Mineraloška obilježja pliokvartarnih naslaga i pripadajućih tala prigorja Medvednice

Carevski, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:374968

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET

GEOLOŠKI ODSJEK

DIPLOMSKI RAD

MINEROLOŠKA OBILJEŽJA PLIOKVARTARNIH NASLAGA I PRIPADAJUĆIH TALA PRIGORJA MEDVEDNICE

Filip Carevski

Zagreb, veljača 2019.

Ovaj rad izrađen je na Mineraloško – petrografskom zavodu Geološkog odsjeka, pod vodstvom prof. dr. sc. Nenada Tomašića u sklopu diplomskog studija Geologija (smjer Geologija zaštite okoliša) na Prirodoslovno – matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvale

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentoru prof. dr. sc. Nenadu Tomašiću na pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem dipl. ing. Štefici Kampić na pomoći prilikom laboratorijskih analiza.

Sadržaj:

1. UVOD 1

1.1. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I GEOLOŠKA GRAĐA PODRUČJA.....2

1.2. MINERALI GLINA 5

1.2.1. Definicija minerala glina 5

1.2.2. Nastanak minerala glina 5

1.2.3. Struktura minerala glina 6

1.2.4. Klasifikacija minerala glina 8

2. MATERIJALI I METODE 11

2.1. UZORKOVANJE 11

2.2. IZDVAJANJE GLINOVITE FRAKCIJE 15

2.3. ODREĐIVANJE KAPACITETA IONSKE IZMJENE 17

2.4. METODA RENDGENSKE DIFRAKCIJE 24

2.4.1. Priprema uzoraka za rendgensku difrakciju 27

2.4.2. Izrada neorijentiranih preparata 28

2.4.3. Izrada orijentiranih preparata 28

3. REZULTATI 30

3.1. REZULTATI MJERENJA KAPACITETA KATIONSKE IZMJENE (CEC) 30

3.2. REZULTATI RENGDENSKE DIFRAKCIJSKE ANALIZE 34

3.2.1. Rezultati rendgenske difrakcijske analize neorijentiranih preparata…….35

3.2.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize orijentiranih preparata……..……...39

3.3. REZULTATI ODREĐIVANJA UDJELA Fe-Mn-Al OKSIDA…….....58

4. RASPRAVA 60

5. ZAKLJUČAK 64

6. LITERATURA 65

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno – matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

MINEROLOŠKA OBILJEŽJA PLIOKVARTARNIH NASLAGA I PRIPADAJUĆIH TALA PRIGORJA MEDVEDNICE

FILIP CAREVSKI

Rad je izrađen: Mineraloško – petrografski zavod, Geološki odsjek
Prirodoslovno – matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

Sažetak: Ovaj rad se bavi proučavanjem zaglinjenih sedimenata pliokvartarne starosti iz profila s tri lokaliteta jugoistočnog prigorja Medvednice (Horvtovac, Dotrščina, Oporovec). Iz uzoraka su laboratorijskim postupcima za potrebe izrade orijentiranih preparata uklonjeni su organska tvar i Fe-Al-Mn oksidi/oksihidroksidi. Metoda rendgenske difrakcijske analize provedena je na neorijentiranim i orijentiranim preparatima. Neorijentirani preparati pokazali su cjelokupni sastav prije uklanjanja organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/oksihidroksida, dok su na orijentiranim preparatima identificirani samo minerali glina na temelju karakterističnih bazalnih maksimuma. U neorijentiranim preparatima određeni su kvarc, muskovit, plagioklas, vermikulit, klorit i kaolinit, a u orijentiranim preparatima utvrđeni su maksimumi smektit-klorita, klorita, dioktaedrijskog vermikulita, illita, dioktaerijskog vermikulit-tinjca, smektita, dioktaedrijskog illita i kaolinit-smektita. Kapacitet kationske izmjene (CEC) mjeren je pomoću bakrovog etilendiaminskog kompleksa na uzorcima prije i nakon uklanjanja prethodno spomenutih faza. Vrijednosti CEC-a su uglavnom veće kod uzoraka s većih dubina zbog nešto većeg postotka bubrećih glina u uzorcima.

Ključne riječi: minerali glina, tlo, Medvednica, organska tvar, Fe-Al-Mn oksida/oksihidroksidi, rendgenska difrakcija, CEC
Rad sadrži: stranica I- VI, 66, slika 33, tablica 21, literaturnih navoda 15
Jezik izvornika: hrvatski
Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Horvatovac 102a, Zagreb
Mentor: Dr.sc. Nenad Tomašić, redoviti profesor
Ocjenjivači: Dr. sc. Nenad Tomašić, redoviti profesor
Rad prihvaćen: 18.02.2019.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master's thesis

MINERALOGICAL PROPERTIES OF PLIOQUATERNARY DEPOSITS AND OVERLAYING SOILS IN THE SOUTHEASTERN SLOPES OF MEDVEDNICA

Thesis completed in: Division of Mineralogy and Petrology
Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb
Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

The aim of this Master's thesis was to determine mineralogical properties of plioquaternary deposits from the profiles on the three sites of the southeastern slopes of Medvednica (Horvath, Dotrščina, Oporovec). The samples were subjected to laboratory procedures for the purpose of making the orientated preparations, with organic matter and Fe-Al-Mn oxide / oxyhydroxides removed. X-ray diffraction analysis was performed on unoriented and oriented samples. Unoriented preparations showed the entire composition prior to removal of organic matter and Fe-Al-Mn oxide / oxyhydroxide, while clay minerals were identified on the orientated preparations based on the characteristic basal maximum. Quartz, muscovite, plagioclase, vermiculite, chlorite and kaolinite were determined in unoriented preparations, and in the orientated preparations the maximum of smectite-chlorite, chlorite, dioctahedral vermiculite, illite, dioctahedral vermiculite, smectite, dioctahedral illite and kaolinite-smectite were determined. The cation exchange capacity (CEC) was determined using copper ethylenediamine complex and it was measured before and after removal of organic matter and Fe-Al-Mn okside/hidrokside. CEC values are generally higher in samples of higher depth due to a slightly higher percentage of clay minerals in samples.

Keywords: clay minerals, soil, Medvednica, organic matter, Fe-Al-Mn oxides/oxyhydroxides, X-ray diffraction, CEC
Thesis content: pages I-VI, 66, figures 33, tables 21, references 15
Original in: Croatian
Thesis deposited in: Central Geological Library, Horvatovac 102a, Zagreb
Supervisor: PhD. Nenad Tomašić, professor
Reviewers: PhD. Nenad Tomašić, professor
Thesis accepted: 18.02.2019.

1. UVOD

Minerali glina su grupa hidratiziranih aluminosilikata koju karakterizira veličina čestica manja od 0,002 mm (C.D. Barton, 2002). Iako u geologiji postaje zastupljena tek u prvoj polovini dvadesetog stoljeća zbog razvoja analitičkih tehnika, ona je kao materijal poznata tisućama godina. Prvi narodi prepoznali su njezin potencijal u gradnji te ju koristili kao prvi građevinski materijal, a uz to, kroz stoljeća se koristila od lončarenja do kozmetike. Naime, zbog malog volumena čestica gline imaju veliku reakcijsku površinu, što, uz kapacitet ionske zamjene, bubrenje i adsorpcijska svojstva doprinosi širokoj upotrebi glina.

Ovaj će se rad fokusirati na zaglinjene sedimente pliokvartarne starosti iz profila s tri lokaliteta jugoistočnog prigorja Medvednice (Horvatovac, Dotrščina, Oporovec). Promatrat će se mineralni sastav sedimenta i naliježućeg tla, a osobito će se istražiti sastav zajednice minerala glina, te njegova moguća varijacija kroz istraživane profile.

Metode korištene u istraživanju su uzorkovanje, kvalitativna fazna analiza rendgenskom difrakcijom (orijentirani i neorijentirani preparati) uključujući selektivno otapanje faza u uzorcima te kationski kapacitet izmjene (CEC).

1.1 GEOGRAFSKI POLOŽAJ I GEOLOŠKA GRAĐA PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

Područje istraživanja obuhvaća jugoistočnu padinu Medvednice. Medvednica je cjelovit planinski masiv koji se proteže u smjeru sjeveroistok-jugozapad, dugačka je 42 km i široka 9 km u najširem dijelu. Najviši vrh je Sljeme visine 1035 m. Površina Medvednice je 240 km^2. U širim razmjerima, planina Medvednica nalazi se na području jugozapadnog dijela Panonskog bazena, koji se nalazi između Alpa na zapadu, Karpata na sjeveru i istoku te Dinaridima na jugu i jugozapadu. Sa sjevera omeđuje grad Zagreb te je okružena rijekom Lonjom, Krapinom i Savom.

Medvednica je vrlo složene geološke građe, a nalaze se na razmeđi dvije geotektonske megajedinice: Tisije na istoku (koja uglavnom ima elemente Karpata, a usvojim južnim dijelovima i Dinarida) te Pelso na zapadu koja ima istočnoalpski karakter. Između te dvije megajedinice provlači se Srednjotransdanubijska zona, ograničena Periadriatsko-balatonskom rasjednom zonom na sjeverozapadu i Zagreb-Zemplen rasjednim sustavom na jugoistoku, a sadrži alpske i dinaridske tektonostratigrafske jedinice te predstavlja prijelaznu zonu između Alpa i Dinarida. S obzirom da se svojim jugozapadnim dijelomprostire na području Hrvatskog zagorja, naziva se i Zagorsko – srednjotransdanubijska zona i nastavlja se u smjeru sjeveroistoka u zapadnu Mađarsku (Pamić & Tomljenović 1998; Pamić 1999).

Prema Šikiću (1995) Medvednica se sastoji od niskometamorfnog kompleksa, kompleksa ofiolitnog melanža, neogenskih plio-kvartarnih naslaga i gornjokredno-paleocenskih naslaga. Kompleks ofiolitnog melanža izgrađuju različite vrste magmatskih i sedimentnih stijena u formi većih i manjih blokova koji su izmiješani i uklopljeni u matriksu kojeg čine crni šejlovi. Ofiolitnu sekvenciju čine bazalti MORB-tipa, najčešće izmijenjeni u spillite. Uz dominantne bazične efuzivne stijene u ofiolitnom melanžu pronađeni su i veliki blokovi gabra i dijabaza te u manjoj mjeri i ultrabazičnih stijena.

Niskometamorfni kompleks izgrađuju različite vrste stijena koje mogu biti ortometamorfne i parametamorfne stijene. Ortometamorfne stijene ovog kompleksa čini zeleni škriljavac. Parametamorfnu grupu stijena čine slejtovi, filiti, mramori i kvarciti te zeleni škriljavci nastali iz piroklastičnih protolita.

Gornjokredno-paleocenske naslage Medvednice započinju masivnim, crvenim konglomeratima s proslojcima pješčenjaka i crvenih siltita santondonjokampanske starosti. Na konglomeratima leže debelo uslojeni pješčenjaci s izraženom kosom i paralelnom laminacijom. Nakon toga pješčenjaci prelaze u šejlove sa sporadičnim lećama pješčenjaka na koje se kontinuirano nastavljaju sivi, uslojeni biomikriti s globotrunkanama gornjokampanske starosti. Nakon mikrita dolaze turbiditne sekvencije koje se talože na bazenskoj padini i na dnu bazena. Litofacijesne značajke paleocenskih naslaga su djelomično poznate zato što su izdanci sporadični, ali oni dokazano sadrže siltitne i pjeskovite lapore u izmjeni s pješčenjacima i konglomeratima.

Trijaske naslage JZ Medvednice izgrađene su od karbonatnih i klastičnih stijena. Na jugozapadnoj Medvednici nalazimo tri vrste trijaskih naslaga: donjotrijaske, srednjotrijaske i gornji trijas. Za donji trijas su karakteristične sajske naslage; terigeni i plitkomorski, tinjčasti pješčenjaci i siltiti, u izmjeni s ooidnim vapnencima koji prelaze u kampilske naslage; sive, pločaste vapnence i dolomite. Srednji trijas čine gromadasti i dolomitizirani vapnenci te dolomiti pretpostavljene anizičke starosti.

Gornji trijas (norik i ret) čine stromatolitni dolomiti koji se talože u tri ciklusa. U prvom ciklusu taloži se subtajdalni mikrokristalni dolomit, odnosno dolomikrit; u drugom intertajdalni LLH stromatolitni dolomit i u trećem fenestralni dolomit s jasnom laminacijom i sporadično desikacijskim pukotinama i geopetalnim strukturama što upućuje na trend oplićavanja.

Neogenske plio-kvartarne naslage su najmlađi strukturni kompleks stijena i čine navlaku. Neogenske naslage diskordantno leže na paleozojskim stijenama podloge, te su načinjene od konglomerata, šljunaka, krupnozrnatog pijeska i pješčenjaka, silta i pjeskovitih lapora te

laporovite gline. Sadrže endemsku faunu mekušaca, ljušturice ostrakoda i skelete riba. Sedimenti karpata su zelenkasto-smeđosivi, pjeskovito-siltni i glinoviti lapori. Badenske su naslage rasprostranjene duž padina cijele Medvednice i pretežno su građene od vapnenačkih stijena kao što su konglomeratični pješčenjaci, bioklastični vapnenci (litavci), laporoviti vapnenci i lapori. U sarmatu se pojavljuju pjeskoviti, siltni i glinoviti lapori, ugljevite gline i laporoviti vapnenci, a osobit je facijes žućkastih tankopločastih do laminiranih lapora uz ostatke riba i školjkaša. Sedimenti gornjeg miocena okružuju starije miocenske sedimente i stijene iz podloge neogena. Razvijeni su u facijesima Croatica, Banatica, Abichi i

Rhomboidea naslaga. Iako se prema tradicionalnoj podjeli gornjeg miocena u Republici Hrvatskoj Croatica i Banatica naslage svrstavaju u panonski kat, a Abichi i Rhomboidea u pontski, u novijim radovima čitavo razdoblje gornjeg miocena pripada panonu (Grizelj, A., Tibljaš, D., Kovačić & M., Španić, D. (2011). Panonski sediment čine lapori do vapnenci (*"Croatica naslage"*) te svijetlosivi do žućkastosivi lapori (*"Banatica naslage"*) u kojima može biti proslojaka ili leća terigenih klastita.

Na panonske naslage naliježu donjopontski (odnosno, prema novijim radovima gornjopanonski) sivi lapori te glinovito-pjeskoviti lapori (*"Abichi naslage"*) i gline koji prelaze u slabo vezane do nevezane glinovite pijeske i siltove (*"Rhomboidea naslage")*. Pliocenske naslage sastoje se od izmjene gline, silta, pijeska i sitnozrnatog šljunka. Pliokvartarne naslage pokazatelj su pliocenskih tektonskih pokreta koji su doveli do današnjeg geomorfološkog izgleda Medvednice, a sastoje se od nesortiranih šljunaka, pijesaka, siltova i glina fluvijalno jezerskog podrijetla. Kvartarni sedimenti su deluvijalno-proluvijalni i od posrednog su značenja u direktnoj građi planine. Uz njih se pojavljuju i pleistocenski močvarni prapor, kopneno beskarbonatni prapor i glinovito-siltni kopneni les.

1.1 MINERALI GLINA

1.1.1 Definicija minerala glina

Pojam „glina“ se definira na različite načine. Mineralozi definiraju gline kao uslojene silikatne minerale (filosilikate) ili druge minerale koji se ponašaju plastično, a pri žarenju i sušenju postaju krut materijal. Pojam "glina" također se može odnositi na tlo ili sediment. Većina geologa glinama naziva mineralne čestice u tlu čija je veličina manja od 0,002 mm (2 mikrona) (Guggenheim and Martin, 1995). Sedimentolozi naziv glina koriste pri definiranju veličina čestica manjih od 0,004 mm, dok kemičari taj naziv koriste za čestice manje od 0,001 mm. Kemijski, gline su uglavnom građene od silicija, aluminija i vode s određenom količinom željeza, alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata.

1.1.2 Nastanak minerala glina

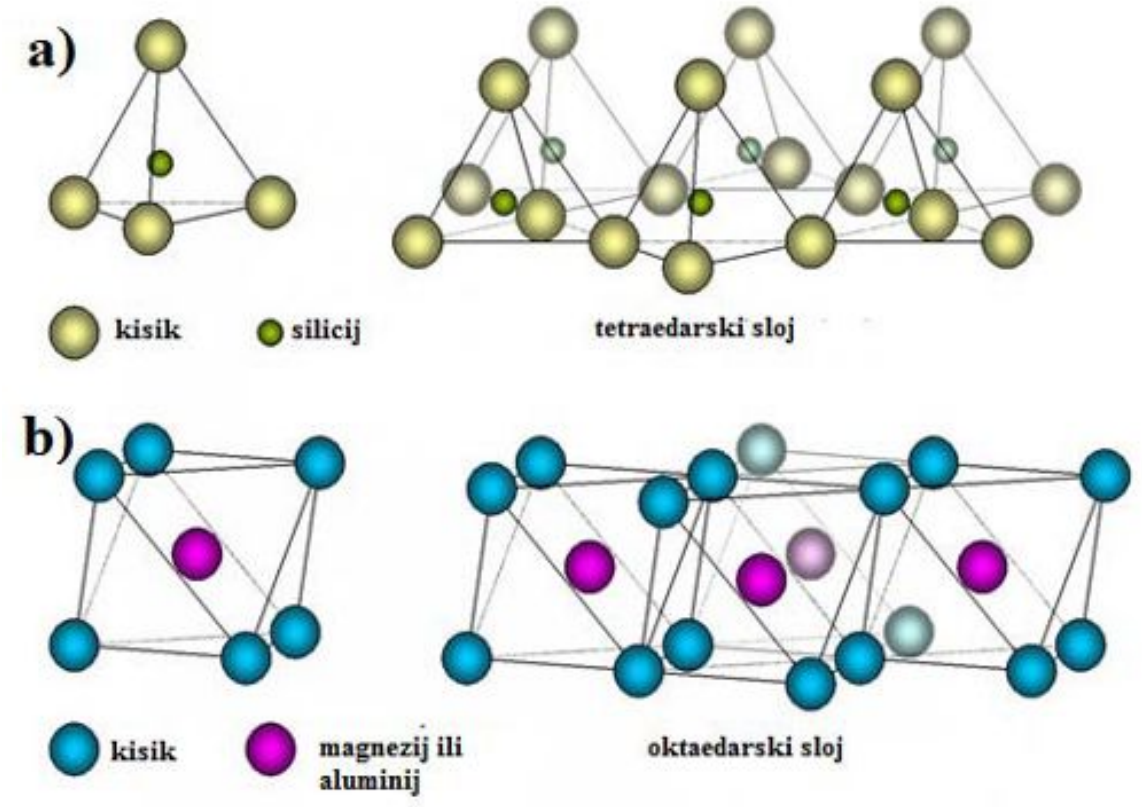
Minerali glina se odnose na skupinu hidratiziranih aluminosilikata u kojoj dominiraju čestice veličine manje od 0,002 mm. Ti minerali su kemijskim sastavom slični primarnim mineralima Zemljine kore. Procesima trošenja i erozije dolazi do transformacije pravilnog rasporeda atoma i iona u njihovoj strukturi. Primarni minerali se formiraju pri povišenim vrijednostima temperature i tlaka te obično nastaju iz magmatskih i metamorfnih stijena. Unutar Zemljine kore takvi minerali su relativno stabilni, ali dolaskom na površinu mogu postati nestabilni te je moguće da se od njih formiraju sekundarni minerali. Iako neki od otpornijih primarnih minerala (kvarc, tinjci i neki feldspati) mogu opstati u tlima, drugi manje otporni minerali (pirokseni, amfiboli) su skloni trošenju i od njih se formiraju sekundarni minerali. Sekundarni minerali koji nastaju na taj način rezultat su alteracija primarne strukture minerala ili neoformiranja procesima precipitacije ili rekristalizacije. Oni su obično filosilikati s SiO_4^{4-} tetraedrom kao osnovnom gradbenom jedinicom (Barton & Karathanasis, 2002).

1.1.3 Struktura minerala glina

Svojstva minerala glina uvjetovana su kemijskim sastavom, geometrijskim rasporedom atoma i iona, te električnim silama koje ih vezuju zajedno. Osnovne gradbene jedinice minerala glina su paketi tetraedarskih i oktaedarskih slojeva koji se međusobno povezuju preko zajedničke ravnine građene od O^{2-} atoma iz vrhova tetraedara koji zamjenjuju hidroksilne skupine iz jedne ravnine oktaedarskog sloja.

SiO_4 tetraedre gradi centralni silicijev atom okružen sa četiri kisikova atoma, svaki u svom kutu tetraedra. Niz SiO_4^{4-} tetraedara međusobno povezanih vodoravno pomoću zajedničkih kisikovih aniona tvore heksagonsku mrežu koju nazivamo tetraedarski sloj. Dio silicija može biti zamijenjen aluminijem. U oktaedarskom sloju aluminij, magnezij ili željezo tipično služe kao koordinirajući kation i uvijek su okruženi s sa 6 atoma O^{2-} ili OH^-. Horizontalno spajanje više oktaedara čini oktaedarski sloj. Oktaedri se spajaju međusobno preko zajedničkih bridova, dok se tetraedri spajaju preko zajedničkih vrhova.

Strukturni raspored opisanih elemenata stvara predložak za silikatne minerale glina, no zbog izomorfne zamjene iona unutar kristalne rešetke sastav često varira.



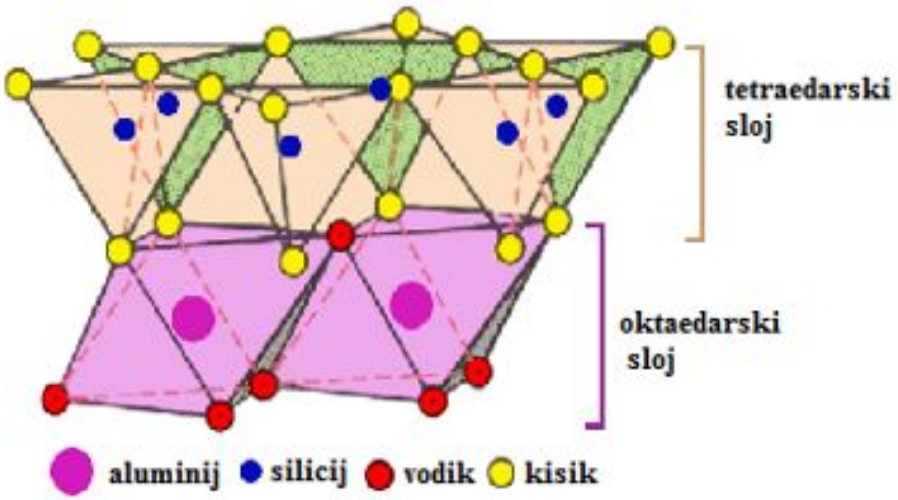
Slika 1 a) Prikaz SiO_4^{4-} tetraedra (lijevo) i tetraedarskog sloja (desno); b) prikaz oktaedra (lijevo) i oktaedarskog sloja (desno). URL 2.

1.1.4 Klasifikacija minerala glina

Minerali glina se na temelju broja i rasporeda tetraedarskih i oktaedarskih paketa dijela na tri tipa:

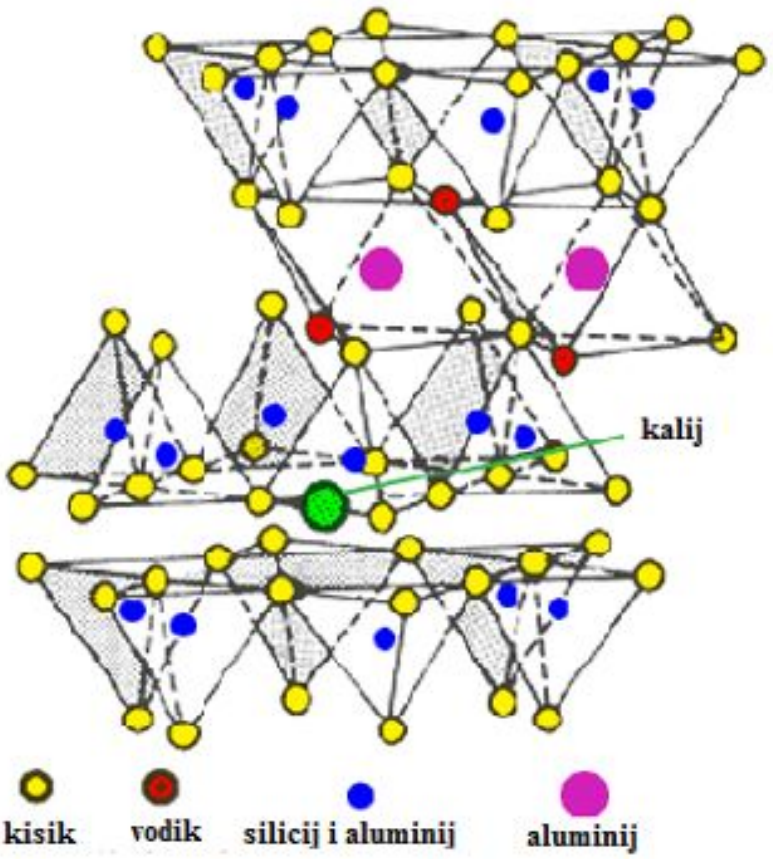
- 1:1 tip (T-O) glina,
- 2:1 tip (T-O-T) glina,
- 2:1:1 tip (T-O-T O) glina.

Kod 1:1 gline, jedan sloj u strukturi je sastavljen iz jedne ravnine tetraedara i jedne ravnine oktaedara. Najpoznatiji član ove grupe je kaolinit. Tetraedarska i oktaedarska ravnina su međusobno povezane preko kisikovih atoma koje dijele silicijevi i aluminijevi kationi, svaki iz svoje ravnine. Slojeve skupa drže vodikove veze. Kod ovog tipa glina ne dolazi do bubrenja u vodi zbog jakih vodikovih veza. Kationi i voda ne mogu ući između slojeva 1:1 tipa glina. Izomorfna zamjena Si^{4+} i Al^{3+} u ovom tipu minerala je zanemariva.



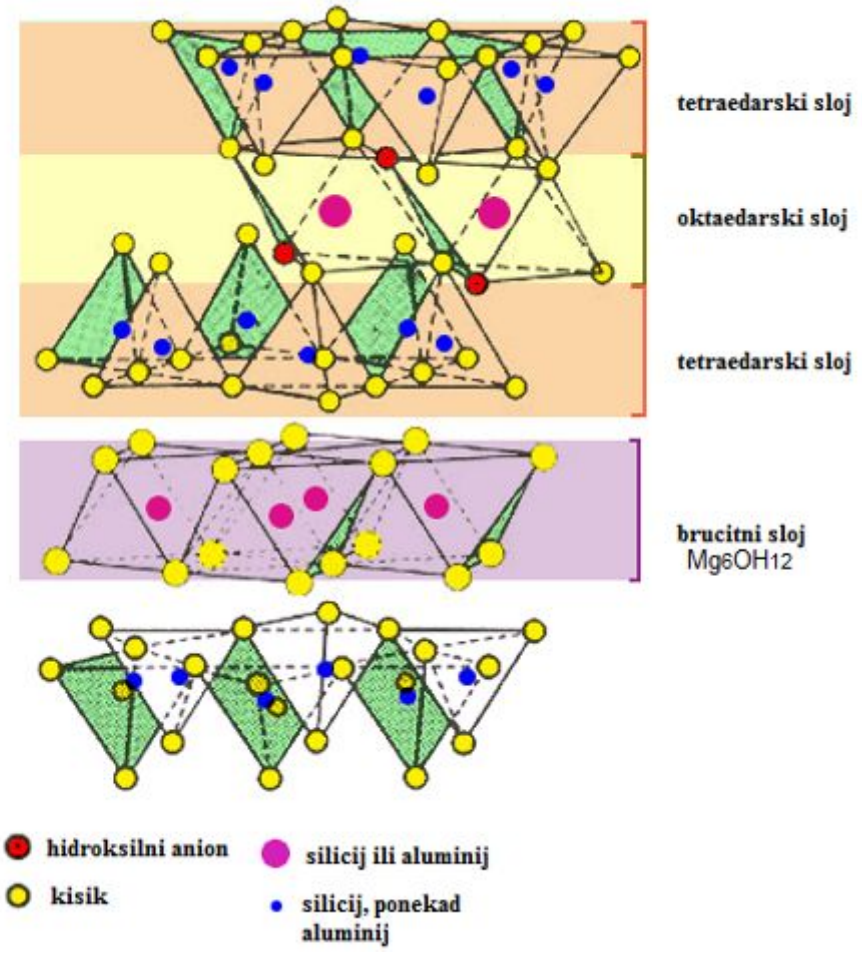
Slika 2. Struktura kaolinita

Kod druge grupe glina, 2:1 gline sloj je sastavljen iz dvije tetraedarske ravnine između kojih se nalazi ravnina oktaedara. Tri grupe imaju ovu kristalnu strukturu: grupa tinjaca koji ne bubre, te smektiti i vermikuliti koji bubre.



Slika 3. Struktura illita.

Grupa 2:1:1 još se naziva i kloritna grupa minerala. U tipičnoj kloritnoj kristalnoj strukturi izmjenjuju se 2:1 slojevi sa oktaedarskim slojevima koji većinom sadrže magnezij. Tako nastaje tip sloja 2:1:1. Negativni naboj klorita je otprilike sličan naboju illita, a slabiji je od negativnog naboja vermikulita ili smektita. Veličina čestica i vanjske površine klorita su također slični onima hidrotinjaca i zbog toga nije moguća apsorpcija vode .



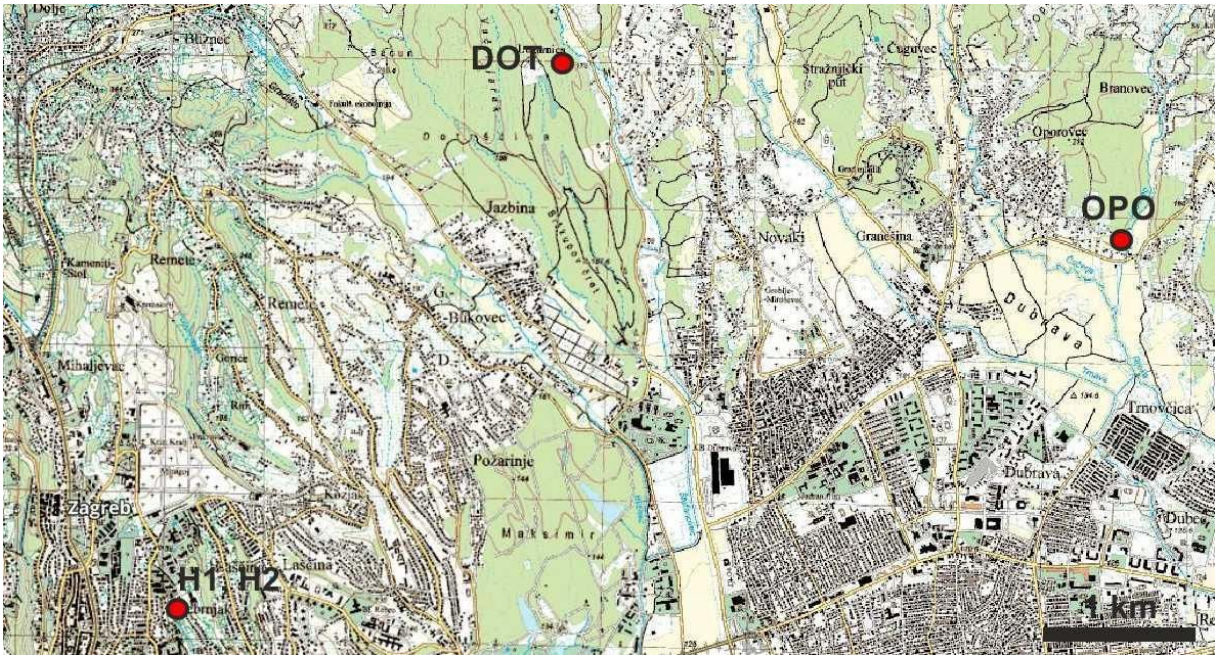
Slika 4. Struktura klorita.

2. MATERIJALI I METODE

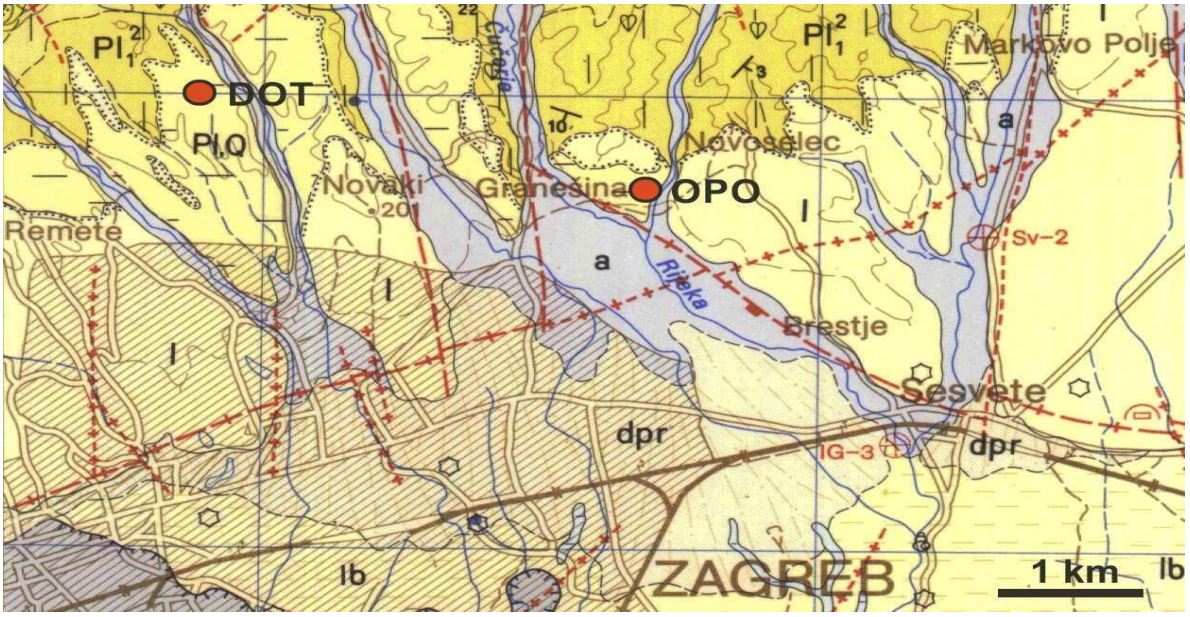
2.1 UZORKOVANJE

Uzorci su prikupljeni s tri različita lokaliteta jugoistočnog prigorja Medvednice i to: Dotrščina, Oporovec, Horvatovac. Na svakom lokalitetu prikupljena su najmanje tri uzorka čije će dubine biti nabrojene po lokalitetima. S prvog lokaliteta, Dotrščine, uzeta su tri uzorka s dubina 25 cm, 1.2 m i 3m. S drugog lokaliteta, Oporovec, uzorci su uzeti sa dubina od 25 cm, 40 cm i 70 cm. S trećeg lokaliteta na Horvatovcu, uzorci su vađeni iz bušotine s dubine 25 cm, 60 cm, 70 cm, 125 cm, 150 cm i 225 cm. Prva dva lokaliteta nalaze se u šumi, stoga su mjesta iskopina bila prekrivena vegetacijom (Slika 5), dok su na trećem lokalitetu uzorci izuzeti iz jezgara dvije bušotine na livadi predviđenoj za gradnju BGG-zgrade Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Točni položaji izdanaka prikazani su na topografskoj karti (Slika 6) i na geološkim kartama (Slika 7, 8).

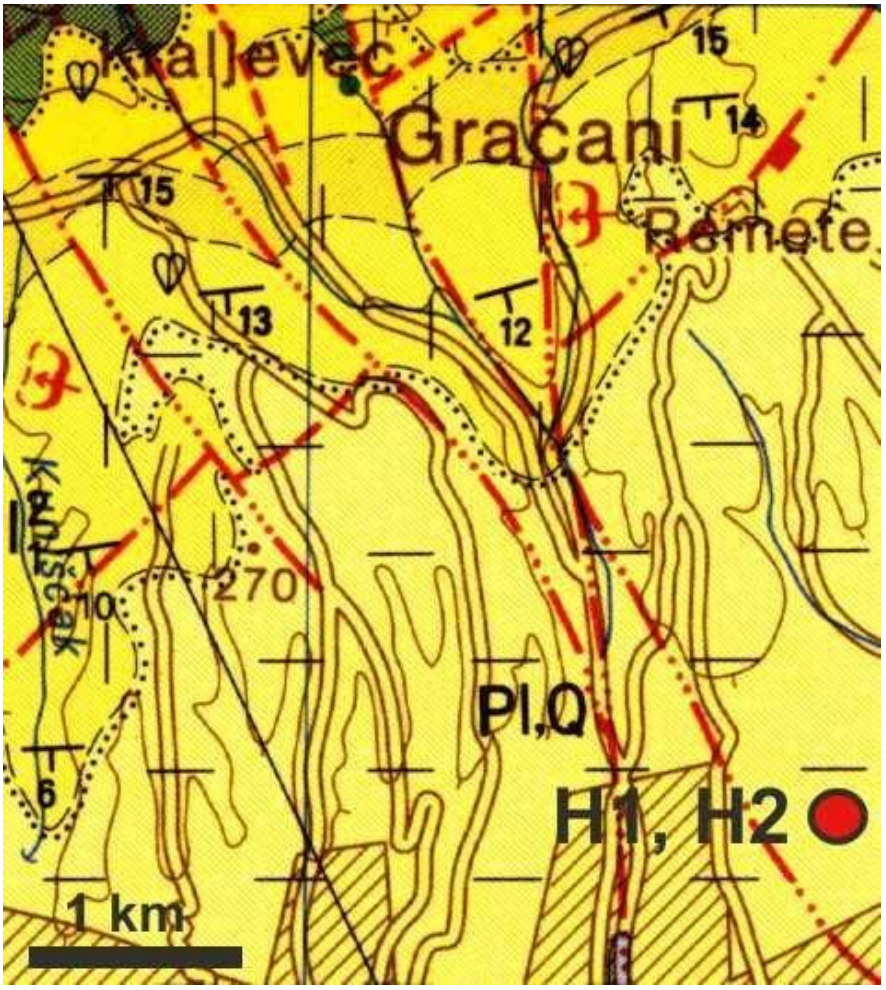
Slika 5. Izdanak na lokalitetu Oporovec.



Slika 6. Položaj točaka uzorkovanja: Dotrščina (DOT), Oporovec (OPO), Horvatovac (H1, H2)



Slika 7. Isječak iz osnovne geološke karte s označenim točkama uzorkovanja (1. Dotrščina, 2. Oporovec)(OGK List Ivanić Grad 1:100 000)



Slika 8. Isječak iz osnovne geološke karte s označenim točkama uzorkovanja Horvatovac (H1, H2)(OGK List Zagreb, 1:100 000)

Tablica 1. Popis uzorkovanih uzoraka

Oznaka uzorka	Lokalitet	Dubina uzorkovanja
DOT1 25 cm	Dotrščina	25 cm
DOT1 1.2 m	Dotrščina	1.2 m
DOT1 3 m	Dotrščina	3 m
OPO1 25 cm	Oporovec	25 cm
OPO1 40 cm	Oporovec	40 cm
OPO1 70 cm	Oporovec	70 cm
H1 25 cm	Horvatovac	25 cm
H1 60 cm	Horvatovac	60 cm
H1 125 cm	Horvatovac	125 cm
H1 225 cm	Horvatovac	225 cm
H2 25 cm	Horvatovac	25 cm
H2 70 cm	Horvatovac	70 cm
H2 150 cm	Horvatovac	150 cm
H2 250 cm	Horvatovac	250 cm

2.2 IZDVAJANJE GLINOVITE FRAKCIJE

Za potrebe ovog rada bilo je potrebno dobiti što čišću glinovitu frakciju sa što manje mineralnih i drugih primjesa. To je postignuto uklanjanjem organske tvari, Fe-Al-Mn oksida i hidroksida iz uzoraka. U uzorcima nije utvrđena karbonatna komponenta.

Izdvajanje organske tvari izvršeno opreznim ulijevanjem 15 % vodikovog peroksida u uzorke te je sve skupa povremeno pomiješano staklenim štapićem kako bi se brže uklonila sva organska materija iz uzorka.

Nakon izdvojene organske tvari iz uzorka je bilo potrebno ukloniti Fe-Al-Mn okside/oksihidrokside Tammovim reagensom koji se priprema otapanjem 16,15 g amonij oksalata $(NH_4)C_2O_4 \times H_2O$ i 10,90 g oksalatne kiseline $COOH\text{-}COOH \times 2H_2O$. Amonij oksalat i oksalatna kiselina se zasebno otapaju u odvojenim čašama te se nadolijevaju u odmjernu tikvicu u 900 ml destilirane vode. Zatim se do oznake od 1000 ml dodaje destilirana voda. Cilj je dobiti homogenu otopinu, što se može postići brzim miješanjem. Nakon toga treba provjeriti pH otopine te ukoliko je pH manji od 3, dodavanjem koncentriranog amonijaka pH dovesti do 3. U suprotnom, ako je pH veći od 3, dodaje se 0,2 M oksalatne kiseline.

Za svaki od 14 uzoraka napravljene su po 4 odvage. U 56 plastičnih kiveta stavljeno je približno 0,5 g sušenog uzorka iz kojeg je prethodno izdvojena organska tvar. U kivete je dodano 50 ml Tammovog reagensa te se sve skupa treslo na treselici 4 sata pri 250 rpm u tami kako bi Tammov reagens što bolje izreagirao s uzorkom. Nakon što je proces trešnje završen potrebno je uzorke centrifugirati 10 min pri 3500 rpm. U slučaju da otopina nije bistra, uzorak je potrebno resuspendirati, dodati 3 kapi Superfloca, te ponovno iscentrifugirati. Tekućina iznad taloga se dekantira, a talog se ispire pomoću destilirane vode na centrifugi u trajanju od 10 min pri 3500 rpm. Svako ispiranje se ponavlja tri puta, a bistra tekućina iznad taloga se dekantira. Nakon ispiranja talog se vadi iz kiveta te stavlja na satna stakalca i ostavi nekoliko dana na sušenju. Dio suhog uzorka treba odvojiti za analizu kapaciteta kationske izmjene, a drugi dio za izradu orijentiranih preparata. Dekantirani Tammov reagens poslan je se na

analizu da bi se utvrdila količina Fe-Al-Mn oksida i hidroksida (tablica 1). Udio navedenih oksida određen je spektrometrijskim određivanjem koncentracije Fe, Mn i Al u otopini metodom induktivno-spregnute plazme – atomska emisijska spektrometrija (ICP-AES), te naknadnim preračunavanjem u okside navedenih elemenata.

2.3 ODREĐIVANJE KAPACITETA KATIONSKE IZMJENE

Minerali grupe glina imaju svojstvo adsorbiranja određenih kationa i aniona, koje onda zadrže u takvom obliku da ih je lako zamijeniti s nekim drugim kationom ili anionom koji se nalaze u vodenoj otopini. Reakcije zamjene odgovaraju stehiometrijskim odnosima. Pri tome ne dolazi do promjene kristalne strukture minerala, jer se tzv. izmjenjivi kationi i anioni nalaze između i na rubovima strukturnih (tetraedarskih i oktaedarskih) elemenataNajčešći izmijenjujući kationi su Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Al^{3+}.

Gline mogu imati različite električne naboje ovisno o paketima koje čine različiti omjeri tetraedara i oktaedara. Negativni naboji nastaju uslijed izomorfnih zamjena. Površinski naboji neutralizirani su česticama suprotnog naboja koje su vezane za njega.

Kapacitet kationske izmjene (CEC=*cation exchange capacity)*, tj. broj kationa u izmjeni, vrši se poznatim kationima. Mjeri se koliko će neki materijal otpustiti kationa kada se nalazi u otopini s nekim drugim kationima. Izražava se u mEq/100 (miliekvivalenti na 100 g).

Minerali glina općenito imaju veliku vrijednost CEC-a (Tablica 2).

Tablica 2. Vrijednosti specifične površine i CEC-a za najčešće minerale glina (izvor: Young & Warkentin, 1975; Van Olphen & Fripiat, 1979).

MINERAL	**svojstvo bubrenja**	**specifična površina (BET) (m2/g)**	**CEC(meq/100 g)**
Montmorillonit	da	600-800	65-140
Illit	ne	~100	25
Klorit	ne	80	25
Vermikulit	da	250	150
Kaolinit	ne	6-25	5-15

Količina izmijenjenih kationa također ovisi i o vrsti minerala, temperaturi, pH, koncentraciji i selektivnosti minerala prema određenim kationima (Tibljaš, 2011). Laboratorijska mjerenja CEC-a obavljaju se pri neutralnim vrijednostima pH. CEC analize se provode korištenjem različitih kationa. Svi kationi nemaju istu moć zamjene. Po Way-u redoslijed vezanja je Na^+ , K^+ , Ca^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+ . Za potrebe ovog rada korišten je bakrov etilen-diaminski kompleks $[Cu(en)_2]^{2+}$. Sastav bakrovog etilen-diaminskog kompleksa ostaje nepromjenjiv u vodenim otopinama kod pH 6-8 i postojan je u glinama (Bergaya & Vayer, 1997; Amman et al., 2005)

Kvantitativna analiza provodi se spektrofotometrijom koja se temelji na mjerenju količine apsorbirane monokromatske svjetlosti koju apsorbira otopina neke obojane supstancije. Apsorpcija je proces u kojem neka kemijska vrsta prisutna u propusnoj sredini smanjuje intenzitet neke frekvencije elektromagnetskog zračenja. Količina apsorbirane svjetlosti (apsorbancija) direktno je proporcionalna koncentraciji obojane supstance u otopini.

Koncentracija analizirane tvari temelji se na Beer-Lambertovom zakonu koji izražava funkcijski odnos između apsorbancije i koncentracije:

A=log(I/I0)= Ɛ c L

Gdje je: A= apsorbancija

I0= intenzitet upadnog svijetla

I= intenzitet propuštenog svijetla

Ɛ= apsorpcijski koeficijent

c=koncentracija

L=duljina puta zračenja kroz uzorak

Prije svakog spektrofotometrijskog mjerenja potrebno je izraditi baždarni pravac (kalibracijska krivulja) na temelju standarda s tri koncentracije $[Cu(en)_2]^{2+}$ (Slika 9) i pripadajućih vrijednosti apsorbancija.

Određivanje se vrši u dvije paralelne probe, a temelji se na razlici u koncentracijama između bakrovog etilen-diaminskog kompleksa prije i poslije tretiranja uzoraka. Spektrofotometrijska kvantitativna analiza provedena je pomoću spektrofotometra HACH DR/4000 (Slika 10).

Slika 9. Pripremljeni standard za izradu kalibracijske krivulje za potrebe CEC mjerenja

Slika 10 Spektrofotometar HACH DR/4000.

Otopina bakrovog etilen-diaminskog kompleksa dobiva se tako da se 31,9 g $CuSO_4$ otopi u destiliranoj vodi i razrijedi do ukupnog volumena od 200 ml. Dobivena otopina je koncentracije 1 mol/dm^3. Zatim se 33,33 ml čistog etilen-diamina koncentracije 15 mol/dm^3 razrijedi u destiliranoj vodi do volumena 0,5 dm^3 a dobivena otopina je također 1 mol/dm^3.Zatim se 10 ml otopine $CuSO_4$ doda u 20,5 ml otopine etilen-diamina i razrijedi s destiliranom vodom do volumena 1 dm^3. Dobivena otopina kompleksa koncentracije je 0,01 mol/dm^3.

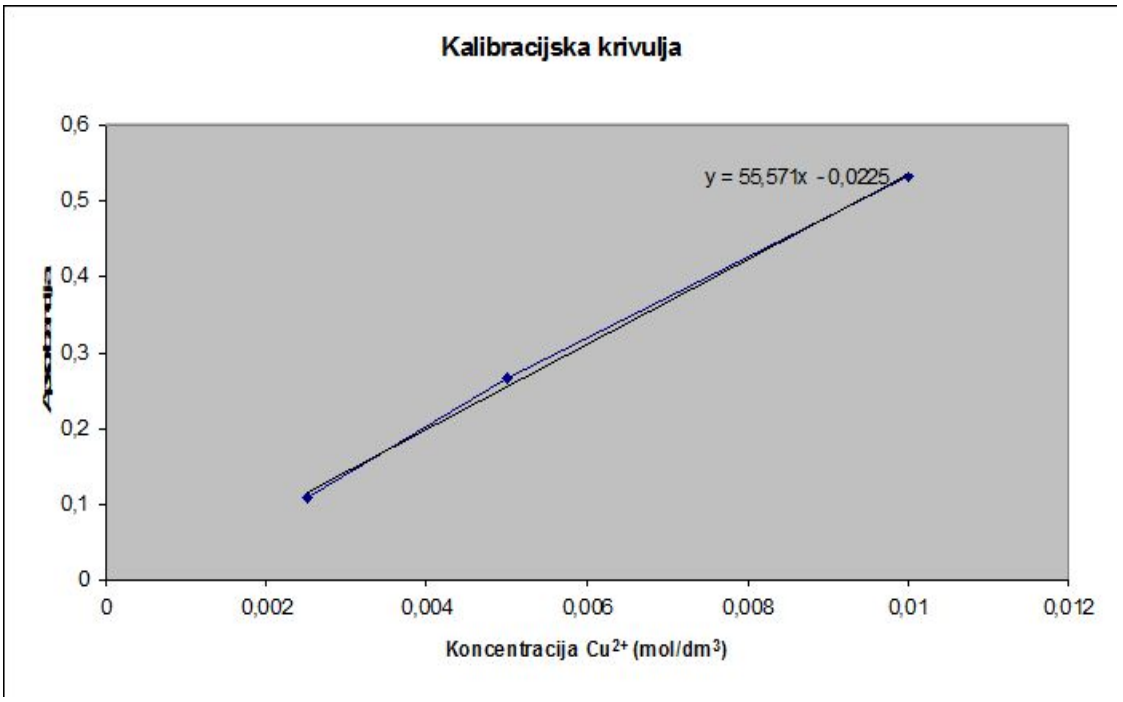
Prvo CEC mjerenje izvedeno je na uzorcima prije uklanjanja organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida, a nakon uklanjanja njihova uklanjanja provedeno je drugo CEC mjerenje.

Za potrebe CEC analize na analitičkoj vagi izvagano je 200 mg svakog uzorka u kivetu volumena 50 ml. Uzorci su prethodno osušeni na 105°C 24 sata. U kivete sa uzorcima dodano je 8 ml prethodno pripremljene otopine bakrenog etil-diamin kompleksa i sve skupa se treslo 30 min pri 300 rpm na tresilici. Nakon što su sadržaji u kiveti homogenizirani centrifugirani su 10 minuta pri 3000 rpm. 3ml bistre otopine povrh istaložene gline preneseno je u staklenu kivetu spektrofotometra te se mjeri apsorbancija pri valnoj duljini 548 nm.

U Tablici 3 prikazan prikazane su vrijednosti koncentracije i apsorbancije na temelju kojih je konstruiran baždarni pravac za uzorke prije uklanjanja organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida (Slika 11).

Tablica 3. Baždarenje spektrometra standardnim otopinama bakrenog etilen diamina za potrebe mjerenje CEC-a na uzorcima prije uklanjanja organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida

Koncentracija standarda (mol/L)	**Apsorbancija pri λ=548 nm**
0,01	0,530
0,005	0,265
0,0025	0,110

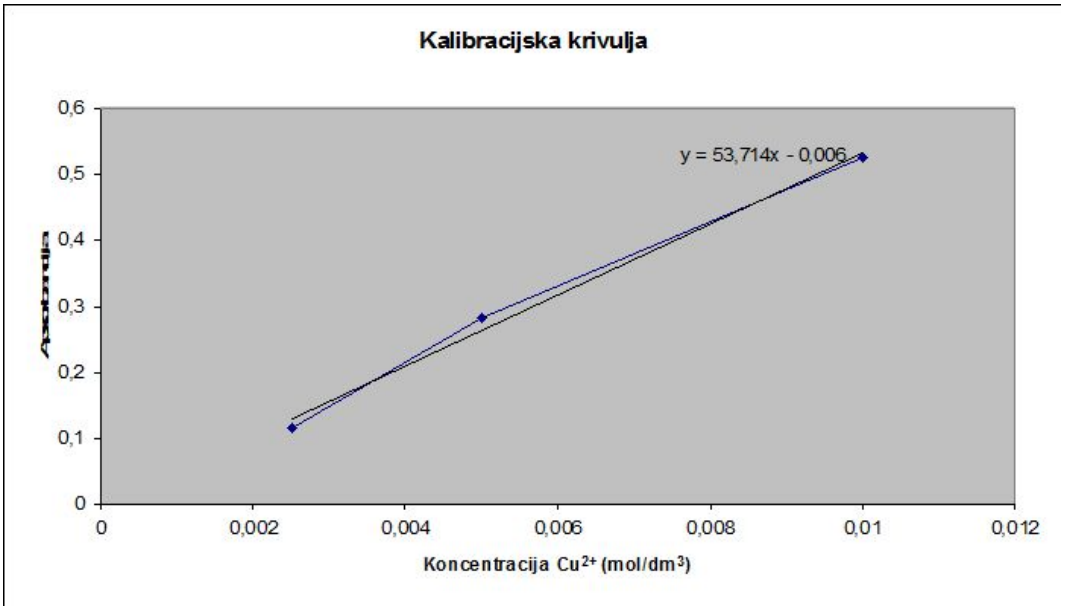


Slika 11.. Kalibracijska krivulja (baždarni pravac) konstruirana na temelju vrijednosti iz Tablice 3.

U Tablici 4 prikazan prikazane su vrijednosti koncentracije i apsorbancije na temelju kojih je konstruiran baždarni pravac za uzorke nakon uklanjanja organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida (Slika 12).

Tablica 4. Baždarenje spektrometra na standardnim otopinama bakrenog etilen diamina za potrebe mjerenja CEC-a na uzorcima nakon uklanjanja organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida

Koncentracija standarda (mol/L)	**Apsorbancija pri λ=548 nm**
0,01	0,525
0,005	0,281
0,0025	0,116



Slika 12. Kalibracijska krivulja (baždarni pravac) konstruirana na temelju vrijednosti iz Tablice 4.

2.4 METODA RENGENSKE DIFRAKCIJE

Rendgenska difrakcija praha je analitička metoda za određivanje faznog sastava i kristalografskih karakteristika. Zasniva se na uporabi rendgenskih (X-zraka) i njihovoj difrakciji.

Rendgensko zračenje vrsta je elektromagnetskog zračenja visokih frekvencija i energija (samo γ-zračenje ima više frekvencije). Valna duljina rendgenskog zračenja je između 10 i 0,01 nm, reda veličine razmaka među atomima u kristalu. Stoga se kristalizirani uzorci ponašaju kao optička rešetka za rendgensko zračenje. Ako se elektron nađe na putu elektromagnetskog vala, on biva pobuđen na vibracije i sam postaje izvor elektromagnetskog vala iste frekvencije i valne duljine. Uslijed interakcije osnovnog vala i elektrona nastaje novi kuglasti val s elektronom kao ishodištem. Kažemo da je došlo do raspršenja prvotnog snopa. Kako se atom sastoji iz većeg broja elektrona, koji okružuju pozitivno nabijenu jezgru, rendgenske zrake se raspršuju na svim elektronima, pa tako intenzitet raspršenih zraka ovisi o broju elektrona u atomu. No nas ne zanima raspršenje na jednom atomu, nego na nizu atoma, koji su pravilno raspoređeni u rešetki nekog kristala. Kada elektromagnetski val padne na rešetku, tada svaki element rešetke djeluje kao izvor novog kuglastog vala, pa će intenzitet biti funkcija kuta raspršenja. Dobivamo difrakciju. Intenzitet raspršenog snopa imat će svakako jedan maksimum u smjeru upadnog snopa, no postojat će i sporedni maksimumi u onim smjerovima, gdje razlika hoda među valovima nastalim na susjednim atomima iznosi 1, 2, 3,… n valnih duljina. Tako govorimo o spektru prvog, drugog, trećeg… n-tog reda. Spektar u smjeru upadnog snopa je nultog reda.

U ovom radu fazna analiza uzoraka izvršena je metodom rendgenske difrakcije praha (XRD). uzorak je bio polikristalni, λ je konstantan i iznosi 1,5404 Å, a što odgovara korištenom CuK(zračenju (za monokromatizaciju koriste se monokromatori). Promjenjiv je θ uslijed toga što u polikristalima imamo uvijek vrlo veliki broj kristalita svih mogućih orijentacija tako da u

svakom trenutku neki kristaliti zadovoljavaju Braggovu relaciju za neki skup kristalnih/mrežnih ravnina (Slika 13).

$$\mathbf{n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}\ (n = 1, 2, 3, ...)}$$

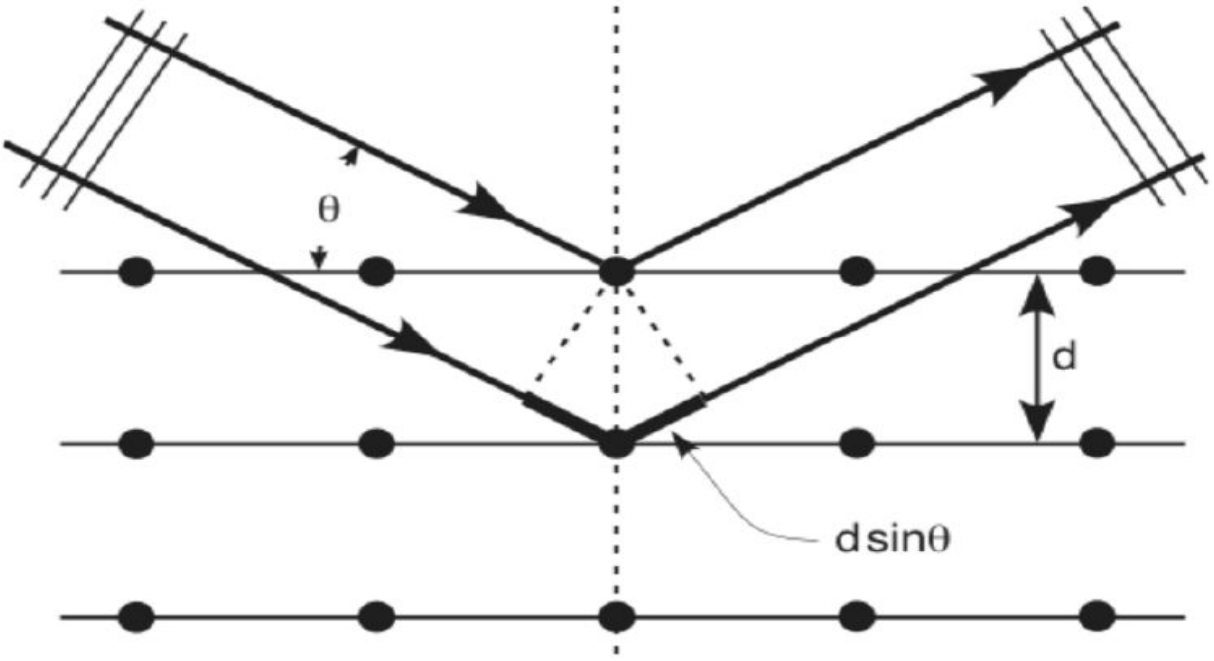
Gdje je: n= cijeli broj koji označava red difrakcije

λ=valna duljina rendgenskog zračenja,

d=međumrežni razmak određenog tipa mrežnih ravnina

θ=kut difrakcije.

Prema Braggovom zakonu do difrakcije na nekom skupu mrežnih ravnina (*hkl*) s međumrežnim razmakom d_{hkl} dolazi samo uz onaj kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina. Kada takav uzorak obasjamo monokromatskim rendgenskim zračenjem dani skup mrežnih ravnina dat će difrakcijski maksimum u obliku konusa.



Slika 13. Braggov zakon.

Snimanjem uzorka dobije se diraktogram (rendgenogram) koji prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o kutu θ. Kako je ta ovisnost karakteristična za svaku kristaliziranu tvar to služi za identificiranje ispitivanih tvari i određivanje njenih strukturnih parametara. Određivanje nepoznate tvari vrši se uspoređivanjem dobivenih rendgenograma s rendgenogramima poznatih materijala iz baze podataka.

2.4.1 Priprema uzoraka za rendgensku difrakciju

Za potrebe ovog rada difrakcijska analiza se radila na orijentiranim i neorijentiranim preparatima. Instrument koji se koristio za snimanje uzoraka je rendgenski difraktometar Philips PW3040/60 X'Pert Pro (Slika 14).

Ukupni sastav uzorka (‚bulk') dobio se snimanjem neorijentiranog preparata dok su minerali glina određeni analizom orijentiranih preparata. Za pripremu orijentiranih preparata iz uzoraka su izdvojeni organska tvari i Fe-Al-Mn oksidi/hidroksidi kako bi se dobila što čišća frakcija minerala glina.

Slika 14. Rengenski difraktometar Philips PW3040/60 X'Pert Pro. Mineraloško-petrografski zavod.

2.4.2 Izrada neorijentiranih preparata

Kod neorijentiranih preparata orijentacija čestica je nasumična te se dobiju svi intenziteti reprezentativni za sve mrežne ravnine. Oni se koriste da bi se dobila početna informacija o uzorku i kao takvi ne služe za interpretaciju minerala glina s obzirom da su im maksimumi slabi i prekriveni maksimumima drugih minerala (kvarc, feldspati, karbonati, gips, pirit, zeolit).

Priprema takvih aparata vrši se na način da se uzorak koji je prethodno izmrvljen na veličinu od oko 5 μm stavlja u aluminijski nosač koji se potom stavlja u rendgenski difraktometar.

2.4.3 Izrada orijentiranih preparata

Za izradu orijentiranih preparata prethodno su izdvojeni organska tvar i Fe-Al-Mn oksidi/hidroksidi. Uzorke glina je potrebno prethodno osušiti kako bi se nakon toga ponovo usitnile i homogenizirale u ahatnom tarioniku. Stockesovim zakonom razdvajaju se čestice različitih veličina. Čestice tonu pod utjecajem gravitacije kojoj otpor pruža sila uzgona u tekućini u kojoj dolazi do sedimentacije. Vrijeme potrebno da potone jedna čestica računa se koristeći sljedeći izraz:

$$\mathbf{T= 18\eta h/g(dp-dt)D^2}$$

Gdje je t= vrijeme potrebno da potone čestica

η=viskoznost

h= visina stupca tekućine

g=gravitacija

dp= gustoća čestice

dt=gustoća tekućine

D=promjer čestice

U laboratoriju su prirodni uvjeti ubrzani centrifugiranjem. Vrijednost gravitacije raste u ovisnosti o radijusu centrifuge i brzini okretaja.

Za izradu orijentiranih preparata potrebne su glinovite čestice manje od 2 μm. Uzorak iz kojega je prethodno izdvojena organska tvar, Fe-Al-Mn oksidi/oksihidroksidi usitnjava se i homogenizira u ahatnom tarioniku. Uzorak se dodaje u laboratorijsku čašu od 600 ml u koju se postupno dolijeva destilirana voda te se sve miješa staklenim štapićem. Dvije kivete označe se na visini od 4 i 6 cm. Uzorci su uliveni u kivete te su stavljeni u centrifugu na 2 min i 6 sekundi (vrijeme je određeno na temelju Stockesovog zakona). Korištena je centrifuga Techtnica/Centric 322A pri 1000rpm (okretaja u minuti). Nakon centrifugiranja frakcija manja od 2 μm izvučena plastičnom špricom stavlja se u čistu laboratorijsku čašu. Sadržaj iz te čaše se nakapava ispod IC lampe na predmetna stakalca koja su prethodno matirana na jednoj strani (zbog lakšeg prianjanja čestica). Od svakog uzorka napravljena su dva preparata od kojih se jedan snima na difraktometru bez prethodnog tretiranja, a zatim se tretira etilen-glikolom radi provjere svojstava bubrenja, dok se drugi snima nakon pola sata žarenja na 400 °C, a zatim na 550 °C.

3. REZULTATI

3.1. REZULTATI MJERENJA KAPACITETA KATIONSKE IZMJENE (CEC)

Mjerenje kapaciteta kationske izmjene vršilo se dva puta. Prvi put na uzorcima prije odvajanja organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida (Tablica 5.), a drugi put nakon odvajanja organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida (Tablica 6.)

Tablica 5. Rezultati mjerenja kationske izmjene (CEC-a) bakrovim etilen diaminskim kompleksom na uzorcima prije uklanjanja organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida (mjerene su dvije paralelne probe DOT1 25cm, DOT1 25cm x, DOT1 1.2m, DOT1 1.2m x itd).

Uzorak	**A**	**koncentracija**	**izmjenjeno molova**	**mEq**	**m (uzorka)**	**mEq/100g**	**pH**
DOT1 25cm	0,452	0,00854	1,169E-005	0,0233	0,2021	11,5699	7
DOT1 25cmx	0,478	0,00900	7,948E-006	0,0159	0,2017	8,9566	7
DOT 1,2m	0,43	0,00814	1,485E-005	0,0297	0,1987	14,9557	7
DOT 1,2m x	0,418	0,00792	1,658E-005	0,0331	0,1989	16,6778	7
DOT1 3m	0,37	0,00706	2,349E-005	0,0469	0,1995	23,5550	7
DOT1 3m x	0,372	0,00709	2,320E-005	0,0464	0,2007	23,1272	7
OPO1 25cm	0,374	0,00713	2,292E-005	0,0458	0,1972	23,2457	7
OPO1 25cm x	0,345	0,00661	2,709E-005	0,0541	0,1969	27,5216	7

OPO1 40cm	0,347	0,00664	2,680E-005	0,0536	0,2033	26,3720	7
OPO1 40cm x	0,345	0,00661	2,709E-005	0,0541	0,2027	26,7341	7
OPO1 70cm	0,284	0,00551	3,587E-005	0,0717	0,2046	35,0699	7
OPO1 70cm x	0,294	0,00569	3,445E-005	0,0688	0,2054	33,5316	7
H1 60cm	0,418	0,00792	1,658E-005	0,0331	0,2029	16,3490	7
H1 60cm x	0,437	0,00826	1,385E-005	0,0277	0,2043	13,5593	7
H1 225cm	0,383	0,00729	2,162E-005	0,0432	0,2018	21,4317	7
H1 225cm x	0,393	0,00747	2,018E-005	0,0403	0,199	20,2864	7
H1 25cm	0,411	0,0078	1,759E-005	0,0351	0,1987	17,7089	7
H1 25cmx	0,434	0,00821	1,428E-005	0,0285	0,1979	14,434	7
H2 250cm	0,308	0,00594	3,242E-005	0,0648	0,2033	31,8952	7
H2 250cm x	0,302	0,00583	3,328E-005	0,0665	0,2027	32,8419	7
H2 25cm	0,44	0,00832	1,341E-005	0,0268	0,2007	13,3721	7
H2 25cm x	0,447	0,00844	1,241E-005	0,0248	0,2	12,4112	7
H2 70cm	0,483	0,00909	7,228E-006	0,0144	0,2005	7,2107	7
H2 70cm x	0,482	0,00907	7,372E-006	0,0147	0,1999	7,3764	7
H2 150cm	0,347	0,00664	2,680E-005	0,0536	0,2002	26,7803	7
H2 150cm x	0,377	0,00718	2,248E-005	0,0449	0,2011	22,3653	7
H1 125cm	0,433	0,00819	1,442E-005	0,0288	0,2018	14,2980	7
H1 125cmx	0,428	0,0081	1,514E-005	0,0302	0,2011	15,0636	7

Tablica 6. Rezultati mjerenja kationske izmjene (CEC-a) bakrovim etilen diaminskim kompleksom na uzorcima nakon uklanjanja organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida (mjerene su dvije paralelne probe DOT1 25cm, DOT1 25cm x, DOT1 1.2m, DOT1 1.2m x itd).

Uzorak	**A**	**koncentracija**	**izmjenjeno molova**	**mEq**	**m (uzorka)**	**mEq/100g**	**pH**
DOT1 25cm	0,521	0,00981	1,51E-006	0,0030	0,2029	1,4886	7
DOT1 25cmx	0,49	0,00923	6,12E-006	0,0122	0,2061	8,9566	7
DOT 1,2m	0,497	0,00936	5,08E-006	0,0101	0,2088	4,8704	7
DOT 1,2m x	0,495	0,00932	5,38E-006	0,0107	0,2012	5,3504	7
DOT1 3m	0,518	0,00975	1,95E-006	0,0039	0,2014	1,9434	7
DOT1 3m x	0,527	0,00992	6,17E-007	0,0012	0,1998	0,6172	7
OPO1 25cm	0,497	0,00936	5,08E-006	0,0101	0,2016	5,0443	7
OPO1 25cm x	0,516	0,00971	2,25E-006	0,0045	0,1983	2,2742	7
OPO1 40cm	0,536	0,01009	-7,24E-007	-0,0014	0,2007	-0,7213	7
OPO1 40cm x	0,531	0,00999	2,1E-008	4,17 E-005	0,1999	0,0208	7
OPO1 70cm	0,479	0,00902	7,76E-006	0,0155	0,2066	7,5174	7
OPO1 70cm x	0,504	0,00949	4,04E-006	0,0080	0,2022	3,9981	7
H1 60cm	0,506	0,00953	3,74E-006	0,0074	0,2014	3,7182	7

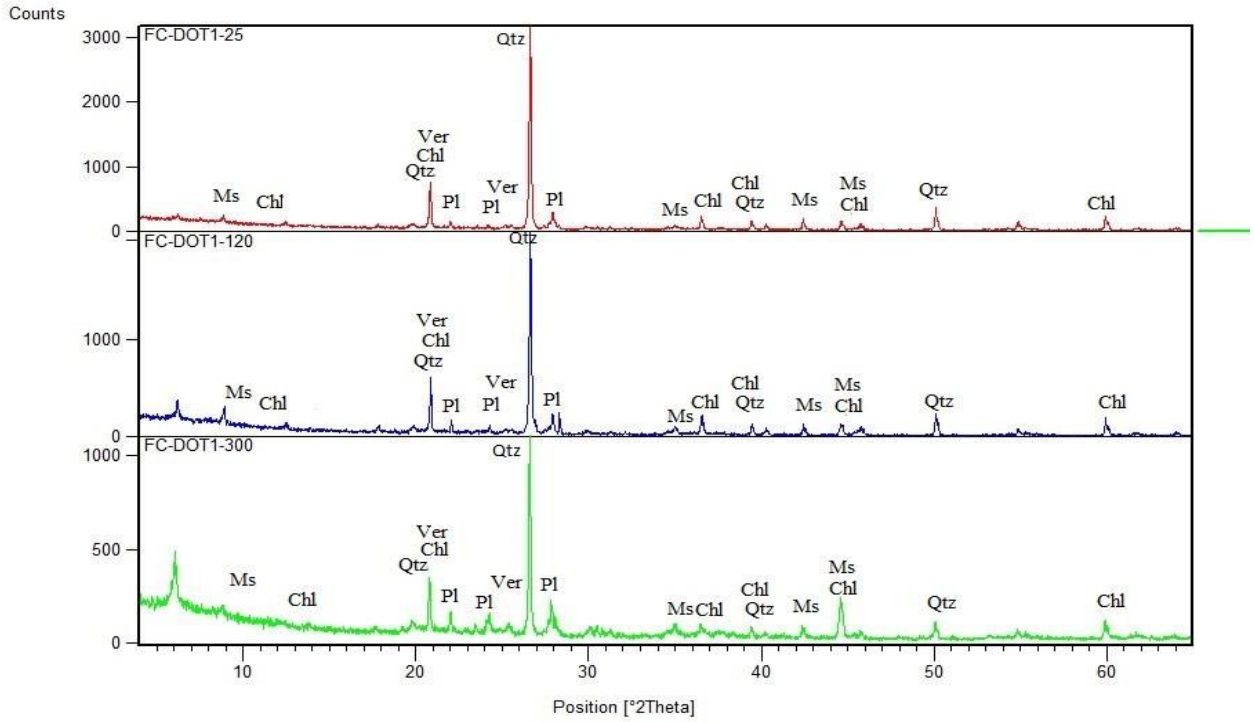
H1 60cm x	0,52	0,00979	1,65E-006	0,0033	0,1998	1,6608	7
H1 225cm	0,519	0,00977	1,80E-006	0,0036	0,1996	1,8117	7
H1 225cm x	0,51	0,00960	3,14E-006	0,0062	0,2022	3,1142	7
H1 25cm	0,515	0,00969	2,40E-006	0,0048	0,2049	2,3463	7
H1 25cmx	0,524	0,00986	0,000001063	0,0021	0,2006	1,0602	7
H2 250cm	0,505	0,00951	0,000003893	0,0077	0,1988	3,9167	7
H2 250cm x	0,475	0,00895	8,36E-006	0,0167	0,2002	8,3529	7
H2 25cm	0,518	0,00975	1,95E-006	0,0039	0,2024	1,9338	7
H2a 25cm x	0,5	0,00942	4,63E-006	0,0092	0,2008	4,6194	7
H2 70cm	0,498	0,00938	4,93E-006	0,0098	0,217	4,5490	7
H2 70cm x	0,517	0,00973	2,1E-006	0,0042	0,2039	2,0656	7
H2 150cm	0,505	0,00951	3,89E-006	0,0077	0,1989	3,9147	7
H2 150cm x	0,494	0,00930	5,53E-006	0,0110	0,198	5,5873	7
H1 125cm	0,486	0,00915	6,72E-006	0,0134	0,2025	6,6400	7
H1 125cm x	0,507	0,00955	3,59E-006	0,0071	0,203	3,5422	7

3.2. REZULTATI RENGDENSKE DIFRAKCIJSKE ANALIZE

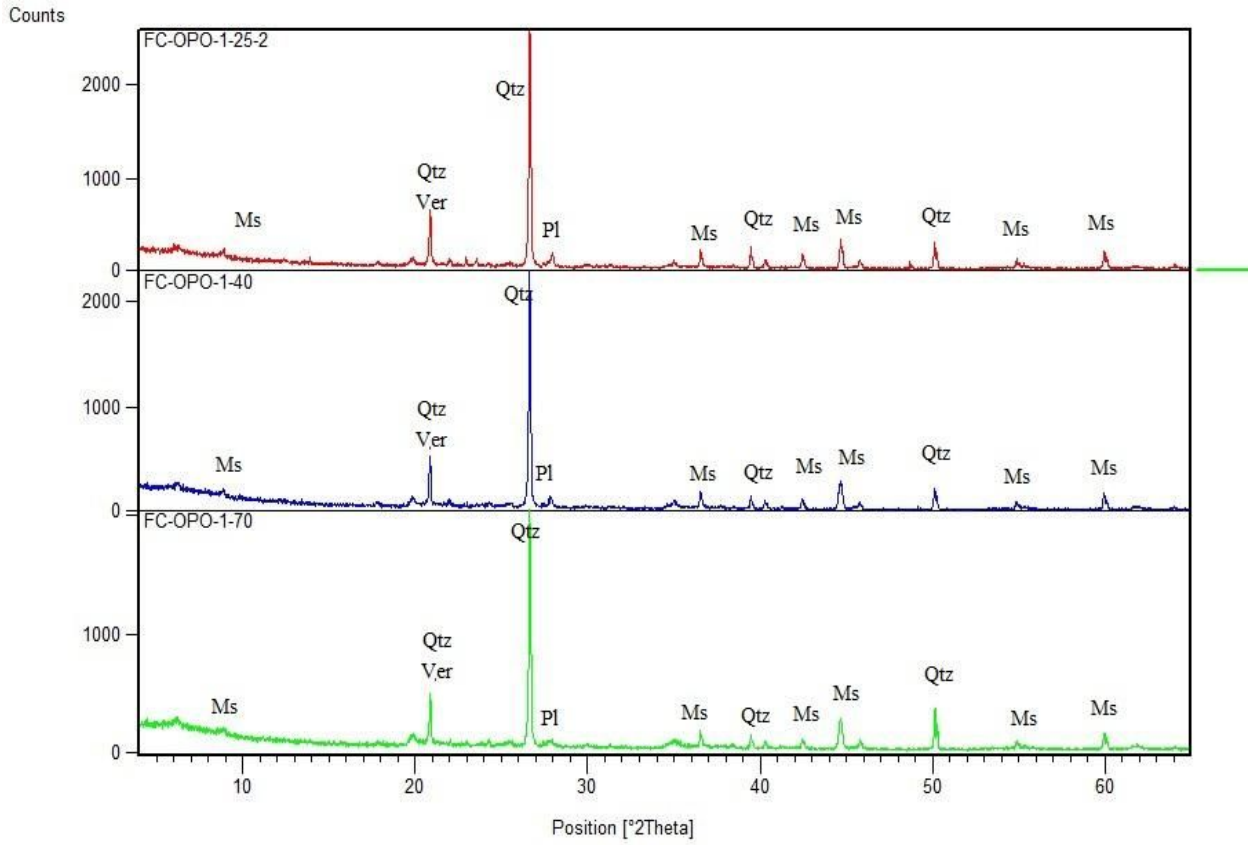
Rentgenska difrakcijska analiza provedena je s ciljem odredbe mineralnog sastava proučavanih uzorka. U prvoj fazi difrakcijske analize netretirani uzorci snimani su u rendgenskom difraktometru Philips PW 3040/60 X'Pert PRO u rasponu 4-65°2θ (neorijentirani uzorci)i, a zatim su nakon tretmana uklanjanja organske tvari i Fe-Al-Mn oksidi/hidroksida priređeni orijentirani uzorci koji su snimani u rasponu 2 – 20°2θ. Neorijentirani preparati su snimani s ciljem utvrđivanja cjelokupnog sastava uzorka ('bulk'), a orijentirani kako bi se točnije odredili minerali glina.

3.2.1. Rezultati rendegenske difrakcijske analize neorijentiranih preparata

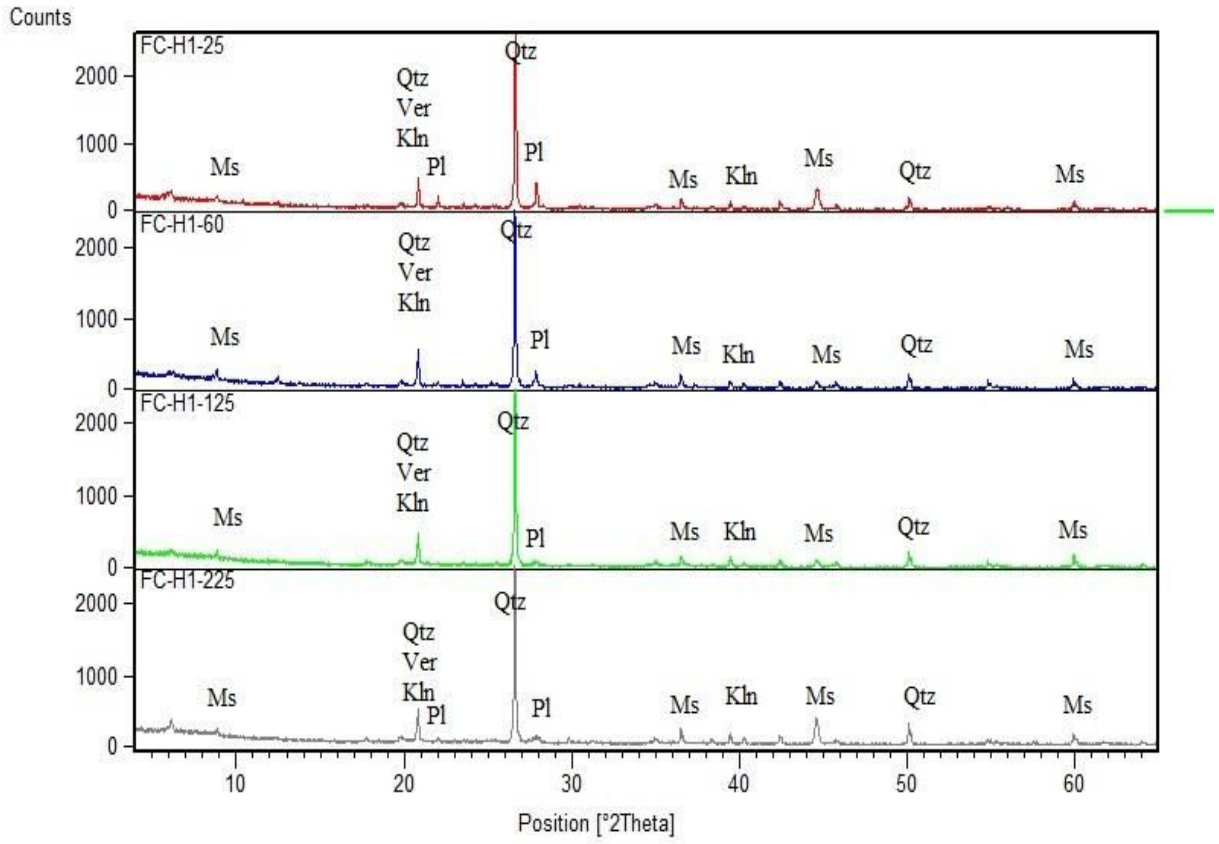
Redngenogrami neorijentiranih uzoraka prikupljenih na pojedinim lokalitetima prikazani su na slikama 15-18



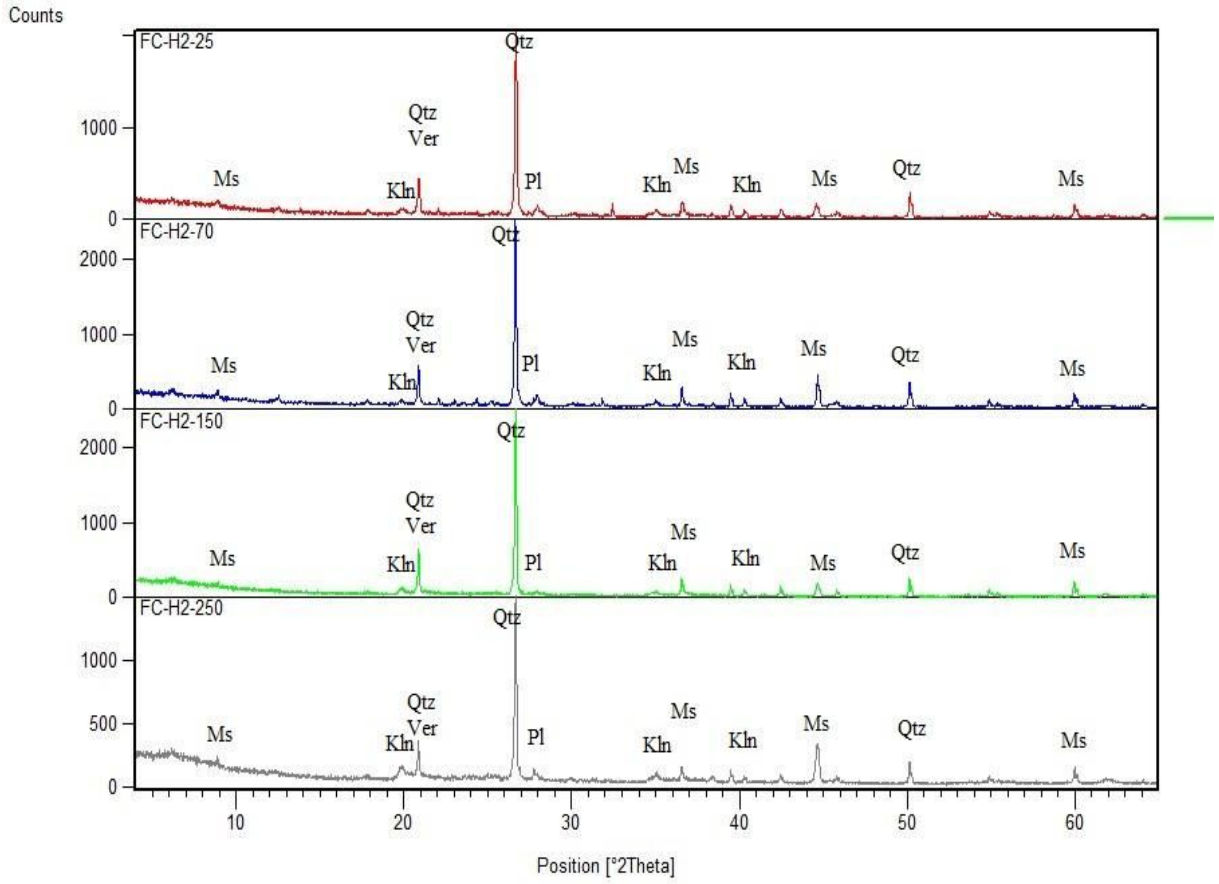
Slika 15. Usporedni prikaz rendgenograma neorijentiranih uzoraka s naznačenim mineralima iz horizonata s lokaliteta 1- Dotrščina (Qtz-kvarc, Ms-muskovit, Pl-plagioklasi, Chl-klorit, Ver-vermikulit).



Slika 16. Usporedni prikaz rendgenograma neorijentiranih uzoraka s naznačenim mineralima iz horizonata s lokaliteta 2- Oporovec (Qtz-kvarc, Ms-muskovit, Ver-vermikulit, Pl-plagioklasi).



Slika 17. Usporedni prikaz rendgenograma neorijentiranih uzoraka s naznačenim mineralima iz horizonata s lokaliteta 3- Horvatovac (Qtz-kvarc, Ms-muskovit, Pl-plagioklasi, Ver-vermikulit, Kln-kaolinit).



Slika 18. Usporedni prikaz rendgenograma neorijentiranih uzoraka s naznačenim mineralima iz horizonata s lokaliteta 4- Horvatovac (Qtz-kvarc, Ms-muskovit, Pl-plagioklasi, Ver-verikulit, Kln-kaolinit).

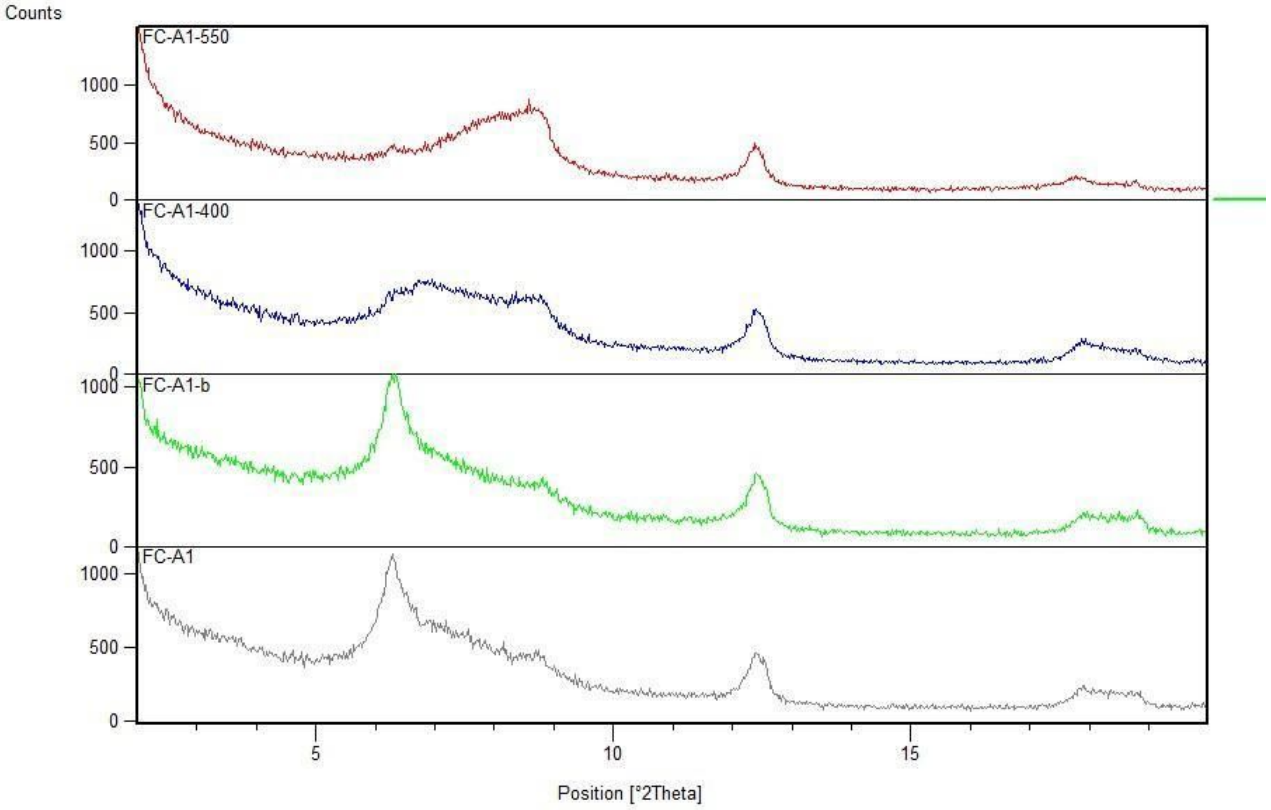
3.2.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize orijentiranih preparata

Od uzoraka iz kojih su uklonjene organske tvari i Fe-Al-Mn oksidi/hidroksidi pripremljeni su orijentirani preparati, koji su nakon toga snimani u nekoliko koraka. U prvom su koraku snimani bez ikakvog tretmana, u drugom nakon tretiranja etilen-glikolom, a u trećem koraku su snimani nakon žarenja na 400°C i 550°C. Difraktogrami su interpretirani u programu X'Pert HighScore.

Rendgenogrami orijentiranih preparata grafički su prikazani za svaki pojedinačni lokalitet (Slike 19 – 32.) Vrijednosti međumrežnih razmaka d_{001} prikazane su tablično (Tablice 7 – 20.) za orijentirane preparate. Minerali glina u svakom uzorkovanom horizontu određeni su na temelju oblika difrakcijskih maksimuma te njihovog položaja i intenziteta.

Tablica 7 . Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku DOT1 25cm prije i nakon tretmana.

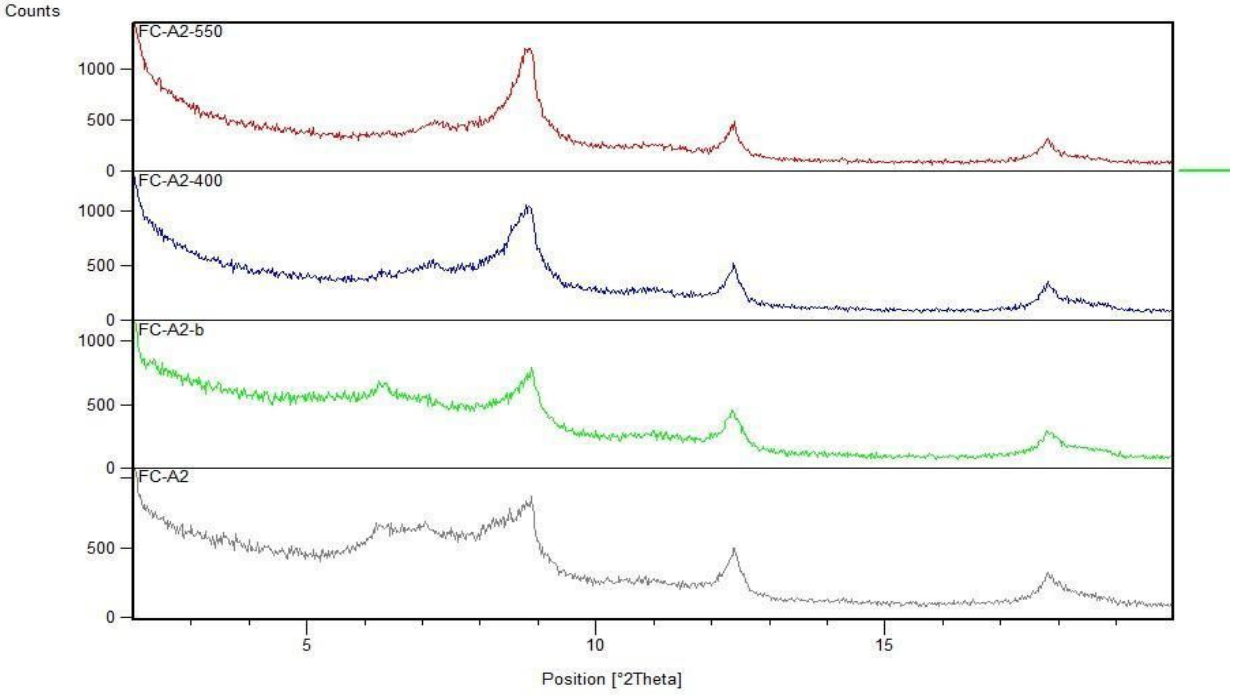
d (Å)	**bubreno**	**400°C**	**550°C**	**mineral**
14,09	14,02	13,85	13.96	klorit
14.09	14.02	12.79	10.93	dioktaedrijski vermikulit
10.09	10.02	10.02	10.22	illit
7.13	7.13	7.13	7.13	klorit
			8.04	



Slika 19 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka DOT1 25cm; DOT1 25cm-550 – žaren na 550 °C, DOT1 25cm-400 – žaren na 400 °C, DOT1 25cm-b – tretirano etilen glikolom, DOT1 25cm– netretirani uzorak)

Tablica 8 . Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku DOT1 1,2m prije i nakon tretmana.

d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14.10	14.02	13,92	-	klort
12.57	12,57	12.31	12.24	vermikulit
9.96	9.93	9.97	9.94	illit
	8.02	8.06	8.02	?
7.13	7.16	7.13	7.12	klorit

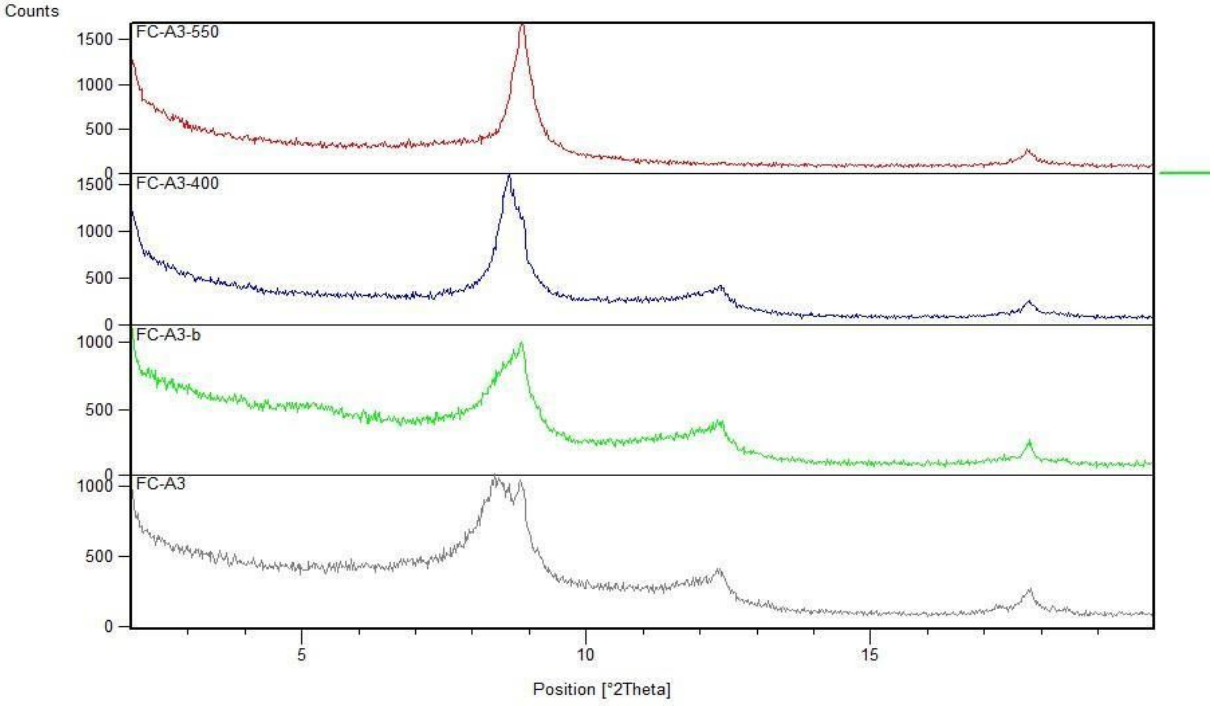


Slika 20 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka DOT1 1,2m

; DOT1 1,2m-550 – žaren na 550 °C, DOT1 1,2m-400 – žaren na 400 °C, DOT1 1,2m-b tretirano etilen glikolom, DOT1 1,2m– netretirani uzorak)

Tablica 9 . Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku DOT1 3m prije i nakon tretmana.

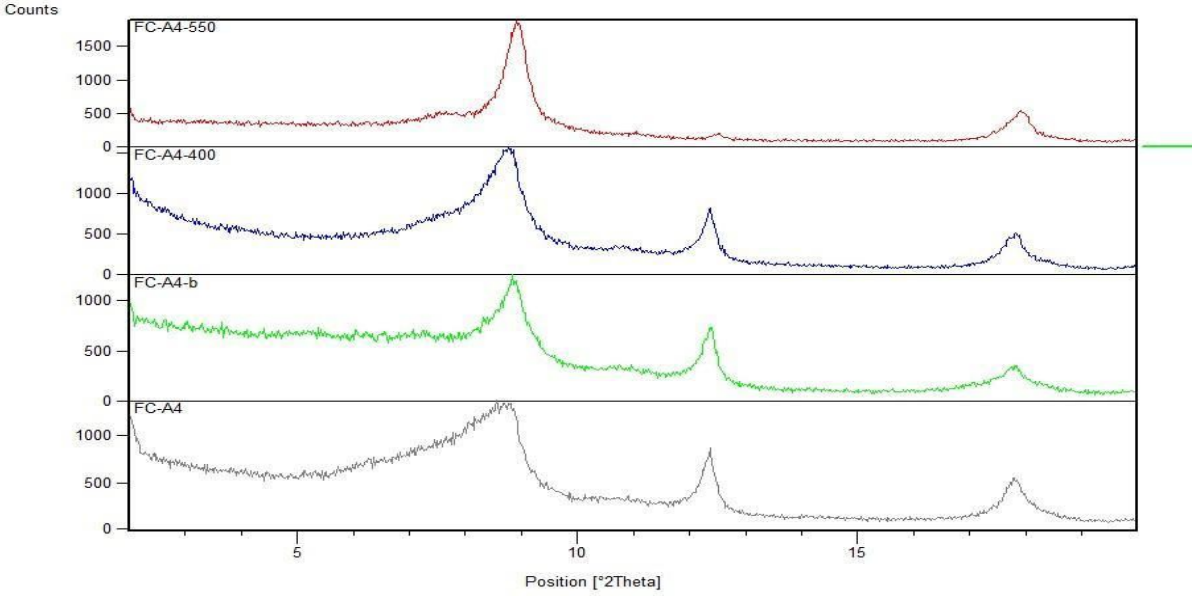
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
	17,03	-	-	smektit
10.49	10.27	10.23	-	dioktaedrijski illit?
9.96	9.95	9.92	9.96	illit
7,42	7,37	7,39	-	kaolinit-smektit
7.15	7.15	7.15	-	kaolinit ili klorit



Slika 21 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka DOT1 3m ; DOT1 3m-550 – žaren na 550 °C, DOT1 3m-400 – žaren na 400 °C, DOT1 3m-b – tretirano etilen glikolom, DOT1 3m– netretirani uzorak)

Tablica 10 . Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku OPO1 25cm prije i nakon tretmana.

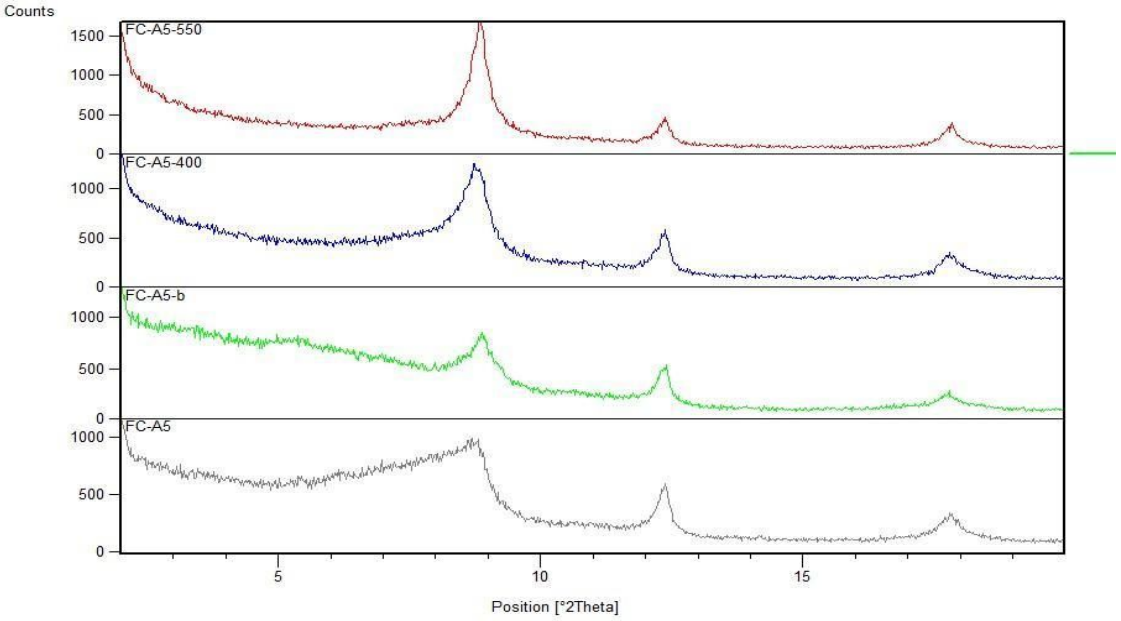
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
-	16,71	-	-	smektit
14,10	14,10?	13,54	-	klorit
→	12,36	11,74	11,71	Dioktaedrijski vermikulit
10.33	10.54	10.18	-	Dioktaedrijski illit
9.98	9.96	9.99	9.84	illit
8.12	8.01	8.17	8,00	?
7.15	7.14	7.16	7.08	klorit



Slika 22 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka OPO1 25cm ; OPO1 25cm-550 – žaren na 550 °C, OPO1 25cm-400 – žaren na 400 °C, OPO1 25cm-b– tretirano etilen glikolom, OPO1 25cm– netretirani uzorak)

Tablica 11 . Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku OPO1 40cm prije i nakon tretmana.

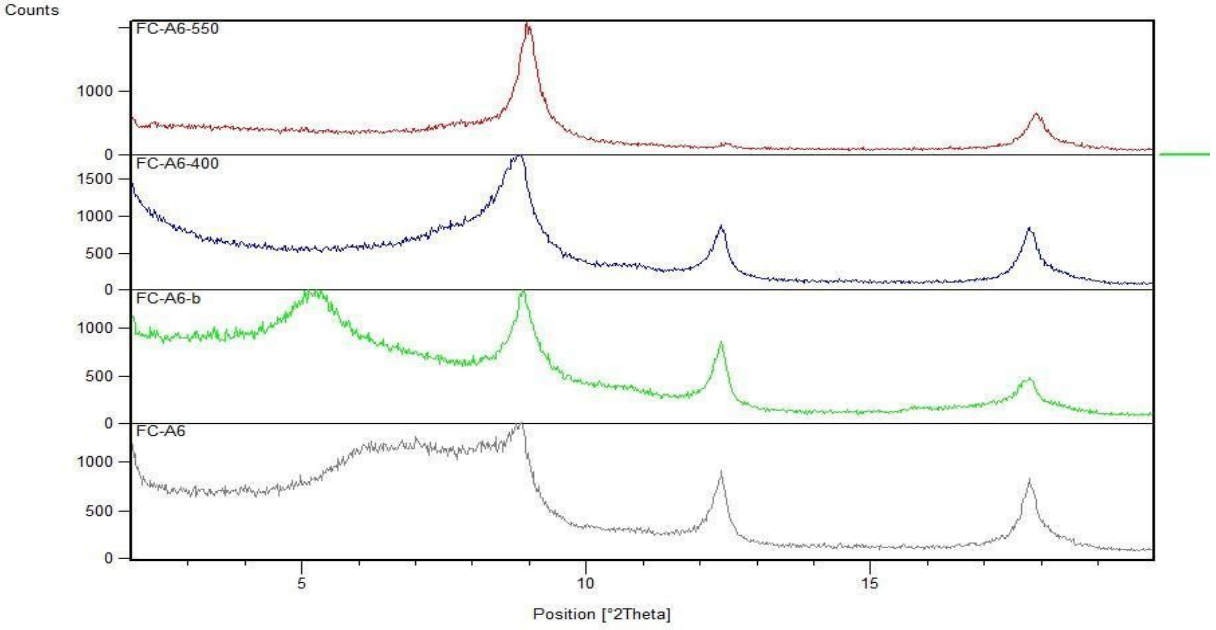
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
16,28	16.71	-	-	smektit
14,42	14,42	-	-	smektit-klorit
12,29	12,65	11.28	11,68	dioktaedrijski vermikulit-tinjac
10.01	9.94	10.02	10,01	illit
7.14	7.13	7.14	7.14	klorit



Slika 23 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka OPO1 40cm ; OPO1 40cm-550 – žaren na 550 °C, OPO1 40cm-400 – žaren na 400 °C, OPO1 40cm-b – tretirano etilen glikolom, OPO1 40cm– netretirani uzorak)

Tablica 12 . Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku OPO1 70cm prije i nakon tretmana.

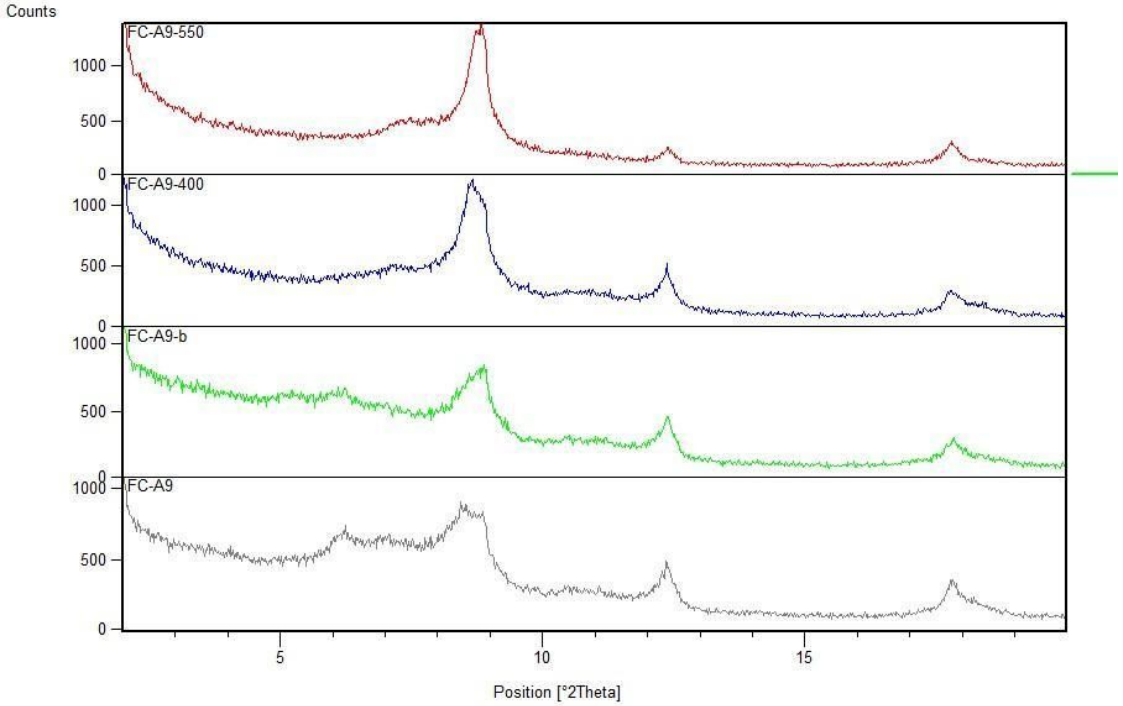
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14.10	16.79	-	-	smektit
12,65	?	11,56	11,38	dioktaerijski vermikulit-tinjac
10,77		8,04		?
9.96	9.93	10,08	9,84	illit
7.14	7.15	7.15	7.09	klorit



Slika 24 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka OPO1 70cm ; OPO1 70cm-550 – žaren na 550 °C, OPO1 70cm-400 – žaren na 400 °C,OPO1 70cm-b – tretirano etilen glikolom, OPO1 70cm– netretirani uzorak)

Tablica 13 **.** Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku H1 25cm prije i nakon tretmana.

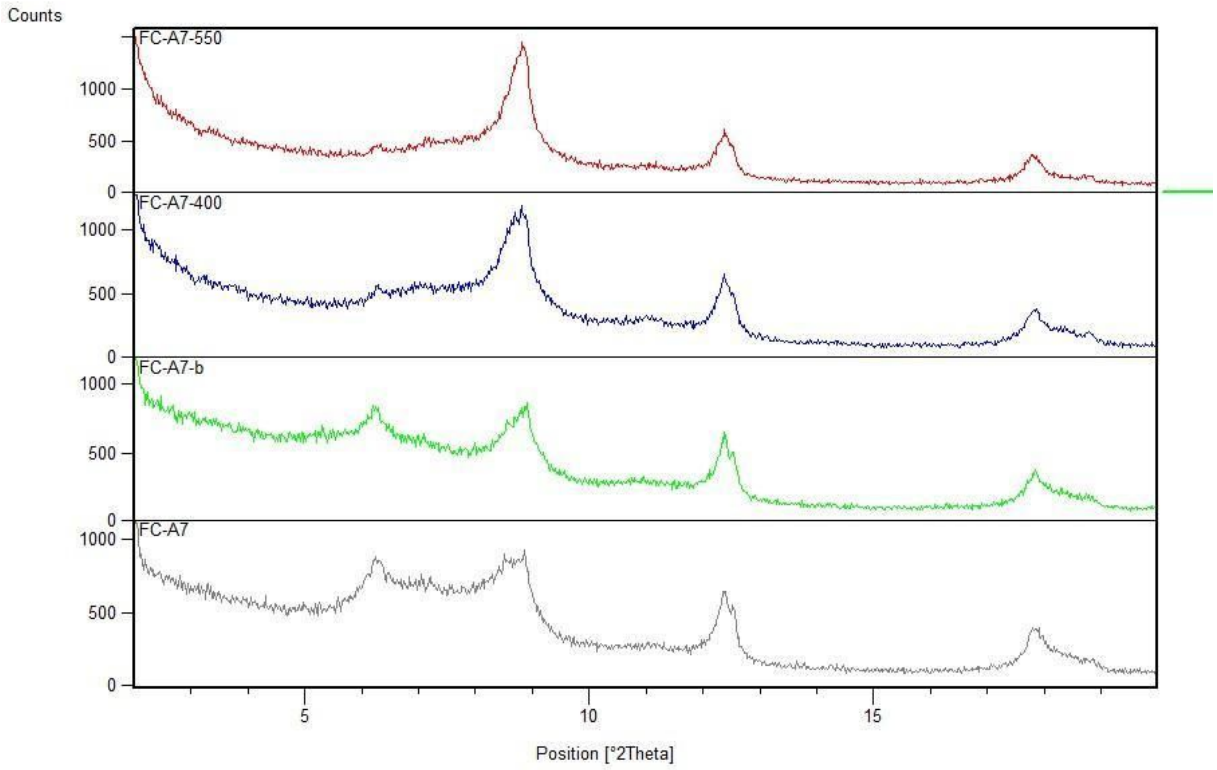
d (Å)	**bubreno**	**400°C**	**550°C**	**mineral**
→	17,03	-	-	smektit
14.33	14.49	→	12.26	dioktaedrijski vermikulit
12,61	?	12.24	11,29	dioktaedrijski vermikulit-tinjac
10.41	10,41	10.23	-	diokatedrijski illit
9.96	9.92	9.96	9.95	illit
8.28	8,43	8.29		?
7,98	8.01	7,89		?
7.15	7.14	7.15	7.14	klorit



Slika 25 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka H1 25cm ; H1 25cm-550 – žaren na 550 °C, H1 25cm-400 – žaren na 400 °C, H1 25cm-b – tretirano etilen glikolom, H1 25cm– netretirani uzorak)

Tablica 14 . Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku H1 60cm prije i nakon tretmana.

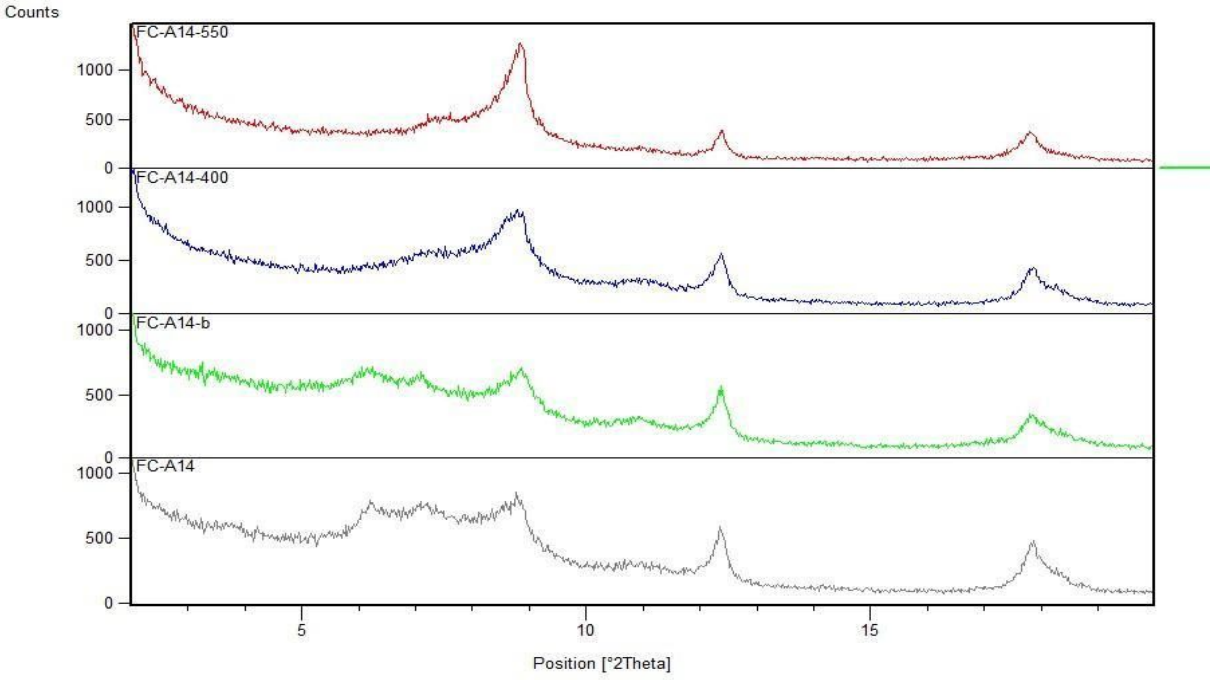
d (Å)	**bubreno**	**400°C**	**550°C**	**mineral**
14.06	14.12	14.05	14,05	klorit
12,43	12,54	12,50	12,28	dioktaedrijski vermikulit-tinjac
10,34	10,29	10,29	-	dioktaedrijski illit
9.96	9.94	9,96	9.98	Illit
8,01	8,14	8,02	8,01	?
7.15	7.14	7,15	7.15	klorit
7.05	7.05	-	-	kaolinit



Slika 26 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka H1 60cm ; H1 60cm-550 – žaren na 550 °C, H1 60cm-400 – žaren na 400 °C, H1 60cm-b – tretirano etilen glikolom, H1 60cm– netretirani uzorak)

Tablica 15 . Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku H1 125cm prije i nakon tretmana.

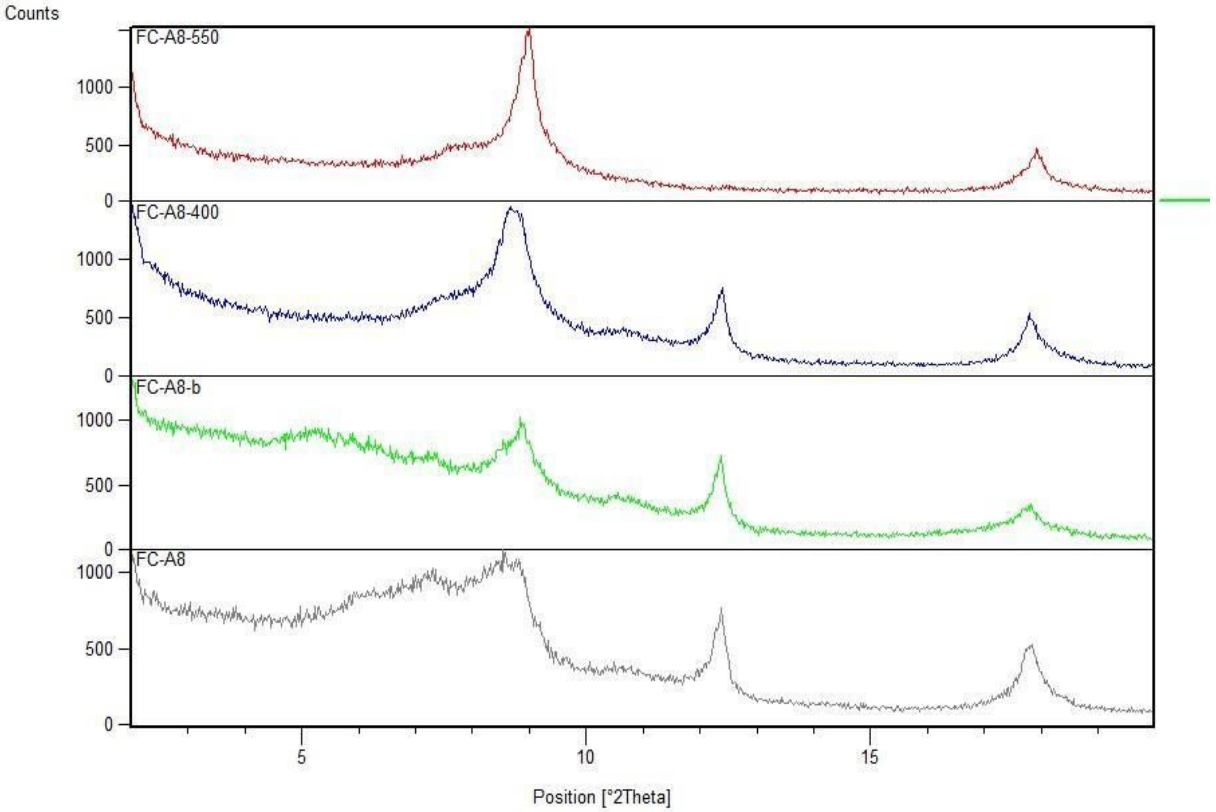
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14.22	14.34	-	-	klorit
12.27	12.50	12.16	12.19	dioktaedrijski vermikulit-tinjac
10.01	9.94	9.98	9.93	illit
8.07	8.10	7,96	8,07	?
7.15	7.16	7.15	7.14	klorit



Slika 27 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka H1 125cm; H1 125cm-550 – žaren na 550 °C, H1 125cm-400 – žaren na 400 °C, H1 125cm-b – tretirano etilen glikolom, H1 125cm– netretirani uzorak)

Tablica 16 . Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku H1 225cm prije i nakon tretmana.

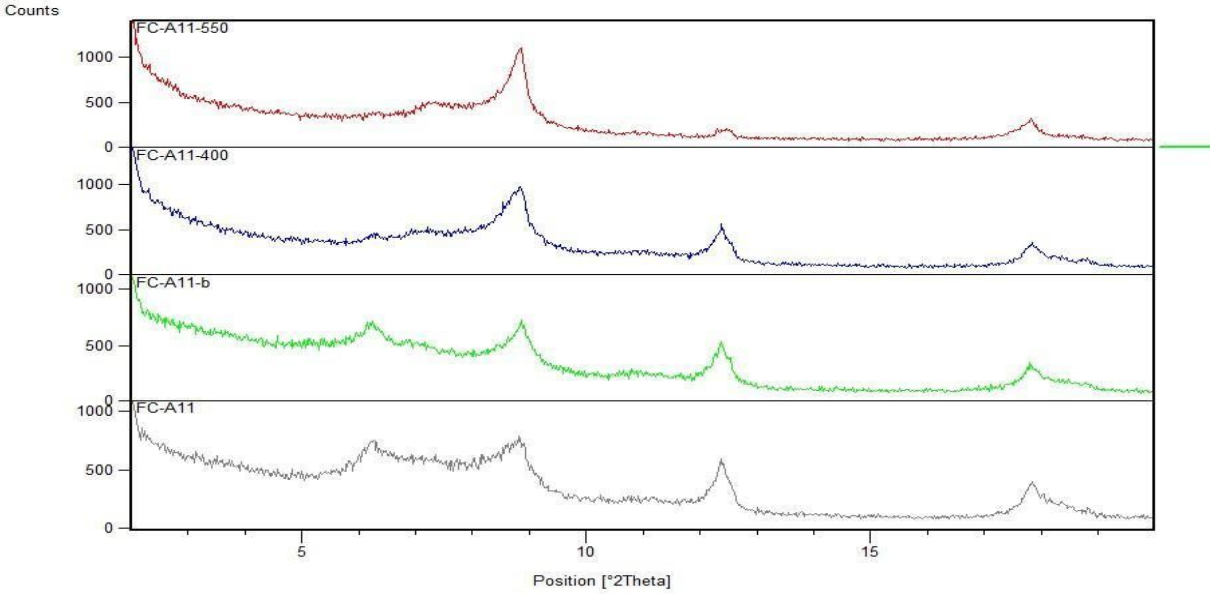
d (Å)	**bubreno**	**400°C**	**550°C**	**mineral**
14,28	17.14	-	-	smektit
→	14,19			klorit
12.24	12,04	11,64	11.48	dioktaedrijski vermikulit-tinjac
10,40	10,29	10.22	-	dioktaedrijski illit
9.97	9.96	9.98	9.84	Illit
8.27	8.26	8.23	-	?
7.14	7.15	7.13	7,08	klorit



Slika 28 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka H1 225cm ; H1 225cm-550 – žaren na 550 °C, H1 225cm-400 – žaren na 400 °C, H1 225cm-b – tretirano etilen glikolom, H1 225cm– netretirani uzorak)

Tablica 17 . Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku H2 25cm prije i nakon tretmana.

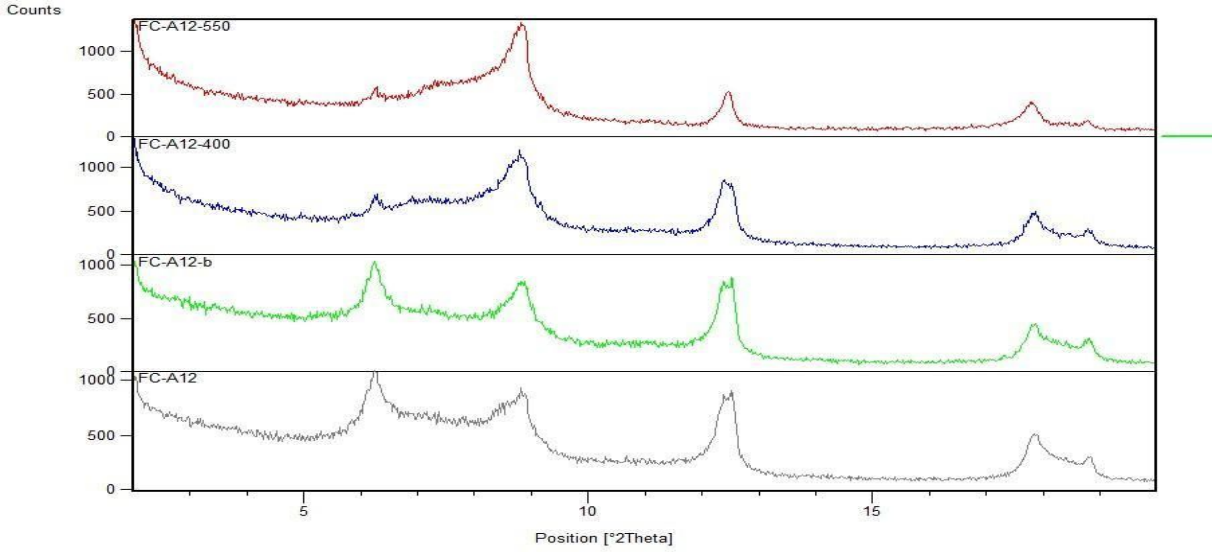
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14.13	14.24	14.14	13,99	klorit
12,40	12,80	12,33	12,20	dioktaedrijski vermikulit-tinjac
9.99	9.97	9.97	9.98	illit
8,08	8.07	8,01	8,01	?
7.14	7.15	7.14	7.08	klorit



Slika 29 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka H2 25cm; H2 25cm-550 – žaren na 550 °C, H2 25cm-400 – žaren na 400 °C, H2 25cm-b – tretirano etilen glikolom, H2 25cm– netretirani uzorak)

Tablica 18 . Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku H2 70cm prije i nakon tretmana.

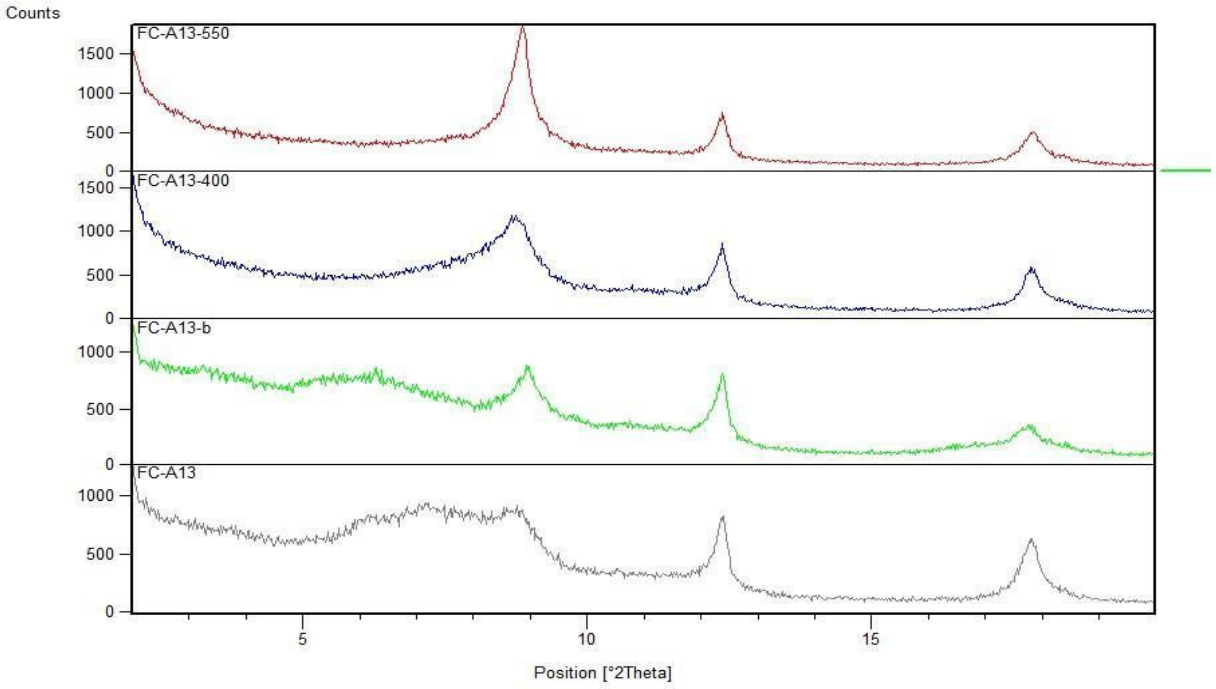
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14.10	14.12	14.09	14.09	klorit
12,19	12,25	12,13	12,04	dioktaedrijski vermikulit-tinjac
10,39	10,46	10,63	10,49	dioktaedrijski illit
9.97	9.98	9.97	9,93	illit
?	8.03	7,96	7,96	?
7.05	7.05	7,07	7.08	klorit



Slika 30 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka H2 70cm; H2 70cm-550 – žaren na 550 °C, H2 70cm-400 – žaren na 400 °C, H2 70cm-b – tretirano etilen glikolom, H2 70cm– netretirani uzorak)

Tablica 19 **.** Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku H2 150cm prije i nakon tretmana.

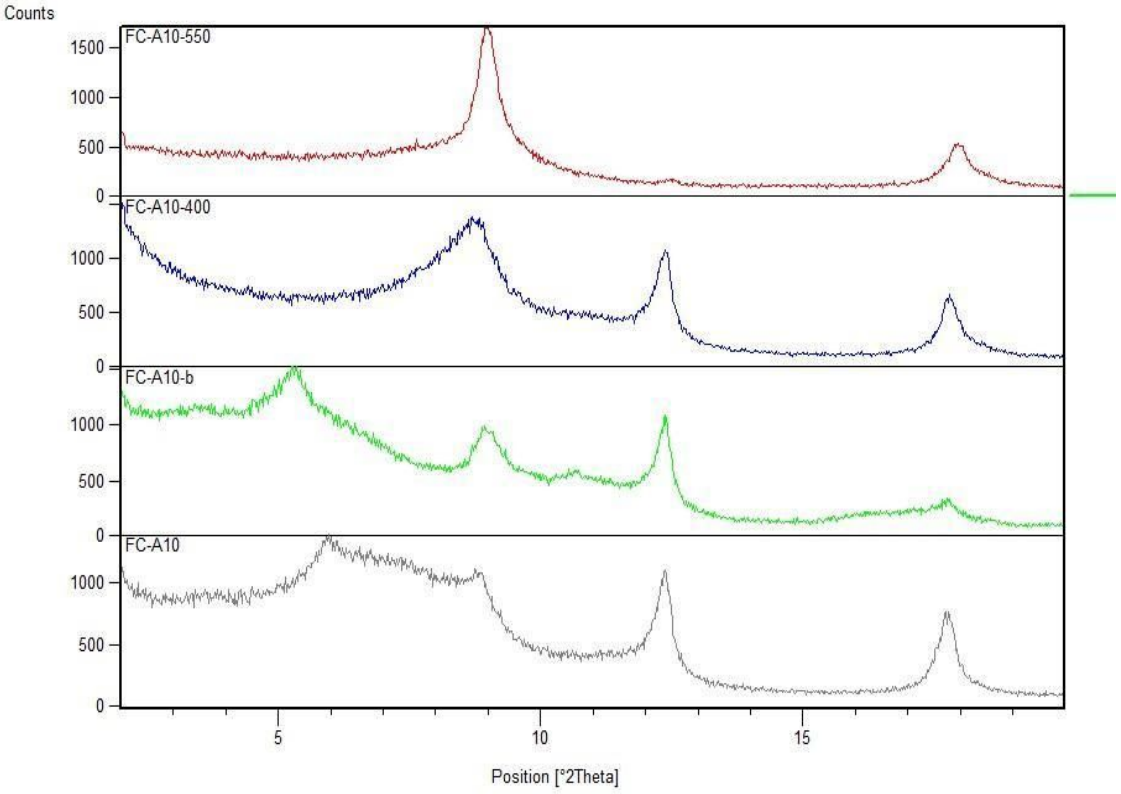
d (Å)	**bubreno**	**400°C**	**550°C**	**mineral**
14.43	15,92	-	-	smektit-klorit
12.27	13.97	11,47	?	dioktaedrijski vermikulit-tinjac
10.07	9,86	10.17	9.94	Illit
	8,23	8,09		?
7.14	7.14	7.15	7.13	klorit



Slika 31 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka H2 150cm; H2 150cm-550 – žaren na 550 °C, H2 150cm-400 – žaren na 400 °C, H2 150cm-b – tretirano etilen glikolom, H2 150cm– netretirani uzorak)

Tablica 20 **.** Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku H2 250cm prije i nakon tretmana.

d (Å)	**bubreno**	**400°C**	**550°C**	**mineral**
14.89	16.60	-	-	smektit
13,33	14,37	?	?	vermikulit?
11,93	?	10,82	?	dioktaedrijski vermikulit-tinjac
9.97	9.91	10,08	9.86	illit
7,87	8.28	8,11	-	?
7.15	7.14	7.13	7.09	klorit



Slika 32 . Rendgenogrami orijentiranog uzorka H2 250cm; H2 250cm-550 – žaren na 550 °C, H2 250cm-400 – žaren na 400 °C, H2 250cm-b – tretirano etilen glikolom, H2 250cm– netretirani uzorak)

3.3. REZULTATI ODREĐIVANJA UDJELA Fe-Mn-Al OKSIDA

Udio navedenih oksida određen je spektrometrijskim određivanjem koncentracije Fe, Mn i Al u otopini metodom induktivno-spregnute plazme – atomska emisijska spektrometrija (ICP-AES)

Tablica 21. Izračun udjela Fe-Al-Mn oksida

	wt%		
	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO
H2 70cm	0,256	0,779	0,003
DOT1 1,2m	0,334	0,967	0,024
H2 150cm	0,181	0,221	0,000
H1 60cm	0,244	0,758	0,003
DOT1 25cm	0,251	0,952	0,008
DOT1 3m	0,137	0,259	0,004
OPO1 40cm	0,307	0,652	0,002
H1 25cm	0,187	0,527	0,005
OPO1 25 cm	0,305	1,071	0,003
OPO1 70cm	0,269	0,530	0,005

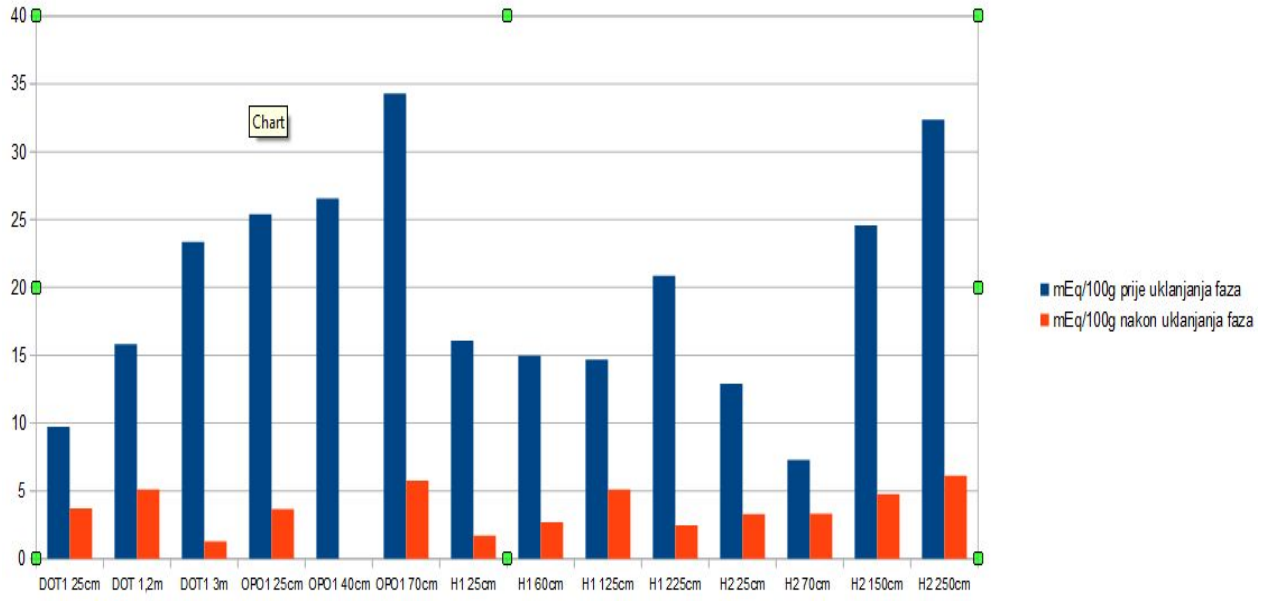
H2 25cm	0,242	0,673	0,003
H2 250cm	0,163	0,156	0,001
H1 125cm	0,238	0,591	0,019
H1 225cm	0,176	0,356	0,003

4. RASPRAVA

Područje istraživanja ovog rada obuhvaća područje jugoistočne padine Medvednice na tri lokaliteta (Horvatovac, Dotrščina, Oporovec). Za potrebe rada provedeni su mnogi laboratorijski postupci kako bi se utvrdio cjelokupni mineralni sastav, s ciljem da se utvrdi vertikalna i horizontalna povezanost mineralnog sastava i ostalih mjerenih svojstava tj. usporede dobiveni rezultati unutar svakog profila i između profila na istraživanim lokalitetima.

Uzorkovanje, kao početna faza istraživanja, obuhvatilo je uzimanje po najmanje tri uzorka izuzetih iz različitih dubina sa svakog lokaliteta. Nakon toga uslijedilo je izdvajanje glinovite frakcije s ciljem uklanjanja drugih mineralnih primjesa, poput organske tvari, Fe-Al-Mn oksida i hidroksida iz uzoraka. Valja naglasiti da u uzorcima nije bilo karbonatne komponente. Nakon toga je utvrđen kapacitet kationske izmjene (CEC). Dobivene vrijednosti mjerenja na uzorcima prije i nakon uklanjanja organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida grafički su objedinjene (Slika 33). Iz grafa je jasno vidljivo da su vrijednosti CEC-a u svim uzorcima znatno veće prije nego su iz njih izdvojene organske tvari i Fe-Al-Mn oksidi/hidroksidi. Razlog tome je visok postotak organske tvari u uzorcima. Organske molekule odlikuje veliki afinitet vezanja kationa što zamjetno povećava vrijednosti CEC-a (Silveira et al., 2002).

Uklanjanjem organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida ostala je uglavnom glinovita frakcija i vrijednosti CEC-a su uglavnom veće kod uzoraka s većih dubina. Gline, osobito bubreće, imaju veću vrijednost CEC-a u odnosu na druge minerale glina pa možemo zaključiti da na većim dubinama imamo nešto veći postotak bubrećih glina u uzorcima.



Slika 33. Histogram vrijednosti CEC-a prije i nakon uklanjanja organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida. CEC vrijednosti predstavljaju uprosječene rezultate dva mjerenja.

Metodom difrakcijske kvalitativne fazne analize praha utvrdio se mineralni sastav uzorka, a za potrebe ovog rada difrakcijska analiza se radila na orijentiranim i neorijentiranim preparatima. Neorijentirani preparati su snimani u većem rasponu (4-65°2θ) kako bi se utvrdio cjelokupni mineralni sastav pojedinog uzorka. Proučavanjem orijentiranih preparata uspješno se identificiralo pojedine minerale glina (pomoću dijagrama koji se temelji na razlikovanju prema karakterističnim međumrežnim razmacima d_{001}).

Proučavanjem rendgenograma neorijentiranih preparata u uzorcima je utvrđena prisutnost kvarca, muskovita, plagioklasa, vermikulita, klorit i kaolinita.

Na orijentiranim preparatima utvrđeni su maksimumi smektit-klorita, klorita, dioktaedrijskog vermikulita, illita, dioktaedrijskog vermikulita-tinjca, smektita, dioktaedrijskog illita, kaolinit-smektita.

Na prvom lokalitetu (Dotrščina) prikupljeno je tri uzorka, i to sa 25 cm, 120 cm i 300 cm dubine. Na prve dvije dubine pronađeni su klorit, dioktaedrijski vermikulit, i illit, dok su u uzorku s 3 m dubine uz njih, umjesto vermikulita pronađeni još i smektit, kaolinit-smektit i kaolinit (tablice 7, 8, 9). Na drugom lokalitetu (Oporovec) također je prikupljeno tri uzorka s dubina 25 cm, 40 cm i 70 cm. Mineralni sastav sva tri horizonta vrlo je sličan, u svima nalazimo smektit, klorit, dioktaedarski vermikulit i illit. Jedina razlika je u tome što prvi horizont sadrži dioktaedrijski illit kojeg ne pronalazimo u ostalim horizontima (tablice 10, 11, 12). Na trećem lokalitetu (Horvatovac) prikupljeno je osam uzoraka iz dvije bušotine. Iz prve bušotine izvađena su četiri uzorka s dubina 25 cm, 60 cm, 125 cm i 225 cm. Minerali sastav u svim horizontima vrlo je sličan. U svim horizontima nalazimo klorit, illit, dioktaedrijski vermikulit-tinjac. Smektit nalazimo u uzorcima s dubine 25 cm i 225 cm, dok u horizontima između te dvije dubine nije pronađen. Dioktaedrijski vermikulit i dioktaedrijski illit pronađeni su samo na prve dvije dubine (tablice 13, 14, 15, 16). Iz druge bušotine također su izvađena četiri uzorka s dubina 25 cm, 70 cm, 150 cm, 250 cm. U sva četiri uzorka pronalazimo klorit, illit i dioktaedrijski vermikulit-tinjac. Na dubini od 25 cm to su ujedno i jedini pronađeni minerali, dok na ostalim dubinama pronađen je još po jedan mineral. Na dubini od 70 cm to je dioktaedrijski illit, na 150 cm smektit-klorit, a na 250 cm smektit (tablice 17, 18, 19, 20).

Uzorci sa svih lokaliteta su vrlo sličnog mineralnog sastava. Horizontalno uspoređujući horizonte tla i sedimenata između istraživanih lokaliteta vidimo da na manjim dubinama uzorci sa svih lokaliteta sadrže illit, klorit i dioktaedrijski vermikulit-tinjac, dok se povećanjem dubine pojavljuju smektit, kaolinit, smektit-klorit, kaolinit-smektit. Jedina je iznimka lokalitet Oporovec, gdje smektit nalazimo u svim horizontima. Također, na lokalitetu

Horvatovac u prvoj bušotini, smektit se pojavljuje u najplićem i najdubljem horizontu, dok u slojevima između nije prisutan.

Prijelaz illita u smektit je geokemijski proces koji se odvija u nekoliko faza. Prvo dolazi do formiranja mješanoslojne gline illit/smektit te se zatim formira smektit. Smektit nastaje u dugotrajnim suhim i kratkim vlažnim periodima maksimalne količine padalina 300 m (Thorez, 1989). Prisutnost smektita također se može pripisati pojavi vulkanskog materijala povezanog s vulkanskom aktivnošću tijekom miocena na širem području Panonskog bazena, a dio smektita se može povezati i sa starijim pretaloženim vulkanskim materijalom (Grizelj et al., 2016).

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi vertikalnu i horizontalnu povezanost među horizontima tla i pripadajućim pliokvartarnim naslagama juguistočnog prigorja Medvednice na temelju mineralnog sastava i kapaciteta kationske. Analizirani uzorci prikupljeni su sa tri lokaliteta jugoistočne Medvednice: Dotrščina, Oporovec i Horvatovac.

Minerali glina su određeni na temelju njihovih karakterističnih bazalnih pikova. Budući da su u početnoj fazi maksimumi prekrivni maksimumima drugih minerala, iz uzoraka su uklonjeni organska tvar i Fe-Al-Mn oksidi/hidroksidi te su pripremljeni orijentirani preparati za rendgensku difrakcijsku analizu. Metoda rendgenske difrakcijske analize provedena je i na neorijentiranim preparatima ukupnih uzoraka. U neorijentiranim preparatima određeni su kvarc, muskovit, plagioklas, vermikulit, klorit i kaolinit, a u orijentiranim preparatima utvrđeni su maksimumi smektit-klorita, klorita, dioktaedrijskog vermikulita, illita, dioktaerijskog vermikulit-tinjca, smektita, dioktaedrijskog illita i kaolinit-smektita.

Vrijednosti CEC-a nakon izdvajanja organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida značajno su manje u odnosu na pripadajuće vrijednosti za netretirane uzorke, a više su u uzorcima iz dubljih slojeva, što ukazuje na to da se u tim slojevima nalazi veći udio bubrećih glina.

6. LITERATURA

Ammann, L, Bergaya, F, Lagaly, G, (2005): Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. Clay. Miner., 40(4): 441-453

Barton, C. D. & Karathanasis, A. D. (2002). Clay minerals. R. Lal (Ed.), Encyclopedia of Soil Science (187-192). New York, USA: Marcel Dekker.

Basch, O. (1981): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, List Ivanić Grad (L 33-81). Geološki zavod, Zagreb, OOUR za geologiju i paleontologiju (1969 – 1976); Savezni geološki institut, Beograd.

Bergaya F., Vayer M. (1997): CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. Applied Clay Science. 12, 275-280

Grizelj, A., Tibljaš, D., Kovačić & M., Španić, D. (2011): Diagenesis of Miocene pelitic sedimentary rocks in the Sava Depression (Croatia). Clay Minerals 46(1), 59-72.

Guggenheim, S. & Martin, R.T. (1995) Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. Clays and Clay Minerals, 43, 255-256; Clay Minerals, 30, 257-259.

Hrvatski geološki institut (1995): Geološka karta Republike Hrvatske 1: 300 000, Hrvatski geološki institut.

Lorenz M. P. & Guenter K. (1999.) Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepantamine, Clays and Clay Minerals, Vol. 47., No 3, 386-388.

Pamić, J. (1999): Kristalina podloga južnih dijelova Panonskog bazena - temeljena na površinskim i bušotinskim podacima. Nafta, 50 (9), 291-310.

Pamić, J. & Tomljenović, B. (1998): Basic geological data on the Croatian part of Mid-Transdanubian Zone. Acta Geologica Hungarica, 41, 389-340.

Silveira, M. L.A., Alleoni, L. R. F., Camargo, O.A. & Casagrande, J. C. (2002): Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides, Communications in Soil Science and Plant Analysis, 33, 3581 – 3592.

Slovenec, D. (2011): Opća mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 267-268.

Šikić, K. (1995): Geološki vodič Medvednice. Institut za geološka istraživanja, INA Industrija nafte, Naftaplin, Zagreb, 1-199.

Young, R. N. & Warkentin, B. P. (1975)**;** Soil properties and behaviour, Elsevier, Amsterdam

Van Olphen, H. and Fripiat, J.J. (1979) Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic Minerals. Pergamon Press, Oxford.