

Miocenski tufovi Sjevernohrvatskog bazena

Marković, Frane

Doctoral thesis / Disertacija

2017

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:421728>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-21**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Frane Marković

MIOCENSKI TUFOVI SJEVERNOHRVATSKOGA BAZENA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2017.



University of Zagreb

Faculty of Science
Department of Geology

Frane Marković

MIOCENE TUFFS FROM THE NORTH CROATIAN BASIN

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2017.



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Frane Marković

MIOCENSKI TUFOVI SJEVERNOHRVATSKOGA BAZENA

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Dr. sc. Marijan Kovačić, izv. prof.

Dr. sc. Darko Tibljaš, red. prof.

Zagreb, 2017.



University of Zagreb

Faculty of Science
Department of Geology

Frane Marković

MIOCENE TUFFS FROM THE NORTH CROATIAN BASIN

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Marijan Kovačić, PhD, assoc. prof.

Darko Tibljaš, PhD, full prof.

Zagreb, 2017.

Ova je doktorska disertacija izrađena pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Marijana Kovačića i prof. dr. sc. Darka Tibljaša, u sklopu Poslijediplomskog studija Geologije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvale

Disertacija je napisana uz nesebičnu pomoć brojnih kolega kojima na ovom mjestu želim zahvaliti, a poimence onima koji su bili izravno uključeni u istraživanje.

Mentoru dr. sc. Marijanu Kovačiću dugujem veliku zahvalnost za pomoć oko terenskih istraživanja, savjete, diskusije, veliki trud oko recenzije teksta kao i za ukazano strpljenje i povjerenje koji su pomogli da se ovaj rad privede kraju.

Mentoru dr. sc. Darku Tibljašu zahvaljujem na pomoći kod laboratorijskih istraživanja, primjedbama, savjetima, diskusijama i recenziji teksta.

Članovima povjerenstva za ocjenu rada, profesoru dr. sc. Draženu Balenu, profesoru dr. sc. Davoru Paveliću i docentici dr. sc. Đurđici Pezelj zahvaljujem na ažurnom radu na tekstu, diskusijama i korisnim primjedbama koje su poboljšale kvalitetu disertacije.

Dr. sc. Đurđici Pezelj posebno zahvaljujem na odredbama bentičkih foraminifera.

Dr. sc. Stjepanu Čoriću hvala na odredbama vapnenačkog nanoplanktona.

Paleontologinjama s HGI-a dr. sc. Valentini Hajek Tadesse i dr. sc. Koraljki Bakrač hvala na odredbama ostrakoda i na palinološkim analizama.

Dr. sc. Morani Hernitz Kučenjak hvala na odredbama planktonskih foraminifera.

Dr. sc. Klaudiji Kuiper hvala na završnoj obradi rezultata datiranja tufova i pomoći kod njihove interpretacije.

Dr. sc. Karmen Fio Firi hvala na pomoći kod opisa i interpretacije mikrofacijesa.

Kolegi Ivanu Razumu zahvaljujem za pomoć kod određivanja teških minerala i za prijateljsku potporu.

Dipl. ing. Željku Borteku hvala na pomoći oko terenskog istraživanja lokaliteta u sklopu tvornice Našicecement kao i na srdačnom gostoprimstvu.

Dejanu Vončini hvala na izradi mikroskopskih izbruska.

Roelu van Elzasu hvala na pomoći oko izdvajanja sanidina te na mogućnosti neograničenog korištenja laboratorija za separaciju minerala za vrijeme boravka na Vrije Sveučilištu u Amsterdamu.

Dr. sc. Zorici Petrincec zahvaljujem na korisnim savjetima i pomoći pri završnoj obradi teksta.

Kolegi Krešimiru Petrinjaku hvala na pomoći oko uređivanja grafičkih priloga.

Profesorici dr. sc. Blanki Cvetko Tešović hvala za pomoć i savjete kroz obaveze na Poslijediplomskom studiju na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu.

Željki, Hani, Zorici, Kristini, Karmen, Maji, Jeleni, Duji i Šimunu hvala na prijateljskoj potpori i poticaju.

Hvala i svim ostalim djelatnicima Mineraloško-petrografskog zavoda, Geološko-paleontološkog zavoda i Hrvatskog geološkog instituta koji su mi na bilo koji način pomogli pri izradi disertacije.

Hvala Ministarstvu znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske i Sveučilištu u Zagrebu koji su financijski poduprli navedena istraživanja.

Posebnu zahvalu zaslužuju moji roditelji i sestra koji su mi bili podrška tijekom cijelog školovanja.

Naposlijetku zahvaljujem svojoj obitelji Kristini i Goranu na razumijevanju, strpljenju, ljubavi, poticaju i potpori koju su mi pružali sve ovo vrijeme.

Hvala im!

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Sažeti pregled istraživanja tufova Sjevernohrvatskog bazena.....	1
1.2. Cilj i hipoteze istraživanja	4
2. GEOGRAFSKI I GEOLOŠKI SMJEŠTAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA.....	5
2.1. Geografski smještaj istraživanog područja.....	5
2.2. Razvoj Sjevernohrvatskog bazena i šireg geološkog područja	8
2.3. Geološka građa istraživanog područja.....	13
2.3.1. Medvednica	13
2.3.2. Moslavačka gora	15
2.3.3. Slavonija.....	17
2.3.4. Banovina.....	21
3. METODE ISTRAŽIVANJA	25
3.1. Terenska istraživanja i uzorci	25
3.2. Laboratorijske metode	26
3.2.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	26
3.2.2. Kemijske analize	27
3.2.2.1. Cijelostijenske kemijske analize.....	27
3.2.2.2. Točnost i preciznost kemijskih analiza	28
3.2.2.3. Kalcimetrija.....	34
3.2.3. Analiza modalnog sastava.....	35
3.2.4. Određivanje starosti $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom.....	35
3.2.4.1. Priprema uzoraka za $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodu.....	35
3.2.4.2. $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ – osnova metode.....	38
3.2.5. Mikroskopski izbrusci vapnenaca	43
3.2.6. Paleontološke metode.....	43
4. REZULTATI.....	45
4.1. Rezultati terenskih istraživanja.....	45
4.1.1. Jovac.....	45
4.1.2. Paripovac	46
4.1.3. Sjeničak	47
4.1.4. Samci.....	48

4.1.5.	Laz.....	49
4.1.6.	Čučerje	51
4.1.7.	Karivaroš	53
4.1.8.	Tepčina špica.....	54
4.1.9.	Tepčina špica – II	55
4.1.10.	Nježić.....	56
4.1.11.	Lončarski vis.....	58
4.1.12.	Poljanska.....	58
4.1.13.	Požeška gora	59
4.1.14.	Vranović	59
4.1.15.	Gornja Jelenska.....	61
4.2.	Rezultati rendgenske difrakcijske analize	62
4.3.	Rezultati kemijskih analiza.....	67
4.3.1.	Rezultati cijelostijenske kemijske analize.....	67
4.3.2.	Rezultati kalcimetrije	71
4.3.3.	CCPI alteracijski indeks	72
4.4.	Rezultati modalne analize.....	74
4.5.	Rezultati dobiveni pomoću $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metode datiranja	83
4.6.	Mikroskopska analiza izbrusaka vapnenaca.....	100
4.7.	Rezultati paleontoloških analiza.....	106
4.7.1.	Jovac.....	106
4.7.2.	Paripovac	106
4.7.3.	Sjeničak	106
4.7.4.	Laz.....	107
4.7.5.	Čučerje	107
4.7.6.	Karivaroš	109
4.7.7.	Tepčina špica.....	109
4.7.8.	Tepčina špica - II.....	110
4.7.9.	Nježić	110
4.7.10.	Požeška gora	112
5.	RASPRAVA	115
5.1.	Kemijski i modalni sastav tufova	115
5.2.	Starost tufova dobivena $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja	129
5.3.	Geotektonski smještaj.....	130
5.4.	Okoliši taloženja i starost tufova prema fosilnom zapisu.....	141
5.5.	Evolucija taložnog prostora	144

6.	ZAKLJUČAK	150
7.	SAŽETAK	152
8.	EXTENDED ABSTRACT	155
9.	LITERATURA	158
9.1.	Objavljeni radovi	158
9.2.	Neobjavljeni radovi:	169
10.	ŽIVOTOPIS	172

Popis slika

Slika 2.1. Geografski prikaz lokaliteta miocenskih tufova na istočnim obroncima Medvednice.	5
Slika 2.2. Geografski prikaz lokaliteta miocenskih tufova na Banovini i Kordunu	6
Slika 2.3. Geografski prikaz lokaliteta Gornja Jelenska	6
Slika 2.4. Geografski prikaz lokaliteta miocenskih tufova na slavonskim planinama	7
Slika 2.5. Geografski položaj depresija Sjevernohrvatskog bazena	8
Slika 2.6. Korelacija kronostratigrafskih jedinica neogena Sjevernohrvatskog bazena sa standardnim kronostratigrafskim jedinicama	10
Slika 2.7. Prikaz raspodjele taložnih okoliša, litologije, vulkanizma i tektonske evolucije PBS-a na širem području Savske depresije.	12
Slika 2.8. Geološka karta istočnog dijela Medvednice.	14
Slika 2.9. Geološka karta dijela Moslavačke gore	16
Slika 2.10. Geološka karta dijela Papuka i požeške kotline.	18
Slika 2.11. Geološka karta dijela Krndije.	19
Slika 2.12. Geološka karta Požeške gore	20
Slika 2.13. Geološka karta dijela Banovine	23
Slika 2.14. Geološka karta dijela Banovine).....	24
Slika 3.1. Instrumenti korišteni za separaciju minerala.	35
Slika 4.1. Sloj tufa na lokalitetu Jovac.....	45
Slika 4.2. Sloj tufa na lokalitetu Paripovac.....	46
Slika 4.3. Sloj tufa na lokalitetu Sjeniĉak.....	47
Slika 4.4. Slabo vezani šljunak i sloj tufa na lokalitetu Samci.	48
Slika 4.5. Sedimentološki stup Laz.....	50
Slika 4.6. Sedimentološki stup Ćučerje-1.....	51
Slika 4.7. Sloj tufa na lokalitetu Ćučerje-2.....	52
Slika 4.8. Sedimentološki stup Karivaroš.....	53
Slika 4.9. Sedimentološki stup Tepĉina špica.....	54
Slika 4.10. Sedimentološki stup Njezić	57
Slika 4.11. Sloj tufa na lokalitetu Poljanska.	58
Slika 4.12. Otkriveni sloj tufa na Požeškoj gori.	59
Slika 4.13. Sedimentološki stup Vranoviĉ.....	60
Slika 4.14. Litificirani tuf s lokaliteta Gornja Jelenska.	61
Slika 4.15. Rendgenogram uzorka Njezić A2,.....	63
Slika 4.16. Rendgenogram uzorka TŠ - 2.....	64
Slika 4.17. Rendgenogram uzorka Lonĉarski vis	65
Slika 4.18. Usporedba ĉetiri rendgenograma uzorka Lonĉarski vis	65
Slika 4.19. Pojednostavljeni prikaz udjela pojedinih prozirnih teških minerala u odabranim uzorcima.	74
Slika 4.20. Fotografije zrna cirkona iz odabranih uzoraka.	76
Slika 4.21. Fotografije razliĉitih teških minerala iz odabranih uzorka.	77
Slika 4.22. Fotografije razliĉitih teških minerala iz odabranih uzorka.	78
Slika 4.23. Razliĉiti teški minerali koji pokazuju pleokrozam.	79
Slika 4.24. Fotografije minerala lake mineralne frakcije i ĉestice stakla odabranih uzoraka..	80
Slika 4.25. Tipiĉne zajednice teških minerala za pojedine uzorke	81
Slika 4.26. Primjeri razliĉitih pojavnih oblika ĉestica vulkanskog stakla.	82
Slika 4.27. Fotografije izbruska uzorka Ćučerje-11.	100
Slika 4.28. Fotografije izbruska uzorka KV-0.....	101
Slika 4.29. Fotografije izbruska uzorka KV-1.....	102

Slika 4.30. Fotografije izbruska uzorka KV-2.....	103
Slika 4.31. Fotografije izbruska uzorka TŠ-1.....	104
Slika 4.32. Fotografije izbruska uzorka TŠ-II-pod.....	105
Slika 5.1. Trokomponentni dijagram za terigeni donos.....	118
Slika 5.2. Trokomponentni dijagram za terigeni donos.....	119
Slika 5.3. Zone autigenih zeolita koji nastaju pri dijagenezi tonjenja	120
Slika 5.4. Procijenjene temperature nastanka dijagenetskih i metamorfnih minerala,	121
Slika 5.5. TAS (Total Alkalis vs. Silica) klasifikacijski dijagram za vulkanske stijene	123
Slika 5.6. Klasifikacijski dijagram (prema Peccerillo i Taylor, 1976)..	124
Slika 5.7. Klasifikacijski dijagram (prema Hastie i dr., 2007).	125
Slika 5.8. Diskriminacijski ternarni dijagram (prema Yamamoto, 1986).	126
Slika 5.9. Klasifikacijski dijagram prema Winchester i Floyd (1977) odnosno modificiran prema Pearce (1996).....	127
Slika 5.10. Dijagrami za geotektonski smještaj vulkanskih stijena.....	131
Slika 5.11. Spider dijagram (prema Sun i McDonough, 1989).	132
Slika 5.12. Spider dijagram (prema Nakamura, 1974).	133
Slika 5.13. Rasprostiranje vulkanoklastita taloženih u doba otnanga na području Panonskog bazenskog sustava	134
Slika 5.14. Rasprostiranje vulkanoklastita taloženih u doba karpata na području Panonskog bazenskog sustava.	134
Slika 5.15. Rasprostiranje vulkanoklastita taloženih u doba donjeg badena na području Panonskog bazenskog sustava.....	135
Slika 5.16. Rasprostiranje vulkanoklastita taloženih u doba gornjeg badena na području Panonskog bazenskog sustava.....	135
Slika 5.17. Rasprostiranje vulkanoklastita taloženih u doba sarmata na području Panonskog bazenskog sustava	136
Slika 5.18. Rasprostiranje vulkanoklastita taloženih u doba panona na području Panonskog bazenskog sustava.	136
Slika 5.19. Model subdukcije ploča i izdizanja materijala plašta kojima se objašnjava vulkanizam na prostoru Panonskog bazenskog sustava u doba egenburga i otnanga.....	137
Slika 5.20. Model subdukcije ploča i izdizanja materijala plašta kojima se objašnjava vulkanizam na prostoru Panonskog bazenskog sustava u doba karpata i donjeg badena.....	138
Slika 5.21. Model subdukcije ploča i izdizanja materijala plašta kojima se objašnjava vulkanizam na prostoru Panonskog bazenskog sustava u doba gornjeg badena i sarmata	139
Slika 5.22. Model subdukcije ploča i izdizanja materijala plašta kojima se objašnjava vulkanizam na prostoru Panonskog bazenskog sustava u doba panona i pontata).	140

Popis tablica

Tablica 2.1. Abecedni popis uzorkovanih lokaliteta s pripadajućim geografskim koordinatama.....	7
Tablica 3.1. Točnost rezultata analize glavnih elemenata i elemenata u tragovima određivana na standardima GBW 0410 i SO-18.....	30
Tablica 3.2. Točnost rezultata analize glavnih elemenata i elemenata u tragovima određivana na standardima GS311 i OREAS45EA.....	31
Tablica 3.3. Preciznost određivanja glavnih elemenata i elemenata u tragovima na uzorcima Lončarski vis (F-19, F-30 i F-50) i TS-4 (F-3).	32
Tablica 3.4. Preciznost određivanja glavnih elemenata i elemenata u tragovima na uzorcima: Nježić C (F-32) i na uzorku Laz (F-51).	33
Tablica 4.1. Rendgenografski podaci uzorka Nježić A2.....	63
Tablica 4.2. Rendgenografski podaci uzorka TŠ – 2.	64
Tablica 4.3. Rendgenografski podaci uzorka Lončarski vis.	65
Tablica 4.4. Rezultati semikvantitativne rendgenske difrakcijske analize.....	66
Tablica 4.5. Rezultati cijelostijenske kemijske analize odabranih uzoraka.	67
Tablica 4.6. Rezultati cijelostijenske kemijske analize odabranih uzoraka.	68
Tablica 4.7. Rezultati cijelostijenske kemijske analize odabranih uzoraka.	69
Tablica 4.8. Rezultati cijelostijenske kemijske analize odabranih uzoraka.	70
Tablica 4.9. Rezultati kalcimetrije onih uzoraka tufa koji su sadržavali karbonate.....	71
Tablica 4.10. Izračunate vrijednosti CCP (<i>Chlorite-carbonate-pyrite index</i>) indeksa.....	73
Tablica 4.11. Rezultati modalne analize odnosno analize teških minerala.	75
Tablica 4.12. Rezultati datiranja $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom.	83
Tablica 4.13. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Samci.	84
Tablica 4.14. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Jovac.	85
Tablica 4.15. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Lončarski vis.....	86
Tablica 4.16. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Gornja Jelenska.....	88
Tablica 4.17. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Požeška gora.	89
Tablica 4.18. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Laz.	90
Tablica 4.19. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Čučerje-1.....	92
Tablica 4.20. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Karivaroš.....	93
Tablica 4.21. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Nježić-A1.....	94
Tablica 4.22. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za standard F-8.	95
Tablica 4.23. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za standard F-9.	96
Tablica 4.24. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za standard F-10.	97
Tablica 4.25. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za sva 3 standarda.....	98
Tablica 4.26. Određene vrste vapnenačkog nanoplanktona odabranih uzoraka.	113
Tablica 4.27. Određene vrste planktonskih foraminifera odabranih uzoraka.	114
Tablica 5.1. Usporedba rezultata dobivenih $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja s rezultatima mikropaleontoloških analiza fosilnih zajednica vanenačkog nanoplanktona te zajednica planktonskih foraminifera.	149

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Doktorska disertacija

MIOCENSKI TUFOVI SJEVERNOHRVATSKOGA BAZENA

FRANE MARKOVIĆ

Rad je izrađen u Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

Sažetak: U radu je opisan kemijski i mineralni sastav te je utvrđena starost i porijeklo tufova koji su tijekom miocena taloženi na prostoru Sjevernohrvatskog bazena, smještenog u južnom dijelu Panonskog bazenskog sustava. Osim toga, analiziran je fosilni sadržaj u naslagama iz neposredne podine i krovine tufa. Analizirani tufovi s područja Banovine, Medvednice, Moslavine i Slavonije primarno su bili riolitnog do tefrifonolitnog sastava, a naknadno su dijelom ili u potpunosti alterirani u smektite i heulandit. Vulkanska aktivnost najvećim se dijelom odvijala tijekom sin-riftno faze razvoja bazena. Prema rezultatima datiranja $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom na sanidinima, najintenzivnija je bila u razdoblju od 17-14,4 Ma odnosno tijekom karpata, te donjeg i srednjeg badena. Po prvi puta zabilježena je, znatno slabija, vulkanska aktivnost u postriftnoj fazi razvoja bazena, krajem sarmata, prije oko 12 Ma. Prema klasifikacijskim dijagramima temeljenima na kemijskom sastavu tufova, izvorište piroklastičnog materijala bio je aktivni kontinentalni rub koji je najvjerojatnije bio smješten na prostoru Istočnih Karpata. Fosilna zajednica foraminifera, ostrakoda, nanoplanktona i palinomorfa pokazala je da su tufovi stariji od 15,1 Ma taloženi u slatkovodnim ili bočatim jezerskim okolišima, a oni datirani na 14,8 do 14,4 Ma u marinskim okolišima. Time je je marinska transgresija u Sjevernohrvatskom bazenu, ranije uglavnom smještena na početak karpata, pomaknuta na približno 15 Ma, tj. na granicu donjeg i srednjeg badena.

Ključne riječi: Sjevernohrvatski bazen, miocen, tufovi, $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ datiranje

Rad sadrži: 174 + XI stranica, 68 slika, 33 tablice, 186 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici i knjižnici Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta.

Mentori: Dr. sc. Marijan Kovačić, izvanredni profesor, PMF, Zagreb

Dr. sc. Darko Tibljaš, redoviti profesor, PMF, Zagreb

Ocjenjivači: Dr. sc. Dražen Balen, redoviti profesor, PMF, Zagreb

Dr. sc. Davor Pavelić, redoviti profesor, RGNF, Zagreb

Dr. sc. Đurđica Pezelj, docentica, PMF, Zagreb

Rad prihvaćen: 14.6.2017.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Doctoral Thesis

MIOCENE TUFFS FROM THE NORTH CROATIAN BASIN

FRANE MARKOVIĆ

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

Abstract: Tuffs have been deposited during the Miocene in the North Croatian Basin which is located in the southern part of the Pannonian Basin System. In this thesis chemical and mineral composition of the tuffs as well as their age and origin were determined. In addition, the fossil content was analyzed in the underlying and overlying beds of the tuffs. Based on chemical composition tuffs have been classified as neutral (tephriphonolite) to acid (riolite). In most tuffs volcanic glass was partially or completely altered to clay minerals (smectite) or in some cases zeolites (heulandite). During the sin-rift phase of basin development volcanic activity was at its peak. According to the results of the $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ dating on sanidine, the most intensive period of volcanic activity was during the Karpatian and the Early and Middle Badenian (17 – 14.4 Ma). For the first time, the volcanic activity in the post-rift stage of the development of the basin has been recorded at the end of Sarmatian ~ 12 Ma ago. Based on the content of immobile trace elements the source of the pyroclastic material was placed on an active continental margin, most probably located in the Eastern Carpathians area. The fossil assemblage of foraminifera, ostracods, nannoplankton and palynomorphs has shown that the tuffs older than 15.1 Ma were deposited in freshwater or brackish lake environments, and those dated from 14.8 to 14.4 Ma in marine environments. Older studies place the onset of the marine sedimentation in Karpatian time, while this study suggests it should be moved to the Early/Middle Badenian boundary.

Keywords: North Croatian Basin, Miocene, tuffs, $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ dating

Thesis contains: 174 + XI pages, 68 figures, 33 tables, 186 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: National Library and Library of the Geological department of the Faculty of Science

Supervisors: Marijan Kovačić, PhD, associate professor, Faculty of Science, Zagreb

Darko Tibljaš, PhD, full professor, Faculty of Science, Zagreb

Reviewers: Dražen Balen, PhD, full professor, Faculty of Science, Zagreb

Davor Pavelić, PhD, full professor, Faculty of Mining, Geology and Petroleum, Zagreb

Đurđica Pezelj, PhD, assistant professor, Faculty of Science, Zagreb

Thesis accepted: 14.6.2017.

1. UVOD

Tuf je naziv za stijenu sastavljenu od uglavnom litificiranog vulkanskog pepela. Čine ga čestice vitroklasta, kristaloklasta i litoklasta dimenzija manjih od 2 mm. Mineralni i geokemijski sastav tufa pokazatelj je sastava magme iz koje potječe i upućuje na geotektonski smještaj izvorišta. Slojevi tufa izvrstan su stratigrafski marker jer je primjenom suvremenih metoda određivanja starosti, kao što je primjerice $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metoda, moguće pouzdano utvrditi vrijeme njihovog taloženja. Takvi podaci naročito su značajni u izoliranim bazenima koji sadrže endemske fosilne zajednice, kao što je primjerice, Sjevernohrvatski bazen, u kojima stoga nije moguće koristiti uobičajene metode određivanja starosti.

1.1. Sažeti pregled istraživanja tufova Sjevernohrvatskog bazena

Sjevernohrvatski bazen smješten je na prostoru sjeverne Hrvatske, a sastoji se od više manjih pod-bazena, odnosno depresija, pružanja ZSZ-IJI, od kojih su najveće Dravska i Savska depresija. Zapadni rub bazena definiran je tektonskom zonom u kojoj se nalaze Medvednica i Kalnik, dok istočni rub nije točno definiran (Pavelić, 2001). U geotektonskom smislu Sjevernohrvatski bazen predstavlja južni i jugozapadni dio Panonskog bazenskog sustava (PBS), prostora smještenog između planinskih lanaca Karpata, Alpa i Dinarida i sastavljenog od niza manjih, dubokih depresija, odnosno bazena, odvojenih relativno plitko položenim stijenama podloge (Schmidt i dr., 2008; Ustaszewski i dr., 2014). Taj je sustav formiran početkom miocena kao rezultat zalučne ekstenzije generirane kolizijom i podvlačenjem Europske ploče pod Jadransku mikroploču (Matenco i Radivojević, 2013). Razvoj SHB-a odvijao se u dvije faze. Prvu fazu, koja obuhvaća razdoblje donjeg miocena i stariji dio srednjeg miocena, karakterizira tektonsko stanjivanje kore i izostatička supsidencija (sin-riftna faza), dok je druga faza (post-riftna), koja je započela sredinom badena, a traje i danas, obilježena prestankom riftovanja i tonjenjnjem uzrokovanim hlađenjem litosfere (Pavelić, 2001). Tijekom sin-riftne faze bila je intenzivna vulkanska aktivnost koja je svoj vrhunac dosegla tijekom srednjeg miocena, odnosno u badenu, da bi kasnije u post-riftnoj fazi razvoja bazena ona postupno slabila, a zatim i u potpunosti prestala u JZ dijelu PBS-a.

Od svog postanka prije oko 18 milijuna godina (Ma) do danas, osim tijekom srednjeg miocena, kada je bio prekriven Paratethys morem, Sjevernohrvatski bazen predstavljao je izolirani bazen u kojem su taloženi slatkovodni i bočati sedimenti (Rögl, 1996; Pavelić, 2001).

Izoliranost bazena imala je za posljedicu razvoj endemskih organizama, što je stvorilo probleme u određivanju starosti istaloženih naslaga i njihovoj međusobnoj korelaciji, kao i korelaciji s naslagama izvan bazena (Harzhauser i Piller, 2007). Jedini čvrsti stratigrafski reper, pogotovo za jezerske sedimente koji leže u podini marinskih srednjemiocenskih sedimenata, predstavljaju slojevi tufa utvrđeni na više lokaliteta na čitavom prostoru bazena (Pamić, 1997).

Tufovima se na prostoru Sjevernohrvatskog bazena geolozi bave već više od jednog stoljeća. Prvi put su spomenuti na Medvednici na području Bidrovec-Čučerje, gdje je opisana pojava vulkanskih morskih pršina (tufova) starijeg mediterana, odnosno bijelih pršinastih lapora u izmjeni s pješčenjacima, a pršinasti lapor s crvenim tinjcima doveden je u vezu s podmorskim erupcijama (Gorjanović-Kramberger, 1908). Četrdesetak godina kasnije, također je zabilježena pojava bijelog mekanog pršince ispunjenog listićima biotita na Medvednici, a izmjena pršince sa čistim laporom dovedena je u vezu s podmorskim erupcijama koje su se zbile u dubokom burdigalskom moru (Kochansky, 1944). Na području Požeške gore opisani su različiti eruptivi, od jako kiselog albitskog riolita do bazičnih albitskih dolerita. Starost samog vulkanizma nije precizirana, ali je utvrđeno da je bila postkredna, odnosno terciarna (Tajder, 1959).

Šezdesetih i sedamdesetih godina dvadesetog stoljeća detaljno su istraženi tufovi na Medvednici na lokalitetu Tepčina špica (Mutić, 1969), a zatim i na lokalitetu Laz (Mutić, 1973). Na temelju mikroskopskih, kemijskih i mineraloških analiza definirana su u stratigrafskom pogledu tri sukcesivna geološka kata u kojima se pojavio vulkanizam: u donjem helvetu (otnang), karpatu i u donjem tortonu (donji baden).

Kod sela Nježić na jugozapadnim obroncima Papuka, unutar izmjene donjobadenskih lapora i vapnenaca, registrirano je šest slojeva tufa dekametarskih debljina te četiri tanja sloja i proslojka tufa koji prelaze u tufite. Analizirani tufovi po svom kemijskom sastavu odgovaraju kiselom varijetetu eksplozivnog vulkanogenog materijala i gotovo ih u cijelosti izgrađuje vitroklastična amorfnu fazu (Krkalo i Mutić, 1978).

Na području Bojne i Brestika na Banovini opisani su tufovi u donjohelvetkim (otnanškim) naslagama. Analizirajući pet prikupljenih različitih uzoraka mikroskopski, kemijski, rendgenski i mineraloški te prema makroskopskom izgledu, strukturi, sastavu i sastavu asocijacije teških minerala odvojena su četiri različita nivoa naslaga eksplozivnog piroklastičnog materijala (Mutić, 1979a, b).

U sklopu izrade Osnovne geološke karte SFRJ (Jamičić i dr., 1987), zabilježeni su tufovi na nekoliko lokaliteta u Slavoniji na području lista Orahovica. Stratigrafski su vezani za helvetske (karpatske) i tortonske (badenske) sedimente, a interpretiraju se kao posljedica

povremene, ali intenzivne vulkanske aktivnosti kroz navedena razdoblja. Za dio tufova pretpostavljeno je da predstavljaju produkt submarinskog vulkanizma, dok se za veći dio smatra da je nastao odlaganjem piroklastičnog materijala nošenog vjetrom u sedimentacijske bazene. Osim toga, navedeno je da ima indikacija da su neke pojave nastale naknadnom preradom vulkanskog materijala (Jamičić i dr., 1987).

Eruptivne stijene na lokalitetu Lončarski vis proučavao je niz autora (Wodiczka, 1855; Stur, 1862; Gorjanović-Kramberger, 1897; Kišpatić, 1916; Tajder, 1947b; Marić, 1954; Golub i Marić, 1968; Jamičić i dr., 1987; Korolija i Jamičić, 1989; Pamić i dr., 1992/93). Stijene s tog lokaliteta određene su prvo kao bazalt pa zatim kvarcni bazalt, trahandezit do trahibazalt, da bi naposljetku bile određene kao kvarcni trahandeziti. Pamić (1997) navodi da su slojevi tufova interstratificirani u okolnim karpatskim brečo-konglomeratima, šljuncima, pijescima i laporima, što dokazuje da se radi o sin-sedimentacijskom karpatskom vulkanizmu koji se odigravao u submarinskim uvjetima i imao, bar djelomice eksplozivni karakter. K-Ar određivanja izvršena su na tri uzorka trahandezita iz glavne vulkanske mase Lončarskog visa na Krndiji, koja su dala izotopne starosti u rasponu od 16,8 do 15,4 milijuna godina. Analizom mikroelemenata porijeklo taljevina vezano je uz procese taljenja metasomatiziranog pargazitnog peridotita gornjeg plašta neznatno modificiranog frakcijskom kristalizacijom i kontaminiranog korom. Takav magmatizam objašnjen je „slab break-off“ modelom podvlačenja afričke ploče pod Tisiju i vezan je uz postorogenetsku evoluciju Dinarida, (Balen i Pamić, 2001; Pamić i Balen, 2001).

Sveobuhvatni geološko-petrološki pregled vulkanskih stijena na području Savsko-dravskog međuriječja i Baranje načinjen je na temelju obrade uzoraka sakupljenih na izdancima i u dubokim bušotinama na kojima je načinjeno određivanje: geološke i radiometrijske starosti, petrografskih karakteristika, mineralnog sastava, kemijskog sastava glavnih petrogenih sastojaka, makroelemenata, mikroelemenata i stabilnih izotopa (Pamić, 1997). Vulkanske stijene tercijarne starosti svrstane su u četiri grupe odnosno formacije: 1) Egerskoegenburšku, dacitno-andezitnu; 2) Karpatsku, trahandezitnu; 3) Badensku, andezitno-bazaltnu i 4) Poslijebadensku, alkalijsko bazaltnu. Treba napomenuti da su na većini uzoraka pri određivanju kemijskog sastava analizirane samo koncentracije glavnih elemenata, temeljem kojih su oni klasificirani, a rezultati određivanja starosti su nedovoljno precizni i nepouzdati za razdoblje miocena.

Suvremenim metodama, koje omogućavaju precizno datiranje, obrađeni su tek tufovi s prostora Banovine i Kalnika (Mandić i dr., 2012). Tuf s područja Kalnika te tufovi iz Karlovačke i Glinske depresije datirani su $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom sa svrhom rekonstruiranja

paleogeografske situacije južnog dijela Panonskog bazena. Starost tufa s Kalnika je 18.07 ± 0.07 Ma dok kod tufova iz Karlovačke i Glinske depresije iznosi približno 16 Ma. Na temelju tih podataka zaključeno je da je ekstenzijska faza južnog dijela Panonskog bazena trajala više od 2 milijuna godina. U ostalim dijelovima bazena nisu načinjene takve analize na tufovima pa je točan vremenski raspon taloženja u Sjevernohrvatskom bazenu i danas u znatnoj mjeri nejasan.

1.2. Cilj i hipoteze istraživanja

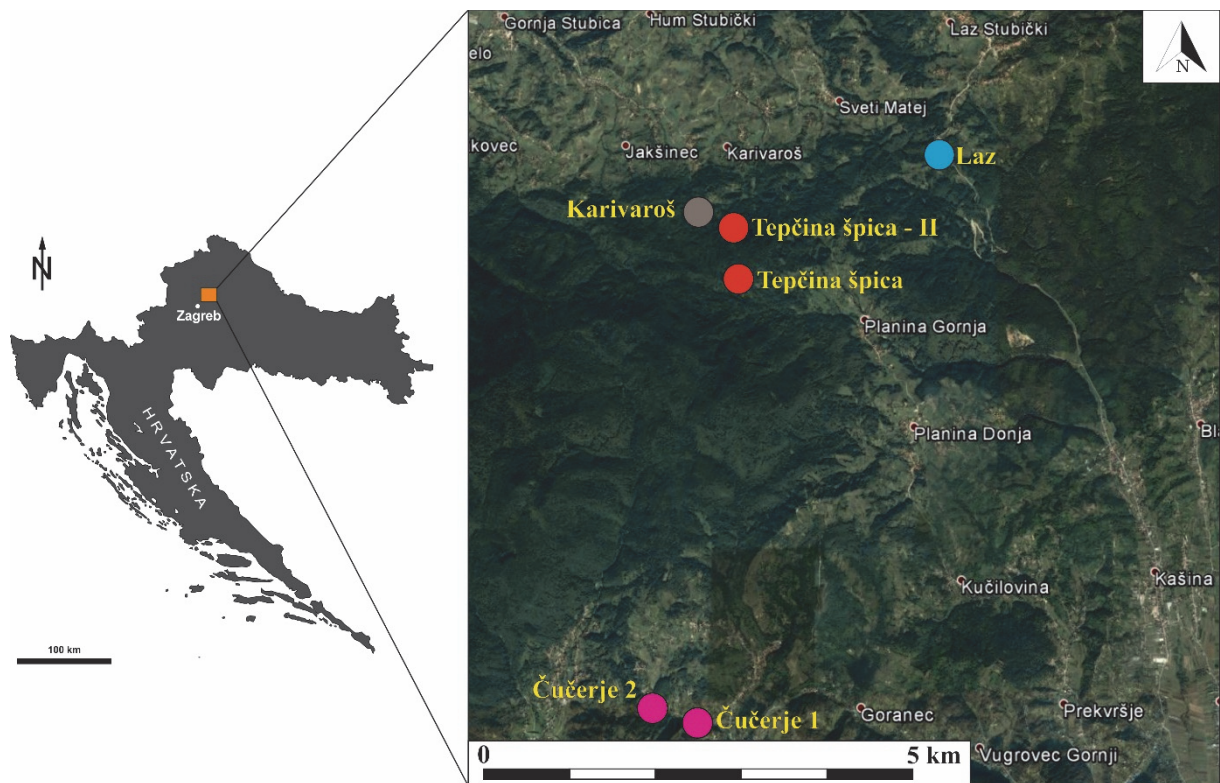
Glavni je cilj u okviru ove disertacije provedenih istraživanja bilo dopunjavanje spoznaja o razvoju Sjevernohrvatskog bazena, naročito u onim razdobljima kad se odvijala sedimentacija u slatkovodnim uvjetima. Za tu su svrhu napravljene mineraloške i geokemijske analize tufova na temelju kojih se interpretirao geotektonski smještaj Sjevernohrvatskog bazena te je napravljena međusobna usporedba tufova. Cilj je bio utvrditi jesu li razlike u kemijskom sastavu posljedica različitosti u kemizmu taložnog materijala ili posljedica naknadnih alteracijskih procesa. Zatim je bio cilj na temelju geokemijskih značajki utvrditi geotektonsko okruženje nastanka tufova. Izotopnim datiranjem je određena starost tufova kako bi se mogle stratigrafski kalibrirati naslage koje sadržavaju endemsku fosilnu zajednicu razvijenu u slatkovodnim okolišima. Geokemijske karakteristike i određena apsolutna starost tufova zajedno s mikropaleontološkim odredbama raznovrsnih fosilnih zajednica sadržanih u podinskim i krovinskim naslagama tufova poslužile su za usporedbu s naslagama taloženim u okolnim bazenima u istom vremenskom periodu.

Temeljem dosadašnjih istraživanja moguće je postaviti nekoliko hipoteza od kojih polazi ova disertacija. One su redom: (1) vulkanska aktivnost vezana je uz početnu fazu riftanja Panonskog bazena polifaznog je karaktera te se odvija kroz nekoliko milijuna godina, (2) geokemijske karakteristike tufova mijenjale su se kroz vrijeme odražavajući geotektonske prilike razvoja bazena i (3) starost tufova omogućit će utvrđivanje repnog markera koji će razjasniti stratigrafske odnose među naslagama s endemskom fosilnom zajednicom između istovremenih, ali prostorno razdvojenih bazena.

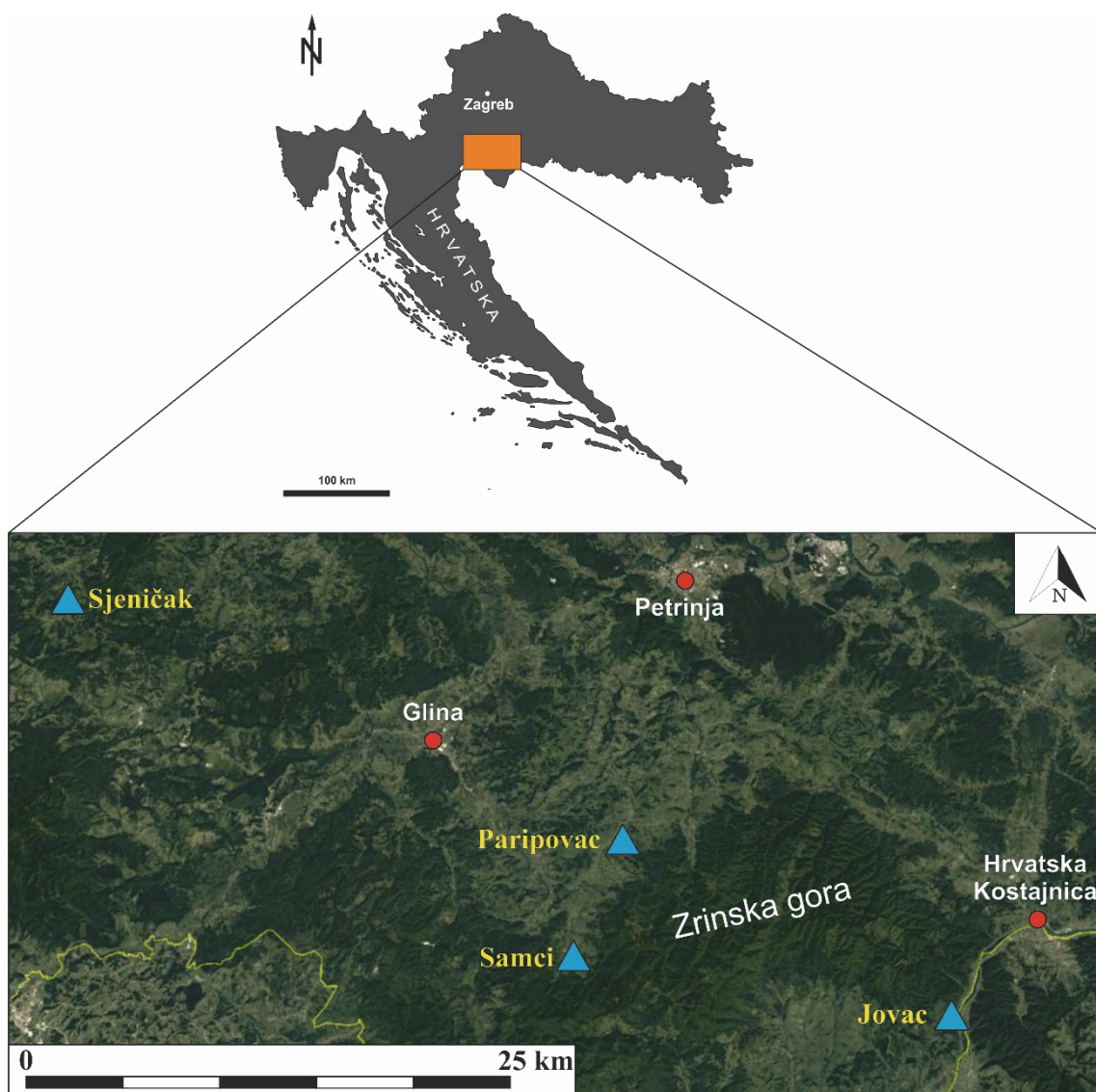
2. GEOGRAFSKI I GEOLOŠKI SMJEŠTAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

2.1. Geografski smještaj istraživanog područja

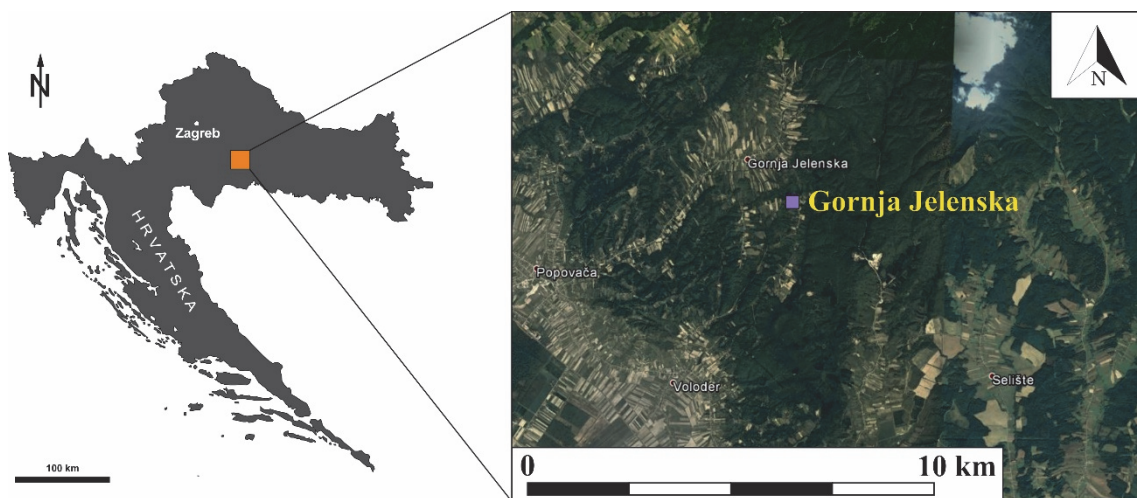
Istraživano područje je smješteno u Sjevernoj, Središnjoj i Istočnoj Hrvatskoj. Dio se lokaliteta nalazi na istočnim obroncima Medvednice (Slika. 2.1), zatim dio na Banovini i Kordunu (Slika 2.2), jedan na Moslavačkoj gori (Slika 2.3) te ostatak na slavonskim planinama (gorama): Papuku, Krndiji i Požeškoj gori (Slika 2.4). Koordinate istraživanih lokaliteta nalaze se u Tablici 2.1.



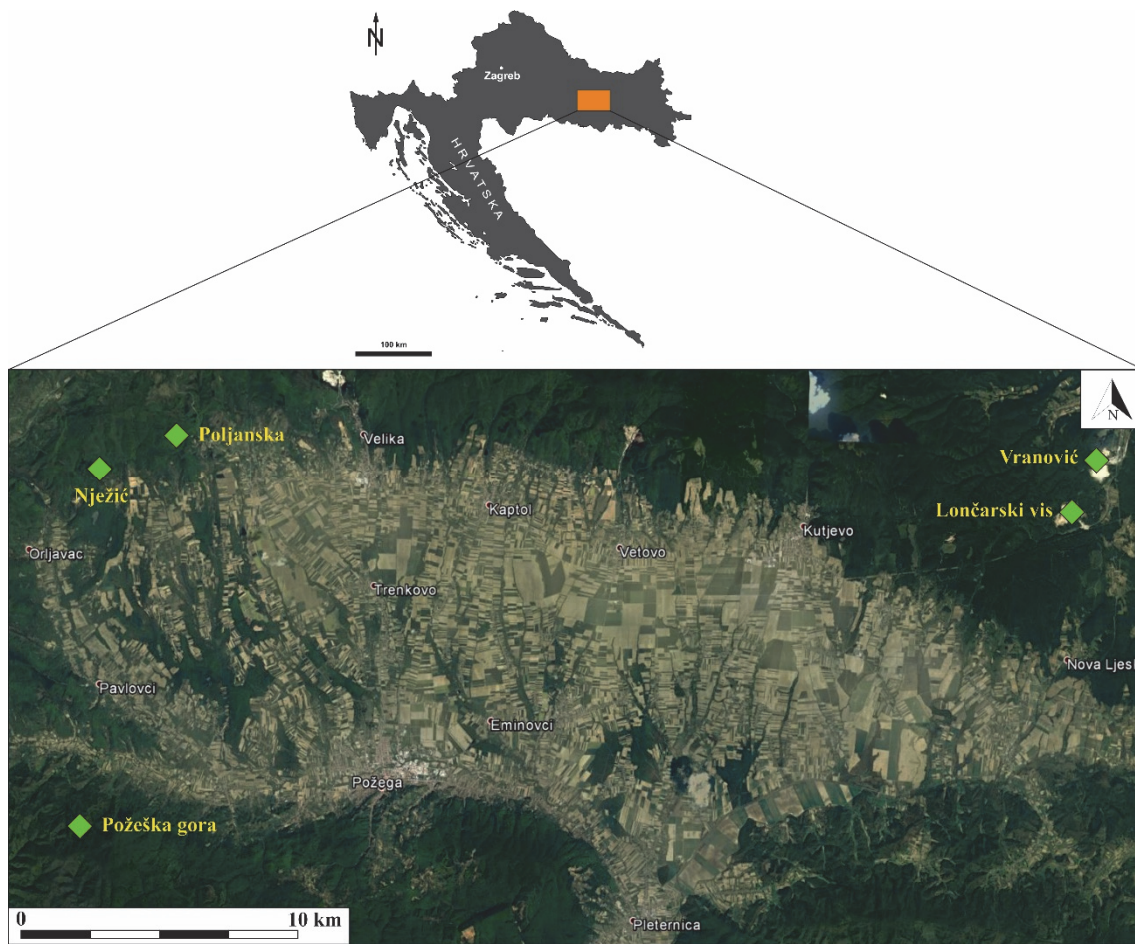
Slika 2.1. Geografski prikaz lokaliteta miocenskih tufova na istočnim obroncima Medvednice. Prikazani su lokaliteti: Laz; Karivaroš; Čučerje 1 i 2; Tepčina špica i Tepčina špica - II (podloga preuzeta s web izvora: <http://www.google.com/earth/download/ge/>).



Slika 2.2. Geografski prikaz lokaliteta miocenskih tufova na Banovini i Kordunu. Prikazani su lokaliteti: Jovac, Paripovac, Samci i Sjeniĉak (podloga preuzeta s web izvora: <http://www.google.com/earth/download/ge/>).



Slika 2.3. Geografski prikaz lokaliteta Gornja Jelenska na juĝnim padinama Moslavaĉke gore. (podloga preuzeta s web izvora: <http://www.google.com/earth/download/ge/>).



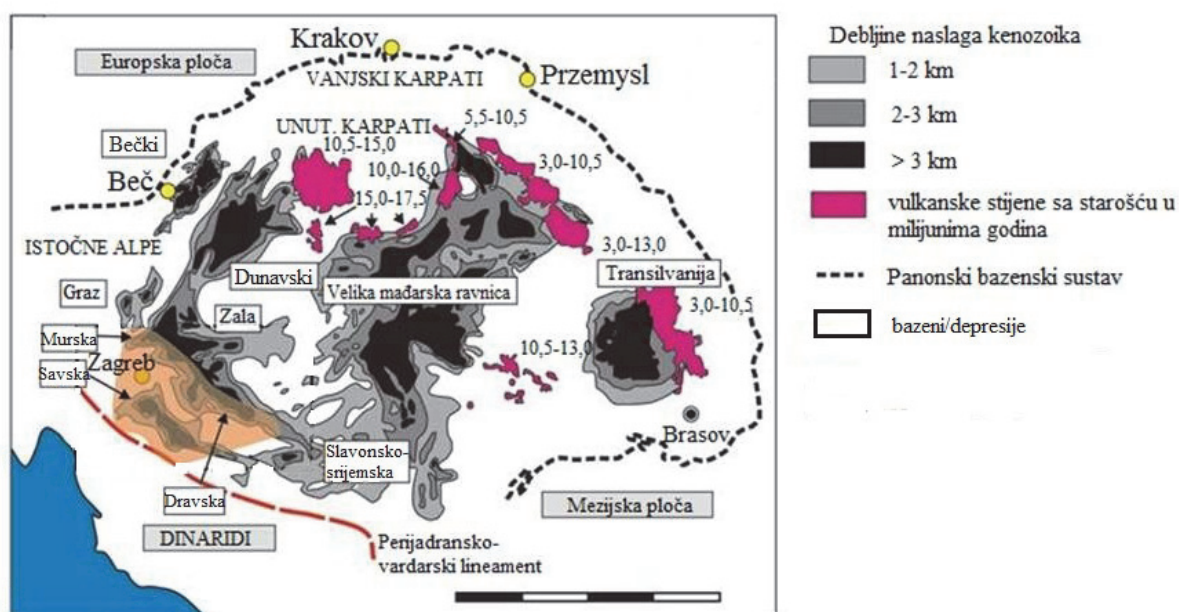
Slika 2.4. Geografski prikaz lokaliteta miocenskih tufova na slavonskim planinama (gorama). Prikazani su lokaliteti: Lončarski vis, Nježić, Poljanska, Požeška gora i Vranović (podloga preuzeta s web izvora: <http://www.google.com/earth/download/ge/>).

Tablica 2.1. Abecedni popis uzorkovanih lokaliteta s pripadajućim geografskim koordinatama (geografske koordinate su prikazane u sustavu WGS 84).

Lokalitet	S	I
Čučerje 1	45° 53' 45.44"	16° 03' 17.80"
Čučerje 2	45° 53' 51.41"	16° 02' 53.11"
Gornja Jelenska	45° 35' 14.17"	16° 42' 08.08"
Jovac	45° 10' 33.95"	16° 28' 03.82"
Karivaroš	45° 57' 04.91"	16° 03' 09.31"
Laz	45° 57' 28.36"	16° 05' 26.03"
Lončarski vis	45° 25' 55.58"	18° 01' 00.01"
Nježić	45° 26' 28.76"	17° 31' 52.73"
Paripovac	45° 16' 23.28"	16° 14' 02.48"
Poljanska	45° 27' 12.66"	17° 34' 09.90"
Požeška gora	45° 18' 58.37"	17° 31' 33.42"
Sjeničak	45° 25' 20.54"	15° 47' 49.62"
Tepčina špica	45° 56' 36.12"	16° 03' 35.11"
Tepčina špica II	45° 56' 57.79"	16° 03' 30.32"

2.2. Razvoj Sjevernohrvatskog bazena i šireg geološkog područja

Sjevernohrvatski bazen (SHB) geografski zauzima jugozapadni dio Panonskog bazenskog sustava (PBS) (Slika 2.5). PBS je smješten između planinskih lanaca Karpata, Alpa i Dinarida i sastavljen je od niza manjih, dubokih depresija, odnosno bazena, odvojenih relativno plitko položenim stijenama podloge (Schmidt i dr., 2008; Ustaszewski i dr., 2014). Paleogeografski pripada prostoru Središnjeg Paratethysa (Rögl i Steininger, 1983; Popov i dr., 2004; Harzhauser i Piller, 2007). PBS je formiran početkom miocena kao rezultat zalučne ekstenzije generirane kolizijom i podvlačenjem Europske ploče pod Jadransku mikroploču (Royden, 1988; Tari i dr. 1992; Horvath, 1995; Kovač i dr. 1998; Matenco i Radivojević, 2013). Razvoj PBS-a se odvijao kroz dvije faze. Prvu fazu, koja obuhvaća razdoblje donjeg miocena i stariji dio srednjeg miocena, karakterizira tektonsko stanjivanje kore i izostatička subsidencija (sin-riftna faza), dok je druga faza (post-riftna), koja je započela sredinom badena, a traje i danas, obilježena prestankom riftovanja i tonjenjem uzrokovanim hlađenjem litosfere (Royden, 1988; Pavelić, 2001).

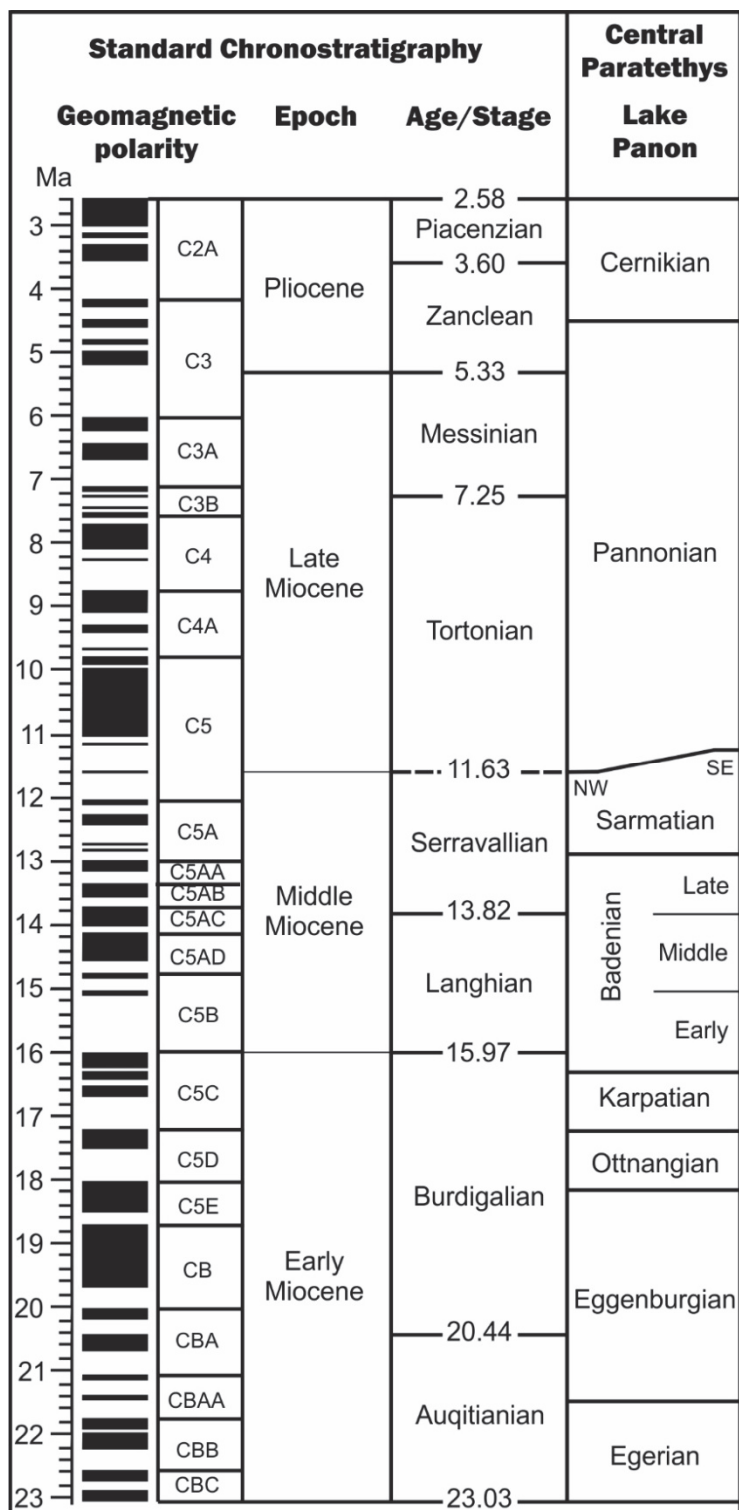


Slika 2.5. Geografski položaj depresija Sjevernohrvatskog bazena i ostale jedinice Panonskog bazenskog sustava (prilagođeno prema Malvić, 2012)

Za vrijeme sin-riftna faze na prostoru Sjevernohrvatskog bazena dogodio se prijelaz iz kopnenih taložnih okoliša u marinske. Promjenu okoliša taloženja uvjetovali su mnogi faktori poput: ekstenzijske tektonike, promjene klime, povećane vulkanske aktivnosti koja je bila najizraženija sredinom badena i eustatske promjene morske razine. Post-riftnu fazu

karakterizira prijelaz iz marinskih taložnih okoliša u kopnene, prestanak vulkanizma te dvije kompresijske faze koje su uzrokovale inverziju bazena i izdizanje pojedinih dijelova (Jamičić, 1995; Márton i dr., 1999, 2002; Pavelić, 2001; Tomljenović i Csontos, 2001; Pavelić i dr., 2003; Malvić, 2012).

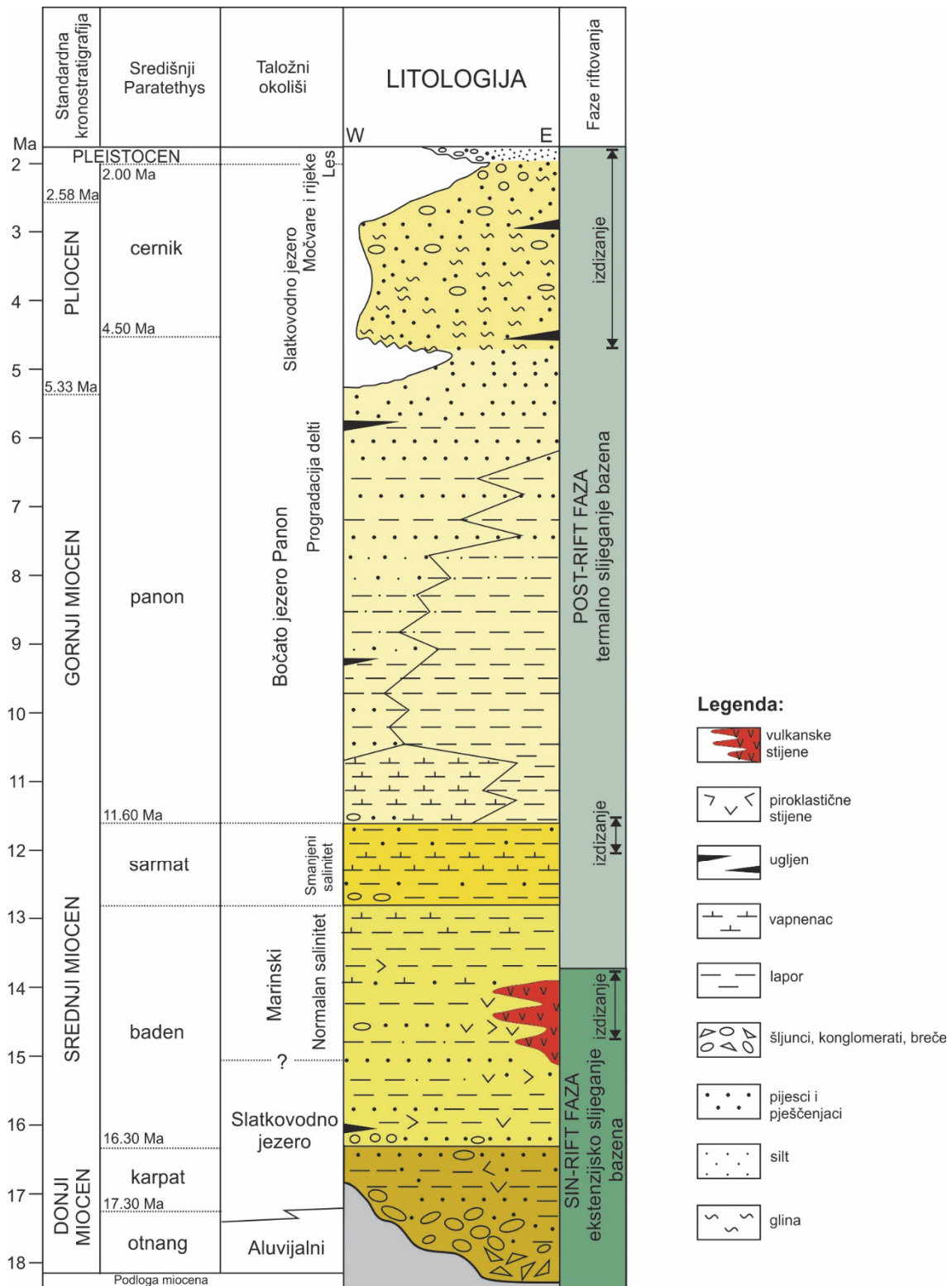
Iako su tijekom oligocena te starijeg srednjeg miocena uspostavljane povremene veze s Mediteranom i Indo-pacifičkim oceanom (Nagymarosy i Müller, 1988; Steininger i dr., 1988; Rögl, 1996; Harzhauser i Piller, 2007; Kováč i dr., 2007) prostor Središnjeg Paratethysa je tijekom miocena uglavnom predstavljao izolirani taložni prostor. Izoliranost je dovela do razvoja endemskih organizama, što je stvorilo problem u korelaciji miocenskih sedimenata PBS-a s istovremenim sedimentima Mediterana (Rögl i Steininger, 1984; Nagymarosy i Müller, 1988; Steininger i dr., 1988). Na temelju endemskih fauna napravljena je posebna vremenska podjela za prostor Središnjeg Paratethysa (Steininger i dr., 1976) koja je kasnije izmijenjena (Hohenegger i dr., 2014; Mandić i dr., 2015; Neubauer i dr., 2015). Na slici 2.6 (Cohen i dr., 2013) prikazana je korelacija standardnih kronostratigrafskih jedinica s jedinicama miocena Sjevernohrvatskog bazena koji pripada Središnjem Paratethysu.



Slika 2.6. Korelacija kronostratigrafskih jedinica neogena Sjevernokrškog bazena sa standardnim kronostratigrafskim jedinicama (prema Cohen i dr., nadopunjeno 2013.)

U Sjevernokrškom bazenu koji, obuhvaća najveći dio panonskog dijela Hrvatske, najstarije naslage predstavljaju aluvijalni i slatkovodni jezerski sedimenti čije je taloženje započelo tijekom starijeg miocena prije oko 18 milijuna godina (Mandic i dr., 2012) (Slika 2.7).

Prema ranijim radovima, početkom karpata, a jedino prema Ćorić i dr. (2009) početkom srednjeg badena, čitav jugozapadni dio PBS-a postaje dio marinskog prostora Središnjeg Paratethysa. Marinski režim taloženja zadržao se do kraja srednjeg miocena kada je prije 11,6 milijuna godina došlo do konačne izolacije bazena (Rögl, 1996a, b; Piller i Harzhauser, 2005). Nakon toga PBS evoluirao kao zasebni sedimentacijski prostor što je dovelo do formiranja velikog bočatog jezera Panon i razvoja endemske faune mekušaca (Müller i dr., 1999; Harzhauser i Mandić, 2008; Neubauer i dr., 2015). Krajem miocena, a intenzivno u pliocenu i pleistocenu, počela je kompresijska faza razvoja Panonskog bazena tijekom koje su izdignuta određena područja njegovog jugozapadnog dijela (Jamičić, 1995; Horváth i Cloetingh, 1996; Prelogović i dr., 1998; Tomljenović i Csontos, 2001; Marton i dr., 2002). Donos velike količine klastičnog detritusa s obližnjih planinskih lanaca, zajedno s izoliranosti bazena, doveo je prema kraju miocena do postupnog smanjenja površine bočatog jezera. Početkom pliocena najveći dio Panonskog jezera već je bio ispunjen materijalom kojeg su s prostora Alpa i Karpata donosili progradirajući klastični riječno-deltne sustavi (Magyar i dr., 1999; Kovačić i dr., 2004; Kovačić i Grizelj, 2006). Posljednju fazu jezerske sedimentacije u južnom dijelu PBS-a predstavlja Slavonsko jezero u kojem su taloženi klastični sedimenti tokom kata cernik u rasponu od 4,5 do 2 milijuna godina poznatiji kao *Viviparus* slojevi (Mandić i dr. 2015; Kurečić, 2017*).



Slika 2.7. Prikaz raspodjele taložnih okoliša, litologije, vulkanizma i tektonske evolucije PBS-a na širem području Savske depresije. Stup je kompiliran prema podacima iz Pavelić (2001), Pavelić i dr. (2003), Kovačić (2004), Čorić i dr. (2009), Mandić i dr. (2015) te Grizelj i dr. (2017). Preuzeto iz Kurečić (2017).

2.3. Geološka građa istraživanog područja

2.3.1. Medvednica

Podaci o geološkoj građi Medvednice preuzeti su s Osnovne geološke karte SFRJ 1: 100 000, listova Zagreb (Šikić i dr., 1978; 1979) i Ivanić-grad (Basch, 1983a, b) te podaci s Geološke karte Republike Hrvatske 1:300 000 (HGI, 2009). Osim karte i tumača korišteni su radovi autora Šikića (1995a; b) u kojem dan cjeloviti opis Medvednice te Belaka i dr. (1995a; 1995b) i Belaka i Tibljaša (1998) u kojima su opisane metamorfne stijene Medvednice. Za opis neogenskih naslaga korišteni su radovi Avanića i dr. (1995), Avanića (1997*) i Pavelića (1998*) koji pišu o donjomiocenskim naslagama, Vrsaljka i dr. (2006) koji su proučavali srednjomiocenske naslage te Kovačić (2004*), Kovačić i Grizelj (2006) i Grizelj (2008*) koji su proučavali gornjomiocenske naslage. U navedenim radovima se koristi termin pont, koji danas predstavlja mlađi dio panonskog kata.

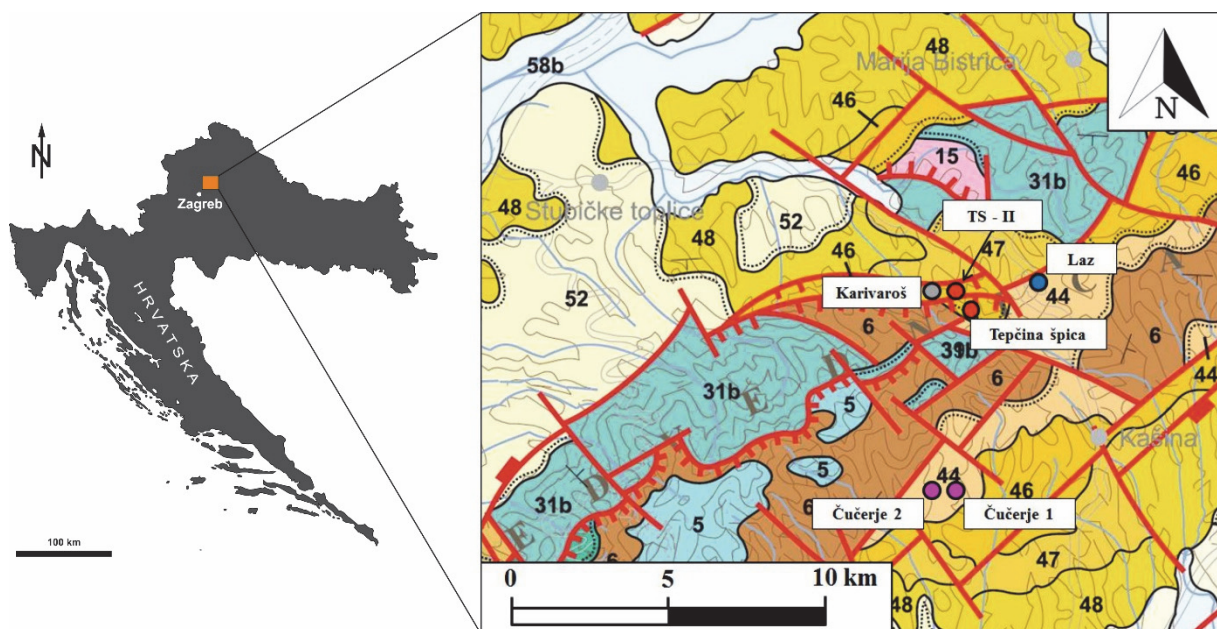
Podloga neogenskih naslaga

Osnovnu građu Medvednice čine uglavnom metamorfne stijene paleozojske starosti dok se u vršnim dijelovima i na jugoistočnim padinama pojavljuju i stijene mezozojske starosti (Slika 2.8). Najistaknutije središnje dijelove planine izgrađuju ortometamorfiti, zeleni škriljavci, a podređeno se javljaju amfibolski škriljavci, metagabri i metadijabazi. Glavnu masu ortometamorfita okružuju parametamorfne stijene i čine ih: slejtovi, filiti te različiti niskometamorfni škriljavci, kvarciti i mramori. Najzastupljenije mezozojske stijene su vapnenci i dolomiti, a uz njih su zastupljene različite klastične stijene i radiolarijski rožnjaci, a mjestimice se pojavljuju i tufovi te magmatske stijene. Metamorfne stijene su s mezozojskim nemetamorfnim stijenama uglavnom u tektonskom odnosu, osim gornjokrednih naslaga koje su, kao i tercijarne, uglavnom na njih transgresivne.

Neogenske naslage

Najstarije neogenske naslage na Medvednici su aluvijalni krupnozrnati klastični sedimenti otnanške starosti koji diskordantno naliježu na stariju podlogu. Prema prijašnjim podacima, početkom karpata uspostavljena je veza s marinskim prostorom pa se transgresivno na naslage otnanga talože konglomerati, pješčenjaci, lapori i glinoviti lapori, uz koje se veže

pojava tufova. U donjem se badenu transgresivno na karpatske naslage talože konglomerati, pješčenjaci i litotamnijski vapnenci, koji naviše prelaze u lapore s pojavama tufova i tufita. Gornji baden je označen transgresijom regionalnog karaktera uz taloženje najprije konglomerata i breča, a zatim kalkarenita, lapora i litotamnijskih vapnenaca. U gornjem srednjem miocenu zbog izolacije od svjetskih mora počinje oslađivanje Panonskog bazena pa se u sarmatu u okolišu reduciranog saliniteta talože lapori i podređeno pijesci. Naslage sarmata leže konkordantno na naslagama gornjeg badena. Tijekom gornjeg miocena Panonski bazen predstavlja izolirani sedimentacijski prostor vrlo niskog saliniteta u kojem se talože raznovrsni klastični i karbonatni sedimenti. Najstarije gornjomiocenske sedimente predstavljaju Croatica naslage donjopanonske starosti koje čine glinoviti vapnenci unutar kojih se pojavljuju i proslojci biokalkarenita. Croatica naslage se kontinuirano talože na sarmatske naslage. U gornjem panonu talože se Banatica naslage koje čine lapori s proslojcima kalkarenita. Kontinuirano na njih tijekom pontata talože se Abichi naslage koje se sastoje od izmjene lapora, silta i pijeska. Na Abichi naslage talože se Rhomboidea naslage koje uglavnom čine pijesci i siltovi. Pliocenske naslage na površini su otkrivene samo u okolici Dugog Sela pa diskordantno na starijoj podlozi u najnižim dijelovima Medvednice leže mlađi pliokvartarni sedimenti taloženi u jezerskom, močvarnom i fluvijalnom okolišu.



Slika 2.8. Geološka karta istočnog dijela Medvednice koja predstavlja isječak Geološke karte Republike Hrvatske 1 : 300 000 (HGI, 2009). Stratigrafska legenda: **5** – ortometamorfne stijene (paleozoik, trijas); **6** – parametamorfne stijene (paleozoik, ?trijas); **15** – karbonatne naslage (srednji trijas); **31b** – ofiolitne stijene –magmatiti (srednja, gornja jura); **36** – karbonatni klastiti i „scaglia vapnenci“ (gornja kreda); **44** – klastiti i karbonati s klastitima (otnang, karpata); **46** – litavac i klastične naslage s vulkanitima (baden); **47** – vapnenačko klastične naslage (sarmat, panon); **48** – klastiti i ugljen (pont); **52** – klastične naslage (pliokvartar); **58b** – aluvijalne naslage (holocen).

2.3.2. Moslavačka gora

Podaci o geološkoj građi Moslavačke gore uglavnom su preuzeti s Osnovne geološke karte SFRJ 1 : 100 000, listova Bjelovar (Korolija i Crnko, 1985; Korolija i dr., 1986) i Kutina (Crnko 1991*; Crnko i Vragović, 1991*) te podaci s Geološke karte Republike Hrvatske 1:300 000 (HGI, 2009). Osim karte i tumača kod opisa građe temeljnog gorja i podloge neogena korišteni su radovi autora Pamić (1990), Balen (1999*), Balen i dr., (2001), Jamičić i Crnko (2009a) Starijaš i dr. (2010) te Petrincec (2013*).

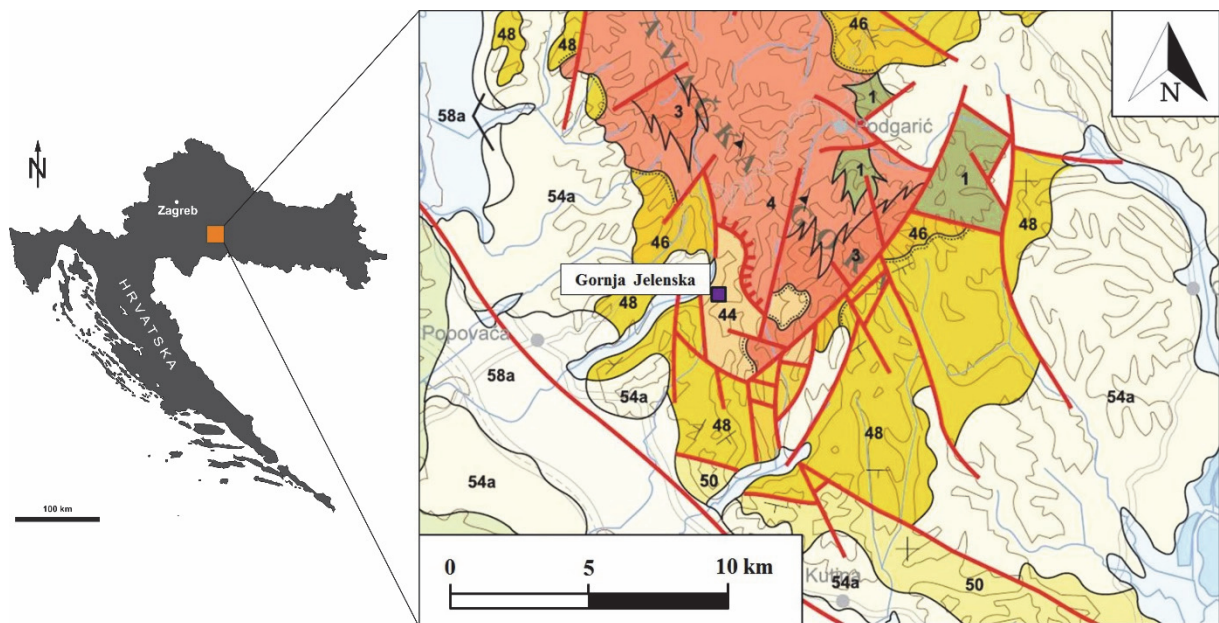
Podloga neogenskih naslaga

Jezgra Moslavačke gore izgrađena je od granitnog plutona, migmatita i starijeg metamorfnog kompleksa (Slika 2.9). Prema Pamić (1990), primarnu građu kompleksa predstavlja slijed od jezgre granitnog sastava, obavijene pojasom migmatita, do rubne zone izgrađene od raznih tipova škriljavaca metamorfoziranih u uvjetima amfibolitnog facijesa i facijesa zelenih škriljavaca. Prema Geološkoj karti Republike Hrvatske 1:300 000 (HGI, 2009) graniti i migmatiti uvršteni su u paleozoik, a metamorfni kompleks u prekambrij dok Pamić (1990) i Starijaš i dr. (2010), smatraju da su postanak granitnih stijena i metamorfizam vezani za razdoblje krede. Magmatsko metamorfni kompleks Moslavačke gore nalazi se uglavnom u tektonskom kontaktu s naslagama neogena, a samo je u malom dijelu sačuvan njihov transgresivni odnos.

Neogenske naslage

Najstarije miocenske naslage čine slatkovodni sedimenti otnanga otkriveni na jugozapadnom i jugoistočnom dijelu Moslavačke gore (Slika 2.9). Izgrađene su od brečokonglomerata na kojima slijede pijesci, siltovi i lapori s tendencijom smanjenja veličine zrna prema gornjim dijelovima, a zabilježene su i pojave tufova i bentonitskih glina. Naslage karpata se sastoje od pjeskovitih i siltoznih lapora, kalcitičnih siltita, lapora i rjeđe tufitičnih pješčenjaka i leća sitnozrnatih konglomerata. Uglavnom su u rasjednom kontaktu s naslagama otnanga i mlađim naslagama. Badenske naslage transgresivno leže preko trošene kristaline podloge ili su s njom u rasjednom kontaktu. To su marinske naslage koje čine bazalni konglomerati, slabovezani krupnozrnasti pješčenjaci i unutar njih lokalno razvijeni bioakumulirani i glinoviti vapnenci. Na bioakumuliranim vapnencima slijede rastrošeni,

mikritni vapnenci sarmatske starosti taloženi u oslađenom marinskom okolišu. Panonske naslage na površini izdaju samo na južnim i jugoistočnim padinama Moslavačke gore. Čine ih glinoviti vapnenci (Croatica naslage) te pjeskoviti lapori i lapori (Banatica naslage). Te su naslage taložene u vrlo oslađenom bočatom jezeru. Na te naslage slijede laporovito-pješčane Abichi naslage i dalje kontinuirano na njih Rhomboidea naslage izgrađene uglavnom od pijesaka i lapora. Kontinuirano na pontske naslage slijede naslage pliocena, koje su izgrađene od pijesaka, siltova, šljunaka i glina s pojavama ugljena. U pleistocenu se taloži les koji prekriva starije naslage.



Slika 2.9. Geološka karta dijela Moslavačke gore koja predstavlja isječak Geološke karte Republike Hrvatske 1 : 300 000 (HGI, 2009). Stratigrafska legenda: **1** – kompleks metamornih stijena (prekambrij); **3** - kompleks metamornih stijena (ordovicij, silur, devon); **4** – granitne stijene (ordovicij, silur, devon); **44** – klastiti i karbonati s klastitima (otnang, karpatski) **46** – litavac i klastične naslage s vulkanitima (baden); **48** – klastiti i ugljen (pont); **52** – klastične naslage (pliokvartar); **50** – paludinske naslage (dacij, romanij); **54a** – kopneni les (pleistocen); **58a** – deluvijalne-proluvijalne naslage (holocen).

2.3.3. Slavonija

Na listovima Daruvar (Jamičić, 1989; Jamičić i dr., 1989), Nova Kapela (Šparica i dr., 1979; 1980), Nova Gradiška (Šparica i dr., 1983; Šparica i Buzaljko, 1984) i Orahovica (Jamičić i Brkić, 1987; Jamičić i dr., 1987) Osnovne geološke karte SFRJ 1 : 100 000 detaljno je opisana geološka građa slavonskih planina. Za opis podloge neogenskih naslaga korišteni su i radovi: Barić i Tajder (1942), (Tajder, 1944; 1947a, b; 1955; 1956) i Tućan (1919). Za opis razvoja neogena korišteni su radovi autora: Kochansky-Devide, V. (1979), Šćavničar i dr. (1983), Pavelić (2001; 2005), Pavelić i dr. (1998), Pavelić i Kovačić (1999), Pavelić i dr. (2003), Pavelić i dr. (2016).

Podloga neogenskih naslaga

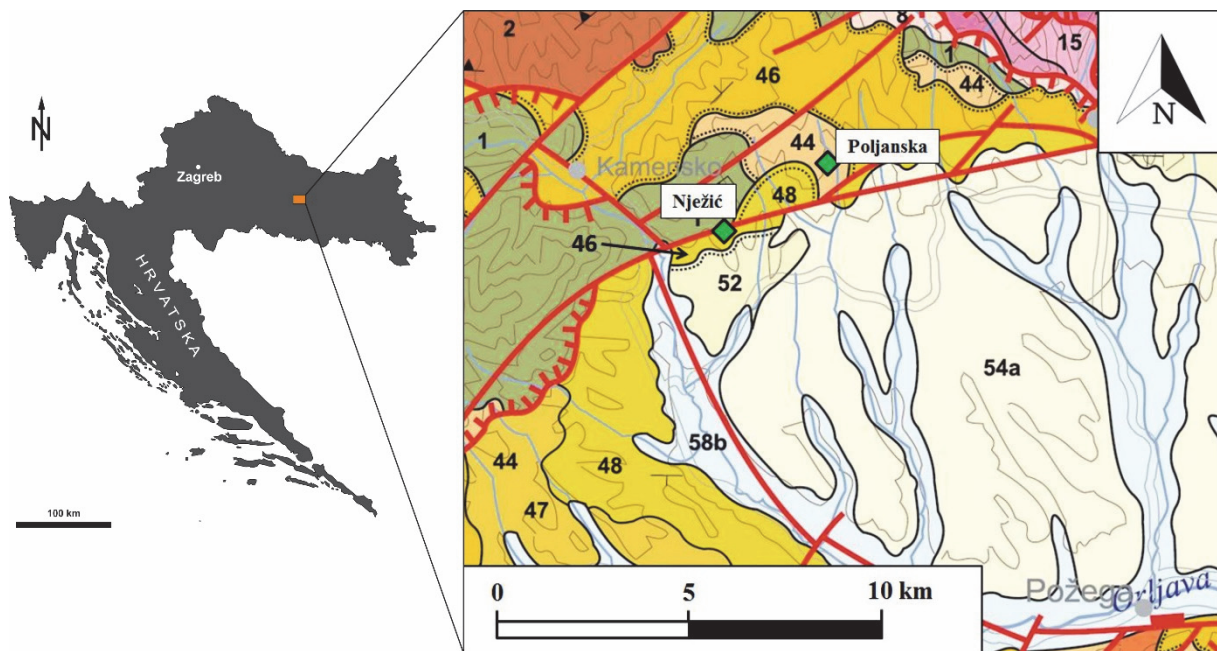
Jezgre planina Krndije, Papuka i Psunja izgrađene su od granitno-metamorfnog kompleksa prekambrija i paleozoika, molasnih sedimenata gornjeg paleozoika te karbonatnih i klastičnih naslaga mezozoika. Granitno-metamorfni kompleks čine metamorfiti facijesa zelenih škriljavaca u koje su uloženi amfibolski škriljavci, amfiboliti i granitoidne stijene. Krajem paleozoika stvoreni su molasni sedimenti koje čine različiti varijeteti blago metamorfoziranih klastičnih naslaga te manji prodori granitnih stijena. Donjotrijaske klastične naslage čine šejlovi, pješčenjaci i siltiti. U trijasu su taloženi vapnenci i dolomiti. U juri i kredi su također taloženi vapnenci i dolomiti no sačuvani su samo na Psunju.

Požeška gora je izgrađena od klastičnih i karbonatnih naslaga te eruptivnih stijena gornjokredne starosti. Gornjokredne karbonatne naslage sastoje se od turon-senonskih vapnenaca i dolomita. Fliški razvoj klastičnih gornjokrednih naslaga sastoji se od izmjene konglomerata, pješčenjaka, kalkarenita, glinovitih vapnenaca i lapora. Gornjokredne naslage se nalaze u rasjednom kontaktu s eruptivnim stijenama.

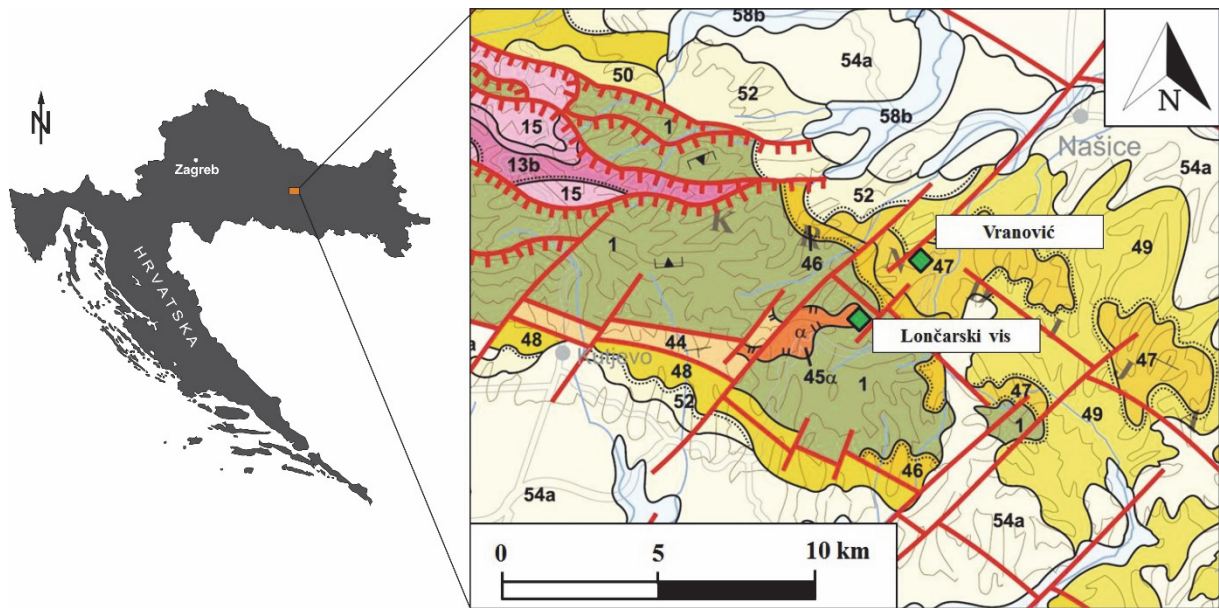
Neogenske naslage

Razvoj neogena započinje otnaškim naslagama koje diskordantno naliježu na podlogu, a čine ih aluvijalne breče i konglomerati koji postupno prelaze u slatkovodne jezerske lapore s proslojcima pijesaka, siltita i piroklastita. Odsutnost fosilnih nalaza ili prisustvo endemskih fauna je karakteristično za navedene naslage. Uz kopnene aluvijalne okoliše na Papuku je zabilježen i jedan specifičan okoliš, a to je slano alkalno jezero. Uspostava veze s marinskim

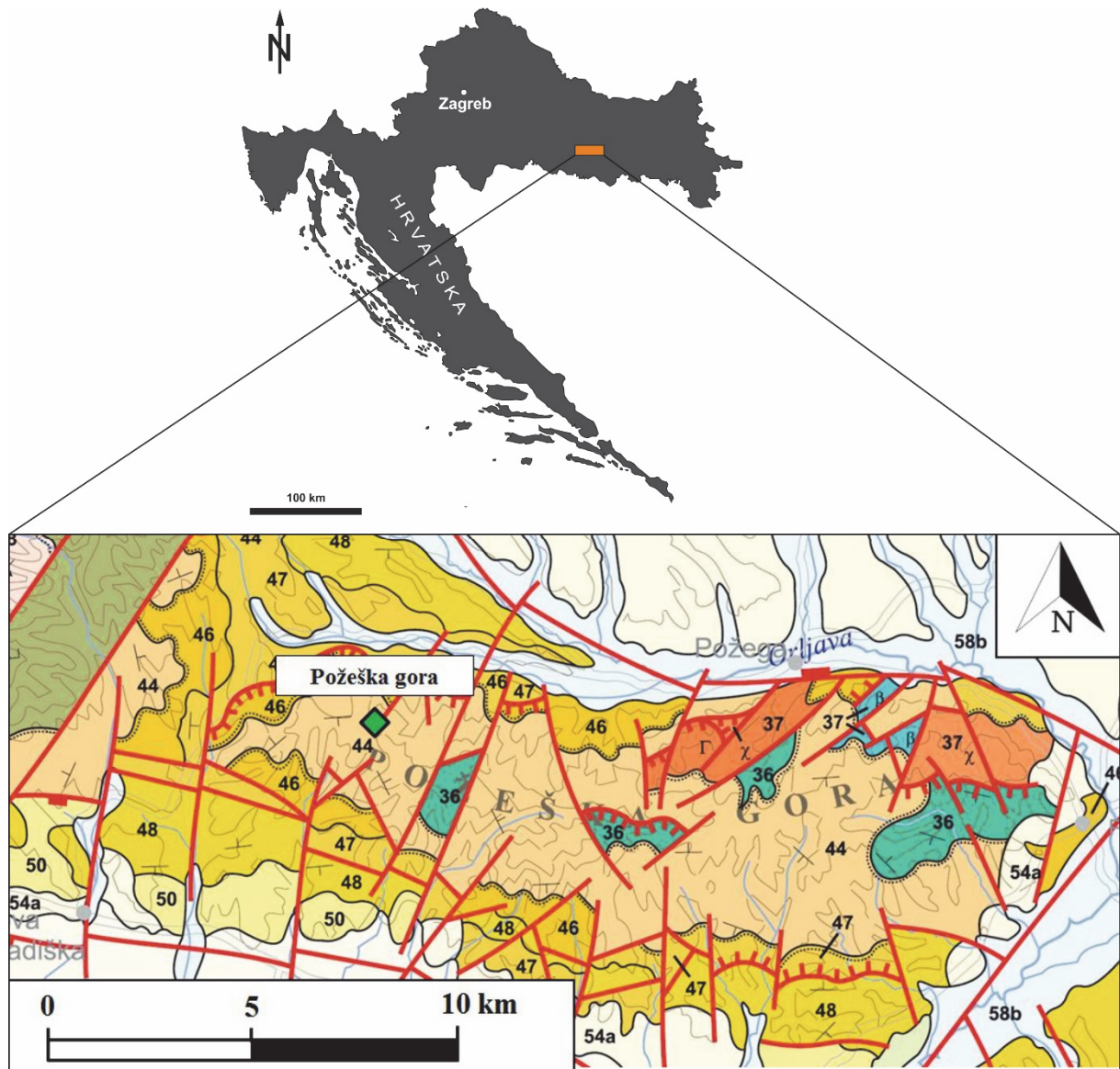
prostorom, kad su taloženi laporoviti i silti sedimenti veže se u većini literature za karpat, dok je na Papuku na temelju fosilne zajednice vapnenačkog nanoplanktona utvrđena promjena okoliša iz jezerskog u marinski s kontinuiranom sedimentacijom u donjem badenu (Ćorić i dr., 2009). Uslijed tektonske aktivnosti u badenu je došlo do tonjenja bazenskog prostora i taloženja lapora i kalkarenita, kad je cijeli prostor slavonskih planina bio poplavljen morem. Krajem badena i početkom sarmata dolazi do pada morske razine, a zatim i do izolacije i oslađivanja bazenskog prostora. Kontinuirano na badenskim naslagama u sarmatu se talože šljunci, biokalkareniti, vapnenci i laminirani laporoviti sedimenti. Na sarmatske naslage kontinuirano slijede donjopanonski pločasti glinoviti vapnenci Croatica naslaga taloženi u oslađenom, bočatom jezeru. U gornjem panonu talože se debelouslojeni i masivni lapori Banatica naslaga. Progradacijom klastičnih sustava, donjopontski lapori Abichi naslaga postaju sve siltozniji, a krajem ponta prelaze u siltove i pijeske Rhomboidea naslaga. Gornjomiocenske naslage konformno su prekrivene pliocenskim siliciklastičnim naslagama, koje su taložene u fluvijalnom, jezerskom i močvarnom okolišu.



Slika 2.10. Geološka karta dijela Papuka i požeške kotline koja predstavlja isječak Geološke karte Republike Hrvatske 1 : 300 000 (HGI 2009). Stratigrafska legenda: **1** – kompleks metamornih stijena (prekambrij); **44** – klastiti i karbonati s klastitima (otnang, karpat) **46** – litavac i klastične naslage s vulkanitima (baden); **47** – vapnenačko-klastične naslage (sarmat, panon); **48** – klastiti i ugljen (pont); **52** – klastične naslage (pliokvartar); **54a** – kopneni les (pleistocen); **58b** – aluvijalne naslage (holocen).



Slika 2.11. Geološka karta dijela Krndije koja predstavlja isječak Geološke karte Republike Hrvatske 1 : 300 000 (HGI, 2009). Stratigrafska legenda: **1** – kompleks metamornih stijena (prekambrij); **13b** – klastične stijene (gornji perm); **15** – karbonatne naslage (srednji trijas); **44** – klastiti i karbonati s klastitima (otnang, karpat); **45a** – magmatske stijene – andeziti i rioliti (karpat, baden); **46** – litavac i klastične naslage s vulkanitima (baden); **47** – vapnenačko klastične naslage (sarmat, panon); **48** – klastiti i ugljen (pont); **52** – klastične naslage (pliokvartar); **54a** – kopneni les (pleistocen); **58b** – aluvijalne naslage (holocen).



Slika 2.12. Geološka karta Požeške gore koja predstavlja isječak Geološke karte Republike Hrvatske 1 : 300 000 (HGI, 2009). Stratigrafska legenda: **36** – karbonatni klastiti i „scaglia vapnenci“ (gornja kreda); **37** – vulkanske stijene (gornja kreda, paleogen); **44** – klastiti i karbonati s klastitima (otnang, karpat); **46** – litavac i klastične naslage s vulkanitima (baden); **47** – vapnenačko klastične naslage (sarmat, panon); **48** – klastiti i ugljen (pont); **50** – paludinske naslage (dacij, romanij); **54a** – kopneni les (pleistocen); **58b** – aluvijalne naslage (holocen).

2.3.4. Banovina

Kod opisa geološke građe Banovine korištena je Geološka karta Republike Hrvatske 1 : 300 000 (HGI 2009), jer je list Bosanski Novi, još u izradi. Korišteni su i radovi autora Neděla-Devidé (1951-1953*), Šikić (1963*, 1964*), Jelaska i dr. (1970), Babić i dr. (1976), Babić i Zupanič, (1976) te Majer (1983b). Pri opisu neogenskih naslaga su korišteni su radovi autora: Ćurčić (1898), Oluić (1976) te Martinuš i dr. (2013).

Podloga neogenskih naslaga

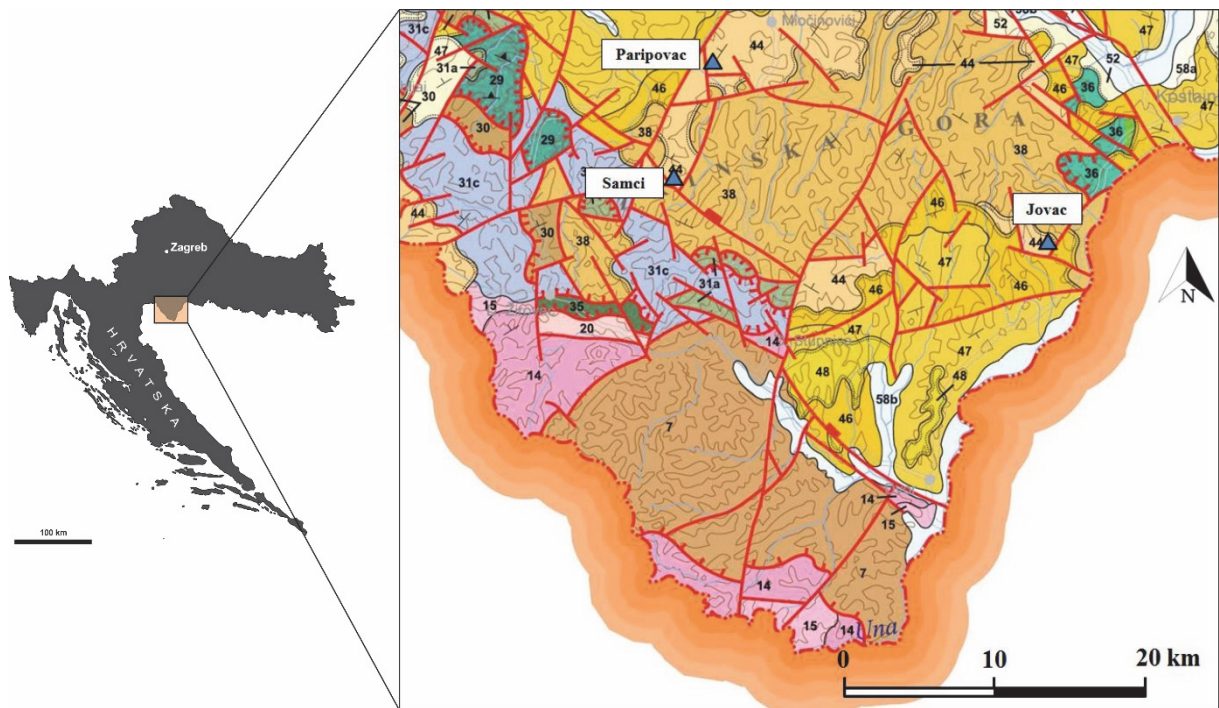
Na prostoru Banovine podlogu neogenskim naslagama čine sljedeći litostratigrafski članovi: 1) paleozojski pješčenjaci i šejlovi s lećama vapnenaca i konglomerata, 2) trijaske karbonatne i klastične naslage, 3) jurski magmatsko-sedimentni ofiolitni kompleks, 4) kredni karbonatni klastiti, fliš i „scaglia“ vapnenci te 5) flišne naslage paleocena.

Pretežiti dio paleozojskih sedimenta pripada karbonu. Većinu naslaga čine terigeno-klastični sedimenti, šejlovi, siliti i pješčenjaci, dok se konglomerati rijetko pojavljuju. Karbonatni sedimenti pojavljuju se sasvim podređeno kao proslojci, ulošci ili leće. Trijaske klastične naslage čine: sajske naslage taložene u donjem trijasu, zatim karbonatne naslage, uglavnom ranodijagenetski dolomiti taloženi u srednjem trijasu te izmjena ranodijagenetskih i kasnodijagenetskih dolomita poznata pod nazivom glavni dolomit (*Hauptdolomit*) koji je taložen u gornjem trijasu. Magmačke stijene određene kao bazalti, dijabazi, spiliti i keratofiri s proslojcima piroklastita pripadaju gornjojurskoj Dinaridskoj ofiolitnoj zoni. Sedimentne stijene tog kompleksa čine pješčenjaci, šejlovi i rožnjaci te podređeno siliti i sitnozrnasti vapnenci. Gornjokredni karbonatni klastiti zastupljeni su polimiktnim brečama i konglomeratima koji su nastali pretaloživanjem stijena podloge. Na njih su taloženi zelenkastosivi i crvenkasti, mjestimice glinoviti „Scaglia“ vapnenci s globotruncanidama i drugim planktonskim foraminiferama. Paleocenski fliš se sastoji od izmjene sitnozrnastih konglomerata, pješčenjaka, silita, siltnih lapora i rjeđe glina.

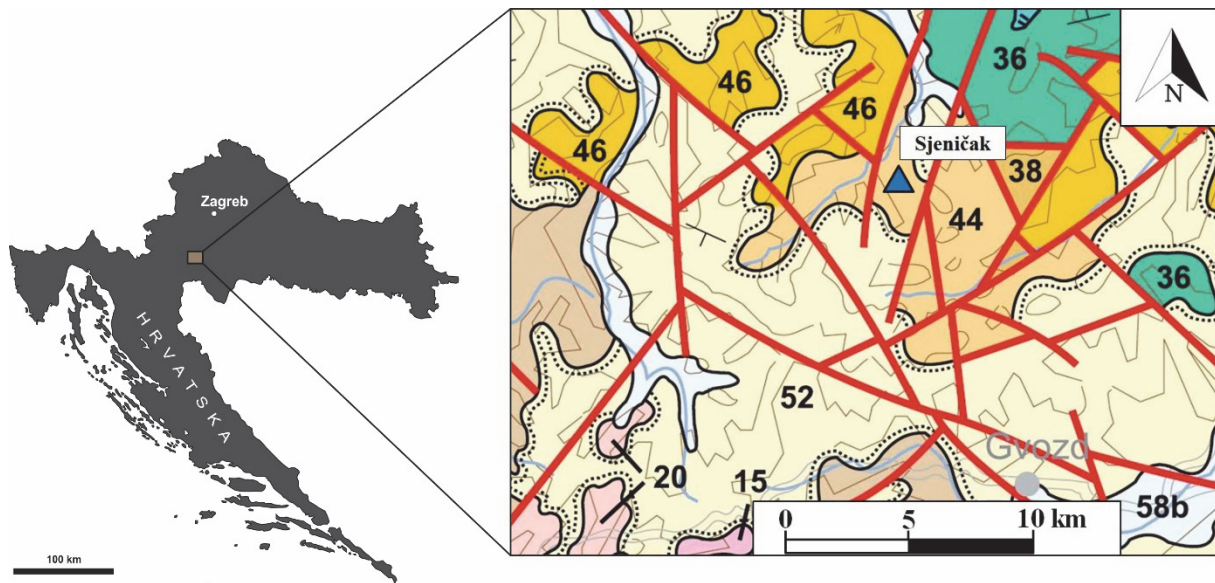
Neogenske naslage

Razvoj neogena započinje otnaškim naslagama koje diskordantno naliježu na podlogu, a čine ih aluvijalne breče i konglomerati koji postupno prelaze u slatkovodne jezerske lapore s proslojcima pijesaka, silita i piroklastita. Badenske naslage leže diskordantno na stijenama

stratigrafskog raspona paleozoik-donji miocen. Karakterizira ih litološka raznolikost sa značajnim udjelom karbonatnih stijena. Najzastupljeniji, najčešći član badena su sedimenti grebensko-prigrebenskih okoliša, čiji je razvoj bio najviše izražen tijekom mlađeg badena. Stijene grebenskih okoliša čine koraljno-algalna tijela, rjeđe brizojska tijela, obično manjih dimenzija, dok su u prigrebenskim okolišima prevladavali bioakumulirani vapnenci (biokalkarenit, biokalkrudit i dr.). Naslage sarmata i panona znatno su rasprostranjene na prostoru Banovine. Uglavnom približno prate područja s naslagama badena na kojima slijede kontinuirano, no mjestimice u rubnim dijelovima bazena diskordantno naliježu na stijene starije od badena. Tamo gdje slijede kontinuirano zastupljene su naslagama taloženim u plitkovodnim okolišima i čine ih razne karbonatne stijene poput biokalkarenita, brizojskih i koralinacejskih biolitita te različiti varijeteti ooidnih vapnenaca. Podređeno su zastupljeni lapori, a lokalno ima pojava ugljevitite gline. Naslage panona slijede kontinuirano i konkordantno na sarmatskim, uz postupnu ali brzu promjenu sredine taloženja iz brakične u kaspibrakičnu. U donjem se panonu talože mikritni glinoviti do siltozni vapnenci i kompaktni lapori, poznati kao Croatica naslage. Kontinuirano na njima se talože lapori poznati pod nazivom Banatica naslage. Naslage nose imena prema karakterističnim fosilima koji se u njima javljaju. U pontu se talože pretežito sitnozrnasti klastični sedimenti, lapori nastali u dubljim ili barem zaštićenijim dijelovima tadašnjeg kaspibrakičnog jezera poznati kao Abichi naslage, a s oplićavanjem i zapunjavanjem bazena počinje taloženje siltova i pijesaka poznatih kao Rhomboidea naslage.



Slika 2.13. Geološka karta dijela Banovine koja predstavlja isječak Geološke karte Republike Hrvatske 1 : 300 000 (HGI 2009). Stratigrafska legenda: 7 – klastične i karbonatne naslage (devon, karbon); 14 – sajske i kampilske naslage (donji trijas); 15 – karbonatne naslage (srednji trijas); 20 – dolomiti (gornji norik, ret); 29 – ortometamorfne stijene (srednja jura); 30 – parametamorfne stijene (srednja jura); 31a – ofiolitne stijene (ultramafiti); 31c – ofiolitne stijene (sedimentne stijene); 35 – hemipelagičke i turbiditne naslage (donja kreda); 36 – karbonatni klastiti i „scaglia vapnenci“ (gornja kreda); 38 – karbonatni fliš i klastiti (paleocen, eocen); 44 – klastiti i karbonati s klastitima (otnang, karpat); 46 – litavac i klastične naslage s vulkanitima (baden); 47 – vapnenačko klastične naslage (sarmat, panon); 48 – klastiti i ugljen (pont); 52 – klastične naslage (pliokvartar); 58a – deluvijalne-proluvijalne naslage (holocen); 58b – aluvijalne naslage (holocen).



LEGENDA:

a 58 b	dprQ₂ aQ₂	DELUVIJALNO-PROLUVIJALNE NASLAGE (dprQ) ALUVIJALNE NASLAGE (aQ) (holocen)	36	K₂	KARBONATNI KLASTITI (pretežno fliš) I "SCAGLIA" VAPNENCI (gornja kreda)
52	Pl, Q	KLASTIČNE NASLAGE (pliokvartar)	20	T₃	DOLOMITI (gornji norik, ret)
44	M_{2,3}	KLASTITI I KARBONATI S KLASTITIMA (otmang, karpat)	15	T₂	KARBONATNE NASLAGE (srednji trijas)
38	Pc, E	KARBONATNI FLIŠ I KLASTITI (paleocen, eocen)	10	C, P	PRETEŽITO KLASTIČNE STIJENE (karbon, perm)

Slika 2.14. Geološka karta dijela Banovine koja predstavlja isječak Geološke karte Republike Hrvatske 1 : 300 000 (HGI, 2009).

3. METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. Terenska istraživanja i uzorci

Glavnina terenskih istraživanja, koja su obuhvatila tufove (lokalitete) poznate iz literature, obavljena je u razdoblju od listopada 2012. do srpnja 2013. godine. Izdanak sa slojem tufa na lokalitetu Vranović je otkriven u studenom 2014. i pridodan postojećima kao i tuf iz Poljanske otkriven u studenom 2016. godine. Na svakom je lokalitetu zabilježena točna lokacija pomoću globalnog sustava pozicioniranja (Tablica 2.1). Svi su lokaliteti fotodokumentirani te je za svakog vođen terenski dnevnik. Oznake uzoraka su dane prema najbližem toponimu. Na svakom su lokalitetu uzorkavane podinske i krovinske naslage tufa te sami tuf. Kod debljih slojeva tufa uzorkovana su dva uzorka, jedan pri dnu i jedan pri vrhu sloja.

Opis uzoraka i njihov položaj u slijedu sedimenata dan je u poglavlju 4, po lokalitetima uzorkovanja.

3.2. Laboratorijske metode

3.2.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza je provedena na Mineraloško-petrografskom zavodu na rendgenskom difraktometru Philips X'pert uz sljedeće uvjete snimanja:

- karakteristično bakreno (Cu) zračenje
- kontinuirano snimanje ($0.02^\circ 2\Theta/s$)
- napon = 40 kV
- jakost struje = 40 mA

Rendgenogrami su interpretirani korištenjem PDF-2 baze podataka (ICDD, 2004) pomoću X'pert Highscore Plus programa.

Uzorci za kvalitativnu analizu su pripremljeni usitnjavanjem u ahatnom tarioniku kako bi se materijal dobro homogenizirao i usitnio u fini prah. Snimani su neorijentirani uzorci. Ako je preliminarnom kvalitativnom analizom na uzorcima primijećeno da sadrže minerale glina, provedena su dodatna snimanja. Provedeni su standardni testovi prema Starkey i dr. (1984), uzorci su snimani nakon bubrenja etilen glikolom te nakon žarenja na 400 i 550°C. Za uzorke Lončarski vis, Sjeniĉak i Paripovac proveden je Green-Kelly test na orijentiranim preparatima glina (Pleša, 2015), odnosno uspoređivani su rendgenogrami uzoraka zasićenih litijem te žarenih na 200°C prije i poslije zasićivanja glicerolom prema Šrodoń (1980). Ti su dodatni testovi odnosno snimanja izvršeni kako bi se moglo utvrditi o kojim je toĉno mineralima glina rijeĉ. Na uzorcima kod kojih je primijećeno da sadrže minerale iz grupe zeolita provedena su dodatna snimanja nakon žarenja uzoraka na 400 i 550°C u trajanju od 24h, prema (Alietti, 1972).

3.2.2. Kemijske analize

3.2.2.1. Cijelostijenske kemijske analize

Priprema odabranih uzoraka za cijelostijenske kemijske analize izvršena je na Mineraloško-petrografskom zavodu. Uzorci su podijeljeni u dvije grupe, na nevezane (rastresite) i vezane (stjenovite) uzorke. Rastresiti su uzorci pažljivo pregledani, uklonjene su oku vidljive nečistoće poput korijenja biljaka koje se moglo naći u samom uzorku te su sušeni na temperaturi od 60°C u sušioniku u trajanju od 12 sati. Stjenoviti su uzorci ispiljeni pomoću dijamante pile na kvadre kako bi se uklonile korice trošenja odnosno kako bi se došlo do „zdravog“, netrošenog uzorka. Kvadri su potom čekićem ručno dezintegrirani. Uzorci su dalje usitnjavani u ahatnom mlinu i ahatnom tarioniku dok sav materijal nije prošao kroz sito s promjerom otvora 0.125 mm. Na ovaj je način pripremljeno 30-40 grama praha svakog uzorka. Za potrebe kemijske analize glavnih elemenata i elemenata u tragovima izdvojeno je metodom četvrtanja 12-13 grama po uzorku.

Kemijske analize cijelostijenskih uzoraka provedene su u ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Kanada). Obuhvaćale su odredbu glavnih elemenata i elemenata u tragovima metodom induktivno spregnute plazme, pri čemu su analizirani sljedeći elementi: Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn, Cr, Ni, Sc, Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu.

Koncentracije oksida glavnih elemenata i elemenata u tragovima utvrđene su metodom induktivno spregnute plazme s emisijskom spektroskopijom (ICP-ES), koja je slijedila nakon taljenja 0.2 g uzorka s litijevim metaboratom (LiBO_2)/tetraboratom ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) te otapanja u razrijeđenoj dušičnoj kiselini (HNO_3). Gubitak žarenjem (engl. *loss on ignition, LOI*) na svim uzorcima utvrđen je razlikom težine nakon žarenja na 1000°C u trajanju od 4h (ACMELab procedura 4A, www.acmelab.com). Uz tu je metodu korištena i metoda induktivno spregnute plazme s masenom spektroskopijom (ICP-MS), također nakon taljenja 0.2 g uzorka s litijevim metaboratom/tetraboratom i otapanja uzorka u razrijeđenoj dušičnoj kiselini (ACMELab procedura 4B). Dodatnih 0.5 g uzorka je izdvajano i analizirano ICP-MS metodom nakon otapanja u zlatotopki (na 95°C), kako bi se dobili podaci za plemenite i bazne metale (dio procedure 4B koji se podudara s procedurom 1DX).

Za korekciju matriks efekta korištena je metoda internog standarda, pri čemu su kao referentni standardi korištene prirodne stijene poznatog sastava i prirodni čisti kvarc. Analitička preciznost kontrolirana je upotrebom geoloških standardnih materijala. Referentni materijali

certificirani su u samom laboratoriju, komparativnom analizom s CANMET (*Canada Centre for Mineral and Energy Technology*) certificiranim referentnim materijalima.

Za dodatnu provjeru preciznosti poslan je isti uzorak (Lončarski vis) pod tri različite oznake ravnomjerno raspoređen u setu od 37 uzoraka, dok je za dodatnu provjeru točnosti poslan i standard GBW 07410.

Za obradu cijelostijenskih kemijskih podataka korišten je računalni programski paket *GeoChemical Data Toolkit* ili skraćeno GCDkit, verzija 2.3 (Janoušek i dr., 2006) koji je napisan u programskom jeziku R, prvenstveno namjenjenom statističkim proračunima i grafičkim metodama njihova prikazivanja.

3.2.2.2. *Točnost i preciznost kemijskih analiza*

Za vrednovanje pouzdanosti rezultata kemijskih analiza najčešće se koriste dvije mjere, točnost i preciznost. Točnost je mjera odstupanja izmjerene vrijednosti od prave vrijednosti koja je pouzdano utvrđena različitim tehnikama. Preciznost je mjera ponovljivosti izmjerenih vrijednosti višestrukim analiziranjem uzorka uz primjenu iste metode (Rose i dr., 1979).

Za provjeru točnosti korišten je standard GBW 07410 te interni standardi laboratorija ACME: SO-18, GS311-1 i OREAS45EA. Točnim rezultatima kemijskih analiza glavnih elemenata i elemenata u tragovima smatraju se oni koji zadovoljavaju kriterij $x/RV \approx 1$, gdje je x izmjerena vrijednost, a RV preporučena odnosno očekivana vrijednost. Točnost je tim veća što je omjer izmjerene i očekivane vrijednosti bliži vrijednosti 1. Za mjerenja provedena na internim standardima laboratorija ACME sve vrijednosti su vrlo blizu vrijednosti 1, tako da se te analize mogu smatrati točnima (Tablica 3.1 i 3.2). Dodatna provjera standardom GBW 07410 također daje omjer izmjerenih i očekivanih vrijednosti analiza za većinu elemenata približno 1, međutim kod određenih (Ti, P, Cr, S, Mo, Sb i Tl) taj omjer značajno odstupa no to je zapravo i očekivano jer neki od njih imaju koncentracije blizu granice detekcije. Od navedenih izuzetaka, problematični su samo Ti i P jer se koriste u diskriminacijskim dijagramima. Analiza standarda GBW 07410 je napravljena samo jednom dok je za standard SO-18 ponavljana tri puta. Kod standarda SO-18 mjera točnosti za Ti je 1, a za P 0.98 tako da se dobiveni rezultati kemijskih analiza za te elemente smatraju točnima.

Za provjeru preciznosti tri je puta analiziran isti uzorak pod različitim oznakama. Korišten je uzorak s lokaliteta Lončarski vis, a poslan je pod oznakama F-19, F-30 i F-50 (Tablica 3.3). U laboratoriju ACME također je testirana preciznost ponavljanjem analiza tri uzorka, F-3, F-32 i F51 (Tablica 3.3 i 3.4). Kao mjera preciznosti najčešće se koristi koeficijent varijabilnosti (V) definiran izrazom:

$$V = \frac{s * 100}{X}$$

U izrazu (s) je standardna devijacija, a (X) je srednja vrijednost ponovljenih mjerenja. Koeficijenti varijabilnosti za geokemijska istraživanja modernim analitičkim tehnikama mogu se spustiti i ispod 10% Rose i dr. (1979). Rezultati izračuna su pokazali zadovoljavajuću preciznost za sve glavne elemente i sve su vrijednosti manje od 10%. Kod analiza elemenata u tragovima jedino preciznost ne zadovoljava kod Be kod kojeg je V vrijednost 57.74%, a neki od elemenata u tragovima, poput As, Co, Hg, Sc, Sn i Tl, imaju vrijednosti u rasponu od 15 do 25%. Svi ostali elementi imaju vrijednosti koeficijenta varijabilnosti manje od 10%.

Tablica 3.1. Točnost rezultata analize glavnih elemenata i elemenata u tragovima određivana na standardima GBW 0410 i SO-18.

Oznaka uzorka:	GBW 07410	GBW 07410 (RV)	RV/x	SO-18	SO-18	SO-18	SO-18 (RV)	RV/ \bar{x}	Granice detekcije
Broj analiza:	(1.)			(1.)	(2.)	(3.)			%
SiO ₂	64.18	65.64	0.98	58.4	58.16	58.15	58.47	1.00	0.01
TiO ₂	0.76	0.46	1.65	0.68	0.69	0.69	0.69	1.00	0.01
Al ₂ O ₃	14.34	14.55	0.99	13.98	14.16	14.11	14.23	0.99	0.01
Fe ₂ O ₃	4.44	4.60	0.97	7.61	7.6	7.61	7.67	0.99	0.04
MnO	0.09	0.0706	1.27	0.4	0.4	0.4	0.39	1.03	0.01
MgO	1.22	1.25	0.98	3.34	3.33	3.37	3.35	1.00	0.01
CaO	1.39	1.42	0.98	6.29	6.35	6.36	6.42	0.99	0.01
Na ₂ O	1.9	1.9	1.00	3.64	3.68	3.65	3.71	0.99	0.01
K ₂ O	2.71	2.59	1.05	2.11	2.1	2.14	2.17	0.98	0.01
P ₂ O ₅	0.11	0.85	0.13	0.84	0.82	0.79	0.83	0.98	0.01
Cr ₂ O ₃	0.01	0.0066	1.52	0.553	0.55	0.55	0.55	1.00	0.002
TOT/C	1.57	-	-	-	-	-	-	-	0.02
TOT/S	0.03	0.0174	1.72	-	-	-	-	-	0.02
LOI*	8.6	-	-	1.9	1.9	1.9	-	-	0.00
Suma	99.77	-	-	99.74	99.74	99.74	-	-	0.01
<i>ppm</i>									
Ag	<0.1	0.11	-	-	-	-	-	-	0.1
As	8.3	10.5	0.79	-	-	-	-	-	0.5
Au**	<0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5
Ba	575	623	0.92	502	469	470	514	0.93	1
Be	2	2.6	0.77	<1	3	2	-	-	1
Bi	0.3	0.37	0.81	-	-	-	-	-	0.1
Co	11.8	12.8	0.92	24.5	24.3	24.3	26.2	0.93	0.2
Cs	6.7	7.9	0.85	6.7	6.6	6.9	7.1	0.95	0.1
Cu	19.4	23.2	0.84	-	-	-	-	-	0.1
Cd	<0.1	0.09	-	-	-	-	-	-	0.1
Ga	15.7	18.8	0.84	16.8	16.1	18.4	17.6	0.97	0.5
Hf	8.9	-	-	8.6	9.2	9.4	9.8	0.93	0.1
Hg	0.07	0.066	1.06	-	-	-	-	-	0.01
Mo	0.4	0.84	0.48	-	-	-	-	-	0.1
Nb	14	17.1	0.82	18.3	18.4	19.6	19.3	0.97	0.1
Ni	24	27.6	0.87	45	29	39	44	0.86	20
Pb	20.7	29.2	0.71	-	-	-	-	-	0.1
Rb	105.5	109	0.97	26.5	26.8	26.7	28.7	0.93	0.1
Sb	0.3	0.93	0.32	-	-	-	-	-	0.1
Sc	11	11.4	0.96	24	24	24	25	0.96	1
Se	<0.5	0.28	-	-	-	-	-	-	0.5
Sn	4	4.2	0.95	14	13	14	15	0.91	1
Sr	198	188	1.05	400.1	400.1	404.1	407.4	0.99	0.5
Ta	0.9	-	-	6.2	6.3	6.8	7.4	0.87	0.1
Tl	0.1	0.62	0.16	-	-	-	-	-	0.1
Th	11.2	12	0.93	9	9.1	9.9	9.9	0.94	0.2
U	2.7	2.4	1.13	14.9	14.7	16.9	16.4	0.95	0.1
V	60	82.7	0.73	176	171	208	200	0.93	8
W	4.5	5	0.90	15.6	14	14.9	14.8	1.00	0.5
Y	24.7	27.4	0.90	28.3	28.2	28.1	29	0.97	0.1
Zn	57	72.8	0.78	-	-	-	-	-	1
Zr	335.9	337	1.00	279.2	281.4	282.7	290	0.97	0.1
La	34.4	37.6	0.91	12.4	12	12	12.3	0.99	0.1
Ce	69.9	76.6	0.91	26.8	26	25.3	27.1	0.96	0.1
Pr	7.76	8.8	0.88	3.17	3.24	3.17	3.45	0.93	0.02
Nd	29.9	34.4	0.87	12.8	12.9	12.6	14	0.91	0.3
Sm	5.98	6.6	0.91	2.87	2.68	2.81	3	0.93	0.05
Eu	1.12	1.2	0.93	0.84	0.8	0.85	0.89	0.93	0.02
Gd	4.98	5.6	0.89	2.91	2.74	2.9	2.93	0.97	0.05
Tb	0.78	0.85	0.92	0.45	0.45	0.44	0.53	0.84	0.01
Dy	4.91	5.3	0.93	2.74	2.7	2.79	3	0.91	0.05
Ho	0.91	1.1	0.83	0.59	0.59	0.63	0.62	0.97	0.02
Er	2.39	2.9	0.82	1.56	1.58	1.63	1.84	0.86	0.03
Tm	0.39	0.48	0.81	0.25	0.22	0.25	0.27	0.89	0.01
Yb	2.69	3.1	0.87	1.65	1.69	1.47	1.79	0.90	0.05
Lu	0.44	0.46	0.96	0.24	0.25	0.25	0.27	0.91	0.01

* LOI = gubitak vode žarenjem (razlika u težini nakon žarenja na 1000°C u trajanju od 4h; ** Za zlato (Au) granica detekcije je izražena u ppb-ima, X = izmjerena vrijednost, \bar{X} = srednja izmjerena vrijednost, RV = preporučena (očekivana) vrijednost

Tablica 3.2. Točnost rezultata analize glavnih elemenata i elemenata u tragovima određivana na standardima GS311 i OREAS45EA.

Broj analiza	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	Granice	
Oznaka uzorka	GS311			OREAS45EA			detekcije	
								%
SiO ₂								0,01
TiO ₂								0,01
Al ₂ O ₃								0,01
Fe ₂ O ₃								0,04
MnO								0,01
MgO								0,01
CaO								0,01
Na ₂ O								0,01
K ₂ O								0,01
P ₂ O ₅								0,01
Cr ₂ O ₃								0,002
TOT/C	1,05	1,08	1	1,02	1,02			0,02
TOT/S	2,34	2,35	2,42	2,35	1,01			0,02
LOI*								-5,1
Suma								0,01
								ppm
Ag				0,3	0,3	0,3	0,26	1,15
As				8,6	7,8	9,2	9,1	0,94
Au**				48,4	50,4	65,6	53	1,03
Ba								1
Be								1
Bi				0,2	0,2	0,2	0,26	0,77
Co								0,2
Cs								0,1
Cu				652,4	648,8	687,4	709	0,93
Cd				<0,1	<0,1	<0,1	0,02	-
Ga								0,1
Hf								0,5
Hg								0,1
Hg								0,01
Mo				1,4	1,4	1,5	1,39	1,03
Nb								0,1
Ni								20
Pb				13,6	14,2	16,4	14,3	1,03
Rb								0,1
Sb				0,2	0,1	0,2	0,2	0,83
Sc								1
Se								0,5
Sn								1
Sr								0,5
Ta								0,1
Tl								0,1
Th								0,2
U								0,1
V								8
W								0,5
Y								0,1
Zn				26	27	28	28,9	0,93
Zr								0,1
La								0,1
Ce								0,1
Pr								0,02
Nd								0,3
Sm								0,05
Eu								0,02
Gd								0,05
Tb								0,01
Dy								0,05
Ho								0,02
Er								0,03
Tm								0,01
Yb								0,05
Lu								0,01

* LOI = gubitak vode žarenjem (razlika u težini nakon žarenja na 1000°C u trajanju od 4h; ** Za zlato (Au) granica detekcije je izražena u ppb-ima, \bar{X} = srednja izmjerena vrijednost, RV = preporučena (očekivana) vrijednost

Tablica 3.3. Preciznost određivanja glavnih elementa i elemenata u tragovima na uzorcima Lončarski vis (F-19, F-30 i F-50) i TS-4 (F-3).

Br. analiza:	(1)	(2)	(3)								Granice	
Oznaka uzorka:	F-19	F-30	F-50	X	s	V	F-3	F-3	X	s	V	detekcije
												%
SiO ₂	52.59	52.94	52.58	52.70	0.21	0.39	62.58	62.36	62.47	0.16	0.25	0.01
TiO ₂	0.2	0.2	0.2	0.20	0.00	0.00	0.16	0.16	0.16	0.00	0.00	0.01
Al ₂ O ₃	16.77	16.85	17	16.87	0.12	0.69	12.6	12.70	12.65	0.07	0.56	0.01
Fe ₂ O ₃	2.36	2.42	2.48	2.42	0.06	2.48	1.16	1.22	1.19	0.04	3.57	0.04
MnO	<0.01	<0.01	0.01	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-	-	0.01
MgO	3.62	3.61	3.76	3.66	0.08	2.29	1.24	1.25	1.25	0.01	0.57	0.01
CaO	1.93	1.93	1.94	1.93	0.01	0.30	4.2	4.24	4.22	0.03	0.67	0.01
Na ₂ O	0.2	0.2	0.21	0.20	0.01	2.84	0.08	0.08	0.08	0.00	0.00	0.01
K ₂ O	0.53	0.54	0.56	0.54	0.02	2.81	1.25	1.26	1.26	0.01	0.56	0.01
P ₂ O ₅	0.07	0.06	0.07	0.07	0.01	8.66	0.05	0.06	0.06	0.01	12.86	0.01
Cr ₂ O ₃	<0.002	<0.002	0.003	-	-	-	<0.002	<0.002	-	-	-	0.002
TOT/C	0.02	<0.02	<0.02	-	-	-	0.17	-	-	-	-	0.02
TOT/S	<0.02	<0.02	<0.02	-	-	-	<0.02	-	-	-	-	0.02
LOI*	21.5	21.1	21	21.20	0.26	1.25	16.2	16.20	16.20	0.00	0.00	-5.1
Suma	99.83	99.84	99.83	99.83	0.01	0.01	99.48	99.48	99.48	0.00	0.00	0.01
												ppm
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	-	-	-	<0.1	-	-	-	-	0.1
As	0.6	0.8	0.8	0.73	0.12	15.75	<0.5	-	-	-	-	0.5
Au**	<0.5	<0.5	<0.5	-	-	-	<0.5	-	-	-	-	0.5
Ba	266	300	292	286.00	17.78	6.22	1178	1148.00	1163.00	21.21	1.82	1
Be	2	2	5	3.00	1.73	57.74	3	<1	-	-	-	1
Bi	0.3	0.3	0.3	0.30	0.00	0.00	0.3	-	-	-	-	0.1
Co	1.8	1.9	2.4	2.03	0.32	15.81	0.9	0.70	0.80	0.14	17.68	0.2
Cs	1.3	1.3	1.5	1.37	0.12	8.45	2.4	2.80	2.60	0.28	10.88	0.1
Cu	6.2	6	6.7	6.30	0.36	5.72	4.1	-	-	-	-	0.1
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	-	-	-	<0.1	-	-	-	-	0.1
Ga	15.4	15.6	16.5	15.83	0.59	3.70	9.8	10.00	9.90	0.14	1.43	0.5
Hf	7.8	7.2	7	7.33	0.42	5.68	3.2	3.80	3.50	0.42	12.12	0.1
Hg	0.03	0.02	0.03	0.03	0.01	21.65	0.02	-	-	-	-	0.01
Mo	<0.1	<0.1	<0.1	-	-	-	<0.1	-	-	-	-	0.1
Nb	26.7	27.6	28.2	27.50	0.75	2.75	7.3	7.60	7.45	0.21	2.85	0.1
Ni	4.7	5	5.5	5.07	0.40	7.98	1.9	-	-	-	-	0.1
Pb	31	30.9	34.1	32.00	1.82	5.69	7.4	-	-	-	-	0.1
Rb	21.6	21.4	22.5	21.83	0.59	2.68	43.2	43.00	43.10	0.14	0.33	0.1
Sb	0.1	0.1	0.1	0.10	0.00	0.00	<0.1	-	-	-	-	0.1
Sc	4	3	4	3.67	0.58	15.75	2	2	2	0.00	0.00	1
Se	<0.5	<0.5	<0.5	-	-	-	<0.5	-	-	-	-	0.5
Sn	3	4	5	4.00	1.00	25.00	4	3.00	3.50	0.71	20.20	1
Sr	118.3	123.8	116.1	119.40	3.97	3.32	2647.3	2694.00	2670.65	33.02	1.24	0.5
Ta	1.8	1.9	2.1	1.93	0.15	7.90	0.9	0.80	0.85	0.07	8.32	0.1
Tl	0.3	0.2	0.2	0.23	0.06	24.74	<0.1	-	-	-	-	0.1
Th	22.5	22.9	23.9	23.10	0.72	3.12	23	22.30	22.65	0.49	2.19	0.2
U	9.2	9.6	9	9.27	0.31	3.30	5.4	5.40	5.40	0.00	0.00	0.1
V	<8	<8	16	-	-	-	<8	<8	-	-	-	8
W	<0.5	<0.5	0.9	-	-	-	1.9	2.10	2.00	0.14	7.07	0.5
Y	26.4	28.6	28.5	27.83	1.24	4.46	8.7	9.10	8.90	0.28	3.18	0.1
Zn	21	21	23	21.67	1.15	5.33	19	-	-	-	-	1
Zr	280.1	265.7	268.2	271.33	7.69	2.84	112.2	115.80	114.00	2.55	2.23	0.1
La	47.2	48.1	47.7	47.67	0.45	0.95	28	29.20	28.60	0.85	2.97	0.1
Ce	88.3	92	86.6	88.97	2.76	3.10	41.9	41.70	41.80	0.14	0.34	0.1
Pr	8.71	8.99	8.87	8.86	0.14	1.59	4.47	4.50	4.49	0.02	0.47	0.02
Nd	29.4	29.8	31.1	30.10	0.89	2.95	12.5	12.30	12.40	0.14	1.14	0.3
Sm	5.27	5.17	5.31	5.25	0.07	1.37	2.22	2.03	2.13	0.13	6.32	0.05
Eu	0.64	0.71	0.69	0.68	0.04	5.30	0.4	0.36	0.38	0.03	7.44	0.02
Gd	4.9	4.89	5.06	4.95	0.10	1.93	1.61	1.77	1.69	0.11	6.69	0.05
Tb	0.74	0.79	0.77	0.77	0.03	3.28	0.24	0.25	0.25	0.01	2.89	0.01
Dy	5.03	5.41	5.31	5.25	0.20	3.75	1.61	1.61	1.61	0.00	0.00	0.05
Ho	0.96	0.87	0.92	0.92	0.05	4.92	0.23	0.28	0.26	0.04	13.86	0.02
Er	2.84	2.88	2.95	2.89	0.06	1.93	0.76	0.78	0.77	0.01	1.84	0.03
Tm	0.46	0.48	0.48	0.47	0.01	2.44	0.12	0.14	0.13	0.01	10.88	0.01
Yb	3.2	3.23	3.12	3.18	0.06	1.79	1.04	0.92	0.98	0.08	8.66	0.05
Lu	0.49	0.5	0.46	0.48	0.02	4.31	0.14	0.14	0.14	0.00	0.00	0.01

* LOI = gubitak vode žarenjem (razlika u težini nakon žarenja na 1000°C u trajanju od 4h; ** Za zlato (Au) granica detekcije je izražena u ppb-ima, X = srednja izmjerena vrijednost, s = standardna devijacija, V = koeficijent varijabilnosti

Tablica 3.4. Preciznost određivanja glavnih elementa i elemenata u tragovima na uzorcima: Nježić C (F-32) i na uzorku Laz (F-51).

Br. analiza:	(1)	(2)						(1)	(2)						Granice detekcije	
Oznaka uzorka:	F-32	F-32	X	s	V	F-51	F-51	X	s	V						%
SiO ₂	57.52					52.86	52.92	52.89	0.04	0.08						0.01
TiO ₂	0.08					0.17	0.16	0.165	0.01	4.29						0.01
Al ₂ O ₃	12.69					14.01	13.9	13.955	0.08	0.56						0.01
Fe ₂ O ₃	1.54					5.01	5.05	5.03	0.03	0.56						0.04
MnO	0.03					0.03	0.03	0.03	0.00	0.00						0.01
MgO	0.97					3.65	3.67	3.66	0.01	0.39						0.01
CaO	7.49					3.68	3.68	3.68	0.00	0.00						0.01
Na ₂ O	1.26					0.31	0.31	0.31	0.00	0.00						0.01
K ₂ O	2.77					0.25	0.26	0.255	0.01	2.77						0.01
P ₂ O ₅	0.05					0.03	0.04	0.035	0.01	20.20						0.01
Cr ₂ O ₃	0.002					0.00	<0.002	-	-	-						0.002
TOT/C	1.41	1.43	1.42	0.01	1.00	0.39	0.37	0.38	0.01	3.72						0.02
TOT/S	<0.02	<0.02	-	-	-	<0.02	<0.02	-	-	-						0.02
LOI*	15.4					19.50	19.5	19.5	0.00	0.00						-5.1
Suma	99.83					99.55	99.55	99.55	0.00	0.00						0.01
<i>ppm</i>																
Ag	<0.1	<0.1	-	-	-	<0.1									0.1	
As	<0.5	<0.5	-	-	-	5.30									0.5	
Au**	<0.5	<0.5	-	-	-	<0.5									0.5	
Ba	525					2356.00	2396	2376	28.28	1.19						1
Be	4					<1	<1	-	-	-						1
Bi	0.1	0.2	0.15	0.07	47.14	0.40										0.1
Co	0.5					11.10	11.2	11.15	0.07	0.63						0.2
Cs	3.6					6.20	6.1	6.15	0.07	1.15						0.1
Cu	5.3	5.20	5.25	0.07	1.35	5.30										0.1
Cd	<0.1	<0.1	-	-	-	<0.1										0.1
Ga	14.2					9.80	9.4	9.6	0.28	2.95						0.5
Hf	3.8					5.40	5.7	5.55	0.21	3.82						0.1
Hg	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.05										0.01
Mo	<0.1	<0.1	-	-	-	<0.1										0.1
Nb	10.6					8.10	8.3	8.2	0.14	1.72						0.1
Ni	7.9	8.30	8.10	0.28	3.49	228.00										0.1
Pb	6.1	6.10	6.10	0.00	0.00	4.70										0.1
Rb	108.4					13.60	13.7	13.65	0.07	0.52						0.1
Sb	<0.1	<0.1	-	-	-	0.10										0.1
Sc	6					2.00	3	2.5	0.71	28.28						1
Se	<0.5	<0.5	-	-	-	<0.5										0.5
Sn	4					4.00	3	3.5	0.71	20.20						1
Sr	360.7					851.20	864	857.6	9.05	1.06						0.5
Ta	1.2					2.20	2	2.1	0.14	6.73						0.1
Tl	<0.1	<0.1	-	-	-	0.10										0.1
Th	14					18.70	18.1	18.4	0.42	2.31						0.2
U	3.3					3.60	3.2	3.4	0.28	8.32						0.1
V	<8					9.00	<8	-	-	-						8
W	0.8					<0.5	<0.5	-	-	-						0.5
Y	28.8					3.80	3.7	3.75	0.07	1.89						0.1
Zn	14	14.00	14.00	0.00	0.00	23.00										1
Zr	109.6					175.90	168.4	172.15	5.30	3.08						0.1
La	24					17.90	17.8	17.85	0.07	0.40						0.1
Ce	47.5					40.40	41.5	40.95	0.78	1.90						0.1
Pr	5.87					4.32	4.32	4.32	0.00	0.00						0.02
Nd	21					14.00	14.9	14.45	0.64	4.40						0.3
Sm	4.65					2.40	2.28	2.34	0.08	3.63						0.05
Eu	0.45					0.38	0.33	0.355	0.04	9.96						0.02
Gd	4.74					1.72	1.61	1.665	0.08	4.67						0.05
Tb	0.79					0.20	0.19	0.195	0.01	3.63						0.01
Dy	5.13					1.04	1.09	1.065	0.04	3.32						0.05
Ho	0.98					0.16	0.16	0.16	0.00	0.00						0.02
Er	2.87					0.36	0.4	0.38	0.03	7.44						0.03
Tm	0.45					0.07	0.06	0.065	0.01	10.88						0.01
Yb	3.2					0.37	0.37	0.37	0.00	0.00						0.05
Lu	0.47					0.07	0.06	0.065	0.01	10.88						0.01

* LOI = gubitak vode žarenjem (razlika u težini nakon žarenja na 1000°C u trajanju od 4h; ** Za zlato (Au) granica detekcije je izražena u ppb-ima, X = srednja izmjerena vrijednost, s = standardna devijacija, V = koeficijent varijabilnosti

3.2.2.3. *Kalcimetrija*

Udio karbonata u uzorcima određen je volumetrijom plina na Scheiblerovoj aparaturi prema ÖNORM L 1084 (1989). Svaki je uzorak usitnjen u ahatnom tarioniku te su napravljene po dvije odvage od 300 miligrama za uzorke podine i krovine, dok su za tufove rađene odvage od 500 miligrama. Za uzorke tufa odvaga je veća jer se u njima ne očekuje velika količina kalcita, a s većom odvagom dobiva se bolja točnost u slučaju kad je mala količina kalcita prisutna u uzorku. Kod onih uzoraka tufa kod kojih je kalcimetrijom utvrđen kalcit, zbog točnosti je odvaga povećana na čak 5 grama. Prije svakog seta od četiri do pet uzoraka aparatura je provjerena sa standardom, čistim (99.9%) kalcijevim karbonatom. Pri svakoj analizi su očitavani, tlak i temperatura kako bi se mogao odrediti faktor f , koji ovisi o prije navedenim parametrima. Metoda se temelji na mjerenju volumena nastalog ugljikova dioksida iz reakcije uzorka s koncentriranom solnom kiselinom pomiješanom s vodom u omjeru 1:1 (odnosno 18% HCl). Postotak kalcita u uzorku se računa prema niže navedenoj formuli, za svaku analizu. Budući da se za svaki uzorak rade dvije analize, njihovi se rezultati zbrajaju i uzima se srednja vrijednost kao konačni rezultat.

Formula za izračunavanje postotka kalcita u uzorku:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{V(\text{CO}_2) * f * 2.274 * 100}{m_{\text{uzorka}}}$$

Metoda ima dva nedostatka koja trebaju biti napomenuta. Prvi nedostatak je u tome da u uzorku može biti prisutan materijal koji nije kalcit, a koji će reagirati sa solnom kiselinom i iz te reakcije razvit će se plin kojem se mjeri volumen, na temelju kojeg se računa udio kalcita u uzorku što može biti u potpunosti krivo, jer vrijednost 2.274 vrijedi samo za kalcit. Taj se nedostatak može lako nadići poznavanjem točne mineralogije ispitivanog uzorka. Novi problem koji se javlja ako se utvrdi prisutnost materijala koji reagira sa solnom kiselinom je taj da je tad potreban čisti standard za taj materijal, kojeg nije možda lako pribaviti. Drugi nedostatak je grubost mjerne skale na aparaturi za očitavanje, odnosno moguće je očitavati po jedan, najviše polovicu mililitra razvijenog plina. U slučaju male razlike u masi dvije odvage istog uzorka, ta se mala razlika u volumenu razvijenog plina neće vidjeti zbog grubosti skale i dobit će se dva po vrijednosti bliska ali različita rezultata. Njihova srednja vrijednost će umanjiti grešku, ali će ta greška biti i dalje značajna pa se stoga srednja vrijednost iskazuje na prvu decimalu.

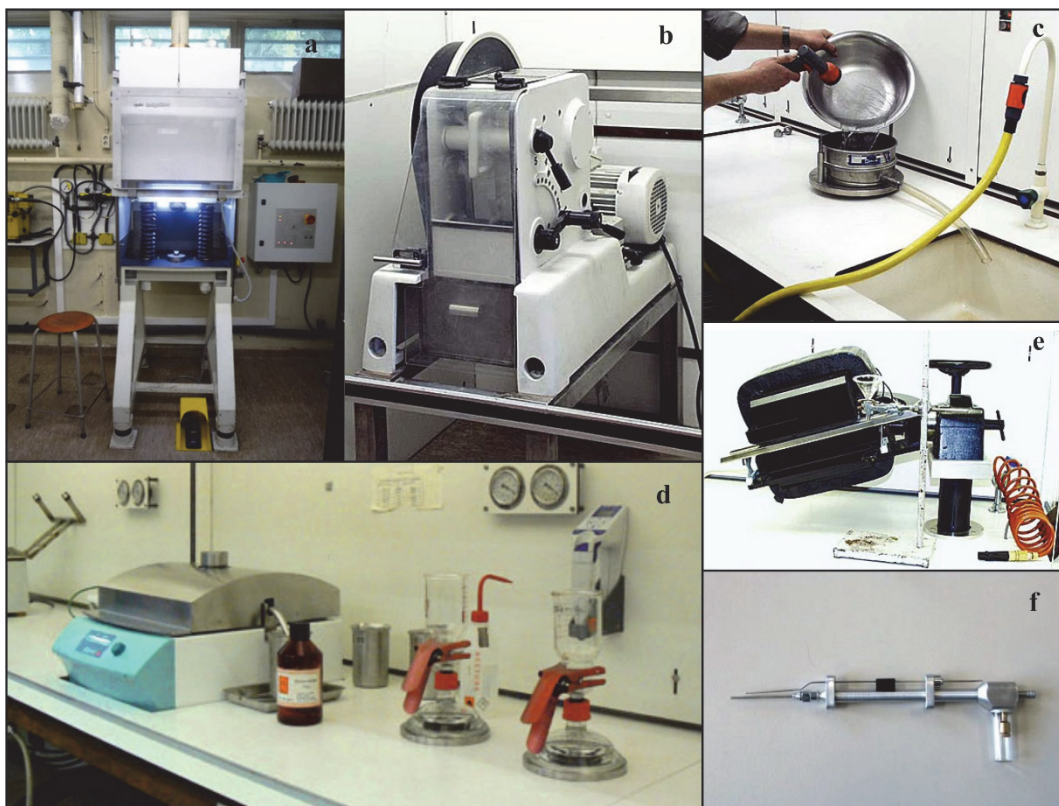
3.2.3. Analiza modalnog sastava

Za analizu modalnog sastava korištena je frakcija između 0,063 mm i 0,250 mm, pri čemu je kvalitativni i kvantitativni sastav lake i teške mineralne frakcije određen metodom trake na 300 zrna u obje frakcije (Mange i Maurer, 1992). Kod prikazivanja kvantitativnog udjela pojedinih mineralnih vrsta u teškoj mineralnoj frakciji posebno su kao grupe izdvojeni opaki minerali, biotit i prozirni teški minerali. Kod lake mineralne frakcije nije rađena kvantitativna analiza jer dominira vulkansko staklo.

3.2.4. Određivanje starosti $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom

3.2.4.1. Priprema uzoraka za $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodu

Za datiranje je isprva odabrano 13 uzoraka te kasnije još jedan (Vranović). Priprema navedenih 13 uzoraka napravljena je u Amsterdamu, a za uzorak s lokaliteta Vranović u Zagrebu. Vezani, stjenoviti uzorci su razlomljeni pomoću posebno napravljenog cjepača (*rock splitter*, Slika 3.1a) na manje komade te su potom drobljeni u drobilici (Slika 3.1b) na komadiće veličine 1-2 centimetra.



Slika 3.1. Instrumenti korišteni za separaciju minerala. **a)** cjepač stijena (*rock splitter*), **b)** drobilica stijena, **c)** Sito za sijanje, **d)** Frantzov magnetni separator, **e)** Centrifuga i intrumentarij za separaciju teškim tekućinama, **f)** Alat za izdvajanje. Slike su preuzete s web izvora: <http://www.falw.vu.nl/nl/onderzoek/laboratoria/labs-aardwetenschap/mineral-separation-laboratory/index.aspx>.

Tako usitnjeni uzorci, kao i nevezani uzorci su zatim dodatno usitnjeni pomoću miksera s čeličnim oštricama za industrijske namjene na veličinu manju od 1 cm. Uzorci su mokro sijani na standardnom setu sita s promjerom otvora od 1000, 500, 250, 125 i 63 mikrona (Slika 3.1c). Svaka pojedina frakcija je pregledana pod lupom kako bi se odredilo ima li pogodnih minerala za datiranje (sanidin i biotit). U svim je uzorcima uočen sanidin, s tim da je u uzorku Čučerje-12 uočen i biotit. Gdje god je bilo moguće, korištena su zrna sanidina iz veće frakcije 250-500 μm , a tamo gdje to nije bilo moguće korištena je frakcija 125-250 μm . Zrna sanidina koja su manja od 100 μm nisu pogodna za analizu ovom metodom. Zrna sanidina su izdvojena separacijom pomoću teške tekućine metilen jodida. Pripravljene su dvije otopine metilen jodida s acetonom, jedna je bila gustoće 2.54, a druga 2.59 g/cm^3 . Za separaciju je korištena posebno tokarena posuda i za nju prilagođena centrifuga (Slika 3.1d). Svaki uzorak je prvo separiran u tekućini gustoće 2.54 g/cm^3 a dobivena teška frakcija, je potom separirana u tekućini gustoće 2.59 g/cm^3 . Za daljnju obradu uzeta je lakša frakcija u kojoj su zrna koja imaju raspon gustoća od 2.54 do 2.59. Prije svake je separacije provjerena gustoća tekućine digitalnim areometrom. Na Frantzovom magnetnom separatoru (Slika 3.1e) su se provodila dva koraka separacije. Kod uzoraka koji su imali više nečistoća (neželjenih minerala) napravljena je separacija pod kutem 5 – 10° (bočni nagib) i pri jakosti struje 800 mA. Drugi korak nije imao nagib separatora i separacija je izvedena pri maksimalnoj jakosti struje instrumenta. Izdvojena zrna sanidina zatim su oprana u 3%-tnoj otopini dušične kiseline (HNO_3) u ultrazvučnoj kadici. Uzorci su zatim suho prosijani na sitima s otvorima od 100 i 200 μm . Tako pripremljeni uzorci su bili spremni za izdvajanje zrna sanidina najpogodnijih za datiranje pod lupom. Za svaki uzorak je izdvojeno 20 ili više miligrama zrna sanidina pomoću posebnog alata za izdvajanje spojenog na vakumsku pumpu (Slika 3.1f). Izdvojena zrna su zapakirana u aluminijsku foliju i poslana zajedno sa uzorcima standarda (monitora toka) poznate starosti u SAD, u Oregon State CLICIT facility. Tamo su uzorci i standardi u nuklearnom reaktoru zračeni brzim neutronima u trajanju od 12 sati.

Po povratku uzoraka u Amsterdam iz SAD-a, uzorci i standardi su smješteni u bakreni nosač sa 185 rupa dubine 2 mm. U idealnom slučaju, zrna sanidina bi trebala biti krupna (0.5 – 1 mm) i u svaku od rupa od njih desetak se stavlja po jedno zrno za pojedinu analizu. Kod analiziranih uzoraka to nije bio slučaj, ako su imali veća zrna (0.25 – 0.5 mm) stavljeno je 5-10 zrna u svaku rupu, dok je za sitnozrnastije (0.125 – 0.25 mm) korišteno po 20-30 zrna po rupi. Nosač je potom stavljen u sustav jakog vakuuma i uzorci su zagrijavani u dva koraka. U prvom su koraku 24 sata grijani na temperaturi od 250°C pri tlaku manjem od 10^{-5} milibara, a u drugom na -125°C u trajanju od još 24 sata. Plin je oslobođen zagrijavanjem pomoću Synrad 48-5 CO_2

lasera te sproveden pomoću posebno dizajniranog sustava do masenog spektrometra za plemenite plinove (Helix MC) na kojem je isti i analiziran. Za dio uzoraka pet argonovih izotopa mjereno je simultano s tim da su teži izotopi ^{40}Ar i ^{39}Ar mjereni na H2 i H1 Faradayevim detektorima i pojačalima s otporom od 10^{12} oma, izotop ^{38}Ar na središnjem AX-CDD te ^{37}Ar i ^{36}Ar na L1-CDD i L2-CDD (Charge Detection Device) detektorima u prvom koraku dok je ^{39}Ar mjereno na H2 u drugom koraku. Uzorci su mjereni u 15 ciklusa po 33 sekunde.

Za obradu i prikaz podataka korišten je računalni program ArArCALC, (Koppers, 2002) koji nije u potpunosti prilagođen za rad s tipom podataka koji je dobiven analizama. Stoga su svi nekorrigirani podaci (odsječci za nepoznate uzorke, standarde i kontrolne uzorke) eksportirani u excell tablice, korigirani u njima ručno te kopirani nazad u datoteku ArArCalc.age. Kao monitor toka korišten je Fish Canyon tuff sanidine, oznaka: FC, (Kuiper i dr., 2008), vrijednosti konstanta raspada prema Min i dr. (2000), a vrijednost za korekciju atmosferskog argona iz Lee i dr. (2006).

3.2.4.2. $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ – osnova metode

Glavnina ovog teksta se bazira na radovima McDougall i Harrison (1999) te Faure i Mensing (2005). Prije opisa same metode, potrebno je navesti značajke kemijskog elementa kalija kako bi se mogla razumjeti osnova metode. Kalij je kemijski element koji u periodnom sustavu elemenata nosi simbol K i pripada skupini alkalijskih metala. Osmi je najučestaliji element u Zemljinoj kori i glavni sastojak mnogih minerala, poput tinjaca, feldspata, feldspatoida, minerala glina te određenih minerala koji se pojavljuju u evaporitnim stijenama (Heier i Adams, 1964). Atomski (redni) broj mu je 19, a atomska mu masa iznosi 39.098304 ± 0.000058 (Garner i dr., 1975b). U prirodi se pojavljuju tri izotopa kalija u sljedećim zastupljenostima: $^{39}\text{K} = 93.2581 \pm 0.0029\%$, $^{40}\text{K} = 0.01167 \pm 0.00004\%$ i $^{41}\text{K} = 6.7302 \pm 0.0029\%$. Atomska masa je dobivena zbrojem masa pojedinih izotopa u skladu s navedenim postocima. Izotop kalija ^{40}K je nestabilan i razgranato se raspada na 2 stabilna produkta, ^{40}Ar i ^{40}Ca . Glavnina ^{40}Ar nastaje na dva načina elektronskog zahvata (eng. *electron capture*) i na takav raspad otpada udio od 10.48% procesa, dok je beta pozitronski (β^+) raspad vrlo malo vjerojatan i na njega otpada tek 0.001% procesa. Preostalih 89.52% procesa raspada, otpada na ^{40}Ca putem beta negatronskog (β^-) raspada. Oba se procesa raspada koriste kao osnova za zasebne metode datiranja K-Ar i K-Ca. Raspad nestabilnog izotopa kalija ^{40}K je opisan je izrazom (1):

$$^{40}\text{Ar}^* + ^{40}\text{Ca}^* = ^{40}\text{K} (e^{\lambda t} - 1) \quad (1)$$

Taj izraz vrijedi samo u slučaju da je sustav zatvoren za navedene elemente. U izrazu (1) λ je oznaka za konstantu raspada, a ona je pak zbroj dvije posebne konstante raspada λ_e i λ_β , koje se odnose na raspad ^{40}K na ^{40}Ar (λ_e) i ^{40}K na ^{40}Ca (λ_β). Njihove vrijednosti iznose: $\lambda_e = 0.581 \times 10^{-10} \text{ god}^{-1}$ i $\lambda_\beta = 4.962 \times 10^{-10} \text{ god}^{-1}$ (Steiger i Jäger, 1977). Ukupna konstanta raspada za ^{40}K je zbroj dviju ranije navedenih konstanti i iznosi $5.543 \times 10^{-10} \text{ god}^{-1}$, iz čega se dobiva vrijeme poluraspada:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{5.543 \times 10^{-10}} = 1.250 \times 10^9 \text{ god.}$$

Onaj dio izotopa kalija ^{40}K koji se pretvori u ^{40}Ar je definiran omjerom λ_e/λ i njime se dobiva jednadžba (2):

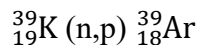
$$^{40}\text{Ar}^* = \frac{\lambda_e}{\lambda} ^{40}\text{K} (e^{\lambda t} - 1) \quad (2)$$

Ukupni broj atoma ^{40}Ar je zbroj $^{40}\text{Ar}_0$ i $^{40}\text{Ar}^*$. $^{40}\text{Ar}_0$ je broj atoma tog izotopa koji su uklopljeni u kristalnu rešetku minerala u vrijeme njegove kristalizacije, dok je $^{40}\text{Ar}^*$ broj atoma izotopa argona koji su nastali radioaktivnim raspadom. Kako je argon plemeniti plin i njegova je topljivost u silikatnim taljevinama vrlo mala, uzima se vrijednost nula za $^{40}\text{Ar}_0$ pa se iz gore navedene jednadžbe može računati vrijeme, odnosno mogu se datirati uzorci nepoznate starosti K-Ar metodom. Za rješenje jednadžbe potrebno je odrediti udio atoma ^{40}K i udio $^{40}\text{Ar}^*$ po gramu uzorka što se radi različitim metodama analize, posebno za kalij i posebno za argon. Uz točnu odredbu koncentracija izotopa kalija i argona potrebno je zadovoljiti niz uvjeta i pretpostavki kako bi vrijednost dobivene starosti minerala ili stijene bila pouzdana (vjerodostojna). Pretpostavke su sljedeće:

- 1) Radiogeni $^{40}\text{Ar}^*$ koji je nastao raspadom ^{40}K ostao je zarobljen u mineralu od trenutka kristalizacije do trenutka datiranja uzorka.
- 2) Mineral je vrlo brzo nakon kristalizacije minerala postao zatvoreni sustav za ^{40}Ar , što znači da je u slučaju kristalizacije pri viskoj temperaturi morao biti naglo ohlađen.
- 3) Nimalo se izotopa ^{40}Ar nije ugradilo u kristalnu rešetku minerala pri njegovoj kristalizaciji ili pri kakvom kasnijem metamorfnom događaju koji je mogao imati učinak na mineral.
- 4) Potrebno je napraviti korekciju za udio atmosferskog ^{40}Ar .
- 5) Mineral je zatvoreni sustav za kalij od trenutka njegove kristalizacije do trenutka datiranja uzorka.
- 6) Izotopni sastav kalija u mineralu je normalan, odnosno nije promijenjen procesom frakcionacije ili kakvim drugim procesom, osim normalnim raspadom ^{40}K .
- 7) Vrijednosti konstanti raspada ^{40}K su poznate i nepromjenjive su, odnosno na njih ne utječu nikakvi fizikalno kemijski procesi u okolišu u kojem se mineral nalazio od trenutka kristalizacije do trenutka datiranja uzorka.
- 8) Koncentracije izotopa argona i kalija su točno određene.

Osnovna je pretpostavka K-Ar metode ta da je mineral zatvoreni sustav za kalij i argon, odnosno da nimalo radiogenog argona nije uklopljeno u trenutku kristalizacije minerala, a sav radiogeni argon koji je nastao raspadom nestabilnog izotopa kalija je ostao zarobljen u

kristalnoj rešetci. Međutim, ta pretpostavka nije u svim slučajevima točna jer argon može izaći iz kristalne rešetke i pri temperaturama dosta nižim od temperatura taljenja odnosno kristalizacije minerala, tako da starost dobivena K-Ar metodom zapravo predstavlja vrijeme proteklo od hlađenja minerala na temperaturu pri kojoj je difuzija (gubitak) argona iz kristalne rešetke zanemariv što se definira kao temperatura zatvaranja. Pri određenim uvjetima u uzorku se može naći i višak radiogenog argona, što će imati za posljedicu krive odredbe starosti, odnosno stijene/minerali će se činiti puno starijima no što uistinu jesu. Odvojenost analiza koncentracija izotopa kalija i argona je također određeni nedostatak jer uzorak ne mora biti homogen u svakom svom dijelu. Razvitkom $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ neki od nedostataka su riješeni, posebice problem homogenosti uzorka jer se sva mjerenja koncentracija izotopa argona rade simultano na istom uzorku. Metodu su prvi opisali Merrihue i Turner (1966). $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metoda se temelji na mjerenju omjera izotopa $^{40}\text{Ar}^*$ koji je nastao raspadom nestabilnog izotopa kalija ^{40}K te proizvedenog ^{39}Ar koji je nastao bombardiranjem ili zračenjem brzim neutronima u nuklearnom reaktoru uzorka koji sadržava mineral bogat kalijem odnosno od izotopa ^{39}K . Željena reakcija je sljedeća:



Izotop argona, ^{39}Ar je nestabilan i raspada se u ^{39}K putem β raspada s vremenom poluraspada od 269 godina. Zbog relativno sporog raspada, nastali ^{39}Ar se može smatrati stabilnim za potrebe analize uzorka, jer od ozračivanja uzorka neutronima do analize prođe od nekoliko tjedana do nekoliko mjeseci. Kad se uzorak bogat kalijem ozrači brzim neutronima u nuklearnom reaktoru svi izotopi argona nastaju iz nekoliko reakcija koje uključuju neutrone i elemente kalij, kalcij i klor koji se mogu naći u uzorku. U idealnom slučaju izotop argona ^{39}Ar nastaje samo iz ^{39}K . Broj atoma ^{39}Ar je dan sljedećim izrazom:

$$^{39}\text{Ar} = ^{39}\text{K} \Delta T \int \phi(\epsilon) \sigma(\epsilon) d\epsilon \quad (3)$$

gdje je ^{39}K broj atoma tog izotopa kalija koji su ozračeni, ΔT je trajanje ozračivanja, $\phi(\epsilon)$ je gustoća neutronskog toka pri energiji ϵ , a $\sigma(\epsilon)$ je zahvaćanje neutrona energije ϵ na ozračivanoj površini. Broja atoma radiogenog argona definiran je izrazom (2). Kad se taj izraz podijeli izrazom (3) dobiva se omjer $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$:

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}} = \frac{\lambda_e}{\lambda} \frac{{}^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1)}{{}^{39}\text{K} \Delta T \int \phi(\varepsilon)\sigma(\varepsilon)d\varepsilon}$$

Gustoća neutronskog toka, $\phi(\varepsilon)$ i zahvaćanje neutrona na ozračivanoj površini, $\sigma(\varepsilon)$ su parametri koje nije lako procijeniti i odrediti, stoga se oni posredno određuju drugim parametrom, parametrom J. Taj je parametar definiran izrazom:

$$J = \frac{\lambda}{\lambda_e} \frac{{}^{39}\text{K}\Delta T}{{}^{40}\text{K}} \int \phi(\varepsilon)\sigma(\varepsilon)d\varepsilon \quad (4)$$

Uvrštavanjem izraza (4) u (3) dobije se (5):

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}} = \frac{e^{\lambda t} - 1}{J} \quad (5)$$

Iz te se jednadžbe može odrediti parametar J ako se ozrači uzorak poznate starosti koja je određena pouzdano nekom drugom metodom. Takav se uzorak odnosno materijal naziva monitor toka (eng. *flux monitor*). Nakon što se izmjeri omjer izotopa ${}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}$ monitora toka, parametar J se može izračunati iz izraza:

$$J = \frac{e^{\lambda t_m} - 1}{({}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar})_m} \quad (6)$$

gdje je t_m poznata starost monitora toka, a $({}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar})_m$ omjer izotopa argona koji je izmjeren. Kako količina neutrona kojima se ozračuje uzorak nije jednaka na svakom mjestu u nuklearnom reaktoru, nekoliko se uzoraka monitora toka stavlja na ozračivanje zajedno s uzorcima nepoznate starosti na točno određene pozicije u nosaču uzoraka. Po ozračivanju se izračunate vrijednosti parametra J primjenjuju na one uzorke nepoznatih starosti koji su bili najbliže određenom monitoru toka. Starost nepoznatog uzorka računa se prema formuli:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}} J + 1\right) \quad (7)$$

Procijenjena analitička greška određene starosti je:

$$\sigma = \left[\frac{J^2 F^2 (\sigma_F^2 + \sigma_J^2)}{t^2 \lambda^2 (1+F)^2} \right]^{1/2} \quad (8)$$

gdje je $F = {}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}$, σ_F^2 i σ_J^2 varijance F i J izražene u postocima, t je određena starost i λ je konstanta raspada ${}^{40}\text{K}$ (Dalrymple i Lanphere, 1971). U idealnom se slučaju smatra da je sav ${}^{40}\text{Ar}$ u ozračenom uzorku ili radiogenog ili atmosferskog porijekla, sav ${}^{36}\text{Ar}$ je atmosferskog porijekla i ${}^{39}\text{Ar}$ je nastao samo željenom reakcijom ${}^{39}\text{K} (n,p) {}^{39}\text{Ar}$. U tom se slučaju može iz izmjerenih omjera ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ i ${}^{36}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ izračunati željeni omjer radiogenog porijekla s korekcijom za atmosferski argon:

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}} = \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right) - 295.5 \left(\frac{{}^{36}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right) \quad (9)$$

Faktor 295.5 je zapravo omjer izotopa argona atmosferskog porijekla ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$. Osim korekcije za atmosferski argon postoji cijeli niz korekcija koje treba napraviti jer različiti izotopi argona nastaju kroz niz reakcija neutrona s klorom, kalcijem i kalijem koji se mogu naći u analiziranom uzorku. Najviše problema stvaraju reakcije neutrona s izotopima kalcija i stvaraju sve izotope argona pa treba voditi računa o omjeru Ca/K za koji, ako prijeđe vrijednost veću od 10, svakako treba provesti određene korekcije.

3.2.5. Mikroskopski izbrusci vapnenaca

Izbrusci vapnenaca su pregledavani stereo-mikroskopom Olympus-SZX10, te fotografirani pomoću Canon EOS 1100 kamere. Za pregledavanje i pohranjivanje fotomikrografija korišten je program Quick PHOTO CAMERA 3.0. Te je odredbe napravila dr. sc. Karmen Fio Firi na Geološko-paleontološkom zavodu Geološkog odsjeka PMF-a

3.2.6. Paleontološke metode

Paleontološke metode korištene su za definiranje starosti, okoliša taloženja, klime i korelaciju sa sličnim naslagama na istraživanom području.

Odredbu vapnenačkog nanoplanktona napravio je dr. sc. Stjepan Ćorić na Geološkom institutu u Beču. Uzorci za vapnenački nanoplakton su pripremljeni prema standardnoj metodologiji opisanoj kod Perch-Nielsen (1985). Prije pripreme mikroskopskog preparata, mala količina sedimenta je omekšana u ultrazvučnoj kupki. Tako dobivena otopina je nanesena na pokrovno staklo, koje je nakon sušenja pričvršćeno pomoću *Eukit-a* na nosač preparata. Uzorci su promatrani mikroskopom LEICA DMLP pri uvećanju od 1000 puta. Za biostratigrafsko definiranje koristena je standardna zonacija prema Martini (1971) i Hohenegger i dr. (2014).

Odredbu planktonskih foraminifera napravila je dr. sc. Morana Hernitz Kučenjak u INA-i. Korištena je biostratigrafska biozonacija za područje Paratethysa prema Ćorić i dr. (2009) i Hohenegger i dr. (2014) te biozonacija prema Wade i dr. (2011). Planktonske foraminifere određivane su prema Cicha i dr. (1998) i Rögl (1985).

Odredbu bentičkih foraminifera napravila dr. sc. Đurđica Pezelj na Geološko-paleontološkom zavodu Geološkog odsjeka PMF-a.

Za mikropaleontološku analizu prikupljeni su svi dostupni uzorci podine i krovine tufova. Uzorci su dezintegrirani potapanjem u otopinu vodikovog peroksida. Nakon tretmana od 24 sata uzorak je ispran kroz seriju laboratorijskih sita (0.5; 0.25; 0.125; 0.09; 0.063 mm) i osušen. Nekim uzorcima je bilo potrebno dodatno čišćenje pa je ponovljen tretman vodikovim peroksidom, a potom su uronjeni u ultrazvučnu kupelj na dvadesetak sekundi. Ljušturice ostrakoda i ostali mikrofosilni ostaci (kućice puževa, operculumi, rizoliti i sl.) su pregledani pod stereomikroskopom, izdvojeni, pobrojani i određeni. Ostrakodi su izdvojeni na način da vjerno predstave sastav zajednice. Mikropaleontološka analiza je napravljena u Zavodu za

geologiju Hrvatskog geološkog instituta na mikroskopu Carl Zeiss Stemi 2000. Odredbe je napravila dr. sc. Valentina Hajek-Tadesse.

Palinološka analiza napravljena je s ciljem odredbe stratigrafske pripadnosti naslaga i paleookolišne rekonstrukcije. Uzorci su pripremljeni standardiziranom tehnikom za izdvajanje organske tvari (Moore i dr., 1991), a odredbe je napravila dr. sc. Koraljka Bakrač u Zavodu za geologiju Hrvatskog geološkog instituta pomoću mikroskopa Olympus BH-2.

4. REZULTATI

4.1. Rezultati terenskih istraživanja

Točan geografski smještaj lokaliteta naveden je u potpoglavlju 2.1 Geografski smještaj istraživnog područja u Tablici 2.1. te prikazan na Slici 2.1 - 2.4.

4.1.1. Jovac

Na cesti koja vodi od Volinje prema selu Jovac, na sedlu prije spusta prema mostu na potoku Kirišnici u zasjeku s desne strane pored puta nađen je sloj tufa debljine desetak centimetara (Slika 4.1). Zasjek je bio zarašten pa je otkopan dio dimenzija 1 x 1 m. Sloj tufa je sive boje, glinoviti i samo u svojem donjem dijelu sadrži krupne kristale biotita (do 1.5 mm), brončane boje. Uzeta su dva uzorka, uzorak podinskih naslaga koje čini lapor i uzorak samog tufa. Krovinske naslage nisu uzorkovane jer je riječ o tlu bogatom humusom.



Slika 4.1. Sloj tufa na lokalitetu Jovac. Mjerilo duljine - čekić (25 cm).

4.1.2. Paripovac

Lokalitet je opisan u radu Mandić i dr. (2012), u kojem se spominje slijed relativno malene debljine od svega 3 do 4 metra. U podinskim se naslagama debljine 2 metra, pojavljuju gline i siltovi koji sadržavaju fosilne nalaze školjkaša *Mytilopsis*. Sloj tufa debljine približno 0.5 m je sitnozrnast, glinovit i sive boje (Slika 4.2). U tufu su uočeni listići biotita dimenzija do 1.5 mm. Krovinske naslage čine gline te jezerski vapneci u ukupnoj debljini od 1 metra. Na lokalitetu su uzeta tri uzorka, uzorak neposredne podine tufa, sami tuf te lapor iz krovinskih naslaga.



Slika 4.2. Sloj tufa na lokalitetu Paripovac. Mjerilo duljine - čekić (25 cm).

4.1.3. Sjeniĉak

Lokalitet je opisan u radu Mandić i dr. (2012), u kojem se spominje slijed od 15 m. U prvih 6 metara slijeda pojavljuju se pijesci, pelitni sedimenti i vapnenci bogati fosilnim nalazima školjkaša *Mytilopsis*. Sloj tufa (Slika 4.3) debljine približno 0.5 m je sitnozrnast, glinovit i sive boje. Uočeni su i relativno veliki listići biotita (do 1.5 mm) u tufu. U krovinskim naslagama se pojavljuju lapori i pijesci u debljini od 2 metra, nakon kojih slijede badenski vapnenci koji predstavljaju naslage taložene u marinskom okolišu. Na lokalitetu su uzeta tri uzorka, lapor iz neposredne podine tufa pod oznakom *Sjeniĉak - podina*, sami tuf te lapor iz krovinskih naslaga pod oznakom *Sjeniĉak - krovina*.



Slika 4.3. Sloj tufa na lokalitetu Sjeniĉak. Mjerilo duljine - ĉekić (25 cm).

4.1.4. Samci

U selu Samci nedaleko od Brestika, na padini u šumi nađen je sloj tufa sivo-zelene boje, debljine 40 cm (Slika 4.4). Tuf je pretežito glinovit, ali ima i udio od oko 20% pjeskovite komponente (procijenjena vrijednost). U podini tufa nalazi se sloj slabo vezanog šljunka debljine 1 m. Krovinske naslage su pokrivene debelim slojem tla i vegetacijom pa ih nije bilo moguće uzorkovati.

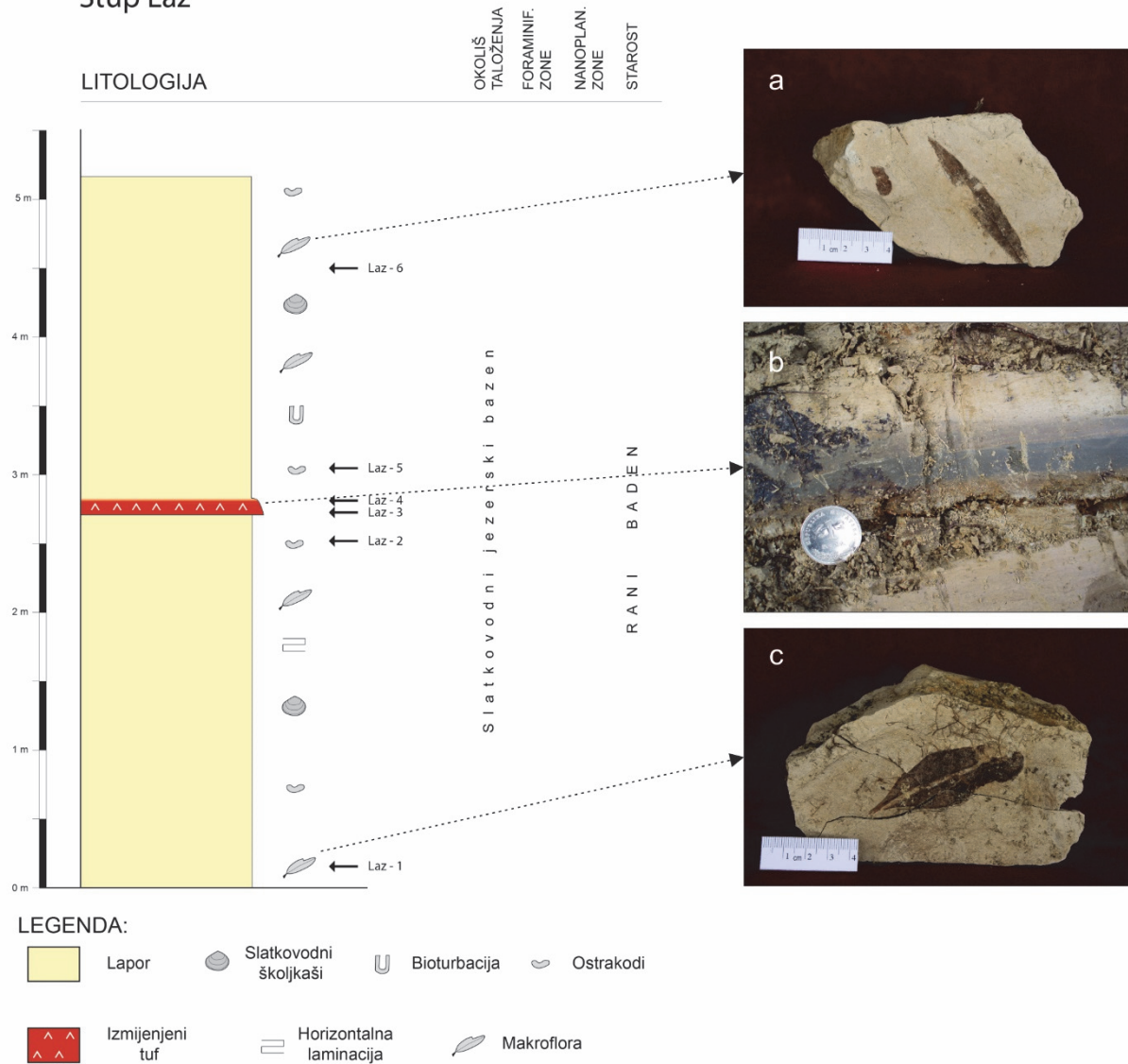


Slika 4.4. Slabo vezani šljunak i sloj tufa na lokalitetu Samci. Mjerilo duljine - čekić (25 cm).

4.1.5. Laz

Izdanak se nalazi uz cestu na prijevoju Laz (Slika 4.5). Slijed započinje slojem lapora sivožute boje, koji je izrazito bogat fosilnim ostacima lišća i ostrakodima. Debljina sloja iznosi oko 120 cm, s time da je to samo otkriven dio sloja tako da je prava debljina nepoznata. U slijedu se ističe tanak sloj tamnozelene boje, debljine 2-3 cm koji zapravo čini samo gornji dio sloja tufa. Sloj tufa se sastoji od dva dijela. Donji dio je vrlo trošan, oker-smeđe boje i relativno krupnozrnast. Gornji dio je tamnozelene boje i u potpunosti sitnozrnast (glinovit). Lateralno se može pratiti u dužini od 10 m. Prijelaz u lapore u krovinskim naslagama je postupan. Debljina krovinskih naslaga je veća od 2 m, a ostatak slijeda je pokriven vegetacijom. Iznad samog sloja tufa primijećeni su ostaci vrlo nježnih ljuštura ostrakoda. U laporu je uočena slojevitost od 1 do 4 cm te kao i u podinskim naslagama fosilni ostaci lišća. Uzorkovano je pet uzoraka, Laz-1 (lapor iz podinskih naslaga), Laz-2 (lapor neposredno ispod sloja tufa), sami tuf (razdvojen na Laz 3 (donji dio) i 4 (gornji dio), te dva uzorka iz krovinskih naslaga, Laz-5 (neposredno iznad sloja tufa) i Laz-6 (1 m više od sloja tufa).

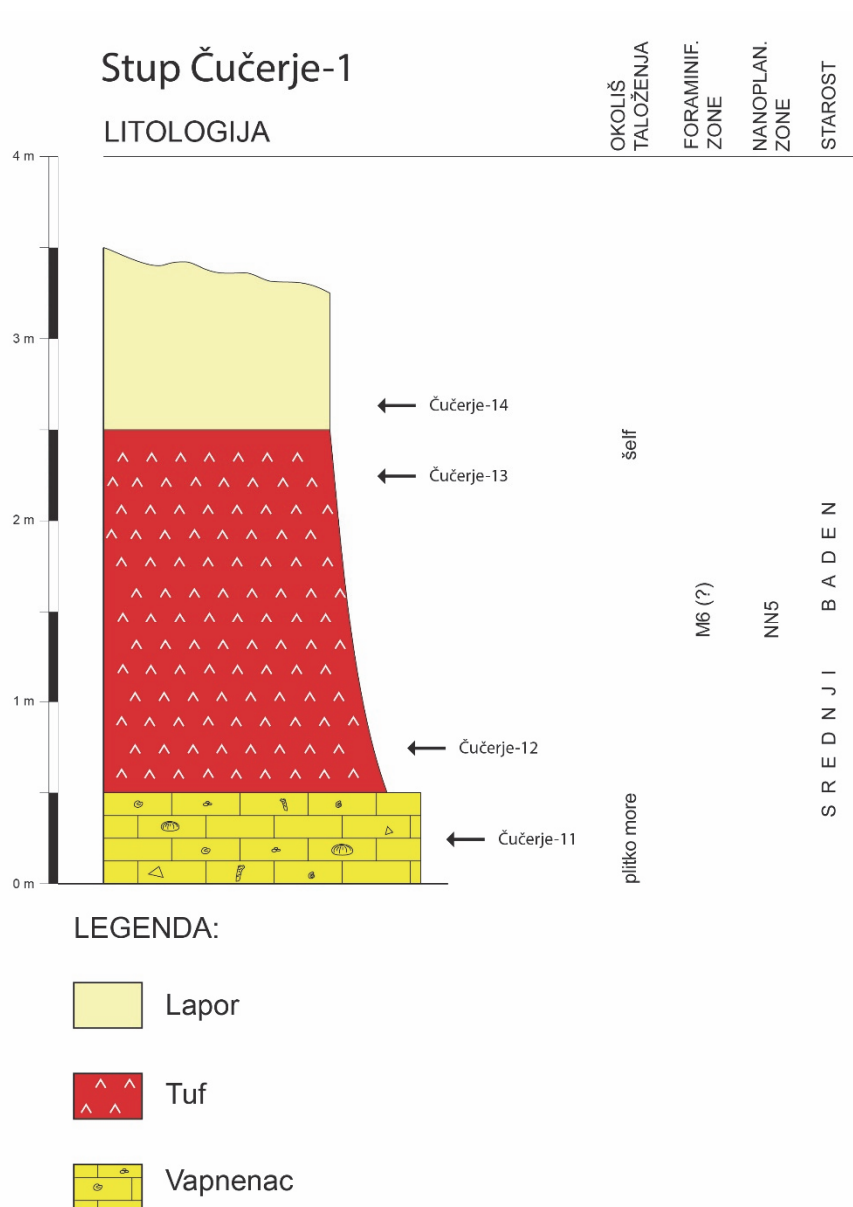
Stup Laz



Slika 4.5. Sedimentološki stup Laz. Fotografije prikazuju **a)** nalaz fosilnog lišća u krovinskim naslagama, **b)** sloj tufa, **c)** nalaz fosilnog lišća u podinskim naslagama. Uz stup su naznačene pozicije uzorkovanja i oznake uzoraka.

4.1.6. Čučerje

Nedaleko od centra Čučerja, uz potok, nalazi se strmi zasjek opisan u literaturi kao lokalitet Plaz ili Podplaz. Na izdanku se vidi slijed naslaga od 42 m. Prvi je taj izdanak opisao Gorjanović-Kramberger (1923) pa zatim i drugi autori: Kochansky-Devidé (1944, 1956), Šikić (1968), Avanić (1995b, 1997) te Ćorić i dr. (2009). Prvih 15 metara slijeda čine lapori i siltovi proslojeni s tankim slojevima pijeska. Srednji dio čine djelomično uslojeni pijesci i pješčenjaci, dok vršni dio slijeda na 36. metru sadržava sloj tufa te lapore.



Slika 4.6. Sedimentološki stup Čučerje-1. Uz stup su naznačene pozicije uzorkovanja i oznake uzoraka.

Izdanak označen oznakom „Čučerje-1“ nalazi se u vrlo strmom zasjeku u šumi dvadesetak metara istočno od izdanka opisanog pod imenom Podplaz. Slijed (Slika 4.6) započinje sa slojem vapnenca na kojem se nalazi sloj tufa, sive boje, debljine 2 metra. Krovinske naslage tufa čine lapor. Sloj tufa je u donjem dijelu krupnozrnast i uočavaju se relativno veliki kristali biotita (do 1.5 mm), dok je gornji dio sloja tufa sitnozrnast. Na izdanku je uzorkovan vapnenac iz podinskih naslaga pod oznakom *Čučerje-11*, dva varijeteta tufa, krupnozrnasti pod oznakom *Čučerje-12* i sitnozrnasti pod oznakom *Čučerje-13* te lapor iz krovinskih naslaga *Čučerje-14* (Slika 4.6). Podinske i krovinske naslage tufa opisanog na izdanku Podplaz čine siltovi i u tom se slijedu ne spominje vapnenac pa se ta dva tufa ne mogu korelirati na temelju litologije podinskih i krovinskih naslaga. Na temelju male udaljenosti (20 m) od izdanka Podplaz i istog položaja slojeva slijed na izdanku Čučerje-1 vrlo vjerojatno je nastavak slijeda na izdanku Podplaz pa je tuf iz slijeda Čučerje-1 malo mlađi od onog iz slijeda na izdanku Podplaz.

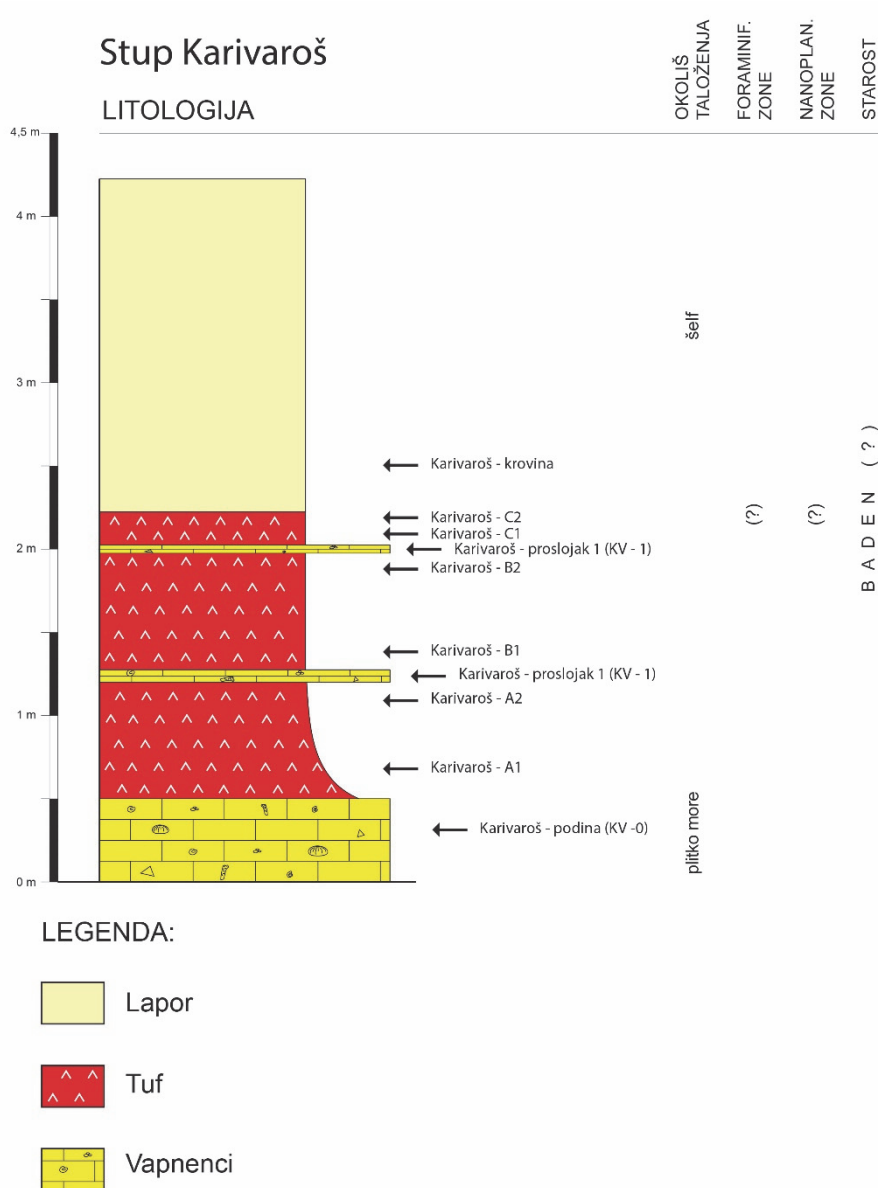
Izdanak označen oznakom „Čučerje-2“ nalazi se u šumi oko 700 m zapadno od izdanka „Čučerje-1“. Na izdanku je otkriven sloj sitnozrnastog, litificiranog tufa bijele do svijetlozelene boje (Slika 4.7). Debljina sloja je najmanje 2 m, no zbog činjenice da podinske naslage nisu otkrivene, nije moguće odrediti njegovu debljinu. Uz uzorke tufa pod oznakama *Čučerje-21* i *Čučerje-22* uzorkovan je i lapor iz krovinskih naslaga pod oznakom *Čučerje-23*.



Slika 4.7. Sloj tufa na lokalitetu Čučerje-2. Mjerilo duljine - čekić (25 cm).

4.1.7. Karivaroš

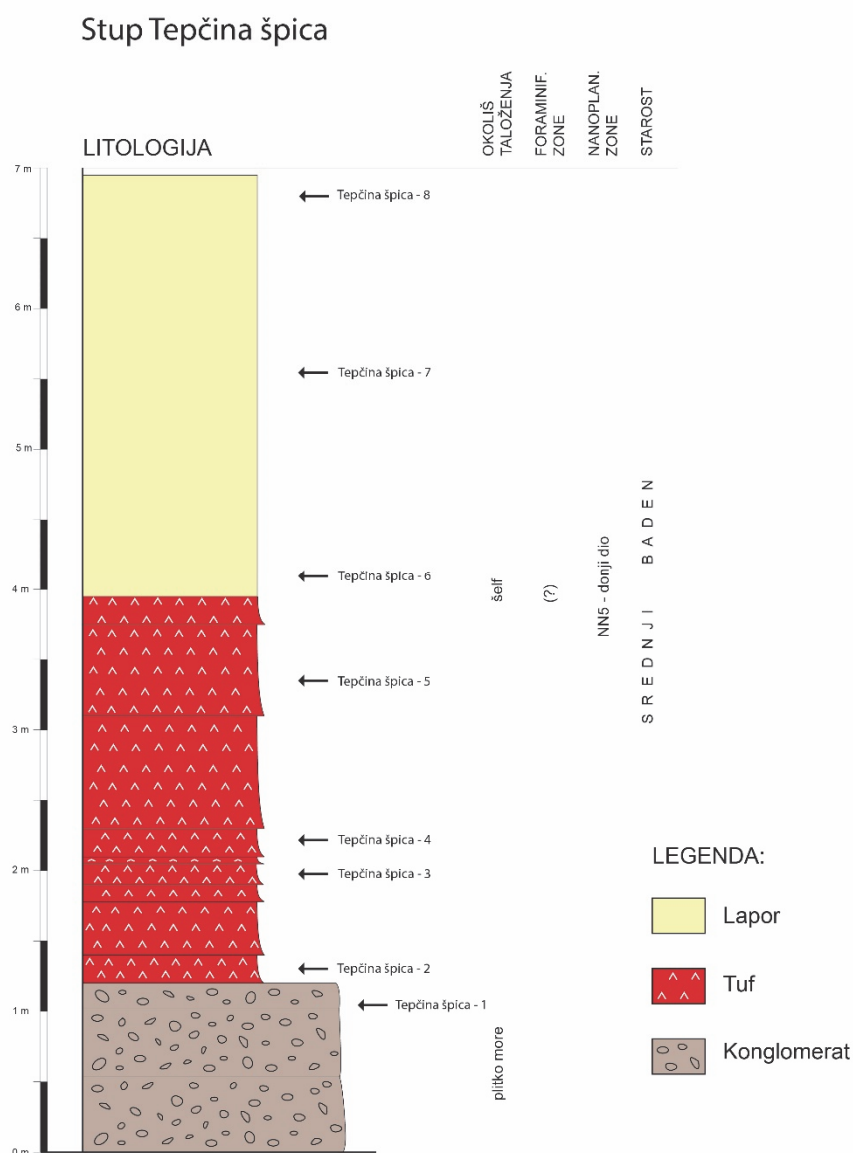
Uz šumski put nedaleko od sela Karivaroš nalazi se otkriveni slijed (Slika 4.8.) naslaga debljine 5 metara. U prva dva metra izmijenjuju se tuf i vapnenci nakon čega slijede lapori. Slijed započinje slojem bioklastičnog grejnstona na koji je istaloženo 70 cm sitnozrnastog, glinovitog tufa bijele boje. Zatim slijedi sloj debljine 6-7 cm kojeg čini vapnenac vrlo sličan onome u početku slijeda. Na vapnenac je taložen sloj od 70 cm tufa vrlo sličnog prvom sloju tufa u slijedu. Zatim opet sloj vapnenca debljine 5 cm i zadnji sloj od 20 cm tufa koji snažno reagira s otopinom HCl 1:10. Dalje se u slijedu pojavljuju samo lapori. Na izdanku su uzeti uzorci svih navedenih članova slijeda s tim da su tufovi uzorkovani pri dnu i vrhu sloja tufa.



Slika 4.8. Sedimentološki stup Karivaroš. Uz stup su naznačene pozicije uzorkovanja i oznake uzoraka.

4.1.8. Tepčina špica

Uz šumski put na južnim padinama Medvednice na predjelu nazvanom Tepčina špica nalazi se slijed (Slika 4.9) koji započinje slojem loše sortirano polimiktnog konglomerata s valuticama promjera 0.5-3 cm i fragmentima oštriga i algi. Slijedi 2 metra debeli sloj litificiranog tufa zelene boje s krupnim listićima biotita (oko 1 mm). Listići biotita mjestimično iščezavaju, a mjestimično se pojavljuju prema gornjem dijelu sloja gdje tuf postaje sitnozrnastiji. U krovinskim naslagama tufa nalaze se lapori. Na izdanku su uzorkovani vapnenac iz podinskih naslaga pod oznakom *TŠ-1*, četiri varijeteta tufa, oznake *TŠ-2* – *TŠ-5*, te tri uzorka lapora iz krovinskih naslaga pod oznakama *TŠ-6* – *TŠ-8*.



Slika 4.9. Sedimentološki stup Tepčina špica. Uz stup su naznačene pozicije uzorkovanja i oznake uzoraka.

4.1.9. Tepčina špica – II

U šumi na sjevernoj padini predjela nazvanog Tepčina špica na Medvednici nalazi se sedimentni slijed debljine 30 metara. Glavninu slijeda čini vapnenac, dok se na samome vrhu pojavljuje sloj debljine 0.5 metara sitnozrnastog, glinovitog tufa, zelene boje. Povrh njega se mjestimično u komadima veličine šake pojavljuje litificirani tuf sivo-zelene boje. U podini sloja tufa je vapnenac, smeđe boje, bogat fosilima. Krovinske naslage nisu nađene jer je teren pokriven vegetacijom. Treba naglasiti da je odnos oba pojavna oblika tufa na ovom lokalitetu međusobno, a i s podinskim naslagama nejasan. Uzorkovan je vapnenac koji se pojavljuje u podini pod oznakom *TS-II podina* te oba varijeteta tufa pod oznakama *TS-II-A* (glinoviti) i *TS-II-B* (litificirani).

4.1.10. Nježić

Lokalitet Nježić nalazi se kod istoimenog sela na jugozapadnim padinama Papuka. Izdanak se nalazi uz makadamski put koji vodi iz sela prema sjeverozapadu, duž kojeg se može pratiti slijed debljine 140 metara. Unutar tog slijeda (prema Kovačić i dr., 2015a) izdvojeno je pet litofacijesa: facijes metagabra, facijes alagalnih vapnenaca, facijes lapora, facijes bioklastičnih vapnenaca i facijes tufova (Slika 4.10).

Facijes metagabra zauzima donja 4 metra slijeda i nalazi se u podini miocenskih naslaga. To je sitnozrnasti do srednjezrnasti metagabro ofitske do mikrogabroidne strukture i po svojim značajkama odgovara metagabru Psunjskog metamorfnog kompleksa.

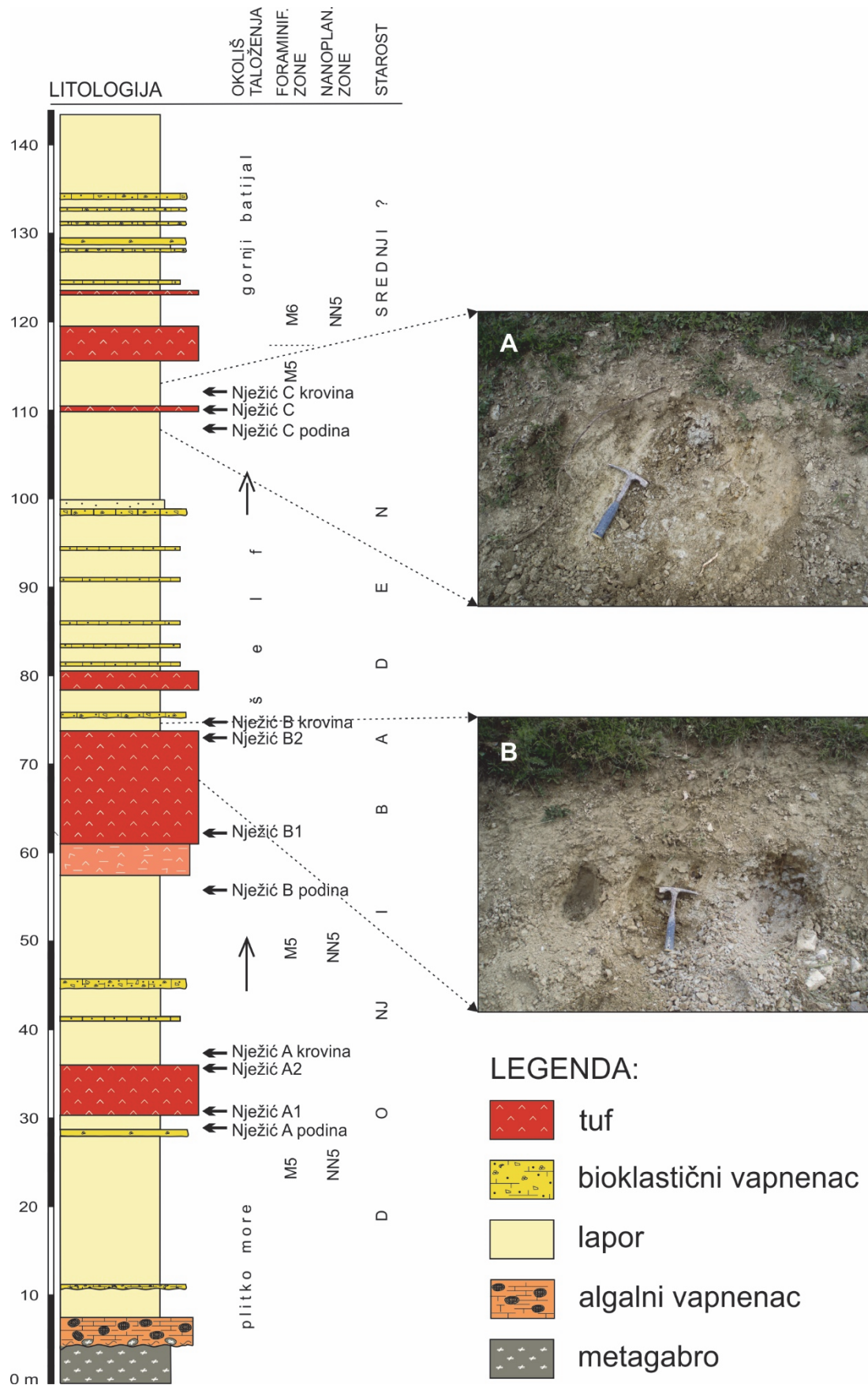
Facijes algalnih vapnenaca transgresivno naliježe na metagabre, a pojavljuje se samo u donjem dijelu slijeda kao sloj debljine 3 metra. Sastoji se od trošnih raspucanih, masivnih litotamnijskih vapnenaca u kojima se mjestimice nalaze i očuvani rodoidi.

Facijes lapora pojavljuje se duž cijelog slijeda i čini oko 70% naslaga u slijedu. Lapor je najčešće masivan, slabo siltozan, s udjelom karbonatne komponente između 45% i 75%. Sadrži bogatu mikrofossilnu zajednicu bentičkih i planktonskih foraminifera, kao i vapnenačkog nanoplanktona, a nađeni su i rijetki primjerci ostrakoda, spikula spužvi, fragmenti bodlja ježinaca i fragmenti mahovnjaka.

Facijes bioklastičnih vapnenaca čini 5% slijeda i pojavljuje se duž cijelog slijeda u obliku slojeva centimetarsko-decimetarskih debljina. Bioklastični vapnenci su izgrađeni od pretaloženih skeleta ili dijelova skeleta planktonskih i bentičkih foraminifera, crvenih algi, mahovnjaka i ježinaca.

Facijes tufova zauzima oko 25% slijeda naslaga, a najzastupljeniji je u njegovom središnjem dijelu. Sastoji se od slojeva debljine nekoliko desetaka centimetara pa do sloja čija debljina doseže gotovo 20 metara. Tuf je sitnozrnast, svijetlosive do zelenkasto-sive boje.

Na izdanku su uzeti uzorci iz tri sloja tufa (pri dnu i pri vrhu sloja tufa) te lapori iz njihovih neposrednih podinskih i krovinskih naslaga. Najstariji u slijedu tufova je označen oznakom (A), nešto mlađi oznakom (B) i najmlađi oznakom (C).



Slika 4.10. Sedimentološki stup Nježić (preuzet i djelomično prilagođen iz Kovačić i dr., 2015a). Priložene fotografije prikazuju sloj tufa (uzorak Nježić-C) unutar lapora (A). Kontakt tufa (uzorak Nježić-B2) i lapora (B).

4.1.11. Lončarski vis

Tuf je uzorkovan na haldi kamenoloma Gradac u kojem predstavlja jalovinu, dakle nije uzorkovan na izdanku jer izdanak nije nađen pa tako i nisu uzorkovani uzorci naslaga neposredno ispod i iznad tufa. Tuf je zelene boje i gotovo u potpunosti glinovit, s vrlo malim udjelom minerala veličine pijeska. Riječ je zapravo o bentonitnoj glini.

4.1.12. Poljanska

U koritu potoka Sokolovac otkriven je slijed naslaga debljine 4 metra. Slijed započinje slojem tufa zeleno-sive boje, debljine 40 cm (Slika 4.11). Podinske naslage nisu otkrivene pa debljina od 40 cm predstavlja samo onaj dio sloja tufa koji je otkriven, a prava debljina tog sloja je nepoznata. Dalje u slijedu su taloženi horizontalno laminirani lapori tamno sive boje. Lapori su bogati fosilnim ostacima bilja te su proslojeni lećama ugljena i tanjim slojevima tufova.



Slika 4.11. Sloj tufa na lokalitetu Poljanska.

4.1.13. Požeška gora

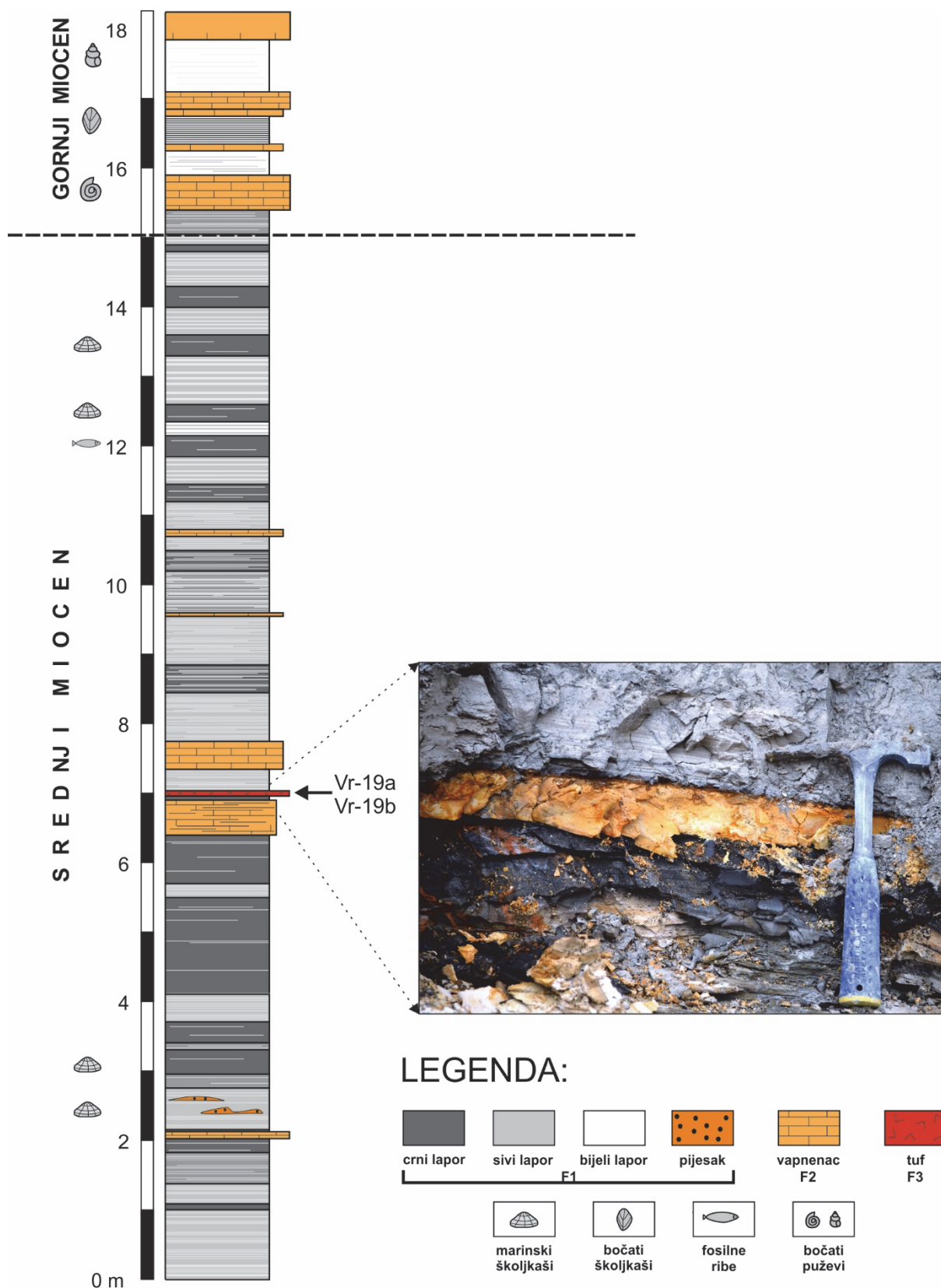
Na Požeškoj gori nema izdanaka gdje bi se vidio odnos tufa s naslagama u kojima se pojavljuje odnosno izdanak je u potpunosti prekriven vegetacijom (Slika 4.12). Debljinu sloja tufa nije moguće procijeniti, ali ona je veća od 1 metra. Tuf je litificiran, bijele do svijetlozelene boje i od tekstura se uočava horizontalna i kosa laminacija što ukazuje na pretaloživanje. Naslage podine uzorkovane su na dva mjesta, jedna 5 metara i druga 10 metara visinske razlike niže od otkrivenog tufa. Na oba mjesta je uzorkovan lapor s time da nije otkriven kontakt podinskih naslaga s tufom. Krovinske naslage su uzorkovane, 5 metara visinske razlike iznad otkrivenog tufa. Čini ih karbonatni pijesak i isto kao i u slučaju podine nije otkriven kontakt sa slojem tufa.



Slika 4.12. Otkriveni sloj tufa ispod izvnutog stabla bukve na Požeškoj gori.

4.1.14. Vranović

Na lokalitetu Vranović otkriven je slijed naslaga u kojima prevladavaju horizontalno laminirani lapori različitih nijansi sive do crne boje (Slika 4.13). Unutar tog slijeda ističe se sloj tufa narančaste boje, debljine 5 cm. Tuf je sitnozrnast, glinovit, na svježem prijelomu bijele do plavičasto-sive boje (svježi dio tufa), dok je narančaste boje samo korica trošenja. U tufu su uočena zrna veličine pijeska, crne boje kojih ima vrlo malo u odnosu na glinu. Ta zrna čini autigeni framboidalni pirit. Uzeta su dva uzorka, svježi tuf pod oznakom *Vr-19a* i korica trošenja pod oznakom *Vr-19b*.



Slika 4.13. Sedimentološki stup Vranović (preuzet iz Kovačić i dr., 2015b) unutar kojeg se pojavljuje tuf prikazan na izdvojenoj fotografiji.

4.1.15. Gornja Jelenska

Na lokalitetu nije bilo moguće uzorkovati podinske i krovinske naslage zbog pokrivenosti terena pa je uzorkovan samo čvrsto litificirani tuf sivo-zelene boje (Slika 4.14) na kojem se od tekstura vidi horizontalna i kosa laminacija koja ukazuje da je ovaj materijal vjerojatno prerađen.



Slika 4.14. Litificirani tuf s lokaliteta Gornja Jelenska. Mjerilo – kovanica promjera 26.5 mm.

4.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize

Na temelju rendgenske difrakcijske analize bilo je moguće razlikovati tri tipa uzoraka, oni u kojima dominira staklo, smektit ili zeolit (heulandit). Budući da su rendgenogrami uzoraka iz pojedine grupe vrlo slični, kao ogledni primjerak su prikazani rendgenogrami uzoraka: Nježić A2, u kojem dominira vulkansko staklo (Slika 4.15 i Tablica 4.1); TŠ-2, tuf izmijenjen u zeolit (heulandit) (Slika 4.16 i Tablica 4.2) te Lončarski vis, tuf izmijenjen u smektit (Slika 4.17. i Tablica 4.3.) Na Slici 4.18 su prikazani rendgenogrami uzorka Lončarski vis snimani nakon sušenja uzorka na zraku, zatim nakon tretiranja uzorka etilen glikolom te žarenja prvo na 400°C i potom na 550°C. Nakon tretiranja etilen glikom materijal je nabubrio što je rezultiralo pomakom difrakcijskog maksimuma (001) na manju vrijednost 2Θ , što odgovara većem međumrežnom razmaku koji se povećao s 14Å na 17Å. Žarenjem na 400°C i 550°C difrakcijski maksimum se pomaknuo na veću vrijednost 2Θ u odnosu na rendgenogram uzorka snimanog nakon sušenja na zraku, što odgovara međumrežnom razmaku od 10Å. Na temelju opaženih pomaka difrakcijskog maksimuma (001) zaključeno je da je riječ o smektitu.

Kod uzoraka Lončarski vis, Sjeničak i Paripovac Green-Kelly testom određen je montmorillonit, a kod ostalih nije određivano o kojem je smektitu riječ. Kod uzoraka kod kojih je određen heulandit još je dodatno izvršena podjela prema termičkoj stabilnosti prema kojoj se ta skupina može podijeliti u tri grupe (Alietti, 1972; Boles, 1972).

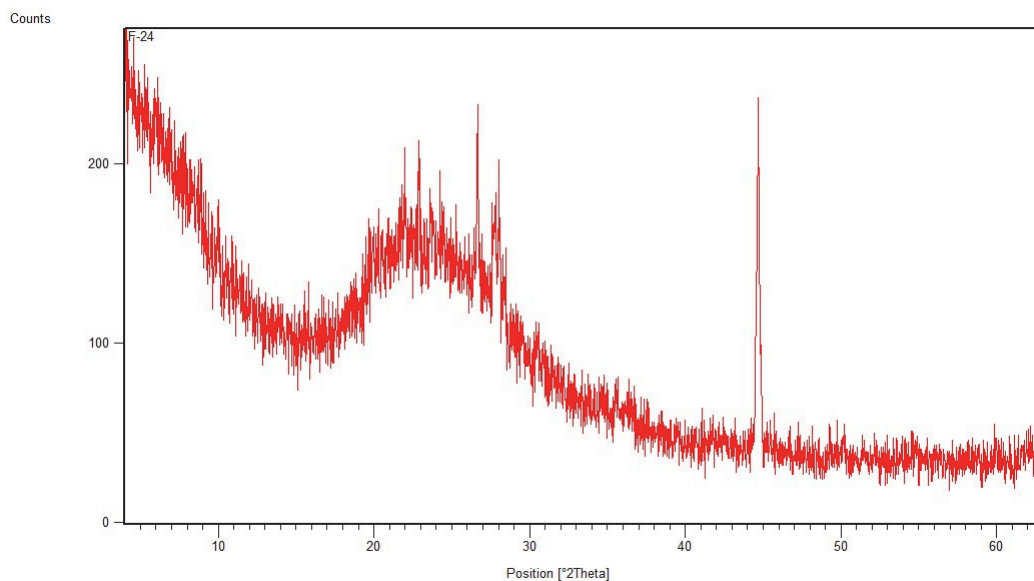
Heulandite 1 – kod grijanja na približno 400°C primarna faza A kod koje je $d_{20} \approx 8.95\text{Å}$ potpuno prelazi u kontrahiranu B fazu stabilnu na zraku, kod koje je taj međumrežni razmak približno 8.2Å. Grijanjem na 550°C rešetka se potpuno razori.

Heulandite 2 – pri grijanju na približno 400°C uz primarna A fazu pojavljuje se kontrahirana B faza i/ili prijelazna I faza s $d_{20} \approx 8.7\text{Å}$. Faza B pri stajanju na zraku pokazuje tendenciju prijelaza u I fazu, a ova u A fazu. Oštra difrakcijska slika dobije se i nakon grijanja na 550°C.

Klinoptilolit – kod grijanja na 400°C ne dolazi do kontrakcije, a rešetka je stabilna sve do 750°C.

Kod uzoraka s lokaliteta Tepčina špica, Tepčine špica - II i jednog uzorka iz Karivarosa pri grijanju na 400°C pojavila se prijelazna, I faza što odgovara heulanditu 2, međutim nakon grijanja na 550°C rešetka se potpuno razorila što odgovara heulanditu 1. Ti su uzorci određeni kao prijelazni između heulandita 1 i 2. Kod uzoraka iz Karivarosa i Laza pojavila se kontrahirana B faza, a nakon grijanja na 550°C rešetka se potpuno razorila pa su ti uzorci određeni kao heulandit.

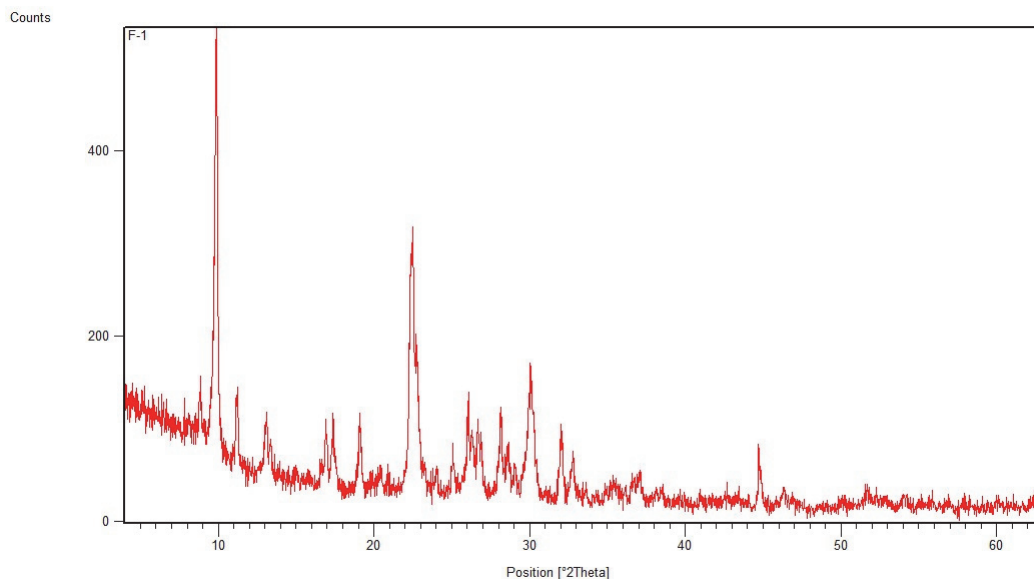
Rezultati semikvantitativne analize svih uzoraka nalaze se u Tablici 4.4.



Slika 4.15. Rendgenogram uzorka Nježić A2, na ordinati je označen broj impulsa, a na apscisi položaj difrakcijskih maksimuma. Pri snimanju je korišteno $\text{Cu K}\alpha$ zračenje. Šum je povišen zbog amorfno materijala odnosno vulkanskog stakla koji ne daje ostru difrakcijsku sliku uz koji se vide i vrlo slabi difrakcijski maksimumi plagioklasa.

Tablica 4.1. Rendgenografski podaci uzorka Nježić A2.

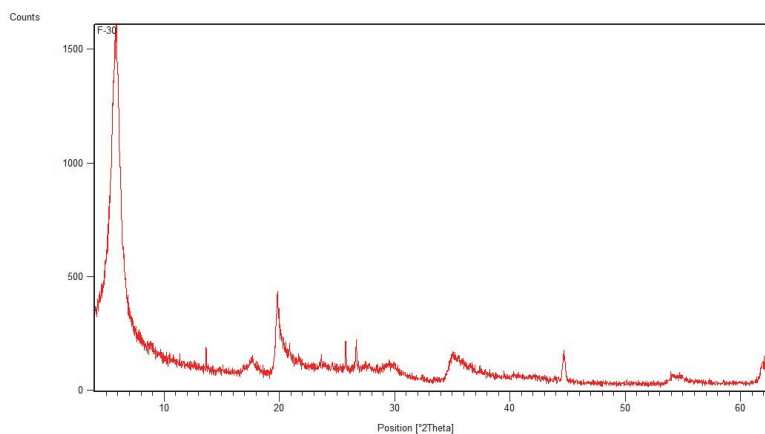
Položaj difrakcijskog maksimuma [$^{\circ}2\Theta$]	Međumrežni razmak d [Å]	Relativni intenzitet [%]	Ime minerala
22,02	4,0376	83	Plagioklas
22,93	3,8782	100	Plagioklas
23,62	3,7668	82	Plagioklas
24,61	3,6171	71	Plagioklas
26,66	3,3440	77	Kremen
27,87	3,2016	50	Plagioklas
35,64	2,5192	13	Plagioklas
44,69	2,0261	98	Aluminijski nosač



Slika 4.16. Rendgenogram uzorka TŠ - 2, na ordinati je označen broj impulsa, a na apscisi položaj difrakcijskih maksimuma. Pri snimanju je korišteno Cu K_{α} zračenje.

Tablica 4.2. Rendgenografski podaci uzorka TŠ – 2.

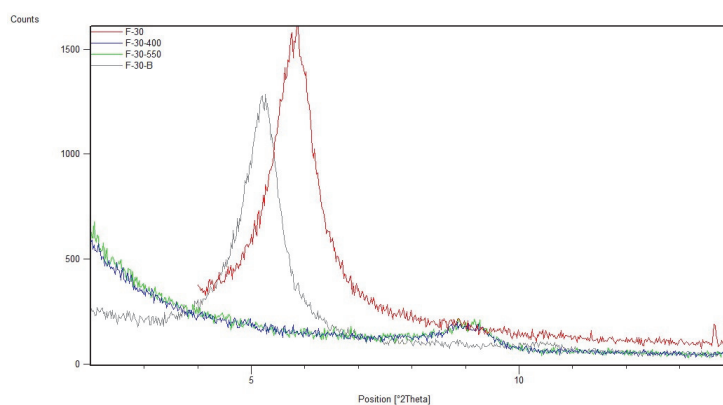
Položaj difrakcijskog maksimuma [$^{\circ}2\Theta$]	Međumrežni razmak d [Å]	Relativni intenzitet [%]	Ime minerala
8,85	9,9896	17	Biotit
9,87	8,9609	100	Heulandit
11,25	7,8686	23	Heulandit
13,08	6,7662	16	Heulandit
16,94	5,2347	16	Heulandit
17,37	5,1054	16	Heulandit; Biotit
19,11	4,6446	18	Heulandit; Biotit
22,48	3,9547	59	Heulandit; Biotit
25,08	3,5507	11	Heulandit
26,07	3,4180	26	Heulandit; Biotit
26,68	3,3412	20	Heulandit; Kremen; Biotit
28,15	3,1697	22	Heulandit; Biotit
30,09	2,9700	30	Heulandit
32,04	2,7934	16	Heulandit
32,75	2,7345	11	Heulandit; Biotit
35,38	2,5368	6	Biotit
37,09	2,4238	8	Biotit
38,31	2,3495	4	Aluminijski nosač
44,71	2,0270	16	Aluminijski nosač
46,50	1,9514	4	Biotit



Slika 4.17. Rendgenogram uzorka Lončarski vis (bentonit), na ordinati je označen broj impulsa, a na apscisi položaj difrakcijskih maksimuma. Pri snimanju je korišteno Cu K α zračenje.

Tablica 4.3. Rendgenografski podaci uzorka Lončarski vis.

Položaj difrakcijskog maksimuma [$^{\circ}2\Theta$]	Međumrežni razmak d [Å]	Relativni intenzitet [%]	Ime minerala
5,82	15,1847	100	Smektit
17,60	5,0405	7	Smektit
19,82	4,4800	29	Smektit
25,75	3,4598	15	Smektit
26,67	3,3421	15	Smektit; Kremen
29,68	3,0104	7	Smektit
35,02	2,5622	11	Smektit
44,66	2,0292	12	Aluminijski nosač
54,09	1,6956	4	Smektit
61,88	1,4982	8	Smektit



Slika 4.18. Usporedba četiri rendgenograma uzorka Lončarski vis koji je podvrgnut različitim tretmanima, na ordinati je označen broj impulsa, a na apscisi položaj difrakcijskih maksimuma. Pri snimanju je korišteno Cu K α zračenje.

Tablica 4.4. Rezultati semikvantitativne rendgenske difrakcijske analize.

Oznaka uzorka	Qz	Sme	Mnt	Hul	Grupa ¹	Cal	Pl	Fsp	Bt	V.g.	Amp	Gp
Samci	+++	+						+	+			
Jovac		++++				+						
Paripovac		++++	²					+				
Sjeničak		++++	²									
Tepčina špica - 2				++++	1 - 2						+	
Tepčina špica - 3				++++	1 - 2						+	
Tepčina špica - 4				++++	1 - 2						+	
Tepčina špica - 5		++		+++	1 - 2							
TŠ-II tuf A		+++		++	1 - 2							
TŠ-II tuf B				++++	1 - 2						+	
Čučerje 12	+	++						++				*
Čučerje 13	+	+++										
Čučerje 21	+	++						++				*
Čučerje 22	+	+++									+	
Karivaroš – A1	+	+		+++	1 - 2	+						
Karivaroš – A2	+	+		+++	1	+						
Karivaroš – B1	+	++		++	1	+						
Karivaroš – B2	+	++		++	1	+						
Karivaroš – C1	+	++		++	1	+						
Karivaroš – C2	+	+		+	1	+++						
Laz – 3 (donji dio)		++		++	1							
Laz – 4 (gornji dio)		+++		+	/							
Nježić – A1	+++	+						++				
Nježić – A2	+							+			++++	
Nježić – B1	+	+									++++	
Nježić – B2	+										++++	
Nježić – C		+++				+					++	
Požeška gora	++							+	+		+++	
Lončarski vis		++++	²									
Vranović-19-A		++++										
Vranović-19-B	*	++++										+
Poljanska	+	+++						+			++	
Gornja Jelenska	+	++									++	

Oznake za zastupljenost minerala: ++++ dominantan, +++ obilan, ++ značajan, + sporedan, * akcesoran
 Kratice minerala: Qz – kremen, Sme – smektit, Mnt – montmorillonit, Hul - heulandit, Cal – kalcit, Pl – plagioklas, Fsp – feldspat, Bt – biotit, V.g. – vulkansko staklo, Amp – amfibol, Gp – gips. Kratice minerala su prema (Whitney i Evans, 2010) osim V.g. – vulkansko staklo.

¹ termin grupa se odnosi na podjelu prema termičkoj stabilnosti heulandita

² kod navedenih uzoraka određen je montmorillonit

4.3. Rezultati kemijskih analiza

4.3.1. Rezultati cijelostijenske kemijske analize

Rezultati cijelostijenske kemijske analize svih analiziranih uzoraka nalaze se u Tablicama 4.5 – 4.8.

Tablica 4.5. Rezultati cijelostijenske kemijske analize odabranih uzoraka.

Oznaka uzorka:	TŠ-2	TŠ-3	TŠ-4	TŠ-5	TŠ - II - A	TŠ - II - B	Karivaroš A1	Karivaroš A2	Granice detekcije
									%
SiO ₂	61.77	62.17	62.58	59.13	63.97	67.26	61.22	62.63	0.01
TiO ₂	0.20	0.22	0.16	0.17	0.18	0.18	0.08	0.07	0.01
Al ₂ O ₃	12.98	12.98	12.60	13.90	13.25	12.04	12.25	11.04	0.01
Fe ₂ O ₃	1.87	1.67	1.16	2.12	2.37	1.16	0.85	0.74	0.04
MnO	0.06	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
MgO	1.40	1.34	1.24	1.60	1.84	1.10	1.59	1.41	0.01
CaO	4.15	3.98	4.20	3.87	2.05	3.08	5.67	6.34	0.01
Na ₂ O	0.10	0.11	0.08	0.09	0.33	0.45	0.08	0.07	0.01
K ₂ O	1.19	1.31	1.25	1.10	1.31	1.74	0.68	0.62	0.01
P ₂ O ₅	0.04	0.05	0.05	0.05	0.03	0.07	0.03	0.04	0.01
Cr ₂ O ₃	<0.002	<0.002	<0.002	0.002	0.004	0.002	<0.002	<0.002	0.002
TOT/C	0.06	0.08	0.17	0.09	0.28	0.05	0.57	0.80	0.02
TOT/S	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02
LOI*	15.7	15.6	16.2	17.6	14.4	12.3	17.0	16.5	-5.1
Suma	99.46	99.47	99.48	99.60	99.72	99.43	99.43	99.47	0.01
									ppm
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
As	0.5	0.6	<0.5	<0.5	2.3	<0.5	<0.5	<0.5	0.5
Au**	<0.5	2.1	<0.5	0.9	<0.5	<0.5	<0.5	0.6	0.5
Ba	1340	1209	1178	899	456	736	1572	1445	1
Be	<1	4	3	2	4	3	<1	<1	1
Bi	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1
Co	2.3	2.0	0.9	1.4	2.4	1.5	0.7	0.6	0.2
Cs	5.8	5.7	2.4	3.4	7.9	3.5	4.0	3.9	0.1
Cu	5.3	5.1	4.1	5.8	6.6	1.9	1.8	1.7	0.1
Cd	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
Ga	10.8	11.0	9.8	11.0	14.1	11.5	13.0	12.1	0.5
Hf	3.6	4.5	3.2	3.4	2.7	3.7	4.2	4.1	0.1
Hg	0.02	0.03	0.02	0.04	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
Mo	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
Nb	7.6	8.0	7.3	8.3	11.8	9.7	12.2	12.5	0.1
Ni	4.6	1.9	1.9	2.9	9.0	2.4	2.2	2.9	0.1
Pb	10.9	18.5	7.4	16.0	20.3	7.1	9.2	12.8	0.1
Rb	96.3	79.6	43.2	42.9	78.8	59.7	47.3	43.4	0.1
Sb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
Sc	3	3	2	3	5	3	3	3	1
Se	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.5
Sn	2	3	4	3	4	3	3	4	1
Sr	2594.2	2544.6	2647.3	1808.4	1317.4	3434.8	2710.5	2465.1	0.5
Ta	0.9	0.9	0.9	1.0	1.6	1.1	1.1	1.1	0.1
Tl	0.2	0.1	<0.1	<0.1	0.4	0.1	0.1	0.2	0.1
Th	21.1	20.2	23.0	25.0	19.6	14.0	13.1	13.1	0.2
U	4.8	5.8	5.4	4.9	4.4	3.4	3.5	3.8	0.1
V	<8	<8	<8	<8	10	<8	<8	<8	8
W	2.2	2.1	1.9	2.0	0.9	3.2	<0.5	<0.5	0.5
Y	9.1	12.2	8.7	10.0	11.4	15.0	11.9	13.1	0.1
Zn	24	26	19	31	27	18	16	18	1
Zr	139.4	159.3	112.2	112.8	91.9	120.3	106.9	100.7	0.1
La	29.2	30.4	28.0	33.5	18.3	27.9	21.3	20.3	0.1
Ce	43.9	41.7	41.9	54.3	33.3	46.3	42.4	40.2	0.1
Pr	4.62	4.58	4.47	4.93	3.43	5.34	4.72	4.70	0.02
Nd	14.6	15.4	12.5	14.7	12.0	16.7	18.0	17.8	0.3
Sm	2.41	2.50	2.22	2.30	2.15	3.19	3.94	3.85	0.05
Eu	0.53	0.62	0.40	0.37	0.28	0.47	0.45	0.44	0.02
Gd	1.85	2.33	1.61	1.85	1.86	2.81	3.46	3.47	0.05
Tb	0.28	0.34	0.24	0.28	0.30	0.42	0.46	0.47	0.01
Dy	1.83	1.84	1.61	1.69	1.92	2.71	2.87	2.86	0.05
Ho	0.34	0.40	0.23	0.32	0.38	0.53	0.46	0.48	0.02
Er	0.79	1.13	0.76	0.96	0.92	1.35	1.37	1.14	0.03
Tm	0.14	0.19	0.12	0.17	0.16	0.21	0.19	0.18	0.01
Yb	1.01	1.31	1.04	1.17	1.22	1.45	1.10	1.14	0.05
Lu	0.14	0.21	0.14	0.18	0.18	0.23	0.17	0.18	0.01

* LOI = gubitak vode žarenjem (razlika u težini nakon žarenja na 1000°C u trajanju od 4h; ** Za zlato (Au) granica detekcije je izražena u ppb-ima

Tablica 4.6. Rezultati cijelostijenske kemijske analize odabranih uzoraka.

Oznaka uzorka:	Karivaroš B1	Karivaroš B2	Karivaroš C1	Čučerje 12	Čučerje 13	Čučerje 21	Čučerje 22	Laz	Granice detekcije
									%
SiO ₂	58.23	58.35	58.87	57.06	57.17	63.08	63.54	52.86	0.01
TiO ₂	0.10	0.08	0.08	0.54	0.23	0.26	0.19	0.17	0.01
Al ₂ O ₃	11.18	11.10	11.64	17.96	15.77	14.10	13.09	14.01	0.01
Fe ₂ O ₃	1.20	1.02	1.15	3.40	2.77	3.52	3.04	5.01	0.04
MnO	0.02	<0.01	<0.01	0.04	0.02	0.04	0.02	0.03	0.01
MgO	1.82	1.74	1.93	1.88	2.42	1.59	1.69	3.65	0.01
CaO	8.16	8.16	6.75	4.95	2.82	2.72	2.53	3.68	0.01
Na ₂ O	0.08	0.08	0.07	2.30	0.61	2.14	1.34	0.31	0.01
K ₂ O	0.56	0.38	0.34	1.35	1.07	1.47	1.35	0.25	0.01
P ₂ O ₅	0.05	0.02	0.03	0.11	0.06	0.06	0.05	0.03	0.01
Cr ₂ O ₃	<0.002	<0.002	<0.002	0.003	0.003	<0.002	0.004	0.003	0.002
TOT/C	1.36	1.32	0.98	0.18	0.18	0.10	0.23	0.39	0.02
TOT/S	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02
LOI*	18.2	18.7	18.8	10.2	16.9	10.8	13.0	19.5	-5.1
Suma	99.63	99.62	99.64	99.78	99.86	99.81	99.83	99.55	0.01
									ppm
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
As	<0.5	<0.5	<0.5	0.9	2.0	0.7	1.1	5.3	0.5
Au**	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1.5	<0.5	<0.5	0.5
Ba	954	1095	1010	469	280	536	468	2356	1
Be	2	4	4	<1	3	5	2	<1	1
Bi	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.3	0.4	0.1
Co	1.9	0.6	0.7	9.1	2.1	3.4	2.2	11.1	0.2
Cs	2.3	2.2	2.5	4.8	4.8	3.8	3.8	6.2	0.1
Cu	3.0	2.1	1.8	13.5	9.1	3.2	5.4	5.3	0.1
Cd	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
Ga	12.8	11.9	12.8	16.1	12.7	14.5	14.0	9.8	0.5
Hf	3.8	3.4	3.7	7.3	3.5	5.8	3.3	5.4	0.1
Hg	0.01	<0.01	<0.01	0.05	0.08	0.01	0.03	0.05	0.01
Mo	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2	<0.1	0.1
Nb	9.2	10.0	9.3	13.3	9.0	14.4	13.6	8.1	0.1
Ni	7.7	3.9	4.8	21.0	9.2	9.0	13.3	228.0	0.1
Pb	15.0	12.1	15.0	19.7	27.4	11.1	15.1	4.7	0.1
Rb	30.0	27.9	25.9	83.4	65.0	67.6	49.5	13.6	0.1
Sb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
Sc	4	3	4	9	5	5	4	2	1
Se	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.5
Sn	4	4	4	2	3	4	4	4	1
Sr	1619.9	1573.7	1458.2	400.7	240.2	184.7	172.2	851.2	0.5
Ta	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9	1.2	1.3	2.2	0.1
Tl	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.4	0.1	0.1
Th	12.9	12.4	13.6	16.4	27.9	15.6	16.2	18.7	0.2
U	3.5	3.4	3.4	5.5	5.7	4.5	4.6	3.6	0.1
V	12	<8	<8	43	13	30	24	9	8
W	<0.5	<0.5	<0.5	1.8	0.7	2.1	1.4	<0.5	0.5
Y	15.0	14.4	12.3	10.3	10.3	18.9	16.3	3.8	0.1
Zn	27	26	31	55	32	31	28	23	1
Zr	92.0	90.2	93.7	275.8	118.7	206.3	94.2	175.9	0.1
La	18.5	19.1	21.3	30.6	36.5	32.3	30.2	17.9	0.1
Ce	39.1	36.2	42.6	53.2	58.5	58.7	54.2	40.4	0.1
Pr	4.37	4.31	4.79	5.14	5.88	6.06	5.67	4.32	0.02
Nd	16.1	16.7	18.9	16.1	18.2	22.4	19.5	14.0	0.3
Sm	3.49	3.45	4.01	2.49	2.93	3.71	3.63	2.40	0.05
Eu	0.48	0.39	0.45	0.84	0.56	0.73	0.59	0.38	0.02
Gd	3.67	3.36	3.44	2.34	2.39	3.46	3.32	1.72	0.05
Tb	0.49	0.45	0.44	0.34	0.37	0.50	0.44	0.20	0.01
Dy	3.05	2.84	2.62	2.11	2.24	3.09	2.89	1.04	0.05
Ho	0.60	0.49	0.44	0.38	0.40	0.57	0.56	0.16	0.02
Er	1.51	1.46	1.16	1.10	1.04	1.77	1.63	0.36	0.03
Tm	0.22	0.21	0.16	0.20	0.17	0.29	0.25	0.07	0.01
Yb	1.53	1.36	0.99	1.28	1.14	1.96	1.61	0.37	0.05
Lu	0.22	0.21	0.15	0.22	0.17	0.31	0.27	0.07	0.01

* LOI = gubitak vode žarenjem (razlika u težini nakon žarenja na 1000°C u trajanju od 4h; ** Za zlato (Au) granica detekcije je izražena u ppb-ima

Tablica 4.7. Rezultati cijelostijenske kemijske analize odabranih uzoraka.

Oznaka uzorka	Nježić - A1	Nježić - A2	Nježić - B1	Nježić - B2	Nježić - C	Požeška gora	Lončarski vis	Granice detekcije
								%
SiO ₂	58.42	70.82	67.74	70.95	57.52	67.54	52.94	0.01
TiO ₂	0.20	0.09	0.16	0.09	0.08	0.19	0.20	0.01
Al ₂ O ₃	18.66	12.73	13.70	12.41	12.69	13.42	16.85	0.01
Fe ₂ O ₃	2.42	1.39	1.67	1.39	1.54	2.06	2.42	0.04
MnO	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.05	<0.01	0.01
MgO	0.95	0.27	0.60	0.24	0.97	0.73	3.61	0.01
CaO	2.44	0.93	1.20	0.85	7.49	1.65	1.93	0.01
Na ₂ O	1.79	2.39	1.77	1.95	1.26	1.82	0.20	0.01
K ₂ O	1.73	4.22	3.74	4.41	2.77	4.10	0.54	0.01
P ₂ O ₅	0.08	0.03	0.05	0.04	0.05	0.06	0.06	0.01
Cr ₂ O ₃	<0.002	<0.002	0.002	<0.002	0.002	0.002	<0.002	0.002
TOT/C	0.18	<0.02	0.03	<0.02	1.41	0.05	<0.02	0.02
TOT/S	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02
LOI*	13.1	6.9	9.2	7.5	15.4	8.2	21.1	-5.1
Suma	99.82	99.82	99.81	99.81	99.83	99.81	99.84	0.01
								ppm
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
As	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.9	0.8	0.5
Au**	0.7	<0.5	0.6	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.5
Ba	539	699	697	814	525	679	300	1
Be	4	2	2	6	4	<1	2	1
Bi	0.3	<0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.3	0.1
Co	1.3	0.6	1.0	0.7	0.5	3.2	1.9	0.2
Cs	4.8	6.4	5.9	5.9	3.6	11.1	1.3	0.1
Cu	7.5	2.2	5.4	2.6	5.3	5.0	6.0	0.1
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
Ga	19.6	14.1	15.1	13.8	14.2	11.3	15.6	0.5
Hf	6.5	4.3	4.8	4.6	3.8	3.8	7.2	0.1
Hg	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.10	0.02	0.01
Mo	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
Nb	16.2	11.6	12.6	12.3	10.6	8.5	27.6	0.1
Ni	10.6	2.2	7.8	2.9	7.9	5.4	5.0	0.1
Pb	19.4	2.4	4.7	2.5	6.1	12.7	30.9	0.1
Rb	72.9	140.8	130.0	146.6	108.4	156.9	21.4	0.1
Sb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
Sc	7	5	6	6	6	3	3	1
Se	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.5
Sn	5	4	4	4	4	3	4	1
Sr	122.1	80.8	96.9	75.4	360.7	136.5	123.8	0.5
Ta	1.6	1.1	1.2	0.9	1.2	1.0	1.9	0.1
Tl	0.3	<0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1	0.2	0.1
Th	19.9	13.9	14.1	12.5	14.0	24.3	22.9	0.2
U	2.4	4.4	3.7	4.1	3.3	6.2	9.6	0.1
V	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	8
W	1.1	1.8	1.4	1.6	0.8	3.9	<0.5	0.5
Y	23.3	31.7	38.9	29.3	28.8	10.7	28.6	0.1
Zn	27	12	26	9	14	17	21	1
Zr	204.8	127.9	121.2	108.3	109.6	146.9	265.7	0.1
La	30.2	26.7	40.3	29.6	24.0	30.3	48.1	0.1
Ce	67.3	48.4	63.8	59.0	47.5	55.6	92.0	0.1
Pr	7.27	6.25	8.33	6.80	5.87	4.64	8.99	0.02
Nd	26.4	22.5	28.8	25.4	21.0	14.6	29.8	0.3
Sm	5.73	5.18	6.19	5.41	4.65	2.29	5.17	0.05
Eu	0.71	0.50	0.85	0.58	0.45	0.45	0.71	0.02
Gd	5.05	5.26	5.84	5.14	4.74	1.97	4.89	0.05
Tb	0.80	0.86	0.96	0.84	0.79	0.30	0.79	0.01
Dy	4.99	5.75	6.51	5.49	5.13	1.66	5.41	0.05
Ho	0.94	1.20	1.27	1.05	0.98	0.32	0.87	0.02
Er	2.55	3.16	3.84	2.90	2.87	1.14	2.88	0.03
Tm	0.42	0.53	0.58	0.48	0.45	0.18	0.48	0.01
Yb	2.71	3.39	4.03	3.31	3.20	1.40	3.23	0.05
Lu	0.42	0.48	0.60	0.48	0.47	0.21	0.50	0.01

* LOI = gubitak vode žarenjem (razlika u težini nakon žarenja na 1000°C u trajanju od 4h; ** Za zlato (Au) granica detekcije je izražena u ppb-ima

Tablica 4.8. Rezultati cijelostijenske kemijske analize odabranih uzoraka.

Oznaka uzorka	Vranović	Poljanska	Sjeniĉak	Paripovac	Jovac	Samci	Gornja Jelenska	Granice detekcije
								%
SiO ₂	52.46	65.93	51.42	52.99	49.78	77.78	67.09	0.01
TiO ₂	0.22	0.24	0.29	0.26	0.25	0.71	0.11	0.01
Al ₂ O ₃	16.28	14.44	19.85	18.36	15.72	8.28	13.32	0.01
Fe ₂ O ₃	1.06	2.81	2.78	4.08	3.51	3.62	1.94	0.04
MnO	<0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01
MgO	5.24	1.55	2.43	2.48	3.25	0.76	1.36	0.01
CaO	2.6	1.51	2.29	2.87	4.70	0.48	1.33	0.01
Na ₂ O	0.04	2.42	0.05	0.61	0.30	0.69	2.45	0.01
K ₂ O	0.07	0.72	0.39	0.20	0.53	1.15	2.81	0.01
P ₂ O ₅	<0.01	0.03	0.09	0.11	0.06	0.04	0.02	0.01
Cr ₂ O ₃	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.020	<0.002	0.002
TOT/C	0.04	0.04	0.05	0.18	0.78	0.07	0.03	0.02
TOT/S	0.69	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02
LOI*	21.9	10.2	20.3	17.9	21.8	6.3	9.4	-5.1
Suma	99.86	99.91	99.89	99.87	99.88	99.86	99.87	0.01
								ppm
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
As	5.3	2.7	15.5	0.6	0.7	0.5	0.5	0.5
Au**	4.3	0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1.2	0.5
Ba	30	401	138	141	111	184	668	1
Be	<1	2	<1	<1	3	2	3	1
Bi	0.2	0.2	0.5	0.4	0.3	<0.1	0.1	0.1
Co	3.4	1.5	5.7	3.1	5.4	9.1	0.7	0.2
Cs	<0.1	4.2	2.6	<0.1	1.9	2.0	5.9	0.1
Cu	13.2	2.9	8.7	2.7	6.2	10.2	1.3	0.1
Cd	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
Ga	16.1	17.0	16.1	18.3	12.5	8.2	11.2	0.5
Hf	5.5	7.7	5.6	5.4	4.3	6.4	4.2	0.1
Hg	0.02	<0.01	0.10	<0.01	0.04	0.02	0.01	0.01
Mo	2	0.5	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
Nb	3.3	23.3	10.5	9.0	9.5	11.9	9.1	0.1
Ni	25.2	1.4	9.3	12.9	15.7	26.0	1.2	0.1
Pb	37.2	16.4	39.5	31.1	31.8	7.4	9.1	0.1
Rb	3	19.2	17.4	6.0	20.5	46.6	100.8	0.1
Sb	0.3	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.1
Sc	6	3	4	4	4	9	3	1
Se	1.4	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.5
Sn	3	5	5	4	4	2	4	1
Sr	285.6	115.6	39.7	125.9	123.8	47.6	95.9	0.5
Ta	1.5	2.4	1.3	1.6	1.1	0.7	1.0	0.1
Tl	1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1
Th	14.3	17.8	33.0	21.7	27.2	6.7	21.2	0.2
U	2.7	6.2	3.9	6.2	3.9	1.9	5.4	0.1
V	23	11	16	<8	10	35	15	8
W	<0.5	1.2	2.1	<0.5	<0.5	1.1	1.9	0.5
Y	0.8	31.0	6.7	9.8	4.7	28.9	21.9	0.1
Zn	76	32	31	49	29	29	18	1
Zr	160.6	248.7	133.6	167.0	158.9	281.8	122.7	0.1
La	2.3	25.5	29.2	29.8	24.3	25.6	26.5	0.1
Ce	3.6	55.6	54.2	63.6	45.3	57.2	48.9	0.1
Pr	0.33	7.17	4.92	6.60	4.28	5.89	5.37	0.02
Nd	1.3	26.9	15.0	23.6	13.4	23.0	18.7	0.3
Sm	0.25	5.96	2.25	4.01	1.85	4.99	3.85	0.05
Eu	0.02	0.64	0.42	0.58	0.38	1.02	0.40	0.02
Gd	0.21	5.86	1.62	3.24	1.49	5.00	3.42	0.05
Tb	0.02	0.98	0.25	0.46	0.20	0.78	0.62	0.01
Dy	0.15	6.13	1.60	2.66	1.13	5.08	3.95	0.05
Ho	<0.02	1.17	0.24	0.41	0.24	0.95	0.89	0.02
Er	0.07	3.41	0.54	1.22	0.63	2.96	2.59	0.03
Tm	<0.01	0.50	0.12	0.17	0.09	0.40	0.42	0.01
Yb	0.08	3.22	0.68	1.17	0.66	2.73	2.84	0.05
Lu	<0.01	0.49	0.11	0.16	0.10	0.44	0.39	0.01

* LOI = gubitak vode žarenjem (razlika u težini nakon žarenja na 1000°C u trajanju od 4h; ** Za zlato (Au) granica detekcije je izražena u ppb-ima

4.3.2. Rezultati kalcimetrije

Kalcimetrija je pokazala da većina uzoraka tufova ne sadrže karbonate, a da je udio njih u uzorcima koji ih sadrže 4.5 – 13 % (Tablica 4.9). Prilikom obrade podataka kemijske analize tufova, dobivene vrijednosti kalcimetrijom su iskorištene za korekciju koncentracije kalcija kod onih uzoraka koji su sadržavali karbonate.

Tablica 4.9. Rezultati kalcimetrije onih uzoraka tufa koji su sadržavali karbonate.

Oznaka uzorka	m1 [mg]	m2 [mg]	V1 [mL]	V2 [mL]	f1	f2	Postotak 1 [%]	Postotak 2 [%]	Srednja vrijednost [%]
Standard	299.8	300.2	73.0	73.0	1.815	1.815	100.50	100.36	100.4
Jovac	505.4	502.8	5.5	5.5	1.816	1.815	4.49	4.51	4.5
Standard	300.2	300.2	73.0	73.0	1.834	1.834	101.41	101.41	101.4
Nježić C	500.4	500.5	16.0	16.0	1.828	1.828	13.29	13.29	13.3
Standard	301.1	301.1	73.0	73.0	1.822	1.822	100.45	100.45	100.5
Karivaroš A1	504.8	502.9	8.0	8.0	1.822	1.822	6.57	6.59	6.6
Karivaroš A2	514.9	516.2	9.0	10.0	1.822	1.822	7.24	8.03	7.6
KarivarošB1	524.4	525.1	19.0	19.0	1.822	1.822	15.01	14.99	15.0
Standard	301.7	300.0	73.5	73.0	1.821	1.821	100.88	100.76	100.8
Karivaroš B2	500.1	500.0	15.5	16.0	1.821	1.821	12.83	13.25	13.0
Karivaroš C1	500.0	503.4	14.5	14.0	1.821	1.821	12.01	11.52	11.8

4.3.3. CCPI alteracijski indeks

CCPI (*Chlorite-carbonate-pyrite index*) je parametar odnosno mjera za stupanj izmijenjenosti stijena koje se pojavljuju s vulkanogenim masivnim ležištima sulfida. Takve stijene često sadrže minerale poput klorita, dolomita, ankerita, siderita, pirita, magnetita i hematita. Kako bi se iskazala prisutnost tih minerala osmišljen je CCP alteracijski indeks koji se računa prema formuli:

$$\text{CCPI} = \frac{100 * (\text{MgO} + \text{FeO})}{(\text{MgO} + \text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}$$

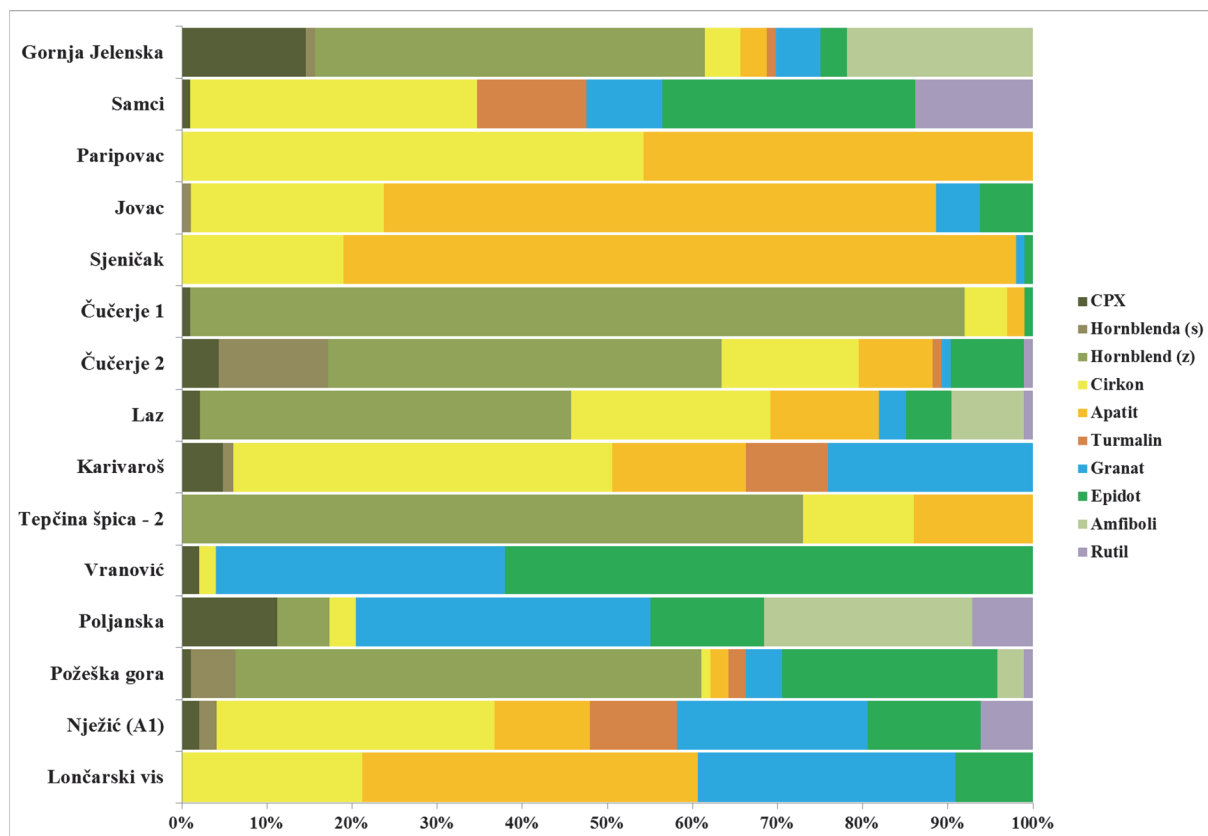
Velike vrijednosti CCPI indeksa ukazivat će na više koncentracije FeO i MgO što pak ukazuje da je došlo do alteracije odnosno nastanka minerala poput klorita, dolomita, ankerita itd. Indeks se ne može primjenjivati na mafitne stijene jer te stijene same po sebi već imaju velike koncentracije željeza i magnezija (Gifkins i dr., 2005). CCPI indeks zapravo služi za diskriminaciju različitih parageneza minerala nastalih alteracijskim procesima u stijenama svezanim s vulkanogenim masivnim ležištima sulfida, ali može poslužiti i kao mjera izmijenjenosti tufova. Stijene s vrijednošću CCPI indeksa manjom od 50 smatraju se neizmjenjenima odnosno odgovaraju vitroklastičnim tufovima. Kod onih kojima vrijednost premašuje 50 izmjena je započela i indeks linearno raste s porastom udjela minerala nastalih alteracijskim procesima.

Tablica 4.10. Izračunate vrijednosti CCP (*Chlorite-carbonate-pyrite index*) indeksa.

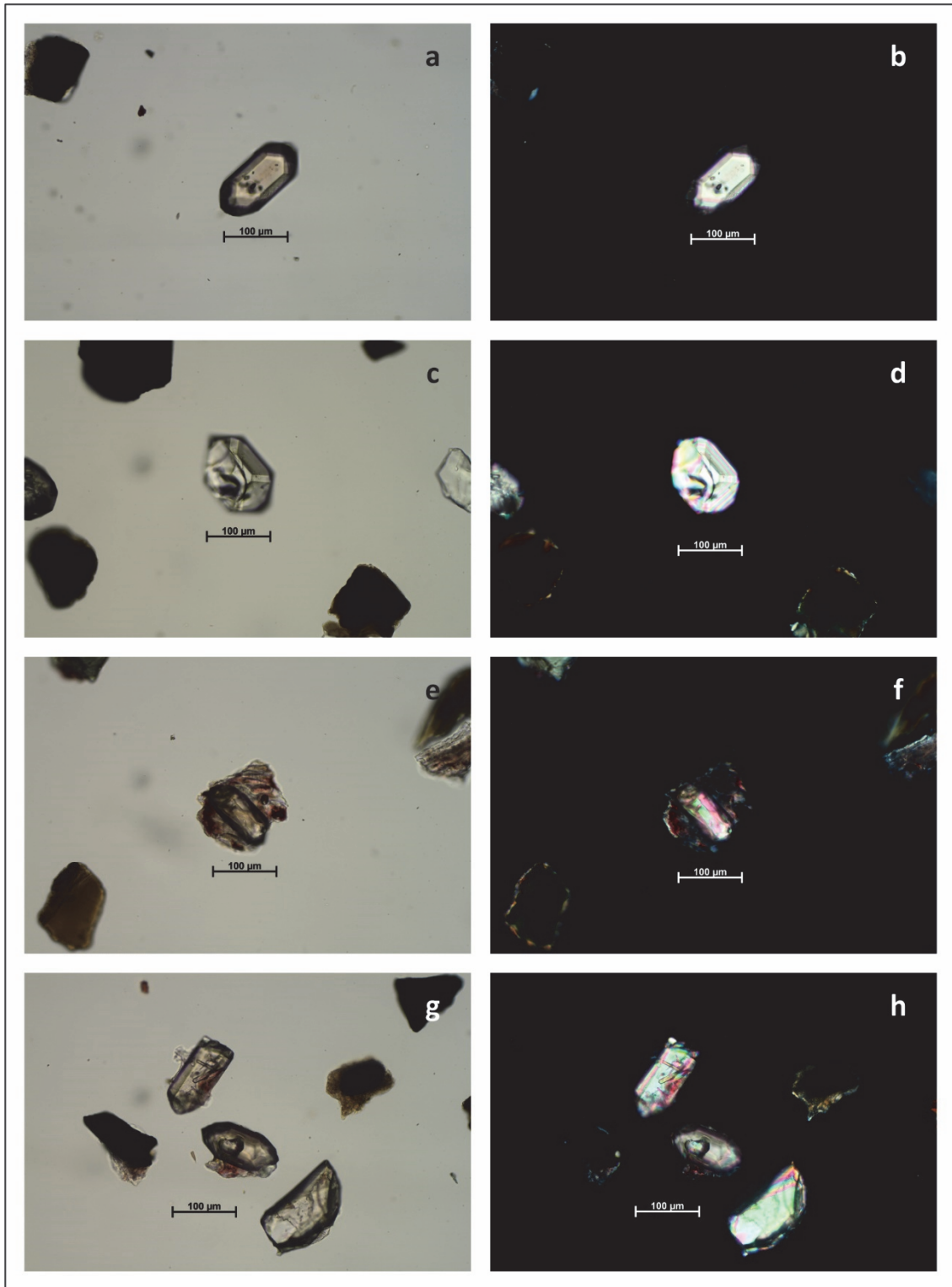
Područje	Oznaka uzorka	CCPI
Banovina	Samci	70
	Jovac	89
	Paripovac	89
	Sjenicak	92
Medvednica	TS-2	72
	TS-3	68
	TS-4	64
	TS-5	76
	TS - II - A	72
	TS - II - B	51
	Cucerje 12	59
	Cucerje 13	76
	Cucerje 21	59
	Cucerje 22	64
	Karivaros A1	76
	Karivaros A2	76
	Karivaros B1	83
	Karivaros B2	86
	Karivaros C1	88
	Laz	94
Slavonija	Njezic - A1	49
	Njezic - A2	20
	Njezic - B1	29
	Njezic - B2	20
	Njezic - C	38
	Pozeska gora	32
	Loncarski vis	89
	Vranović	98
	Poljanska	58
	Moslavina	Gornja Jelenska

4.4. Rezultati modalne analize

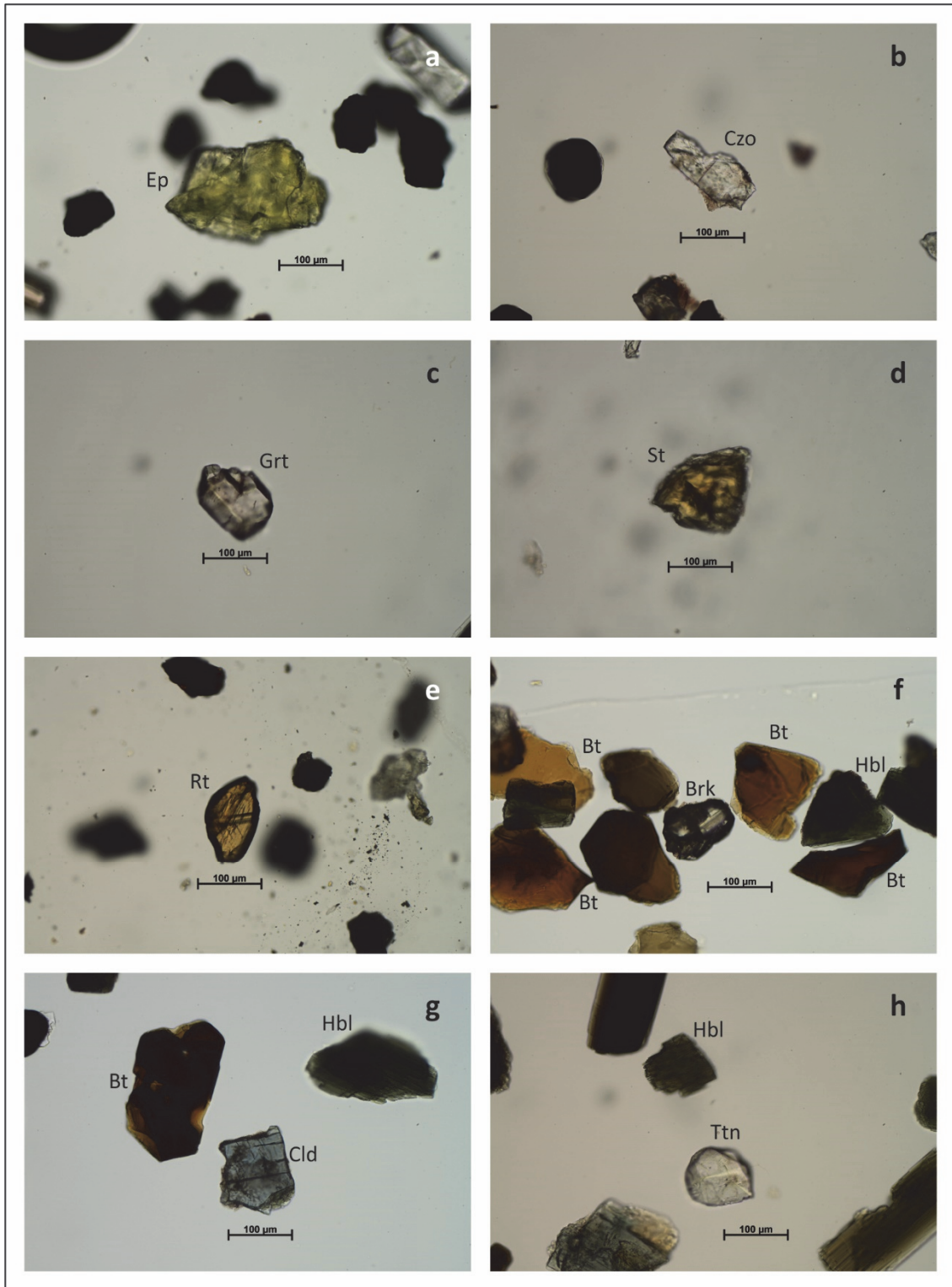
Rezultati modalne analize tufova odnosno zajednice teških minerala prikazani su na Slici 4.19 i u Tablici 4.11. Na Slici 4.20 – 4.26 prikazan je izgled specifičnih teških minerala koji se pojavljuju u istraživanim uzorcima kao i specifične zajednice teških minerala te pojavni oblici vulkanskog stakla u lakoj mineralnoj frakciji.



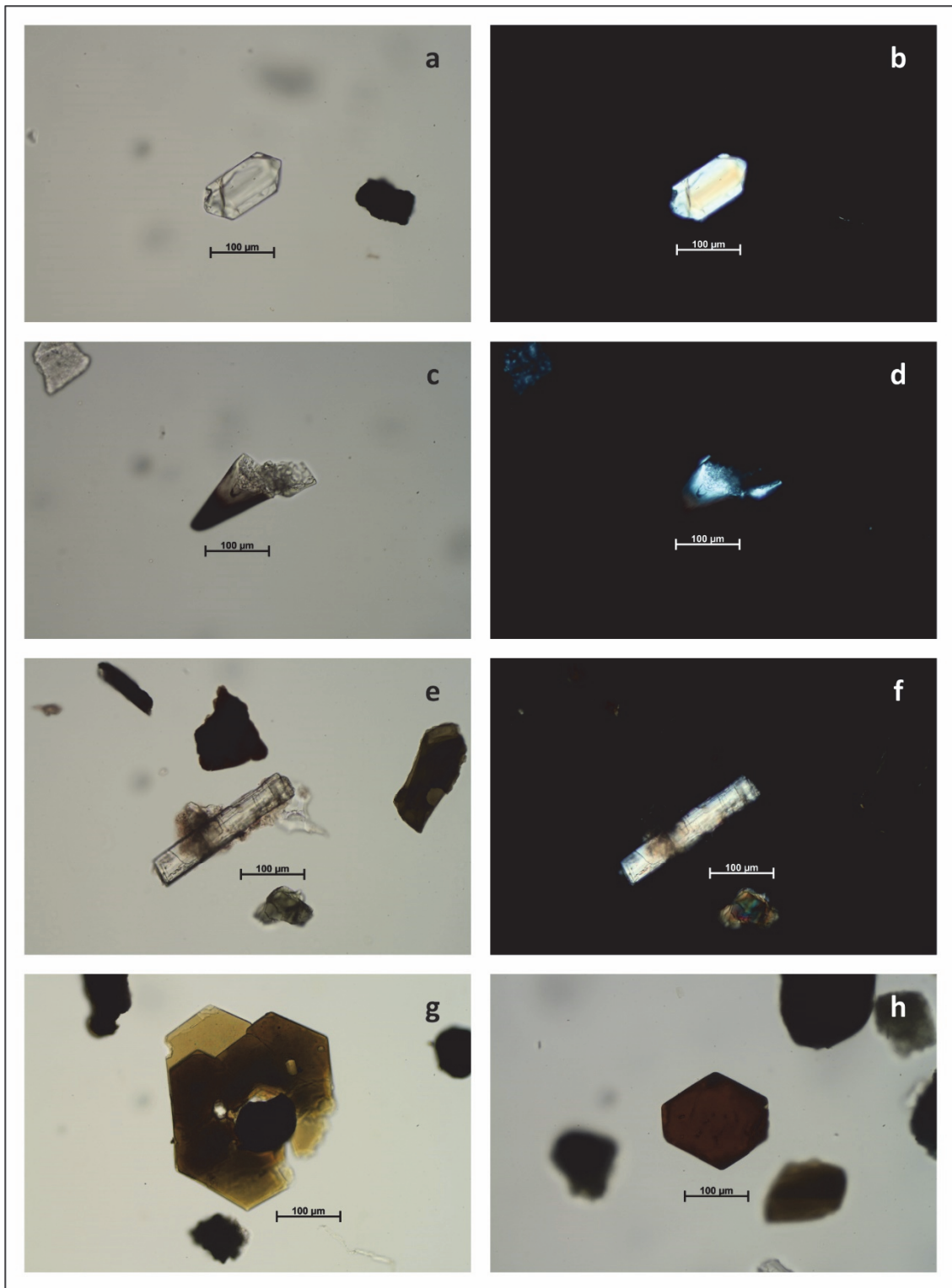
Slika 4.19. Pojednostavljeni prikaz udjela pojedinih prozirnih teških minerala u odabranim uzorcima.



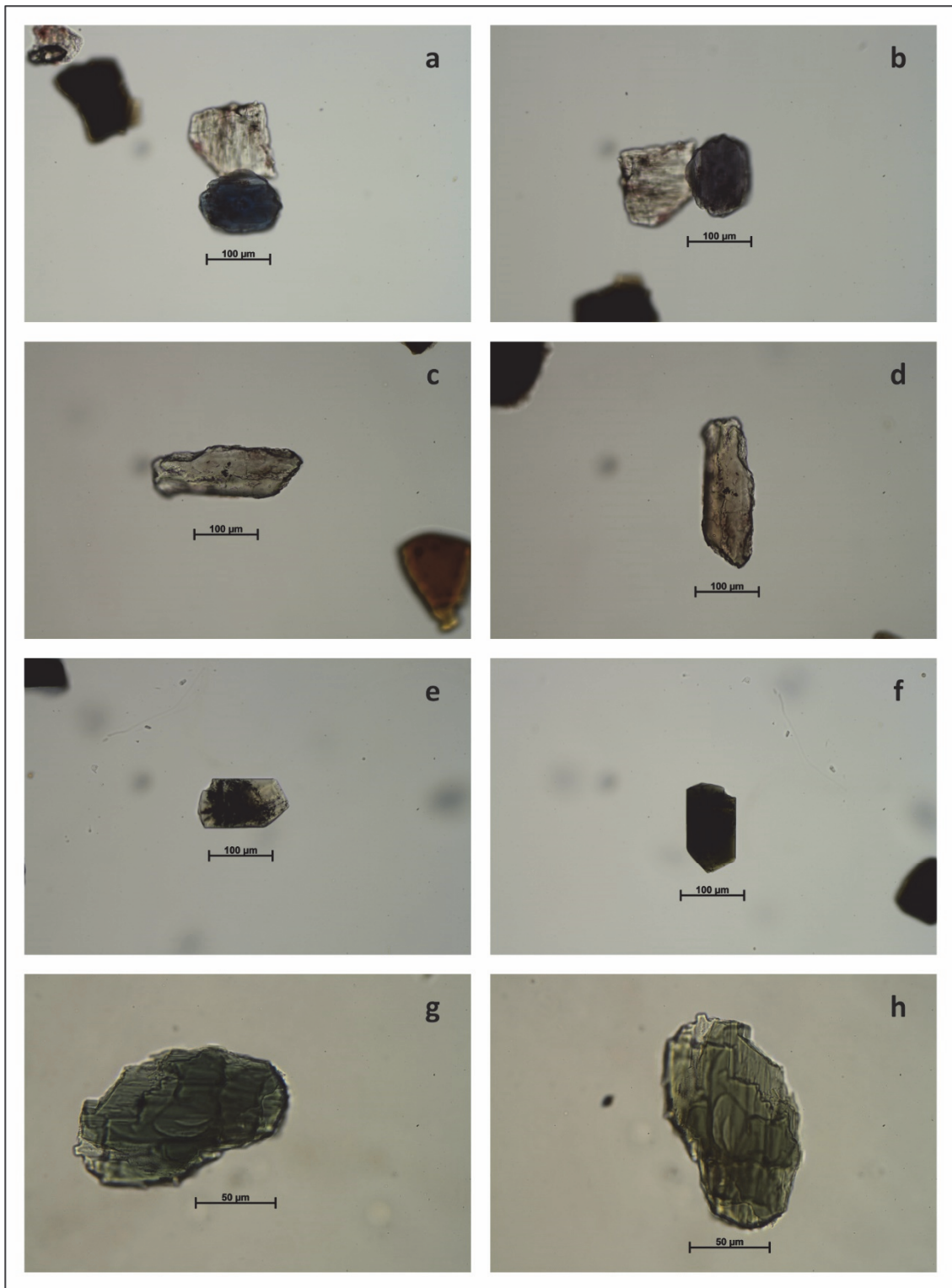
Slika 4.20. Fotografije zrna cirkona iz odabranih uzoraka. **a i b:** idiomorfno zrno cirkona (uzorak: Laz), **c i d:** otkrhnuto zrno idiomorfnog cirkona (uz. Jovac), **e i f:** zrno cirkona u devitificiranom vulkanskom staklu (uz. Laz), **g i h:** tri zrna cirkona s prilijepljenim devitificiranim vulkanskim staklom (uz. Laz). Fotografije: a, c, e i g su snimljene bez uključenog analizatora, b, d, f i h, s uključenim analizatorom.



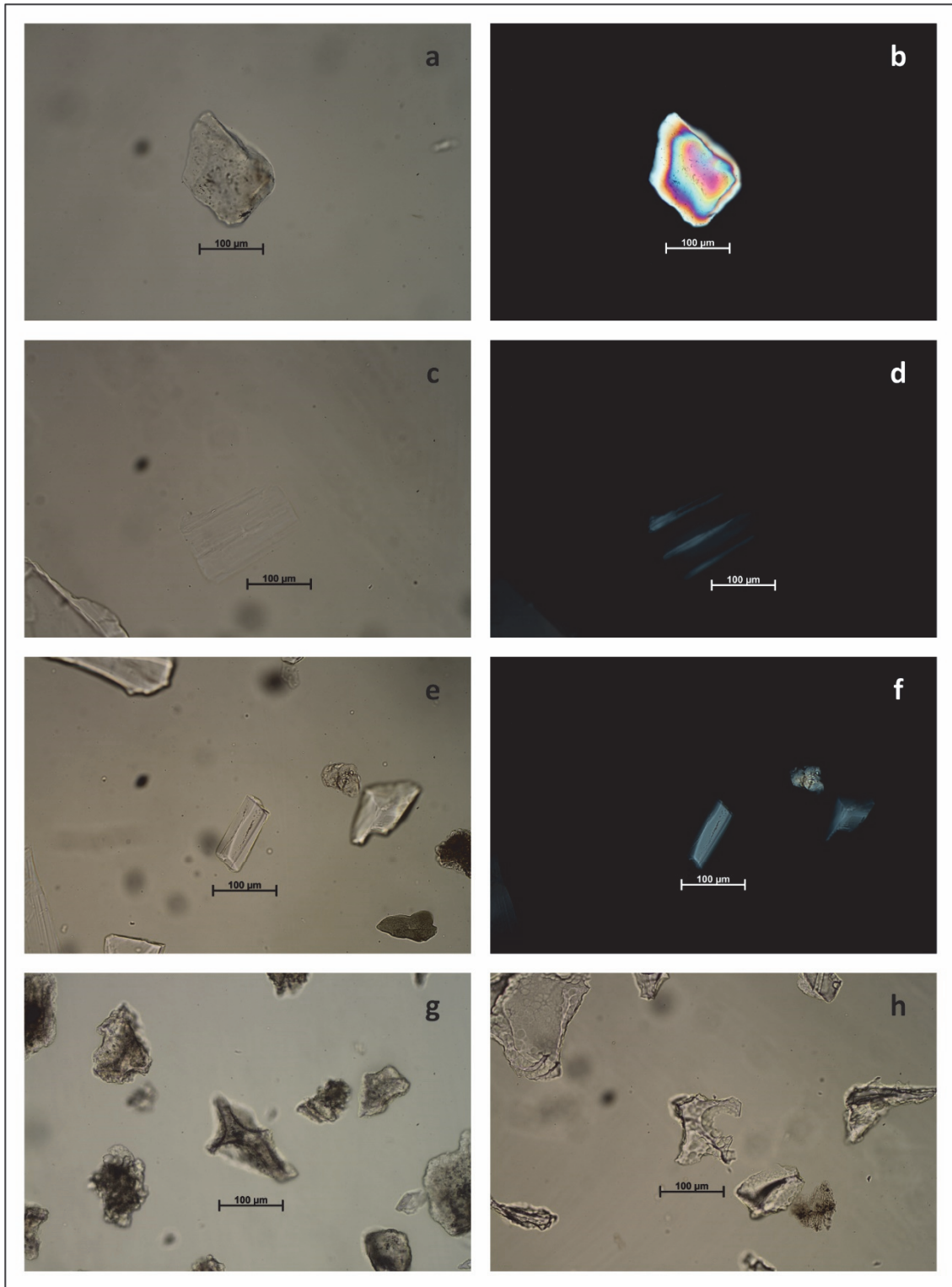
Slika 4.21. Fotografije različitih teških minerala iz odabranih uzorka. **a)** epidot (Ep) (uzorak: Samci), **b)** klinocisit (Czo) (uz. Nježić A1), **c)** granat (Grt) (uz. Poljanska), **d)** staurolit (St) (uz. Karivaroš), **e)** rutil (Rt) (uz. Samci), **f)** brookit (Brk) (uz. Čučerje 21), **g)** kloritoid (Cld) (uz. Čučerje 21), **h)** titanit (Ttn) (Požeška gora). Dodatne kratice: Bt - biotit i Hbl - hornblenda. Sve fotografije su snimljene bez uključenog analizatora.



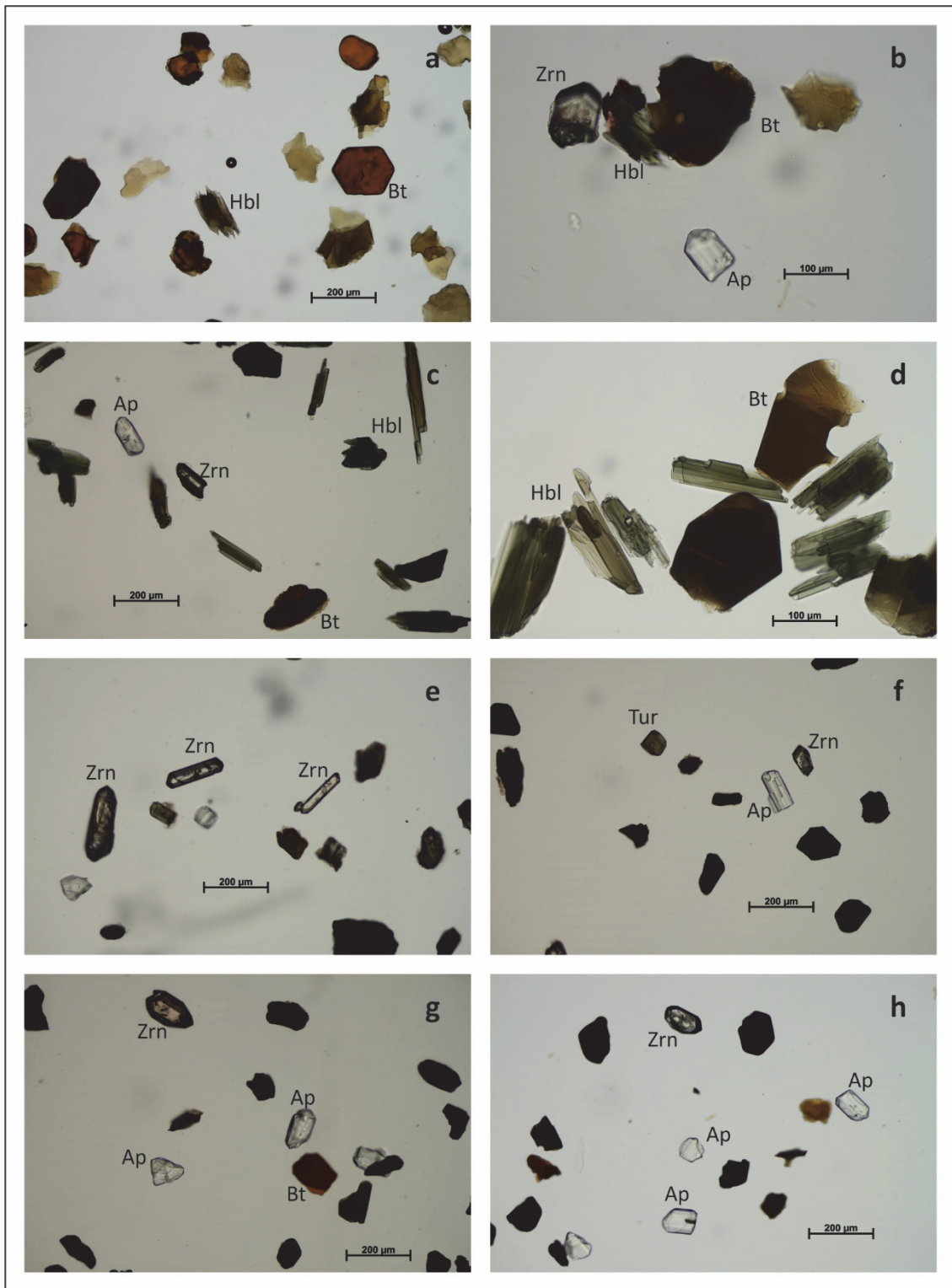
Slika 4.22. Fotografije različitih teških minerala iz odabranih uzorka. **a i b:** apatit (uzorak: Laz), **c i d:** apatitni zub ribe (uz. Karivaroš), **e i f:** kyanit s vulkanskim staklom (uz. Gornja Jelenska), **g:** idiomorfni listić biotita (uz. Jovac), **h:** idiomorfni listić biotita (uz. Požeška gora). Fotografije: b, d i f su snimljene s uključenim analizatorom, ostale su bez uključenog analizatora.



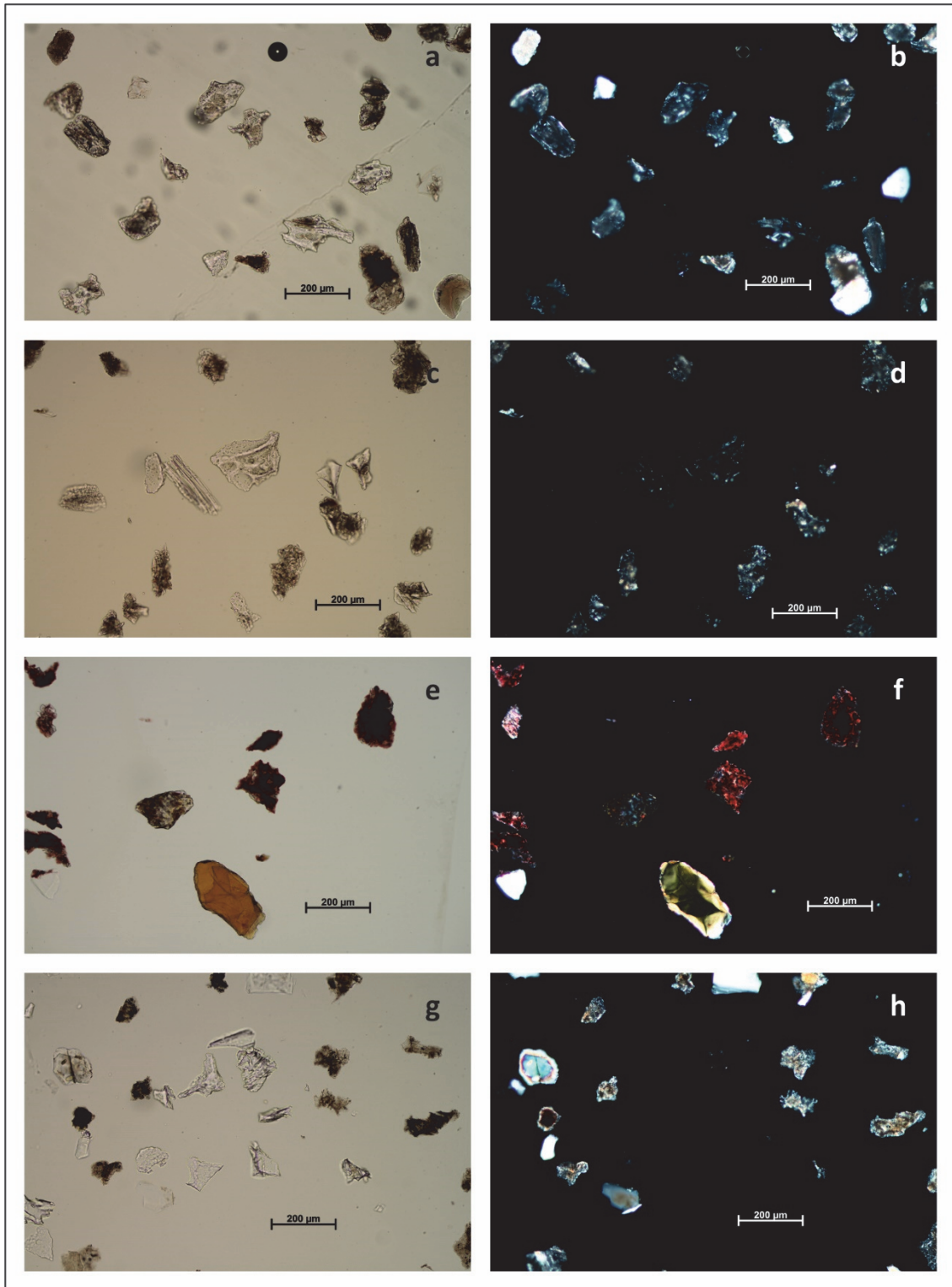
Slika 4.23. Različiti teški minerali koji pokazuju pleokroizam. **a i b:** glaukofan (uzorak: Laz), **c i d:** hipersten (uz. Čučerje 21), **e i f:** turmalin (uz. Karivaroš), **g i h:** zelena hornblenda (uz. Gornja Jelenska). Sve fotografije su snimljene bez uključenog analizatora.



Slika 4.24. Fotografije minerala lake mineralne frakcije i čestice stakla odabranih uzoraka. **a i b:** kremen (uzorak: Samci), **c i d:** plagioklas (uz. Lončarski vis), **e i f:** sanidin (uz. Lončarski vis), **g:** krhotine devitificiranog vulkanskog stakla (uz. Karivaroš), **h:** krhotine svježeg vulkanskog stakla (uz. Nježić). Fotografije b, d i f su snimljene s uključenim analizatorom, ostale su snimljene bez uključenog analizatora.



Slika 4.25. Tipične zajednice teških minerala za pojedine uzorke (sve fotografije su snimljene bez uključenog analizatora). **a i b:** uzorak: Tepčina špica – 2, **c i d:** uz. Čučerje 12, **e i f:** uz. Nježić A1, **g i h:** uz. Paripovac. Kratice minerala: Ap - apatit, Bt - biotit, Hbl - hornblenda, Tur - turmalin, Zrn – cirkon.



Slika 4.26. Primjeri različitih pojava oblika čestica vulkanskog stakla. **a i b:** uzorak: Gornja Jelenska – krhotine devitificiranog vulkanskog stakla, **c i d:** uz. Požeška gora - krhotine djelomično devitificiranog vulkanskog stakla, **e i f:** uz. Laz – čestice u potpunosti devitificiranog stakla, **g i h:** uz. Nježić A1 – krhotine svježeg vulkanskog stakla. Fotografije b, d, f i h su snimljene s uključenim analizatorom, ostale fotografije su snimljene bez uključenog analizatora).

4.5. Rezultati dobiveni pomoću $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metode datiranja

Uzorci su analizirani u prosincu 2014. godine i u veljači 2015. godine. U tom su periodu mjereni omjeri $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ za monitore toka (standarde) ponovljivi i stoga pouzdani. Dakle za standarde su korišteni sanidini iz Fish Canyon stari 28.201 Ma (oznake: F7, F8 i F9). Kod njih je omjer K/Ca između 11 i 100 s tim da je kod većine uzoraka između 40 i 50. Sadržaj radiogenog argona je oko 99%. Kad se pogleda plato njihovih vrijednosti starosti, statistički parametar MSWD (Mean Square Weighted Deviation) što je zapravo vrsta hi kvadrat testa iznosi 1.37. Za jako dobre podatke ta bi vrijednost trebala biti oko 1, ova vrijednost je vrlo dobra što znači da nema problema analitičkom tehnikom. Za vrijednosti koje su puno veće od jedan raspršenje podataka, odnosno odstupanje od dobivenih pravaca ne može se objasniti analitičkim greškama i posljedica je onečišćenja uzorka ili drugim razlozima.

Rezultati su prikazani u Tablici 4.12, dok su podaci za pojedinačne uzorke prikazani u Tablici 4.13 – 4.25b.

Tablica 4.12. Rezultati datiranja $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom.

Lokalitet	Starost (Ma)	Odstupanje [s] (1σ) (Ma)	Br. analiza	MSWD
Samci	77,69	± 3.31	6/6	319.16
Jovac	15.10	± 0.06	4/10	0.96
Sjeničak*	15.91	± 0.06	5/10	1.18
Paripovac*	16.03	± 0.06	6/9	2.04
Čučerje-1	14.81	± 0.08	4/10	1.45
Karivaroš	89.96	± 16.47	5/5	450.39
Laz	15.42	± 0.15	12/20	1.64
Lončarski vis	16,96	± 0.03	19/20	2.34
Nježić	14.40	± 0.03	3/10	2.08
Požeška gora	18.95	± 0.89	5/10	463.85
Vranović	~12 ?	-	2/5	-
Gornja Jelenska	66.80	± 4.14	6/6	248.34

* vrijednosti preuzete iz (Mandić i dr., 2012).

Tablica 4.13. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Samci.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(a)[A]$	$^{37}\text{Ar}(ca)[A]$	$^{38}\text{Ar}(cl)[A]$	$^{39}\text{Ar}(k)[A]$	$^{40}\text{Ar}(r)[A]$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	$^{40}\text{Ar}(r)$ (%)	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%)	K/Ca	$\pm 1\sigma$	
106_VU101B-R1_1	*	0,06313	0,385936	0,011202	12,66854	175,197	77,93	$\pm 0,45$	90,28	6,74	14,1	$\pm 1,5$
107_VU101B-R1_1	*	0,048796	0,39316	0,004857	27,47561	444,2546	90,79	$\pm 0,48$	96,82	14,63	30,1	$\pm 3,1$
108_VU101B-R1_1	*	0,166387	0,51584	0,006431	94,31622	1407,176	83,93	$\pm 0,44$	96,58	50,21	78,6	$\pm 6,2$
110_VU101B-R1_1	*	0,044381	0,623356	0,004879	15,1149	185,8857	69,46	$\pm 0,38$	93,34	8,05	10,4	$\pm 0,7$
111_VU101B-R1_1	*	0,033713	0,403069	0,011705	37,31324	484,4706	73,26	$\pm 0,37$	97,96	19,87	39,8	$\pm 4,0$
112_VU101B-R1_1	*	0,040101	0,01394	0,001946	0,94189	15,3446	91,46	$\pm 2,48$	56,17	0,5	29,1	$\pm 82,8$
Σ		0,396508	2,3353	0,041019	187,8304	2712,329						

Information on Analysis	Results	$^{40}(r)/^{39}(k)$	$\pm 1\sigma$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	MSWD	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%,n)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
Sample = 106_VU101B-R1	Age Plateau Error Mean	13,78545	$\pm 0,59927$	77,69	$\pm 3,31$	319,16	100	13,1	$\pm 3,8$
Material = sanidine	Full External Error		$\pm 4,35\%$		$\pm 4,26\%$	0%	6		
Location = Samci	Analytical Error					1,63	1 σ Confidence Limit		
Analyst = Klaudia Kuiper	Total Fusion Age	14,44031	$\pm 0,04371$	81,29	$\pm 0,25$	17,865	Error Magnification	6	34,6
Project = VU101	Full External Error		$\pm 0,30\%$		$\pm 0,31\%$				$\pm 1,5$
Mass Discrimination Law = LIN									
Irradiation = VU101									
J = 0.00314310 \pm 0.00000314									
FC = 28.201 \pm 0.023 Ma									

Tablica 4.14. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Jovac.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(a)[\text{A}]$	$^{37}\text{Ar}(ca)[\text{A}]$	$^{38}\text{Ar}(cb)[\text{A}]$	$^{39}\text{Ar}(k)[\text{A}]$	$^{40}\text{Ar}(r)[\text{A}]$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	$^{40}\text{Ar}(r)$ (%)	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
129_VU101-R2	*	0.003566	37.80022	0	3.525742	9.37346	± 0.12	89.77	4.81	0.04	± 0.000
131_VU101-R2	*	0.003837	39.97288	0	4.384665	11.66078	± 0.15	91.03	5.98	0.047	± 0.000
122_VU101-R2	*	0.003503	36.75849	0	4.427517	11.89752	± 0.12	91.89	6.03	0.052	± 0.000
121_VU101-R2	*	0.006297	39.6371	0	4.243734	11.468	± 0.12	85.89	5.78	0.046	± 0.000
123_VU101-R2		0.010085	52.0531	0.000714	9.091978	24.78682	± 0.07	89.14	12.39	0.075	± 0.001
130_VU101-R2		0.004052	33.36867	0	5.8196	15.8854	± 0.08	92.9	7.93	0.075	± 0.001
126_VU101-R2		0.004244	43.89354	0	5.40357	14.83602	± 0.11	92.1	7.37	0.053	± 0.000
125_VU101-R2		0.004501	44.09337	0	5.560506	15.37875	± 0.11	91.94	7.58	0.054	± 0.000
127_VU101-R2		0.002173	42.58682	0	6.284231	17.4411	± 0.10	96.38	8.57	0.063	± 0.001
133_VU101-R2		0.020424	29.00053	0	24.62582	68.88654	± 0.03	91.84	33.57	0.365	± 0.003
Σ		0.062682	399.1647	0.000714	73.36736	201.6144					

Information on Analysis	Results	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	MSWD	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%.n)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
Sample = 129_VU101-R2	Age Plateau	15.1	± 0.06	0.96	22.6	0.046	± 0.002
Material = sanidine	Full External Error		± 0.43%	41%	4		
Location = Jovac	Analytical Error		± 0.17	1.82	1 σ Confidence Limit		
Analyst = Klaudia Kuiper	Total Fusion Age	15.49	± 0.03		10	0.079	± 0.000
Project = VU101	Full External Error		± 0.19%		Error Magnification		
Mass Discrimination Law = LIN	Analytical Error		± 0.06				
Irradiation = VU101							
J = 0.00309060 ± 0.00000309							
Fish Canyon = 28.201 ± 0.023 Ma							

Tablica 4.15. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Lončarski vis.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(\text{a})[\text{A}]$	$^{37}\text{Ar}(\text{ca})[\text{A}]$	$^{38}\text{Ar}(\text{cl})[\text{A}]$	$^{39}\text{Ar}(\text{k})[\text{A}]$	$^{40}\text{Ar}(\text{r})[\text{A}]$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	$^{40}\text{Ar}(\text{r})$ (%)	$^{39}\text{Ar}(\text{k})$ (%)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
182_VU101B-R3	0.0016906	0.0949909	0	6.49057	18.0788	16.55	± 0.09	97.25	1.11	29.4	± 23.0
181_VU101B-R3	* 0.0014831	0.1118649	0	7.19564	20.1527	16.64	± 0.08	97.82	1.23	27.7	± 18.4
191_VU101B-R3	* 0.0027197	0.1162882	0	7.10854	20.0354	16.75	± 0.10	96.08	1.21	26.3	± 16.9
201_VU101B-R3	* 0.0017379	0.1162553	0	8.29774	23.3968	16.75	± 0.10	97.8	1.41	30.7	± 19.8
183_VU101B-R3	* 0.0022258	0.1129101	0	7.36514	20.8216	16.8	± 0.08	96.88	1.25	28	± 18.5
186_VU101B-R3	* 0.0014898	0.150532	0	10.25754	29.0423	16.82	± 0.06	98.46	1.75	29.3	± 14.5
169_VU101B-R3	* 0.0038675	0.0489905	0	2.84556	8.0689	16.85	± 0.27	87.46	0.48	25	± 37.7
185_VU101B-R3	* 0.0009947	0.1453754	0	9.84566	27.9587	16.87	± 0.07	98.92	1.68	29.1	± 14.9
171_VU101B-R3	* 0.0005177	0.0354117	0.0001511	2.45698	6.9826	16.89	± 0.29	97.81	0.42	29.8	± 62.4
163_VU101B-R3	* 0.0013134	0.1515605	0.0006606	10.40157	29.5746	16.89	± 0.08	98.66	1.77	29.5	± 14.4
162_VU101B-R3	* 0.0009578	0.1052933	0	7.43014	21.1359	16.9	± 0.10	98.64	1.27	30.3	± 21.3
190_VU101B-R3	* 0.0020898	0.2719092	0	17.77462	50.5723	16.9	± 0.05	98.75	3.03	28.1	± 7.7
170_VU101B-R3	* 0.0027075	0.1993637	0	14.62746	41.6333	16.91	± 0.06	98.07	2.49	31.5	± 11.7
177_VU101B-R3	* 0.0000933	0.0783371	0.000202	5.33672	15.2256	16.95	± 0.10	99.79	0.91	29.3	± 27.8
195_VU101B-R3	* 0.0061562	0.1828305	0	13.06499	37.307	16.97	± 0.05	95.28	2.23	30.7	± 12.6
189_VU101B-R3	* 0.0071348	0.4552304	0	18.44714	52.7478	16.99	± 0.05	96.09	3.14	17.4	± 2.9
138_VU101B-R3_1	* 0.0175007	1.078006	0.0059936	70.80563	202.6721	17.01	± 0.11	97.46	12.06	28.2	± 1.2
193_VU101B-R3	* 0.0064717	0.0932331	0	6.75682	19.3494	17.01	± 0.10	90.9	1.15	31.2	± 25.0
165_VU101B-R3	* 0.0004059	0.1700856	0	12.68989	36.3459	17.02	± 0.06	99.64	2.16	32.1	± 13.9
187_VU101B-R3	* 0.0015026	0.1482923	0	9.11295	26.1109	17.02	± 0.08	98.28	1.55	26.4	± 13.3
134_VU101B-R3_1	* 0.0044049	0.9707931	0.0118842	71.17933	203.9667	17.02	± 0.10	99.33	12.13	31.5	± 1.5
136_VU101B-R3_1	* 0.0068518	0.8273739	0.0041995	61.17406	175.3427	17.03	± 0.10	98.82	10.42	31.8	± 1.7
135_VU101B-R3_1	* 0.0068266	1.0447673	0.0050896	67.45396	193.6437	17.06	± 0.10	98.93	11.49	27.8	± 1.2
179_VU101B-R3	* 0.0039895	0.163209	0	11.90979	34.2082	17.06	± 0.06	96.61	2.03	31.4	± 14.3

Nastavak tablice 4.15 Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Lončarski vis.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(a)[A]$	$^{37}\text{Ar}(ca)[A]$	$^{38}\text{Ar}(cl)[A]$	$^{39}\text{Ar}(k)[A]$	$^{40}\text{Ar}(r)[A]$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	$^{40}\text{Ar}(r)$ (%)	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
132_VU101B-R3_1	* 0.0057168	0.848893	0.0089024	59.97477	172.3264	17.07	± 0.10	98.99	10.22	30.4	± 1.6
194_VU101B-R3	* 0.0020746	0.0935935	0	6.64533	19.1244	17.1	± 0.09	96.83	1.13	30.5	± 24.4
166_VU101B-R3	* 0.0101021	0.1116815	0	8.01348	23.0625	17.1	± 0.10	88.41	1.37	30.9	± 20.4
161_VU101B-R3	* 0.0000072	0.0530335	0	3.65642	10.5399	17.13	± 0.21	99.95	0.62	29.6	± 41.2
178_VU101B-R3	* 0.002796	0.2159519	0	11.84513	34.168	17.14	± 0.06	97.59	2.02	23.6	± 8.1
131_VU101B-R3_1	* 0.0481958	0.4190936	0.0027449	29.74932	85.9351	17.16	± 0.13	85.64	5.07	30.5	± 3.1
167_VU101B-R3	* 0.0000061	0.1000704	0	7.04941	20.3681	17.17	± 0.10	99.98	1.2	30.3	± 22.4
Σ	0.1540197	8.7152213	0.0398279	586.96231	1679.8982						

Information on Analysis	Results	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	MSWD	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%n)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
Sample = 182_VU101B-R3	Age PlateauError Mean	16.96	± 0.03	2.34	98.89	29	± 0.6
Material = sanidine			$\pm 0.17\%$	0%	30		
Location = LoncarskiVis	Full External Error		± 0.18	1.26	1 σ Confidence Limit		
Analyst = Klaudia Kuiper	Analytical Error		± 0.02	1.529	Error Magnification		
Project = VU101	Total Fusion Age	17	± 0.03		31	29	± 1.3
Mass Discrimination Law = LJIN			± 0.00456				
Irradiation = VU101			$\pm 0.16\%$				
J = 0.00325900 \pm 0.00000326	Full External Error		± 0.18				
FC = 28.201 \pm 0.023 Ma	Analytical Error		± 0.03				

Tablica 4.16. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Gornja Jelenska.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(a)[A]$	$^{37}\text{Ar}(ca)[A]$	$^{38}\text{Ar}(c)[A]$	$^{39}\text{Ar}(k)[A]$	$^{40}\text{Ar}(r)[A]$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	$^{40}\text{Ar}(r)$ (%)	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
139_VU101B-R4_1	*	0.014606	2.197707	0.000447	1.394391	16.08077	± 1.23	78.66	7.79	0.273	± 0.008
140_VU101B-R4_1	*	0.011086	1.703359	0.000747	2.343528	32.32478	± 0.76	90.71	13.1	0.592	± 0.018
142_VU101B-R4_1	*	0.008867	1.928036	0.000157	1.439517	17.0547	± 1.02	86.56	8.05	0.321	± 0.010
143_VU101B-R4_1	*	0.015199	2.081872	0.001091	2.922936	29.72994	± 0.54	86.75	16.34	0.604	± 0.016
144_VU101B-R4_1	*	0.025059	3.110724	0.000107	3.020877	47.33263	± 0.80	86.35	16.88	0.418	± 0.009
146_VU101B-R4_1	*	0.025125	2.175974	0.000969	6.770882	76.48276	± 0.40	91.06	37.84	1.338	± 0.033
Σ		0.099941	13.19767	0.003518	17.89213	219.0056					

Information on Analysis	Results	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	MSWD	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%.n)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
Sample = 139_VU101B-R4	Age Plateau/ Error Mean	66.8	± 4.14	248.34	100	0.391	± 0.077
Material = sanidine	Full External Error		$\pm 6.19\%$	0%	6		
Location = GornjaJel	Analytical Error		± 4.19	1.63	1 σ Confidence Limit		
Analyst = Klaudia Kuiper	Total Fusion Age	69.14	± 4.13	15.7589	Error Magnification		
Project = VU101	Full External Error		± 0.28			0.583	± 0.006
Mass Discrimination Law = LIN	Analytical Error		$\pm 0.41\%$				
Irradiation = VU101	Full External Error		± 0.77				
J = 0.00314310 \pm 0.00000314	Analytical Error		± 0.27				
FC = 28.201 \pm 0.023 Ma							

Tablica 4.17. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Požeška gora.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(a)[A]$	$^{37}\text{Ar}(ca)[A]$	$^{38}\text{Ar}(cl)[A]$	$^{39}\text{Ar}(k)[A]$	$^{40}\text{Ar}(r)[A]$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	$^{40}\text{Ar}(r)$ (%)	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
134_VU101-R5	*	0.007693	7.403552	0	7.627331	23.92079	± 0.05	91.22	24.11	0.443	± 0.005
135_VU101-R5	*	0.004438	9.555569	0	2.957278	9.60159	± 0.19	87.85	9.35	0.133	± 0.001
149_VU101-R5	*	0.005178	7.535431	0	5.59694	19.79536	± 0.09	92.74	17.69	0.319	± 0.004
150_VU101-R5	*	0.004954	11.36114	0	3.043292	11.59752	± 0.14	88.67	9.62	0.115	± 0.001
146_VU101-R5	*	0.004165	5.479673	0	3.074637	12.82486	± 0.15	91.14	9.72	0.241	± 0.003
142_VU101-R5		0.005924	7.280635	0.000256	1.566583	8.86043	± 0.34	83.35	4.95	0.093	± 0.001
147_VU101-R5		0.00769	8.626135	0	1.028092	6.63133	± 0.47	74.28	3.25	0.051	± 0.001
145_VU101-R5		0.009648	11.41796	0	3.502399	25.465	± 0.16	89.83	11.07	0.132	± 0.001
143_VU101-R5		0.007538	7.422367	0	0.79742	6.38038	± 0.69	73.92	2.52	0.046	± 0.001
141_VU101-R5		0.005069	6.333905	0	2.437956	31.06991	± 0.26	95.35	7.71	0.166	± 0.002
Σ		0.062296	82.41637	0.000256	31.63193	156.1472					

Information on Analysis	Results	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	MSWD	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%.n)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
Sample = 134_VU101-R5	Age Plateau/ Error Mean	18.95	± 0.89	463.85	70.5	0.148	± 0.034
Material = sanidine	Full External Error		± 4.68%	0%	5		
Location = PozeskaGora	Analytical Error		± 0.91	1.71	1 σ Confidence Limit		
Analyst = Klaudia Kuiper	Total Fusion Age	27.73	± 0.89	21.5372	Error Magnification		
Project = VU101	Full External Error		± 0.06		10	0.165	± 0.001
Mass Discrimination Law = LIN	Analytical Error		± 0.21%				
Irradiation = VU101	Full External Error		± 0.29				
J = 0.00309060 ± 0.00000309	Analytical Error		± 0.05				
Fish Canyon = 28.201 ± 0.023 Ma							

Tablica 4.18. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Laz.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(a)[\text{A}]$	$^{37}\text{Ar}(ca)[\text{A}]$	$^{38}\text{Ar}(c)[\text{A}]$	$^{39}\text{Ar}(k)[\text{A}]$	$^{40}\text{Ar}(r)[\text{A}]$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	$^{40}\text{Ar}(r)$ (%)	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
163_VU101-R6	* 0,003713	3,73917	0	0,73831	1,904994	14,55	± 0.51	63,2	3,42	0,085	± 0.001
153_VU101-R6	* 0,00885	5,95677	0	1,084168	2,853547	14,84	± 0.40	51,91	5,03	0,078	± 0.001
179_VU101-R6	* 0,003566	6,07914	0	1,109007	2,938155	14,94	± 0.35	73,38	5,14	0,078	± 0.001
175_VU101-R6	* 0,005798	5,29734	0	1,055825	2,801454	14,96	± 0.52	61,8	4,89	0,086	± 0.001
161_VU101-R6	* 0,002949	5,67944	0	1,051507	2,842153	15,24	± 0.32	76,33	4,87	0,08	± 0.001
155_VU101-R6	* 0,003457	5,59972	0	1,056553	2,857308	15,24	± 0.43	73,45	4,9	0,081	± 0.001
154_VU101-R6	* 0,003194	5,78539	0	1,147767	3,11133	15,28	± 0.36	76,52	5,32	0,085	± 0.001
166_VU101-R6	* 0,010277	5,34338	0	1,046549	2,887381	15,55	± 0.47	48,47	4,85	0,084	± 0.001
173_VU101-R6	* 0,00227	5,53174	0	1,034698	2,877359	15,67	± 0.43	80,92	4,8	0,08	± 0.001
178_VU101-R6	* 0,002111	5,76773	0	0,951292	2,66228	15,77	± 0.43	80,84	4,41	0,071	± 0.001
177_VU101-R6	* 0,003435	4,52306	0	0,85469	2,443108	16,11	± 0.50	70,42	3,96	0,081	± 0.001
157_VU101-R6	* 0,007222	8,79593	0	1,61976	4,630386	16,11	± 0.27	68,22	7,51	0,079	± 0.001
167_VU101-R6	0,001807	4,93554	0	0,954847	2,759796	16,29	± 0.43	83,63	4,43	0,083	± 0.001
159_VU101-R6	0,010732	6,69431	0	1,169115	3,4118	16,44	± 0.46	51,56	5,42	0,075	± 0.001
158_VU101-R6	0,004771	5,20975	0	0,957946	2,817331	16,57	± 0.61	66,4	4,44	0,079	± 0.001
151_VU101-R6	0,002991	7,56159	0	1,188831	3,501183	16,59	± 0.42	79,66	5,51	0,068	± 0.001
165_VU101-R6	0,001835	3,46378	0	0,637057	1,931533	17,08	± 0.82	77,89	2,95	0,079	± 0.001
174_VU101-R6	0,020103	4,83505	0	0,863044	2,689998	17,56	± 0.75	30,95	4	0,077	± 0.001
181_VU101-R6	0,001675	9,04791	0	0,953819	3,515144	20,74	± 0.47	87,53	4,42	0,045	± 0.001
162_VU101-R6	0,007169	5,58981	0	2,096937	24,96324	66,17	± 0.26	92,1	9,72	0,161	± 0.002
Σ	0,107923	115,4366	0	21,57172	80,39948						

Nastavak tablice 4.18. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Laz.

Information on Analysis	Results	$^{40}(\text{r})/^{39}(\text{k})$	$\pm 1\sigma$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	MSWD	$^{39}\text{Ar}(\text{k})$ (%) _n	K/Ca	$\pm 1\sigma$
Sample = 163_VU101-R6	Age Plateau	2,73571	± 0.02584	15,42	± 0.15	1,64	59,11	0,08	± 0.001
Material = sanidine	Error Mean		$\pm 0.94\%$		$\pm 0.95\%$	8%	12		
Location = Laz	Full External Error				± 0.22	1,43	1 σ Confidence Limit		
Analyst = Klaudia Kuiper	Analytical Error				± 0.15	1,2799	Error Magnification		
Project = VU101	Total Fusion Age	3,72708	± 0.01757	20,98	± 0.10		20	0,08	± 0.000
Mass Discrimination Law = LIN			$\pm 0.47\%$		$\pm 0.48\%$				
Irradiation = VU101	Full External Error				± 0.24				
J = 0.00309060 \pm 0.00000309	Analytical Error				± 0.10				
Fish Canyon = 28.201 \pm 0.023 Ma									

Tablica 4.19. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Čučerje-1.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(a)[\text{A}]$	$^{37}\text{Ar}(ca)[\text{A}]$	$^{38}\text{Ar}(cl)[\text{A}]$	$^{39}\text{Ar}(k)[\text{A}]$	$^{40}\text{Ar}(r)[\text{A}]$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	$^{40}\text{Ar}(r)$ (%)	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
193_VU101-R7	* 0,005584	39,41153	0	4,112842	10,70073	14,67	± 0.13	86,49	11,48	0,0449	± 0.0004
194_VU101-R7	* 0,004312	48,7574	0	4,832342	12,63493	14,74	± 0.10	90,73	13,49	0,0426	± 0.0004
185_VU101-R7	* 0,00292	30,87482	0,001302	3,134628	8,343591	15,01	± 0.16	90,51	8,75	0,0437	± 0.0004
189_VU101-R7	* 0,003305	26,06134	0,00045	2,723172	7,263144	15,04	± 0.19	88,01	7,6	0,0449	± 0.0004
190_VU101-R7	0,003678	38,79632	0,000702	4,326403	11,64286	15,17	± 0.14	91,36	12,08	0,048	± 0.0004
187_VU101-R7	0,002006	38,11509	0	3,074707	8,344768	15,3	± 0.20	93,27	8,58	0,0347	± 0.0003
183_VU101-R7	0,004111	24,8334	0,000347	2,852243	7,787489	15,39	± 0.21	86,36	7,96	0,0494	± 0.0004
182_VU101-R7	0,017044	37,22994	0	3,615046	9,952057	15,52	± 0.19	66,15	10,09	0,0418	± 0.0004
186_VU101-R7	0,004417	33,2487	0	3,146387	8,685961	15,56	± 0.16	86,8	8,78	0,0407	± 0.0004
191_VU101-R7	0,004692	40,34068	0	4,002351	12,46605	17,55	± 0.13	89,88	11,17	0,0427	± 0.0004
Σ	0,052068	357,6692	0,002801	35,82012	97,82157						

Information on Analysis	Results	$^{40}(r)/^{39}(k)$	$\pm 1\sigma$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	MSWD	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%,n)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
Sample = 193_VU101-R7	Age Plateau	2,62647	± 0.01476	14,81	± 0.08	1,45	41,33	0,0439	± 0.0006
Material = sanidine	Full External Error		$\pm 0.56\%$		$\pm 0.57\%$	23%	4		
Location = Čučerje	Analytical Error				± 0.18	1,82	1 σ Confidence Limit		
Analyst = Klaudia Kuiper	Total Fusion Age	2,73091	± 0.00888	15,39	± 0.08	1,2042	Error Magnification	10	0,0431 ± 0.0001
Project = VU101	Full External Error		$\pm 0.33\%$		± 0.05				
Mass Discrimination Law = LIN	Analytical Error				$\pm 0.34\%$				
Irradiation = VU101	Full External Error				± 0.17				
J = 0.00309060 \pm 0.00000309	Analytical Error				± 0.05				
Fish Canyon = 28.201 \pm 0.023 Ma					± 0.05				

Tablica 4.20. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Karivaroš.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(a)[A]$	$^{37}\text{Ar}(ca)[A]$	$^{38}\text{Ar}(c)[A]$	$^{39}\text{Ar}(k)[A]$	$^{40}\text{Ar}(r)[A]$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	$^{40}\text{Ar}(r)$ (%)	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
178_VU101B-R8_1	*	0,046536	0,281983	0,001272	1,494131	46,4594	± 2.69	76,98	26,51	2,28	± 0.34
179_VU101B-R8_1	*	0,031311	0,488443	0,00199	2,66861	37,80413	± 0.82	80,17	47,35	2,35	± 0.20
180_VU101B-R8_1	*	0,018316	0,071088	0,00217	0,66342	28,83785	± 6.76	84,06	11,77	4,01	± 2.32
182_VU101B-R8_1	*	0,019314	0,063867	0,001229	0,460964	22,97062	± 10.98	79,93	8,18	3,1	± 2.00
183_VU101B-R8_1	*	0,058019	0,64921	0,004904	0,348723	16,12337	± 13.45	48,21	6,19	0,23	± 0.02
Σ		0,173495	1,554592	0,011564	5,635848	152,1954					

Information on Analysis	Results	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	MSWD	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%,n)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
Sample = 178_VU101B-R8	Age PlateauError Mean	16,01774	± 3.00456	450,39	100	0,26	± 0.12
Material = sanidine			± 18.76%	0%	5		
Location = Karivaros	Full External Error		± 16.49	1,71	1 σ Confidence Limit		
Analyst = Klaudia Kuiper	Analytical Error		± 16.47	21,2225	Error Magnification		
Project = VU101	Total Fusion Age	27,00487	± 1.32		5	1,56	± 0.09
Mass Discrimination Law = LIN			± 0.92%				
Irradiation = VU101	Full External Error		± 2.01				
J = 0.00314310 ± 0.00000314	Analytical Error		± 1.31				
FC = 28.201 ± 0.023 Ma							

Tablica 4.21. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorak Nježić-A1.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(a)[\text{A}]$	$^{37}\text{Ar}(ca)[\text{A}]$	$^{38}\text{Ar}(cl)[\text{A}]$	$^{39}\text{Ar}(k)[\text{A}]$	$^{40}\text{Ar}(r)[\text{A}]$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	$^{40}\text{Ar}(r)$ (%)	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
207_VU101-R9	1,70219	8,424777	0	12,40353	23,14129	10,53	± 1.10	4,36	8,2	0,63	± 0.01
197_VU101-R9	0,009659	5,583872	0	19,32946	49,15156	14,34	± 0.03	94,43	12,77	1,49	± 0.02
211_VU101-R9	0,002135	11,78182	0	41,74835	106,6488	14,4	± 0.02	99,37	27,59	1,52	± 0.02
195_VU101-R9	0,006948	9,121925	0	19,80097	50,66688	14,43	± 0.03	96,04	13,08	0,93	± 0.01
199_VU101-R9	0,002804	8,70154	0	9,79981	25,40302	14,61	± 0.05	96,78	6,48	0,48	± 0.01
205_VU101-R9	0,005055	16,34521	0	18,02634	47,04789	14,71	± 0.03	96,86	11,91	0,47	± 0.00
212_VU101-R9	0,000307	7,124404	0	4,71662	12,60366	15,06	± 0.11	99,25	3,12	0,28	± 0.00
198_VU101-R9	0,007358	5,223656	0	20,82072	56,11648	15,19	± 0.03	96,2	13,76	1,71	± 0.03
210_VU101-R9	0,001922	6,169784	0	2,22509	6,24321	15,81	± 0.21	91,56	1,47	0,16	± 0.00
206_VU101-R9	0,005265	10,37325	0	2,46096	6,97283	15,97	± 0.21	81,58	1,63	0,1	± 0.00
Σ	1,743642	88,85023	0	151,3319	383,9956						

Information on Analysis	Results	$^{40}(r)/^{39}(k)$	$\pm 1\sigma$	Age (Ma)	$\pm 1\sigma$	MSWD	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%,n)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
Sample = 207_VU101-R9	Age Plateau/Error Mean	2,55318	± 0.00395	14,4	± 0.03	2,08	53,44	1,17	± 0.20
Material = sanidine	Full External Error		$\pm 0.15\%$		$\pm 0.18\%$	13%	3		
Location = Njezic	Analytical Error				± 0.15	2	1 σ Confidence Limit		
Analyst = Klaudia Kuiper	Total Fusion Age	2,53744	± 0.01610	14,31	± 0.09	1,4408	Error Magnification	10	0,73 ± 0.00
Project = VU101	Full External Error		$\pm 0.63\%$		$\pm 0.64\%$				
Mass Discrimination Law = LIN	Analytical Error				± 0.18				
Irradiation = VU101	Full External Error				± 0.18				
J = 0.00309060 \pm 0.00000309	Analytical Error				± 0.09				
Fish Canyon = 28.201 \pm 0.023 Ma					± 0.09				

Tablica 4.22. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za standard F-8.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(a)[\text{A}]$	$^{37}\text{Ar}(ca)[\text{A}]$	$^{38}\text{Ar}(cl)[\text{A}]$	$^{39}\text{Ar}(k)[\text{A}]$	$^{40}\text{Ar}(r)[\text{A}]$	J-value (Flux Monitor)	$\pm 1\sigma$	$^{40}\text{Ar}(r)$ (%)	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
89_VU101-F8	*	0,002286	0,176609	0	24,52984	122,9337	± 0.0000038	99,43	7,55	59,7	± 8.3
90_VU101-F8	*	0,005239	0,5152	0	56,69063	284,7416	± 0.0000035	99,44	17,45	47,3	± 2.5
91_VU101-F8	*	0,003361	0,400354	0	53,85877	270,2404	± 0.0000035	99,61	16,58	57,8	± 3.2
93_VU101-F8	*	0,005633	0,537795	0	64,62384	324,8315	± 0.0000035	99,47	19,9	51,7	± 2.8
94_VU101-F8	*	0,00398	0,309706	0	42,44266	213,0361	± 0.0000039	99,43	13,07	58,9	± 4.4
95_VU101-F8	*	0,003217	0,371224	0	32,79428	164,3316	± 0.0000038	99,4	10,1	38	± 3.2
97_VU101-F8	*	0,005399	0,370394	0	49,86346	250,5164	± 0.0000036	99,34	15,35	57,9	± 4.3
Σ		0,029115	2,681283	0	324,8035	1630,631					

Information on Analysis	Results	$^{40}(r)/^{39}(k)$	$\pm 1\sigma$	J-value (Flux Monitor)	$\pm 1\sigma$	MSWD	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%,n)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
Sample = 89_VU101-F8	Age Plateau	5,01934	± 0.00225	0,003091	± 0.0000014	1,02	100	50,7	± 2.9
Material = sanidine			$\pm 0.04\%$		$\pm 0.04\%$	41%	7		
Location = FishCanyon						1,58	1 σ Confidence Limit		
Analyst = Klaudia Kuiper						1,0094	Error Magnification		
Project = VU101									
Mass Discrimination Law = LIN	Total Fusion Age	5,02036	± 0.00227	0,003091	± 0.0000014		7	52,1	± 1.4
Irradiation = VU101			$\pm 0.05\%$		$\pm 0.05\%$				
J = 0.00300000 \pm 0.00000300									
Fish Canyon = 28,201 \pm 0.023 Ma									

Tablica 4.23. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za standard F-9.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(a)[A]$	$^{37}\text{Ar}(ca)[A]$	$^{38}\text{Ar}(cl)[A]$	$^{39}\text{Ar}(k)[A]$	$^{40}\text{Ar}(r)[A]$	J-value (Flux Monitor)	$\pm 2\sigma$	$^{40}\text{Ar}(r)$ (%)	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%)	K/Ca	$\pm 2\sigma$
101_VU101-F9	*	0,002279	0,129432	0	19,51835	97,7708	± 0.0000080	99,29	7,26	64,8	± 18.1
102_VU101-F9	*	0,002579	0,434591	0	58,17939	291,9688	± 0.0000073	99,72	21,65	57,6	± 7.5
103_VU101-F9	*	0,002711	0,158405	0	36,86042	185,0472	± 0.0000074	99,55	13,72	100,1	± 25.4
109_VU101-F9	*	0,001568	1,825392	0	47,56344	239,13	± 0.0000070	99,79	17,7	11,2	± 0.4
110_VU101-F9	*	0,010688	0,402273	0	39,66968	199,0772	± 0.0000072	98,41	14,77	42,4	± 4.6
98_VU101-F9	*	0,002875	0,218778	0	28,36199	142,097	± 0.0000073	99,38	10,56	55,7	± 10.3
99_VU101-F9	*	0,005954	0,306969	0	38,51895	193,2742	± 0.0000074	99,07	14,34	54	± 8.8
Σ		0,028655	3,47584	0	268,6722	1348,365					

Information on Analysis	Results	$^{40}(r)/^{39}(k)$	$\pm 2\sigma$	J-value (Flux Monitor)	$\pm 2\sigma$	MSWD	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%,n)	K/Ca	$\pm 2\sigma$
Sample = 101_VU101-F9	Age Plateau	5,01765	± 0.00473	0,003093	± 0.0000029	1,09	100	11,9	± 4.3
Material = sanidine			$\pm 0.09\%$		$\pm 0.09\%$	36%	7		
Location = FishCanyon						2,15	2 σ Confidence Limit		
Analyst = Klaudia Kuiper						1,046	Error Magnification		
Project = VU101									
Mass Discrimination Law = LIN	Total Fusion Age	5,01862	± 0.00468	0,003092	± 0.0000029		7	33,2	± 1.3
Irradiation = VU101			$\pm 0.09\%$		$\pm 0.09\%$				
J = 0.00300000 \pm 0.00000300									
Fish Canyon = 28,201 \pm 0.023 Ma									

Tablica 4.25. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za sva 3 standarda.

Sample ID	$^{36}\text{Ar}(a)[\text{A}]$	$^{37}\text{Ar}(ca)[\text{A}]$	$^{38}\text{Ar}(c)[\text{A}]$	$^{39}\text{Ar}(k)[\text{A}]$	$^{40}\text{Ar}(r)[\text{A}]$	J-value (Flux Monitor)	$\pm 1\sigma$	$^{40}\text{Ar}(r)$ (%)	$^{39}\text{Ar}(k)$ (%)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
101_VU101-F9	*	0,002279	0,129432	0	19,51835	97,7708	$0,003098 \pm 0,0000040$	99,29	2,18	64,8	$\pm 9,0$
102_VU101-F9	*	0,002579	0,434591	0	58,17939	291,9688	$0,003092 \pm 0,0000037$	99,72	6,5	57,6	$\pm 3,7$
103_VU101-F9	*	0,002711	0,158405	0	36,86042	185,0472	$0,003091 \pm 0,0000037$	99,55	4,12	100,1	$\pm 12,7$
109_VU101-F9	*	0,001568	1,825392	0	47,56344	239,13	$0,003086 \pm 0,0000035$	99,79	5,31	11,2	$\pm 0,2$
110_VU101-F9	*	0,010688	0,402273	0	39,66968	199,0772	$0,003092 \pm 0,0000036$	98,41	4,43	42,4	$\pm 2,3$
111_VU101-F10	*	0,009631	0,389481	0	42,78376	215,4293	$0,003082 \pm 0,0000036$	98,67	4,78	47,2	$\pm 3,8$
113_VU101-F10	*	0,007513	0,372474	0	57,07977	286,844	$0,003088 \pm 0,0000037$	99,21	6,38	65,9	$\pm 4,2$
114_VU101-F10	*	0,003897	0,250954	0	33,62261	169,2161	$0,003083 \pm 0,0000040$	99,3	3,76	57,6	$\pm 6,4$
115_VU101-F10		0,014755	0,444222	0	67,26594	338,999	$0,003079 \pm 0,0000035$	98,7	7,51	65,1	$\pm 5,5$
117_VU101-F10	*	0,003012	0,227361	0	23,86679	119,7199	$0,003093 \pm 0,0000042$	99,24	2,67	45,1	$\pm 5,1$
118_VU101-F10	*	0,005584	0,472299	0	42,71166	214,6366	$0,003088 \pm 0,0000036$	99,21	4,77	38,9	$\pm 2,3$
119_VU101-F10	*	0,001826	0,204435	0	34,32321	172,3683	$0,00309 \pm 0,0000037$	99,67	3,83	72,2	$\pm 10,0$
89_VU101-F8	*	0,002286	0,176609	0	24,52984	122,9337	$0,003096 \pm 0,0000038$	99,43	2,74	59,7	$\pm 8,3$
90_VU101-F8	*	0,005239	0,5152	0	56,69063	284,7416	$0,003089 \pm 0,0000035$	99,44	6,33	47,3	$\pm 2,5$
91_VU101-F8	*	0,003361	0,400354	0	53,85877	270,2404	$0,003093 \pm 0,0000035$	99,61	6,02	57,8	$\pm 3,2$
93_VU101-F8	*	0,005633	0,537795	0	64,62384	324,8315	$0,003087 \pm 0,0000035$	99,47	7,22	51,7	$\pm 2,8$
94_VU101-F8	*	0,00398	0,309706	0	42,44266	213,0361	$0,003091 \pm 0,0000039$	99,43	4,74	58,9	$\pm 4,4$
95_VU101-F8	*	0,003217	0,371224	0	32,79428	164,3316	$0,003097 \pm 0,0000038$	99,4	3,66	38	$\pm 3,2$
97_VU101-F8	*	0,005399	0,370394	0	49,86346	250,5164	$0,003089 \pm 0,0000036$	99,34	5,57	57,9	$\pm 4,3$
98_VU101-F9	*	0,002875	0,218778	0	28,36199	142,097	$0,003097 \pm 0,0000037$	99,38	3,17	55,7	$\pm 5,2$
99_VU101-F9	*	0,005954	0,306969	0	38,51895	193,2742	$0,003093 \pm 0,0000037$	99,07	4,3	54	$\pm 4,4$
Σ		0,103988	8,51835	0	895,1295	4496,21					

Nastavak tablice 4.25. Podaci dobiveni $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za sva 3 standarda.

Information on Analysis	Results	$40(\text{r})/39(\text{k})$	$\pm 1\sigma$	J-value (Flux Monitor)	$\pm 1\sigma$	MSWD	$^{39}\text{Ar}(\text{k})$ (%,n)	K/Ca	$\pm 1\sigma$
Sample = 101_VU101-F9 Material = sandine Location = FishCanyon Analyst = Klaudia Kuiper Project = VU101 Mass Discrimination Law = LIN Irradiation = VU101 J = 0.00300000 \pm 0.00000300 Fish Canyon = 28.201 \pm 0.023 Ma	Age PlateauError Mean	5,02075	± 0.00157 $\pm 0.03\%$	0,003091	± 0.0000010 $\pm 0.03\%$	1,37 13%	92,49 20	13,6	± 2.2
	Total Fusion Age	5,02297	± 0.00135 $\pm 0.03\%$	0,003089	± 0.0000008 $\pm 0.03\%$	1,32 1,1719	1 σ Confidence Limit Error Magnification	45,2	± 0.7

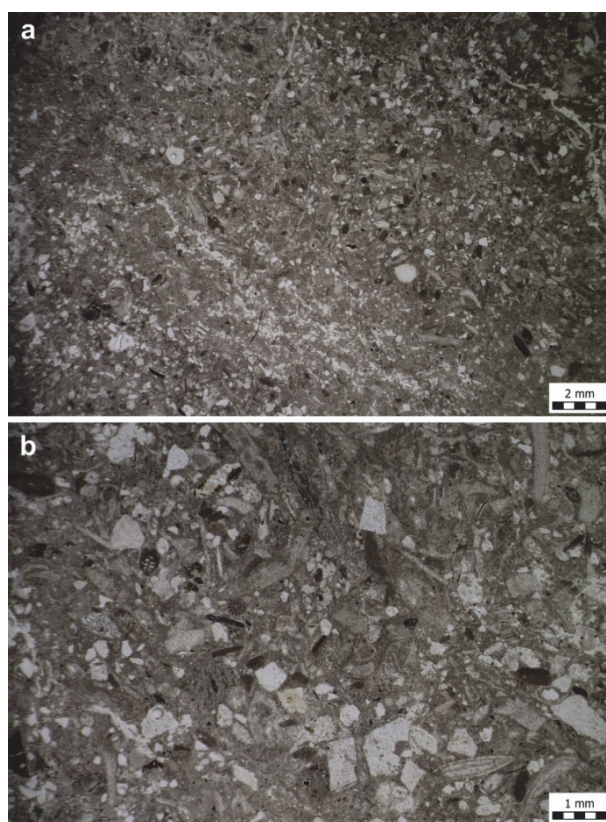
4.6. Mikroskopska analiza izbrusaka vapnenaca

Mikroskopski su analizirani izbrusci vapnenaca s lokaliteta Čučerje 1, Karivaroš, Tepčina špica, i Tepčina špica II, te slijedi njihov opis.

Čučerje-11

Pekston do grejnston s mnogobrojnim fragmentima plitkomorskih, uglavnom bentičkih, organizama (Slika 4.27). Česti su fragmenti čahura i bodlji pravilnih ježinaca (vjerojatno *Diadematidae* indet.) te uglati klasti kremenca, dok su crvene alge i mahovnjaci rjeđi. Prisutne su rijetke bentičke foraminifere sa staklastim i aglutiniranim kućicama. Fragmentiranost ostataka ukazuje na znakove pretaloživanja dok prisutni uglati fragmenti kremenca u velikom broju ukazuju na blizinu i donos s kopna.

Navedna fosilna zajednica ukazuje da se taloženje odvijalo u umjereno toplom moru na karbonatnoj rampi, plićem, ili moguće zaštićenom dijelu jer nema ili je vrlo vrlo rijedak donos planktonskih organizama.



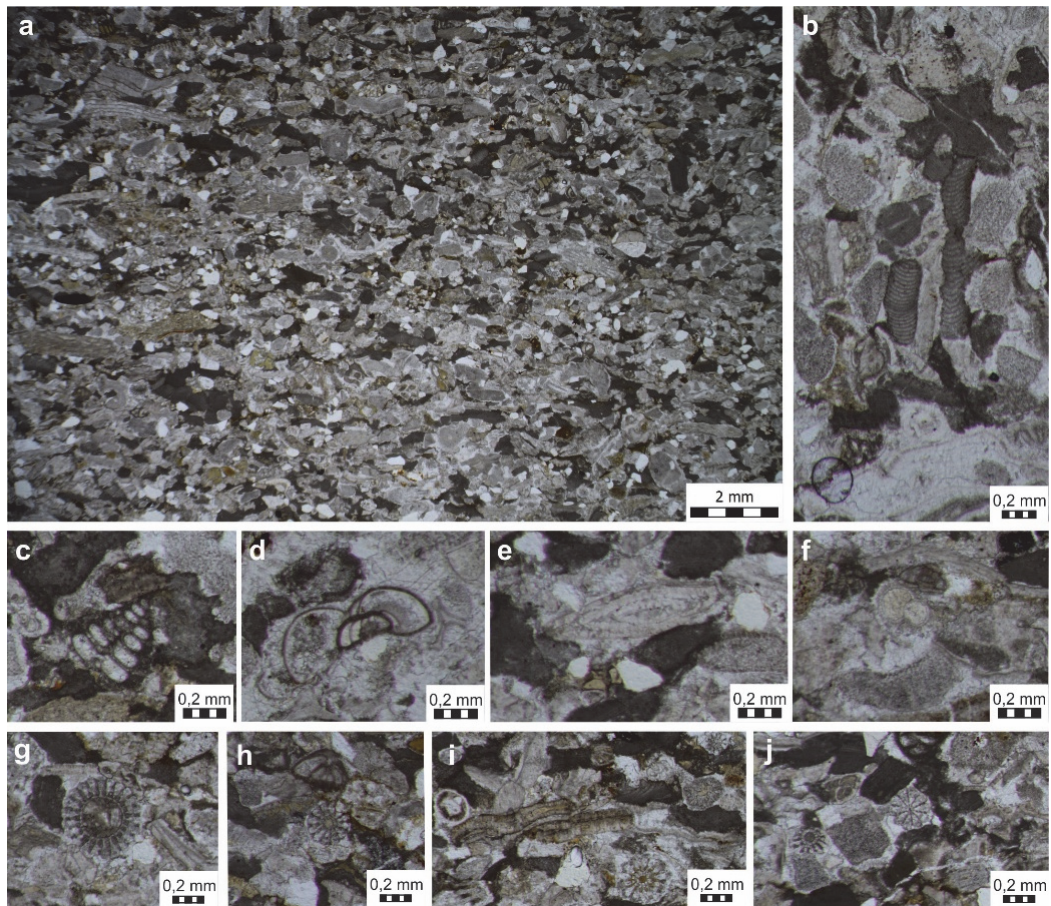
Slika 4.27. Fotografije izbruska uzorka Čučerje-11.

- a. Pekston do grejnston s različitim bioklastima i uglatim fragmentima kremenca.
- b. Učestali fragmenti bodljikaša, uglati klasti kremenca, te rijetke staklaste i aglutinirane foraminifere.

Karivaroš podina (KV-0)

Bioklastični grejnston (gusto pakirana zrna, bez cementa) s mnogobrojnim fragmentima crvenih alga, mahovnjaka, fragmentima čahura i bodlji pravilnih ježinaca (*Diadematidae* indet.), bentičkim foraminiferama sa staklastim i aglutiniranim kućicama te rijetkim planktonskim foraminiferama (Slika 4.28). Prisutna su i nezaobljena zrna kremenca, što ukazuje na blizinu i donos s kopna. Ima i zelenih glaukonitnih zrna. Vidljiva laminacija ukazuje na znakove pretaloživanja čemu u prilog ide i fragmentiranost ostataka.

Navedna fosilna zajednica ukazuje da se taloženje odvijalo u umjereno toplom moru na karbonatnoj rampi, od plitkog do srednje dubokog područja. Izmiješani materijal vjerojatno je donesen iz plitkog u dublje područje.

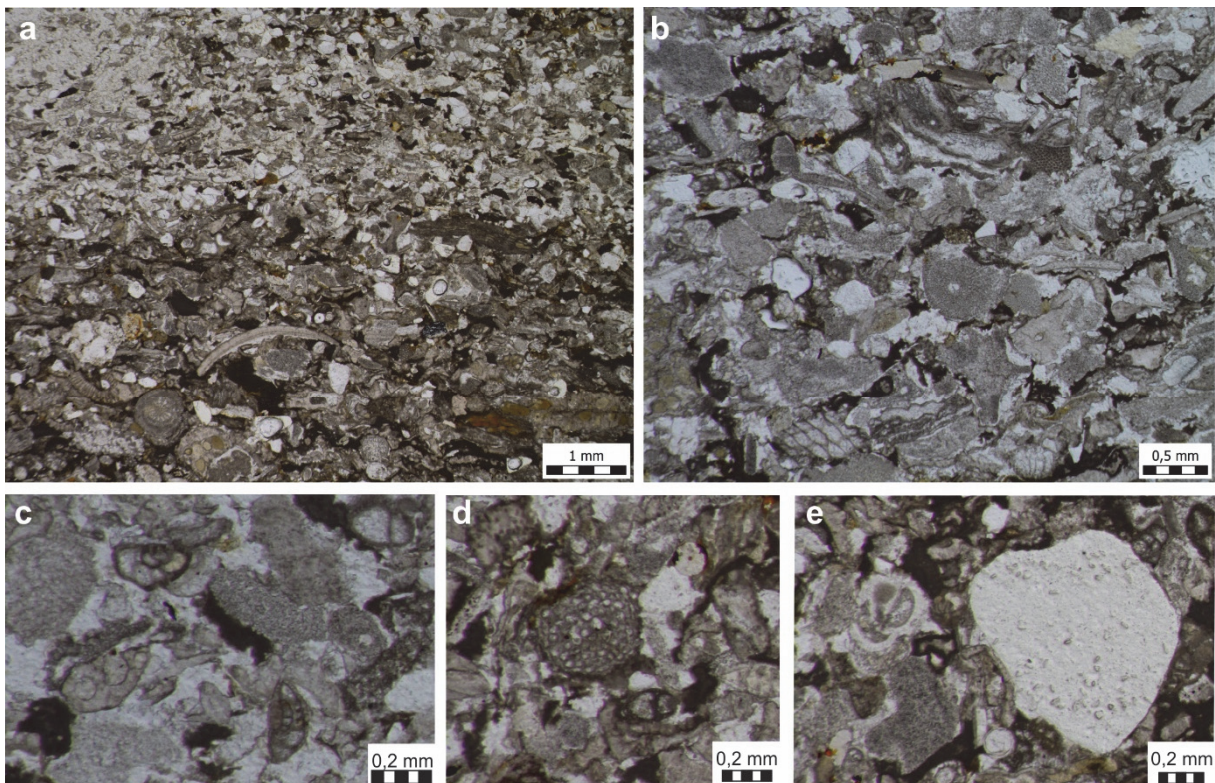


Slika 4.28. Fotografije izbruska uzorka KV-0.

- a. Uzorak KV-0, bioklastični grejnston s fragmentima crvenih algi, mahovnjaka, bodljikaša, foraminifera, te zrnima kremenca.
- b. Učestali fragmenti crvenih algi.
- c. Kosi presjek aglutinirane bentičke foraminifere.
- d. Staklasta bentička foraminifera, kosi presjek.
- e. Staklasta bentička foraminifera, kosi presjek.
- f. Presjek (kosi) kroz kućicu planktonske foraminifere.
- g – j. Raznoliki presjeci radiola, bodlji pravilnih ježinaca, vjerojatno *Diadematidae* indet.

Karivaroš proslojak 1 (KV-1) i Karivaroš proslojak 2 (KV-2)

KV-1: bioklastični grejnston (gusto pakirana zrna, bez cementa) vrlo sličan uzorku KV-0. Sadrži mnogobrojne fragmente mahovnjaka, fragmente čahura i bodlji pravilnih ježinaca (*Diadematidae* indet.), crvenih alga, bentičke foraminifere sa staklastim kućicama i aglutiniranim kućicama te rijetke planktonske foraminifere (Slika 4.29).

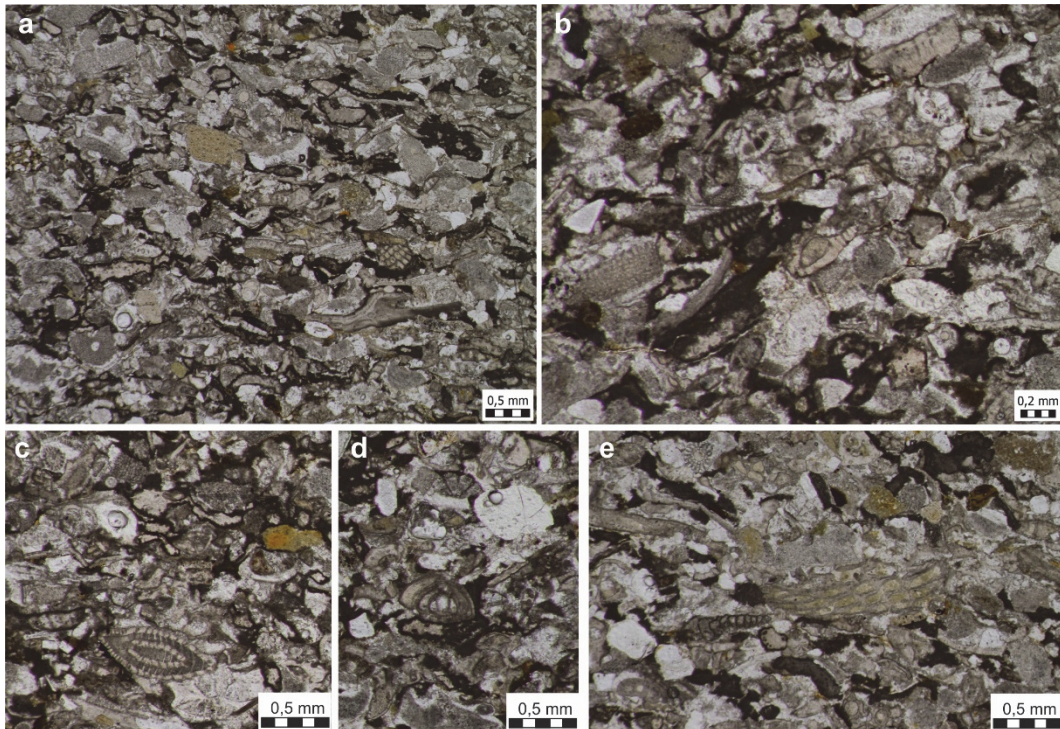


Slika 4.29. Fotografije izbruska uzorka KV-1.

- Uzorak KV-1, bioklastični grejnston s vidljivom razlikom u veličini čestica između pojedinih lamina.
- Učestali fragmenti bodljikaša i mahovnjaka.
- Bentičke foraminifere, različiti presjeci.
- Presjek mahovnjaka.
- Presjek planktonske foraminifere i djelom zaobljeno zrno kremenca.

Uzorak KV-2 (Slika 4.30) sadrži gotovo identičnu fosilnu zajednicu kao i uzorak KV-1. Oba uzorka pokazuju znakove pretaloživanja, čemu u prilog ide i fragmentiranost ostataka. Prisutna su i zrna kremenca, kojih je nešto manje u uzorku KV-2, nego u uzorku KV-1, što ukazuje na donos s kopna. Prisutna su i rijetka zrna glaukonita.

Taloženje se odvijalo u umjereno toplom moru na karbonatnoj rampi, (plićem do) srednjem dijelu. U uzorku KV-2, možda se može prepostaviti da je riječ o malo dubljem okolišu ili je donos planktona posljedica transgresije (relativnog podizanja razine mora).



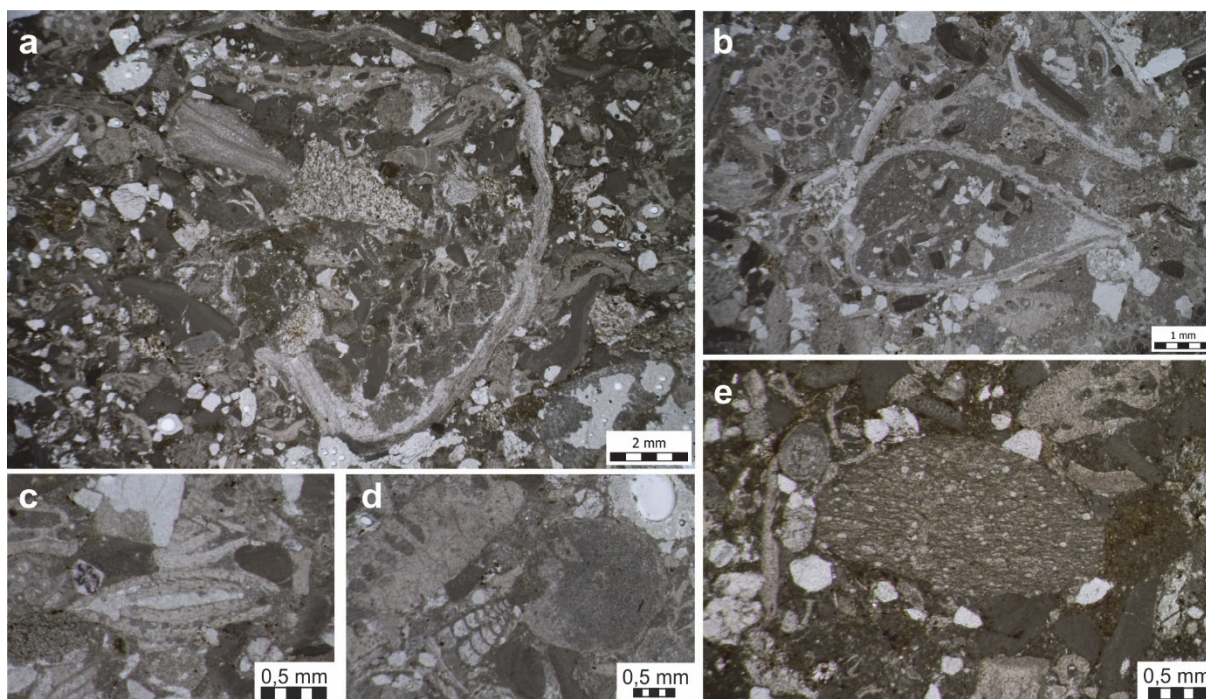
Slika 4.30. Fotografije izbruska uzorka KV-2.

- a. Uzorak KV-2, bioklastični grejnston s različitim bioklastima i zrnima kremenca.
- b. Učestali fragmenti bodljikaša, crvenih alga i foraminifera; kosi presjek aglutinirane foraminifere.
- c. Kosi presjeci staklaste bentičke i planktonske foraminifere.
- d. Kosi presjek bentičke foraminifere, i djelom zaobljeno zrno kremenca.
- e. Presjeci mahovnjaka i aglutiniranih foraminifera.

Tepčina špica podina (TŠ-1)

Bioklastični radston (gusto pakirana zrna, bez cementa), sličan uzorcima s lokaliteta Karivaroš, ali s većom dimenzijom čestica. Sadrži mnogobrojne fragmente crvenih alga, mahovnjaka, fragmente čahura pravilnih ježinaca, bentičke foraminifere sa staklastim i aglutiniranim kućicama, zatvorene oklope ostrakoda i fragmente ljuštura školjkaša (Slika 4.31). Prisutne su i alohtone čestice, s laminiranom građom. Prisutna zrna kremenca, ukazuju na blizinu i donos s kopna. Fragmentiranost ostataka ukazuje na znakove pretaloživanja.

Taloženje se odvijalo u umjereno toplom moru na karbonatnoj rampi, plićem dijelu. Zatvoreni oklopi ostrakoda ukazuju na relativno brzu sedimentaciju.



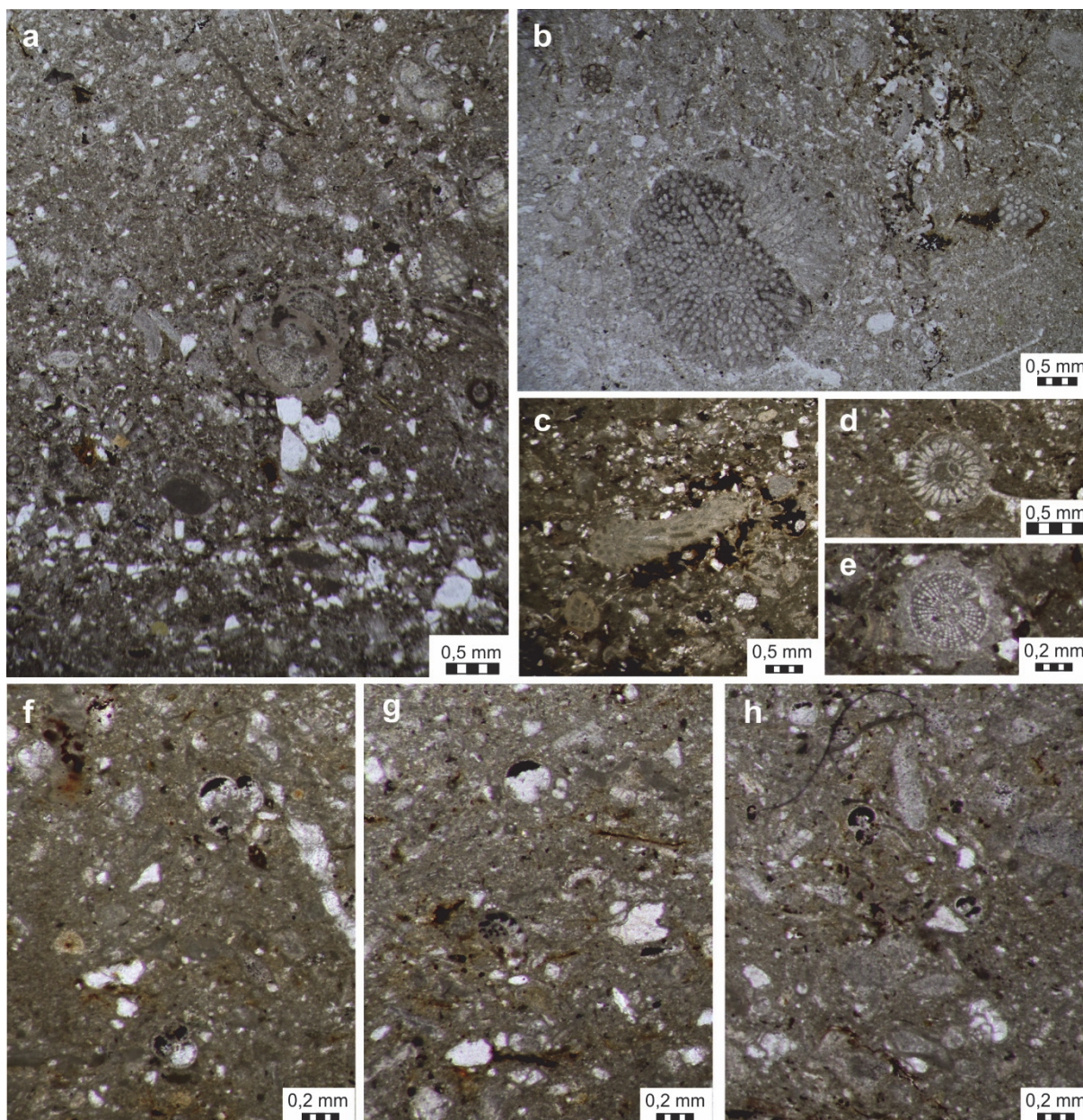
Slika 4.31. Fotografije izbruska uzorka TŠ-1.

- a. Uzorak TŠ-1, bioklastični radston s vidljivim fragmentima crvenih alga, mahovnjaka, ježinaca, ljuštura školjkaša, zrnima kremenca
- b. Presjek oklopa ostrakoda i presjek mahovnjaka.
- c. Kosi presjek staklaste foraminifere.
- d. Presjek aglutinirane biserijalne foraminifere, fragmenti čahura ježinaca i mahovnjaka.
- e. Alohtoni zaobljeni klast s vidljivom laminiranom građom.

Tepčina špica II podina (TŠ-II-pod)

Bioklastični vekston do pekston s mikritnom osnovom, sličan uzorku *Čučerje-11*, ali s više planktonskih organizama. Bioklasti su često fragmentirani, vjerojatno kao posljedica pretaloživanja, na što ukazuje i laminacija kao posljedica različitog donosa materijala te geopetalno punjenje koje se nalazi unutar kućica planktonskih, ali i bentičkih foraminifera. Prisutna su i zrna kremenca, što ukazuje na blizinu i donos s kopna. Mikrofosilnu zajednicu čine fragmenti mahovnjaka, čahura i bodlji pravilnih ježinaca (*Diadematidae* indet. i *Eucidaris* sp.), bentičke foraminifere sa staklastim i aglutiniranim kućicama te razne planktonske foraminifere (Slika 4.32).

Taloženje se odvijalo najvjerojatnije u umjerenom toplom moru na karbonatnoj rampi, dubljem dijelu jer je izmiješan autohton i alohton materijal, donesen iz plitkog u dublje područje.



Slika 4.32. Fotografije izbruska uzorka TŠ-II-pod.

- a. Uzorak TŠ-II-pod, bioklastični vekston-pekston s vidljivom razlikom u veličini čestica unutar preparata.
- b, c. Učestali fragmenti mahovnjaka, različiti presjeci.
- d, e. Presjek bodlje pravilnog ježinca (radiola), vjerojatno *Diadematidae* indet.
- e. Presjek bodlje pravilnog ježinca (radiola), vjerojatno *Eucidaris* sp.
- f, h. Planktonske globigeridne foraminifere s vidljivim geopetalnim punjenjem.
- g. Planktonska foraminifera s vidljivim geopetalnim punjenjem i presjek planispiralne bentičke foraminifere s vidljivim geopetalnim punjenjem

4.7. Rezultati paleontoloških analiza

U ovom je poglavlju dan pregled paleontoloških analiza po pojedinim lokalitetima. Na lokalitetima Lončarski vis, Gornja Jelenska, Poljanska i Samci uzorkovani su samo tufovi bez podinskih i krovinskih naslaga tako da za te lokalitete nisu provedene paleontološke analize.

4.7.1. Jovac

Analiziran je uzorak *Jovac – podina* u kojem su određeni dijelovi talusa algi, rizoliti, jedna bentička foraminifera, dobro očuvane odvojene i cijele adultne ljušturice vrste *Herpetocypris* sp. U sitnijoj frakciji očuvane su cijele ljušturice roda *Cypria* i *Potamocypris*.

4.7.2. Paripovac

U uzorku *Paripovac – podina* određeni su otoliti, dijelovi ribljeg skeleta i jedna pretaložena planktonska foraminifera *Praeorbulina*?. Analizom peluda određena je pelud *Sapotaceae*, *Taxodium* i *Carya*. Značajan je i udio zelene slatkovodne alge *Botryococcus* sp. i *Pediastrum boryanum* (Turpin) Menegh, 1840 koji ukazuju na slatkovodni okoliš.

U uzorku krovine *Paripovac – krovina* određeni su također otoliti i dijelovi ribljeg skeleta te kosti najvjerojatnije žaba i kliješta račića, dok su palinološkom analizom određene uz spomenute vrste iz podine i spore paprati *Polypodiaceoisporites* sp. te pelud *Pinus* i *Poaceae*.

4.7.3. Sjeničak

U uzorku *Sjeničak – podina* određena je bogata i odlično očuvana slatkovodna ostrakodna zajednica u kojoj dominira rod *Dinarocythere*, a nalaze se i ljušturice roda *Herpetocypris*, *Pontoniella*, *Darwinula* i *Cypridopsis*. Osim ljušturica ostrakoda u uzorku se nalaze limonitizirane oogonije hara i dijelovi zavojnica gastropoda te rizoliti. Slatkovodna fauna posebno je dobro očuvana (konzervirana zbog sloja tufa iznad sedimenta). Palinološkom analizom određene su spore paprati *Laevigatosporites* sp. te pelud *Carya*, *Taxodium*, *Pinus* kao i zelene slatkovodne alge *Botryococcus* sp. tolerantne na povišenje saliniteta.

U uzorku krovine određena ostrakodna fauna je malobrojnija i lošije očuvana od faune iz podine. Ostrakodne ljušturice su deformirane, zapunjene i teško odredive. Najviše ima cijelih ljušturica što je indirektni dokaz za brzo taloženje. Ostrakodna fauna je slična fauni kao u

uzorku podine, ali u ovom uzorku nema ljušturica roda *Dinarocythere*. Određen je pelud *Pinus*, *Picea*, *Ulmus* i *Carya*.

4.7.4. Laz

Lokalitet: Laz

Analizirana su četiri uzorka: *Laz-1* (podina), *Laz-2* (neposredna podina sloja tufa), *Laz-5* (neposredna krovina sloja tufa) i *Laz-6* (krovina). Točna pozicija mjesta uzorkovanja unutar stupa nalaze se na Slici 4.5.

U uzorku *Laz-1* nađene su loše očuvane planktonske i bentičke foraminifere, kliješta račića i ljušturice ostrakoda. Ostrakodne ljušturice su deformirane i kalcificirane što otežava determinaciju na razini vrste te je determinacija ostrakodne faune bila moguća jedino na generičkoj razini. Određeni su pripadnici roda *Herpetocypris*, *Candona*, *Cypria* i nekoliko ljušturica iz porodice *Leptocytheridae*. Palinološkom analizom određene su spore paprati *Polypodium* i *Lygodium* te brojni pelud konifera (uglavnom *Pinus*).

U uzorku *Laz-2* je nađen dio rakovih kliješta, dvije velike ostrakodne ljušturice *Herpetocypris* sp. te nekoliko većih dijelova ljušturice koji pripadaju istom rodu. Palinološkom analizom određene su spore paprati *Polypodium* te brojni pelud konifera (uglavnom *Pinus*).

U uzorku neposredne krovine tufa *Laz-5* određene su ostrakodne ljušturice koje pripadaju rodovima *Cypria*, *Herpetocypris*, *Heterocypris*, *Candona*, *Pontoniella* i jedna ljušturica iz porodice *Leptocytheridae*. Palinološkom analizom određene su spore paprati *Polypodium* te brojni pelud konifera (uglavnom *Pinus*) i zelene slatkovodne alge *Botryococcus* sp. tolerantne na bočate uvjete.

U uzorku *Laz-6* nađena je jedna planktonska foraminifera, kliješta raka i dijelovi krupnijih ostrakoda roda *Herpetocypris*, *Dolerocypris* i sitnije ljušturice iz porodice *Leptocytheridae*. Palinološkom analizom određene su spore paprati *Verrucingulatisporites* sp. i pelud konifera *Pinus*.

4.7.5. Čučerje

U ovom su potpoglavlju prikazani rezultati paleontoloških analiza uzoraka s izdanaka Čučerje-1 i Čučerje-2. S izdanka Čučerje-1 analizirani su uzorci podine i krovine tufa s oznakama Čučerje-11 i Čučerje-14 (Slika 4.6), dok je na izdanku Čučerje-2 analizirana samo krovina tufa pod oznakom Čučerje-23.

Uzorak *Čučerje-11*, u zajednici vapnenačkog nanoplanktona sadrži rijetke, relativno dobro očuvane forme s *Helicosphaera cf. waltrans* (Tablica 4.26). Sediment sadrži i *Sphenolithus cf. heteromorphus* te se na osnovu pojave *H. cf. waltrans* može korelirati s donjim dijelom NN5 zone. U zajednici prevladava *C. pelagicus*, što ukazuje na priobalnu sredinu taloženja, vjerojatno sa jakim *upwelling* karakteristikama.

Uzorak iz krovine *Čučerje-14* je bogat dobro očuvanim nanoplanktonskim vrstama s brojnim malim retikulofenestrama (*R. minuta*) i vrstom *H. carteri*. Uzorak sadrži zajednicu niskog diverziteta, vjerojatno uvjetovanu ograničenim paleoekološkim uvjetima. Brojne male retikulofenestre, zajedno s vrstom *H. carteri* ukazuju na priobalnu sredinu taloženja. Uzorak se stratigrafski može smjestiti u donji dio zone NN5, iako *S. heteromorphus* (zonalni marker za NN5) nije pronađen u uzorku.

Određene vrste planktonskih foraminifera (Tablica 4.27) ukazuju na badensku starost, najvjerojatnije srednji baden, međutim tipična zajednica srednjeg badena nije ustanovljena.

Od bentičkih foraminifera zabilježeni su rijetki primjerci vrsta *Cibicidoides pseudoungeriana* (d'Orbigny) i *Bolivina dilatata* (Reuss). Zastupljenost bentičkih foraminifera nije dovoljna za interpretaciju okoliša.

Palinološkom analizom osim brojnog peluda četinjača, određen je i broj anemofilnih pelud obalnog drveća *Carya* i spore paprati *Polypodium*, dok su marinske dinociste *Homotryblium tenuispinosum* Davey i Williams, 1966 rijetke.

U uzorku *Čučerje-23*, u nanoplanktonskoj zajednici nađene su rijetke, relativno dobro očuvane forme s *H. cf. waltrans*. Uzorak je bogat s vrstom *Pontosphaera multipora*, koja je česta u priobalnim uvjetima taloženja. Stratigrafski, uzorak najvjerojatnije pripada donjem dijelu NN5 zone, iako je vrsta *S. heteromorphus* odsutna.

Određena zajednica planktonskih foraminifera (Tablica 4.27) slabog je biodiverziteta, a forme su utvrđene isključivo u najsitnijoj frakciji sita što bi moglo ukazivati na nepovoljne uvjete okoliša. *Turborotalita quinqueloba* nešto je šireg raspona, a *Globigerinita uvula* uglavnom je badenska forma. Relativno puno primjeraka *Cassigerinella* sp. moglo bi ukazivati na donji baden, no također se može raditi i o pretaloženim kućicama u mlađe naslage (srednji baden). Od bentičkih foraminifera zabilježeni su rijetki primjerci vrsta *Cibicidoides pseudoungeriana* (d'Orbigny) i *Bolivina dilatata* (Reuss). Zastupljenost bentičkih foraminifera nije dovoljna za interpretaciju okoliša.

Palinološkom analizom određen je broj anemofilnih pelud četinjača, pelud obalnog drveća *Carya* i spore paprati *Polypodium* kao i marinske dinociste *Cribroperidinium tenuitabulatum* (Gerlach, 1961) Helenes, 1984, *Lingulodinium machaerophorum* (Deflandre i Cookson, 1955) Wall, 1967,

Cleistosphaeridium placacanthum Deflandre i Cookson, 1955 i *Operculodinium* sp. Uzorak pripada zoni *Cribroperidinium tenuitabulatum* (Cte, Bakrač i dr., 2012), tj. donjem badenu ili možda karpatu.

4.7.6. Karivaroš

Uzorci s lokaliteta Karivaroš ne sadrže vapnenački nanoplankton, jedino su u uzorku *Karivaroš – krovina* nađene rijetke relativno dobro očuvane vrste *C. pelagicus* i *R. minuta* te brojni biljni ostaci na temelju kojih nije moguća preciznija stratigrafska odredba od raspona paleocen-miocen.

U krupnoj frakciji (>200 µm) zajednica fosila vrlo je oskudna i loše sačuvana (povećan udio karbonatne komponente, pretaloženo?). Osim rijetkih planktonskih i bentičkih foraminifera prisutni su i ostaci bodljica ježinaca. Od bentičkih foraminifera zapaženi su rodovi *Amphistegina*, *Asterigerinata* i *Florilus*. Od planktonskih formi utvrđena je vrsta *Globigerinoides quadrilobatus*. U frakciji 125-200 µm zabilježeno je nešto primjeraka planktonskih foraminifera: *Globorotalia* sp., *Globigerina tapuriensis*, te juvenilne forme. U najsitnijoj frakciji (63-125 µm) utvrđeno je tek nešto juvenilnih oblika planktonskih foraminifera.

4.7.7. Tepčina špica

Na lokalitetu Tepčina špica u tri uzorka krovine (*TS-6*, *TS-7* i *TS-8*, Slika 4.9) nađene su brojne zajednice s dobro očuvanim vapnenačkim nanoplanktonom u kojima dominiraju vrste: *R. minuta*, *C. pelagicus* i *H. carteri* (tablica 4.26). Stratigrafski važna vrsta *H. waltrans* je nađena u uzorcima te se može korelirati s donjim dijelom NN5 zone iako *S. heteromorphus* nije nađen u uzorcima.

U uzorku *TS – 6* u krupnoj frakciji (>200 µm) utvrđeni su rijetki ostrakodi i bodljice ježinaca. U frakciji 125-200 µm zabilježene su rijetke i loše sačuvane planktonske (*Globigerina* sp.) i bentičke foraminifere (*Cibicidoides* sp., *Heterolepa* sp.) U najsitnijoj frakciji (63 – 125 µm) prisutne su loše sačuvane planktonske i bentičke forme.

U uzorku *TS – 7* u krupnoj frakciji (>200 µm) zabilježene su relativno rijetke loše sačuvane bentičke foraminifere (*Elphidium* sp.) i ostrakodi. U frakciji 125-200 µm prisutne su planktonske (*Globigerina* sp.) i bentičke foraminifere (*Heterolepa* sp. i *Melonis* sp.) niskog

stupnja sačuvanosti. U najsitnijoj frakciji (63-125 µm) prisutne su loše sačuvane planktonske foraminifere (juvenilni oblici) i spikule spužvi.

U uzorku TS – 8 u krupnoj frakciji (>200 µm) utvrđene su krhotine briozoa, ostrakodi, bodljice ježinaca i miliolide. U frakciji 125-200 µm zajednica planktonskih i bentičkih foraminifera je oskudna i loše očuvana. Uz foraminifere prisutne su i bodljice ježinaca.

Palinološkom analizom određena je prazinoficejska fikoma *Tythyodiscus mecsekensis* Nagy, 1965 koja se nalazi u Panonskom bazenu tijekom karpata i badena.

4.7.8. Tepčina špica - II

Na lokalitetu Tepčina špica II u uzorku podine su nađene rijetke, relativno dobro očuvane forme vapnenačkog nanoplanktona (Tablica 4.26), uz biljne ostatke. Pojava vrste *S. heteromorphus* omogućava odredbu nanoplanktonske zone NN5.

4.7.9. Nježić

Na izdanku Nježić uzeti su uzorci podinskih i krovinskih naslaga tri sloja tufa pod oznakama: *Nježić A – podina*, *Nježić A – krovina*, *Nježić B – podina*, *Nježić B – krovina* i *Nježić C – podina*, *Nježić C – krovina* (Slika 4.10).

Uzorci s lokaliteta Nježić su bogati vrlo dobro očuvanim formama vapnenačkog nanoplanktona (Tablica 4.26). U zajednici prevladavaju retikulofenestre malih dimenzija (ispod 3µm) i *Coccolithus pelagicus*. Na osnovu prisutnosti zonalnog markera *Sphenolithus heteromorphus* i odsutnosti *Helicosphaera ampliaperta* (NN4 zonalni marker), stratigrafski, uzorci pripadaju nanoplanktonskoj zoni NN5. Slična je zajednica nađena u bušotini Baden-Soos u bečkom bazenu (Ćorić i Hohenegger, 2008). Zajednica s čestim retikulofenestrama malih dimenzija ukazuje na epikontinentalnu morsku sredinu i relativno dobro stratificirani vodeni stup. U uzorku *Nježić C – podina* uz zajednicu vapnenačkog nanoplanktona koja je vrlo slična u svim uzorcima s ovog lokaliteta nađene su i brojne dijatomeje, koje ukazuju na povećanu koncentraciju hranjivih tvari.

Zajednica planktonskih foraminifera u uzorku *Nježić A – podina* je raznolika i dobro očuvana. S obzirom na određene vrste (Tablica 4.27) može se zaključiti da se radi u donjem badenu, točnije o donjem dijelu donjeg badena - zona *Praeorbulina sicana* M5 koja je ekvivalentna NN4 nanoplanktonskoj zoni. U uzorku iz krovine *Nježić A – krovina* zajednica

planktonskih foraminifera je relativno loše očuvana i slabijeg biodiverziteta. Starost također odgovara donjem badenu – zona *Praeorbulina sicana* (M5, NN4).

U uzorku *Nježić B – podina* planktonske foraminifere su relativno dobro očuvane, nešto manjeg stupnja biodiverziteta. Prevladavaju primjerci roda *Paragloborotalia*. Zajednica odgovara starosti donjeg badena – zona *Praeorbulina sicana* (M5, NN4). U uzorku iz krovine *Nježić B – krovina* planktonske foraminifere su relativno dobro očuvane. Zajednica odgovara starosti donjeg badena – zona *Praeorbulina sicana*, međutim vjerojatno radi se o nešto mlađem dijelu donjeg badena s obzirom da se ovdje javljaju primjerci iz grupe *Praeorbulina glomerosa*. Palinološka analiza je napravljena na dva uzorka. U uzorku *Nježić B – podina* osim rijetkih marinskih dinocista tolerantnih na smanjeni salinitet *Polysphaeridium zoharyi* (Rossignol, 1962; Bujak i dr., 1980), nađene su i zelene slatkovodne alge *Botryococcus* sp. tolerantne na bočate uvjete. U uzorku krovine *Nježić B – krovina* uz brojne marinske dinociste tolerantne na smanjeni salinitet *P. zoharyi*, nađene su i rijetke fikome prazinofoceja *Hidasia* sp. Naslage pripadaju zoni *Polysphaeridium zoharyi – Lingulodinium machaerophorum* (Pzo-Lma, sarmatu, prema Bakrač i dr., 2012.). Prema određenim vrstama može se pretpostaviti za uzorak iz podine da se taloženje odvijalo na šelfu pod jakim terigenim utjecajem, dok se za krovinski dio odvijalo na šelfu pod vrlo slabim terigenim utjecajem (stratificirana laguna?) u umjereno toploj klimi.

Dobro očuvana zajednica planktonskih foraminifera u uzorku *Nježić C – podina* ukazuje na donjobadensku starost – zona *Praeorbulina sicana* (vjerojatno gornji dio donjeg badena). U uzorku krovine *Nježić C – krovina* zajednica planktonskih foraminifera je raznolika i dobro očuvana. U ovom je uzorku zamijećena vrsta *Orbulina suturalis* koja bi označavala početak zone *Orbulina suturalis* (M6). U ovom uzorku ima najviše jedinki roda *Praeorbulina*. Za detaljniju odredbu potrebno je na elektronskom mikroskopu utvrditi strukturu stijenke pa su pronađeni primjerci imenovani kao *Orbulina cf. suturalis*.

U analiziranim uzorcima s lokliteta *Nježić* utvrđena je izuzetno raznolika i jedinkama bogata zajednica bentičkih foraminifera sa 27-36 vrsta. Također utvrđeno je dosta fragmenata briozoa, bodlji ježinaca i komadića čahura pravilnih ježinaca. Dominiraju vrste *Cibicidoides pseudoungeriana* (d'Orbigny), *Bolivina dilatata* (Reuss) i *Cassidulina laevigata* (d'Orbigny). Okoliš je taloženja bio je srednji do vanjski šelf, a uvjeti na morskom dnu su varirali na granici srednje oksičnih do visoko oksičnih. Udio planktonskih foraminifera unutar zajednica je izuzetno visok 81 – 94%. Na ovom lokalitetu uočena je vrlo brza transgresija.

4.7.10. Požeška gora

Na lokalitetu Požeška gora, uzeta su dva uzorka podinskih naslaga, *Požeška gora (-10)* i *Požeška gora (-5)* te jedan uzorak krovinskih naslaga pod oznakom *Požeška gora – krovina*.

U uzorku „Požeška gora (-10)“ od vapnenačkog nanoplanktona dominiraju mali retikulofenestridi te vrsta *Helicosphaera carteri*. Prisutnost vrste *S. heteromorphus* omogućava odredbu NN5 zone. U uzorku nije određena *Helicosphaera waltrans* te se vjerojatno radi o gornjem dijelu NN5 zone.

Zajednica planktonskih foraminifera (tablica 4.27) ukazuje na badensku starost naslaga, međutim nedostaju zonalni markeri. Na temelju prepoznatih vrsta eventualno se može pretpostaviti srednje badenska starost naslaga (M6).

Uzorak *Požeška gora (-5)* je sličan uzorku *Požeška gora (-10)* s tim da u njemu dominira vrsta *Reticulofenestra minuta*. Temeljem odsutnosti *H. waltrans* i prisutnosti *S. heteromorphus* određena je pripadnost gornjem dijelu NN5 zone.

Prisutne su bodlje ježinaca, fragmenti briozoa, dok su spikule spužvi nađene u najsitnijoj frakciji. Udio planktonskih foraminifera unutar zajednice iznosi 21%. Ukupno je utvrđeno 19 vrsta bentičkih foraminifera, a dominiraju vrste *Cibicidoides pseudoungeriana* (d'Orbigny) i *Heterolepa dutemplei* (d'Orbigny). U odnosu na lokalitet Nježić ovo je plići okoliš (cca. unutrašnji-srednji šelf), a transgresija je postupnija nego na prije spomenutom lokalitetu.

U krovini su nađene rijetke, dobro očuvane forme nanoplanktona, spikule, kristali kalcita, biljni ostaci i fragmenti dijatomeja. Nije nađen niti jedan zonalni marker koji bi omogućio pouzdanu stratigrafsku odredbu tog krovinskog dijela.

Na temelju foraminiferske zajednice može samo pretpostaviti badenska starost no prisutnost gotovo isključivo bentičkih foraminifera posebno miliolida te roda *Elphidium* ukazuje na plitki marinski okoliš.

Tablica 4.26. Određene vrste vapnenačkog nanoplanktona odabranih uzoraka.

Nanofosili	Njezić A - podina		Njezić A - krovina		Njezić B - podina		Njezić B - krovina		Njezić C - podina		Njezić C - krovina		PG (-10)		PG (-5)		PG - krovina		Čučerje 1 - podina		Čučerje 1 - krovina		Čučerje 2 - krovina		TS - II - podina		TS - 6		TS - 7		TS - 8									
	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-								
<i>Braarudosphaera bigelovi</i> (Gran i Braarud, 1935) Deflandre, 1947	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-						
<i>Coccolithus pelagicus</i> (Wallich 1877) Schiller, 1930	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-				
<i>Coronosphaera mediterranea</i> (Lohmann 1902) Gaarder, u Gaarder i Heimdal, 1977	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-				
<i>Cyclicargolithus floridanus</i> (Roth i Hay u Hay i dr., 1967) Bukry, 1971	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-				
<i>Helicosphaera carteri</i> (Wallich, 1877) Kamptner, 1954	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-		
<i>Helicosphaera euphratis</i> Haq, 1966	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-		
<i>Helicosphaera granulata</i> (Bukry i Percival, 1971) Jafar i Martini, 1975	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-		
<i>Helicosphaera minuta</i> Muller, 1981	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-		
<i>Helicosphaera</i> sp.	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-		
<i>Helicosphaera walbersdorfensis</i> Muller, 1974	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Helicosphaera wallichii</i> (Lohmann 1902) Okada i McIntyre, 1977	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Helicosphaera waltrans</i> Theodoridis, 1984	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Pontosphaera multipora</i> (Kamptner, 1948 ex Deflandre, 1954) Roth, 1970	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Pontosphaera</i> sp.	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Reticulofenestra gelida</i> (Geitzenauer, 1972) Backman, 1978	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Reticulofenestra haqii</i> Backman, 1978	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Reticulofenestra minuta</i> Roth, 1970	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Reticulofenestra pseudumbilicus</i> (Gartner, 1967) Gartner, 1969	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Rhabdosphaera sicca</i> (Stradner, 1963) Fuchs i Stradner, 1977	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Sphenolithus heteromorphus</i> Deflandre 1953	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Sphenolithus moriformis</i> (Bronnimann i Stradner, 1960) Bramlette i Wilcoxon, 1967	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Sphenolithus</i> sp.	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Triquetrorhabdulus milowii</i> Bukry, 1971	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Triquetrorhabdulus</i> sp.	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Umbilicosphaera jafari</i> Muller, 1974	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>Umbilicosphaera rotula</i> (Kamptner, 1956) Varol, 1982	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-

Tablica 4.27. Određene vrste planktonskih foraminifera odabranih uzoraka.

Planktonske foraminifere	Nježić A - podina	Nježić A - krovina	Nježić B - podina	Nježić B - krovina	Nježić C - podina	Nježić C - krovina	PG (-10)	PG (-5)	PG - krovina	Čučerje 1 - krovina	Čučerje 2 - krovina	TS - 6	TS - 7	TS - 8
<i>Cassigerinella</i> sp.	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-
<i>Globigerina bulloides</i> (d'Orbigny)	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
<i>Globigerina</i> cf. <i>tarchanensis</i> (Subbotina i Chutzieva)	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	-	+
<i>Globigerina</i> cf. <i>eamesi</i> (Blow)	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Globigerina</i> cf. <i>praebulloides</i> (Blow)	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Globigerina</i> cf. <i>subcretacea</i> (Lomnicki)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
<i>Globigerina concina</i> (Reuss)	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
<i>Globigerina</i> sp.	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	+	+	+
<i>Globigerinella obesa</i> (Bolli)	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-
<i>Globigerinita</i> cf. <i>uvula</i> (Ehrenberg)	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+	-	-	-
<i>Globigerinita glutinata</i> (Egger)	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Globigerinoides quadrilobatus</i> (d'Orbigny)	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
<i>Globigerinoides sacculifer</i> (Brady)	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Globigerinoides trilobus</i> (Reuss)	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Globigerna drury</i> (Akers)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
<i>Globoquadrina altispira</i> (Cushman i Jarvis)	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
<i>Globoquadrina</i> sp.	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
<i>Globorotalia bykovae</i> (Aisenstat)	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Globorotalia scitula</i> (Brady)	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Orbulina</i> cf. <i>suturalis</i> (Brönnimann)	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Paragloborotalia acrostoma</i> (Wezel)	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Paragloborotalia mayeri</i> (Cushman i Ellisor)	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Praeorbulina glomerata circularis</i> (Blow)	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Praeorbulina glomerata curva</i> (Blow)	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Praeorbulina glomerata glomerata</i> (Blow)	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Praeorbulina sicana</i> (de Stefani)	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Tenuitelinata</i> sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
<i>Tenuitellinata angustiumbilitata</i> (Bolli)	-	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Turborotalita quinqueloba</i> (Natland)	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+

5. RASPRAVA

Ovo poglavlje donosi sintetički osvrt na rezultate prezentirane u prethodnom poglavlju. Posebna pozornost posvećena je usporedbi kemijskog i modalnog sastava istraživanih tufova, rezultatima radiometrijskih istraživanja te mogućem geotektonskom smještaju tufova utemeljenom na geokemijskim podacima. U konačnici je dan i kontekst evolucije taložnog prostora Sjevernohrvatskog bazena promotren kroz prizmu obrađenih tufova.

5.1. Kemijski i modalni sastav tufova

Tuf je naziv za stijenu sastavljenu od uglavnom litificiranog vulkanskog pepela. Čine ga čestice vitroklasta, kristaloklasta i litoklasta dimenzija manjih od 2 mm (Fisher i Schmincke, 1984). Magmatske stijene se mogu klasificirati na nekoliko načina. Osnovna je podjela prema mjestu postanka na intruzivne i efuzivne stijene. Intruzivne stijene nastaju u unutrašnjosti Zemlje sporim hlađenjem magme, dok efuzivne stijene nastaju brzim hlađenjem lave na Zemljinoj površini ili blizu površine. Efuzivne stijene koje su nastale brzim hlađenjem odlikuju se porfirnom strukturom jer su iz ukupne količine lave kristalizirali poneki minerali dok se ostatak skrtnuo u amorfnu masu koja se naziva vulkansko staklo. Magmae se mogu dodatno klasificirati prema kemijskom i mineralnom sastavu. Podjela prema kemijskom sastavu zasniva se na ukupnom sadržaju SiO_2 (kiselosti). Ultrabazične stijene sadrže manje od 45% SiO_2 , bazične od 45 do 52% SiO_2 , neutralne od 52 do 63% SiO_2 i kisele više od 63% SiO_2 . Mineralni sastav određuje različite vrste stijena unutar ultrabazičnih, bazičnih, neutralnih i kiselih stijena. Kod tufova podjela po mineralnom sastavu nema smisla jer ih gotovo u cijelosti čini vulkansko staklo pa se klasificiraju temeljem kemijskog sastava. Vulkansko staklo je metastabilno i relativno se lako alterira. Česti alteracijski produkti vulkanskog stakla su minerali glina i zeoliti.

Kemijski sastav magme određuje viskoznost lave. Bazične magme imaju nizak sadržaj silicija, viskozne su i one se izlaskom na površinu sporo kreću, teku. Neutralne i kisele magme imaju visok sadržaj silicija, višeg su viskoziteta od bazičnih, bogate lako hlapljivim komponentama (volatilima) i u kontaktu s vodom mogu stvoriti eksplozivne vulkanske erupcije gdje lava ne teče nego se prilikom erupcije u zrak izbacuje vrlo velika količina vulkanoklastičnog materijala različite veličine čestica. Veličina čestica kao i debljina vulkanoklastičnih naslaga se smanjuje udaljavanjem od izvorišta erupcije. Najsitnije čestice vulkanskog pepela mogu se naći i na udaljenostima većim od 1000 km od izvorišta erupcije

(Fisher i Schmincke, 1984). Neutralne i kisele magme povezane su s konvergencijom dviju ploča i subdukcijom. Uslijed subdukcije dolazi do parcijalnog taljenja kore. Nastaje magma andezitskog neutralnog sastava koja putuje kroz koru prema površini, a na tom putu može doći do diferencijacije magme, asimilacije stijena te miješanja s drugim tipovima magme.

Na osnovu rezultata rendgenske difrakcijske analize, zajednice teških minerala i kalcimetrije tufovi na istraživanom području Sjevernohrvatskog bazena mogu se podijeliti u tri skupine: neizmjenjene, djelomično izmijenjene i u potpunosti izmijenjene tufove (bentonite). Stupanj izmijenjenosti je kvantificiran izračunavanjem CCPI alteracijskog indeksa (Tablica 4.10) te potvrđen rezultatima rendgenske difrakcijske analize (Tablica 4.4) i prikazan kroz tipične rendgenogramе uzoraka pojedinih skupina (poglavlje 4.2).

Prvoj skupini pripadaju tufovi s lokaliteta Nježić kojeg dominantno čine čestice vulkanskog stakla (Tablica 4.4, Slika 4.15, 4.24h, 4.26g, h). Zajednica prozirnih teških minerala (PTM) (Tablica 4.11 i Slika 4.19) raznolikog sastava pokazatelj je određenog terigenog donosa dijela materijala (Slika 5.11 i 5.12), ali je taj terigeni donos teško kvantificirati na temelju semikvantitativne modalne analize. Ovoj skupini pripada i tuf s Požeške gore u kojem je vulkansko staklo obilno zastupljeno (Tablica 4.4, Slika 4.26c, d).

Djelomično izmijenjeni tufovi sastoje se od vulkanskog stakla i smektita kao alteracijskog produkta. Toj skupini pripadaju tufovi s lokaliteta Gornja Jelenska (Slika 4.26a, b), Poljanska te dio tufova s lokaliteta Nježić (Tablica 4.4).

Potpuno izmijenjeni tufovi koji se pojavljuju na svim preostalim lokalitetima izmijenjeni su u minerale glina ili u zeolite (Tablica 4.4).

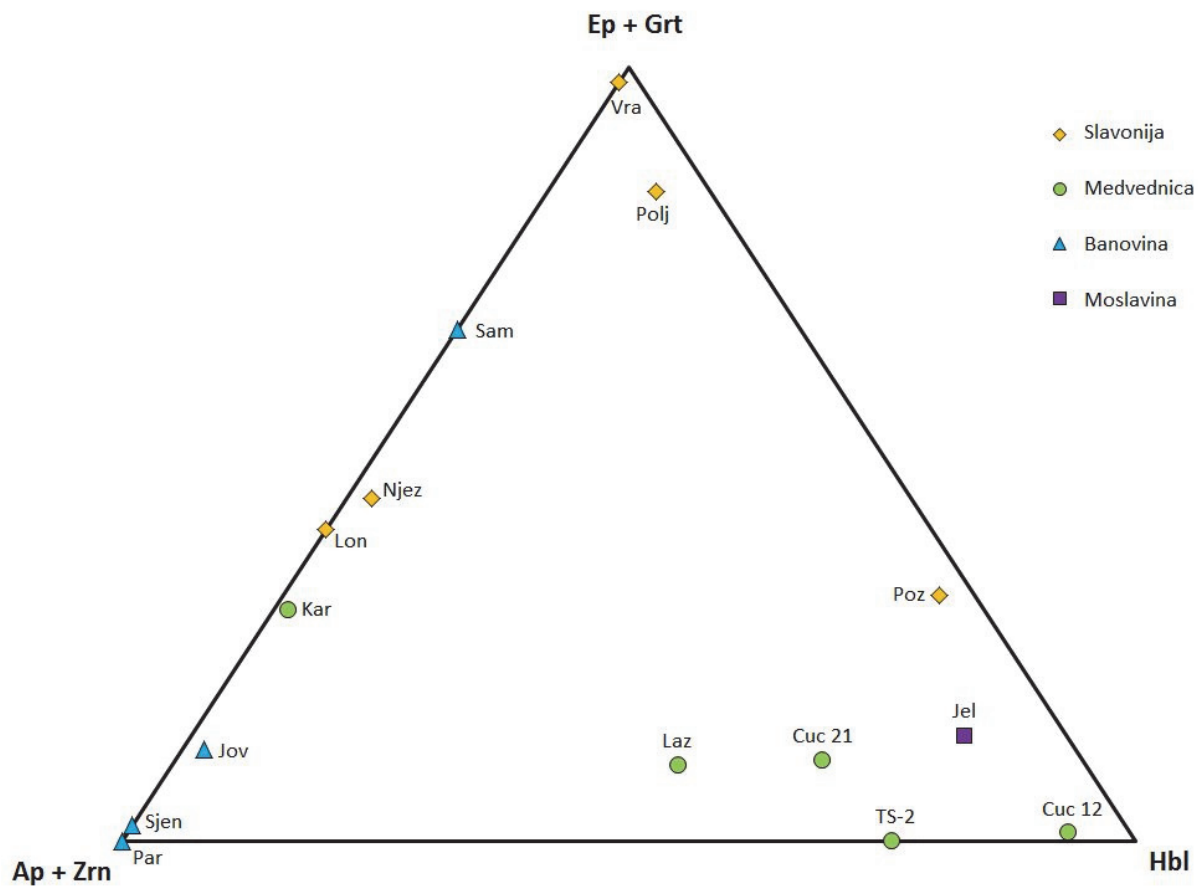
Osim vulkanskog stakla i produkata njegove alteracije, tufovi sadrže i zajednicu teških minerala čiji sastav i kvantitativni udio ukazuje na vulkanogeno ili terigeno porijeklo materijala. Tako u tufovima s Banovine na lokalitetima Sjeničak i Paripovac prisustvo cirkona i apatita (poglavlje 4.4) ukazuje na vulkanogeno porijeklo materijala, dok prisustvo granata i epidota u tufu na lokalitetu Jovac pokazuje da je dio materijala terigenog porijekla. Tu treba naglasiti da prisutnost nevulkanogene komponente ne mora nužno ukazivati na značajan terigeni donos. Tuf s lokaliteta Jovac, je zapravo bentonit i 95% uzorka čine minerali glina, odnosno smektit koji je nastao devitifikacijom vulkanskog stakla. Preostalih 5% čini pjeskovita frakcija koja ima udio teških minerala <1%. Naposljetku, u teškoj mineralnoj frakciji udio prozirnih teških minerala je 40% unutar kojih (kad se preračunaju na 100%) ima samo 5% granata i 5% epidota. Drugim riječima, granata i epidota zajedno u uzorku ima 0.0001%. Ti minerali nisu originalni sastavni dio tufa i zasigurno su primiješani u njega iz nekog drugog izvora. Najvjerojatnije kredni fliš i klastiti (Šparica i dr., 1995) koji se nalaze na površini nedaleko od lokaliteta Jovac

čine izvor tog ne vulkanogenog materijala. Za tuf s lokaliteta Samci se ne može tvrditi isto što i za tuf s lokaliteta Jovac. Naime, prema zajednici PTM tuf s lokaliteta Samci sadrži značajan udio granata, epidota te ZTR (cirkon – turmalin – rutil) minerala, uz zabilježene pojave glaukofana i titanita što upućuje da je značajan dio materijala ne vulkanogenog odnosno terigenog porijekla. Za prikaz terigenog donosa, odnosno materijala koji nije primarno vulkanogenog porijekla konstruiran je cijeli niz trokomponentnih dijagrama s različitim zbrojem udjela ili omjera udjela različitih minerala. Kao najbolji pokazatelj terigenog donosa izdvojena su dva trokomponentna dijagrama. Kao indikator ne vulkanogene komponente za prvi dijagram (Slika 5.1) odabrani su granati i epidoti, dok je za drugi dijagram odabrana puno veća zajednica minerala, odnosno svi oni minerali koji nisu vulkanogenog porijekla (Slika 5.2).

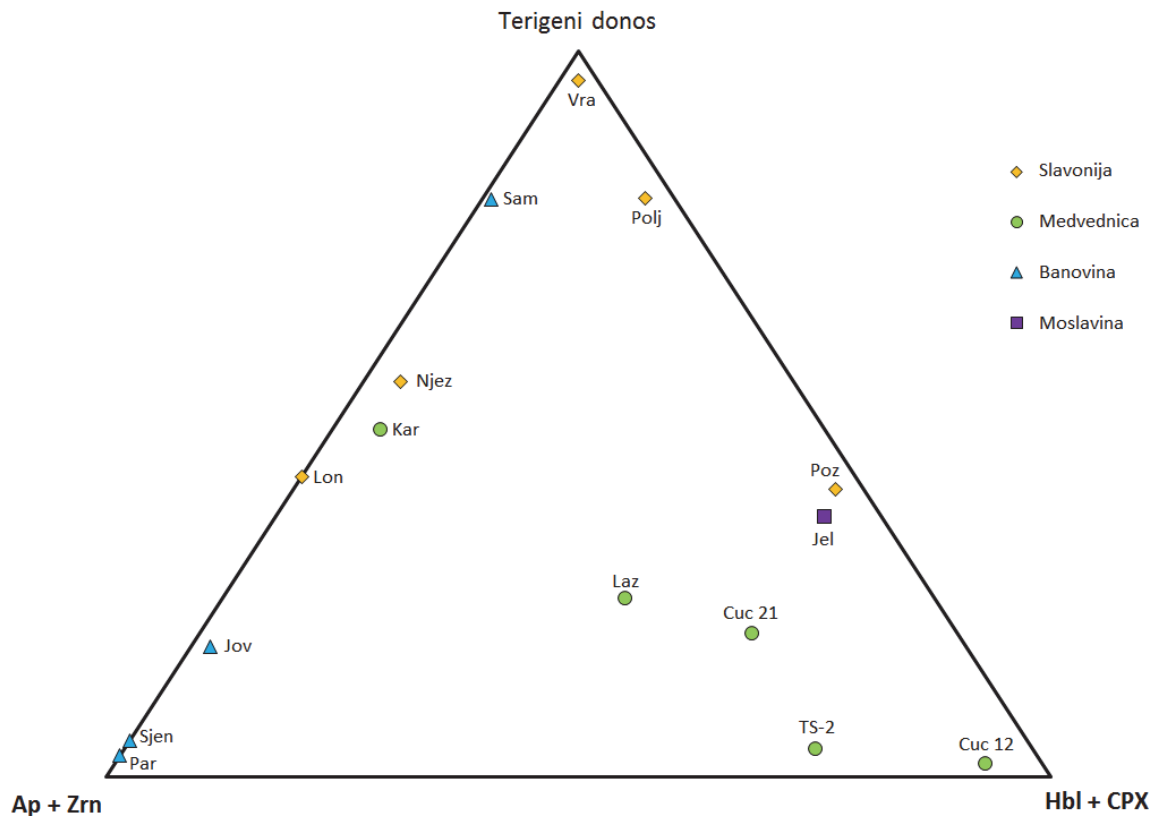
Utjecaj terigenog doprinosa u tufovima s Medvednice bio je vrlo raznolik. Tako se za tufove s lokaliteta Čučerje i Tepčina špica može reći da nije bilo terigenog doprinosa jer se u zajednici PTM nalaze samo vulkanogeni minerali poput zelene hornblende, cirkona i apatita. U tufu s lokaliteta Tepčina dominira biotit kojeg ima 98%, a prozirni teški minerali čine samo 2% teških minerala (Tablica 4.11). Tuf s lokaliteta Čučerje-2 je zanimljiv jer u svom sastavu prozirnih teških minerala ima 6% hiperstena, koji se javljaju u ultrabazičnim stijenama. Slovenec i Lugović (2000) u opisima ofiolitnog melanža koji se pojavljuje na sjevernoj strani Medvednice navode enstatit varijabilnog sastava koji bi mogao odgovarati nađenom hiperstenu. Terigeni donos je bio vrlo slab, ali je svakako postojao. Za tuf s lokaliteta Laz vrijedi ista tvrdnja, samo njemu nema hiperstena, ali postoji zanimljiva zajednica amfibola, među kojima je i glaukofan. Glaukofan potječe iz bliskog izvorišta odnosno metaforfnih stijena same Medvednice (Mutić i Dmitrović, 1991), kasnije i pronađenih plavih škriljavaca (Belak i Tibljaš, 1998). Tuf s lokaliteta Karivaroš ima šaroliki sastav teških prozirnih minerala, među kojima ima i 20% granata, 4% glaukofana i 4% staurolita, što definitivno upućuje na terigeni donos.

Svi tufovi iz Slavonije pokazuju značajan udio ne vulkanogenih minerala no i tu treba napomenuti da treba obratiti pozornost na udio prozirnih teških minerala u teškoj mineralnoj frakciji. Tako primjerice tuf s lokaliteta Lončarski vis ima samo 2% PTM, u kojem ima ~ 40% granata i epidota, ali 99% uzorka čini montmorillonit, 1% pjeskovita frakcija od koje je <1% teške mineralne frakcije u kojoj dominira biotit sa 98%. Još treba reći da su u mikroskopskom preparatu pobrojana sva zrna prozirnih teških minerala (njih 46) što nije dovoljno za kvantitativnu modalnu analizu. Tu je riječ o vrlo slabom, gotovo zanemarivom terigenom donosu. Bitno drugačiju interpretaciju ima tuf s lokaliteta Vranović koji ima isto samo 2% PTM koje čine gotovo isključivo granati i epidoti, ali preostalih 98% teške mineralne frakcije čini framboidalni pirit koji je najvjerojatnije autigen i ne treba ga razmatrati u smislu donosa, pa se

za tuf s lokaliteta Vranović može reći da je terigeni donos materijala značajan. Tufovi s lokaliteta Nježić, Poljanska i Požeška gora imaju šarolike sastave PTM i za svakog se može ustvrditi da postoji određeni terigeni donos, ali teško je taj terigeni donos kvantificirati posebno na temelju semikvantitativne modalne analize.



Slika 5.1. Trokomponentni dijagram kojem vrh epidot + granati predstavlja terigeni donos, apatit + cirkoni u koje su ubrojena samo idiomorfna i hipidiomorfna zrna vulkanogenu komponentu te vrh hornblenda u kojoj su zbrojeni udjeli smeđih i zelenih hornblendi predstavlja također vulkanogenu komponentu. Za kratice – vidi Tablicu 4.11.



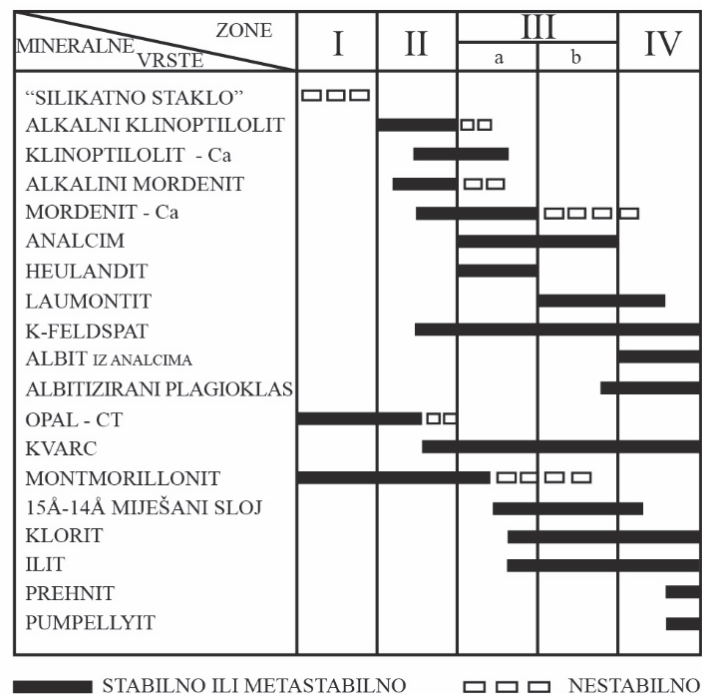
Slika 5.2. Trokomponentni dijagram kojem vrh terigeni donos ima zbrojene udjele svih minerala koji nisu vulkanogenog porijekla, apatit + cirkoni u koje su ubrojena samo idiomorfna i hipidiomorfna zrna vulkanogenu komponentu te vrh hornblenda + klinopirokseni u kojoj su zbrojeni udjeli smeđih i zelenih hornblendi te klinopiroksena predstavlja također vulkanogenu vulkanogenu komponentu. Za kratice – vidi Tablicu 4.11.

Vrsta alteracijskog produkta ovisi o nekoliko čimbenika: ishodišnom materijalu; sastavu; koncentraciji i pH otopine koja reagira s ishodišnim materijalom; kemijskom gradijentu; temperaturi i gradijentu temperature; starosti sedimenta te o tome je li do alteracije došlo u otvorenom ili zatvorenom sustavu (Boles, 1988).

U tufovima s lokaliteta Karivaroš, Tepčina špica, Tepčina špica-II i Laz rendgenskom difrakcijskom analizom (Tablica 4.4) utvrđen je heulandit (zeolit).

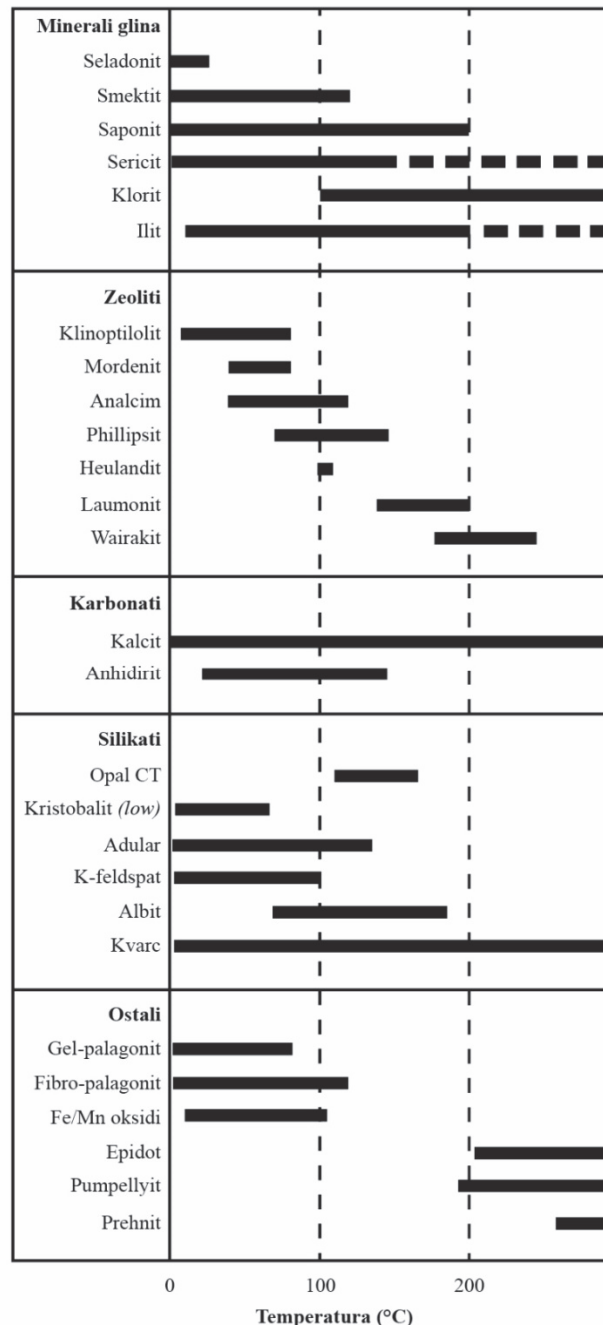
Zeoliti mogu nastati dijagenetskim procesima na nekoliko načina (Gottardi i Galli, 1985). Od mogućih načina nastanka mogu se lako odbaciti tri mogućnosti. Postanak u „geoautoklavu“ nije moguć jer je vezan za ignimbritne tufove što niti jedan od istraživanih tufova nije, odnosno niti jedan ne pokazuje strukturne karakteristike takvih tufova. Postanak u tlima aridnih i semiardinih područja je također za odbaciti jer palinološke analize nisu pokazale postojanje takvih klimatskih uvjeta u vremenu taloženja istraživanih tufova. Nadalje, paleontološke analize pokazuju da su tufovi taloženi ili u plitkom moru ili u slatkovodnom jezeru (poglavlja 4.7.5 - 4.7.8) pa se kao mogućnost može odbaciti postanak u hidrološki

zatvorenom sustavu odnosno u slanom alkalnom jezeru. K tome treba i dodati da nisu pronađene ni soli karakteristične za slana jezera. Preostale dvije mogućnosti postanka zeolita su postanak u hidrološki otvorenom sustavu uslijed procjeđivanja meteorske vode kroz tufove i dijageneza tonjenja. Od te dvije mogućnosti manje je vjerojatan postanak u hidrološki otvorenom sustavu uslijed procjeđivanja vode jer su za takav sustav potrebne vrlo debele naslage tufova (nekoliko stotina metara) kroz koje se procjeđuje voda koja se postupno zasićuje solima te pri dnu takvog paketa ta otopina može reagirati s vulkanskim staklom tvoreći zeolite (Gottardi i Galli, 1985). Budući da su svi slojevi tufa izuzetno tanki u usporedbi s potrebnom debljinom opisanog sustava ta se mogućnost također može odbaciti. Najvjerojatniji način postanka heulandita je dijageneza tonjenja. Kod dijageneze tonjenja opisane su četiri zone idući prema dnu s različitim paragenezama u svakoj zoni (Slika 5.3). Za zonu I karakteristični su: vulkansko staklo koje je djelomično izmijenjeno u montmorillonit, opal A ili opal CT. U zoni II javljaju se zeoliti: klinoptilolit i mordenit, opal CT i montmorillonit. Zona III je podijeljena na dvije podzone (a i b). U zoni III zeoliti iz zone II prelaze u novi zeolit analcim, s tim da u zoni IIIa klinoptilolit djelomično prelazi u heulandit, koji u zoni IIIb prelazi u laumontit. U zoni IV analcim prelazi u albit. Reakcije ne moraju biti potpune tako da u najdubljim zonama mogu zaostati relikti zeolita iz plićih zona (Iijima, 1978).



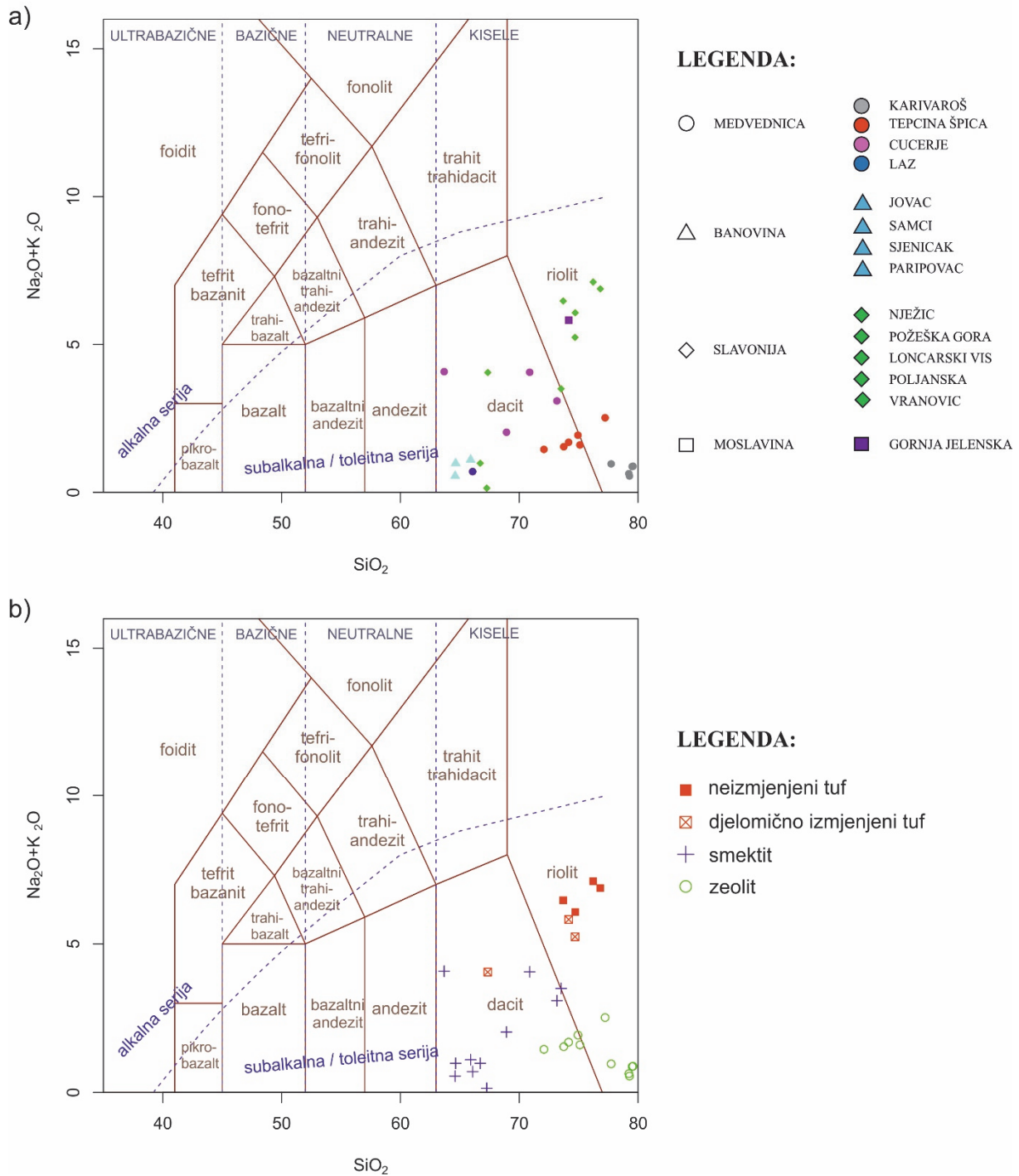
Slika 5.3. Zone autigenih zeolita koji nastaju pri dijagenezi tonjenja u debelom slijedu kiselih vulkanoklastita, preuzeto iz Iijima (1978).

Granični temperaturni uvjeti za prijelaz iz II. u III. zonu su 84 - 91°C s debljinom naslaga od 1700 do 3500m. Prijelaz iz III u IV zonu odvija se pri temperaturi 120 - 124°C za koju je potreban paket naslaga od 2500 do 4500m (Iijima, 1978). Heulandit je stabilan pri vrlo ograničenim temperaturnim uvjetima od 100 do 110°C (Gifkins i dr., 2005), tako da je za tu temperaturu bio potreban paket naslaga značajne debljine, (Slika 5.4).

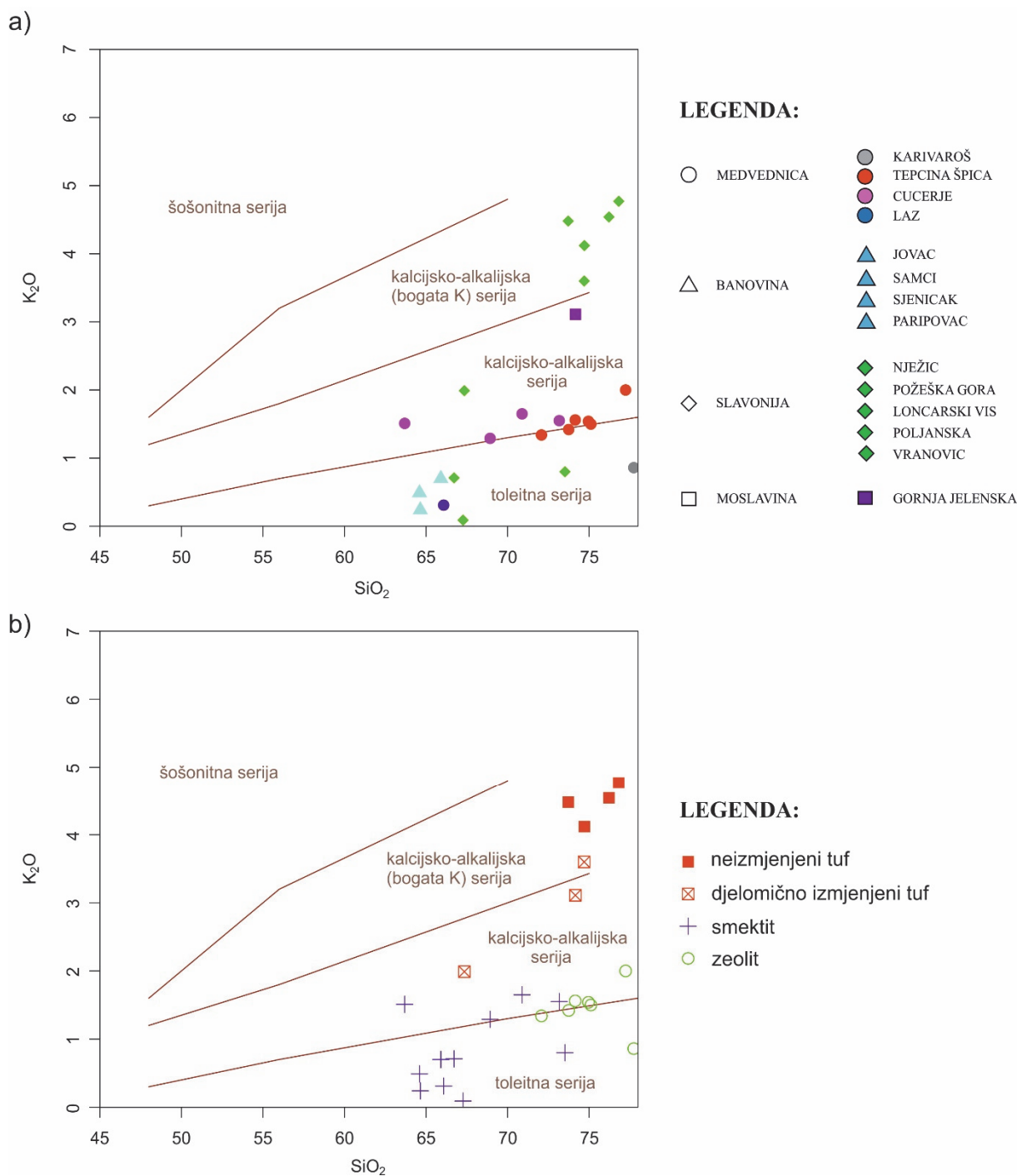


Slika 5.4. Procijenjene temperature nastanka dijagenetskih i metamorfnih minerala, preuzeto iz Gifkins i dr., (2005).

Tolika debljina naslaga ne postoji u navedenom slučaju. Temperatura nije jedini čimbenik za nastanak zeolita, značajnu ulogu ima ishodišni sastav vulkanskog stakla. U uzorcima kod kojih je pronađen heulandit (Tepčina špica i Karivaroš) nije nađeno neizmjenjeno vulkansko staklo, naprotiv čestice vulkanskog stakla su u potpunosti izmijenjene. Ishodišni sastav u tom slučaju nije moguće sa sigurnošću saznati, ali moguće je pretpostaviti kakav je bio. Otegotne okolnosti u pretpostavljanju ishodišnog sastava su sljedeće: 1) prilikom dijageneze kemijski se sastav može značajno promijeniti, 2) u uzorku osim vulkanskog stakla i vrlo malo vulkanogenih minerala mogu biti prisutne i čestice koje ne pripadaju tufu, odnosno mogu biti prisutne različite sedimentne čestice primiješane terigenim donosom i 3) tijekom transporta vulkanskog materijala može doći do separacije pojedinih čestica. Kako bi se uklonio problem alteracije za zaključivanje o sastavu ishodišnog materijala koriste se diskriminacijski dijagrami temeljeni na udjelima elemenata koji su relativno imobilni u alteracijskim i metamorfnim procesima. To su uglavnom kationi čiji je ionski potencijal između 3 i 10, npr. Al, Ti, Zr i Th, jer takvi kationi lako hidroliziraju pa njihov udio u stijeni ostaje tijekom alteracije gotovo stalan (Tibljaš, 1996). Pri proučavanju sastava stijena mogu se promatrati same koncentracije pojedinih elemenata, poput zbroja sadržaja oksida kalija i natrija u odnosu na sadržaj SiO₂ (TAS dijagram, Le Bas i dr., 1986) ili sadržaj kalija u odnosu na SiO₂ (Peccerillo i Taylor, 1976). Navedeni se dijagrami nalaze na Slikama 5.5 i 5.6.



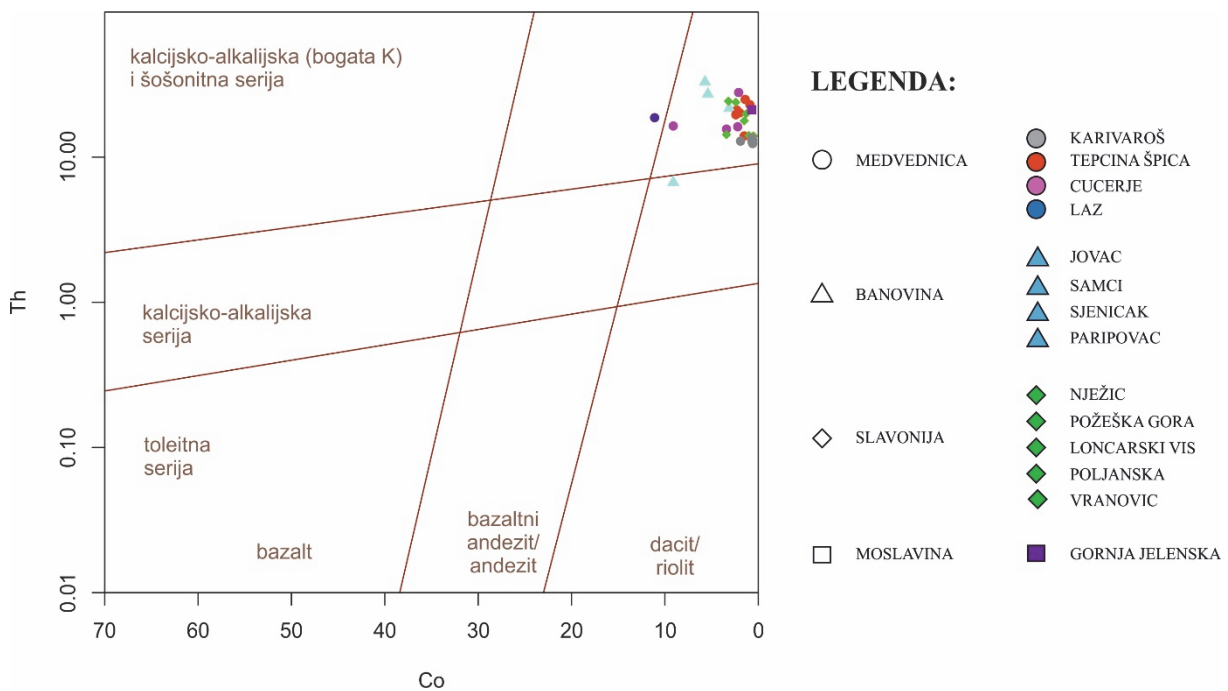
Slika 5.5. TAS (Total Alkalis vs. Silica) klasifikacijski dijagram za vulkanske stijene prema (Le Bas i dr., 1986). **a)** prikaz tufova razlikovanih prema lokalitetu, **b)** prikaz tufova prema stupnju alteracije i alteracijskom produktu.



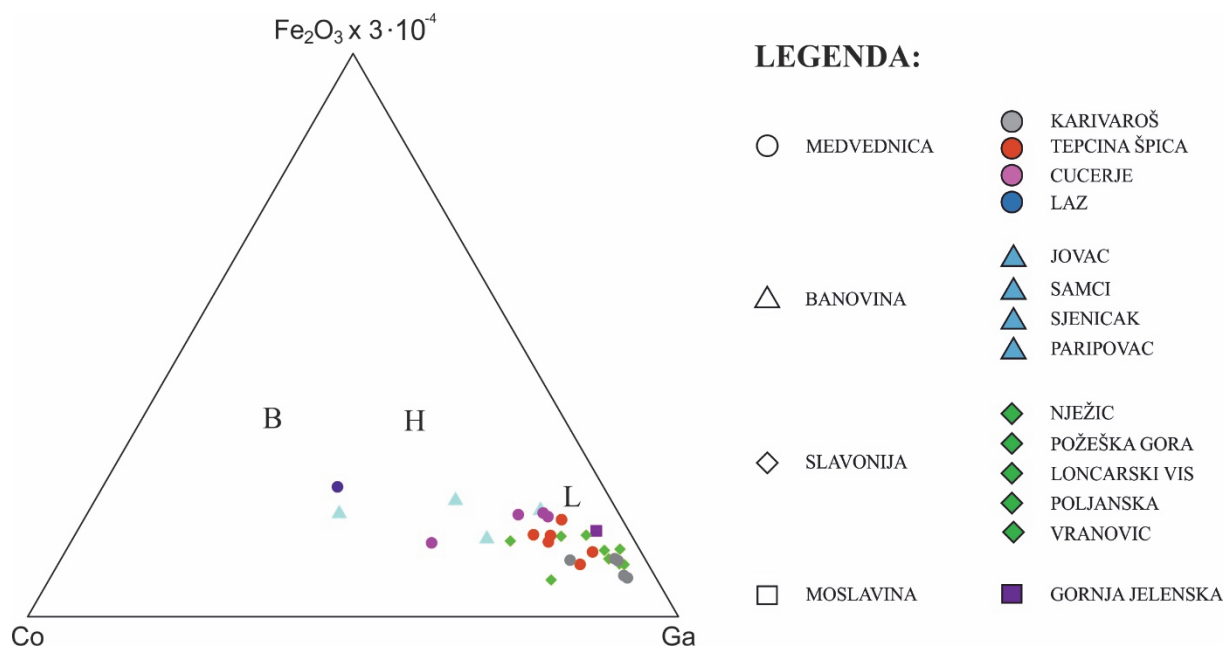
Slika 5.6. Klasifikacijski dijagram (prema Peccerillo i Taylor, 1976). **a)** prikaz tufova razlikovanih prema lokalitetu, **b)** prikaz tufova prema stupnju alteracije i alteracijskom produktu.

Uzorci kod kojih je alteracijski produkt smektit označeni su plavim plusom, heulandit – zelenim kružićem, nealterirani uzorci – crvenim kvadratićem te oni kod kojih su izmjene započele – oznakom x u kvadratiću. U navedenim klasifikacijskim dijagramima sadržaj pojedinih elemenata može biti dijagenezom bitno izmijenjen što se i vidi na navedenim dijagramima. Izmijenjeni uzorci su klasificirani prema sadržaju kalija kao članovi toleitne i

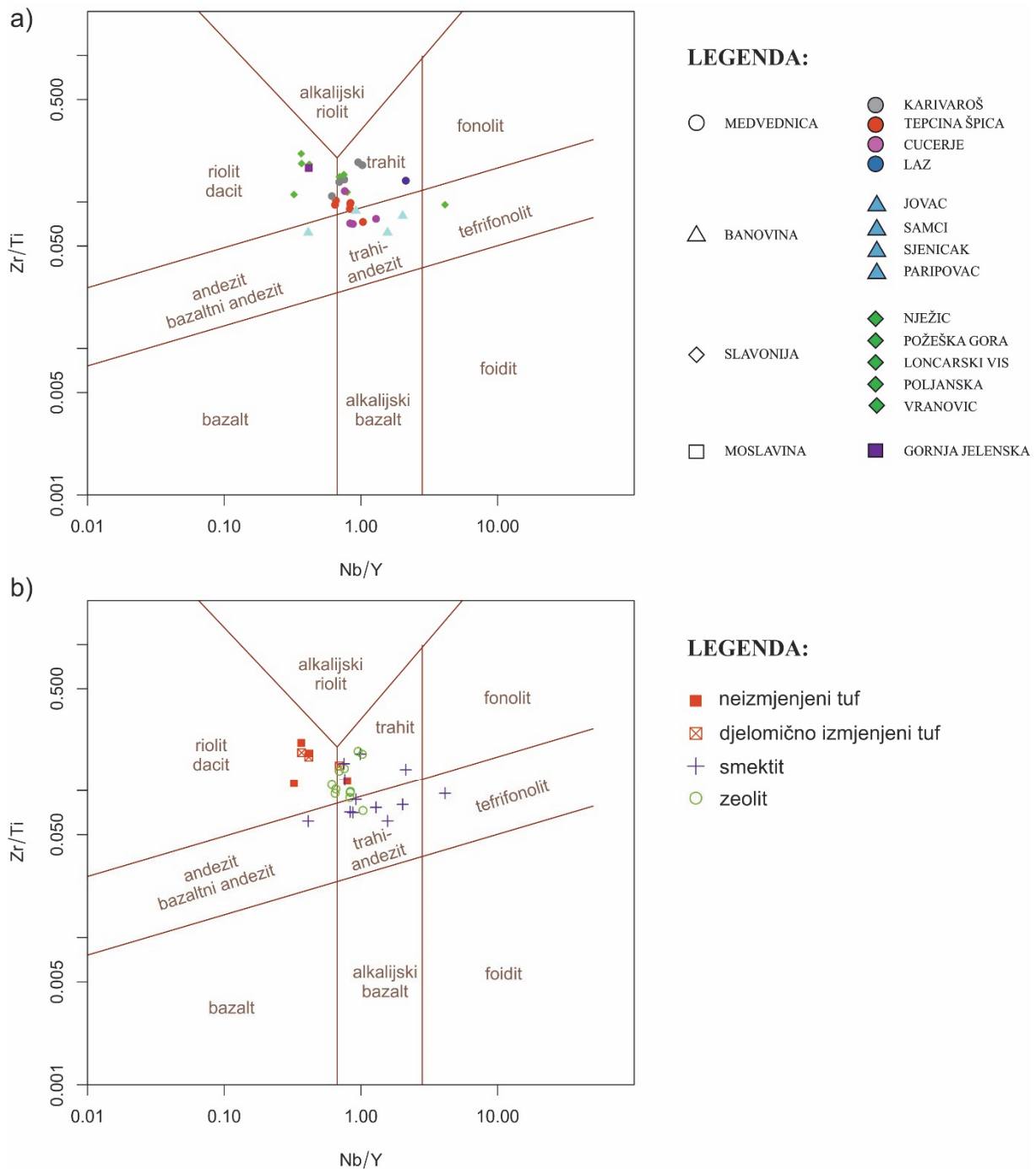
kalcijsko-alkalijske serije dok su neizmjenjeni uzorci klasificirani kao članovi kalcijsko-alkalijske serije (bogate kalijem). Iz TAS diskriminacijskog dijagrama (Slika 5.5) može se i na temelju udjela SiO_2 zaključiti da svi uzorci pripadaju kiselim vulkanskim stijenama, međutim razdvajanja unutar polja riolita i dacita su posljedica izmijenjenosti pojedinih uzoraka, a ne prvobitnog kemijskog sastava. Korištenjem diskriminacijskog dijagrama temeljenog na udjelima kobalta i torija (Slika 5.7, prema Hastie i dr., 2007) te dijagrama koji se temelji na udjelima $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga}$ (Slika 5.8, prema Yamamoto, 1986) gotovo svi su uzorci klasificirani su kao članovi kalcijsko-alkalijske serije (bogate kalijem) i u slučaju trokomponentnog dijagrama (Slika 5.8) kao kisele magmatske stijene. Diskriminacijski dijagrami temeljeni na omjerima imobilnih elemenata (Winchester i Floyd, 1977; Pearce, 1996) klasificiraju uzorke u rasponu od neutralnih (tefrifonolit i trahiandezit) do kiselih (trahit, dacit i riolit) (Slika 5.9).



Slika 5.7. Klasifikacijski dijagram (prema Hastie i dr., 2007).



Slika 5.8. Diskriminacijski ternarni dijagram (prema Yamamoto, 1986). B predstavlja prosječni sastav bazalta, a H i L sastav granita (kiselih stijena) s visokim (H - high) i niskim (L - low) sadržajem kalcija.



Slika 5.9. Klasifikacijski dijagram prema Winchester i Floyd (1977) odnosno modificiran prema Pearce (1996). **a)** prikaz tufova razlikovanih prema lokalitetu, **b)** prikaz tufova prema stupnju alteracije i alteracijskom produktu.

Ovisno o području gdje su taloženi uočava se da tufovi s Banovine klasificirani kao trahiandeziti ili kao andezit, dakle kao neutralne stijene, dok su tufovi iz Slavonije kiselog odnosno riolit/dacitnog sastava. Jedina iznimka je tuf iz Vranovića koji je klasificiran kao tefrifonolit, no taj bi uzorak trebao biti prema biostratigrafskim podacima sarmatske starosti tako da nije za usporedbu sa starijim tufovima. Uzorci tufa s Medvednice se po svojim kemijskim karakteristikama nalaze između prije spomenutih tufova iz Slavonije i s Banovine i

uglavnom su klasificirani kao trahiti (Tepčina špica, Karivaroš i Laz) dok su uzorci iz Čučerja klasificirani kao trahiandeziti.

Uočena je i donekle pozitivna korelacija između razlika u ishodišnom sastavu te alteracijskih produkata ovisno o okolišu taloženja. Tufovi neutralnog sastava s područja Banovine (Jovac, Paripovac i Sjeniĉak) taloženi u slatkovodnim okolišima alterirani su u minerale glina (Tablica 4.4). Isto vrijedi za tufove s lokaliteta Lonĉarski vis i Poljanska. Tuf s lokaliteta Laz je taložen najvjerojatnije u boĉatom okolišu i kod njega su uočena oba alteracijska produkta. Tufovi taloženi u marinskim okolišima (Karivaroš, Tepĉina špica i Tepĉina špica – II) alterirani su zeolit (heulandit) iako su i djelomiĉno alterirani i u smektit što moţe biti relikv poĉetne alteracije. Za nastanak zeolita potrebna je alkalna sredina što se moţe naći u marinskom okolišu. Iznimku ĉine tufovi s lokaliteta Ćučerje-1 i Ćučerje-2 koji su taloženi u marinskom okolišu, a alterirani su minerale glina (smektit). Najkiseliji tufovi, s lokaliteta Njeţić, Poţeška gora i Gornja Jelenska, nisu alterirani ili su djelomiĉno alterirani u minerale glina (smektit).

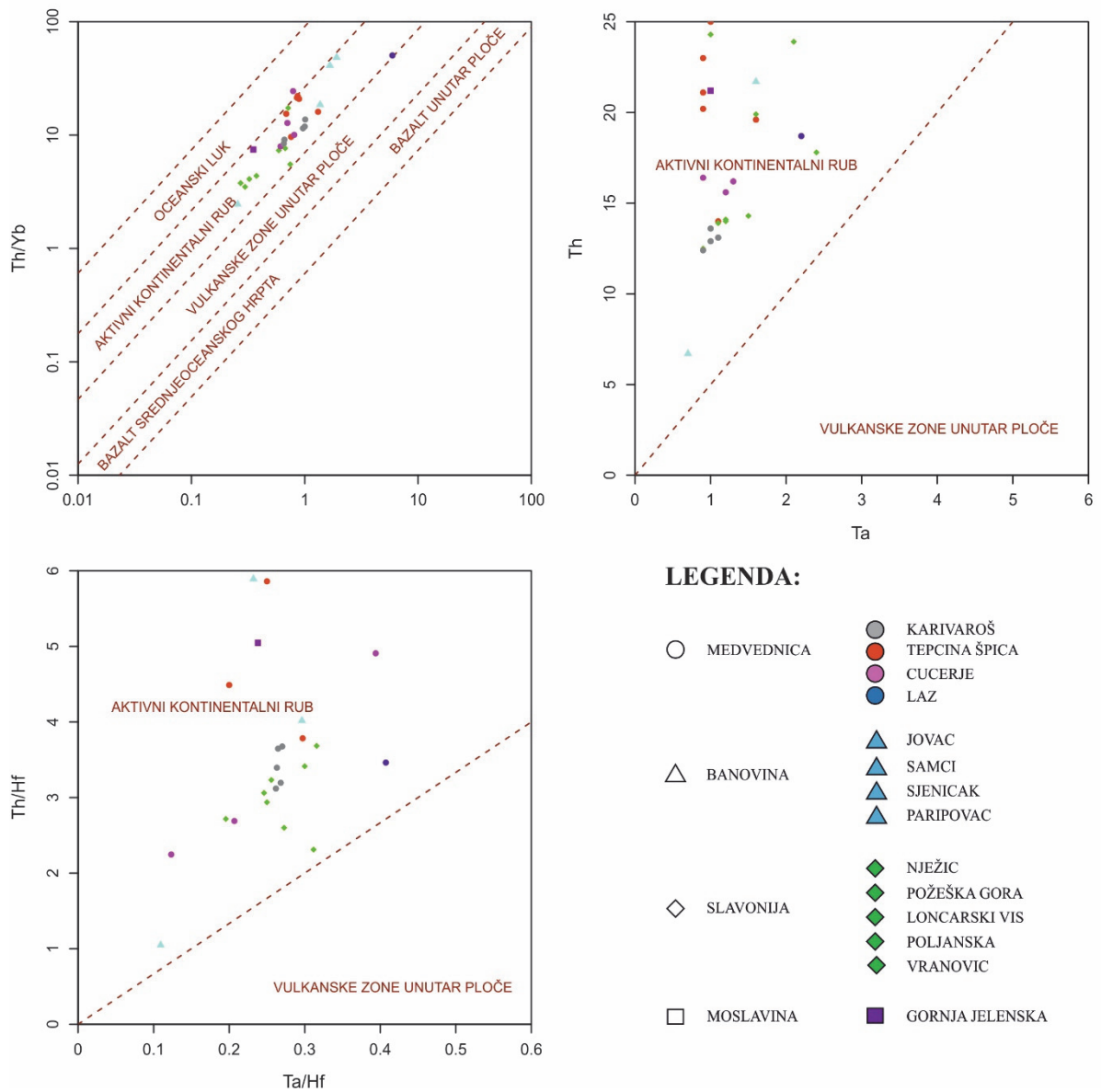
5.2. Starost tufova dobivena $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja

Starosti tufova dobivene $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja za uzorke s lokaliteta Samci, Gornja Jelenska i Karivaroš veće su od 50 milijuna godina i nisu u skladu s poznatim geološkim podacima (Tablica 4.12). To znači da su vrlo vjerojatno onečišćeni detritalnim zrnima sanidina koja imaju veću starost, a nisu se mogli izdvojiti iz uzorka. Tuf s lokaliteta Jovac ima vrlo nizak omjer K/Ca, što upućuje da su možda analizirani plagioklasi ili vulkansko staklo koje sadrži vrlo malo kalija. Međutim, plagioklasi su vrlo malo vjerojatni jer su separacije rađene uz provjeru gustoće tekućine za separaciju. Bez obzira na to jesu li u pitanju plagioklasi ili vulkansko staklo s malo kalija, datiranje se može i na njima izvršiti. Međutim, oni nisu toliko dobar materijal u odnosu na sanidin jer slabije zadržavaju radiogeni argon i mogu sadržavati višak argona što dovodi do precijenjene vrijednosti starosti. Ako se uzme prvih 9 od 10 mjerenja u obzir, vrijednost platoa starosti je 15.35 ± 0.07 Ma, ali MSWD je 4.26, što je previše. Budući da je analizirano više malih zrna, a ne jedno veliko, svako zrno koje ne pripada sanidinima iz tog tufa pridodavat će rezultatu višu vrijednost starosti. Stoga se uzimaju manje vrijednosti kao vjerojatnije za realni rezultat pa kad se uzmu prve 4 od 10 vrijednosti dobiva se 15.10 ± 0.06 Ma, s tim da je tad MSWD = 0.96 što je prihvatljivo. U idealnom slučaju 10 analiza bi trebalo dati 10 više-manje istih rezultata. Tuf s lokaliteta Ločarski vis ima ujednačen plato vrijednosti starosti od 16.96 ± 0.03 iz 19 od 20 analiza i ta se vrijednost može smatrati pouzdanom. Tuf s lokaliteta Požeška gora ima vrlo malo kalija, ali sadržaj radiogenog argona je oko 90% što dobro za takav uzorak. Međutim, ovdje postoji raspon starosti od 17.7 do 70.7 Ma što implicira sigurno na neku vrstu onečišćenja tufa. Jedino bi se mogla uzeti vrijednost 17.67 ± 0.05 , no taj je rezultat nepouzdan jer je onečišćenje sigurno prisutno, a i statistički je neopravdano uzeti u obzir samo jedan od deset rezultata. Tuf s lokaliteta Laz također sadrži malo kalija i ima nešto niže vrijednosti radiogenog argona. Ne mogu se uzeti u obzir rezultati svih analiza, ali na temelju 12 od 20 analiza dobiva se vrijednost platoa starosti od 15.42 ± 0.15 Ma. Tuf s lokaliteta Čučerje-1, na temelju 4 od 10 analiza daje vrijednost platoa starosti od 14.81 ± 0.08 Ma. Tuf s lokaliteta Nježić na temelju samo 3 od 10 analiza daje vrijednost platoa starosti od 14.40 ± 0.03 Ma, s pretpostavkom da je podatak koji daje dosta manju starost od $10,53 \pm 1.1$ Ma netočan jer je vrlo malo radiogenog argona izmjereno u toj analizi. Na tufu s lokaliteta Vranović napravljeno je 5 mjerenja na zrnima sanidina koja su imala vrlo malenu koncentraciju radiogenog argona i značajna odstupanja u rezultatima, tako da taj uzorak nije razmatran za daljnja mjerenja. Međutim treba napomenuti da su dva od tih pet inicijalnih mjerenja ukazivala na starost od oko 12 milijuna godina što bi odgovaralo biostratigrafskim odredbama.

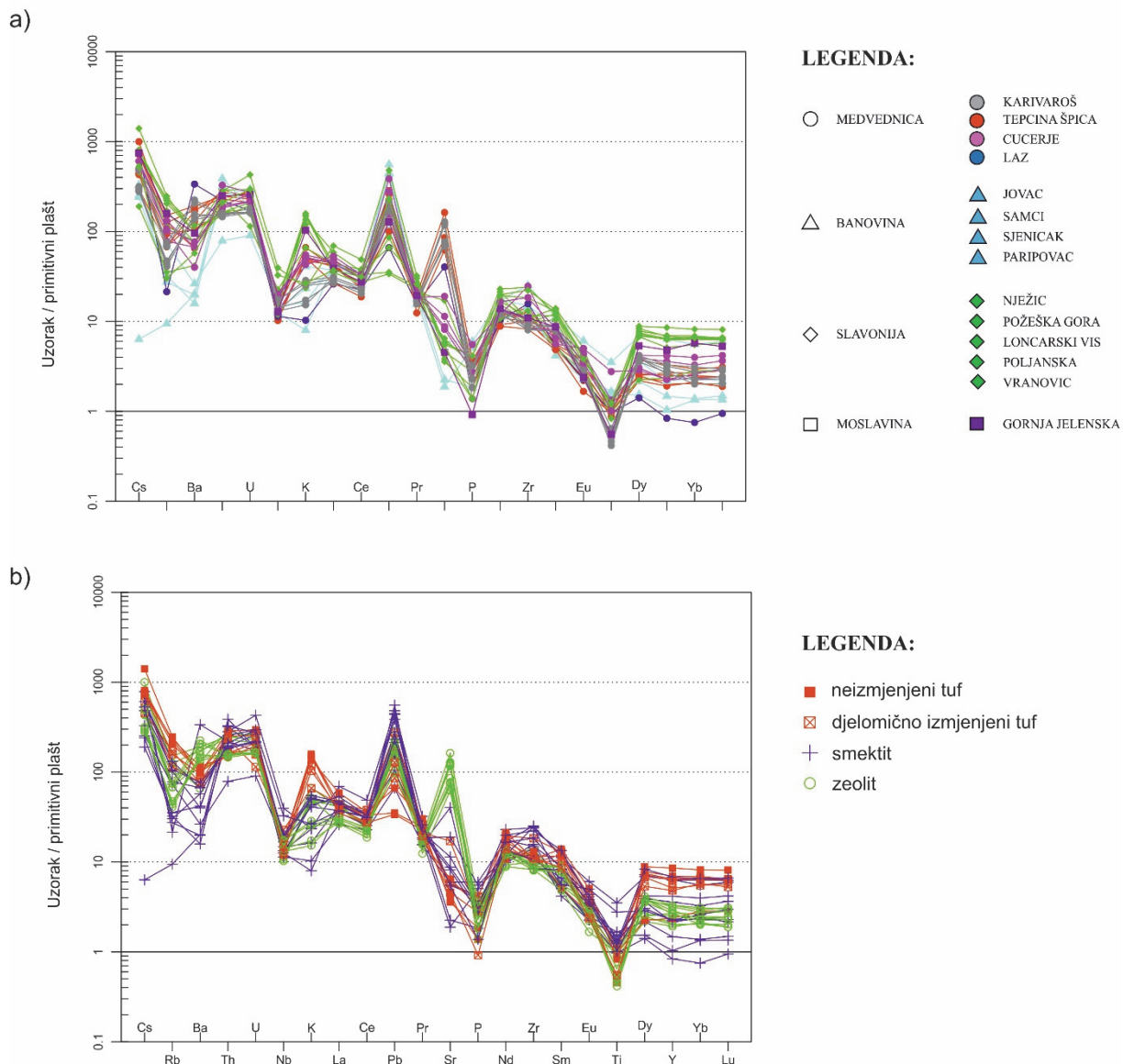
Određene starosti za tufove s lokaliteta Sjeničak (15.91 ± 0.06 Ma) i Paripovac (16.03 ± 0.06 Ma) preuzete su iz Mandić i dr. (2012).

5.3. Geotektonski smještaj

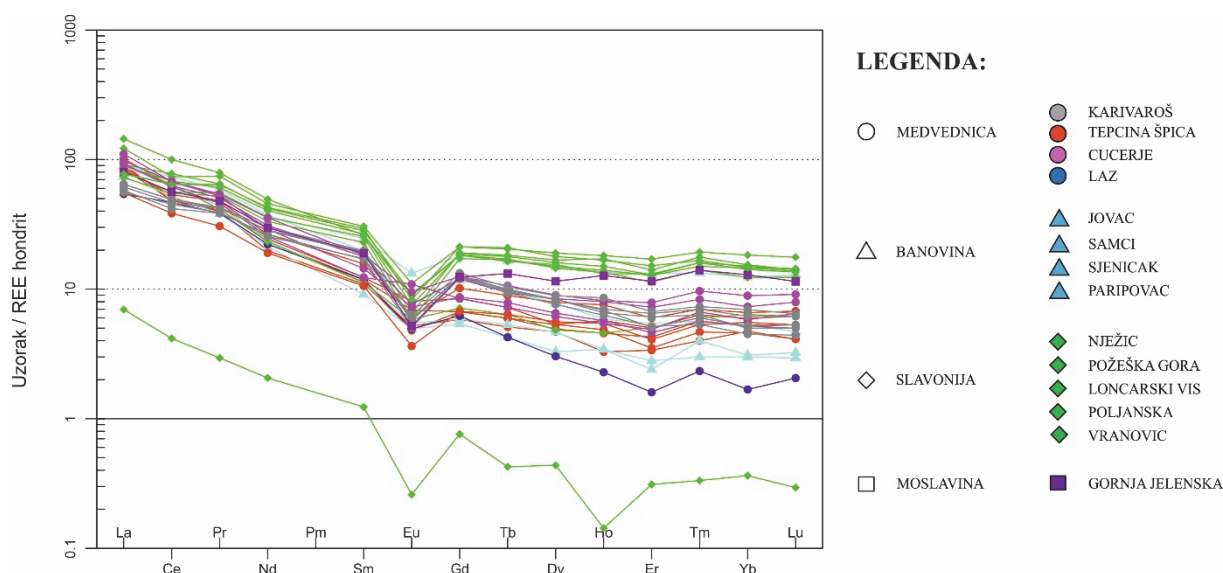
Klasifikacijski dijagrami za geotektonski smještaj (Slika 5.10) daju za gotovo sve tufove isti rezultat, a to je aktivni kontinentalni rub prema (Gorton i Schandl, 2000). Takva odredba na prvi pogled možda zbunjuje jer u doba otvaranja bazena na ovom prostoru nije bilo aktivnog kontinentalnog ruba. Prema prethodnim klasifikacijama sve su stijene određene kao neutralne do kisele stoga i ne čudi rezultat geotektonske klasifikacije jer se takve stijene uistinu pojavljuju na aktivnom kontinentalnom rubu. Tu tvrdnju potvrđuju i spider dijagrami (Slika 5.11) odnosno usporedba kemijskog sastava uzoraka u odnosu na sastav primitivnog plašta (Sun i McDonough, 1989). Na dijagramu se uočava manjak fosfora i titanija koji je svezan s kristalizacijom apatita, ilmenita, magnetita i rutila, odnosno njihovom frakcionacijom (Rollinson, 1993). Vidi se razdvajanje uzoraka kad je u pitanju sadržaj kalija i stroncija. Tufovi koji su neizmijenjeni i imaju visok sadržaj kalija pokazuju pozitivnu anomaliju, dok oni koji su u potpunosti izmijenjeni imaju nizak sadržaj kalija i pokazuju negativnu anomaliju. Uzorci koji pokazuju pozitivnu stroncijevu anomaliju su izmijenjeni, a produkt njihove izmjene je heulandit, zeolit kojem je jedan od dominantnih zamjenjivih kationa stroncij. Ostali uzorci koji pokazuju negativnu stroncijevu anomaliju ili je ne pokazuju su svježi vitroklastični tufovi ili izmijenjeni tufovi koji su kao produkt izmjene dali smektit. Usporedba sadržaja elemenata rijetkih zemalja (REE) sa sadržajem elemenata rijetkih zemalja u hondritu (Nakamura, 1974), pokazuje kod svih tufova negativnu europijevu anomaliju (Slika 5.12) koja je karakteristična za neutralne do kisele magme (Rollinson, 1993). Aktivni kontinentalni rub je u to geološko doba postojao u današnjim Istočnim Karpatima u kojima je zabilježen veliki volumen kiselih vulkanskih stijena kalcijsko alkalijske serije (Harangi i Lenkey, 2007).



Slika 5.10. Dijagrami za geotektonski smještaj vulkanskih stijena (prema Gorton i Schandl, 2000).

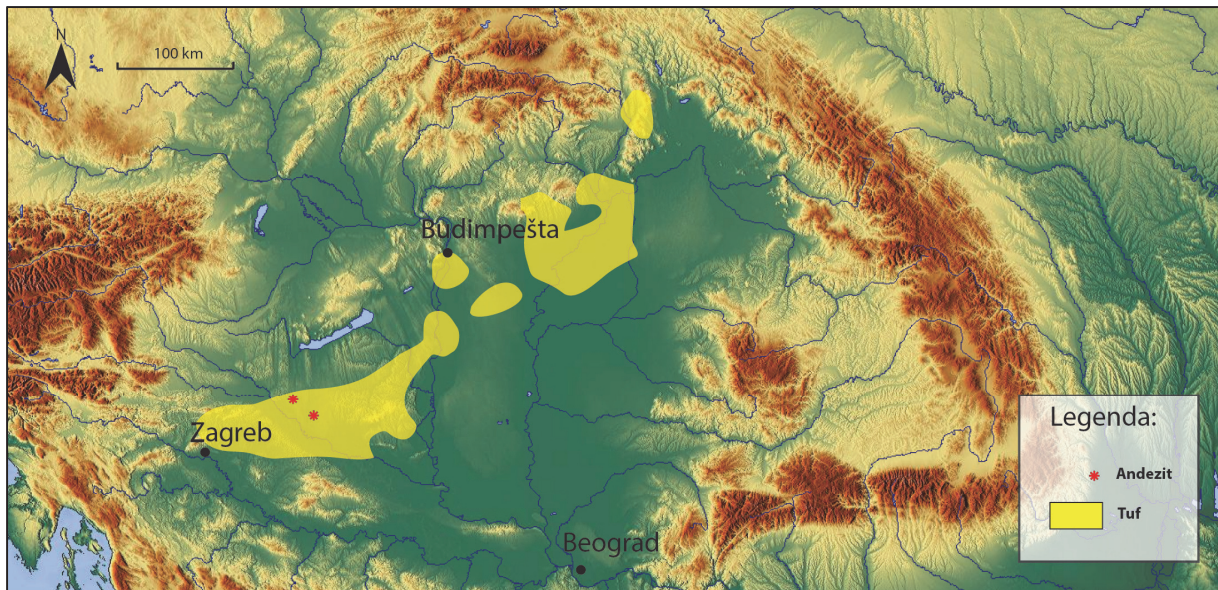


Slika 5.11. Sadržaj mikroelemenata, uzorci su normalizirani u odnosu na sastav primitivnog plašta (prema Sun i McDonough, 1989). **a)** prikaz tufova razlikovanih prema lokalitetu, **b)** prikaz tufova prema stupnju alteracije i alteracijskom produktu.



Slika 5.12. Sadržaj elemenata rijetkih zemalja (REE), normaliziran u odnosu na sadržaj elemenata rijetkih zemalja u hondritu (prema Nakamura, 1974).

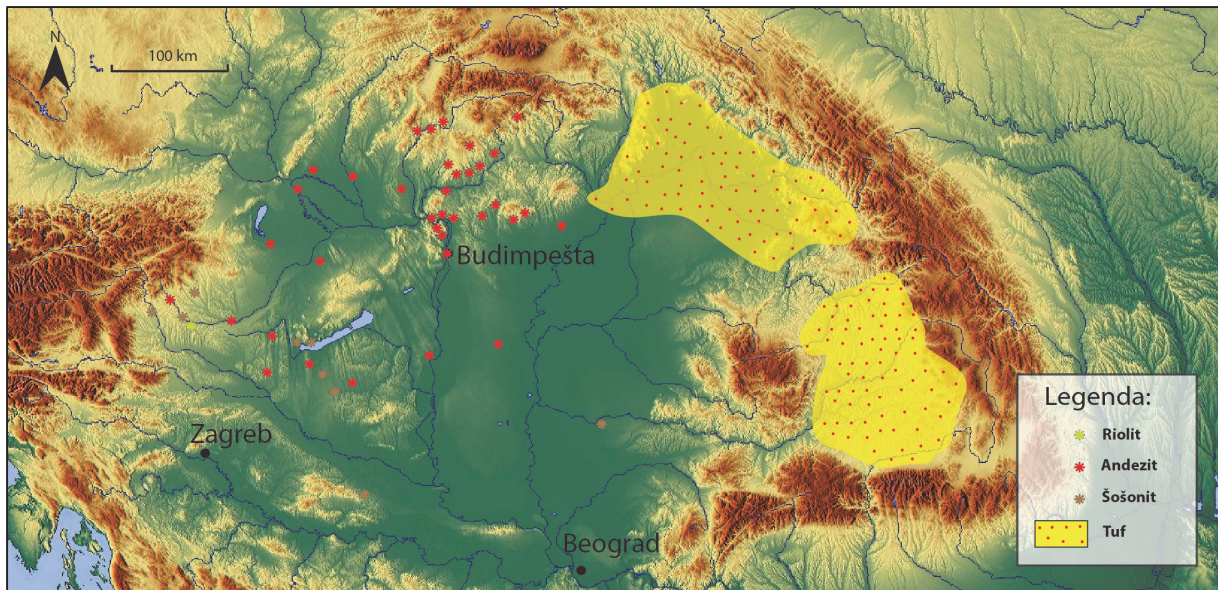
Konecny i dr. (2002), su na temelju geofizičkih, geoloških, petroloških i strukturnih podataka ponudili model koji objašnjava postanak Karpata i Panonskog bazena. Prema tom modelu razvoj Panonskog bazena nije bio uniforman proces već odvijao u tri segmenta. Subdukcija se prvo odvijala na zapadnom dijelu u vrijeme donjeg miocena i prvo su nastali zapadni Karpati. Zatim se polako taj proces pomicao prema istoku kroz miocen do kvartara. U tom su periodu nastajali prvo SZ Istočni Karpati a zatim i JI dio Istočnih Karpata. Panonski bazen je nastao kao zalučni bazen, ekstenzijskim procesima tokom kojih se odigravala snažna vulkanska aktivnost koja se također selila zajedno sa subdukcijom. Uz subdukciju važnu ulogu je imalo izdizanje materijala iz plašta u vidu dijapira na području bazena. Na temelju prostornog rasporeda, tektonskih odnosa i sastava, neogenske vulkanske stijene Karpato-panonske regije podijeljene su u četiri grupe: (1) kiseli vulkaniti vezani za ekstenziju, (2) andeziti vezani za ekstenziju, (3) bazaltni andeziti do andeziti vezani za subdukciju i (4) alkalni bazalti. Na slikama 5.13 – 5.22 prikazano je rasprostiranje vulkanoklastičnih naslaga na prostoru Panonskog bazenskog sustava od otnanga do panona te model subdukcije i izdizanja materijala plašta kojima se objašnjava vulkanizam na prostoru Panonskog bazenskog sustava kroz navedeni period.



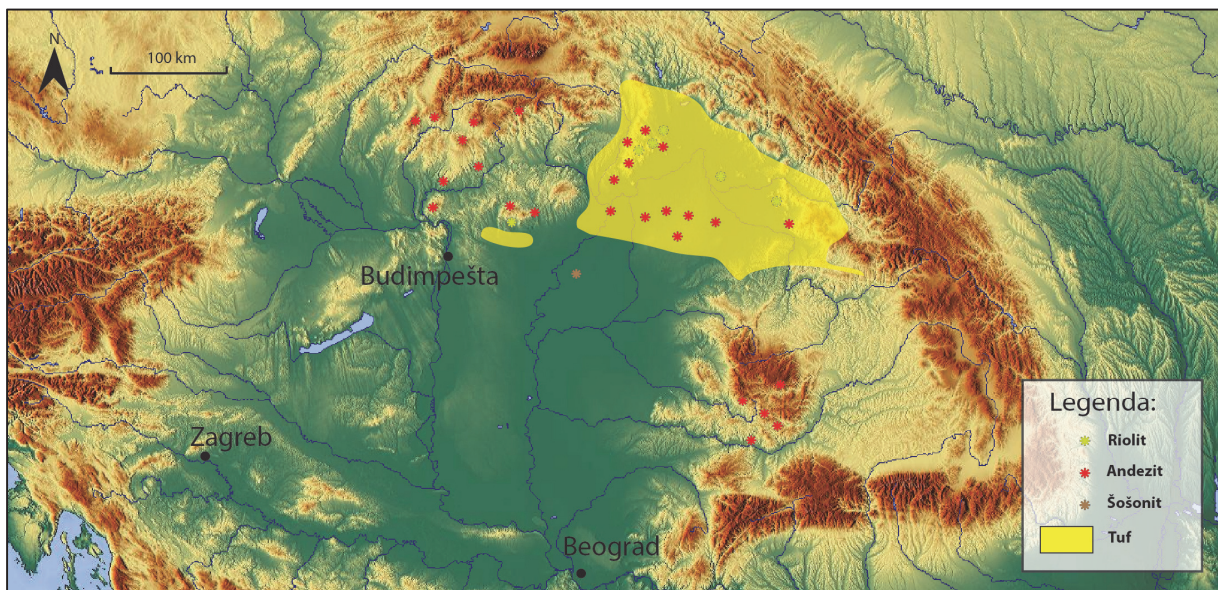
Slika 5.13. Rasprostriranje vulkanoklastita taloženih u doba otnanga na području Panonskog bazenskog sustava, prilagođeno prema Konečný i dr. (2002).



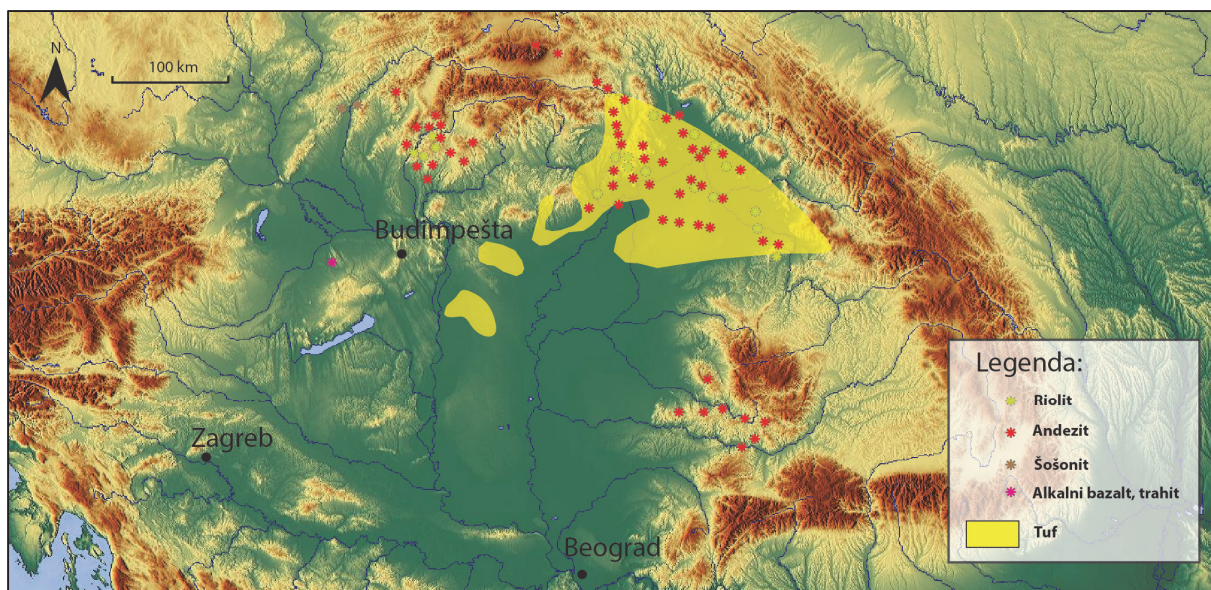
Slika 5.14. Rasprostriranje vulkanoklastita taloženih u doba karpata na području Panonskog bazenskog sustava, prilagođeno prema Konečný i dr. (2002).



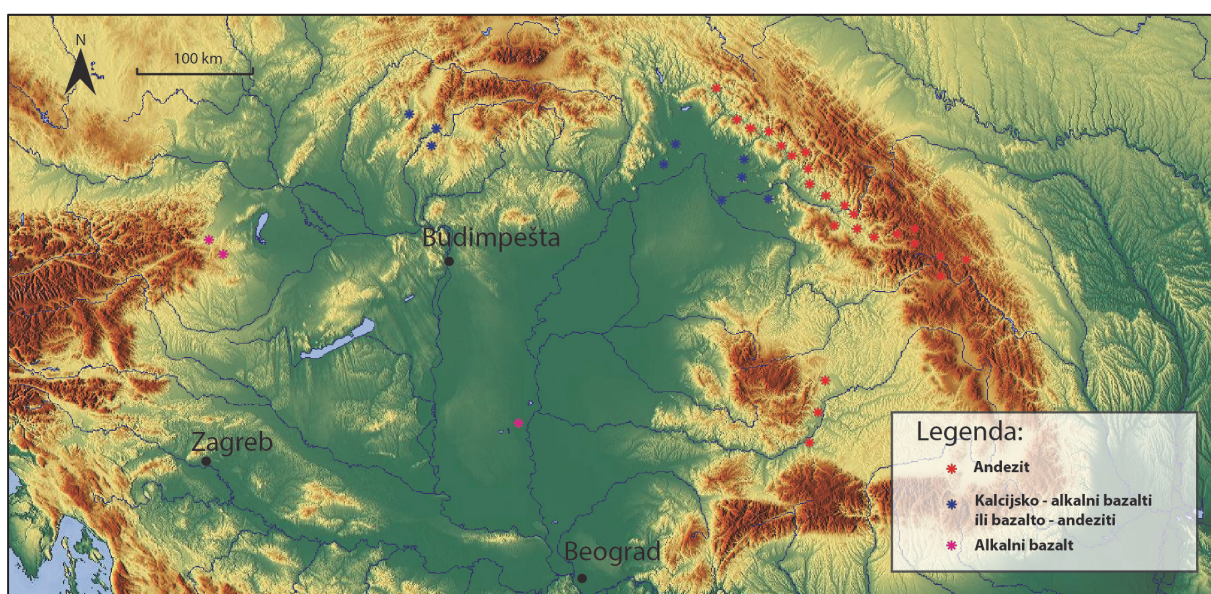
Slika 5.15. Rasprostiranje vulkanoklastita taloženih u doba donjeg badena na području Panonskog bazenskog sustava, prilagođeno prema Konečný i dr. (2002).



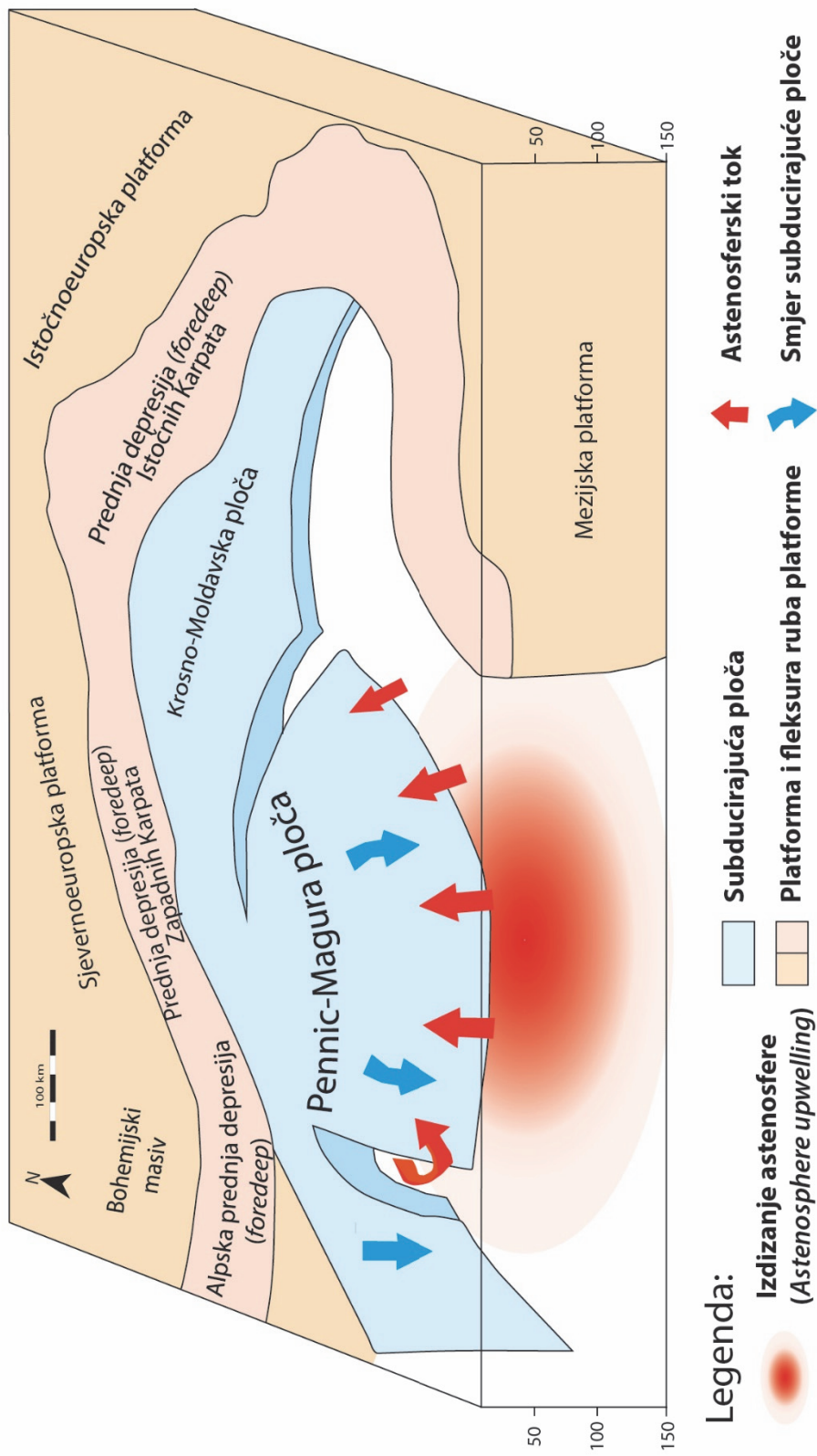
Slika 5.16. Rasprostiranje vulkanoklastita taloženih u doba gornjeg badena na području Panonskog bazenskog sustava, prilagođeno prema Konečný i dr. (2002).



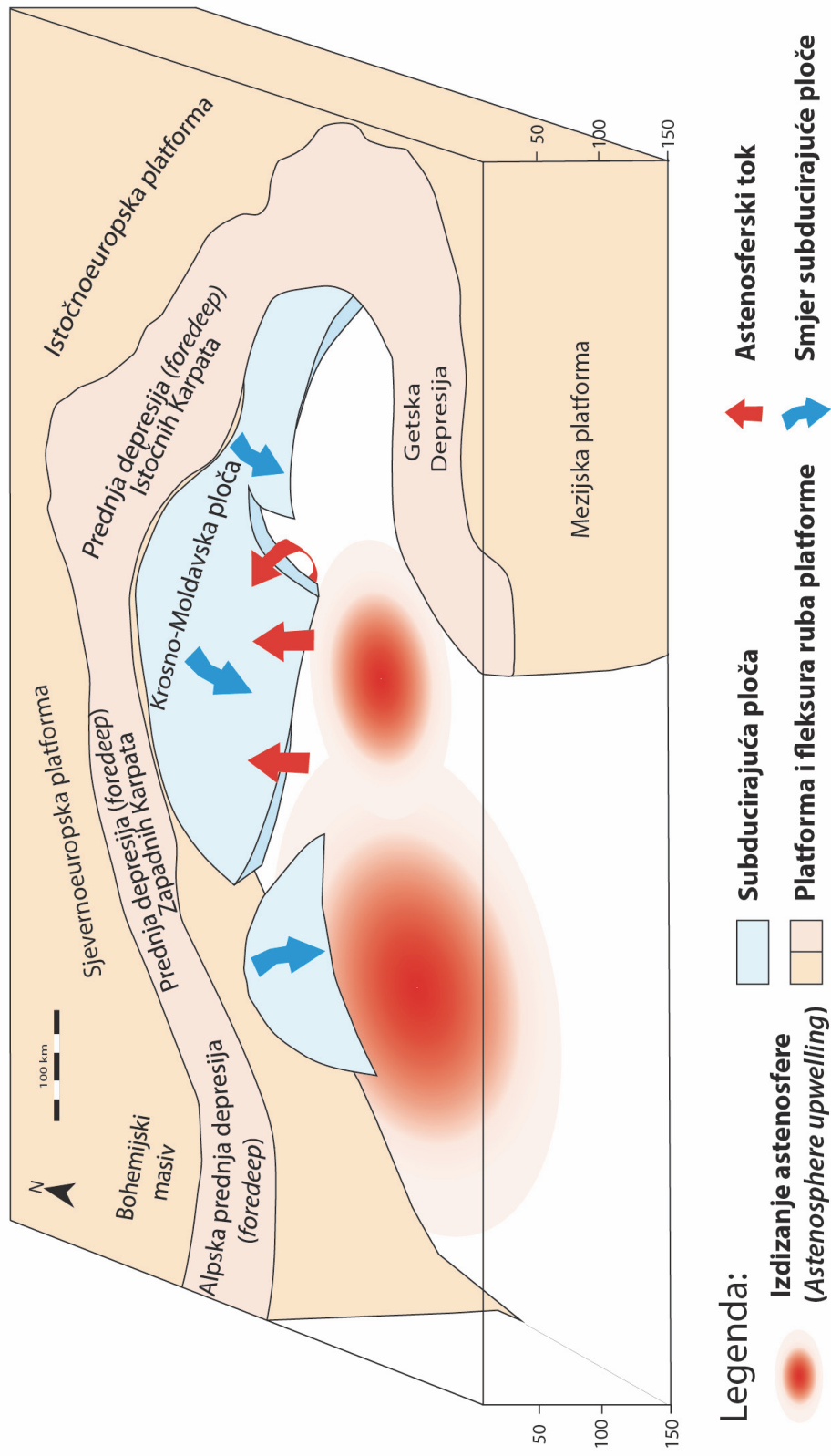
Slika 5.17. Rasprostriranje vulkanoklastita taloženih u doba sarmata na području Panonskog bazenskog sustava, prilagođeno prema Konečný i dr. (2002).



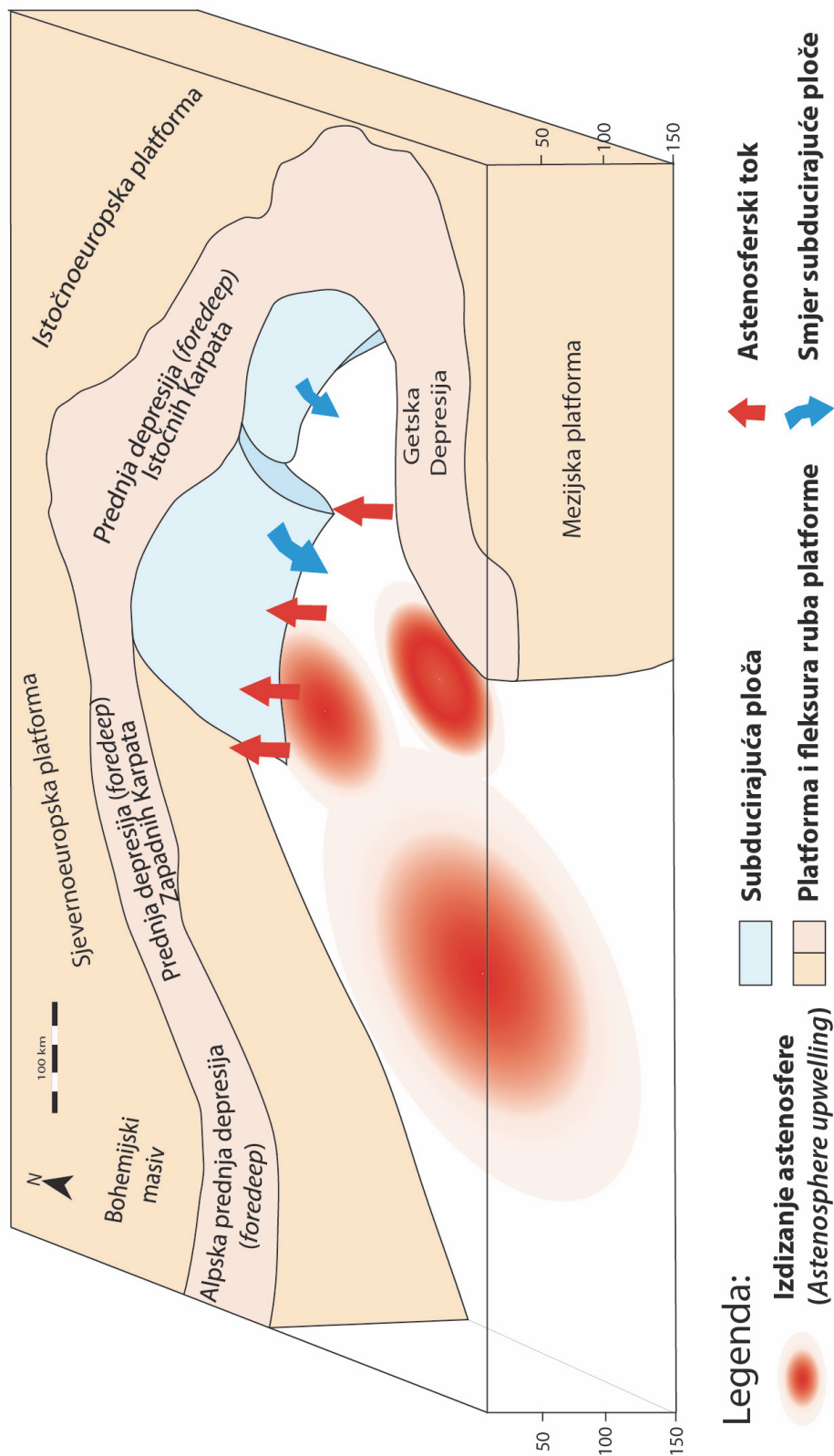
Slika 5.18. Rasprostriranje vulkanoklastita taloženih u doba panona na području Panonskog bazenskog sustava, prilagođeno prema Konečný i dr. (2002).



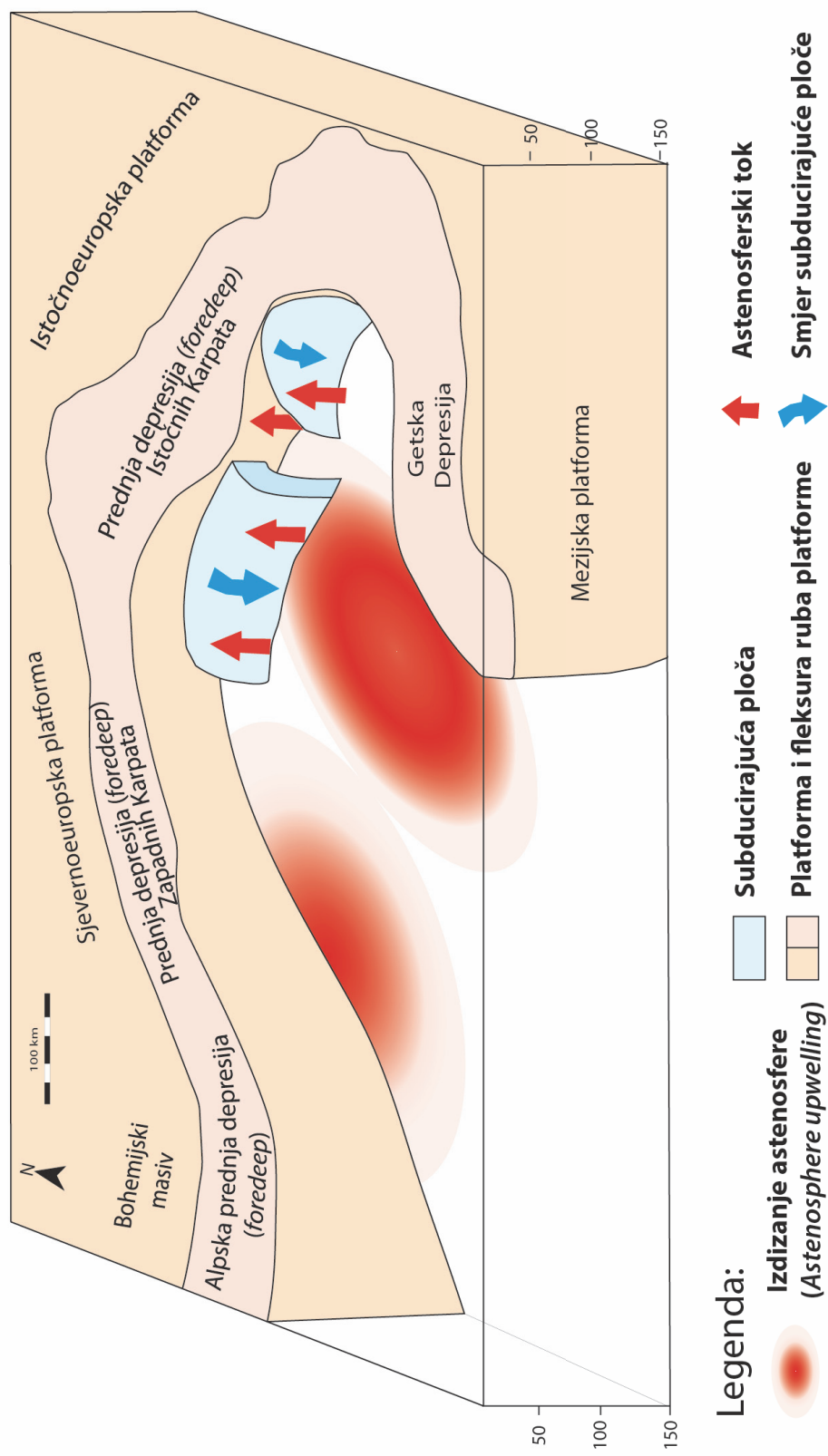
Slika 5.19. Model subdukcije ploča i izdizanja materijala plašta kojima se objašnjava vulkanizam na prostoru Panonskog bazenskog sustava u doba egenburga i otnanga, prilagođeno prema Konečný i dr. (2002).



Slika 5.20. Model subdukcije ploča i izdizanja materijala plašta kojima se objašnjava vulkanizam na prostoru Panonskog bazenskog sustava u doba karpata i donjeg badena, prilagođeno prema Konečný i dr. (2002).



Slika 5.21. Model subdukcije ploča i izdizanja materijala plašta kojima se objašnjava vulkanizam na prostoru Panonskog bazenskog sustava u doba gornjeg badena i sarmata, prilagođeno prema Konečný i dr. (2002)



Slika 5.22. Model subdukcije ploča i izdizanja materijala plašta kojima se objašnjava vulkanizam na prostoru Panonskog bazenskog sustava u doba panona i pontia, prilagođeno prema Konečný i dr. (2002).

5.4. Okoliši taloženja i starost tufova prema fosilnom zapisu

Okoliši taloženja tufova utvrđeni su na temelju fosilne zajednice određene u podinskim i krovinskim naslagama. Osim toga prisutna fosilna zajednica omogućila je odredbu starosti i rekonstrukciju klime te korelaciju naslaga na istraživanom području.

Na lokalitetima s Banovine (Jovac, Paripovac i Sjeniĉak, Slika 2.3) određivane su fosilne zajednice ostrakoda te palinozajednice.

Tuf s lokaliteta Jovac taložen je plitkovodnom slatkovodnom okolišu na što ukazuje određena fosilna zajednica ostrakoda (poglavljje 4.7.1). Starost na temelju prisutnih ostrakoda nije bilo moguće odrediti. Međutim prema OGK 1 : 300 000 tufovi se pojavljuju unutar klastita otnanške starosti (HGI, 2009).

Tuf s lokaliteta Paripovac taložen je u slatkovodnom okolišu na što prvenstveno ukazuje znaĉajan udio slatkovodnih algi određenih u podinskim i krovinskim naslagama (poglavljje 4.7.2). Određena palinozajednica ukazuje na taloženje pod jakim terigenim utjecajem s periodima anoksije u suptropskoj klimi tijekom vremenskog raspona karpatske - sarmatske. Prema OGK 1 : 300 000 tuf se pojavljuje unutar otnanške starosti (HGI, 2009).

Tuf s lokaliteta Sjeniĉak taložen je u slatkovodnom okolišu na koji ukazuje fosilna zajednica ostrakoda (poglavljje 4.7.3). Rod *Dinarocythere* je opisan u slatkovodnim do srednjemiocenskim naslagama Bosne (okolica Bihaća) i Srbije. Određena palinozajednica ukazuje na taloženje u slatkovodnom možda i boĉatom okolišu u suptropskoj klimi pod jakim terigenim utjecajem s periodima anoksije tijekom srednjeg miocena. Određene vrste peluda iz krovinskih naslaga tufa ukazuju na taloženje u slatkovodnom okolišu u umjereno toploj klimi pod terigenim utjecajem tijekom badena. Prema OGK 1 : 300 000 tuf se pojavljuje unutar klastita otnanške starosti (HGI, 2009).

Na lokalitetima s Medvednice (Ĉučerje-1, Ĉučerje-2, Karivaroš, Laz, Tepĉina špica i Tepĉina špica – II, Slika 2.1) određivan je vapnenaĉki nanoplankton, planktonske i bentiĉke foraminifere, ostrakodi te pelud.

Tuf s lokaliteta Laz taložen je vjerojatno u slatkovodnom do boĉatom okolišu. Na temelju nalaza euhalinskih ljušturica ostrakoda iz porodice *Leptocytheridae* moguće je pretpostaviti boĉati okoliš, odnosno ingresiju morske vode u jezero (poglavljje 4.7.4). Zajednice određenih ostrakoda moguće je korelirati s istovremenim naslagama u Slavoniji karpatske starosti. Određena palinozajednica ukazuje na taloženje u slatkovodnom do boĉatom okolišu u suptropskoj klimi pod terigenim utjecajem s periodima anoksije tijekom srednjeg miocena.

Prema OGK SFRJ 1 : 100 000 tuf s lokaliteta Laz se pojavljuje unutar naslaga otnaške starosti (Basch, 1983a, b).

Tufovi s lokaliteta Čučerje-1 taloženi su u plitkom marinskom okolišu. Na temelju određenih vrsta fosilnog vapnenačkog nanoplanktona u podinskim i krovinskim naslagama tufa lokaliteta Čučerje-1 pripisana je pripadnost donjem dijelu NN5 zone (poglavlje 4.7.5). Određene planktonske foraminifere ukazuju na badensku starost naslaga što je u skladu i s rezultatima palinološke analize. Određena palinozajednica ukazuje na taloženje na šelfu pod jakim terigenim utjecajem u suptropskoj klimi tijekom badena.

Tuf s lokaliteta Čučerje-2 također je taložen u plitkom marinskom okolišu na što ukazuje određeni vapnenački nanoplankton kojim je određena pripadnost donjem dijelu NN5 zone (poglavlje 4.7.5). Planktonske foraminifere iz krovinskih naslaga šireg su raspona, a nedostaju i zonalni markeri pa je teško utvrditi radi li se o naslagama donjeg ili srednjeg badena (M5-M6). Palinozajednica ukazuje na taloženje na šelfu pod jakim terigenim utjecajem s povremenim periodima anoksije u suptropskoj klimi tijekom donjeg badena, možda i karpata. Prema OGK SFRJ 1 : 100 000 tufovi s lokaliteta Čučerje-1 i Čučerje-2 se pojavljuju unutar naslaga karpatske starosti (Basch, 1983a, b).

Tuf s lokaliteta Karivaroš taložen je u umjereno toplom moru na karbonatnoj rampi, od plitkog do srednje dubokog područja na što ukazuje fosilna zajednica određena u mikroskopskim izbruscima (poglavlje 4.6). S obzirom na utvrđene planktonske foraminifere iz krovinskih naslaga (poglavlje 4.7.6) i njihovu vrlo lošu sačuvanost može se eventualno pretpostaviti badenska starost naslaga. Prema OGK SFRJ 1 : 100 000 tuf s lokaliteta Karivaroš se pojavljuje unutar naslaga donjobadenske starosti (Basch, 1983a, b).

Tuf na Tepčinoj špici taložen je u umjereno toplom moru na karbonatnoj rampi, plićem dijelu na što ukazuje određena fosilna zajednica u mikroskopskim izbruscima (poglavlje 4.6). Na temelju zajednice planktonskih foraminifera (poglavlje 4.7.7) iz krovinskih naslaga i s obzirom na izostanak indeks vrsta te lošu očuvanost može samo pretpostaviti badenska starost naslaga. Palinološka analiza ukazuje na taloženje na šelfu pod jakim terigenim utjecajem tijekom karpata i badena.

Tuf s lokaliteta Tepčina špica – II taložen je u umjerenom toplom moru na karbonatnoj rampi, dubljem dijelu jer je izmiješan autohton i alohton materijal, donesen iz plitkog u dublje područje na što ukazuje fosilna zajednica određena u mikroskopskom izbrusku podinskih naslaga. Na temelju određenih nanoplanktonskih vrsta (poglavlje 4.7.8) određena je pripadnost NN5 zoni. Prema OGK SFRJ 1 : 100 000 tufovi s lokaliteta Tepčina špica i Tepčina špica - II se pojavljuju unutar naslaga donjobadenske starosti (Basch, 1983a, b).

Tufovi na lokalitetu Nježić taloženi su u marinskom okolišu, od srednjeg do vanjskog šelfa na što ukazuju određene bentičke foraminifere (poglavlje 4.7.9). Prema određenom vapnenačkom nanoplanktonu krovinske i podinske naslage tufova pripadaju NN5 zoni. Određene planktonske foraminifere ukazuju na nešto širi vremenski raspon od donjeg do srednjeg badena (M5-M6). Prema palinološkoj analizi podinske i krovinske naslage uzorka *Nježić – tuf B* sarmatske su starosti što nije u skladu s ostalim analizama. Prema OGK SFRJ 1 : 100 000, list Orahovica tufovi s lokaliteta Nježić pojavljuju se unutar naslaga donjobadske starosti (Jamičić i dr., 1986; Jamičić i dr., 1987).

Tuf na Požeškoj gori taložen je također u marinskom okolišu no u odnosu na Nježić temeljem bentičkih foraminifera (poglavlje 4.7.10) određen je plići okoliš, srednji do unutrašnji šelf. Na temelju određenih nanoplanktonskih vrsta određena je pripadnost gornjem dijelu NN5 zone. Određene planktonske foraminifere ukazuju samo na badensku starost naslaga. Prema OGK SFRJ 1 : 100 000, list Nova Kapela tuf s lokaliteta Požeška gora pojavljuje se unutar naslaga karpatske starosti (Šparica i dr., 1979; Šparica i dr., 1980).

Na lokalitetu Vranović, fosilna zajednica mekušaca, bentičkih foraminifera, ostrakoda, vapnenačkog nanoplanktona i palinozajednica ukazuje sarmatsku starost naslaga i taloženje u plitkom okolišu reduciranog marinskog saliniteta (Kovačić i dr., 2015a). Prema Prema OGK SFRJ 1 : 100 000, list Našice tuf s lokaliteta Vranović pojavljuje se unutar naslaga sarmatske starosti (Korolija i Jamičić, 1989a, b).

Budući da na lokalitetima: Gornja Jelenska, Lončarski vis, Poljanska i Samci nisu uzorkovane podinske i krovinske naslage tufova, paleontološke analize nisu načinjene te su se tufovi s tih lokaliteta uspoređivali s ostalim tufovima samo temeljem kemijskog sastava. Prema OGK 1 : 300 000 (HGI, 2009) tufovi s lokaliteta Samci i Gornja Jelenska pojavljuju se unutar klastita otnanške starosti. Prema OGK SFRJ 1: 100 000, list Orahovica (Jamičić i Brkić, 1986; Jamičić i dr., 1987), tuf s lokaliteta Poljanska pojavljuje se unutar naslaga otnanške starosti, a tuf s lokaliteta Lončarski vis u naslagama karpatske starosti (Korolija i Jamičić, 1989a, b).

5.5. Evolucija taložnog prostora

Rekonstrukcija evolucije nekog taložnog prostora složen je zadatak koji zahtijeva detaljan terenski rad na kvalitetnim izdancima uz upotrebu raznih analitičkih metoda, od mineraloško-petrografskih do kemijskih i paleontoloških. Naslage od interesa, odnosno tufovi na istraživanom području Sjevernohrvatskog bazena na površini se pojavljuju samo mjestimice i to na izdancima koji su veličinom maleni ili relativno maleni te pokriveni vegetacijom što znatno otežava neposredan uvid u vertikalni i lateralni raspored taložnog slijeda. Stoga su zaključci doneseni na temelju istraživanja relativno malog broja dostupnih izdanaka uz korištenje raznovrsnih analitičkih metoda.

Sjevernohrvatski bazen je jugozapadni podbazen unutar Panonskog bazenskog sustava čije je formiranje počelo u starijem miocenu uslijed kontinentske kolizije i subdukcije Europske ploče pod Afričku ploču. Bazen je karakteriziran izduženim tektonski spuštenim utolinama pružanja ZSZ-IJI s najvećom dubinom predmiocenskih stijena od oko 6500 m (Saftić i dr., 2003). Razvoj bazena se odvijao u dvije faze. Prva faza je obilježena tektonskim stanjivanjem kore i izostatskim tonjenjem te snažnom vulkanskom aktivnošću (sin-rift), dok je druga faza obilježena prestankom riftanja, tonjenjem uzrokovanim hlađenjem litosfere i vrlo slabim vulkanizmom (postrift) (Royden, 1988). Na osnovu taložnog slijeda tijekom starijeg i srednjeg miocena smatra se da je razvoj bazena generiran pasivnim kontinentskim riftanjem (Pavelić, 2001). Miocenske taložne stijene diskordantno naliježu na različite stijene predmiocenske podloge. Punjenje bazena tijekom njegove sinriftne i postriftne faze tijekom miocena, pliocena i kvartara odvijalo se u različitim taložnim okolišima uz povremene pojave vulkanske aktivnosti koja je bila najizraženija tokom badena. Taložni okoliši su se mijenjali od kopnenih u početku otvaranja bazena preko morskih te kasnije ponovno kopnenih te zajednički predstavljaju transgresivno regresivni ciklus prvog reda. Promjena taložnih okoliša uvjetovana je tektonikom, promjenom klime te eustatskim promjenama razine mora (Pavelić, 2001).

Sin-riftna faza je trajala od otnanga do srednjeg badena. Unutar sinriftne faze mogu se definirati tri formacije: 1. otnaško-karpatske aluvijalne naslage i jezerske naslage salina tipa, 2. donjobadenske jezerske siliciklastične naslage s piroklastitima i 3. donjo-srednjobadenske marinske klastične naslage, karbonatne naslage, vulkaniti i piroklastiti.

Prvoj formaciji pripadaju tufovi s lokaliteta: Kalnik (Mandić i dr., 2012), Poljanska i Lončarski vis. Tuf s Kalnika koji se nalazi u slijedu aluvijanih naslaga je datiran i njegova starost iznosi 18.07 ± 0.07 milijuna godina (Mandić i dr., 2012) što odgovara otnangu.

Tuf s lokaliteta Poljanska nije datiran, ali je detaljno opisan okoliš u kojem se pojavljuje a to je jezerski okoliš salina tipa u kojem su bili pogodni uvjeti za nastanak analcima od vulkanskog stakla (Šćavničar i dr., 1983). Doduše istraživani tuf koji se u ovom radu analizirao s lokaliteta Poljanska nema za produkt izmjene, analcim, već smektit i stariji je u slijedu od slojeva s analicimom. Datiranjem tufa s lokaliteta Lončarski vis $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom određena je starost od 16.96 ± 0.03 milijuna godina što svakako dokazuje karpatsku starost. Pamić (1997) navodi da su naslage u kojima su interstratificirani tufovi, marinske. Naime to bi značilo da se prijelaz iz jezerskog okoliša u marinski dogodio tijekom karpata na području današnje Slavonije, dok se istovremeno na području Medvednice i Banovine bili okoliši u kojima se odvijala slatkovodna sedimentacija. Međutim, treba napomenuti da litološki opis naslaga s kojim su interstratificirani tufovi odgovara facijesu otnanško-karpatskih aluvijalnih naslaga. Imajući u vidu sve literaturne podatke i nepostojanje samog izdanka na kojem bi se jasno vidjeli geološki odnosi tufa i naslaga s kojima je primarno u kontaktu, marinski okoliš taloženja spomenutog tufa treba smatrati upitnim te treba provesti dodatna istraživanja na samom lokalitetu kako bi se našao kontakt tufa s okolnim naslagama.

Dva tufa s Banovine datirana su na oko 16 milijuna godina i pripadaju 2. formaciji odnosno donjobadenskim jezerskim siliciklastičnim naslagama s piroklastitima. Zasad su starosti tufova s Kalnika te Sjeničaka i Paripovca dale vremenski raspon slatkovodne sedimentacije koji je trajao oko 2 milijuna godina. Datiranjem tufova s lokaliteta Laz (15.42 ± 0.15 Ma) i Jovac (15.10 ± 0.06), taj se period produžio gotovo za jedan milijun godina do same granice donjeg i srednjeg badena. Te je tufove moguće usporediti s tufovima iz Dinaridskog jezerskog sustava, odnosno Sinjskog bazena i s njim vezanih sličnih bazena poput Gackog, Livanjskog, Glamočkog, Tomislavgradskog itd., u kojima se nalaze brojni proslojci tufova ili izmjenjenih tufova. Konkretno na temelju datiranja tufova u Sinjskom bazenu, vremenski raspon u kojem se odvijala sedimentacija u slatkovodnim uvjetima je od 17.91 ± 0.08 do 15.43 ± 0.05 milijuna godina (de Leeuw i dr., 2010, 2012). Potonji rezultat se poklapa sa starošću tufa na lokalitetu Laz, a i po kemijskom sastavu elemenata u tragovima je usporediv jer su sinjski tufovi klasificirani kao trahiandeziti (Šegvić i dr., 2014), dok je uzorak s Laza klasificiran kao trahit. Autori predlažu kao izvorište materijala lokalitet s Krndije, jer unutar Dinarida nema vjerojatnog izvora takvog materijala. Međutim taj je zaključak temeljen na starijim K-Ar analizama koje su imale raspon od približno 17 do 15.4 milijuna godina. Određena starost tufa s lokaliteta Lončarski vis od 16.96 ± 0.03 milijuna godina onemogućuje korelaciju mlađih tufova iz Dinaridskog jezerskog sustava s tim lokalitetom kao izvorištem.

Na temelju fosilne zajednice vapnenačkog nanoplanktona, planktonskih i bentičkih foraminifera te makrofaune, početak marinske transgresije na lokalitetima Čučerje (Medvednica) i Sokolovac (Papuk) smješten je milijun godina nakon granice donjeg i srednjeg miocena na otprilike 15 Ma, odnosno početkom srednjeg badena (Ćorić i dr., 2009). Rezultat datiranja tufa na istom lokalitetu na Medvednici, lokalitetu Čučerje-1 (u literaturi poznat kao Plaz) u skladu je s tim paleontološkim analizama jer je starost tufa određena na 14.81 ± 0.08 milijuna godina što odgovara početku srednjeg badena. Uz tuf s lokaliteta Čučerje-1, pokušalo se datirati i tuf s lokaliteta Karivaroš, no ta analiza nije uspjela, a paleontološke analize kao i analiza mikroskopskih izbrusaka ukazuje da je riječ također o tufu koji je taložen u marinskoj sredini s tim da se badenska starost može samo pretpostaviti. Slično vrijedi i za oba tufa s lokaliteta Tepčina špica i Tepčina špica - II, kojima je okvirno pripisana badenska starost, taloženi su u marinskom okolišu, nisu datirani, ali su poslužili za usporedbu s ostalim tufovima na temelju kemijskih analiza.

O intenzitetu vulkanske aktivnosti i velikoj količini piroklastičnog materijala najbolje govore tufovi s lokaliteta Nježić koji se pojavljuju u slojevima debljine od nekoliko centimetara do sloja čija debljina doseže gotovo 20 metara. Proslojavaju s marinskim sedimentima badenske starosti koji transgresivno naliježu na kristalinu podlogu koju čini metagabro Psunjskog metamorfnog kompleksa. Taloženje tufova odvijalo se u okolišu koji je koji je postupno produbljavao od plićeg marinskog okoliša u kojem su taloženi litotamnijski vapnenci u debljini 3-4 m na koje slijede lapori u izmjeni s bioklastičnim vapnencima i tufovima. Foraminiferska se zajednica u laporima idući od starijih prema mlađim naslagama polako mijenja pa se opaža porast udjela planktonskih foraminifera. Uz to mijenja se i zajednica bentičkih foraminifera u kojoj se opaža porast dubljevodnih vrsta, što ukazuje na postupno produbljavanje taložnog prostora. U gornjem dijelu slijeda visoke vrijednosti odnosa plankton/bentos (84 %) ukazuju na okoliš gornjeg batijala, dok gradijent analiza, bazirana na preklapanju dubinskih raspona bentičkih foraminifera ukazuje na dubokovodni okoliš vanjskog šelfa (oko 200 m) (Kovačić i dr., 2015a). Tanji slojevi biokalkarenita, koji se duž čitavog slijeda proslojavaju s laporima, pokazuju da je taloženje lapora povremeno bilo prekidano gravitacijskim tokovima, koji su s ruba bazena donosili karbonatni klastični detritus u dublji dio bazena (Kovačić i dr., 2015a). Brojnost i debljina pojedinih slojeva tufa pokazatelj su aktivnog polifaznog vulkanizma. Od svih istraživanih tufova, tufovi na lokalitetu Nježić jedini sadržavaju svježje, nealterirane čestice vulkanskog stakla. Kemijska analiza tog materijala pokazala je da su te stijene riolitnog sastava odnosno da je riječ o kiselom vulkanizmu. Usporedbom s materijalom iz Transilvanijskog bazena u Rumunjskoj poznatijem kao Dej-tuff, uočena je velika podudarnost, odnosno ti

materijali imaju vrlo sličan kemijski sastav. Dej tuf je vrlo važan stratigrafski marker u Transilvanijskom bazenu koji je proučavan od polovice 19. stoljeća do današnjih dana. Na njemu su načinjene litološke, petrografske, mineraloške i geokemijske analize (Seghedi i Szakacs, 1991). Na temelju zajednice planktonskih foraminifera (Meszaros i Suraru, 1991) i vapnenačkog nanoplantona (Meszaros i Filipescu, 1991; Meszaros i dr., 1991). Dej tufu je pripisana donjobadenska starost što se poklapa sa odredbama na lokalitetu Nježić. Uz paleontološke odredbe načinjen je i cijeli niz pokušaja datiranja pomoću različitih tehnika (K-Ar, Ar-Ar, FT (Fission Track)) koje su dale i cijeli spektar rezultata, koje sumirano daju srednju vrijednost starosti oko 14.8-15.1 milijuna godina (Szakacs i dr., 2012). Treba napomenuti da postoje velika odstupanja pri uspoređivanju različitih tehnika datiranja, tako da među vrijednostima starosti koje su uzete za srednju vrijednost starosti Dej tufa ima i onih koje iznose 14.40 milijuna godina no i njih prate isti problemi s određivanjem kao što je to slučaj s određivanjem starosti tufa s lokaliteta Nježić. Budući da se na lokalitetu nalaze značajne količine vulkanoklastičnog materijala, opravdano je za pretpostaviti odnosno nije nevjerojatno da je taj materijal stigao iz područja današnje Rumunjske (udaljenost od oko 500 km) gdje su nađene naslage ignimbrita debele 200-300 m sa značajnim površinskim rasprostiranjem, (Seghedi i Szakacs, 1991) (Slika 5.15). Na tom se prostoru nalazio aktivni kontinentalni rub kojem takav kiseli vulkanski materijal može nastati, a na to upućuje i diskriminacijski dijagram za geotektonski smještaj izvoršta (Slika 5.10). Nalaz tufa odnosno bentonita iste starosti 14.40 ± 0.01 zabilježen je i na lokalitetu Popovac u Srbiji unutar slijeda naslaga koje su taložene u jezerskom okolišu s endemskim faunama (Sant i dr., 2016). Razlika u taložnim okolišima ne onemogućava usporedbu jer je razvoj okoliša drugačiji za sustav jezera na području Srbije SLS (Serbian Lake System) i Sjevernohrvatski bazen. Na području SHB-a postoje pojave vulkanskih stijena badenske starosti poput bazalt-glinovitovapnenačkih peperita između Bilogore i Papuka (Belak i dr., 2000), bazalta i andezita iz Baranje (Pamić i Pikija, 1987), riolita na Dilj gori (Belak i dr., 1991) te albitnih riolita kredne starosti na Rupnici (Balen i Petrinec, 2014). Niti jedna od tih pojava se ne ističe kao vjerojatno izvorište istraživanih tufova. Peperiti ne odgovaraju kemijskim sastavom, pojave riolita na Dilj gori i andezita u Baranji su otkrivene na malenim izdancima, a rioliti Rupnice ne odgovaraju po starosti.

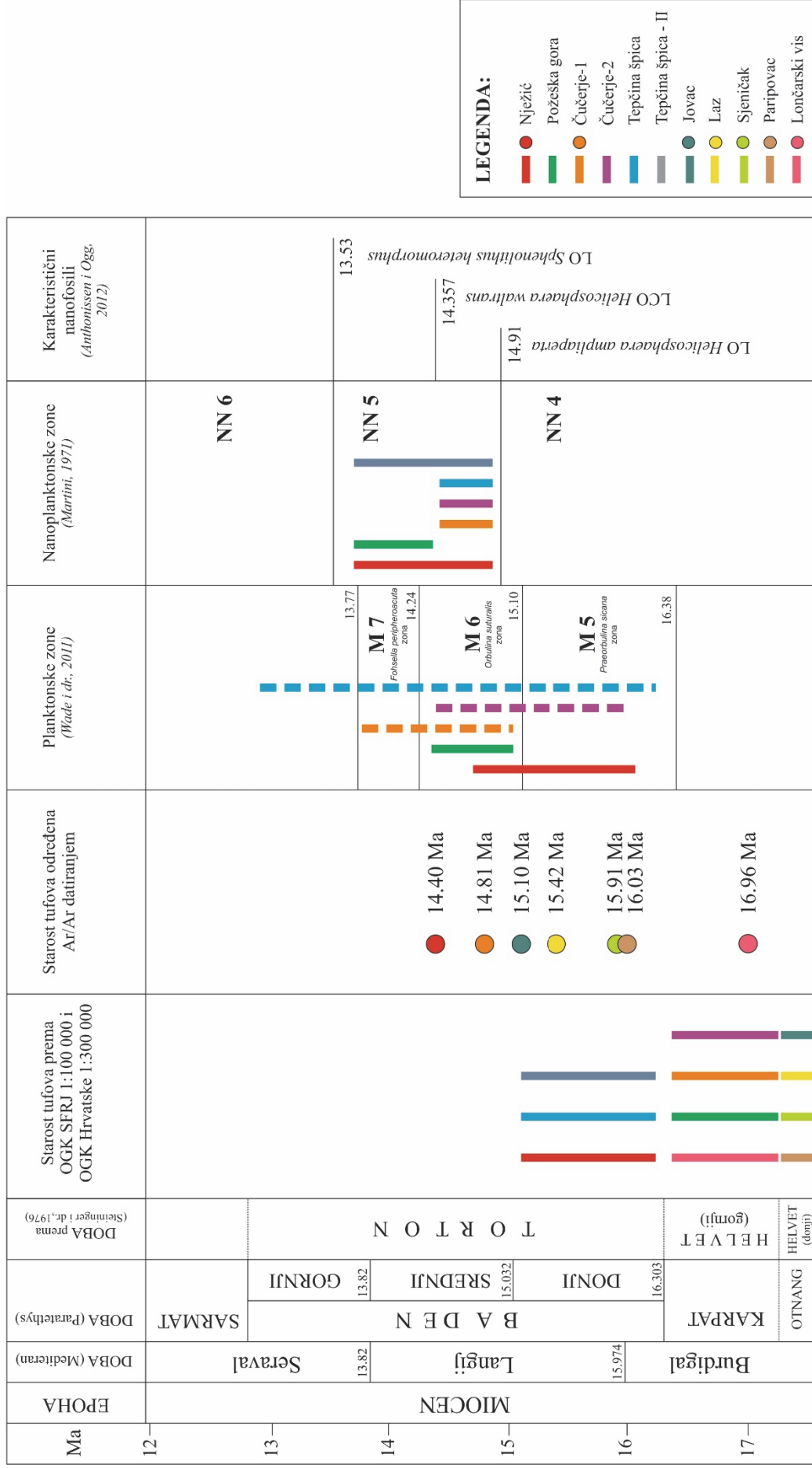
Za tuf s Požeške gore nije dobiven precizan rezultat starosti koji bi bio u skladu s biostratigrafskim podacima. Međutim taj je lokalitet usporediv s lokalitetom Nježić. Na temelju planktonskih foraminifera zbog odsustva zonalnih markera pretpostavljena je srednjobadenska starost. Udio planktonskih foraminifera iznosi 21% i u odnosu na lokalitet Nježić ovdje je bio

plići marinski okoliš (cca. unutrašnji do srednji šelf), a transgresija je bila postupnija nego na lokalitetu Nježić.

Tuf s lokaliteta Vranović čini zapravo sloj bentonitne gline koja se nalazi unutar lapora i vapnenaca srednjomiocenske starosti. Fosilna zajednica mekušaca, bentičkih foraminifera, ostrakoda, vapnenačkog nanoplanktona i palinozajednica ukazuje na sarmatsku starost naslaga i taloženje u plitkom marinskom okolišu reduciranog saliniteta (Kovačić i dr., 2015b). Prema sadržaju elemenata u tragovima ovaj je materijal klasificiran kao tefrifonolit, što je bitno drugačije od ostalih tufova istraživanog područja. Određivanje starosti $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom nije polučilo precizan rezultat, ali postoji indicija na temelju dvije od pet preliminarnih analiza izotopa argona (Tablica 4.12) da je taj materijal star oko 12 milijuna godina što bi bilo u skladu s biostratigrafskim podacima. Taj nalaz ukazuje da je tijekom sarmata još postojala određena vulkanska aktivnost za koju se uobičajeno smatra da sa oslađivanjem okoliša i zapunjavanjem taložnog prostora vulkanska aktivnost zamirala.

U Tablici 5.1 prikazana je usporedba rezultata dobivenih datiranjem, određivanjem zajednica vapnenačkog planktona, zajednica planktonskih foraminifera s poznatim starostima iz literature. Za lapore s lokaliteta Nježić fosilne zajednice vapnenačkog nanoplanktona ukazuju na NN5 zonu, a fosilne zajednice planktonskih foraminifera ukazuju na nešto duži vremenski raspon koji bi bio ekvivalentan NN4 – NN5 zoni. To neslaganje se može objasniti pretaloživanjem materijala taloženog za vrijeme NN4 zone u naslage taložene tijekom NN5 zone. Određena starost $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja potvrđuje stratigrafsku pripadnost NN5 zoni. Tuf s lokaliteta Čučerje-1 ima usklađene biostratigrafske podatke s odredbom srednjebadenske starosti, što je značajan pomak u odnosu na ranije pripisanu karpatsku starost. Slično vrijedi za tuf s lokaliteta Čučerje-2 koji nije datiran. Ranije pripisana karpatska starost, pomaknuta je na srednjebadensku na temelju odredbi vapnenačkog nanoplanktona ili na raspon donji-srednji baden ako se uzmu u obzir i odredbe planktonskih foraminifera. Tuf s Požeške gore nije precizno datiran, ranije je određen kao karpatski, a prema odredbama planktonskih foraminifera i vapnenačkog planktona starosti je srednjeg badena. Tufu s lokaliteta Lončarski vis je potvrđena karpatska starost, no nejasno je u kakvom je okolišu taložen. Značajni su pomaci načinjeni određivanjem starosti tufova taloženih u slatkovodnom ili bočatom jezerskom okolišu s lokaliteta Jovac, Laz, Sjeničak i Paripovac kojima je ranije pripisana otnaška starost, a sad im je određena donjobadenska starost. Time je početak marinske transgresije sužen na vremenski raspon između 15.1 i 14.8 milijuna godina, dakle na granicu donjeg i srednjeg badena.

Tablica 5.1. Usporedba rezultata dobivenih $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom datiranja s rezultatima mikropaleontoloških analiza fosilnih zajednica vanenačkog nanoplanktona te zajednica planktonskih foraminifera. Kronostratigrafska podjela prilagođena prema (Honenegger i dr., 2014).



6. ZAKLJUČAK

Sjevernohrvatski bazen primjer je izoliranog (sedimentacijskog) bazena koji sadrži endemske fosilne zajednice što uvelike otežava određivanja starosti istraženih naslaga, njihovu međusobnu korelaciju te korelaciju s naslagama taloženim izvan promatranog bazena. Iz tog je razloga proveden cijeli niz terenskih i laboratorijskih istraživanja jedinog čvrstog stratigrafskog repera iz podine marinskih srednjomiocenskih sedimenata – slojeva tufa čije je rasprostiranje zabilježeno na čitavom prostoru Sjevernohrvatskog bazena.

Mineraloško-petrografske, kemijske i paleontološke analize pokazuju da su miocenski tufovi Sjevernohrvatskog bazena taloženi u različitim okolišima – od kopnenih aluvijalnih preko jezerskih do marinskih, što je vidljivo iz sastava fosilnih zajednica podinskih i krovinskih naslaga tufova. Palinološkom analizom je utvrđeno da su tufovi taloženi u umjerenoj do suptropskoj klimi.

Prema kemijskom sastavu tufovi su klasificirani kao neutralni (tefrifonolit) do kiseli (riolit). Međusobna usporedba tufova Sjevernohrvatskog bazena pokazala je da su na području Banovine taloženi oni neutralnog karaktera (trahandeziti/andeziti), da tufovi s područja Slavonije i Moslavine imaju kiseliji karakter (rioliti i daciti, osim lokaliteta Vranović), dok su oni s područja Medvednice na granici neutralnog i kiselog karaktera (trahit).

Upotrebom klasifikacijskih dijagrama temeljenih na koncentracijama elemenata u tragovima i/ili omjerima tih elemenata, određen je geotektonski smještaj izvorišta kao aktivni kontinentalni rub. Usporedbom kemizma i starosti tufova na istraživanom području s tufovima iz okolnih bazena, moguće je korelirati tufove istraživanog područja s tufovima iz sustava dinaridskih jezera ili srpskih jezera, a i šire poput tufova iz transilvanijskog bazena. Najvjerojatnije izvorište materijala predstavljaju upravo Istočni Karpati u kojima su zabilježene debele naslage tufova vrlo sličnog kemijskog sastava a koji se rasprostiru na izuzetno velikoj površini.

Što se tiče stupnja alteracije istraženih tufova, tufovi sa svih lokacija pokazuju različiti stupanj alteracije, koji je kvantificiran izračunavanjem CCPI alteracijskog indeksa. Čestice svježeg neizmjenjenog stakla zabilježene su isključivo u vitroklastičnom tufu s Nježića. Faznom analizom metodom difrakcije rendgenskih zraka na praškastom uzorku utvrđena su dva alteracijska produkta, smektiti koji su samo na nekim tufovima detaljnije određeni kao montmorillonit te zeolit koji je određen kao heulandit. Provedena istraživanja pokazala su ovisnost alteracijskih produkata o ishodišnom materijalu te o sredini taloženja.

Utvrđena starost tufova pomoću $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metode datiranja omogućila je stratigrafsko kalibriranje sedimenata koji sadrže endemske fosilne zajednice taložene u izoliranim slatkovodnim okolišima. Rezultati pokazuju da sedimentacija u Sjevernohrvatskom bazenu započela taloženjem sedimenata u različitim kopnenim okolišima u otnangu. Tom vremenskom periodu pripada tuf s lokaliteta Poljanska koji je taložen u specifičnom okolišu, slanom jezeru. Promjenom klime koja je postala vlažnija, stvoreno je hidrološki otvoreno jezero u kojem je sedimentacija trajala je sve do granice donjeg i srednjeg badena. Tufovi s lokaliteta Sjeniĉak i Paripovac starosti ~16 milijuna godina, te tufovi s lokaliteta Laz (15.4 Ma) i Jovac (15.1 Ma) uzevši u obzir i tufove s Poljanske i Kalnika ukazuju na relativno dugo postojanje kopnenih okoliša od aluvijalnog do jezerskog slatkovodnog u rasponu od 3 milijuna godina. Marinska transgresija nastupila je početkom srednjeg badena, što potvrđuje i starost tufa s lokaliteta Ćučerje-1 od 14.8 Ma. Marinska transgresija zasigurno je nastupila u periodu između 15.1 i 14.8 milijuna godina. Tufovi s lokaliteta Njezić taloženi su u marinskoj sredini, datirani na 14.4 Ma, svezani su s fazom kad je vulkanizam bio najizraženiji u Panonskom bazenskom sustavu. Marinska sedimentacija potrajala je do kraja badena kad je počelo oslađivanje i taloženje sedimenata u okolišu smanjenog saliniteta tijekom sarmata. Tuf s lokaliteta Vranović ima samo indiciranu starost od ~12 Ma, što bi odgovaralo tom vremenu. Početkom panona počinje konaĉna izolacija bazena i formiranje boĉatog Panonskog jezera u kojem su se razvile endemske faune mekušaca. Donos velike koliĉine klastiĉnog detritusa s obliĉnijih planinskih lanaca smanjio je površinu jezera i postupno ispunio bazen prema kraju miocena dok se juĉnom dijelu PBS-a tokom pliocena razvilo Slavonsko jezero koje je nestalo prije 2 milijuna godina.

7. SAŽETAK

Predmet istraživanja u sklopu ove doktorske disertacije bili su tufovi koji se pojavljuju zajedno sa miocenskim sedimentnim naslagama. Taloženi su u različitim okolišima na prostoru Sjevernohrvatskog bazena koji je dio Panonskog bazenskog sustava od početka donjeg miocena do kraja srednjeg miocena odnosno u rasponu od 18 milijuna godina do ~12 milijuna godina.

Ciljevi rada bili su detaljnim terenskim istraživanjima i laboratorijskim mineraloško-petrografskim, kemijskim i paleontološkim analizama utvrditi uvjete i okoliše taloženja tufova u Sjevernohrvatskom bazenu, rekonstruirati porijeklo istaloženog materijala i geotektonski položaj izvorišta. Jedan od ciljeva je bio utvrditi jesu li razlike u kemijskom sastavu tufova posljedica različitosti kemizma u izvorištu ili posljedica naknadnih alteracijskih procesa. Odrediti točnu starost tufova upotrebom $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metode. Na temelju kemizma i određenih starosti, a usporedbom s okolnim područjima utvrditi izvorište. U konačnici, objedinjeni podaci o starosti tufova poslužili su za stratigrafsko kalibriranje sedimenata koji sadrže endemske fosilne zajednice te kao dodatna potvrda poznatih fosilnih zajednica sedimenata taloženih u marinskom okolišu.

U okviru terenskih istraživanja detaljno je obrađeno 16 lokaliteta na Banovini, Medvednici, Moslavini i Slavoniji na kojima su uzorkovani tufovi otnanške do sarmatske starosti te njihove podinske i krovinske naslage. U sklopu laboratorijskih istraživanja pripremljeno je 13 uzoraka za datiranje $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metodom od kojih je 9 datirano. Zatim je napravljeno 30 analiza kemijskog sastava (glavni elementi i elementi u tragovima), 15 modalnih analiza teške mineralne frakcije, 6 mikroskopskih preparata vapnenaca te su 33 stijene analizirane metodom rendgenske difrakcije. Kod onih tufova gdje su preliminarnom analizom utvrđeni alteracijski produkti, provedena su snimanja nakon dodatnih testova. Osim navednog, načinjene su brojne mikropaleontološke odredbe zajednica vapnenačkog nanoplanktona, planktonskih i bentičkih foraminifera, ostrakoda te analiza palinozajednica.

Mineralni sastav tufova pokazao je da samo tufovi s lokaliteta Nježić sadrže nealterirano vulkansko staklo iako je na nekim uzorcima primijećen početak izmjene stakla u smektite. Značajan udio stakla sadrže i uzorci s lokaliteta Požeška gora i Gornja Jelenska. Tufovi s ostalih lokaliteta imaju različite produkte alteracije vulkanskog stakla. Vulkansko staklo tufova s lokaliteta Karivaroš, Tepčina špica, Tepčina špica – II i Laz, alterirano je u zeolit, heulandit. Tufovi s preostalih lokaliteta izmijenjeni su minerale glina, smektite. Za kvantifikaciju stupnja alteracije korišten je CCPI alteracijski indeks. Rendgenska difrakcijska analiza je potvrdila da

alteracijski indeks vjerno prikazuje stupanj izmijenjenosti. Modalna semikvantitativna analiza teške mineralne frakcije koja u istraživanim tufovima čini manje od 1% udjela ukazuje da tufovi s lokaliteta: Samci, Karivaroš, Laz, Čučerje-2, Nježić, Poljanska, Požeška gora, Vranović i Gornja Jelenska uz vulkanogene minerale sadrže i one koji potječu iz drugih izvora. Terigeni donos materijala iz različitih vrsta stijena je za tufove s navedenih lokaliteta postojao no nije ga moguće kvantificirati.

Kemijski sastav tufova poslužio je za klasifikaciju i usporedbu tufova kako međusobno, tako i s onima iz okolnih bazena. Tufovi taloženi na području Banovine pokazuju neutralni karakter odnosno klasificirani su kao trahandeziti/andeziti. Tufovi taloženi na području Slavonije i Moslavine, izuzev tufa s lokaliteta Vranović pokazuju kiseliji karakter, odnosno klasificirani su kao rioliti i daciti, a tufovi taloženi na području Medvednice po svom kemizmu odgovaraju trahitima što je na granici neutralnog i kiselog karaktera. Izvorište materijala u geotektonskom smislu predstavljao je aktivni kontinentalni rub.

Tufovi s lokaliteta: Čučerje-1, Jovac, Laz, Lončarski vis i Nježić, koji su datirani pomoću $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ metode i omogućili su definiranje vremenskog okvira promjene okoliša iz slatkovodnog u marinski, odnosno početak marinske transgresije.

Analizom facijesa i prisutne fosilne zajednice utvrđeno je da su tijekom otnanga, karpata i donjeg badena na istraživanom području taloženi sedimenti slatkovodnog do bočatog jezera Sedimenti srednjeg i gornjeg badena taloženi su u marinskoj sredini u različitim okolišima od unutrašnjeg do vanjskog šelfa. Analiza palinozajednica ukazuje da se taloženje odvijalo u umjerenom do suptropskoj klimi.

Usporedbom kemizma i starosti tufova na istraživanom području s tufovima iz okolnih bazena, moguće je korelirati tufove istraživanog područja s tufovima iz sustava dinaridskih jezera ili srpskih jezera, a i šire poput tufova iz transilvanijskog bazena. Najvjerojatnije izvorište materijala predstavljaju upravo Istočni Karpati u kojima su zabilježene debele naslage tufova vrlo sličnog kemijskog sastava a koji se rasprostiru na izuzetno velikoj površini.

Sinteza svih dobivenih rezultata omogućila je postavljanje vremenskog raspona evolucije taložnog prostora. Rezultati pokazuju da sedimentacija u Sjevernohrvatskom bazenu započela taloženjem sedimenata u različitim kopnenim okolišima u otnangu. Tom vremenskom periodu pripada tuf s lokaliteta Poljanska koji je taložen u specifičnom okolišu, slanom jezeru. Promjenom klime koja je postala vlažnija, stvoreno je hidrološki otvoreno jezero u kojem je sedimentacija trajala je sve do granice donjeg i srednjeg badena. Tufovi s lokaliteta Sjeničak i Paripovac starosti ~16 milijuna godina, te tufovi s lokaliteta Laz (15,4 Ma) i Jovac (15,1 Ma) uzevši u obzir i tufove s Poljanske i Kalnika ukazuju na relativno dugo postojanje kopnenih

okoliša od aluvijalnog do jezerskog slatkovodnog u rasponu od 3 milijuna godina. Marinska transgresija nastupila je početkom srednjeg badena, što potvrđuje i starost tufa s lokaliteta Čučerje-1 od 14.8 Ma. Marinska transgresija zasigurno je nastupila u periodu između 15.1 i 14.8 milijuna godina. Time je je marinska transgresija u Sjevernohrvatskom bazenu, ranije uglavnom smještena na početak karpata, pomaknuta na približno 15 Ma, tj. na granicu donjeg i srednjeg badena. Tufovi s lokaliteta Nježić taloženi su u marinskoj sredini, datirani na 14.4 Ma, svezani su s fazom kad je vulkanizam bio najizraženiji u Panonskom bazenskom sustavu. Marinska sedimentacija potrajala je do kraja badena kad je počelo oslađivanje i taloženje sedimenata u okolišu smanjenog saliniteta tijekom sarmata. Tuf s lokaliteta Vranović ima samo indiciranu starost od ~12 Ma, što bi odgovaralo tom vremenu. Početkom panona počinje konačna izolacija bazena i formiranje bočatog Panonskog jezera u kojem su se razvile endemske faune mekušaca. Donos velike količine klastičnog detritusa s obližnjih planinskih lanaca smanjio je površinu jezera i postupno ispunio bazen prema kraju miocena dok se južnom dijelu PBS-a tokom pliocena razvilo Slavonsko jezero koje je nestalo prije 2 milijuna godina.

8. EXTENDED ABSTRACT

The subjects of research within this doctoral thesis were tuffs associated with Miocene sediments. Tuffs were deposited in different depositional environments in the North Croatian Basin (NCB) area during Early and Middle Miocene. NCB represents a south-western part of the Pannonian Basin System (PBS).

The aim of this research was, to determine conditions and depositional environments in NCB area, reconstruct the origin of the tuffs and geotectonic position of the source area by means of detailed field- and laboratory analysis using various mineralogical-petrographical, chemical and paleontological techniques. One of the aims was to determine whether the differences in the chemical composition of the tuffs were due to differences in chemistry in the source area or the consequence of subsequent alteration processes. Second aim was to determine the age of the tuffs using the $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ dating method. Furthermore, the attempt has been made to determine the source of the tuffs based on their chemical composition obtained age data and by comparison with the surrounding areas. Ultimately, new results concerning the age of the tuffs were used for stratigraphic calibration of sediments containing the endemic fossil assemblages and as an additional confirmation of the known fossil assemblages in sediments deposited in the marine environment.

As a part of fieldwork in areas of Banovina, Medvednica, Moslavina and Slavonia 16 sites were studied in detail on which tuffs and the underlying and overlying beds of the tuffs were sampled. According to previous research tuffs were deposited in sediments of Oligocene to Sarmatian age. Altogether, 13 samples were prepared for $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ dating of which nine was dated. Chemical analyses (major and trace elements) were performed on 30 samples and XRD analysis on 33 samples. In those tuffs where alteration products were determined by preliminary analysis, additional analyses were performed following additional tests. Heavy mineral assemblage analysis was performed on 15 samples together with petrographic and paleontological determinations on six thin sections of limestones. Furthermore, numerous paleontological determinations of calcareous nannoplankton, planktic and benthic foraminifera, ostracods were performed, as well as the palynological analyses. Mineral composition of the tuffs showed that only the tuffs from the Nježić locality contain unaltered volcanic glass, although in some samples small amount of smectite was noticed which indicates the beginning of alteration. Tuffs from localities of Požeška gora and Gornja Jelenska contain a significant amount of volcanic glass. Tuffs from other localities have different volcanic glass alteration

products. The volcanic glass in tuffs from the Karivaroš, Tepčina špica, Tepčina špica - II and Laz, was altered to zeolite, heulandite. The tuffs from the rest of the localities were altered to clay minerals, smectites. CCPI (chlorite carbonate pyrite index) alteration index was used to quantify the degree of alteration. X-ray diffraction analysis showed that the values of the alteration index are in accordance with the actual degree of alteration. The modal semi-quantitative analysis of the heavy mineral fraction which makes less than 1% of the total amount of tuffs indicates that the tuffs from the localities Samci, Karivaroš, Laz, Čučerje-2, Nježić, Poljanska, Požeška gora, Vranović and Gornja Jelenska contain volcanogenic minerals together with those originating from other sources. Terrigenous material derived from erosion of other rocks is present but it was not possible to quantify it.

The chemical composition of the tuffs was used for classifications and comparison of tuffs with each other within the investigated area as well as with those from the surrounding areas. Tuffs found in Banovina show a neutral character and are classified as trachyandesites/andesites. Tuffs deposited in Slavonia and Moslavina, with the exception of the tuff from the Vranović locality, show a more acidic character, being classified as riolites and dacites. Tuffs deposited in the Medvednica area, are classified as trachytes which is on the boundary between neutral and acidic. Based on the discrimination diagrams for geotectonic setting tuffs were placed on the active continental margin.

Tuffs from the localities Čučerje-1, Jovac, Laz, Lončarski vis and Nježić, dated by the $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ dating method enabled the definition of the time frame for the environmental change from the freshwater to the marine environments, i.e. the beginning of marine transgression in the North Croatian Basin.

Facies analyses and the determined fossil assemblage found in sediments of the investigated area point to freshwater or brackish depositional during the Otnang, Karpatian and Early Badenian. In Middle and Late Badenian sediments were deposited in the marine environment ranging from the inner to the outer shelf. The palinomorph assemblages imply that the deposition took place in a moderate to subtropical climate.

By comparison of the chemical composition and the age of the tuffs with the tuffs from the surrounding areas, it is possible to correlate the investigated NCB tuffs with the tuffs from the Dinaride lakes or Serbian lakes, and also farther with tuffs from the Transylvanian basin. The most likely source of material is the Eastern Carpathians area, where large deposits of very similar chemical compositions have been recorded, covering a very large area.

All of the obtained results were used for the reconstruction of the evolution of the sedimentary environment, i.e. the time frame of the evolution. The results show that

sedimentation in the North Croatian Basin started with the deposition of sediments in different terrestrial environments in Ottnangian. Tuff from Poljanska locality was deposited in a specific environment, salina-type lake in that time. As the climate changed to a more humid one, a hydrologically opened lake was formed in which sedimentation lasted until the Early/Middle Badenian boundary. Tuffs from the Sjeniĉak and Paripovac localities dated ~ 16 million years old, and the tuffs from the Laz locality (15.4 Ma) and Jovac locality (15.1 Ma), taking also into account the tuffs from Poljanska and Kalnik, indicate the relatively long existence of terrestrial environments from alluvial to freshwater lake in the time span of 3 million years. The marine transgression occurred at the beginning of the Middle Badenian, which is confirmed by the age of the tuff from the Ćuĉerje-1 locality dated at 14.8 Ma. Marine transgression took place between 15.1 and 14.8 Ma. Older studies place the onset of the marine sedimentation in Karpatian time, while this study suggests it should be moved to the Early/Middle Badenian boundary.

Tuffs from the NjeŹiĉ locality were deposited in the marine environment, dated at 14.4 Ma, and belong to the stage when the volcanism was most pronounced in the Panonian Basin System. Marine sedimentation lasted until the end of Badenian when the sedimentation in the environment of reduced salinity began, during Sarmatian. The tuff from the Vranoviĉ locality, even though not dated precisely (~ 12 Ma) is in accordance with biostratigraphic data. Final isolation of the basin took place at the beginning of Pannon and the brackish lake environment (Lake Pannon) formed, where the endemic fauna of the molluscs developed. Towards the end of the Miocene large amounts of clastic detritus from the nearby mountain ranges gradually filled the basin, reducing the surface of the lake while in the southern part of the PBS, Lake Slavonia developed which disappeared 2 million years ago.

9. LITERATURA

9.1. Objavljeni radovi

- Alietti, A. (1972): Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites. *American Mineralogist*, 57, 1448-1462.
- Avanić, R., Pavelić, D., Vrsaljko, D., Šimunić, Al., Miknić, M., Hajek-Tadesse, V. i Jerinić, G. (1995): Otnanski klastiti Planine. U: K. Šikić (ur.): *Geološki vodič Medvednice*. Institut za geološka istraživanja i INA Naftaplin, Zagreb, 164-168.
- Avanić, R., Pavelić, D., Miknić, M., Brkić, M. i Šimunić, Al. (1995b): Karpatsko-donjobadenske naslage Čučerja. U: K. Šikić (ur.): *Geološki vodič Medvednice*. Institut za geološka istraživanja i INA Naftaplin, Zagreb, 156-158.
- Babić, Lj. i Zupanić, J. (1976): Sedimenti i paleogeografija zone Globotruncana calcarata (gornja kreda) u Baniji i Kordunu (Središnja Hrvatska). *Geološki vjesnik*, 29, 49-73.
- Babić, Lj., Gušić, I. i Zupanić, J. (1976): Grebenski paleocen u Baniji (Središnja Hrvatska). *Geološki vjesnik*, 29, 11-47.
- Bakrač, K., Koch, G. i Sremac, J. (2012): Middle and Late Miocene palynological biozonation of the south-western part of Central Paratethys (Croatia). *Geologia Croatica*, 65, 207-222.
- Balen, D. i Pamić, J. (2001): Tertiary shoshonite volcanic associations from the adjacent areas of the South Pannonian Basin and Dinarides. *Special Issue of Acta vulcanologica*, 13, 1/2, 117-125.
- Balen, D. i Petrincec, Z. (2014): Development of columnar jointing in albite rhyolite in a rapidly cooling volcanic environment (Rupnica, Papuk Geopark, Croatia). *Terra nova*, 26, 2, 102-110.
- Balen, D., R. Schuster, i V. Garašić (2001): A new contribution to the geochronology of Mt. Moslavačka Gora (Croatia), rad DP-2 prezentiran na *PANCARDI 2001*, Geodetic and Geophysical Research Institute of the HAS, Sopron, Mađarska.
- Barić, Lj. i Tajder, M. (1942): Petrografsko proučavanje Požeške gore. *Vjesnik hrv. geol. zavoda*, 1, 22-26, Zagreb.
- Basch, O. (1983a): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list Ivanić Grad. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Sav. geol. zavod, 66 str., Beograd.
- Basch, O. (1983b): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, list Ivanić Grad. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Sav. geol. zavod, Beograd.
- Belak, M. i Tibljaš, D., (1998): Discovery of Blueschists in the Medvednica Mountain (Northern Croatia) and Their Significance for the Interpretation of the Geotectonic Evolution of the Area. *Geologia Croatica* 51/1, 27-32.
- Belak, M., Sarkotić Šlat, M. i Pavelić, D. (1991): An occurrence of Badenian rhyolitic volcanoclastic rocks from middle parts of Mt. Dilj (Eastern Croatia). *Geološki vjesnik*, 44, 151-159.

- Belak, M., Pamić, J., Kolar-Jurkovšek, T., Peckay, Z. i Karan, D. (1995a): Alpski regionalnometamorfni kompleks Medvednice (sjeverozapadna Hrvatska). U: I. Vlahović, I. Velić i M. Šparica (ur.): *Zbornik radova, Proceedings 1, 1. Hrvatski geološki kongres*, Opatija. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 60-70.
- Belak, M., Sremac, J., Crnko, J. i Kolar-Jurkovšek, T. (1995b): Paleozojske stijene niskog stupnja metamorfizma na jugoistočnoj strani Medvednice. U: I. Vlahović, I. Velić i M. Šparica (ur.): *Zbornik radova, Proceedings 1, 1. Hrvatski geološki kongres*, Opatija. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 71-74.
- Belak, M., Miknić, M., Kruk, B., Kastmuller, Ž. i Kruk, Lj. (2000): Bazalt-glinoviti peperiti: litofacijesni i kronostratigrafski prinos poznavanju vulkanita Budima kod Voćina. *Zbornik radova, 2. Hrvatski geološki kongres*, Cavtat – Dubrovnik, Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 109-113.
- Boles, J. R. (1972): Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites. *American Mineralogist*, 57, 1463-1493.
- Boles, J. R. (1988): Occurrences of natural zeolites – Present study and future research. U: D. Kalló i H. S. Sherry, (ur.): *Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites*. 3-18, Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Cicha, I., Rögl, F., Rupp, C. i Ctyroka, J., (1998): Oligocene – Miocene foraminifera of the Central Paratethys. *Abhandlungen der Senckenbergerschen Naturforscheneiden Gesellschaft, Verlag Waldemar Kramer, Frankfurt am Main*, 549.
- Cohen, K. M., Finney, S. C., Gibbad, P. L. i Fan, J. -X. (2013; updated): The ICS International Chronostratigraphic Chart. *Episodes*, 36, 199-214.
- Ćorić, S., Pavelić, D., Rögl, F., Mandić, O., Vrabac, S., Avanić, R. Jerković, L. i Vranjković, A., (2009): Revised Middle Miocene datum for initial marine flooding of North Croatian Basins (Pannonian Basin System, central Paratethys). *Geologia Croatica*, 62/1, 31-43.
- Ćorić, S. i Hohenegger, J. (2008): Quantitative analyses of calcareous nannoplankton from Baden-Sooss section (Austria). *Geologia Carpathica*, 59, 447-460.
- Ćurčić, S. M. (1898): Zrinjsko-dvorska neogenterciarna kotlina. *Rad JAZU*, 87, 1-33.
- Dalrymple, G. B. i Lanphere, M. A., (1971): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ technique of K-Ar dating: A comparison with the conventional technique. *Earth and Planetary Science Letters* 12, 300-308.
- de Leeuw, A., Mandić, O., Vranjković, A., Pavelić, D., Harzhauser, M., Krijgsman, W. i Kuiper, K. F. (2010): Chronology and integrated stratigraphy of the Miocene Sinj Basin (Dinaride Lake System, Croatia). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 292, 155-167.
- de Leeuw, A., Mandić, O., Krijgsman, W., Kuiper, K. i Hrvatović, H. (2012): Paleomagnetic and geochronologic constraints on the geodynamic evolution of the Central Dinarides. *Tectonophysics*, 530/531, 286-298.
- Faure, G., Mensing, T. M., (2005): *Isotopes: Principles and Applications, Third Edition*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 897 str.
- Fisher, R.V. i Schmincke, H.U. (1984): *Pyroclastic Rocks*. Springer-Verlag, Berlin, 472 str.

- Garner, E. L., Murphy, T. J., Gramlich, J. W., Paulsen, P. J. i Barnes, I. L., (1975b): Absolute isotopic abundance ratios an the atomic weight of a reference sample of potassium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 79A, 713-725.
- Gifkins, C.C., Herrmann, W. i Large, R.R. (2005): *Altered volcanic rocks: a guide to description and interpretation*. Centre for Ore Deposit Research University of Tasmania, Sandy Bay, 296 str.
- Golub, Lj. i Marić, L. (1968): Kvarcni trahandezit s Lončarskog visa (Krndija). *Geološki vjesnik*, 21, 255-271, Zagreb.
- Gorjanović-Kramberger D. (1897): Geologija okolice Kutjeva. *Rad JAZU*, 131, 10-29, Zagreb.
- Gorjanović-Kramberger, D. (1908): Geologijska prijegledna karta Kraljevine Hrvatske-Slavonije. Tumač geologijskoj karti Zagreb (zona 22, col. XIV) (Geologische Übersichtskarte des Königreiches Kroatien-Slavonien. Erläuterungen zur geologischen Karte von Agram, Zone 22, Col XIV). *Naklada Kraljevske zemaljske vlade, Odjel za unutarne poslove*, Zagreb, 75 str.
- Gorjanović-Kramberger, D. (1923): Der Bruchrand des Zagreber Gebirges zwischen Podsused und Zagreb und seine Bedeutung zur Heranbildung der Zagreber Terasse. *Glasnik Hrvatskog prirodoslovnog društva*, Zagreb, 34, 3-15.
- Gorton, M.P. i Schandl, E.S. (2000): From continents to island arcs: A geochemical indeks of tectonic setting for arc-related and within-plate felsic to intermediate volcanic rocks. *Canadian Mineralogist*, 38, 1065-1073.
- Gottardi, G. i Galli, E. (1985): *Natural zeolites*. Springer-Verlag, Berlin, 409 str.
- Hastie, A.R., Kerr, A.C., Pearce, J.A. i Mitchell, S.F. (2007): Classification of Altered Volcanic Island Arc Rocks using Immobile Trace Elements: Development of the Th-Co Discrimination Diagram. *Journal of Petrology*, 48, 12, 2341-2357.
- Harzhauser, M. i Piller, W.E. (2007): Benchmark data of a changing sea – Palaeogeography, palaeobiogeography and events in the Central Paratethys during the Miocene. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 253, 8–31.
- Harzhauser, M. i Mandić, O. (2008): Neogene lake systems of Central and South-Eastern Europe: Faunal diversity, gradients and interrelations. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 260, 417–434.
- Heier, K. S. i Adams J. A. S., (1964): The geochemistry of alkali metals. U: *Physics and Chemistry of the Earth, Vol. 5*, (L. H. Ahrens, ur.), Pergamon Press, Oxford, 253-381.
- Honenegger, J., Ćorić, S. i Wagerich, M., (2014): Timing of the Middle Miocene Badenian Stage of the Central Paratethys. *Geologia Carpathica*, 65/1, 55-66.
- Horváth, F. (1995): Phases of compression during the evolution oft he Pannonian Basin and its bearing on hydrocarbon exploration. *Marine and Petroleum Geology*, 12, 837-844.
- Horváth, F. i Cloetingh, S. (1996): Stress-induced late stage subsidence anomalies int he Pannonian Basin. *Tectonophysics*, 266, 287-300.
- Hrvatski geološki institut (2009): Geološka karta Republike Hrvatske, M 1:300.000, Hrvatski geološki institut, Zavod za geologiju, Zagreb.

- ICDD (2004): Powder diffraction file PDF-2, Release 2004. Newton Square.
- Iijima, A. (1978): Geological occurrences of zeolite in marine environments. U: Natural zeolites (L. B. Sand i F. A. Mumpton, ur.), Pergamon Press, Oxford, 175-198.
- Jamičić, D. (1989): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Daruvar. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki institut, Beograd, 55 str.
- Jamičić, D. (1995): The role of sinistral strike-slip faults in the formation of the structural fabric of the Slavonian Mts. (Eastern Croatia). *Geologia Croatica*, 48, 155-160.
- Jamičić, D. i Brkić, M. (1986): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, List Orahovica L 33-96. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki institut, Beograd.
- Jamičić, D. i Crnko, J. (2009a): Kompleks metamorfnih stijena (prekambrij – Pk). U: (I. Velić i I. Vlahović, ur.): *Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1 : 300 000*. Hrvatski geološki institut, Zagreb. 11-13.
- Jamičić, D., Brkić, M., Crnko, J. i Vragović, M. (1987): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Orahovica L33-96. Geološki zavod, Zagreb (1986); Savezni geološki institut, Beograd, 72 str.
- Jamičić, D., Vragović, M. i Matičec, D. (1989): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. List Daruvar L 33-95. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki institut, Beograd.
- Janoušek, V., Farrow, C. M., Erban, V. (2006): Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). *Journal of Petrology*, 47, 1255-1259.
- Jelaska, V., Bulić, J. i Oreški, E. (1970): Stratigrafski model eocenskog fliša Banije. *Geološki vjesnik*, 23, 81-94.
- Kišpatić M. (1916): Eruptivgesteine des Krndija – Gebirges. *Glasnik Hrvatskog prirodoslovnog društva* 28, 65-79, Zagreb.
- Kochansky-Devidé, V. (1944): Fauna marinskog miocenajuznog pobočja Medvednice (Zagrebačke gore). *Vjestnik Hrv. drž. geol. zav. i Hrv. drž. geol. muz.*, 2-3, 171-280, Zagreb.
- Kochansky-Devidé, V. (1956): O fauni marinskog miocena i o tortonskom „šliru“ Medvednice (Zagrebačka gora). *Geološki vjesnik*, 10, 39-50.
- Kochansky-Devidé, V. (1979): Srednjomiocenske kongerijske naslage Požeške gore. *Geološki vjesnik*, 31, 69-72.
- Konečný, V., Kováč, M., Lexa, J., Šefara, J. (2002): Neogene evolution of the Carpatho-Pannonian region: an interplay of subduction and back-arc diapiric uprising in the mantle. *EGU Stephan Mueller Special Publication Series* 1, 105-123.
- Koppers, A. A. P., (2002): ArArCALC - software for Ar-40/Ar-39 age calculations. *Computers and Geosciences* 28(5), 605-619.
- Korolija, B. i Crnko, J. (1985): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. List Bjelovar, L 33-82. Institut za geološka istraživanja, Zagreb. Savezni geološki zavod, Beograd.

- Korolija, B. i Jamičić, D. (1989a): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Našice L34-85. Geološki zavod, Zagreb, OOUR za geologiju (1988); Savezni geološki institut, Beograd.
- Korolija, B. i Jamičić, D. (1989b): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Našice L34-85. Geološki zavod, Zagreb (1988); Savezni geološki institut, Beograd, 40 str.
- Korolija, B., Vragović, M., Crnko, J. i Mamužić, P. (1986): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. Tumač za list Bjelovar. Institut za geološka istraživanja, Zagreb. Savezni geološki zavod, Beograd, 45 str.
- Kováč, M., Nagymarosy, A., Oszczytko, N., Csontos, L., Slaczka, A., Marunteanu, M., Matenco, L., Márton, E. (1998): Palinspatic reconstruction of the Carpathian-Pannonian region during the Miocene. U: *Geodynamic Development of the Western Carpathians* (Rakús, M., ur.): Mineralia Slovaca - Monograph, Bratislava, 189-217.
- Kováč, M., Andreyeva-Grigorovich, A., Bajraktarević, Z., Brzobohatý, R., Filipescu, S., Fodor, L., Harzhauser, M., Nagymarosy, A., Oszczytko, N., Pavelić, D., Rögl, F., Saftić, B., Sliva, L. i Studencka, B. (2007): Badenian evolution of the Central Paratethys Sea: paleogeography, climate and eustatic sea level changes. *Geologia Carpathica*, 58, 579-606.
- Kovačić, M. i Grizelj, A. (2006): Provenance of the Upper Miocene clastic material in the southwestern part of the Pannonian Basin. *Geologia Carpathica*, 57, 495-510.
- Kovačić, M., Zupanič, J., Babić, L.J., Vrsaljko, D., Miknić, M., Bakrač, K., Hećimović, I., Avanić, R., Brkić, M. (2004): Lacustrine basin to delta evolution in the Zagorje Basin, a Pannonian sub-basin (Late Miocene: Pontian, NW Croatia). *Facies*, 50, 19-33.
- Kovačić, M., Marković, F., Ćorić, S., Pezelj, Đ., Hernitz-Kučenjok, M., Premec-Fuček, V., Balen, D. (2015a): Geological section Nježić - Badennian marine sediments with tuff. 5. *hrvatski geološki kongres - Vodič ekskurzija*. Hrvatski geološki institut, Zagreb, 44-47.
- Kovačić, M., Ćorić, S., Marković, F., Pezelj, Đ., Vrsaljko, D., Bakrač, K., Hajek-Tadesse, V., Bošnjak Makovec, M., Ritosa, A., Bortek, Ž. (2015b): Carbonate and clastic sediments of Upper and Middle Miocene (Našice quarry). 5. *hrvatski geološki kongres - Vodič ekskurzija*. Hrvatski geološki institut, Zagreb, 82-85.
- Krkalo, E. i Mutić, R. (1978): Tufovi u naslagama donjeg tortona u području Nježića kod Slavonske Požege. *Geološki vjesnik*, 30/2, 341-350.
- Kuiper, K. F., Deino, A., Hilgen, F. J., Krijgsman, W., Renne, P. R. i Wijbrans, J. R., (2008): Synchronizing rock clocks of Earth history. *Science* 320, 500-504.
- Le Bas M.J., Le Maitre, R.W., Steckeisen, A i Zanettin, B. (1986): A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, 27, 745-750.
- Lee, J.-Y., Marti, K., Severinghaus, J. P., Kawamura, K., Yoo, H. -S., Lee, J. B. i Kim, J. S. (2006): A redetermination of the isotopic abundance of atmospheric Ar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4507-4512.
- Magyar, I., Geary, D. H. i Müller, P. (1999): Paleogeographic evolution of the Late Miocene Lake Pannon in Central Europe. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 147, 151-167.

- Majer, V. (1983b): Magmatske stijene split-keratofirske asocijacije iz tercijarnih konglomerata s oboda Zrinske gore u Baniji (Hrvatska, Jugoslavija). *Rad JAZU*, 404, 27-52.
- Malvić, T (2012): Review of Miocene shallow marine and lacustrine depositional environments in Northern Croatia. *Geological quarterly*, 56 (3), 493-504.
- Mandic, O., de Leeuw, A., Bulić, J., Kuiper, K., Krijgsman, W. i Jurišić-Polšak, Z. (2012): Paleogeographic evolution of the Southern Pannonian Basin: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age constraints on the Miocene continental series of Northern Croatia. *International Journal of Earth Sciences*, 101, 1033-1046.
- Mandic, O., Kurečić, T., Neubauer, T.A., Harzhauser, M. (2015): Stratigraphic and paleogeographic significance of lacustrine mollusks from the Pliocene *Viviparus* beds in central Croatia. *Geologia Croatica*, 68, 179-207.
- Mange, M. A. i Maurer, H. F. W. (1992): *Heavy Minerals in Colour*. Chapman i Hall, London, 151 str.
- Marić L. (1954): Petrografsko istraživanje Krndije. *Ljetopis JAZU*, 60, 290-294, Zagreb.
- Martini, E. (1971): Standard Tertiary and Quaternary Calcareous Nannoplankton Zonation. *Proceedings of the 2nd Planktonic Conference*, Roma, 1970, 739-785.
- Martinuš, M., Fio, K., Pikelj, K. i Aščić, Š. (2013): Middle Miocene warm-temperate carbonates of Central Paratethys (Mt. Zrinska Gora, Croatia): paleoenvironmental reconstruction based on bryozoans, coralline red algae, foraminifera, and calcareous nannoplankton. *Facies*, 59, 481-504.
- Márton, E., Pavelić, D., Tomljenović, B., Pamić, J., Márton, P. (1999): First paleomagnetic results on Tertiary rocks from the Slavonian Mountains in the Southern Pannonian Basin, Croatia. *Geologia Carpathica*, 50, 273-279.
- Márton, E., Pavelić, D., Tomljenović, B., Avanić, R., Pamić, J., Márton, P. (2002): In the wake of a counterclockwise rotating Adriatic microplate: Neogene paleomagnetic results from northern Croatia. *International Journal of Earth Sciences*, 91, 514-523.
- Matenco, L. i Radivojević, D. (2013): On the formation and evolution of the Pannonian Basin: Constraints derived from the structure of the junction area between the Carpathians and Dinarides. *Tectonics*, 31, TC6007.
- McDougall, I., Harrison, T.M., (1999): *Geochronology and Thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method*. Oxford University Press, New York, 269 str.
- Merrihue, C. i Turner, G., (1966): Potassium-argon dating by activation with fast neutrons. *Journal of Geophysical Research* 71, 2852-2857.
- Mészáros, N. i Filipescu, S. (1991): Le nannoplancton du complexe du Tuf de Dej (Ripa Dracului). U: (I. Mârza, ur.): *The volcanic tuffs from the Transylvanian Basin, Romania*. Geological Formations Transylvania, Romania, Cluj-Napoca, 3, 79-81.
- Mészáros, N. i Şuraru, N. (1991): Le nannoplancton et les foraminifères du Complexe du Tuf de Dej de la région Poimeni-Pâgliša. U: (I. Mârza, ur.): *The volcanic tuffs from the Transylvanian Basin, Romania*. Geological Formations Transylvania, Romania, Cluj-Napoca, 3, 83-88.

- Mészáros, N., Nicorici, E. i Ianoliu, C. (1991): Le nannoplancton et la microfaune du complexe du Tuf de Dej de la region Cluj-Napoca. U: (I. Mârza, ur.): *The volcanic tuffs from the Transylvanian Basin, Romania*. Geological Formations Transylvania, Romania, Cluj-Napoca, 3, 73-78.
- Min K., Mundil R., Renne P. R. i Ludwig K. R., (2000): A test for systematic errors in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology through comparison with U–Pb analysis of a 1.1 Ga rhyolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 73-98.
- Moore, P. D., Webb, J. A., Collinson, M., (1991): *Pollen Analysis* (second edition). Blackwell Scientific Publications, London, 216 p.
- Mutić, R. (1969): Neogenska magmatska aktivnost na jugoistočnim obroncima Medvednice (Zagrebačke gore). *Geološki vjesnik*, 22, 423-438.
- Mutić, R. (1973): Tufovi u neogenskim naslagama na sjevernim obroncima Medvednice (Zagrebačke gore). *Geološki vjesnik*, 25, 227-235.
- Mutić, R. (1979a): Tufovi u donjohelvetskim naslagama u području Brestika i Bojne (Banija, Hrvatska). *Geološki vjesnik*, 31, 253-266.
- Mutić, R. (1979b): Turmalin iz tufnih naslaga srednjeg miocena na obroncima starih planina sjeverno od Save i u Baniji (Hrvatska). *Geološki vjesnik*, 31, 267-272.
- Mutić, R. i Dmitrović, R. (1991): Akcesorni glaukofan u miocenskim naslagama Hrvatskog zagorja, Samoborske gore, Medvednice i Dilj-gore (Hrvatska). *Geološki vjesnik* 44, 89-119.
- Müller, P., Geary, D. H. i Magyar, I. (1999): The endemic molluscs of the Late Miocene Lake Pannon: their origin, evolution, and family-level taxonomy. *Lethaia*, 32, 47–60.
- Nagymarosy, A. i Müller, P. (1988): Some aspects of Neogene biostratigraphy in the Pannonian basin. U: L. H. Royden i F. Horváth (ur.): *The Pannonian Basin. A Study in Basin Evolution*. AAPG Mem., 45, 69–77.
- Nakamura, N. (1974): Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 757-775.
- Neubauer, T.A., Harzhauser, M., Kroh, A., Georgopoulou, E. i Mandić, O. (2015): A gastropod-based biogeographic scheme for the European Neogene freshwater systems. *Earth-Science Reviews*, 143, 98–116.
- Oluić, M. (1976): Glavne karakteristike tektonskog sklopa jednog dijela Dinarida (područje Zrinske i Trgovske gore). *Radovi Znanstvenog savjeta za naftu, JAZU*, 4, 152-161.
- ÖNORM L 1084 Chemische Bodenuntersuchungen, Bestimmung von Carbonat, Österreichisches Normungsinstitut, Wien, 1989.
- Pamić, J. (1990): Alpinski granitoidi, migmatiti i metamorfiti Moslavačke gore i okolne podloge Panonskog bazena (sjeverna Hrvatska, Jugoslavija). Posebna izdanja JAZU, Razred prirodoslovnih znanosti, 10, 7-121.
- Pamić, J. (1997): Vulkanske stijene Savsko-Dravskog međuriječja i Baranje (Hrvatska), *Nafta*, Zagreb, 192. str.

- Pamić, J. i Pikija, M. (1987): Badenian andesites and pyroclastics from Baranja in Northern Croatia (Yugoslavia). *Acta Geologica Hungarica*, 30, 1-2, 111-132.
- Pamić, J. i Balen, D. (2001): Tertiary magmatism of the Dinarides and the adjoining South Pannonian Basin. *Special Issue of Acta vulcanologica*, 13, 1/2, 9-24.
- Pamić, J., Belak, M. i Slovenec, D. (1992/93): Donjomiocenski traheandeziti (šošoniti) Krndije u Slavoniji (sjeverna Hrvatska). – *Rad HAZU*, 463, 27-47, Zagreb.
- Pavelić, D. (2001): Tectonostratigraphic model for the North Croatian and North Bosnian sector of the Miocene Pannonian Basin System. *Basin Research*, 13, 359–376.
- Pavelić, D. (2005): Cyclicity in the evolution of the Neogene North Croatian Basin (Pannonian Basin System). U: (J. M. Mabesoone i V. H. Neumann, ur.): *Cyclic Development of Sedimentary Basins*. Developments in Sedimentology, Elsevier, 57, 273-283.
- Pavelić, D. i Kovačić, M. (1999): Lower Miocene alluvial deposits of the Požeška Mt. (Pannonian Basin, northern Croatia): cycles, megacycles and tectonic implications. *Geologia Croatica*, 52, 67-76.
- Pavelić, D., Avanić, R., Kovačić, M., Vrsaljko, D. i Miknić, M. (2003): An Outline of the Evolution of the Croatian Part of the Pannonian Basin System. U: *Evolution of Depositional Environments from the Palaeozoic to the Quaternary in the Karst Dinarides and the Pannonian Basin* (Vlahović, I. i Tišljarić, J., ur.). 22nd IAS Meeting of Sedimentology, Opatija, Field Trip Guidebook, 155–161, Zagreb.
- Pavelić, D., Kovačić, M., Banak, A., Jiménez-Moreno, G., Marković, F., Pikelj, K., Vranjković, A., Premužak, L., Tibljaš, D., i Belak, M. (2016): Early Miocene European loess: A new record of aridity in southern Europe. *Geological Society of America bulletin*. 128, 110-121.
- Pearce, J.A. (1996): A users guide to basalt discrimination diagrams. U: D. A. Wymann (ur.) *Trace element geochemistry of Volcanic Rocks: Applications for Massive Sulphide Exploration*. Geological Association of Canada, Short Course Notes, 12, 79-113.
- Peccerillo R. i Taylor S.R. (1976): Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 58, 63-71.
- Perch-Nielsen, K. (1985) Mesozoic Calcareous Nannofossils. U: (H. M. Bolli, J. B. Saunders i K. Perch-Nielsen, ur.): *Plankton Stratigraphy*, Cambridge University Press, Cambridge, 329-426.
- Piller, W.E., Harzhauser, M. (2005): The myth of the brackish Sarmatian Sea. *Terra Nova*, 17, 450–455.
- Popov, S. V., Rögl, F., Rozanov, A. Y., Steininger, F. F., Shcherba, I. G. i Kováč, M. (2004): Lithological-Paleogeographic maps of Paratethys. 10 Maps Late Eocene to Pliocene.– *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 250, 1–46.
- Prelogović, E., Saftić, B., Kuk, V., Velić, J., Dragaš, M. i Lučić, D. (1998): Tectonic activity in the Croatian part of the Pannonian basin, *Tectonophysics*, 297, 283-293.

- Rögl, F. (1985): Late Oligocene and Miocene planktic foraminifera of the Central Paratethys. U: *Plankton Stratigraphy* (H. M. Bolli, J. B. Saunders, i K. Perch-Nielsen, ur.): Cambridge University Press, Cambridge, 155–262.
- Rögl, F. (1996): Stratigraphic correlation of the Paratethys Oligocene and Miocene. *Mitteilungen der Gesellschaft der Geologie und Bergbaustudenten Österreich*, 41, 65–73.
- Rögl, F. (1996a): Migration pathways between Africa and Eurasia – Oligocene-Miocene. *Paleogeography*, 10, 23–26.
- Rögl, F. (1996b): Stratigraphic correlation of the Paratethys Oligocene and Miocene. *Mitteilungen der Gesellschaft der Geologie-und Bergbaustudenten Österreich*, 41, 65–73.
- Rögl, F. i Steininger, F. F. (1983): Vom Zerfall der Tethys zu Mediterran und Paratethys. Die Neogene Palaeogeographie und Palinspastik des zirkum-mediterranen Raumes. *Annalen des Naturhistorischen Museums*, Wien, 85/A, 135–163.
- Rögl, F. i Steininger, F.F. (1984): Neogene Paratethys, Mediterranean and Indopacific seaways. U: P. Brenchley (ur.) *Fossils and Climate*, John Wiley & Sons, New York 171-200.
- Rollinson, H. (1993): *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman, Essex, 352 str.
- Rose, A. W., Hawkes, H. E. i Webb, J. S. (1979): *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press, London, 657 str.
- Royden, L.H. (1988): Late Cenozoic tectonics of the Pannonian Basin system. U: L. H. Royden i F. Horváth (ur.): *The Pannonian Basin. A Study in Basin Evolution*. AAPG Mem., 45, 27–48.
- Saftić, B., Velić, J., Sztanó, O., Juhász, G. i Ivković, Ž. (2003): Tertiary Subsurface Facies, Source Rocks and Hydrocarbon Reservoirs in the SW Part of the Pannonian Basin (Northern Croatia and South Western Hungary). *Geologia Croatica*, 56/1, 101–122.
- Sant, K., Mandić, O., Rundić, Lj. Kuiper, K. F. i Krijgsman, W. (2016): Age and evolution of the Serbian Lake System: integrated results from Middle Miocene Lake Popovac. *Newsletters on Stratigraphy*, objavljeno na mreži, DOI: 10.1127/nos/2016/0360.
- Schmid, S.M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M. i Ustaszewski, K. (2008): The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences*, 101, 139–183.
- Segedi, I. i Szakács, A. (1991): „The Dej Tuff complex“ from Dej-Ciceu area: some petrographical, petrochemical, and volcanological aspects. U: (I. Mârza, ur.): *The volcanic tuffs from the Transylvanian Basin, Romania*. Geological Formations Transylvania, Romania, Cluj-Napoca, 3, 135-146.
- Slovenec, D. i Lugović, B. (2000): Ultramafitne kumulatne stijene ofiolitnog kompleksa Medvednice (sjeverozapadna Hrvatska). U: I. Vlahović i R. Biondić (ur.): *Zbornik radova, Proceedings, 2. Hrvatski geološki kongres*, Cavtat – Dubrovnik, Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 379-385.

- Starijaš, B., Gerdes, A., Balen, D., Tibljaš, D., Finger, F. (2010): The Moslavačka Gora crystalline massif in Croatia: a Cretaceous heat dome within remnant Ordovician granitoid crust. *Swiss Journal of Geosciences*, 103, 61-82.
- Starkey, H.C., Blackmon P.D., Hauff P.L., (1984): The Routine Mineralogical Analysis of Clay-Bearing Samples. *U.S. Geological Survey Bulletin* 1563, Washington, 31 p.
- Steiger, R. H. i Jäger, E. (1977): Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters* 36, 359-362.
- Steininger, F., Rögl, F. i Martini, E. (1976): Current Oligocene-Miocene biostratigraphic concept of the Central Paratethys (Middle Europe) – *Newsletters on Stratigraphy*, 4, 3, 174-202.
- Steininger, F. F., Müller, C i Rögl, F. (1988): Correlation of Central Paratethys, Eastern Paratethys and Mediterranean Neogene Stages. U: L. H. Royden i F. Horváth (ur.): *The Pannonian Basin. A Study in Basin Evolution*. AAPG Mem., 45, 79–87.
- Stur D. (1862): Die neogen-tertiären Ablagerungen von West-Slavonien. *Jahrb. Geol. Reichsanst.* 12/2, Wien.
- Sun, S. i McDonough, W.F. (1989): Chemical and Isotopic Systematics of oceanic basalts: implications for Mantle Composition and Processes. U: S. J. Saunders, M. J. Norry (ur.), *Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society London Special Publications*, 313-345.
- Szakács, A., Pécskay, Z., Silye, L., Balogh, K., Vlad, D. i Fülöp, A. (2012): On the age of the Dej Tuff, Transylvanian Basin (Romania). *Geologia Carpathica*, 63, 2, 139-148.
- Šćavničar, S., Krkalo, E., Šćavničar, B., Halle, R. i Tibljaš, D. (1983): Naslage s analcimom u Poljanskoj. *Rad JAZU*, 404, 137-169.
- Šegvić, B., Mileusnić, M., Aljinović, D., Vranjković, A., Mandić, O., Pavelić, D., Dragičević, I. i Ferreira Mählmann, R. (2014): Magmatic provenance and diagenesis of Miocene tuffs from the Dinaride Lake System (the Sinj Basin, Croatia). *European journal of mineralogy*, 26, 1, 83-101.
- Šikić, K. (1995a): Prikaz geološke građe Medvednice. U: K. Šikić (ur.): *Geološki vodič Medvednice*. Institut za geološka istraživanja i INA Naftaplín, Zagreb, 7-30.
- Šikić, K. (1995b): Strukturni odnosi i tektogeneza šireg prostora Medvednice. U: K. Šikić (ur.): *Geološki vodič Medvednice*. Institut za geološka istraživanja i INA Naftaplín, Zagreb, 31-40.
- Šikić, K., Basch, O. i Šimunić, An. (1978): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Zagreb. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki institut, Beograd.
- Šikić, K., Basch, O. i Šimunić, An. (1979): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list Zagreb. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki institut, Beograd, 81 str.
- Šikić, L. (1968): Stratigrafija miocena sjeveroistočnog dijela Medvednice na osnovu faune foraminifera. *Geološki. vjesnik*, 21, 213–227.

- Šparica, M. i Buzaljko, R. (1984): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Nova Gradiška. Institut za geološka istraživanja, Zagreb; Institut za geologiju, Sarajevo, Savezni geološki institut, Beograd, 54 str.
- Šparica, M., Juriša, M., Crnko, J., Šimunić, A., Jovanović, Č. i Živanović, D. (1979): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Nova Kapela, L 33-108. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki institut, Beograd.
- Šparica, M., Juriša, M., Crnko, J., Šimunić, A., Jovanović, Č. i Živanović, D. (1980): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Nova Kapela L 33-108. Institut za geološka istraživanja, Zagreb; Institut za geologiju, Sarajevo, Savezni geološki institut, Beograd, 55 str.
- Šparica, M., Buzaljko, R. i Jovanović, Č. (1983): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Nova Gradiška, L 33-107. Institut za geološka istraživanja, Zagreb; Institut za geologiju, Sarajevo, Savezni geološki institut, Beograd.
- Šparica, M., Bukovac, J. i Bergant, S. (1995): Karbonatno klastiti (pretežito fliš) i „Scaglia“ vapnenci (gornja kreda – K₂). U: I. Vlahović i I. Velić (ur.): *Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1 : 300 000*. 70-72, HGI, Zagreb.
- Šrodoň, J. (1980): Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays and Clay Minerals*, 28, 6, 401-411.
- Tajder, M. (1944): Albitski riolit Požeške gore. *Vjesnik hrv. geol. zavoda*, 2-3, 74-88, Zagreb.
- Tajder, M. (1947a): Albitski dolerit iz Nakop potoka u Požeškoj gori. *Geološki vjesnik*, 1, 182-189, Zagreb.
- Tajder M. (1947b): Problem pojave kremenca u olivinskom bazaltu od Kutjeva. *Geološki vjesnik*, 1, 190-201, Zagreb.
- Tajder, M. (1955): Istraživanja Papuka i Požeške gore. *Ljetopis JAZU*, 60, 307-308, Zagreb.
- Tajder, M. (1956): Albitski riolit kod Blackog u Požeškoj gori. *Geološki vjesnik*, 8, 191-196, Zagreb.
- Tajder, M. (1959): Petrografsko proučavanje Požeške gore. *Ljetopis JAZU (za 1956)*, 63, 383-387, Zagreb.
- Tari, V., Horváth, F., Rumpler, J. (1992): Styles of extension in the Pannonian Basin. *Tectonophysics*, 208, 203-219.
- Tomljenović, B. i Csontos, L. (2001): Neogene–Quaternary structures in the border zone between Alps, Dinarides and Pannonian Basin (Hrvatsko zagorje and Karlovac Basins, Croatia). *International Journal of Earth Sciences*, 90, 560–578.
- Tučan, F. (1919): Sitan prinos poznavanja kristaliničnog kamenja Požeške gore. *Glasnik hrvatskog prirodoslovnog društva*, 31, Zagreb.
- Ustaszewski, K., Herak, M., Tomljenović, B., Herak, D. i Matej, S. (2014): Neotectonics of the Dinarides-Pannonian Basin transition and possible earthquake sources in the Banja Luka epicentral area. *Journal of Geodynamics*, 82, 52–68.
- Vrsaljko, D., Pavelić, D., Miknić, M., Brkić, M., Kovačić, M., Hećimović, I., Hajek-Taddese, V., Avanić, R. i Kurtanjek, K. (2006): Middle Miocene (Upper Badenian/Sarmatian)

- paleoecology and evolution of the environments in the area of Medvednica Mt. (North Croatia). *Geologia Croatica*, 59/1, 51-63.
- Wade, B. S., Pearson, P. N., Berggren, W. A. i Pälike, H., (2011): Review and revision of Cenozoic planktonic foraminiferal biostratigraphy and calibration to the geomagnetic polarity and astronomical time scale. *Earth Science Review*, 104, 111-142.
- Whitney, D. L. i Evans, B. W. (2010): Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist* 95, 185-187.
- Winchester, J.A. i Floyd, P.A. (1977): Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 20, 325-343.
- Wodiczka F. (1855): Geologie der Herrschaft Kutjevo. *Jahrb. Geol. Reichsanst.* 6, Wien.
- Yamamoto, K., Sugisaki, R. i Arai, F. (1986): Chemical aspects of alteration of acidic tuffs and their application to siliceous deposits. *Chemical Geology*, 55, 61-76.

9.2. Neobjavljeni radovi

- Avanić, R. (1997): Analiza facijesa srednjeg miocena jugoistočnog dijela Medvednice. Magistarski rad. Sveučilište u Zagrebu, 54 str.
- Balen, D. (1999): Metamorfne reakcije u amfibolskim stijjenama Moslavačke gore. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 264 str.
- Crnko, J. (1991): Osnovna geološka karta SFRJ 1 : 100 000. List Kutina, L 33-94. Fond stručnih dokumenata, Hrvatski geološki institut, Zagreb.
- Crnko, J. i Vragović, M. (1991): Osnovna geološka karta SFRJ 1 : 100 000. Tumač za list Kutina. Fond stručnih dokumenata, Hrvatski geološki institut, Zagreb.
- Grizelj, A. (2008): Mineraloške i geokemijske značajke miocenskih pelitnih sedimenata jugozapadnog dijela Panonskog bazena. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu, 192 str.
- Kovačić, M. (2004): Sedimentologija gornjomiocenskih naslaga jugozapadnog dijela Panonskog bazena. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu, 216 str.
- Kurečić, T. (2017): Sedimentologija i paleoekologija pliocenskih *Viviparus* slojeva Vukomeričkih gorica. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu, 153 str.
- Neděla-Devidé (1951-1953): Tumač geološke karte Trgovske gore s geološkom kartom (1 : 25 000) Arhiv Instituta za geološka istraživanja br. 2080, Zagreb.
- Pavelić, D. (1998): Taložna evolucija slatkovodnog donjeg i srednjeg miocena Sjeverne Hrvatske na temelju analize facijesa. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 149 str.

- Petrinec, Z. (2013): Strane i kognatne enklave u krednim granitoidima Moslavačke gore: mikrostrukturni i geokemijski uvid u kompleksnu evoluciju moslavačkog kristalina. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 264 str.
- Pleša, A. (2015): Mineraloške karakteristike bentonitnih glina s odabranih lokaliteta Hrvatske, BiH, Slovenije i Srbije. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 74 str.
- Šikić, K. (1963): Geološko kartiranje područja Brubno-Brestik-Zrin-Lovča (Banija) s geološkom kartom (1 : 25 000). Arhiv Instituta za geološka istraživanja br. 3597, Zagreb.
- Šikić, K. (1964): Zrinsko-dvorska kotlina. Tumač i geološka karta (1 : 25 000). Arhiv Instituta za geološka istraživanja br. 6470/3, Zagreb.
- Tibljaš, D. (1996): Zeoliti i drugi produkti alteracijskih procesa u oligocenskim i donjomiocenskim piroklastitima na širem području Macelja. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 167 str.

Web izvori:

<http://www.google.com/earth/download/ge/>

www.acmelab.com

<http://www.falw.vu.nl/nl/onderzoek/laboratoria/labs-aardwetenschappen/mineral-separation-laboratory/index.aspx>

10. ŽIVOTOPIS

Frane Marković rođen je 9. studenog 1985. godine u Zagrebu. Osnovnu školu i srednju školu (XV. prirodoslovno-matematičku gimnaziju) pohađao je u Zagrebu. Nakon završetka gimnazije, 2004. godine upisao je dodiplomski studij geologije na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Diplomirao je 2009. godine na Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a s temom „*Fosfatne parageneze Boa vista pegmatita iz Brazila*“ te stekao zvanje diplomiranog inženjera geologije. Diplomski rad je izradio pod mentorstvom dr. sc. Vladimira Bermanca.

Od 2010. bio je zaposlen u poduzeću Kvočić d.o.o. kao CNC programer i operater gdje je izrađivao strojne dijelove za prijenos snage. 2011. godine zaposlen je na Mineraloško-petrografskom zavodu, Geološkog odsjeka, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta kao znanstveni novak na projektu: „Od subdukcije do današnjih jadranskih plaža: glavne promjene u razvitku Dinarida“ (voditelj: Ljubomir Babić, dr. sc. (2007-2010), Marijan Kovačić, dr. sc. (2010-2014)). Iste godine je upisao poslijediplomski, doktorski studij Geologije na PMF-u. Kao asistent sudjelovao je u izvođenju nastave za studente prve i druge godine preddiplomskog studija Geologije iz kolegija Mineralogija te Petrologija sedimenata Uz izvođenje nastave sudjelovao je i u izvođenju različitih radionica kojima se popularizira znanost u sklopu manifestacija poput Geološkog poslijepodneva, Znanstvenog piknika, Dana i noći na PMF-u i sl..

Aktivni je član Orijentacijskog kluba Japetić i HPD Japetić iz Samobora.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA:

Izvorni znanstveni radovi u CC časopisima:

Pavelić, D., Kovačić, M., Vlahović, I., Mandić, O., **Marković, F.**, Wacha, L., (2014): Topography controlling the wind regime on the karstic coast: late Pleistocene coastal calcareous sands of eastern mid-Adriatic, Croatia. *Facies*. 60, 4: 843-863.

Pavelić, D., Kovačić, M., Banak, A., Jiménez-Moreno, G., **Marković, F.**, Pikelj, K., Vranjković, A., Premužak, L., Tibljaš, D., i Belak, M. (2016): Early Miocene European loess: A new record of aridity in southern Europe. *Geological Society of America bulletin*. 128, 110-121.

Poglavlja u knjigama:

Kovačić, M., Ćorić, S., **Marković, F.**, Pezelj, Đ., Vrsaljko, D., Bakrač, K., Hajek-Tadesse, V., Bošnjak Makovec, M., Ritosa, A., Bortek, Ž. (2015): Carbonate and clastic sediments of Upper and Middle Miocene (Našice quarry). 5. *hrvatski geološki kongres - Vodič ekskurzija*. Hrvatski geološki institut – Zagreb. 82-85

Kovačić, M., **Marković, F.**, Ćorić, S., Pezelj, Đ., Hernitz-Kučenjak, M., Premec-Fuček, V., Balen, D. (2015): Geological section Nježić - Badennian marine sediments with tuff. 5. *hrvatski geološki kongres - Vodič ekskurzija*. Hrvatski geološki institut – Zagreb. 44-47.

Sažeci u zbornicima skupova:

Lužar-Oberiter, B., Cvetko-Tešović, B., Moro, A., Martinuš, M., Aščić, Š., **Marković, F.**, Balen, D. (2016): Tracing Late Cretaceous geodynamics in the Dinarides from mixed siliciclastic-carbonate detritus of synorogenic basins. *Working Group on Sediment Generation, Third Meeting - Programme and Abstracts*. Leuven. 50-51.

Marković, F. (2016): Geokemijska korelacija miocenskih tufova Sjevernohrvatskog bazena. *Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a - Knjiga sažetaka*. Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu – Zagreb. 17-18.

Kovačić, M., Ćorić, S., **Marković, F.**, Pezelj, Đ., Bakrač, K., Hajek-Tadesse, V., Vrsaljko, D., Bošnjak Makovec, M., Kampić, Š., Ritossa, A., Bortek, Ž. (2015): Granica srednjeg i gornjeg miocena (sarmat/panon) u Središnjem Paratetisu (lokalitet Vranović, Slavonija), *5. hrvatski geološki kongres - Knjiga sažetaka*. Hrvatski geološki institut – Zagreb. 136-137.

Bošnjak Makovec, M., Vrsaljko, D., Sremac, J., **Marković, F.**, Kovačić, M., Đerek, T., Karaica, B. (2015): Lower Miocene freshwater deposits in the area of Kašina, Medvednica Mt., Croatia. *6th workshop on the Neogene of Central and South- Eastern Europe an RCMNS Interim Colloquium - Programe, Abstracts, Field Trip Guidebook*. Hungarian Geological Society – Budimpešta. 20-20.

Pavelić, D., Kovačić, M., Tibljaš, D., **Marković, F.**, Pikelj, K., Vranjković, A., Jiménez-Moreno, G. (2013): The discovery of Lower Miocene loess in Europe: a new document for the global aridity. *14th RCMNS Congress*. Istanbul Technical University – Istanbul. 115-115.

Kovačić, M., Pavelić, D., Vlahović, I., **Marković, F.** (2012): Coastal eolian deposits in the Eastern Adriatic, Croatia: Why they are atypical?, *GSA Annual Meeting & Exposition - Abstracts with Programs*. Geological Society of America – Charlotte. 107-107.