala u gornjoj juri.

Uzet je uzorak dolomita iz sloja s glinom (uzorak br. 15), te dva uzorka ispod i dva uzorka dolomita iznad spomenutog sloja (uzorci br. 13, 14, 17 i 18). Nakon što su dolomit i kalcit odstranjeni otapanjem u razr. HCl (pH 2-3), snimljene su difrakcijske slike praha dobivenih netopivih ostataka (sl. 6) i određeni su udjeli kalija i natrija i orijentacijski udjeli kvarca, ilita i kalijevog feldspata u uzorcima ovih netopivih ostataka (tablica 3). Kod određivanja udjela ilita upotrebljeni su i podaci dobiveni termičkom analizom. Relativno mala količina organske tvari u netopivim ostacima (~5 mas. %) odstranjena je prije termičke analize tretiranjem uzorka otopinom H_2O_2 uz dodatak HNO_3 da pH otopine bude 2,5.

* Gipsit u boksitičnoj glini iz Vrela Koreničkog odredio je J. Ščavničar, 1986 (cit. Stojsavljević i dr., 1986).



Sl. 5. Rendgenske difrakcijske slike praha boksitične gline (uzorak br. 16): a – originalni prirodni uzorak; b – uzorak (a) tretiran 3 sata 8%-tnom HCl; c – uzorak (a) tretiran glicerinom; d – uzorak (a) tretiran otopinom NH_4Cl ; e – uzorak (a) žaren 20 min na 480°C .

Fig. 5. X-ray diffraction powder patterns of bauxitic clay (sample 16): a – original natural sample; b – the sample (a) treated for 3 hours by 8% HCl; c – the sample (a) treated by glycerol; d – the sample (a) treated by solution of NH_4Cl ; e – the sample (a) heated at 480°C for 20 mins.

Iz svakog uzorka netopivog ostatka izdvojena je frakcija čestica manjih u $1\mu\text{m}$. Ova frakcija praktički ne sadrži kalijski feldspat i kvarc a jako je obogaćena ilitom. Znači da su čestice feldspata i kvarca krupnije od čestica ilita.

Vidi se iz sl. 6 i tablice 3 da netopivi ostatak uzorka br. 15 sadrži bitno više kalijskog feldspata a bitno manje ilita od netopivih ostataka ostalih

uzoraka. Smatramo da su ova dva minerala detritalni. Stoga bi povećani udio kalijskog feldspata (krupnije čestice) u netopivom ostatku uzorka br. 15 mogao ukazati da je materijal kojeg danas prezentira uzorak br. 15 taložen u plićem moru nego materijal uzorka br. 13 i 14 te 17 i 18. Moguće je da je nakon toga vapnenački talog i izronio iznad srednje razine mora i da je boksitični materijal nastao za vrijeme kratko-

Tablica - Table 3.

Orijentacijski udjeli kvarca, ilita i kalijskog feldspata i koncentracije kalija i natrija (mas. postoci) u netopivim ostacima uzoraka stijena br. 13 do 18

The approximate weight fractions of quartz, illite and potassium feldspar and concentrations of potassium and sodium in insoluble residues of the rock samples 13 to 18

Uzorak Sample	Kvarc Quartz	Ilit Illite	Kalijski feldspat Potassium feldspar	K ₂ O	Na ₂ O
13	20	25	45	9,11	0,45
14	20	25	45	9,19	0,51
15	25	5	60	10,72	0,48
17	18	30	42	8,83	0,43
18	8	70	10	5,92	0,35

trajne emerzije. Takve pretpostavke sugeriraju i nalazi bazalnih breča i boksita te tragovi erozijske diskordance na širem kartiranom području (Polšak i dr., 1978). Može se i spomenuti da je u Istri upravo u gornjoj juri utvrđena tendencija postupnog opličavanja sve do kopnene faze što je u gornjem kimeridžu i donjem titonu rezultiralo stvaranjem boksita (Velić i Tišljarić, 1988).

Navedeno je ranije, da se dolomiti iznad i dolomiti ispod boksitične gline međusobno bitno razlikuju po sadržaju Mg. Znači da su otopine koje su izvršile dolomitizaciju vapnenca iznad boksitične gline imale drugačiji molarni omjer Mg/Ca od onih ispod boksitične gline. Moguće je da je upravo boksitična glina bila barijera koja je sprečavala prodiranje otopina iz gornjeg u donji dio profila i obratno. U tom slučaju glina je morala ispuniti pukotine u karbonatu prije dolomitizacije, odnosno, ona se prije dolomitizacije nalazila na istom mjestu na kojem se nalazi danas.

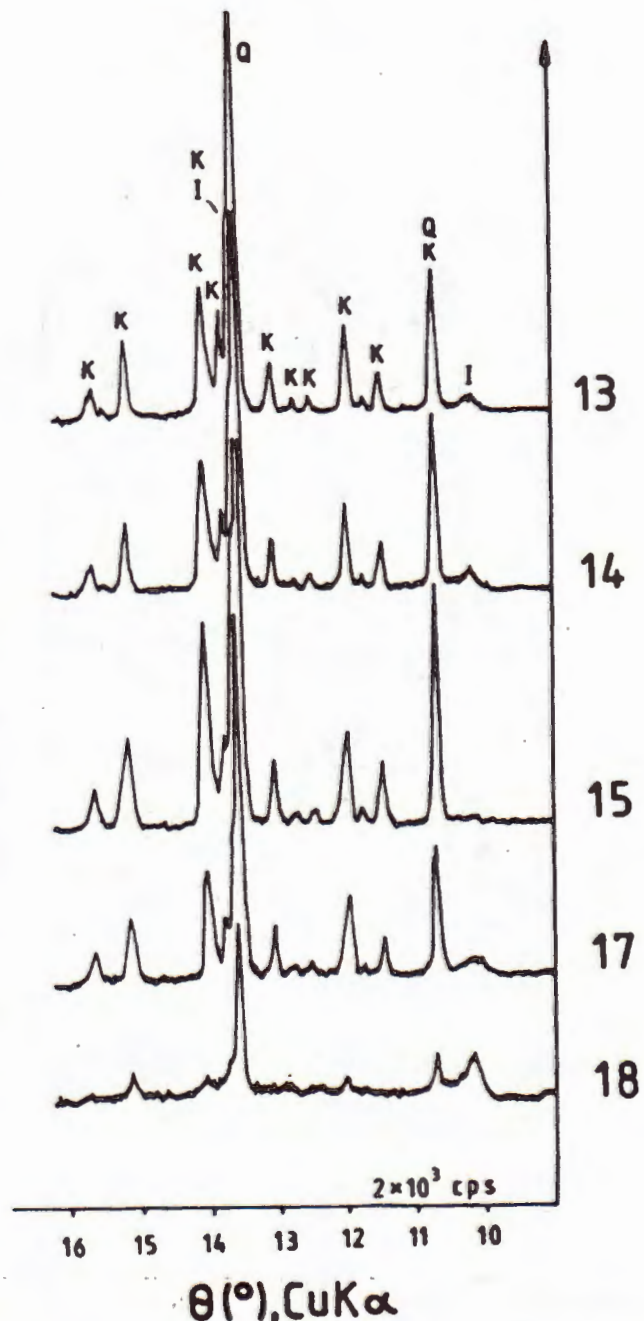
Izneseno ide u prilog pretpostavci, baziranoj na terenskim opažanjima, da je boksitična glina nastala u gornjoj juri.

Ilit

Ilit sadrže svi uzorci dolomita i čertova a njegov udio u uzorcima varira od tragova do 15 mas. % (tablica 1). U netopivim ostacima dolomita udio ilita bitno je povećan a naročito puno ilita sadrže netopivi ostaci uzoraka dolomita br. 18 do 22. Za daljnja istraživanja odabrali smo netopivi ostatak uzorka br. 18.

Difrakcijska slika praha netopivog ostatka uzorka br. 18 prikazana je na sl. 7a, rezultati kemijske analize navedeni su u tablici 2, a termoanalitičke krivulje prikazane su na sl. 4c. Nakon usklađivanja podataka provedenih analiza određen je ovaj mineralni sastav netopivog ostatka (približni mas. postoci): ilit (70), kalijski feldspat (10), kvarc (8), organska komponenta (5), getit i vjerojatno amorfni Fe(OH)₃.

Vrijednost d(060) ilita iznosi 1,504 Å što pokazuje da je on dioktaedrijski mineral. Ova vrijednost d(060) veća je nego kod visokoaluminijjskih ilita a manja nego kod glaukonita i seladonita. Odsustvo refleksa 112 i 112 pokazuje da ilit pripada politipu 1Md.

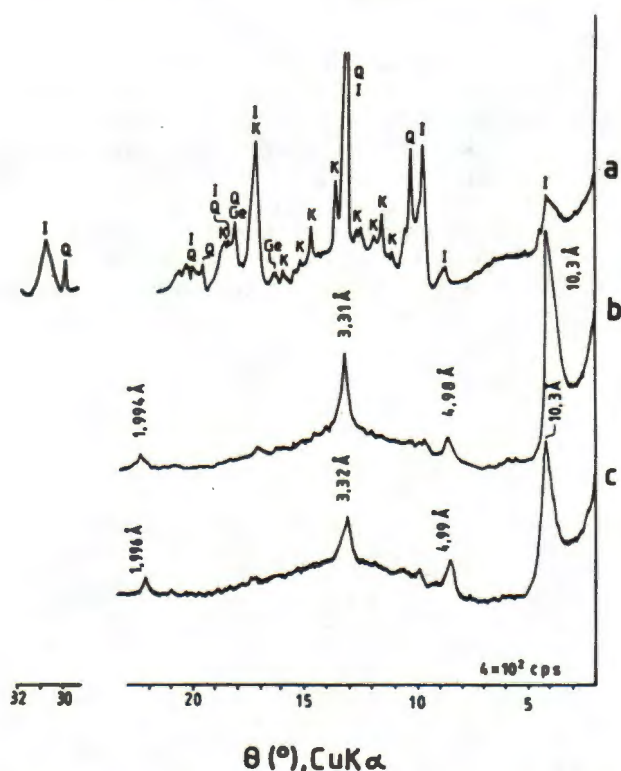


Sl. 6. Rendgenske difrakcijske slike praha netopivih ostataka uzoraka dolomita. Broj uz svaku difrakcijsku sliku je broj uzorka.

Fig. 6. X-ray diffraction powder patterns of insoluble residues of dolomite samples. The number at each diffraction pattern indicates number of sample.

Prema Šrodoňu i Eberlu (1984) ilitični materijali mogu pripadati jednoj od ove tri kategorije: (1) čisti mineral ilit, koji ne ekspandira, (2) visokoilitični I/S i (3) smjesa od (1) i (2). Da bi odredili u koju kategoriju pripada ilit (ilitični materijal) iz Vrela Koreničkog trebalo je snimiti difrakcijske slike orijentiranih uzoraka.

Iz netopivog ostatka izdvojili smo frakciju čestica manjih od 1 μm. Ova frakcija praktički ne sadrži kalijski feldspat i kvarc. Difrakcijske slike orijenti-



Sl. 7. Rendgenske difrakcijske slike praha netopivog ostatka uzorka dolomita br. 18: a – originalni uzorak, sušen na zraku; b – čestice $< 1 \mu\text{m}$ (orijentirani uzorak), sušeno na zraku; c – uzorak (b) tretiran etilenglikolom.

Fig. 7. X-ray diffraction powder patterns of insoluble residue of dolomite sample 18: a – original sample, air dried; b – particles $< 1 \mu\text{m}$ (oriented sample), air dried; c – the sample (b) treated by ethylene glycol.

ranih uzoraka ove frakcije (prirodni i glikolirani uzorak) prikazane su na sl. 7b-c. Vrijednosti međumrežnih razmaka baznih refleksa (sl. 7b-c) odgovaraju, u skladu sa Šrodoňom, 1984 (cit. Šrodoň i Eberl, 1984), čistom ilitu ili smjesi čistog ilita i male količine visokoilitičnog I/S. Isti autor utvrdio je i kriterije pomoću kojih se čisti ilit i spomenuta smjesa mogu međusobno razlikovati po difrakcijskim slikama prirodnog i glikoliranog uzorka. Profili, kutni položaji θ i intenziteti odgovarajućih baznih refleksa na snimcima prirodnog i glikoliranog čistog ilita su jednaki. Difrakcijski snimci prirodnog i glikoliranog uzorka smjese se razlikuju. U odnosu na snimak prirodnog uzorka na snimku glikoliranog uzorka refleks 001 je više asimetričan i pomaknut je na viši kut θ a refleks 002 na niži kut θ . Omjer

$$I_r = \frac{I(001)/I(003) \text{ (prirodni uzorak)}}{I(001)/I(003) \text{ (glikolirani uzorak)}}$$

za čisti ilit jednak je 1 a za smjesu ilita i visokoilitičnog I/S veći je od 1.

Kod ilita iz Vrela Koreničkog nije opažena bitna razlika u kutnim položajima θ baznih refleksa niti bitna razlika u profilu refleksa 001 na difrakcijskim slikama prirodnog i glikoliranog uzorka a omjer $I_r=1,3$. U skladu sa Šrodoňom, 1984 (cit. Šro-

doň i Eberl, 1984) uzorak predstavlja smjesu koja uz dominantni čisti ilit sadrži i malo I/S. Tip nizanja slojeva u I/S je ISII a udio smektitnih slojeva u I/S manji je od 15%.

Frakciju čestica, $< 1 \mu\text{m}$ žarili smo prvo 30 min kod 850°C a zatim po 2 sata kod 980°C i 1200°C i snimili smo difrakcijske slike praha žarenih uzoraka. Na snimku uzorka žarenog kod 850°C još se opažaju linije ilita no i vrlo jasne linije žarenjem nastalog hematita. Nakon žarenja na 980°C struktura ilita je razorena i nastaje spinel čije su linije još bolje definirane na difrakcijskoj slici uzorka žarenog kod 1200°C . Parametar a jedinične ćelije nastalog spinela iznosi $8,135 \text{ \AA}$ što pokazuje da ovaj spinel sadrži relativno puno Fe. Mg i Fe za tvorbu spinela potječu iz oktaedrijskog sloja ilita.

Iz frakcije čestica $< 1 \mu\text{m}$ pokušali smo izdvojiti čistu ilitnu frakciju za kemijsku analizu. To nam za sada na zadovoljavajući način nije uspjelo. Stoga izdvojeni uzorak i nije kemijski analiziran. Ipak, neke informacije o kemizmu ilita postoje. U netopivom ostatku dominantni ilit jedini je mineral koji može sadržavati Mg. To znači da se praktički sav Mg u netopivom ostatku (tablica 2) odnosi na ilit. Omjer intenziteta $I(001)/I(002)$ ilita iznosi ~ 14 što znači da ilit sadrži dosta Fe. Na to ukazuje i parametar a jedinične ćelije spinela koji je nastao nakon raspada ilita. Vrijednost $d(060)$ ilita veća je nego kod visokoaluminijjskih ilita. Svi ovi parametri pokazuju da ilit u oktaedrijskom sloju sadrži uz Al i dosta Mg i Fe. Po tome se ovaj ilit bitno razlikuje od ilitne komponente I/S iz uzorka br. 12.

Ilit u uzorcima koji su uzeti u donjem dijelu profila nismo analizirali. Izmjereni smo samo vrijednost $d(060)$ ilita iz uzorka dolomita br. 2. Dobivena je gotovo ista vrijednost kao za ilit iz uzorka br. 18 te se može pretpostaviti da je sastav oktaedrijskog sloja ilita iz ova dva uzorka sličan.

Rasprava i zaključak

Prikazani rezultati istraživanja ukazuju na plitkomorski režim sedimentacije, uz oscilacije morske razine, pri čemu je, došlo i do kratkotrajnog izronjavanja sedimenata. Na to ukazuju i pukotine isušivanja u dolomitu (uzorak br. 15). Na plitkomorsku sredinu taloženja ukazuju također nalazi stromatolita u kerogenim dolomitima u najdonjem dijelu profila (uzorci br. 1 i 2).

Pojava čertova s radiolarijama ukazuje na izvjesne promjene u plitkomorskom okolišu sedimentacije. Moguće je da je privremeno bila ostvarena veza s otvorenim morem što je u tom području omogućilo razvoj radiolarija. Međutim, vjerojatnije je da je obilati razvoj radiolarija uzrokovan taloženjem vulkanskog materijala donošenog vjetrom, kao u slučaju lemeških naslaga Velike Kapele, što su opisali Šćanićar i Nikler (1976). Taloženje vulkanskog materijala i obogaćenje sredine sa SiO_2 rezultiralo je djelomičnim okremenjivanjem karbonatnog taloga i stvaranjem čerta.

Na čertu, a ispod dolomita, nalazi se tanki sloj gline u kojoj je dominantni mineral I/S (uzorak br. 12). Na pitanje o porijeklu materijala iz kojeg je

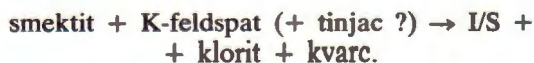
ova glina nastala, i o sredini u kojoj je materijal taložen, teško je dati određeni odgovor. Moguće je da je nakon lokalnog izronjavanja sedimenata u plitkim depresijama taložen vjetrom donesen sitan piroklastični materijal iz kojeg je u alkalnoj sredini nastao smektit.

Nakon taloženja gline, nastavlja se, uz tendenciju oplićavanja, taloženje karbonata u vrlo plitkom moru (uzorci br. 13, 14 i 15). Na oplićavanje ukazuju i omjeri udjela detritalnih minerala, kalijskog feldspata i ilita, u netopivim ostacima uzoraka. Naime, netopivi ostatak uzorka br. 15 sadrži bitno više kalijskog feldspata (krupnije čestice) i bitno manje ilita (sitnije čestice) nego netopivi ostaci uzoraka br. 13 i 14. Oplićavanje rezultiralo je i kratkotrajnom emerzijom. U vrijeme emerzije nastala je i boksitična glina koja ispunjava desikacijske pukotine u dolomitu (uzorak br. 15). Do nalaza na ovom lokalitetu gibsit u jurskim boksitičnim pojavama kod nas nije utvrđen. Stoga smatramo da bi u toku daljnjih istraživanja trebalo mineraloški istražiti i jurske boksitične pojave na širem području a koje se spominju u literaturi (Polšak i dr., 1978).

Nakon oplićavanja i izronjavanja sedimenata slijedi preplavlivanje uz taloženje karbonata. U ovim karbonatima, danas dolomitu (uzorci br. 17 do 22), od siliciklastičnih minerala prevladava ilit a udjeli kalijskog feldspata i kvarca bitno su manji.

Po litostrukturnim karakteristikama, dolomiti u istraživanom profilu nalik su na kasnodijagenetske dolomite. Međutim, s obzirom na stupanj reda u raspodjeli Ca i Mg u kristalnoj strukturi i s obzirom na sastav, postoje znatne razlike između dolomita koji se nalaze iznad i dolomita koji se nalaze ispod boksitične gline. To pokazuje da su otopine koje su izvršile dolomitizaciju u gornjem dijelu profila i otopine koje su izvršile dolomitizaciju u donjem dijelu profila imale različiti molarni omjer Mg/Ca. Moguće je da je boksitična glina sprečavala prodor pornih otopina iz gornjeg dijela profila u donji i obratno.

Interstratificirani ilit/smektit u uzorku br. 12 predstavlja relativno uređeno nizanje ilitnih i smektitnih slojeva, s tim što udio smektitnih slojeva iznosi ~33%. Proces ilitizacije smektita za vrijeme dijagenoze vjerojatno se odvijao slično kao u reakciji koju navode Hower i dr., 1976 (cit. Šrodoň i Eberl, 1984):



Ekspandibilnost nastalog I/S ovisi o više faktora kao što su npr. temperatura, faktor vremena i koncentracija raspoloživog kalija. Stoga, na žalost, u skladu sa Šrodoňom i Eberlon (1984), ekspandibilnost I/S nije mogla poslužiti kao geotermometar.

Ilični materijal koji je fino disperzan u dolomitu u gornjem dijelu profila, predstavlja smjesu, koja uz dominantni čisti ilit sadrži i malo I/S. Udio smek-

titnih slojeva u I/S manji je od 15%. Kemijska analiza čiste frakcije ovog ilitičnog materijala nije načinjena. Ipak, strukturni parametri ilita i parametar *a* jedinične ćelije spinela koji je nastao nakon termičke dekompozicije ovog ilita ukazuju da ilit sadrži uz Al i dosta Mg i Fe. Vrijednosti *d*(060) ovog ilita i ilita iz dolomita u donjem dijelu profila (uzorak br. 2) praktički su jednake. Ovi detritalni iliti razlikuju se po sastavu od ilitne komponente u I/S iz uzorka br. 12, koja je vjerojatno nastala za vrijeme dijagenoze.

Primljeno: 18. XII. 1989.

Prihvaćeno: 7. V. 1990.

LITERATURA

- Barić, Lj. i Trubelja, F. (1984): Minerali Bosne i Hercegovine, Knjiga II – Nesilikati. – Svjetlost, 360–366, Sarajevo.
- Čović – Horvat, S., Šebečić, B., Bogdanović, M., Halamić, M. i Slovenec, D. (1990): Tehnoekonomski aspekti primjene uljnih škriljavaca Vrela Koreničkog u proizvodnji opeke. – Zbornik radova IV. Jugoslavenskog simpozija o bitumenu i asfaltu, Znanstveni savjet za naftu JAZU, serija C, knjiga 9, 337–342, Zagreb.
- Füchtbauer, H. und Goldschmidt, H. (1965): Beziehungen zwischen Calciumgehalt und Bildungsbedingungen der Dolomite. – Geol. Rundschau, 55, 29–40, Stuttgart.
- Hower, J. and Mowatt, T. C. (1966): The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. – Am. Mineral., 51, 825–854, Washington.
- Polšak, A., Crnko, J., Šimunić, An., Šimunić, Al., Juriša, M. i Šparica, M. (1978): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Bihać, 1–52, Sav. geol. zavod, Beograd.
- Šrodoň, J. and Eberl, D. D. (1984): Illite. In: Bailey, S. W. (ed.): Micas. Reviews in mineralogy, Vol. 13, Mineral. Soc. Am., Washington, D. C.
- Šćavničar, B. i Nikler, L. (1976): Staklasti tuf u lemeškim nasalgama Velike Kapele. – Geol. vjesnik, 29, 269–275, Zagreb.
- Šćavničar, S., Trubelja, F. and Sijarić – Pleho, G. (1968): Mineralogical and chemical properties of herzegovinan bauxites. – Travaux de ICSOBA, 5, 45–62, Zagreb.
- Šebečić, B., Slovenec, D. i Alajbeg, A. (1990): Kerogeni sedimenti Zubovića Drage iz Vrela Koreničkog. – Zbornik radova IV. Jugoslavenskog simpozija o bitumenu i asfaltu, Znanstveni savjet za naftu JAZU, serija C, knjiga 9, 251–258, Zagreb.
- Šinkovec, B. and Šiftar, D. (1979): Types and origin of gibbsite in bauxite deposits of Croatia, Yugoslavia. – Travaux de ICSOBA, 15, 91–98, Zagreb.
- Tomita, K. and Takahashi, H. (1985): Curves for the quantification of mica/smectite and chlorite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. – Clays and Clay Minerals, 33, 379–390.
- Velić, I. i Tišljarić, J. (1988): Litostratigrafske jedinice u dogeru i malmu zapadne Istre (zapadna Hrvatska, Jugoslavija). – Geol. vjesnik, 41, 25–49, Zagreb.
- Neobjavljeni radovi*
- Stojsavljević, M., Matić, J. i Velimirović, Z. (1986): Istraživanje kerogeno-bituminoznih naslaga Ličke Plješevice, područja Donji Lapac i Koreničko Vrelo. fond struč. dokum. INA-Naftaplina, Zagreb.

Clay minerals in the Upper Jurassic kerogenous sediments of Vrelo Koreničko, near Titova Korenica

D. Slovenec, B. Šebečić and D. Šiftar

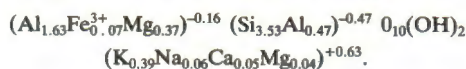
The results of mineralogical investigations of interstratified illite/smectite (I/S), bauxitic clay and illite from kerogenous Upper Jurassic beds of Vrelo Koreničko, locality Zubovića Draga, are described (Fig. 1).

The following symbols are used in the text:

A - anatase	I/S - interstratified	Kl - kaolinite
Ca - calcite	illite/smectite	M - mulite
D - dolomite	K - potassium feldspar	Py - pyrite
G - gibbsite	OC - amorphous organic	Q - quartz
Ge - goethite	component	S - smectite
Hm - hematite	X - unidentified	Sp - spinel
I - illite	mineral	

Interstratified illite/smectite is the dominant mineral in the clay lenses (sample 9) and in the clay layer (sample 12) having 10 to 15 cm in thickness, which is positioned between chert and dolomite (Fig. 1). Beside I/S the sample 12 also contains dolomite, potassium feldspar and quartz (Fig. 2a). A fraction of practically pure I/S, having the particle size $<1 \mu\text{m}$, was separated from this sample. X-ray diffraction patterns of separated I/S are shown in Figs. 2b, c (sample dried in air and heated at 600°C for 1 hour) and in Fig. 3 (sample with highly oriented grains, dried in air and treated also with ethylene glycol). In accordance with Šrodoň (cit. Šrodoň and Eberl, 1984) and with Tomita and Takahashi (1985) the analysed I/S represents a relatively ordered sequence of layers, with ~33% of smectite layers.

Chemical composition of the sample I/S is given in Table 2. The concentrations of exchangeable cations (meq/100 g) are: Mg=20.5, Ca=17.0, Na=1, K=0.0. According to these values the cation exchange capacity (CEC) amounts 38.5 meq/100 g. From the data in Table 2, and taking into account the fractions of exchangeable cations, the following chemical formula of the mineral was calculated on the basis of 11 oxygen atoms:



After heating the sample I/S at 960°C a spinel and an amorphous phase were formed (Fig. 2d), and after a further heating at 1100°C mulite was also detected (Fig. 2e). The unit-cell para-

meter of spinel is $a=8.091 \text{ \AA}$, this corresponding to a small degree of substitution of Al with Fe.

Bauxitic clay (sample 16) can be found in longitudinal and transversal cracks in a dolomite layer, (sample 15), having about 15 cm in thickness. It is connected with desiccation and cracking of carbonate mud and the subsequent filling of cracks with clay. The clay contains kaolinite, goethite, dolomite, hematite, gibbsite, small amount of potassium feldspar and anatase, very small amount of quartz, alophane, and an unidentified mineral, »X«.

Gibbsite was not found in Jurassic bauxitic materials in other localities in our country. Therefore, we have tried to confirm, by laboratory experiments, the field notion, that the described bauxitic clay was formed in the Upper Jurassic.

The analysis of insoluble residues of dolomite, which was taken above and below the bauxitic clay (Fig. 6, Table 3), shows that the material, represented now by sample 15, was sedimented in conditions of the most shallow sea water. It is possible that the bauxitic material, brought from the nearby land, was sedimented in the very shallow water. It is also possible that the bauxitic material was formed during a short emergence.

The dolomites above and below the bauxitic clay are late diagenetic, but they mutually differ in the Mg content. Therefore, the solutions, which produce dolomitization of limestones below and above the clay, had different molar ratios Mg/Ca. It follows that the clay, as a water-tight layer for such solutions, was at the same position before dolomitization as it is now.

These results prove the notion that the described bauxitic clay was formed in the Upper Jurassic. Accordingly, the detection of gibbsite in this clay would represent the first finding of gibbsite in Jurassic bauxitic materials in our country.

Illite is contained in all samples of cherts and dolomites. We selected a sample having fine particles of illite dispersed in dolomite 18. Dolomite contains 3% of insoluble residue, and the content of illite in this residue is ~70%. In accordance with Šrodoň (cit. Šrodoň and Eberl, 1984), this illite is a mixture

of a small amount of I/S and the dominant pure illite. The layer sequence in I/S is ISII, and the fraction of smectite layers is smaller than 15%. In octahedral layers illite contains beside Al a fair amount of Mg and Fe. Therefore, this detrital illite is rather different from the illite component of interstratified I/S in sample 12, which was probably formed during the diagenesis.