

Mineraloške značajke miocenskih tufova iz bazena Hrvatskog zagorja

Razum, Klara

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:563351>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-07**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Klara Razum

**MINERALOŠKE ZNAČAJKE MIOCENSKIH
TUFOVA IZ BAZENA HRVATSKOG ZAGORJA**

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Klara Razum

MINERALOŠKE ZNAČAJKE MIOCENSKIH
TUFOVA IZ BAZENA HRVATSKOG ZAGORJA

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra geologije

Mentor:
prof. dr. sc. Marijan Kovačić
Komentor:
doc. dr. sc. Frane Marković

Zagreb, 2022.

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, Klara Razum, studentica Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na adresi Konščica 18a, OIB 42224373217, JMBAG 0119037173, ovim putem izjavljujem pod materijalnom i kaznenom odgovornošću da je moj diplomski rad pod naslovom: „Mineraloške značajke miocenskih tufova iz bazena Hrvatskog zagorja“, isključivo moje autorsko djelo, koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu.

U Zagrebu, 22. veljače 2022.

Potpis

Zahvale

prof. dr. sc. Marijanu Kovačiću, na mentorstvu, uloženom trudu, razumijevanju, strpljenju i savjetima;

doc. dr. sc. Frani Markoviću, također na mentorstvu, strpljenju i pomoći pri analizama za diplomski rad te savjetima prilikom pisanja;

doc. dr. sc. Karmen Fio Firi, na ispravku i savjetima u vezi pisanja diplomskog rada;

dr. sc. Radovanu Avaniću, na ustupljenim materijalima geološke karte i geološkog stupa;

dr. sc. Danijelu Ivaniševiću, na pomoći pri granulometrijskoj analizi;

prof. Šimunu Aščiću, na provjeri fosilnog sadržaja;

Zahvaljujem i svim profesorima, asistentima i djelatnicima Geološkog odsjeka na prenesenom znanju i pomoći tijekom studija.

Veliko hvala svim prijateljima, posebno Katarini, Katji, Ivi, Stelli, Karlu, Antoniju i Danijelu.

I na kraju, neizmjereno sam zahvalna svojim roditeljima, Alojzu i Mirjani, na podršci koju mi pružaju od početka. Posebno hvala i mojoj braći Ivanu, Matiji i Lovri te sestrama Katarini i Marti.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

MINERALOŠKE ZNAČAJKE MIOCENSKIH TUFOVA IZ BAZENA HRVATSKOG ZAGORJA

Klara Razum

Rad je izrađen na Mineraloško-petrološkom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

Sažetak: U diplomskom radu analizirano je pet uzoraka tufova s tri lokaliteta unutar bazena Hrvatskog Zagorja; Bednja, Gornja Voća i Vrbno. Cilj rada bio je utvrditi njihove mineraloške značajke i usporediti ih s tufovima iz okolice. Provedene su metode kalcimetrije, granulometrije, modalna analiza, petrografska analiza te analiza rendgenske difrakcije. U svim tufovima utvrđeno je da sadrže terigenu komponentu te su u njima minerali podijeljeni u tri glavne grupe po porijeklu – primarni (vulkanski) minerali, autigeni i detritični. U zajednici teških minerala prevladavaju granati, a u lakoj mineralnoj frakciji najzastupljenije je devitrificirano vulkansko staklo. U lakoj frakciji pronađene su dijatomeje, spikule spužvi i bodlje ježinca. Tufovi iz Gornje Voće, Vrbnog i jedan tuf iz Bednje klasificirani su kao vitroklastični, dok je jedan tuf iz Bednje klasificiran kao kristaloklastičan. Granulometrijskom analizom utvrđeno je da je primarna tefra bila pelitna.

Ključne riječi: miocen, Panonski bazen, bazen Hrvatskog zagorja, tufovi

Rad sadrži: 54 + XII stranica, 35 slika, 6 tablica, 55 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

Mentori: prof. dr. sc. Marijan Kovačić
doc. dr. sc. Frane Marković

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Marijan Kovačić
doc. dr. sc. Frane Marković
doc. dr. sc. Karmen Fio Firi

Datum završnog ispita: 22. veljače 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

Mineralogical characteristics of Miocene tuffs from Hrvatsko zagorje basin

Klara Razum

Thesis completed in: Institute of Mineralogy and Petrology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Croatia.

Abstract: In this diploma thesis, five samples of tuffs from three localities – Bednja, Gornja Voća and Vrbno within the basin of Hrvatsko Zagorje were analyzed. The aim of the study was to determine their mineralogical characteristics and compare them with tuffs from the surrounding area. Methods of calcimetry, granulometry, modal analysis, petrographic analysis and X-ray diffraction analysis were performed. All tuffs were found to contain a terrigenous component, and minerals were divided into three main groups by origin – primary (volcanic) minerals, autigenic and detrital. In heavy minerals assemblage, garnets predominate, and of the light minerals, devitrified volcanic glass. In light fraction, diatoms, spicules and echinoid spines were found. Tuffs from Gornja Voća, Vrbno and one tuff from Bednja are classified as vitroclastic, while one tuff from Bednja is classified as crystaloclastic. Granulometric analysis point that the primary tephra was pelitic.

Keywords: miocene, Pannonian Basin, Hrvatsko Zagorje basin, tuffs

Thesis contains: 54 + XII pages, 35 figures, 6 tables, 55 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Library of Geology, Department of Geology, Faculty of Science

Supervisor: dr. sc. Marijan Kovačić, Full Professor
dr. sc. Frane Marković, Assistant Professor

Reviewers: dr. sc. Marijan Kovačić, Full Professor
dr. sc. Frane Marković, Assistant Professor
dr. sc. Karmen Fio Firi, Assistant Professor

Date of the final exam: February 22nd 2022.

Sadržaj

1.	UVOD	1
2.	OPĆENITO O TUFOVIMA	3
2.1.	Alteracija tufova.....	4
3.	GEOLOŠKI POLOŽAJ.....	6
3.1.	Razvoj Panonskog bazenskog sustava	6
3.2.	Bazen Hrvatskog zagorja	11
4.	METODE ISTRAŽIVANJA.....	15
4.1.	Terenske metode	15
4.2.	Laboratorijske metode	18
4.1.1.	Kalcimetrija.....	18
4.1.2.	Granulometrijske analize	18
4.1.3.	Separacija teške i lake mineralne frakcije.....	19
4.1.4.	Modalne analize teške mineralne frakcije.....	20
4.1.5.	Izrada mikroskopskih izbrusaka stijena	20
4.1.6.	Rendgenska difrakcijska analiza.....	21
5.	REZULTATI ISTRAŽIVANJA	23
5.1.	Sadržaj karbonatne komponente	23
5.2.	Granulometrijski sastav	23
5.3.	Modalni sastav	28
5.4.	Rezultati analiza mikroskopskih izbrusaka.....	35
5.5.	Rezultati analiza rendgenske difrakcije	40
6.	DISKUSIJA.....	43
6.1.	Mineraloške karakteristike proučavanih tufova.....	43
6.1.1.	Minerali tufova iz tefre	43
6.1.2.	Autigeni minerali	44

6.1.3. Detritični minerali.....	45
6.2. Klasifikacija tufova.....	46
6.3. Granulometrija	46
6.4. Tragovi vulkanske aktivnosti u BHZ i usporedba s proučavanim tufovima	47
7. ZAKLJUČAK	48
8. LITERATURA.....	49
9. PRILOZI.....	VI

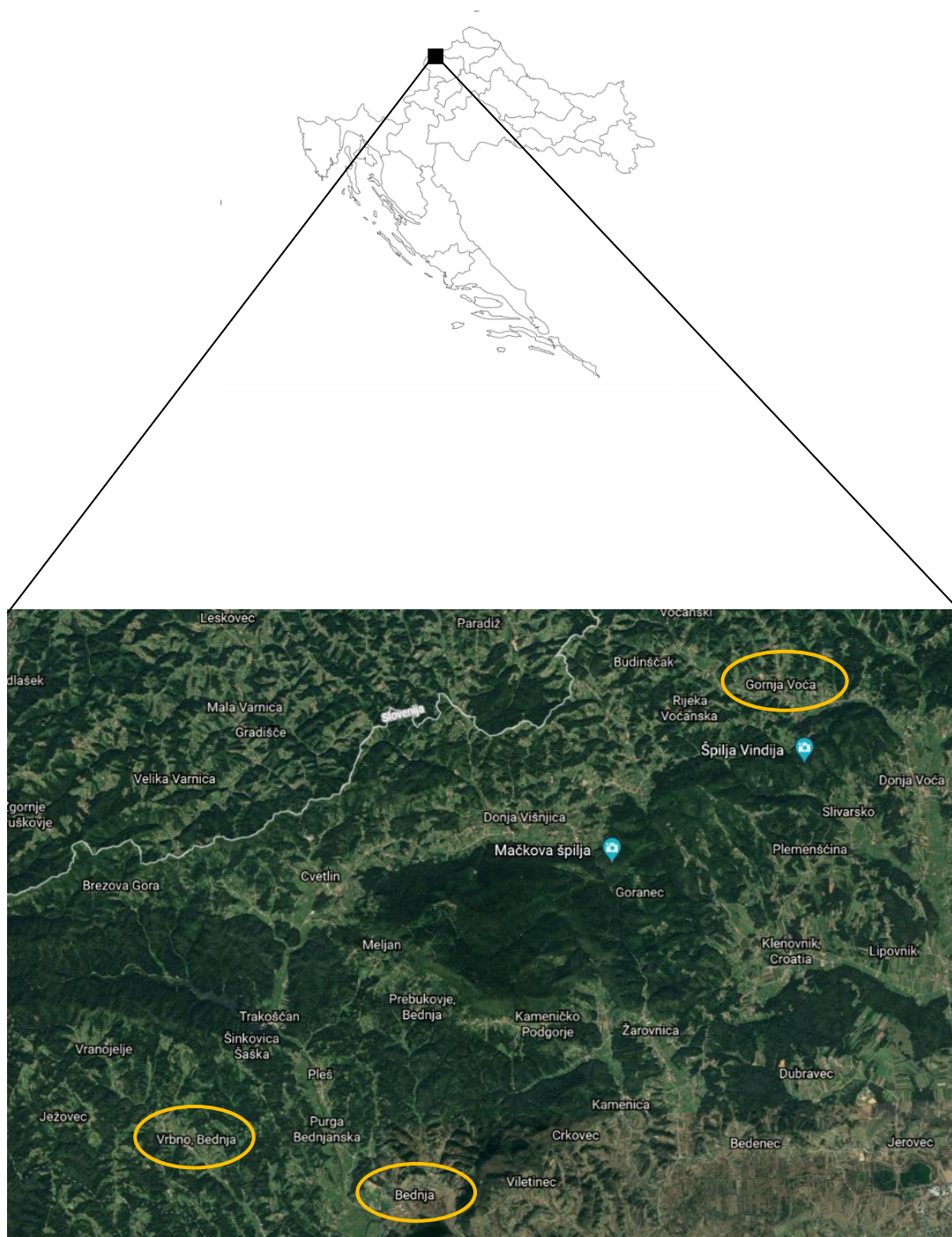
1. UVOD

U ranom miocenu, kontinentalnom kolizijom i subdukcijom Euroazijske ploče pod Panonski fragment, formiran je Panonski bazenski sustav (PBS) (ROYDEN, 1988). Razvoj bazena odvijao se u dvije faze. U prvoj ili sin-riftnoj fazi izražena je vulkanska aktivnost uz stanjivanje kore, dok u drugoj ili post-riftnoj fazi vulkanska aktivnost naglo slabi uz prestanak riftinga i uz tonjenje kore uslijed hlađenja litosfere (ROYDEN, 1988; PAVELIĆ, 2001).

Jugzapadni dio PBS-a najvećim dijelom rasprostire se danas na teritoriju Republike Hrvatske. Pri tome veći dio prostora pripada Sjevernohrvatskom bazenu (SHB), dok samo manji dio, smješten na krajnjem sjeverozapadu Hrvatske pripada Bazenu Hrvatskog zagorja (BHZ). Paleogeografski gledano, spomenuti bazeni tijekom miocena bili su sastavni dio Središnjeg Paratethysa, marinskog prostora smještenog najvećim dijelom između planinskih lanaca Alpi, Karpata i Dinarida. U SHB-u marinska transgresija započela je tek u srednjem miocenu, dok se u BHZ-u marinska ili brakična sedimentacija odvijala već u egeru, egenburgu, pa opet od srednjeg badena do kraja srednjeg miocena (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018).

Na području BHZ-a postoje brojni dokazi o snažnoj vulkanskoj aktivnosti tijekom sin-riftno faze razvoja bazena u obliku izdanaka vulkanskih stijena i slojeva piroklastita (ŠIMUNIĆ i sur., 1981, 1983; ANIČIĆ i JURIŠA, 1984, 1985; AVANIĆ i sur., 2014). Posebno su široko rasprostranjeni tufovi, piroklastične stijene odnosno litificirani vulkanski pepeo sastavljen od vitroklasta, kristaloklasta i litoklasta (FISHER i SCHMINKE, 1984).

Mineraloške i kemijske značajke kao i starost egerskih i egenburških piroklastita bile su predmet znanstvenog interesa u proteklih tridesetak godina (TIBLJAŠ, 1996), dok su mlađi, miocenski tufovi uglavnom ostali neistraženi. Upravo su ti tufovi bili predmet interesa u ovome diplomskom radu. Ukupno je istraženo pet uzoraka tufa s lokaliteta Bednja, Gornja Voća i Vrbno smještenih unutar BHZ-a (slika 1). Cilj rada bio je utvrditi njihove mineraloške značajke i usporediti ih tufovima iz okolice.



Slika 1. Geografski položaj lokaliteta Bednja, Gornja Voća i Vrbno (izvor Google Maps).

2. OPĆENITO O TUFOVIMA

Tefra je općeniti termin za materijal izbačen iz vulkana neovisno o veličini i vrsti čestica od kojih je sastavljen. Tefra odnosno piroklastični materijal po sastavu se dijeli na;

1. litoklaste – fragmente vulkanskih stijena izbačene tijekom erupcije;
2. kristaloklaste – kristale kristalizirale u lavi prije erupcije (najčešće pravilni, uglati kristali kremena, feldspata, amfibola, biotita, piroksena i olivina);
3. vitroklaste – fragmente vulkanskog stakla koji su u pravilu manji od litoklasta i kristaloklasta (obično veličine od 0,1 – 0,4 mm).

Podjela tefre kao nevezanih odnosno litificiranih sedimenata prikazana je u tablici 1.

Tablica 1. Klasifikacija tefre (prema SCHMID, 1981).

veličina čestica	tefra	litificirana stijena
> 64 mm	vulkanske bombe i blokovi	aglomerat
2 – 64 mm	lapili	lapilit
0,063 – 2 mm	krupnozrnati pepeo	krupnozrnati tuf
< 0,063 mm	sitnozrnati pepeo	sitnozrnati tuf

Tuf je vulkanoklastična stijena koja se sastoji od litificiranog vulkanskog pepela koji može sadržavati litoklaste, kristaloklaste i vitroklaste. Ovisno kemijskom o sastavu lave, tufovi mogu biti riolitni, dacitni, andezitni i bazaltni. Tufovi koji uglavnom sadrže litoklaste nazivaju se litoklastični tufovi, oni koji sadrže kristaloklaste kristaloklastični tufovi, a tufovi s vitroklastima nazivaju se vitroklastični tufovi. Postoje i prijelazni oblici poput kristalo-litičnih ili kristalo-vitroklastičnih tufova.

Sillar tufovi su staklasti tufovi u kojima je litifikacija uglavnom rezultat kristalizacije u pneumatskim uvjetima. Sadrže aggregate uglatih, klinastih, često izduženih i svinutih fragmenata vulkanskog stakla, bogati su fragmentima plovuća u svim fazama lomljenja, brojnim manjim fragmentima oligoklasa i manjim količinama biotita.

Stopljeni ili *welded*-tufovi nastaju litifikacijom pepela koji je bio vruć u vrijeme taloženja. Čestice plovuća i fragmenti stakla potonuli su u donje dijelove mase pepela zbog

svoje težine stoga je matriks takvih tufova u donjem dijelu zbijen i manje porozan od onog u gornjem dijelu. U ovim tufovima ima najviše vitroklasta, kristaloklasta kremena, sanidina, biotita i oligoklasa.

Tufit je smjesa vulkanskog i sedimentnog materijala, odnosno stijena koja sadrži 25 – 75% vulkanoklastičnog materijala i 75 – 25% sedimentnog materijala. Sedimenti koji sadrže od 10 – 15% materijala vulkanoklastičnog podrijetla dobivaju naziv *tufitni* pa tako postoje npr., tufitni lapori ili tufitni pješčenjaci (KONTA, 1973).

2.1. Alteracija tufova

Od svih vulkanoklastičnih stijena, tufovi i tufiti najmanje su otporni na kemijsko trošenje zbog svog sastava, strukture i fizikalno-kemijskih uvjeta i okoliša njihova postanka te geološke starosti. U tufovima s vulkanskim staklom jedna od alteracija je otapanje stakla vodom i precipitacija autigenih minerala na mjestima gdje je staklo otopljeno. Najčešći minerali koji precipitiraju u tim šupljinama su iz grupe zeolita i smektita. Ako se temperatura dodatno povećava s dubinom zalijeganja, zeoliti prelaze u klorite, kremen i albit.

Neutralno i kiselo vulkansko staklo daje drugačije alteracijske produkte od bazičnog, a te razlike mogu se promatrati u ranim fazama alteracije.

Alteracije kiselih vitroklastičnih tufova prvotno ovise o pH porne, morske ili slatke vode. Vitroklastični kiseli tuf starosti ~ 10 000 godina u prisutnosti bazične vode ($\text{pH} > 9,5$) alterira u nakupinu alkalnih zeolita (filipsit, klinoptilolit). Ovo je čest slučaj u mnogim jezerima aridne klime. Autigeni zeoliti početnog visokog saliniteta mijenjaju se u analcim $\pm$ kremen ili K-feldspate $\pm$ kremen. Kiselo vulkansko staklo u uvjetima niskog pH vode mijenja se u smektit (uglavnom grupa montmorillonita) $\pm$ opal, kristobalit i zeolit. Kiseli tufovi alteriraju u bentonit u kontaktu s morskom ili slatkom vodom. Bentonit je termin za glinoviti sediment nastao alteracijom iz vulkanskog pepela koji sadrži minerale glina poput montmorillonita, ilita i /ili kaolinita te vrlo sitne kristale (< 1 mikrometar) kristobalita i kremena (TIŠLJAR, 1994). Proces alteracije vitroklastičnog kiselog tufa u bentonit traje nekoliko milijuna godina u uvjetima vode $\text{pH} = 7 - 8$.

Alteracija bazičnih tufova, uglavnom sastavljenih od bazalnog stakla, događa se znatno brže od alteracije kiselih tufova, a produkt alteracije naziva se palagonit. Palagonit je smeđa, žuta ili narančastosiva smjesa minerala iz grupe zeolita, montmorillonita, klorita, goethita te limonita. Proces pretvaranja bazičnog vulkanskog stakla u palagonit naziva se palagonitizacija.

To je hidratacijski proces koji se odvija dodavanjem vode i uklanjanjem alkalijskih i zemnoalkalijskih iona, silicija i ponegdje aluminijske oksidacijom željeza uz izlučivanje minerala iz skupine montmorillonita, zeolita i kalcita.

3. GEOLOŠKI POLOŽAJ

3.1. Razvoj Panonskog bazenskog sustava

Panonski bazenski sustav (PBS) smješten je u jugoistočnom dijelu srednje Europe i okružen je planinskim lancima Alpa, Karpata i Dinarida (slika 2). To je sustav koji se sastoji od većeg broja zalučnih bazena nastalih u donjem miocenu kao posljedica kontinentalne kolizije i subdukcije Euroazijske ploče pod Panonski kontinentalni fragment (ROYDEN, 1988).



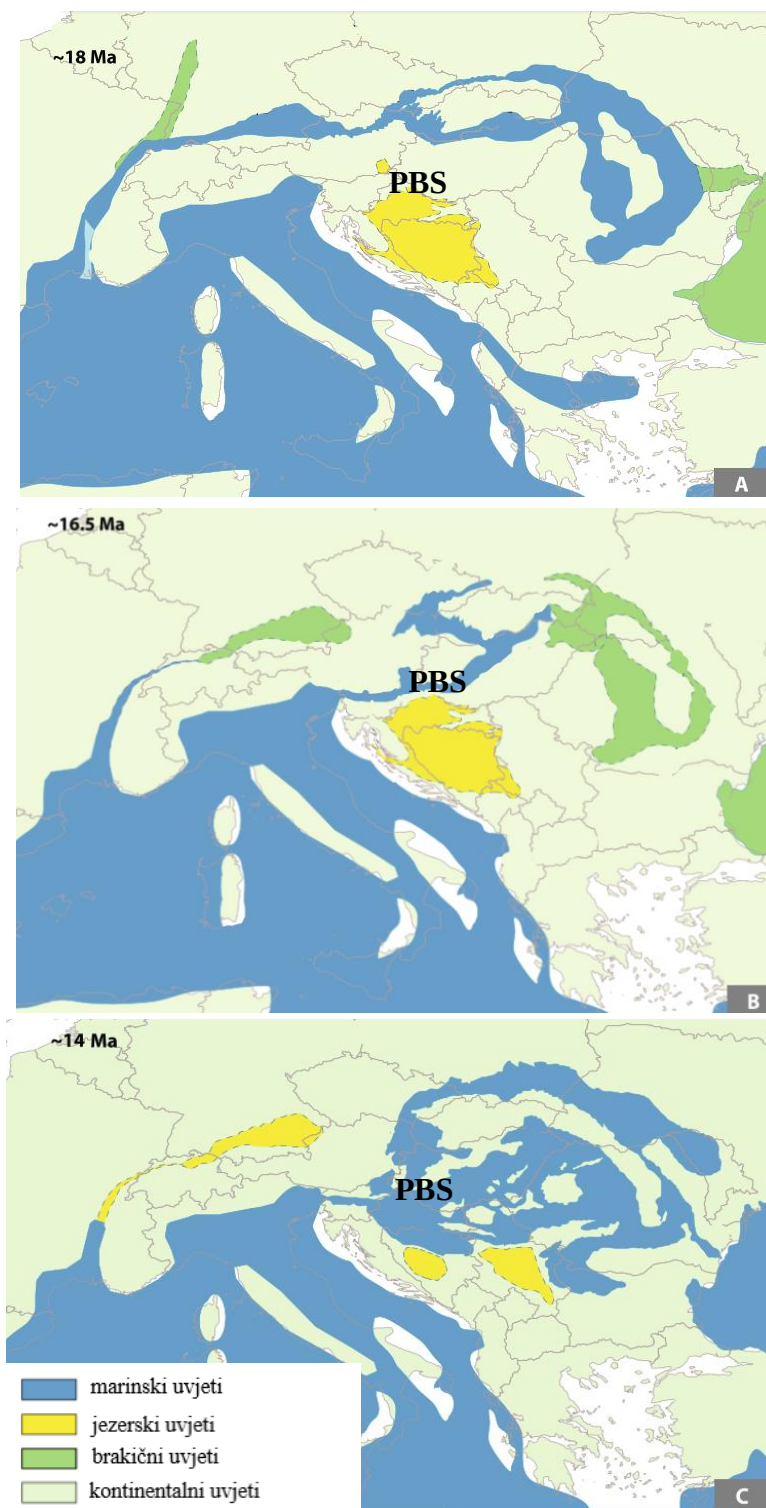
Slika 2. Prikaz smještaja Panonskog bazenskog sustava okruženog Alpama, Karpatima i Dinaridima (preuzeto i modificirano iz GRIZELJ i sur., 2017).

Paleogeografski, PBS pripada prostoru Središnjeg Paratethysa (PILLER i sur., 2007). Središnji Paratethys dio je Paratethysa koji je nastao iz nekadašnjeg Tethysa na granici između eocena i oligocena (HARZHAUSER i PILLER, 2007). U vrijeme dok je Paratethys bio najveći, protezao se od bazena Rhône u Francuskoj prema središnjoj Aziji. Podijeljen je na tri paleogeografska i geotektonska dijela (kraka): Zapadni i Središnji Paratethys koji su zajedno bili manji od Istočnog Paratethysa (slika 3) (PILLER i sur., 2007). Zapadni Paratethys uključivao je Alpske predlučne bazene Francuske, Švicarske, bazene na jugu Njemačke i sjeveru Austrije (SENES, 1961). Središnji Paratethys uključivao je Istočnoalpske-karpatske bazene, od južne Austrije do Moldavije te Panonski bazenski sustav. Istočni Paratethys uključivao je bazene Crnog, Kaspijskog i Aralskog mora.



Slika 3. Položaj Istočnog, Zapadnog i Središnjeg Paratethysa tijekom neogena (preuzeto i modificirano iz RÖGL i STEININGER, 1983).

Za razliku od Paratethysa koji se povećavao i smanjivao s globalnim promjenama razine mora, SANT i sur. (2017) pokazuju da je razvoj različitih mora bio uvjetovan prvenstveno tektonikom. Donjomiocensko „Otnangsko more“ (~18 mil. god.) (slika 4A) bilo je povezano s Mediteranom preko doline Rhône, dok je „Karpatsko more“ (~16,5 mil. god.) (slika 4B) nastalo marinskom transgresijom uzrokovanom tektonikom kroz Transtetijski prolaz. U većini bazena središnje Europe, „Badensko more“ (<15,2 mil. god.) (slika 4C) nastalo subdukcijskim procesima u panonskoj i karpatskoj regiji, značajno je mlađe (oko milijun godina) nego što se do sad procjenjivalo. Novija paleogeografska rekonstrukcija pruža bolje razumijevanje bazenske dinamike, raspodjelu kopna i mora te paleookolišnih promjena tijekom miocena u središnjoj Europi (SANT i sur., 2017).



Slika 4. Paleogeografija i položaj PBS-a u otnangu (A), karpatu (B) i badenu (C) (preuzeto i modificirano iz SANT i sur., 2017).

Panonski bazenski sustav nastao je djelovanjem triju glavnih tektonskih procesa – gravitacijski kolaps nekadašnjih prekomjerno zadebljanih orogenih terena što je odigralo glavnu ulogu u nastanku i prvotnom slijeganju PBS-a, subdukcija pod Karpate što je omogućilo ekstenziju unutrašnjeg dijela bazena te širenje i stanjivanje Panonske litosfere (CORVER, 2008).

Razvoj PBS-a se odvijao u dvije faze. Prva, sin-riftna faza obuhvaća vremenski raspon od otnanga do srednjeg miocena, a karakterizirana je aktivnim ekstenzijskim rasjedanjem i spuštanjem bazena duž rasjeda zbog riftinga (HORVÁTH, 1993; CORVER, 2008). Sin-riftna faza obilježena je transgresivno-regresivnim slijedom naslaga, odnosno prijelazom iz kontinentalnih u marinske uvjete taloženja (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018). Ova faza izražene ekstenzije kore zabilježena je svugdje po bazenskom sustavu, gdje je uglavnom ograničena na formiranje relativno malih rasjedanih grabena ili sub-bazena. Druga, post-riftna faza traje od kasnog badena do kvartara i karakterizirana je spuštanjem bazena zbog termalnog hlađenja litosfere (HORVÁTH, 1993). Post-riftnu fazu također karakterizira transgresivno-regresivan slijed naslaga, ali uz prijelaz iz marinskih u kontinentalne uvjete taloženja (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018). Post-riftna faza obilježena je dvjema fazama kompresije. Obje faze uključuju reaktivaciju rasjeda i strukturne inverzije na lokalnim i regionalnim razinama. Ranija kompresijska faza dogodila se brzo nakon prestanka sin-riftna faze (prije otprilike 11–8 mil. god.), a kasnija tijekom pliocena i nastavila se do recentnog vremena (CORVER, 2008).

Unutar jugozapadnog dijela PBS-a, na prostoru Sjevernohrvatskog bazena, koji obuhvaća najveći dio tog prostora, sedimentacija je započela u ranom otnangu, a odvijala se u kontinentalnim uvjetima uz taloženje slatkovodnih naslaga koje pretežito čine krupnozrnat i klastiti uz podređene pješčenjake i siltite (PAVELIĆ, 2001). Pojava piroklastičnih stijena u otnangu dokaz je početka sin-riftna faze (HORVÁTH, 1995). U karpatu se nastavlja kontinentalno taloženje, a postupno jačanje ekstenzije dovodi do intenzivnijeg vulkanizma (PAMIĆ i sur., 1993). U donjem badenu sedimentacija je i dalje kontinentalna (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018) i praćena je jačanjem eksplozivnog vulkanizma te taloženjem tufova i tufita (JAMIČIĆ i sur., 1987; PAVELIĆ, 2001). U srednjem badenu dolazi do transgresije te uspostave marinskih uvjeta u kojem se talože šljunci, kalkareniti, vapnenci i lapori (PAVELIĆ, 2001). Pojava piroklastita i vulkanskih stijena poput bazalta, andezita i riolita dokaz su snažne vulkanske aktivnosti (PAMIĆ, 1995). Krajem srednjeg badena dolazi do intenzivne erozije sin-riftnih naslaga te do izlaganja i erozije predmiocenskih stijena na površini što je rezultiralo drugačijim paleogeografskim uvjetima u badenu. Takva promjena uvjeta predstavlja prijelaz

iz sin-riftnu u post-riftnu fazu razvoja Panonskog bazena. Razdoblje kasnog badena karakterizira eustatsko povišenje morske razine koje je uzrokovalo transgresiju na starije stijene. Većim dijelom kasnog badena dolazi do produbljavanja taložnog prostora, dok na prijelazu u sarmat dolazi do oplicavanja i erozije gornjobadenskih stijena te slabe vulkanske aktivnosti (KOVAČIĆ i sur., 2017; PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018). U sarmatu se ponovno uspostavljaju marinski uvjeti s reduciranim salinitetom uslijed slabljenja veze s otvorenim morem. Budući da u post-riftnoj fazi slabi vulkanska aktivnost, unutar sarmatskih naslaga pronalaze se proslojci bentonita kao alteracijskog produkta vulkanskog stakla (KOVAČIĆ i sur., 2015; MARKOVIĆ, 2017).

S obližnjih planinskih lanaca koji okružuju PBS rijeke su donosile klastični detritus što je dovelo do njegovog postupnog oplicavanja i smanjenja površine, a krajem miocena i do njegova zatrpavanja (MAGYAR i sur., 1999; KOVAČIĆ i GRIZELJ, 2006).

Sjeverozapadno od Sjevernohrvatskog bazena nalazio se površinom znatno manji Bazen Hrvatskog zagorja (BHZ) koji je u početku svog razvoja imao drugačiju evoluciju od SHB-a.

3.2. Bazen Hrvatskog zagorja

Bazen Hrvatskog zagorja (BHZ) dio je Panonskog bazenskog sustava (slika 5). To je miocenski sedimentni bazen smješten na sjeverozapadu Hrvatske i sastavni je dio područja Središnjeg Paratethysa, okarakteriziran brakičnom i marinskom sedimentacijom u egeru, egenburgu i tijekom cijelog miocena, s izuzetkom u kasnom otnangu, karpatu i ranom badenu (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018).



Slika 5. Položaj Bazena Hrvatskog zagorja (na slici, HZB = Hrvatsko zagorje Basin) unutar Panonskog bazenskog sustava (preuzeto i modificirano iz ĆORIĆ i sur., 2009).

U BHZ-u dominiraju rasjedi smjera istok-zapad. U ranom miocenu (~20–18 mil. god.) došlo je do diferencijalnog rastezanja smjera sjeveroistok-jugozapad do istok-zapad i bar u jednom dijelu do okomitog skraćivanja. U srednjem miocenu (~18–12 mil. god.) dolazi do sukcesivne ekstenzije bazena, smjera istok-zapad do sjeverozapad-jugoistok (TOMLJENOVIĆ i CSONTOS, 2001). Osim ekstenzije bazena, dolazi i do otvaranja novih sinistralnih rasjeda smjera sjeveroistok. Ovaj deformacijski događaj odgovara dezintegraciji Alcapa bloka u Istočno-alpski i Panonsko-karpatki dio i jednom od najvažnijih ekstenzijskih faza u PBS-u. TOMLJENOVIĆ i CSONTOS (2001) smatraju da se ekstenzijski režim nastavio i u kasnom miocenu, s kratkim prekidom odnosno sužavanjem u kasnom sarmatu. Općenito, strukturna povijest područja može se okarakterizirati kao kompresija i okomita ekstenzija smjera S-J do SSZ-JJI tijekom neogena i kvartara.

Stratigrafija bazena Hrvatskog zagorja od kiscelija do sarmata prikazana je geološkim stupom na slici 6. Porijeklo najstarijih neogenskih naslaga u Hrvatskom zagorju povezano je s obalnim područjem Središnjeg Paratethysa u kasnom eocenu kad se zbog kontinentalne kolizije Euroazijske s Afričkom pločom Tethys podijelio na Paratethys i Sredozemno more (RÖGL, 1998). Najstarije sedimentne stijene na površini nalaze se u sjevernom dijelu Hrvatskog zagorja u Ravnoj gori. Ove stijene oligicensko-miocenske starosti naliježu na plitkovodne marinske sedimente Keglević formacije srednje do kasnoeocenske starosti (ŠIMUNIĆ i sur., 2000). Nakon eocena uslijedila je kratka emerzija praćena marinskom transgresijom tijekom kiscelijana, a okarakterizirana je taloženjem sedimenata formacije Meljan. U početku, glinoviti vapnenci i kalkareniti predstavljaju taloženje na obali i kasnije, do ranog egera, sedimentacija se odvijala u deltnom okolišu s isprekidanim taloženjem lapora i pijesaka (AVANIĆ i sur., 2007). Progradacijska sedimentacija nastavila se u kasnom egeru s deltnim i priobalnim taloženjem pijesaka i lapora, praćenim piroklastitima i konglomeratima Golubovec formacije. Značajan donos terigenog materijala vidljiv je i u fragmentima ugljena erodiranog iz poplavnih i deltnih ravnica i transportiranog u priobalni okoliš. Slojevi smeđeg ugljena pronađeni su u području između Pregrade i Krapine, kao i na Strahinščici, Ivanščici i Kalniku (AVANIĆ i sur., 1990; MARKOVIĆ, 2002). Nakon emerzije krajem egera u bazenu Hrvatskog zagorja, početak egenburga obilježila je transgresija i taloženje pijesaka, glaukonitnih pijesaka (Maceljski pješčenjaci) i piroklastita člana Vučji Jarek Macelj formacije u priobalnom okolišu, što se podudara podizanjem morske razine u Središnjem Paratethysu (STEININGER i WESSELY, 2000; AVANIĆ, 2012). Daljnje podizanje morske razine u ovom području uzrokovalo je taloženje glinovitih i pjeskovitih muljeva tranzicijske zone između šelfa i obalnog lica člana Čemernica (AVANIĆ i sur., 2021). U kasnom egenburgu došlo je do intenzivnog trošenja izdignutih dijelova Strahinščice, Ivanščice i Ravne Gore. Rijeke su erodirale i transportirale grubozrnati terigeni materijal taložen u lepeznim, prodeltnim i okolišima obalnog lica (član Lipni Vrh). Na kraju egenburga i početku otnanga došlo je do daljnjeg porasta razine mora između šelfa i obalnog područja pod utjecajem plime i u prisutnosti vulkanske aktivnosti (član Vrbno). Pijesci taloženi u priobalnom području okarakterizirani su koritasto-kosom slojevitošću dok oni taloženi na plimnim ravnicama i kanalima sadrže slojeve i lamine mulja i gline. Tranzicijsku zonu predstavljaju lapori ispresijecani pješčenjacima dok su čisti lapori istaloženi na šelfu. Tijekom i posebice na kraju kasnog otnanga, nakon taloženja kalcitnih muljeva i tufova slijede muljeviti pijesci tranzicijske zone formacije Bednja, ukazujući na regresivan slijed. Pad morske razine zabilježen je u karpatu taloženjem pijeska i šljunka u priobalnom području (Crkovec formacija). Pojava piroklastita u otnangu, karpatu i ranom

badenu povezana je sa sin-riftnim procesima (PAVELIĆ i sur., 2001; MARKOVIĆ, 2017). Zbog transgresije Središnjeg Paratethysa u ranom badenu u području BHZ-a, nakon kratke emerzije, taložen je najprije grubozrnati materijal u okolišu obalnog lica, a kasnije je uslijedilo daljnje produbljivanje obilježeno taloženjem lapora na šelfu koji pripadaju formaciji Vejalnica. Ovom transgresijom povezani su Bazen Hrvatskog zagorja i Sjevernohrvatski bazen. Prijelaz iz jezerskog u marinsko taloženje bio je postupan (AVANIĆ, 1997). Ovisno o lokalnoj tektonici i oscilacijama razine mora na području Hrvatskog zagorja tijekom srednjeg i kasnog badena obalni dijelovi okarakterizirani su biokalkkruditima i biokalkarenitima formacije Vrapče, a u dubljevodnim okolišima prevladavali su lapori formacije Vejalnica. Na kraju badena, započela je izolacija PBS-a koja je na početku sarmata rezultirala nastankom marinskog okoliša smanjenog saliniteta. Sedimenti sarmata u Hrvatskom zagorju obično konformno naliježu na badenske sedimente (GRIZELJ i sur., 2015). Predstavljani su plitkovodnim konglomeratima, kalkarenitima i vapnencima formacije Pećinka ili horizontalno laminiranim pelitnim sedimentima formacije Dolje taložene u nešto dubljem marinskom okolišu. Na kraju sarmata došlo je do oplićavanja marinskog okoliša zbog inverzije bazena (TOMLJENović i CSANTOS, 2001). Sedimenti panona najčešće konformno naliježu na sedimente sarmata i ukazuju na novi transgresivno-regresivni ciklus (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018). Njihovo taloženje odvijalo se u novonastalom brakičnom jezeru Panon. Na početku panona riječni klastični sustavi progradirali su iz smjera sjevera i sjeverozapada u sjeverni dio Hrvatskog zagorja, proširujući se u srednjem panonu i na južni dio Zagorja te formirajući piješčane do muljne sedimente formacije Andraševac. Kasna faza razvoja jezera Panon okarakterizirana je regresijom obilježenom pjeskovitim deltnim sedimentima formacije Nova Gradiška. Kraj sedimentacije završio je u najkasnijem panonu sedimentima deltne i aluvijalne ravnice formacije Pluska. Tijekom pliocena područje Hrvatskog zagorja bila je aluvijalna ravnica s manjim slatkovodnim jezerima i močvarama.

4. METODE ISTRAŽIVANJA

4.1. Terenske metode

Za potrebe izrade diplomskog rada uzorkovani su tufovi iz tri lokaliteta unutar bazena Hrvatskog zagorja; Bednja, Gornja Voća i Vrbno. U Bednji su uzeta dva uzorka – Bed 6/1 (slika 7) i Bed 7/1 (slika 8), u Gornjoj Voći također su uzeta dva uzorka – GV 1/1 (slika 9) i GV 2/2 (slika 10), a u Vrbnom jedan uzorak – Vrb 5/2 (slika 11). Na geološkoj karti su označene točne lokacije uzorkovanja (slika 12).



Slika 7. Izdanak tufa Bed 6/1.



Slika 8. Izdanak tufa Bed 7/1.



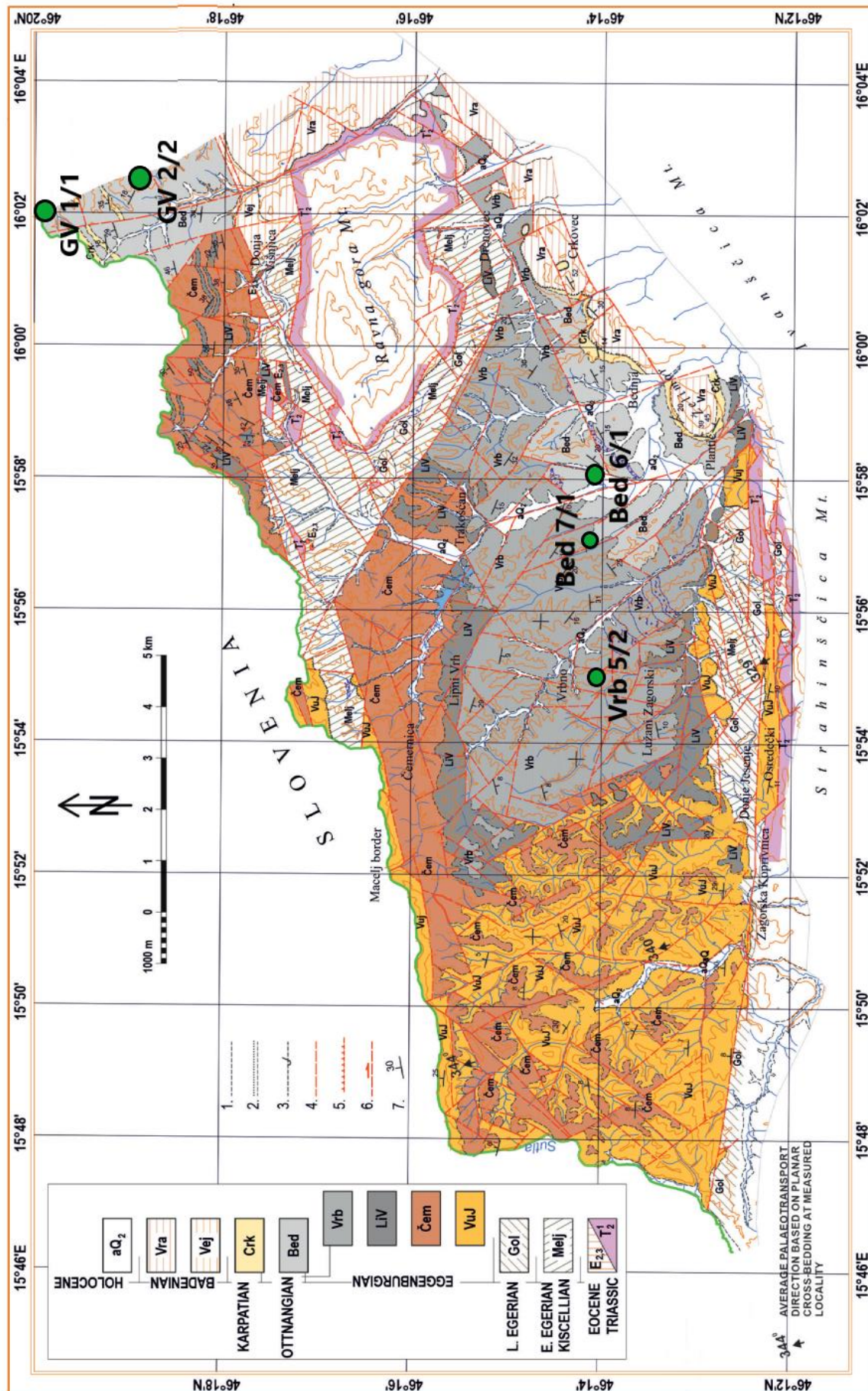
Slika 9. Izdanak tufa GV 1/1.



Slika 10. Iznadak tufa GV 2/2.



Slika 11. Izdanak tufa Vrb 5/2.



Slika 12. Geološka karta s označenim točkama uzorkovanja (preuzeto i modificirano iz AVANIĆ i sur. (2021)).

4.2. Laboratorijske metode

4.1.1. Kalcimetrija

Prije početka određivanja udjela kalcita u uzorcima, u ahatnom tarioniku usitnjeno je otprilike 10 g. Udio kalcita određen je na Scheiblerovoj aparturi metodom HRN ISO 10693:2004. Metoda se temelji na određivanju volumnog udjela ugljikovog dioksida (CO₂) koji nastaje reakcijom CaCO₃ s klorovodičnom kiselinom (HCl). Najprije je točnost metode provjerena standardom, odnosno čistim CaCO₃. Odvagano je oko 300 mg standarda i stavljeno u Erlenmeyerovu tikvicu zajedno s 5 ml 18%-tne HCl u plastičnoj čaši i magnetom. Erlenmeyerova tikvica zatim se stavlja na magnetnu miješalicu i dobro se zatvori gumenim čepom kako bi se dobio potpuno zatvoren sustav. Magnetna se miješalica uključi i ostavi 5 min. Prilikom reakcije razvija se CO₂ čiji se volumen izmjeri te se pomoću formule [1] izračuna maseni udio karbonata koji za standardni uzorak mora iznositi 100% (±3%). Pri svakom mjerenju osim očitavanja volumena ugljikovog dioksida, potrebno je očitati još i temperaturu i tlak zraka u prostoriji, pomoću kojih dobivamo faktor F_{t,p}. Postupak je izveden za sve uzorke po dva puta te je aritmetičkom sredinom dobivena srednja vrijednost udjela kalcita.

$$\%CaCO_3 = \frac{V(CO_2) \cdot F \cdot 2,274 \cdot 100}{m(uzorka)} \quad [1]$$

4.1.2. Granulometrijske analize

Uzorci su analizirani laserskim difraktometrom Shimadzu Laser Diffraction Particle Size Analyzer SALD-2300 na Hrvatskom geološkom institutu. Princip rada instrumenta je sljedeći: laserska zraka emitira se iz izvora te se provodi kroz kolimator kako bi oblikovala tanku zraku usmjerenu na grupu čestica u suspenziji. Uređaj zatim mjeri intenzitet raspršenog svjetla u raznim smjerovima, što je funkcija veličine čestica. Također, uređaj sadrži i sonikator koji služi kako bi se razdvojile čestice koje su i nakon tretmana pirofosfatom i tresilicom ostale slijepljene. Ovdje valja biti oprezan, jer sonikator može utjecati i na usitnjavanje zrna (listićavi minerali lako pucaju po plohama okomitim na kristalografsku os c).

Svako mjerenje se ponavlja minimalno tri puta iz čega se izračunava prosječna krivulja. Rezultati granulometrijskih analiza su prikazani tablično i grafički.

Granulometrijska analiza napravljena je na uzorcima GV 1/1 i GV 2/2. Odvaga uzoraka bila je 0,1 g. Nakon odvage uzorci su prebačeni u staklene čaše te im je dodano 5 cm³ pirofosfata (Na₆P₆O₁₈) i deionizirana voda do volumena od 25 cm³. Veličina čestica je izmjerena sa i bez uključenog sonikatora. Uzorak je razrjeđivan destiliranom vodom.

4.1.3. Separacija teške i lake mineralne frakcije

Separacija teške i lake mineralne frakcije je metoda kojom se odvajaju minerali na temelju razlika u gustoći, a napravljena je na uzorcima GV1/1 i GV 2/2.

Nakon što su uzorci podvrgnuti mokrom sijanju, za istraživanje teške mineralne frakcije se uzima frakcija klastičnog materijala dimenzija 63 – 125 µm.

Prije same separacije uzoraka, karbonatna komponenta otopljena je u 5%-tnoj octenoj kiselini (CH₃COOH), a korištena je kiselina niske koncentracije kako se nebi otopili neki drugi lako topivi minerali poput apatita (MANGE i MAURER, 1992). Zatim se dodaje 15%-tna otopina vodikovog peroksida (H₂O₂) kako bi se uklonila organska tvar.

Za separaciju teške mineralne frakcije korištena je standardna metoda separacije pomoću lijevka dok je pritom korištena teška tekućina natrijev polivolfamat (eng. *sodium polytungstate*, SPT) specifične gustoće 3,10 g/cm³ razrijeđena destiliranom vodom na 2,90 g/cm³. Stavljanjem uzorka u tu tekućinu kivete idu u centrifugu na 5 minuta pri brzini od 2500 okretaja u minuti gdje nakon centrifugiranja na vrhu zaostane laka frakcija dok na dno potone teška frakcija. Kivete se stave u zamrzivač i ostave nekoliko sati da se zalede. Laka frakcija na vrhu kivete otapa se pomoću destilirane vode i što prije prebacuje u lijevak s filter papirom. Teška tekućina prođe kao filtrat dok na filter papiru zaostane laka frakcija. Zatim se otapa sadržaj s teškom mineralnom frakcijom te se ponavlja postupak filtracije s novim filter papirima. Nakon završetka separacije teška i laka mineralna frakcija se stavljaju u posudicu te se još par puta dobro isperu destiliranom vodom kako bi se odstranila sva teška tekućina sa zrna.

Teška mineralna frakcija je ostavljena da se posuši pa se pristupilo izradi zrnatih mineralnih preparata gdje je kao imerzijsko sredstvo korišten kanada balzam (n = 1,538).

4.1.4. Modalne analize teške mineralne frakcije

Analiza teških minerala se radi na prethodno pripremljenim preparatima koristeći pritom polarizacijski mikroskop. Analizom se određuju udjeli teških minerala u uzorku. Prilikom mikroskopiranja korištena je priručna literatura: MANGE i MAURER (1992) te VRKLJAN i sur. (2018). Za određivanje zrna korištena je metoda vrpce (*ribbon counting*) kod koje se preparat pomoću vodilica na mehaničkom stoliću pomiče duž ranije definiranih uskih područja (vrpca). Vrpce moraju biti određene na dovoljnoj udaljenosti da ne bih došlo do preklapanja i brojanja istih zrna dva puta. Pošto su u preparatu uglavnom zrna uskog raspona veličine (63 – 125 μm), sva zrna se mogu smjestiti u posebnu vrpcau te ne bi trebalo biti distorzije u rezultatima. Prvo se izbroji najmanje 200 zrna sadržanih u preparatu od kojih se ukupan broj preračuna na 100 % gdje se razlikuju opâki minerali, prozirni teški minerali i listićavi minerali. Prozirni teški minerali se nastavljaju brojiti dok ne dođemo do ukupno 300 zrna.

4.1.5. Izrada mikroskopskih izbrusaka stijena

Mikroskopski izbrusci stijena napravljeni su od uzoraka Vrb 5/2, Bed 6/1 i Bed 7/1. Uzorci stijena prvo se izrežu na pločice debljine oko 5 mm. Pločice se prvo s jedne strane izbruse finim prahom kako bi uklonili zareze pile. Zatim se zalijepe kanada balzomom s tom izbrušenom stranom na predmetno stakalce. Indeks loma spomenutog balzama iznosi 1,54 i korišten je kao unutarnji standard za usporedbu relativnih indeksa loma minerala u kontaktu. Stanjivanje na odgovarajuću debljinu od 0,02 do 0,03 mm se postiže brušenjem različitim prahovima, prvo grubljim finoće 500 pa kasnije sve finijim prahom finoće 2000. Za uzorke Vrb 5/2 i Bed 7/1 napravljen je po jedan izbrusak dok su za uzorak Bed 6/1 napravljena dva izbruska zbog poteškoća pri izradi. Izbrusci su kasnije analizirani polarizacijskim mikroskopom. U izbruscima Bed 7/1 i Vrb 5/2 izbrojano je po 300 mineralnih zrna.

4.1.6. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcija na prahu temelji se na difrakciji rendgenskih zraka na mrežnim ravninama kristala (MOORE i REYNOLDS, 1997). Rendgenske zrake su dio elektromagnetskog zračenja, s valnim duljinama između 0,01 i 10 nm. Stvaraju se u rendgenskoj cijevi naglim usporavanjem brzih elektrona nakon što se sudare s Cu anodom. Braggov zakon [2] (BRAGG i sur., 1913) kaže da do refleksa na nekom skupu mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom d dolazi uz onaj kut θ za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina

$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ [2]}$$

gdje je n cijeli prirodni broj. Svaka mrežna ravnina daje difrakcijski maksimum. Za različite mrežne ravnine različiti su i međumrežni razmaci, te će postići difrakcijski maksimum pri različitim kutovima θ . Prema tome, uzorak ili rendgenska cijev moraju se zakretati do položaja u kojem je zadovoljen Braggov zakon. Difraktogram je grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu, zvanom Braggov kut. Difrakciju na određenoj mrežnoj ravnini instrument bilježi kao difrakcijski maksimum koji je definiran kutem (kut zakretaja detektora) 2θ i intenzitetom difraktiranog rendgenskog zračenja. Stupanj 2θ ovisi o međumrežnom razmaku na kojem je došlo do difrakcije, te računalo automatski pretvara 2θ kuteve u međumrežne udaljenosti d . Intenzitet difraktiranog zračenja ovisi o položaju atoma u strukturi. Svaki mineral ima jedinstvenu difrakcijsku sliku, pa konverzija 2θ kuteva difrakcijskih maksimuma u udaljenosti d omogućuje indentifikaciju minerala. Dobiveni difraktogrami uspoređuju se s difraktogramima minerala prikupljenih u međunarodnim bazama podataka.

Rendgenska analiza napravljena je na uzorcima Vrb 5/2, Bed 6/1, Bed 7/1, GV 1/1 i GV 2/2.

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 pomoću X'pert Highscore Plus programa i baze podataka ICDD (2004).

5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

5.1. Sadržaj karbonatne komponente

Udio CaCO_3 izračunat je u svih pet uzoraka – Vrb 5/2, Bed 6/1, Bed 7/1, GV 1/1, GV 2/2. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 2. Vrijednost konstante F ovisi o temperaturi i tlaku prostorije u kojem je vršena analiza, a iznosi 1,84.

Tablica 2. Rezultati određivanja sadržaja CaCO_3 .

Uzorak	Odvaga [mg]	Vrijednosti CO_2 [ml]	Udio CaCO_3 [%]	Prosječna vrijednost [%]
standard	304,3	73,0	98,7	99,3
	304,5	74,0	99,9	
Vrb 5/2	301,2	4,0	5,4	5,5
	301,5	4,1	5,6	
Bed 6/1	300,9	3,5	4,8	4,7
	300,8	3,4	4,6	
Bed 7/1	300,4	5,1	7,0	6,9
	300,7	5,0	6,8	
GV 1/1	301,2	2,0	2,7	2,7
	301,5	2,0	2,7	
GV 2/2	300,0	4,0	5,5	5,4
	300,2	3,9	5,3	

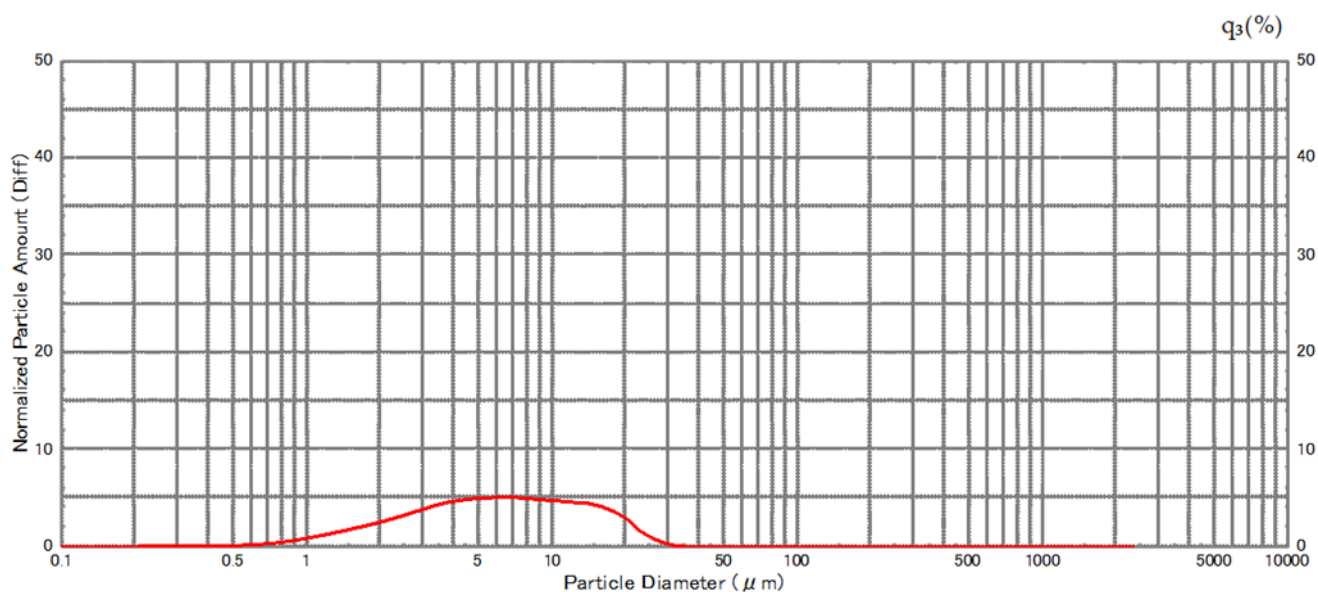
5.2. Granulometrijski sastav

Granulometrijski sastav uzoraka GV 1/1 i GV 2/2 određen je prethodno opisanom metodom. Medijan, aritmetička sredina i standarna devijacija prikazani su u tablicama (tablice 3 i 4). Grafički su prikazane krivulje učestalosti (slike 13 i 16) i kumulativne granulometrijske krivulje (slike 14 i 17). Za klasifikaciju je korišten trokomponentni klasifikacijski dijagram prema FOLKU i WARDU (1957) (slike 15 i 18).

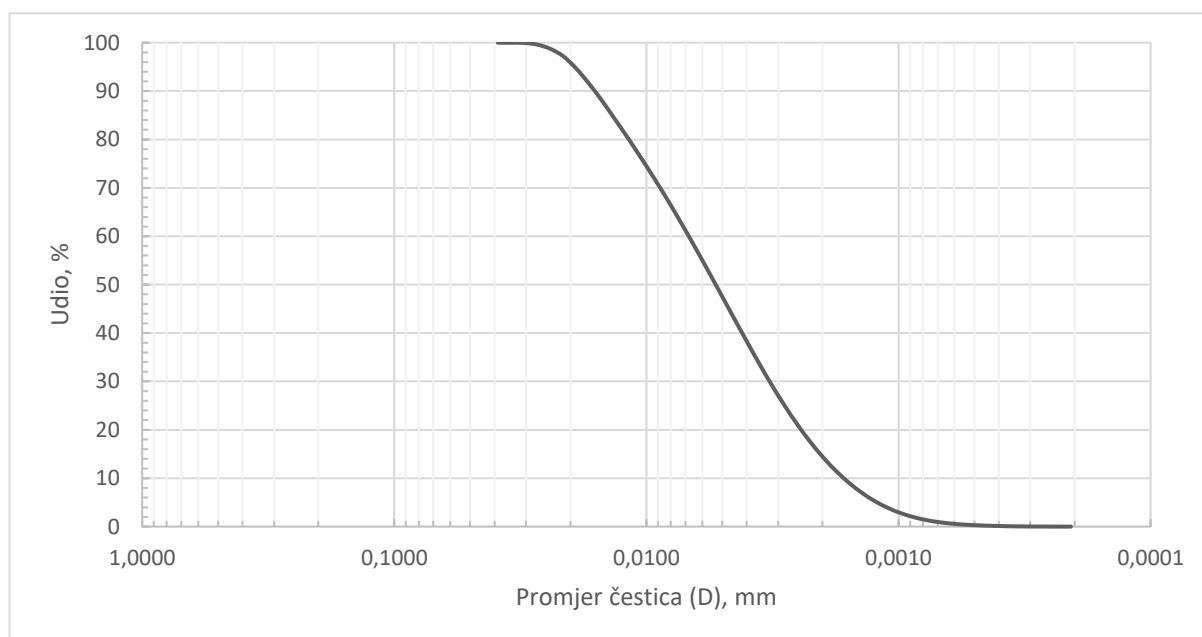
GV 1/1

Tablica 3. Medijan, aritmetička sredina i standardna devijacija za uzorak GV 1/1.

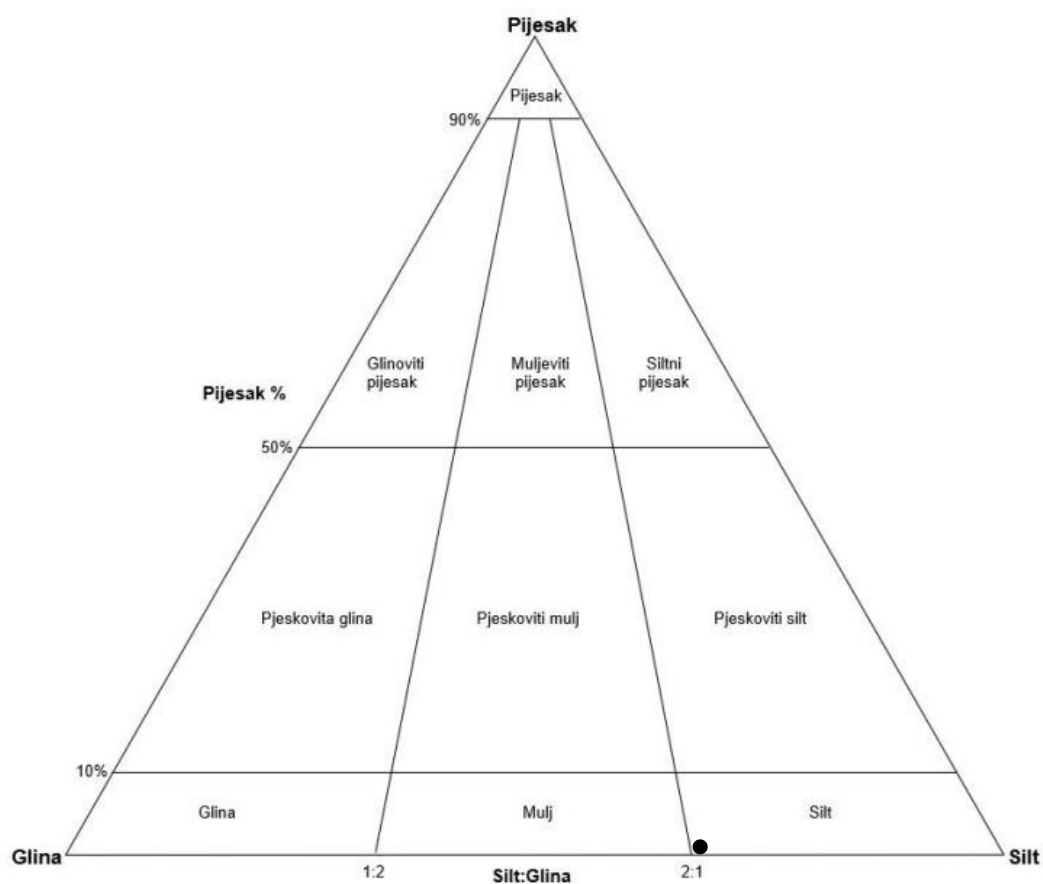
uzorak	Medijan [μm]	Aritmetička sredina [μm]	Standardna devijacija
GV 1/1	6,00	5,69	0,36



Slika 13. Krivulja učestalosti veličine čestica dobivena metodom laserskog difraktometra za uzorak GV 1/1.



Slika 14. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka GV 1/1.



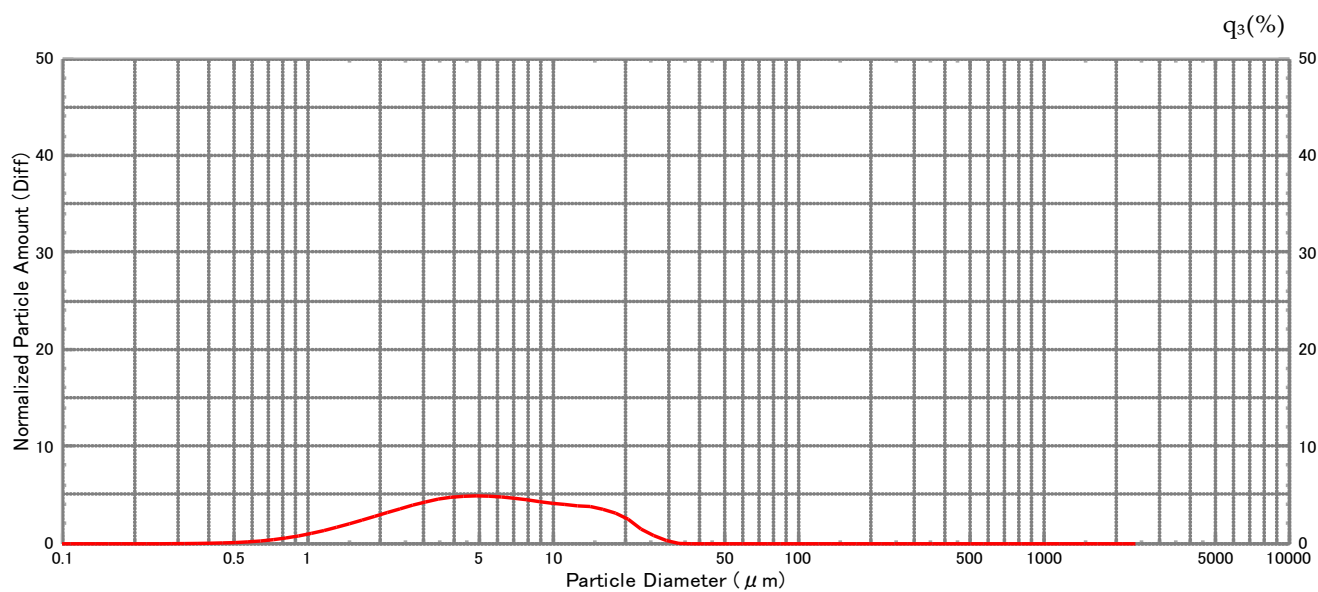
Slika 15. Trokomponentni klasifikacijski dijagram uzorka GV 1/1 (prema FOLK i WARD, 1957).

GV 2/2

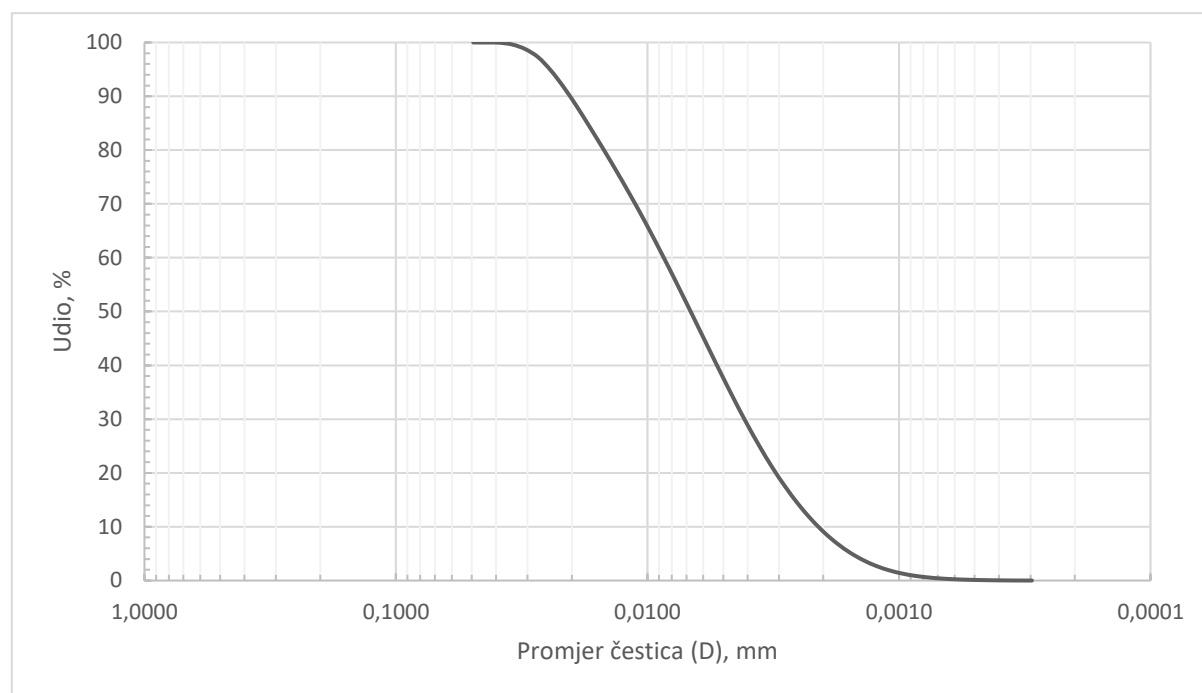
Tablica 4. Medijan, aritmetička sredina i standardna devijacija za uzorak GV 2/2.

uzorak	Medijan [μm]	Aritmetička sredina [μm]	Standardna devijacija
GV 2/2	5,77	5,76	0,38

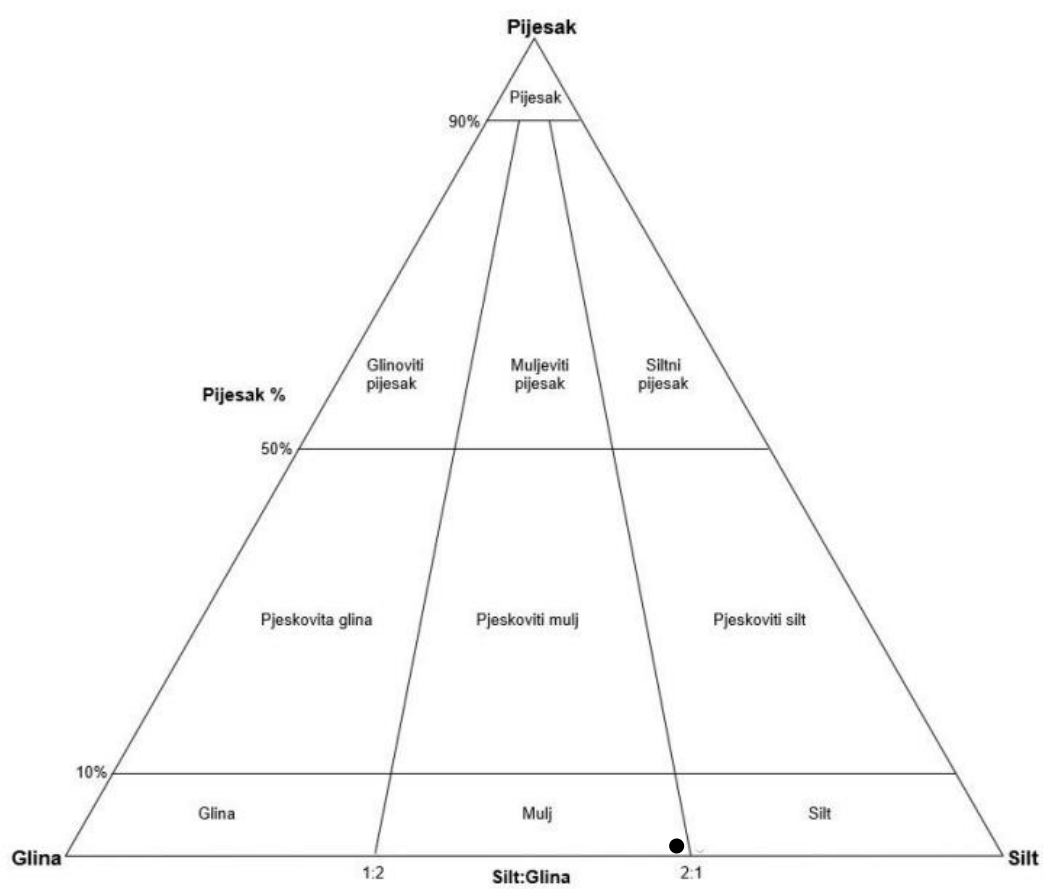
GV 2/2



Slika 16. Krivulja učestalosti veličine čestica dobivena metodom laserskog difraktometra za uzorak GV 2/2.



Slika 17. Kumulativna granulometrijska krivulja uzorka GV 2/2.



Slika 18. Trokomponentni klasifikacijski dijagram za GV 2/2 (prema FOLK i WARD, 1957).

5.3. Modalni sastav

Separacijom je utvrđeno da u uzorku GV 1/1 udio teške frakcije iznosi 1,6%, a u uzorku GV 2/2 1,7%. Tablično (tablica 5) su prikazani udjeli opákih minerala, listićavih minerala i prozirnih teških minerala te tablično (tablica 6) i grafički udio pojedinih prozirnih teških minerala. U teškoj mineralnoj frakciji oba uzorka prevladavaju opáki i listićavi minerali, dok udio prozirnih teških minerala iznosi 15 odnosno 18% (tablica 5, slike 19 i 20). U zajednici prozirnih teških minerala u oba uzorka prevladavaju granati (tablica 6). Zrna granata su bezbojna i visokog reljefa (slika 21A). U uzorku GV 1/1 rutil je zastupljeniji nego u GV 2/2 (tablica 6), a zrna rutila su smeđežute boje i visokog reljefa (slika 21B). Pronađena zrna cirkona su idiomorfna (slika 21C) ili hipidiomorfna, također visokog reljefa i bezbojna. Zrna kijanita su izdužena, visokog reljefa, plavkaste boje i savršene kalavosti (slika 21D). Turmalin je uglavnom prizmatičan, umjerenog reljefa i pokazuje jak pleokroizam (slika 21G, 21H). Znatno slabiji pleokroizam pokazuju zrna staurolita, koja su žućkaste boje i visokog reljefa (slika 21J, 21K).

Minerali lake frakcije nisu kvantitativno određivani. U lakoj frakciji u oba uzorka dominira devitrificirano vulkansko staklo (slika 22E), a češći minerali su kremen, muskovit (slika 22A), biotit, alkalijski feldspati (slika 22C) i klorit (slika 22F). Također su uočene dijatomeje (slike 23A, 23B i 23C), bodlje ježinaca (slika 23D) i spikule spužvi (slike 23E i 23F).

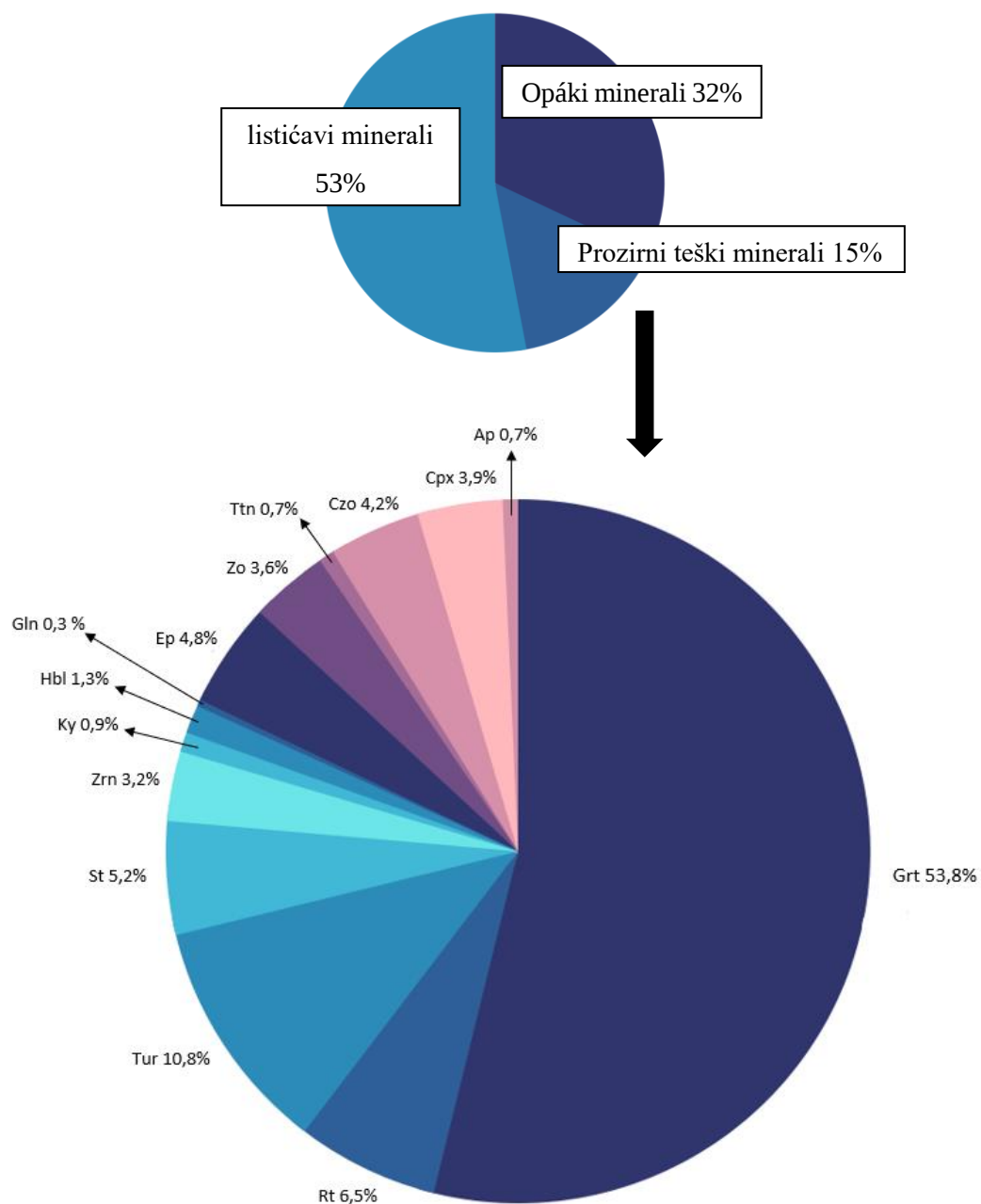
Tablica 5. Udio opákih minerala, listićavih i prozirnih teških minerala u uzorcima GV 1/1 i GV 2/2.

Uzorak	Opáki minerali [%]	Listićavi minerali [%]	Prozirni teški minerali [%]	Udio teških minerala [%]
GV 1/1	32	53	15	1,6
GV 2/2	48	34	18	1,7

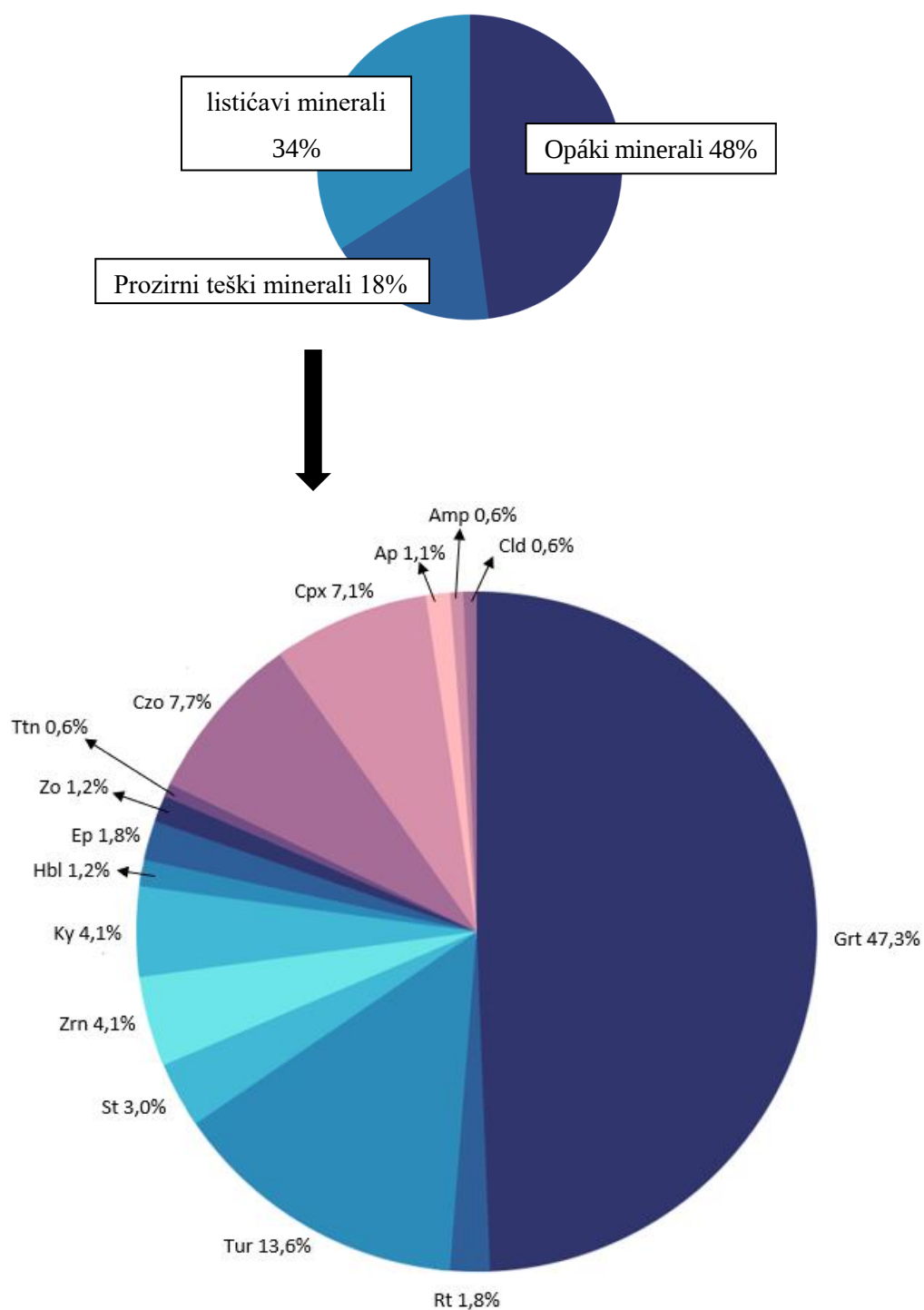
Tablica 6. Udio prozirnih teških minerala u uzorcima GV 1/1 i GV 2/2.

Uzorak	Prozirni teški minerali [%]																
	Grt	Rt	Tur	St	Zrn	Ky	Hbl	Gln	Ep	Zo	Ttn	Czo	Cpx	Ap	Amp	Cld	nep.
GV 1/1	53,8	6,5	10,8	5,2	3,2	0,9	1,3	0,3	4,8	3,6	0,7	4,2	3,9	0,7	-	-	2,8
GV 2/2	47,3	1,8	13,6	3,0	4,1	4,1	1,2	-	1,8	1,2	0,6	7,7	7,1	1,1	0,6	0,6	2,3

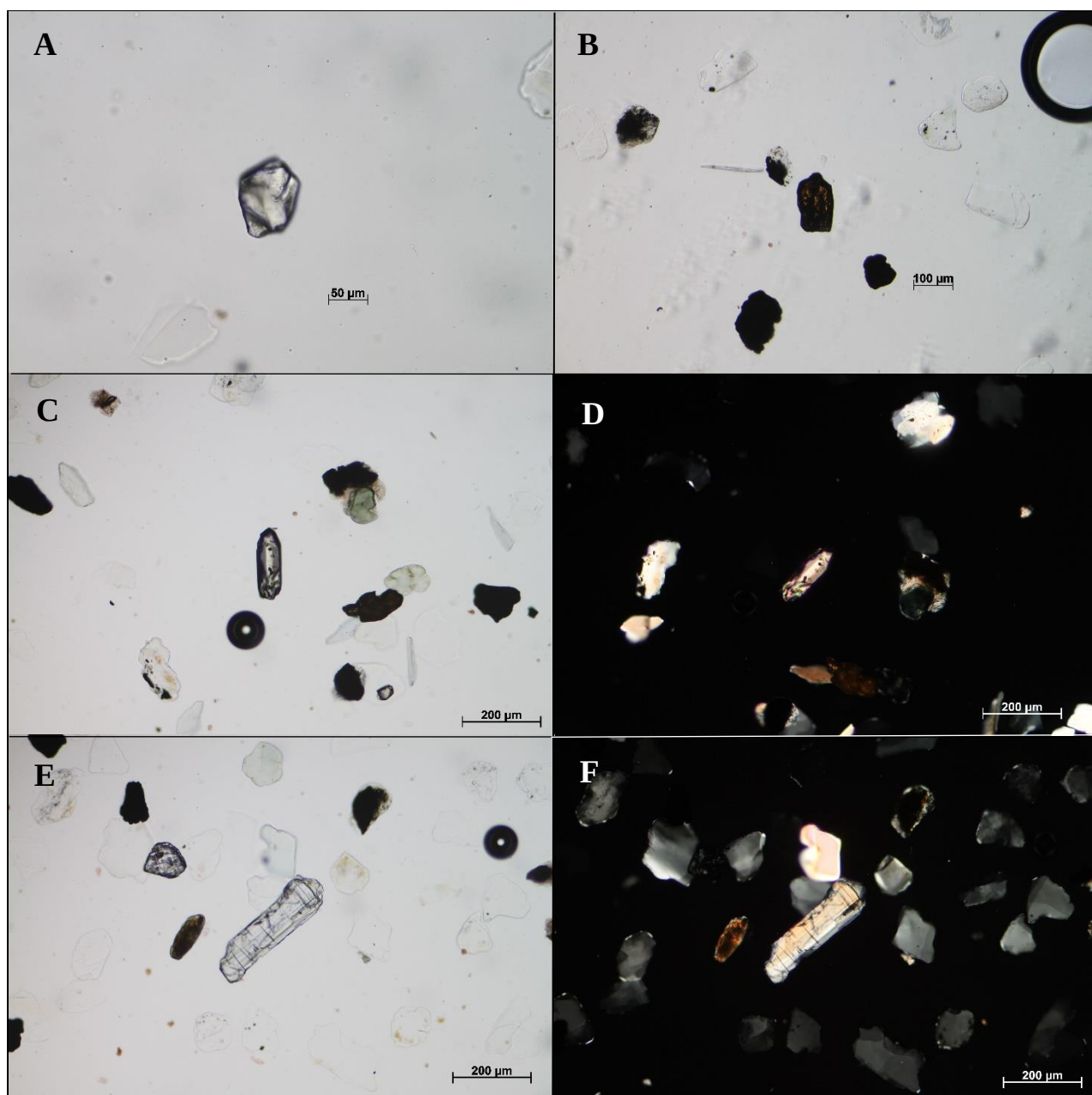
Kratice minerala: grt – granat, rt – rutil, tur – turmalin, st – staurolit, zrn – cirkon, ky – kijanit, hbl – hornblenda, gln – glaukofan, ep – epidot, zo – zoisit, ttn – titanit, czo – klinozoisit, cpx – klinopiroksen, ap – apatit, amp – amfibol, cld – kloritoid (preuzeto iz SLOVENEK i BERMANEK, 2003.), nep. – nepoznati minerali.



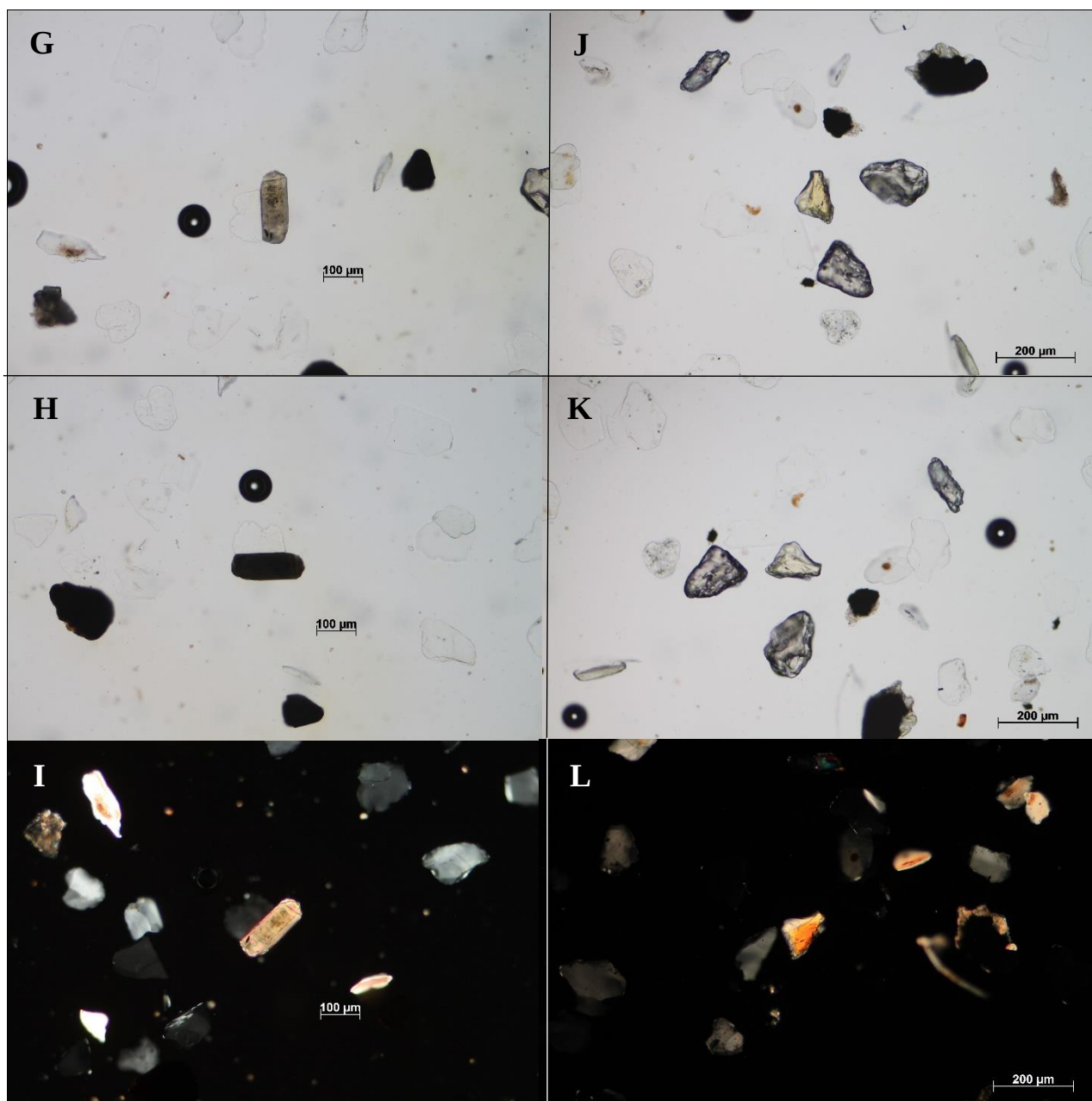
Slika 19. Grafički prikaz udjela opákih minerala, listićavih i prozirnih teških minerala unutar teške frakcije te prikaz udjela pojedinih prozirnih teških minerala u uzorku GV 1/1. Kratice minerala: grt – granat, rt – rutil, tur – turmalin, st – staurolit, zrn – cirkon, ky – kijanit, hbl – hornblenda, gln – glaukofan, ep – epidot, zo – zoisit, ttn – titanit, czo – klinozoisit, cpx – klinopiroksen, ap – apatit, amp – amfibol, cld – kloritoid (preuzeto iz SLOVENEČ i BERMANEC, 2003.)



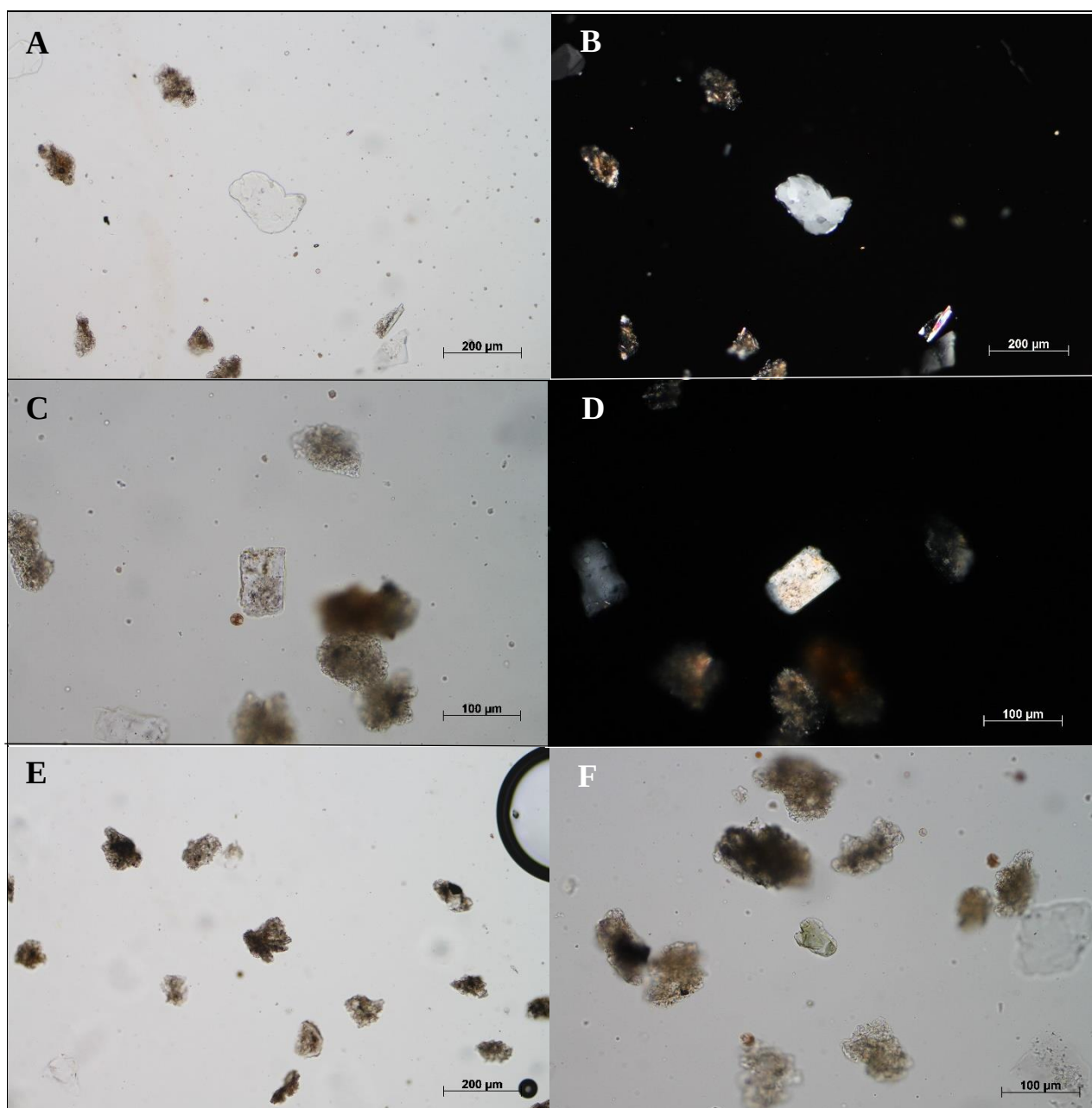
Slika 20. Grafički prikaz udjela opákih minerala, listićavih i prozirnih teških minerala unutar teške frakcije te prikaz udjela pojedinih prozirnih teških minerala u uzorku GV 2/2.



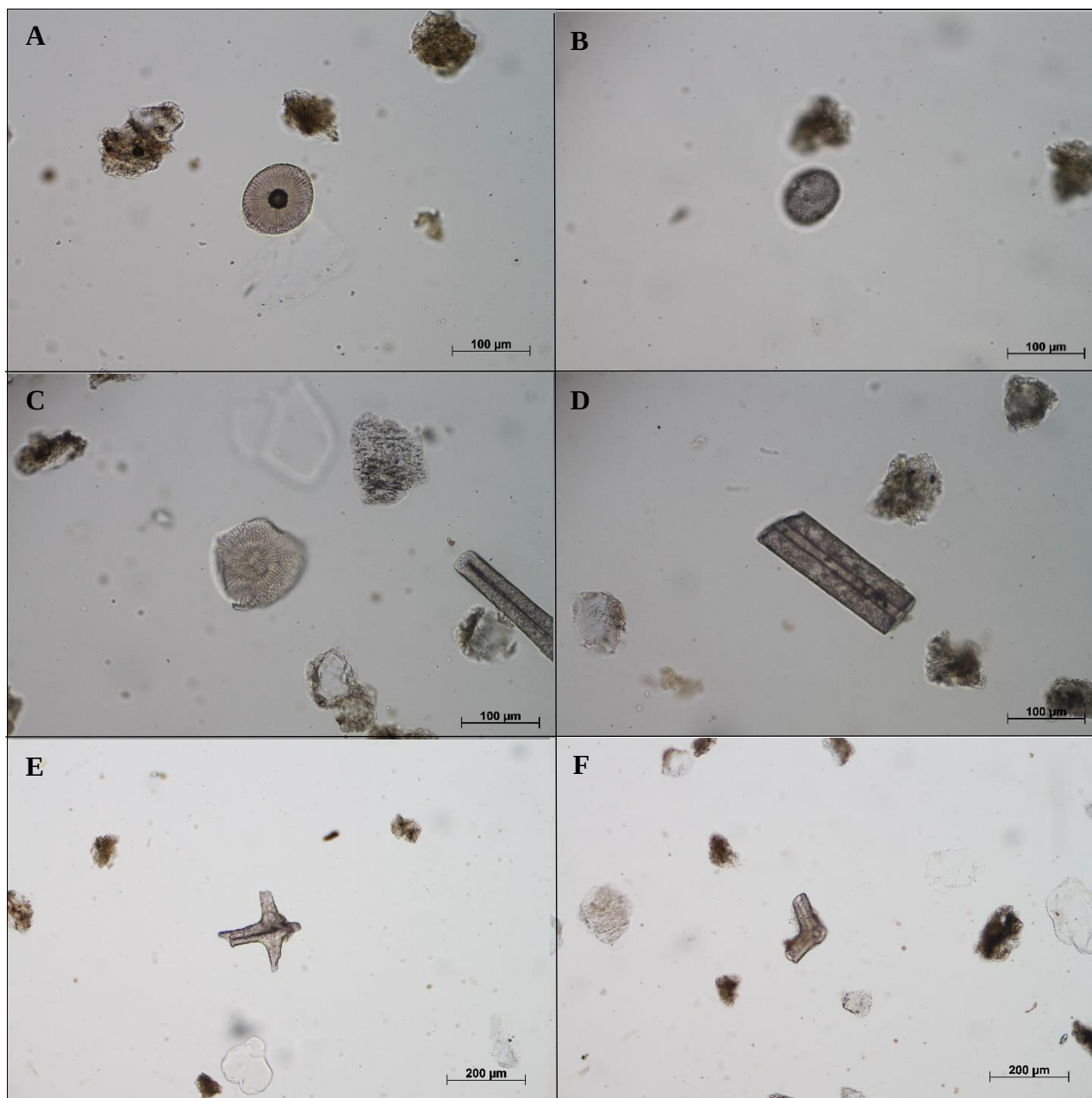
Slika 21. Fotomikrografije teških mineralnih zrna: A – granat (GV 2/2); B – rutil (GV 2/2); C, D – cirkon (GV 1/1); E, F – kijanit (GV 2/2). (A, B, C, E – bez analizatora; D, E – s analizatorom)



Slika 21 (nastavak). Fotomikrografije teških mineralnih zrna: G, H, I – turmalin (GV 1/1); J, K, L – staurolit (GV 1/1) (G, H, J, K – bez analizatora; I, L – s analizatorom)



Slika 22. Fotomikrografije lakih mineralnih zrna: A, B – muskovit (GV 1/1); C, D – alkalijski feldspat (GV 2/2); E – devitrificirano vulkansko staklo (GV 2/2); F – klorit (GV 2/2) (A, C, E, F – bez analizatora; B, D – s analizatorom)

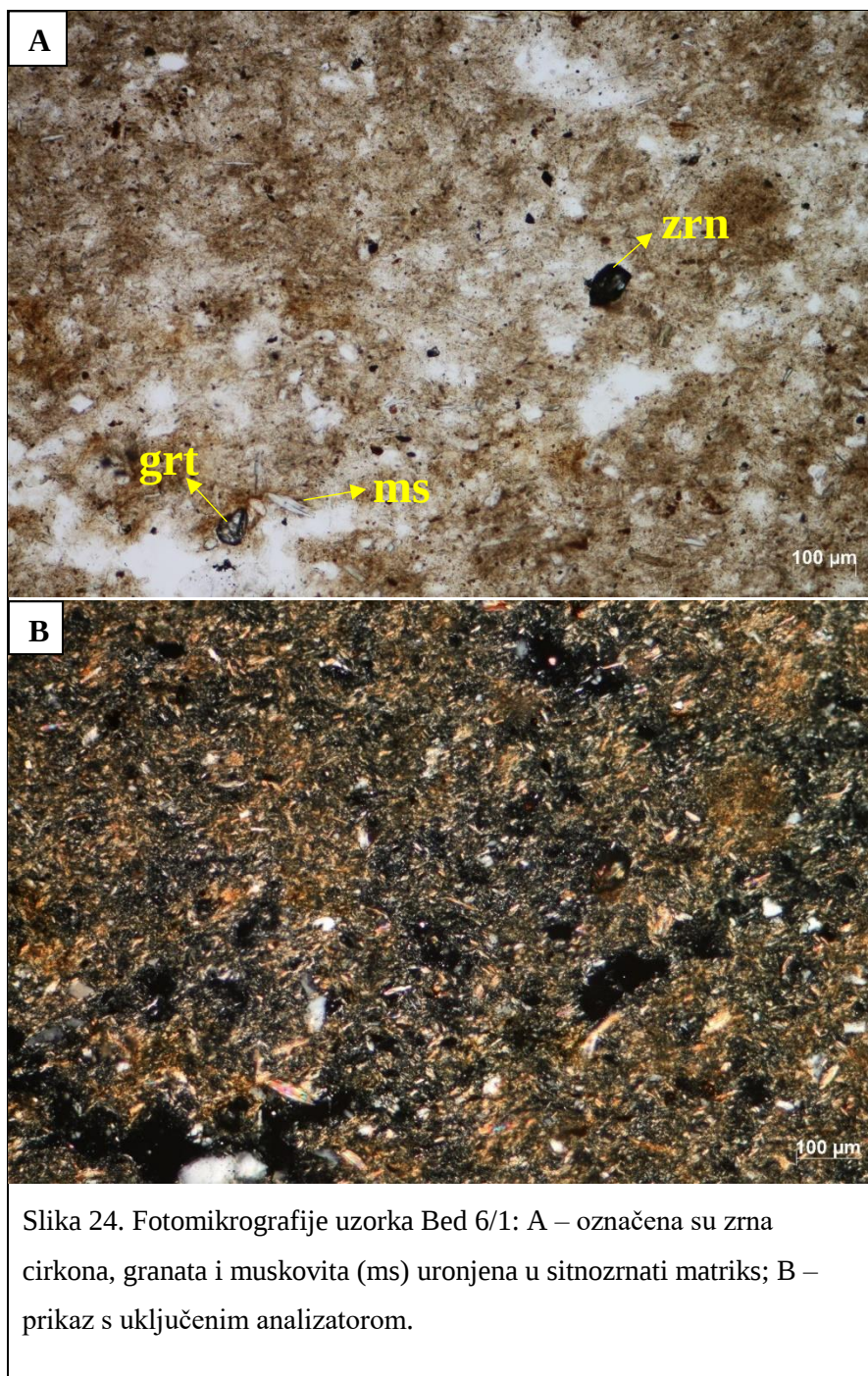


Slika 23. Fotomikrografije fosila: A, B, C – različite vrste dijatomeja (GV 1/1); D – bodlja ježinca (GV 2/2); E, F – spikule spužvi (GV 2/2)

5.4. Rezultati analiza mikroskopskih izbrusaka

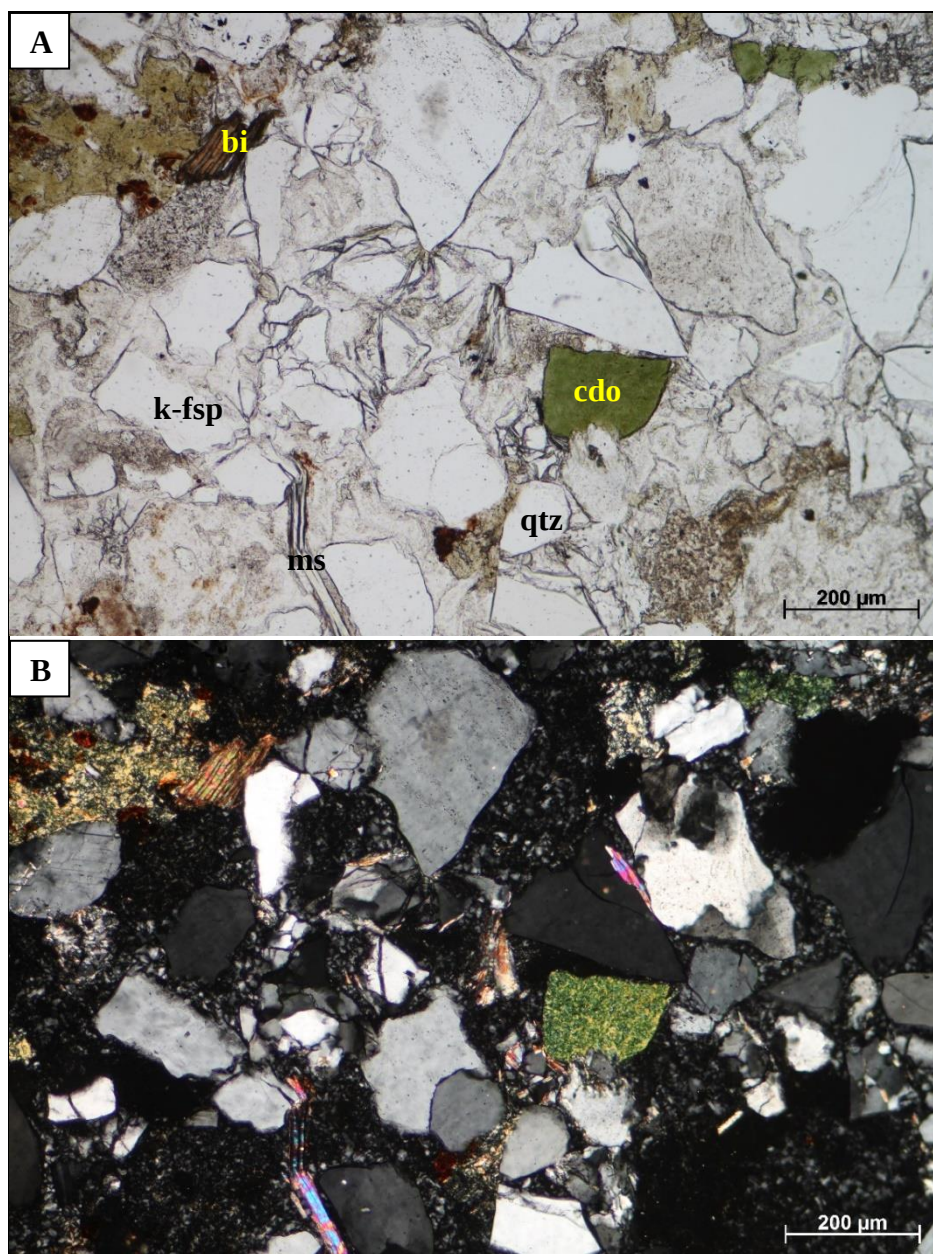
Mikroskopski su analizirani izbrusci uzoraka Bed 6/1, Bed 7/1 i Vrb 5/2.

U uzorku Bed 6/1 pojavljuje se oko 5% zrna muskovita, kremenca, granata i cirkona uronjenih u sitnozrnati matriks koji je devitrificirano vulkansko staklo (slika 24). Također su uočeni sitni opáki minerali. Prosječna veličina čestica je 71,5 μm , a zrna su poluuglata do poluzaobljena. Stijena je vitroklastični tuf.

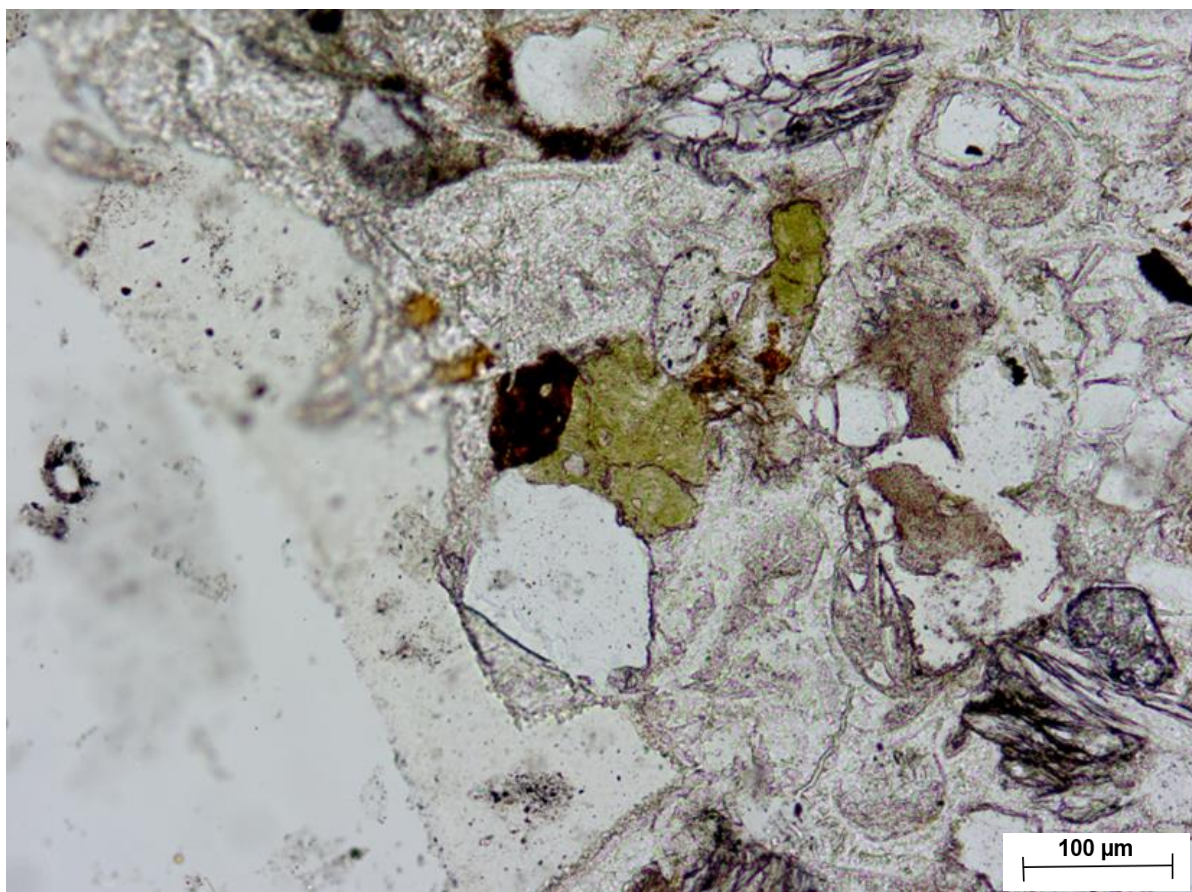


Slika 24. Fotomikrografije uzorka Bed 6/1: A – označena su zrna cirkona, granata i muskovita (ms) uronjena u sitnozrnati matriks; B – prikaz s uključenim analizatorom.

U uzorku Bed 7/1 određeno je 300 minerala. Bed 7/1 (slika 25) ima otprilike 23% matriksa, 2% litoklasta i 75% minerala. Zrna su uglata do poluzaobljena, a sortiranost čestica je srednje dobra. Potpora je međuzrnska, a prosječna veličina čestica je 201,4 μm . Od minerala se pojavljuju kremen (39%), alkalijski feldspati (26%), muskovit (15%), biotit (13%), seladonit (moguće glaukonit) (4%), granat (1%), plagioklas (1%) i klorit (1%). Pojavljuju se dvije vrste biotita; izdužen te pločast po $\{001\}$ s pseudoheksagonskim habitusom kakav je tipičan za vulkanske stijene (slika 26). Stijena je kristaloklastični tuf.

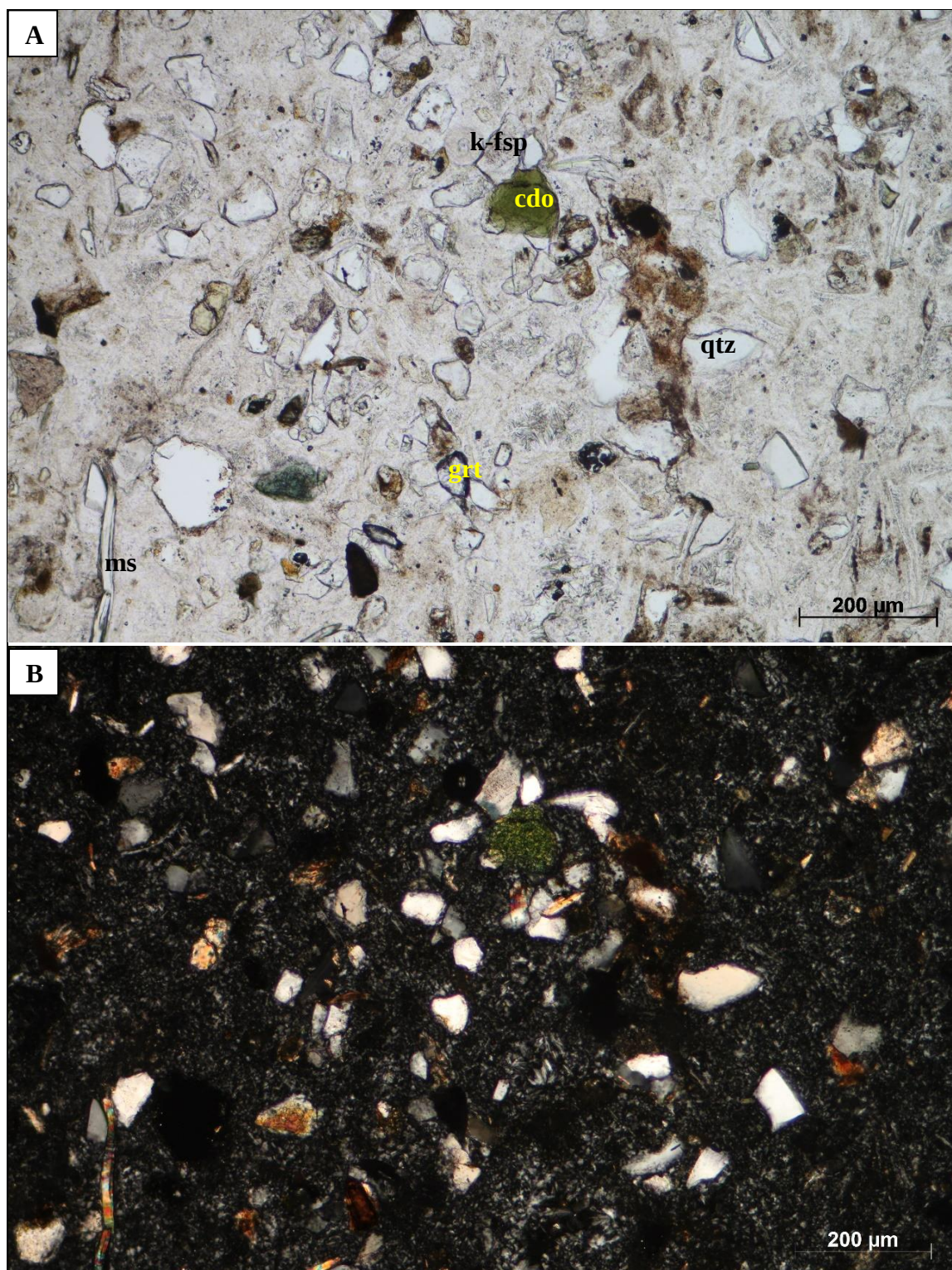


Slika 25. Fotomikrografije uzorka Bed 7/1: A – označena su zrna biotita (bi), alkalijskih feldspata (k-fsp), seladonita (cdo), muskovita (ms) i kremena (qtz) (kratice minerala preuzete iz SLOVENEK i BERMANEC, 2003.); B – prikaz s uključenim analizatorom.

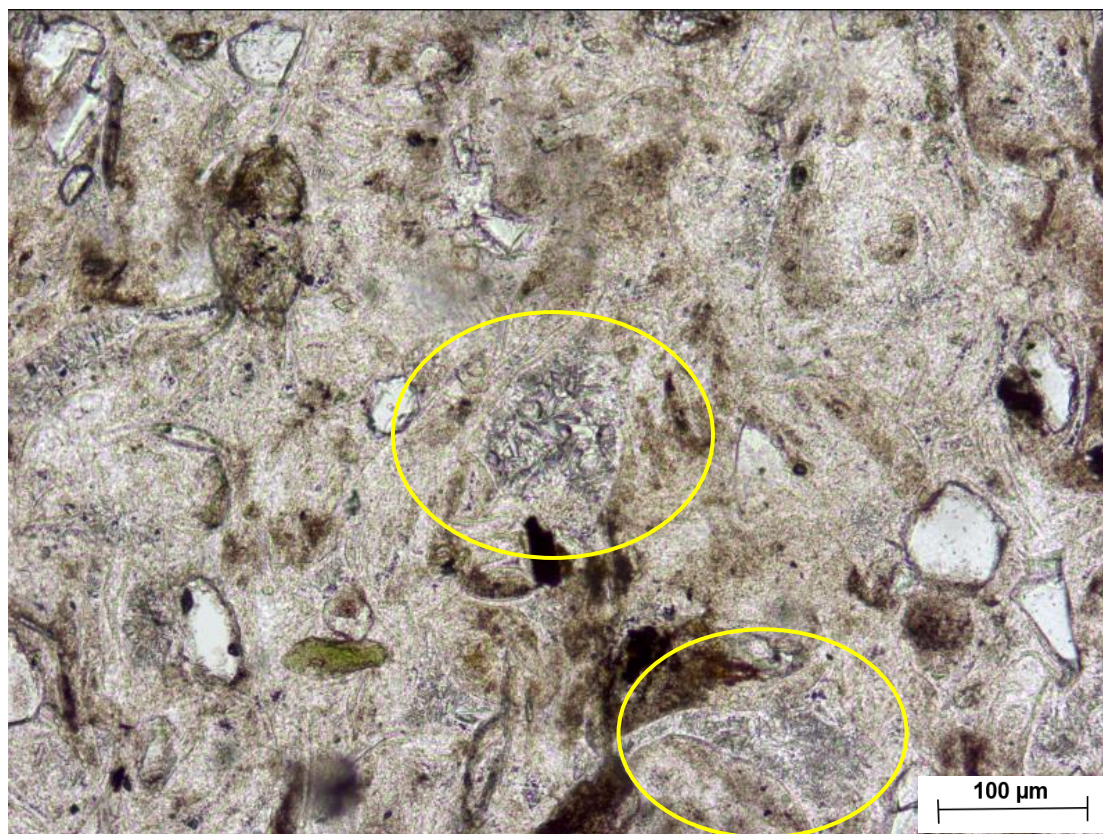


Slika 26. Fotomikrografija vulkanskog biotita djelomično zamijenjenog vjerojatno seladonitom.

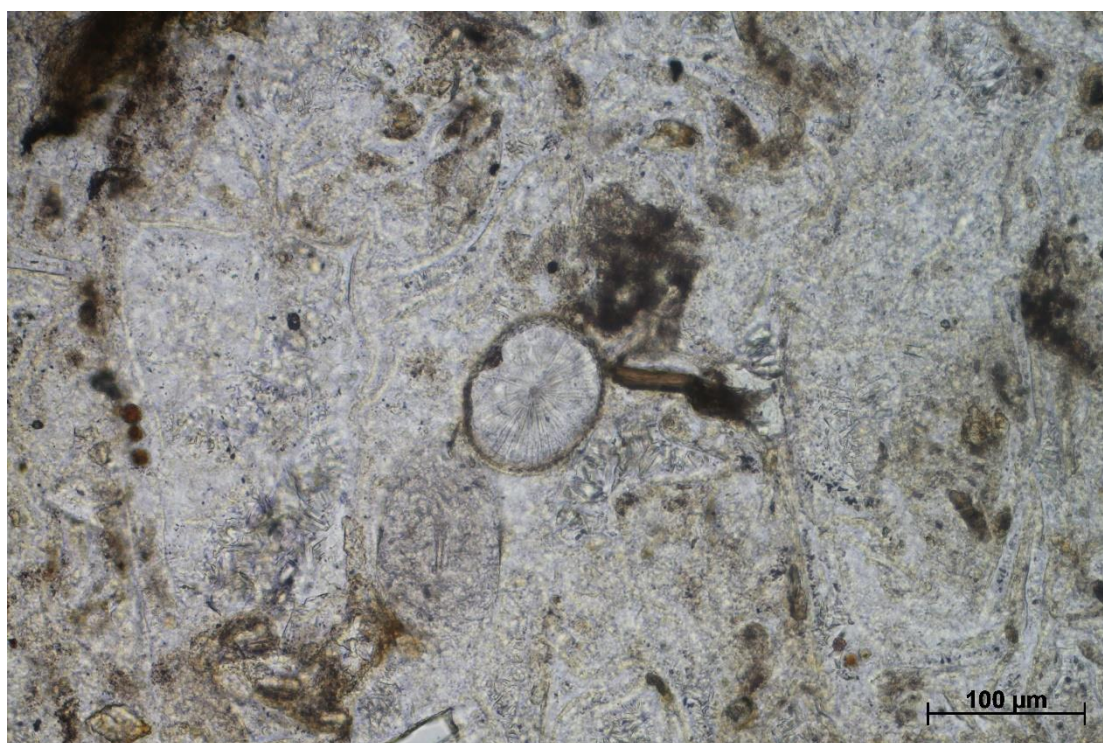
U uzorku Vrb 5/2 određeno je 300 minerala. Vrb 5/2 (slika 27). Ima otprilike 65% matriksa, 4% litoklasta i 31% minerala. Zrna su poluuglata do zaobljena, a sortiranost čestica je loša. Potpora je matriksna, a matriks predstavlja devitrificirano vulkansko staklo. Prosječna veličina zrna je 163,9 µm. Od minerala se pojavljuju kremen (30%), zeoliti koji su precipitirali u šupljinama (19%) (slika 28), muskovit (16%), biotit (13%), alkalijski feldspati (10%), vulkansko staklo (10%), seladonit (1%) te su pronađena i zrna rutila, granata, cirkona, plagioklasa i klorita. Također su uočene i dijatomeje (slika 29). Stijena je vitroklastični tuf.



Slika 27. Fotomikrografije uzorka Vrb 5/2: A – označena su zrna alkalijskih feldspata (k-fsp), seladonita (cdo), muskovita (ms), kremena (qtz) i granata (grt); B – prikaz s uključenim analizatorom.



Slika 28. Fotomikrografija šupljina sa zeolitima.

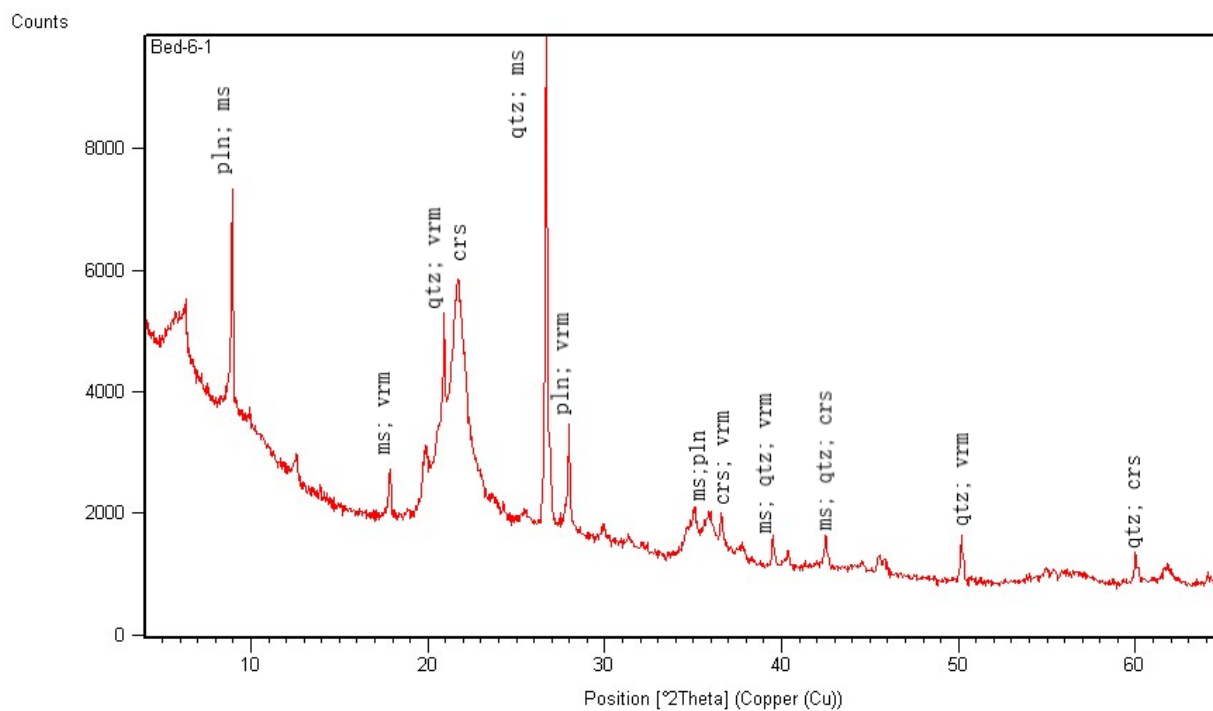


Slika 29. Fotomikrografija dijatomeje.

5.5. Rezultati analiza rendgenske difrakcije

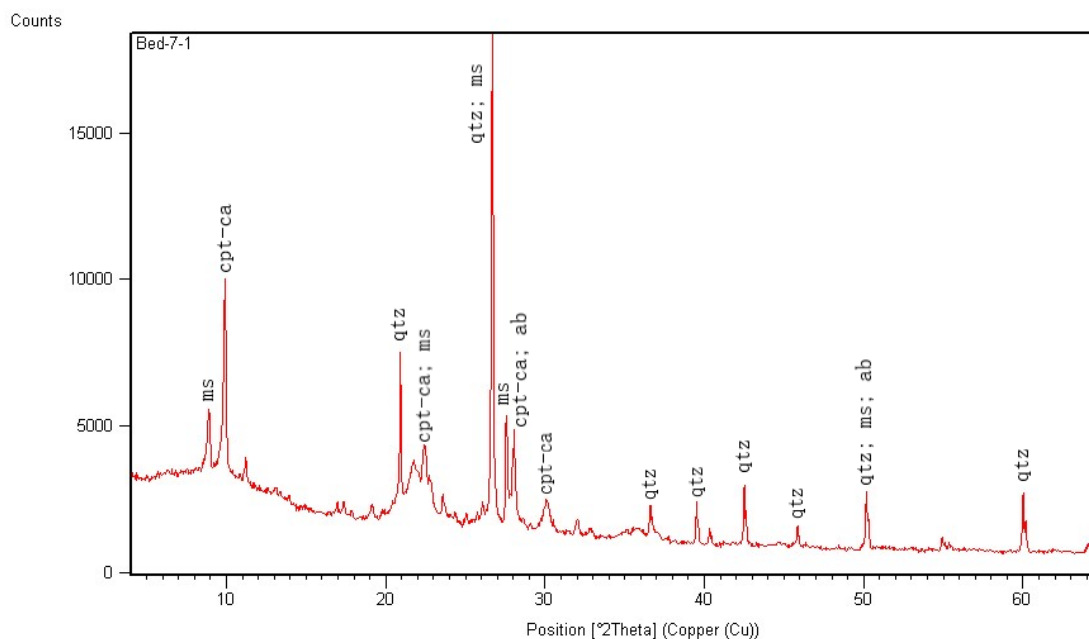
Rezultati analiza rendgenske difrakcije prikazani su pomoću slika rendgenograma i tablicama (prilog 1). Kratice za minerale preuzete su iz SLOVENEČ i BERMANEC (2003) i WARR (2021).

U uzorku Bed 6/1 (slika 30) pojavljuju se kremen, muskovit, polilitionit (mineral grupe tinjaca), vermikulit i kristobalit.



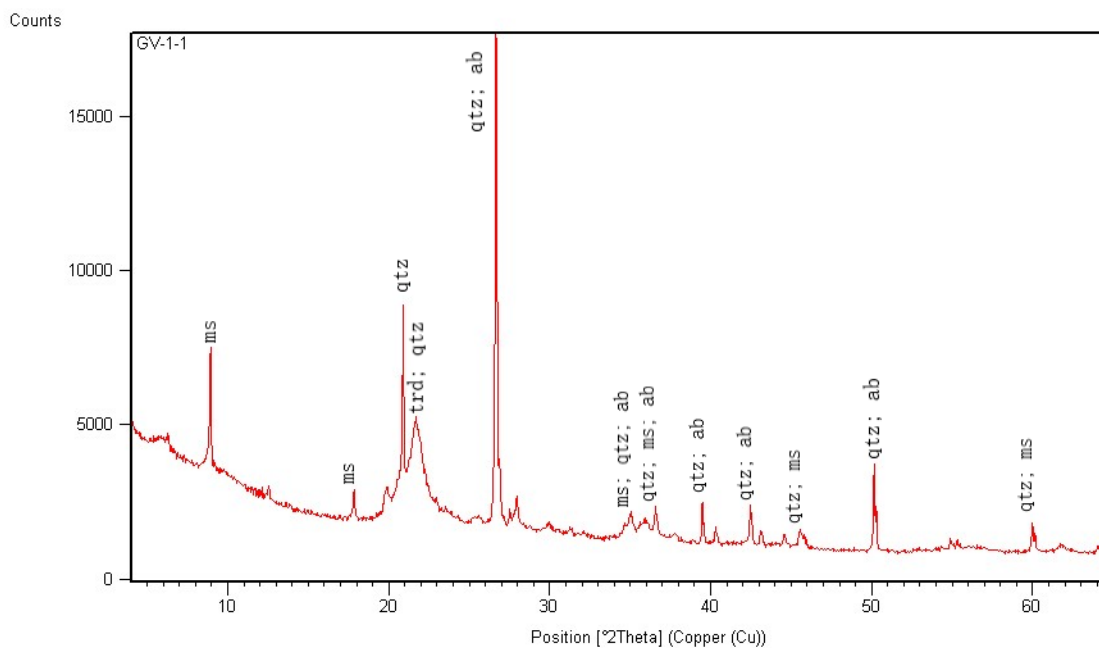
Slika 30. Rendgenogram uzorka Bed 6/1 (kremen – qtz; muskovit – ms; polilitionit – pln; vermikulit – vrm; kristobalit – crs).

U uzorku Bed 7/1 (slika 31) pojavljuju se kremen, muskovit, klinoptilolit-Ca (mineral grupe zeolita) i albit.



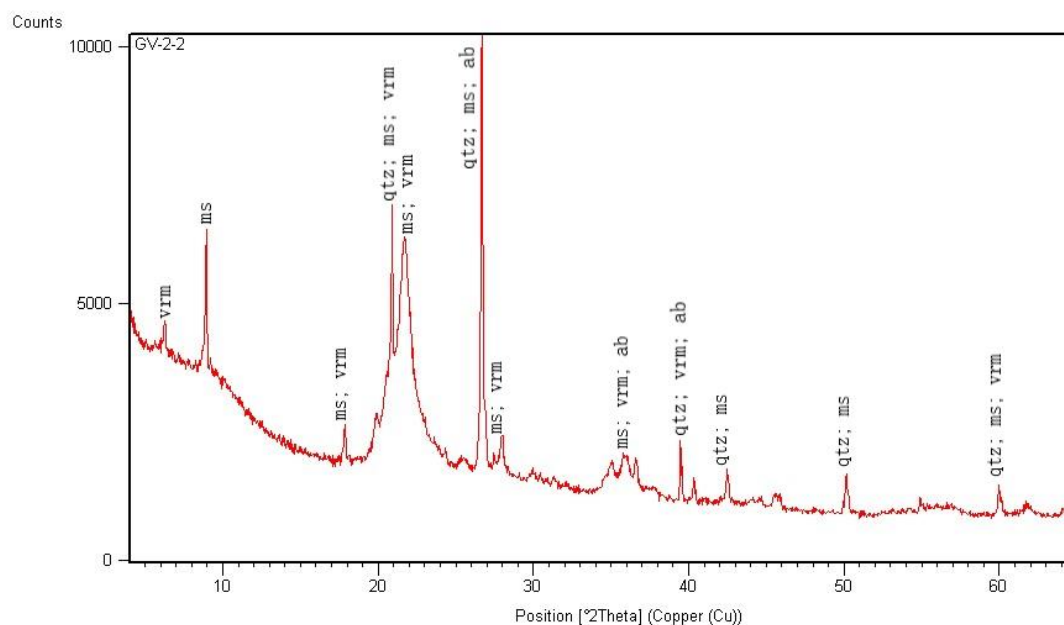
Slika 31. Rendgenogram uzorka Bed 7/1 (kremen – qtz; muskovit – ms; klinoptilolit-Ca – cpt – ca; albit – ab).

U uzorku GV 1/1 (slika 32) pojavljuju se kremen, muskovit, trimidit i albit.



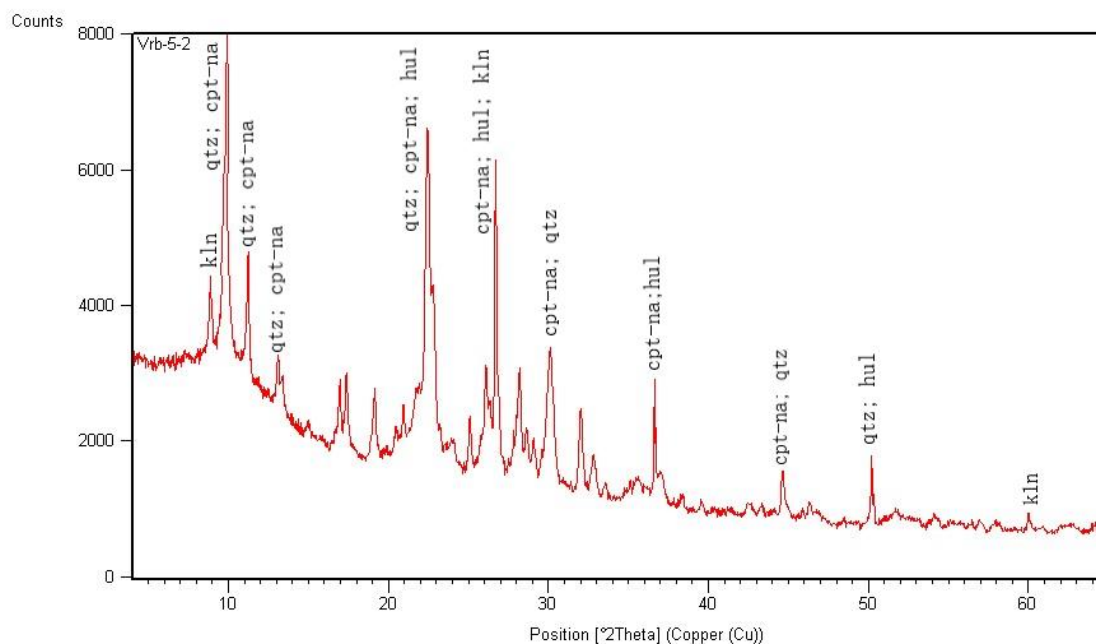
Slika 32. Rendgenogram uzorka GV 1/1 (kremen – qtz; muskovit – ms; trimidit – trd; albit – ab).

U uzorku GV 2/2 (slika 33) od minerala se pojavljuju kremen, muskovit, vermikulit i albit.



Slika 33. Rendgenogram uzorka GV 2/2 (kremen – qtz; muskovit – ms; vermikulit – vrm; albit – ab).

U uzorku Vrb 5/2 (slika 34) pojavljuju se kremen, klinoptilolit-Na (mineral grupe zeolita), heulandit (mineral grupe zeolita) i kaolinit.



Slika 34. Rendgenogram uzorka Vrb 5/2 (kremen – qtz; klinoptilolit-Na – cpt-na; heulandit – hul; kaolinit – kln).

6. DISKUSIJA

6.1. Mineraloške karakteristike proučavanih tufova

Fosilini ostaci u proučavanim uzorcima (GV 1/1, GV 2/2, Vrb 5/2) ukazuju na miješanje tefre (vulkanskog materijala) s česticama koje nisu vulkanskog porijekla. Eruptirani materijal koji prekriva šire područje često bude erodiran u taložne bazene prilikom čega dolazi do miješanja sedimenta različitog porijekla i načina postanka. Tako da možemo razlikovati, u mineraloškom smislu, tri glavne grupe minerala po porijeklu u istraživanim tufovima.

Prva grupa bili bi minerali tefre. Njih dalje možemo podijeliti u dvije grupe. Prva grupa su minerali koji su kristalizirali u magmatskoj komori prije erupcije, a drugoj grupi pripadaju minerali koju su ugrađeni u vulkanski oblak prilikom erupcije, a vuku porijeklo iz starijih stijena samog vulkana (FISHER i SCHMINKE, 1984).

U drugoj grupi nalaze se minerali koji su nastali u samom sedimentnom prostoru. Njih također možemo podijeliti u dvije grupe. Prva grupa su autigeni minerali nastali kao rezultat intrabazenskih procesa (biogeni ili kemogeni). U drugu grupu minerala stavljeni su oni koji su nastali izmjenom primarnih vulkanskih ili izmjenom vulkanskog stakla.

Posljednju grupu minerala čine vanbazenski, detritični minerali koji u taložni prostor dolaze erozijom okolnih stijena.

Podjela mineraloških karakteristika tufova po grupama nužna je iz više razloga. Zasigurno jedan od najvažnijih je taj da se omogući usporedba različitih tufova na temelju primarnih minerala, a ne na ukupnom mineralnom sadržaju te da se pravilno odaberu minerali za daljnje analize, primjerice geokronološke (MARKOVIĆ, 2017; MARKOVIĆ i sur., 2021). Iako usporedba tufova ne temelju mineralnog sastava nije zahvalna zbog separacije minerala prilikom transporta i taloženja u nedostatku analiza pojedinih mineralnih zrna potencijalni indeks minerali za pojedine tefre mogu biti od koristi. Osim toga omjerima između primarnih minerala, vulkanskog stakla i litoklasta tuf možemo klasificirati.

6.1.1. Minerali tufova iz tefre

U teframa se nalaze primarni minerali čiji sastav ovisi o tipu magme odnosno lave. Primjerice do sada istaživani miocenski tufovi PBS-a mogu sadržavati ove primarne minerale: kremen, alkalijske feldspate (sanidine), cirkone, piroksene, biotite pa čak i amfibole i granate (MARKOVIĆ, 2017; OLIĆ, 2018; BRLEK i sur., 2020), sličan mineralni sastav nalazi se i u

miocenskim tufovima Dinaridskog jezerskog sustava (BADURINA i sur., 2021). Međutim, brojnost mineralnih vrsta i obilnost u odnosu na vulkansko staklo opada kako se udaljavamo od vulkanskog izvora s obzirom da su minerali uglavnom veće gustoće od vulkanskog stakla pa se prije istalože (JUVIGNÉ, 1985). S obzirom na način pojavljivanja proučavanih uzoraka tufova u ovu kategoriju stavljeni su samo oni minerali koji vrstama, ali i morfologijom (idiomorfni) mogu odgovarati primarnim vulkanskim mineralima. Iako idiomorfnost nije značajka svih primarnih minerala tefre, idiomorfne, a relativno mekane minerale možemo smatrati primarnim vulkanskim mineralima. U ovu skupinu mogli bi staviti i idiomorfne cirkone, ali s obzirom na njihovu otpornost na kemijsko i mehaničko trošenje idiomorfni primjerci česti su i u detritičnoj komponenti sedimenta. Međutim, detaljnija istraživanja su pokazala da su idiomorfni cirkoni miocenskih tufova uglavnom vulkanskog/primarnog porijekla (MARKOVIĆ, 2017; BRLEK i sur., 2020). Većina određenih minerala pripada u više grupa što je i za očekivati.

U primarne minerale tefre tufova GV 1/1 i GV 2/2 stavljeni su: kremen (zrna zaobljena magmatskom resorpcijom), alkalijski feldspat (bistra zrna, najvjerojatnije sanidini), idiomorfni biotit, idiomorfni cirkon. MARKOVIĆ (2017) u vulkanske je minerale stavio apatit i amfibole koje nalazimo i u ovim tufovima. Rendgenskom analizom u tufovima, kao primarni minerali određeni su kristobalit (Bed 6/1) i tridimit (GV 1/1). Analiza teške i lake mineralne frakcije nije rađena za Bed 6/1, 7/1 i Vrb 5/2 međutim spomenuti primarni minerali nađeni su i u izbruscima (slike 24, 25 i 27). Neki opaki minerali poput ilmenita (OLIĆ, 2018) mogu također biti primarni minerali u teframa međutim analiza opákih minerala u ovom slučaju nije rađena.

U ovim tufovima nismo imali mogućnost odvojiti primarne minerale tefre od onih koji su ugrađeni u vulkanski oblak prilikom erupcije vulkana.

6.1.2. Autigeni minerali

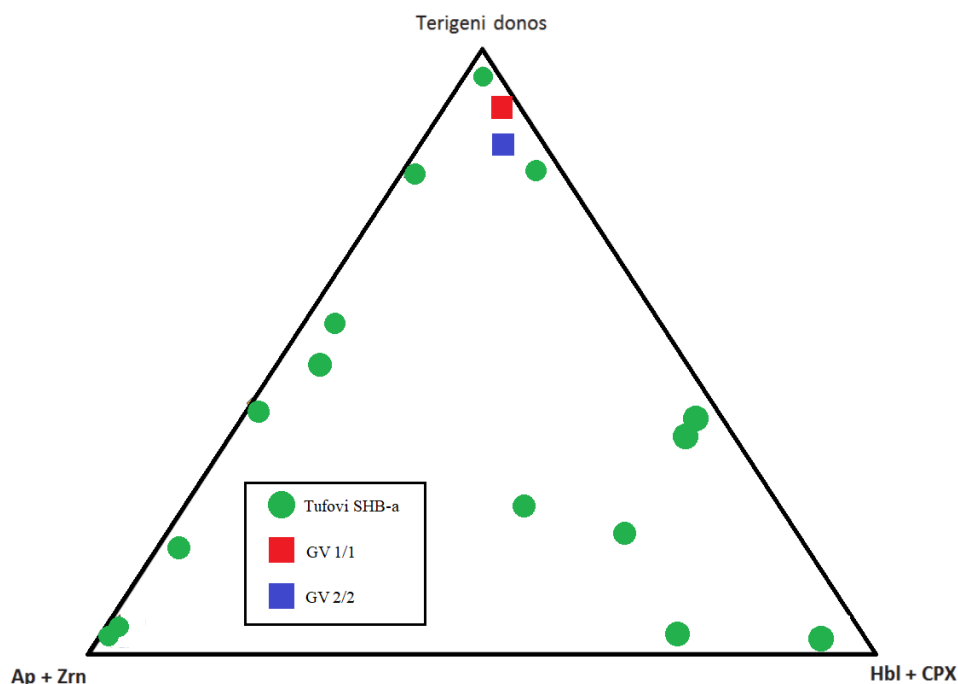
U tufovima nalazimo niz autigenih minerala koji su nastali kao posljedica biološke aktivnosti (kalcit–bodlje ježinaca). Osim njih moguć je i nalaz minerala koji su precipitali zbog promjena redoks uvjeta u taložnom okolišu (Fe-oksidi, sulfidi koje nalazimo u teškoj mineralnoj frakciji). Ono što je karakteristika tufova i tufita su sekundarni minerali koji nastaju izmjenom primarnih vulkanskih minerala i stakla. Tu grupu smo također smjestili u intrabazensku fazu jer su se alteracijski procesi događali u sedimentu bilo prije ili za vrijeme dijageneze iako to nisu tipični autigeni minerali. Modalna analiza teške i lake mineralne

frakcije na uzorcima (GV 1/1 i GV 2/2) nije pokazala karakteristične alteracijske produkte primarnog vulkanskog materijala. Međutim analize izbrusaka i rendgenske analize pokazuju da je primarni vulkanski materijal u velikoj mjeri izmijenjen. Tako u uzorcima Vrb 5/2 i Bed 7/1 nalazimo zeolite (klinoptilolit-Na, heulandit i klinoptilolit-Ca) koji nastaju kao izmjena piroklastičnog materijala (TIBLJAŠ i ŠĆAVNIČAR, 1988). Osim zeolita nalazimo i minerale glina koji mogu biti alteracijski produkti vulkanskog stakla. Zeoliti su uočeni i u izbruscima na uzorku Vrb 5/2 gdje ispunjavaju šupljine (slika 28).

U izbruscima na uzorku Bed 7/1 i Vrb 5/2 nađeni su primarni vulkanski minerali koji su djelomično zamijenjeni zelenim mineralom, koji bi mogao biti seladonit, a koji je i potvrđen u miocenskim tufovima Donjeg Jesenja (TIBLJAŠ i ŠĆAVNIČAR, 1988). Međutim za ovu priliku nije rađena potvrda kako bi ga se moglo razlikovati od glaukonita.

6.1.3. Detritični minerali

Detritični minerali, uz paleontološke nalaze, također ukazuju na miješanje sedimenata. Analizom teške i lake mineralne frakcije te analizom izbrusaka utvrđene su relativno velike količine minerala koji se rijetko javljaju kao primarni minerali u teframa. To se prvenstveno odnosi na minerale iz grupe epidota (epidot, klinozosit), kijanit, staurolit, titanit, kloritoid, turmalin i rutil. Najzastupljeniji prozirni teški mineral u oba uzorka je bezbojni granat, koji je također gotovo sigurno detritičan iako njegova pojava u teframa odnosno tufovima kao primarnog minerala nije rijetka (NAIMO i sur., 2003) te se također može javiti u miocenskim tufovima SHB-a kao žučkasti andradit (OLIĆ, 2018). U usporedbi s tufovima Sjevernohrvatskog bazena ovdje proučavani tufovi imaju relativno veći udio terigene komponente od većine proučavanih tufova SHB-a (slika 35). BRLEK i sur. (2020) analizirali su tufove SHB-a u kojima nisu uopće pronašli detritičnu komponentu. Osim teških minerala, detritičan je i kremen koji često pokazuje undulozno potamnjenje karakteristično za metamorfne kremene te alkalijski feldspati, vjerojatno i plagioklasi te listićavi minerali. Mineralne vrste teške mineralne frakcije ukazuju na porijeklo iz metamorfnih stijena ili iz starijih sedimenata koji su derivirani iz metaforfnih stijena.



Slika 35. Usporedba proučavanih tufova i tufova SHB-a (preuzeto i modificirano iz MARKOVIĆ, 2017).

6.2. Klasifikacija tufova

Mineraloške analize pokazale su da veliku većinu mineralnih vrste čine detritični minerali, međutim kvantitativna analiza na izbruscima te modalna analiza lake mineralne frakcije ukazuje da u tufovima prevladava vulkansko staklo i produkti njegovih izmjena, osim u tufu Bed 7/1 gdje prevladavaju kristaloklasti. Relativne količine vulkanskog stakla nadmašuju primarne vulkanske minerale i litoklaste koji su u najmanjoj količini i nisu uočeni kao primarni litoklasti (litoklasti tefre) stoga tufove iz Bed 6/1, GV 1/1, GV 2/2 i Vrb 5/2 možemo klasificirati kao vitroklastične, a tuf Bed 7/1 kao kristaloklastičan.

Ova činjenica, nedostatak kristaloklasta i litoklasta osim na sastav primarne magme/lave i/ili vrstu erupcije (eksplozivnija erupcija = više litoklasta) može ukazivati i na relativnu udaljenost vulkanskog izvora (JUVIGNÉ, 1985) s obzirom da vulkansko staklo koje je manje gustoće od kristaloklasta i litoklasta u distalnijim dijelovima čini jedinu komponentu tefre/tufa.

6.3. Granulometrija

Granulometrija na uzorcima GV 1/1 i GV 2/2 napravljena je na netopivom ostatku, dakle uključuje sve mineralne grupe. Međutim, daleko većim udjelom primarnih vulkanskih komponenti (vulkanskog stakla, kremenca, feldspata) koji se nalaze u lakoj frakciji (~98% težinskog udjela netopivog ostatka) u odnosu na autigenu (pravu bazensku) i detritičnu komponentu (tablica 5) u modalnim analizama možemo pretpostaviti da je primarna tefra bila pelitna (< 0,063 mm) što ukazuje na udaljenost izvora vulkanskog materijala (slike 15 i 18).

Na uzorcima Bed 6/1, Bed 7/1 i Vrb 5/2 nije rađena granulometrijska analiza stoga ne možemo pretpostaviti veličinu čestica primarne tefre.

6.4. Tragovi vulkanske aktivnosti u BHZ i usporedba s proučavanim tufovima

Zanimljivo je kako je o tufovima u Hrvatskom zagorju pisao već KIŠPATIĆ (1909). Opisuje vulkansku erupciju kod sela Podgora, koja se nalazi s južne strane Ravne gore. Prema njegovu mišljenju prvo je u miocensko more bio izbačen „pršinac“, a iza toga je došlo do izbacivanja većih količina „gusto tekuće magme zajedno s krhotinama kami“.

ŠIMUNIĆ (1992) je detaljnim geološkim kartiranjem Hrvatskog zagorja prepoznao tri faze vulkanske aktivnosti – na prijelazu iz egera u egenburg, u karpatu i badenu.

Na prijelazu iz egera u egenburg talože se dacitno-andezitni tufovi Donjeg Jesenja koji pokazuju iste teksturne odlike kao i Maceljski pješčenjaci – planarna i koritasta kosa slojevitost, tanka horizontalna slojevitost i horizontalna i kosa laminacija, što upućuje na to da su tufovi, odnosno vulkanoklastični detritus, bili taloženi u morskim priobalnim plićacima koji su od otvorenog mora bili odvojeni nizom pješčanih prudova i u kojima je uz akumulaciju detritus bio premještan plimnim strujama (ŠIMUNIĆ i sur., 1990; TIŠLJAR, 1994). Rendgenskom analizom tufova Donjeg Jesenja utvrđeni su kremen, kristobalit, klinoptilolit i andezin (GOLUB i BRAJDIĆ, 1969) te kasnije i seladonit (TIBLJAŠ i ŠČAVNIČAR, 1988). Slični rezultati dobiveni su i na proučavanim tufovima iz Bednje i Vrbnog.

U karpatu započinje rifting uzrokovan izdizanjem gornjeg plašta praćen vulkanskom aktivnošću (PAMIĆ i sur., 1995). Najjači ekstenzijski procesi dogodili su se tijekom badena i uslijedila je najrasprostranjenija transgresija Sredozemnog mora u PBS. Zadnja transgresija bila je praćena intenzivnom vulkanskom aktivnošću koja je proizvela diferencirane bazaltne, andezitne i dacitne stijene te velike količine piroklastičnog materijala (PAMIĆ i sur., 1995). Karpatski i badenski tufovi BHZ-a nisu posebno istraživani te ih je nemoguće uspoređivati s tufovima proučavanim u diplomskom radu.

7. ZAKLJUČAK

U bazenu Hrvatskog zagorja uzorkovano je pet tufova na lokalitetima Bednja, Gornja Voća i Vrbno. Mineraloškim analizama utvrđeno je sljedeće:

- U svim tufovima utvrđeno je da sadrže terigenu komponentu te su u njima minerali podijeljeni u tri glavne grupe po porijeklu – primarni (vulkanski) minerali, autigeni i detritični. U uzorcima tufova primarni minerali su kremen, alkalijski feldspat, idiomorfni biotit, idiomorfni cirkon, kristobalit i trimidit. U autigene minerale stavljeni su zeoliti (klinoptilolit, heulandit), klorit i seladonit. Detritični su granati, minerali iz grupe epidota (epidot, klinozoisit), kijanit, staurolit, titanit, kloritoid, turmalin, rutil, detritični kremen, plagioklasi i listićavi minerali.
- Tufovi Bed 6/1, GV 1/1, GV 2/2 i Vrb 5/2 su vitroklastični jer kvantitativna analiza na izbruscima te modalna analiza lake mineralne frakcije ukazuju da u njima prevladava vulkansko staklo i produkti njegovih izmjena, dok je tuf Bed 7/1 kristaloklastičan jer u njemu prevladavaju kristaloklasti.
- Granulometrijskom analizom na uzorcima GV 1/1 i GV 2/2 da je primarna tefra bila pelitna ($< 0,063$ mm) što ukazuje da je izvor vulkanskog materijala odnosno erupcija vulkana poprilično udaljena od istraživanih lokaliteta.

8. LITERATURA

ANIČIĆ, B., JURIŠA, M. (1985): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, tumač za list Rogatec, L 33-68. Geološki zavod, Ljubljana i Geološki zavod, Zagreb, (1973), Savezni geološki zavod, Beograd, 76. str.

AVANIĆ, R., ŠIMUNIĆ, AN., ŠIMUNIĆ, AL., ŠIKIĆ, L. (1990): Egerian clastic rocks („Socka beds“) in Hrvatsko zagorje. DENKOVSKI, Đ.: XII kongres geologa Jugoslavije, Ohrid, Knjiga I (Stratigrafija, sedimentologija i paleontologija), 206–219.

AVANIĆ, R. (1997): Analiza facijesa srednjeg miocena jugoistočnog dijela Medvednice. Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 54 str.

AVANIĆ, R., BAKRAČ, K., MIKNIĆ, M., GRIZELJ, A. (2007): Egerian Deposits from the South-western Part of the Pannonian Basin, Croatia. GROSS, M.: 2nd International Workshop „Neogene of Central and South-Eastern Europe“, Kapfstein, Landesmuseum Joanneum – Geologie und Paläontologie, 9, 9–10, Graz.

AVANIĆ, R. (2012): Litostratigrafske jedinice donjeg miocena sjeverozapadne Hrvatske. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 160 str.

BADURINA, L., ŠEGVIĆ, B., MANDIĆ, O., SLOVENEK, D. (2021): Miocene tuffs from the Dinarides and Eastern Alps as proxies of the Pannonian Basin lithosphere dynamics and tropospheric circulation patterns in Central Europe. *Journal of the Geological Society*, 178(6), jgs2020-262.

BRAGG, W.H., BRAGG, W.L. (1913): The Reflexion of X-rays by Crystals, *Proceedings of the Royal Society of London A* 88 (605), 428–38.

BRLEK, M., KUTTEROLF, S., GAYNOR, S., KUIPER, K., BELAK, M., BRČIĆ, V., HOLCOVÁ, K., WANG, K., BAKRAČ, K., HAJEK-TADESSE, V., MIŠUR, I., HORVAT, M., ŠUICA, S., SCHALTEGGER, U. (2020): Miocene syn-rift evolution of the North Croatian Basin (Carpathian–Pannonian Region): new constraints from Mts. Kalnik and Požeška gora volcanoclastic record with regional implications. *International Journal of Earth Sciences*, 109, 2775–2800.

CORVER, M.P., DOUST, H., VAN WESS, J.D., BADA, G., CLOETINGH, S. (2008): Classification of rifted sedimentary basins of the Pannonian Basin System according to the structural genesis, evolutionary history and hydrocarbon maturation zones. *Marine and Petroleum Geology*, 26, 1452–1464.

ĆORIĆ, S., PAVELIĆ, D., RÖGL, F., MANDIĆ, O., VRABAC, S., AVANIĆ, R., JERKOVIĆ, L., 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.

FISHER, R.V., SCHMINKE, H.U. (1984): *Pyroclastic Rocks*. Springer-Verlag, Berlin, 472 str.

FOLK, R.L., WARD, W.C. (1957): Brazor River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, 3–26.

GRIZELJ, A., MIKNIĆ, M., AVANIĆ, R., BANAK, A., WACHA, L., KUREČIĆ, T., BAKRAČ, K. (2015): Paeleoecological and sedimentological characteristics of Sarmatian sediments from the Hrvatsko Zagorje Basin (Croatia). Conference paper: Abstract Book of 31st IAS Meeting of Sedimentology, 22-25 June, 2015, Kraków, Poland.

GRIZELJ, A., BAKRAČ, K., HORVAT, M., AVANIĆ, R., HEĆIMOVIĆ, I. (2017): Occurrence of vivianite in alluvial Quaternary sediments in the area of Sesvete (Zagreb, Croatia). *Geologia Croatica*, 70/1, 41–52.

HALDAR, S.K., TIŠLJAR, J. (2014): *Introduction to Mineralogy and Petrology*, Elsevier, 338 str.

HARZHAUSER, M., PILLER, W. (2007): Geodynamic impact on the stable isotope signatures in a shallow epicontinental sea. *Terra Nova*, 19, 324–330.

HORVÁTH, F. (1993): Towards a mechanical model for the formation of the Pannonian basin. *Tectonophysics*, 226, 333–357.

HORVÁTH, F. (1995): Phases of compression during the evolution of the Pannonian Basin and its bearing on hydrocarbon exploration. *Marine and Petroleum Geology*, 12/8, 837–844.

HRN ISO 10693:2004, Kakvoća tla – Određivanje sadržaja karbonata – Volumetrijska metoda.

ICDD (2004): Powder diffraction file PDF-2, Release 2004. Newton Square.

JAMIČIĆ, D., BRKIĆ, M., CRNKO, J., VRAGOVIĆ, M. (1987): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, tumač za list Orahovica, L33-96. Geološki zavod Zagreb (1986), Savezni geološki zavod, Beograd, 68 str.

JUVIGNÉ, E., PORTER, S. C. (1985): Mineralogical Variations within Two Widespread Holocene Tephra Layers from Cascade Range Volcanoes, USA. *Geographie Physique et Quaternaire*, 39, 7–12.

KIŠPATIĆ, M. (1909): Mlađe eruptivno kamenje u sjeverozapadnom dijelu Hrvatske. Rad JAZU, 177, 7–145, Zagreb.

KONTA, J. (1973): Quantitative system of residual rocks, sediments and volcanoclastic deposits. Univ. Karlova, Praha, 1–375 (in Czech).

KOVAČIĆ, M., 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., ČORIĆ, S., MARKOVIĆ, F., PEZELJ, Đ., VRSALJKO, D., BAKRAČ, K., HAJEK-TADESSE, V., BOŠNJAK MAKOVEC, M., RITOSA, A., BORTEK, Ž. (2015): Karbonatno-klastični sedimenti srednjeg i gornjeg miocena (kamenolom tvornice cementa kod Našica). 5. hrvatski geološki kongres - Vodič ekskurzija. Hrvatski geološki institut, Zagreb, 82–85.

KOVAČIĆ, M., VRSALJKO, D., PEZELJ, Đ., PREMEC FUČEK, V., HERNITZ-KUČENJAK, V., GALOVIĆ, I., ČORIĆ, S., ZALOVIĆ, M., MARKOVIĆ, F. (2017): A middle miocene marine deposition with pyroclastics. U: Field Trip Guidebook (KOVAČIĆ, M., WACHA, L., HORVAT, M.). 7th International Workshop on the Neogene from the Central and South-Eastern Europe, Velika, 19–21, Zagreb.

MAGYAR, I., GEARY, D.H., MÜLLER, P. (1999): Palaeogeographic evolution of the Late Miocene Lake Pannon in Central Europe. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 147, 151–167.

MANGE, M., MAURER, H.F. (1992): Heavy Minerals in Colour. London (Chapman and Hall), 147 str.

MARKOVIĆ, F. (2012): Miocenski tufovi Sjevernohrvatskoga bazena. Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 174 str.

MARKOVIĆ, F., KUIPER, K., ČORIĆ, S., HAJEK-TADESSE, V., HERNITZ-KUČENJAK, M., BAKRAČ, K., PEZELJ, Đ., KOVAČIĆ, M. (2021): Middle Miocene marine flooding: new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age constraints with integrated biostratigraphy on tuffs from the North Croatian Basin. *Geologia Croatica*, 74/3, 237–252.

MARKOVIĆ, S. (2002): Croatian mineral raw materials. Institute of Geology, Department of Geology, Zagreb, 544 str.

MOORE, D.M., REYNOLDS, R.C. (1997): X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Second edition, Oxford University Press, Oxford, 378 str.

- OLIĆ, I. (2018) : Mineraloške i geokemijske karakteristike srednjemiocenskih tufova s lokaliteta Bukova glava, Krndija. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 53 str.
- PAMIĆ, J., BELAK, M., SLOVENEĆ, D. (1992/1993): Donjomiocenski trahiandeziti (šošoniti) Krndije u Slavoniji (sjeverna Hrvatska). Rad HAZU, 463, 27–47.
- PAMIĆ, J., MCKEE, E.H., BULLEN, T., LANPHERE, M.A. (1995): Tertiary volcanic rocks from Southern Pannonian Basin, Croatia. *International Geology Review*, 37, 259–283.
- PAVELIĆ, D. (2001): Tectonostratigraphic model for the North Croatian and North Bosnian sector of the Miocene Pannonian Basin System. *Basin Research*, 12, 359–376.
- PAVELIĆ, D., KOVAČIĆ, M. (2018): Sedimentology and stratigraphy of the Neogene rift-type North Croatian Basin (Pannonian Basin System, Croatia): A review. *Marine and Petroleum Geology*, 91, 455–469.
- PILLER, W., HARZHAUSER, M., MANDIĆ, O. (2007): Miocene Central Paratethys Stratigraphy – Current Status and Future Directions. *Joannea Geologie und Paläontologie*, 4, 151–168.
- ROYDEN, L.H. (1988): Late Cenozoic tectonics of the Pannonian Basin System. U: *The Pannonian Basin. A Study in Basin Evolution* (eds. Royden, L.H. & Horváth, F.). American Association of Petroleum Geologists Memoirs, 45, 27–48.
- RÖGL, F., STEININGER, F.F. (1983): Vom Zerfall der Tethys zu Mediterran and Paratethys. Die Neogene Paleogeographie und Palinspastik des zirkum-Mediterranean Raumes *Ann. Naturhist. Mus. Wien* 85 A, 135–163.
- RÖGL, F. (1998): Paleographic considerations for Mediterranean and Paratethys Seaways (Oligocene to Miocene). *Ann Naturhist Mus Wien*, 99, 279–310.
- SANT, K., PALCU, D.V., MANDIĆ, O., KRIJGSMAN, W. (2017): Changing seas in the Early – Middle Miocene of Central Europe: a Mediterranean approach to Paratethyan stratigraphy. *Terra Nova*, 29, 273–281.
- SCHMID, R. (1981): Descriptive nomenclature and classification off pyroclastic deposits and fragments; recommendations of the IUGS Subcommision on the Systematics of Igneus Rocks. *Geology*, 9, 3–41.
- SENEĆ, J. (1961): Paläogeographie des Westkarpatischen Raumes in Beziehung zur übrigen Paratethys im Miozän. *Geologické Práce*, 60, 1–56.

SLOVENEČ, D., BERMANEC, V. (2003): Sistematska mineralogija – mineralogija silikata, Zagreb, 359 str.

STEININGER, F., WESSELY, G. (2000): From the Tethyan Ocean to the Paratethys Sea: Oligocene to Neogene stratigraphy, paleogeography and paleobiogeography of the circum-Mediterranean region and the Oligocene to Neogene Basin evolution in Austria. U: NEUBAUER, F., HÖCK, V.: Aspects of Geology in Austria, Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft, 92, 95–116, Vienna.

ŠIMUNIĆ, AN., PIKIJ, M., HEĆIMOVIĆ, I. (1981): Osnovna geološka karta SFRJ, 1:100 000, tumač za list Varaždin, L 33-69. Geološki zavod, Zagreb, (1979), Savezni geološki zavod, Beograd, 75.str.

ŠIMUNIĆ, AL., AVANIĆ, R., ŠIMUNIĆ, AN. (1990): Maceljski pješčenjaci i vulkanizam zapadnog dijela Hrvatskog Zagorja (Hrvatska, Jugoslavija). Rad JAZU, knj. 449, 179–194.

ŠIMUNIĆ, AN., AVANIĆ, R., ČOSOVIĆ, V. (2000): Eocene sediments from north-western part of Croatia. U: BASSI, D.: 5th Meeting of the IUGS-UNESCO IGCP 393, Field trip guidebook, 135–139, Ferrara.

TIBLJAŠ, D., ŠČAVNIČAR, S. (1988): Mineraloško istraživanje klinoptilolita, plagioklasa i seladonita iz Donjeg Jesenja u Hrvatskom Zagorju. Geološki vjesnik, 41, 99–17, Zagreb.

TIŠLJAR, J. (1994): Sedimentne stijene, Školska knjiga, Zagreb, 442 str.

TOMLJENOVIĆ, B., 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 (3), 560–578.

VRKLJAN, M., BOROJEVIĆ ŠOŠTARIĆ, S., TOMAŠIĆ, N. (2018): Optička mineralogija, Zagreb, 331 str.

WARR, L.N. (2021): IMA–CNMNC approved mineral symbols. Mineralogical Magazine, 85(3), 291–320.

9. PRILOZI

Prilog 1. Rendgenografski podaci za uzorke Bed 6/1, Bed 7/1, GV 1/1, GV 2/2 i Vrb 5/2.

Bed 6/1

Položaj difrakcijskog maksimuma [°2θ]	Međumrežni razmak [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
6,28	14,066	13	vermikulit
8,94	9,893	48	polilitionit; muskovit
12,59	7,029	5	vermikulit
17,87	4,965	9	polilitionit; muskovit
19,80	4,483	12	muskovit; vermikulit
20,92	4,246	40	kvarc; vermikulit
21,70	4,095	46	kristobalit
23,75	3,746	3	muskovit
26,69	3,340	100	kvarc; muskovit
26,92	3,312	14	polilitionit; vermikulit
27,97	3,190	18	muskovit
29,90	2,988	2	polilitionit; vermikulit
31,34	2,854	1	muskovit; kristobalit; vermikulit
34,60	2,592	5	muskovit; polilitionit
35,06	2,560	9	muskovit
35,95	2,498	8	kristobalit; vermikulit
36,57	2,457	8	kvarc
37,75	2,383	3	muskovit; vermikulit
39,51	2,281	6	muskovit; kvarc; vermikulit
40,34	2,236	4	kvarc; vermikulit
42,51	2,127	7	muskovit; kvarc; kristobalit
44,53	2,035	2	kristobalit; vermikulit
45,55	1,991	3	polilitionit; muskovit; vermikulit
45,80	1,981	3	polilitionit; kvarc; vermikulit
50,17	1,818	8	kvarc; vermikulit
54,03	1,697	1	kristobalit; vermikulit
54,96	1,671	2	kvarc; vermikulit
55,44	1,657	2	muskovit; kvarc; vermikulit
56,00	1,642	1	muskovit; kristobalit; vermikulit
59,99	1,154	6	kvarc; kristobalit
61,78	1,501	3	muskovit;vermikulit

Bed 7/1

Položaj difrakcijskog maksimuma [°2θ]	Međumrežni razmak [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
8,93	9,904	13	muskovit
9,91	8,923	40	klinoptilolit-Ca
11,22	7,885	6	klinoptilolit-Ca
13,13	6,741	2	klinoptilolit-Ca
13,92	6,360	1	albit
16,95	5,232	3	klinoptilolit-Ca
17,36	5,108	3	klinoptilolit-Ca
17,85	4,968	2	muskovit
19,15	4,635	2	klinoptilolit-Ca
19,83	4,477	1	muskovit
20,93	4,244	31	kvarc
21,71	4,093	10	muskovit
22,37	3,974	12	klinoptilolit-Ca; muskovit
22,52	3,949	13	klinoptilolit-Ca; muskovit
22,87	3,890	6	klinoptilolit-Ca; muskovit
23,58	3,773	4	albit
24,37	3,653	1	albit
25,10	3,549	1	klinoptilolit-Ca
25,75	3,460	1	muskovit; albit
26,08	3,417	3	klinoptilolit-Ca
26,70	3,340	100	kvarc; muskovit
27,58	3,234	20	muskovit
28,07	3,179	19	klinoptilolit-Ca; albit
28,61	3,120	2	klinoptilolit-Ca
29,10	3,069	1	klinoptilolit-Ca
30,13	2,966	6	klinoptilolit-Ca
31,46	2,844	1	albit
32,06	2,792	3	klinoptilolit-Ca
32,84	2,728	1	klinoptilolit-Ca
35,14	2,554	1	muskovit
35,69	2,516	2	klinoptilolit-Ca
36,59	2,456	7	kvarc
37,70	2,386	1	muskovit
39,52	2,281	8	kvarc
40,33	2,237	3	kvarc
42,50	2,127	12	kvarc
44,66	2,029	1	muskovit
45,83	1,980	4	kvarc
46,39	1,957	1	muskovit
48,42	1,880	1	muskovit
50,17	1,817	11	kvarc; muskovit; albit
50,33	1,816	5	albit
51,72	1,766	1	muskovit
53,13	1,722	1	muskovit
54,15	1,692	1	muskovit
54,92	1,670	3	kvarc
55,37	1,658	1	kvarc

60,00	1,540	12	kvarc
60,18	1,540	6	kvarc
61,84	1,499	1	muskovit
64,08	1,452	2	kvarc

GV 1/1

Položaj difrakcijskog maksimuma [°2θ]	Međumrežni razmak [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
8,92	9,918	25	muskovit
12,55	7,055	3	muskovit
17,84	4,972	6	muskovit
19,90	4,462	5	muskovit
20,90	4,251	41	kvarc
21,68	4,100	19	trimidit; kvarc
2,99	4,042	14	kvarc; albit
22,29	3,988	9	kvarc
22,90	3,869	3	muskovit; kvarc
23,53	3,780	2	albit
25,27	3,524	1	albit
26,67	3,342	100	kvarc; albit
26,90	3,314	12	muskovit; kvarc
27,51	3,242	3	tridimit; kvarc
27,96	3,191	6	albit
29,91	2,988	1	kvarc
31,32	2,856	1	tridimit; kvarc
34,64	2,589	2	muskovit; kvarc
35,05	2,560	5	muskovit; kvarc; albit
35,93	2,500	4	muskovit; kvarc
36,57	2,457	6	kvarc; muskovit; albit
37,77	2,382	1	muskovit
39,49	2,282	8	kvarc; albit
40,30	2,238	3	kvarc
42,47	2,128	8	kvarc; albit
43,10	2,099	3	kvarc
44,56	2,034	2	trimidit
45,55	1,992	4	muskovit; kvarc
50,16	1,817	17	kvarc; albit
50,31	1,817	8	kvarc; albit
52,93	1,729	1	albit
54,32	1,687	1	muskovit
54,89	1,671	2	kvarc; albit
55,34	1,659	2	kvarc
59,99	1,541	6	kvarc; muskovit
60,16	1,541	4	kvarc; muskovit
61,93	1,497	1	muskovit
64,04	1,453	1	kvarc; albit

GV 2/2

Položaj difrakcijskog maksimuma [°2θ]	Međumrežni razmak [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
6,27	14,097	8	vermikulit
8,93	9,905	35	muskovit
13,92	6,362	1	albit
17,86	4,966	7	muskovit
19,88	4,465	9	muskovit; vermiculit
20,91	4,249	57	kvarc; muskovit; vermiculit
21,70	4,096	50	muskovit; vermiculit
24,34	3,657	3	albit
25,45	3,500	2	muskovit; vermiculit
26,68	3,342	100	kvarc; muskovit; albit
27,43	3,251	4	vermiculit
28,01	3,186	9	muskovit; vermiculit
29,96	2,983	2	muskovit; vermiculit
31,27	2,861	1	muskovit; vermiculit
32,11	2,788	1	muskovit; vermiculit
35,10	2,556	6	muskovit; vermiculit; albit
35,83	2,506	8	muskovit; vermiculit; albit
36,03	2,493	8	muskovit; vermiculit; albit
36,57	2,457	8	kvarc; muskovit; albit
37,82	2,378	2	muskovit
39,47	2,283	13	kvarc; vermiculit; albit
40,32	2,237	6	kvarc; muskovit
41,06	2,198	1	muskovit
42,47	2,128	8	kvarc; muskovit
44,66	2,029	1	muskovit
45,55	1,992	3	muskovit; vermiculit
50,16	1,819	9	kvarc; muskovit
54,89	1,673	3	kvarc; muskovit
55,37	1,659	2	kvarc; muskovit
56,94	1,617	1	muskovit; vermiculit
59,97	1,543	7	kvarc; muskovit; vermiculit
61,71	1,503	2	kvarc; muskovit
64,04	1,453	2	kvarc; muskovit

Vrb 5/2

Položaj difrakcijskog maksimuma [°2θ]	Međumrežni razmak [Å]	Relativni intenzitet [%]	Odgovarajući mineral
8,86	9,977	28	kaolinit
9,93	8,905	100	kvarc; klinoptilolit-Na
11,24	7,871	41	klinoptilolit-Na; kvarc
13,13	6,743	17	klinoptilolit-Na; kvarc
13,40	6,606	12	klinoptilolit-Na; kvarc
16,97	5,226	19	klinoptilolit-Na; kvarc
17,38	5,102	22	klinoptilolit-Na; kvarc
19,15	4,635	19	klinoptilolit-Na; kaolinit
20,46	4,340	8	klinoptilolit-Na; kvarc
20,95	4,241	14	kvarc; heulandit
21,71	4,095	18	kvarc; kaolinit
22,47	3,957	93	klinoptilolit-Na; kvarc; heulandit
22,83	3,900	46	klinoptilolit-Na; kvarc; heulandit
23,24	3,827	9	heulandit; kaolinit
24,11	3,691	5	klinoptilolit-Na; kvarc
25,10	3,548	13	klinoptilolit-Na; heulandit; kvarc
26,08	3,416	29	klinoptilolit-Na; kvarc; kaolinit
26,35	3,383	19	klinoptilolit-Na; kvarc; kaolinit
26,70	3,339	86	klinoptilolit-Na; heulandit; kaolinit
27,83	3,206	12	heulandit
28,22	3,163	27	klinoptilolit-Na; heulandit
28,63	3,118	13	klinoptilolit-Na; heulandit
29,08	3,071	11	klinoptilolit-Na; heulandit
30,06	2,971	36	klinoptilolit-Na; kvarc
30,19	2,960	35	klinoptilolit-Na; kvarc
32,00	2,797	23	klinoptilolit-Na; kvarc
32,78	2,733	10	klinoptilolit-Na; kvarc; kaolinit
35,11	2,556	5	heulandit; kaolinit
35,58	2,523	6	heulandit; kaolinit
36,62	2,454	35	klinoptilolit-Na; kvarc; heulandit
37,07	2,425	8	klinoptilolit-Na
42,44	2,130	3	kvarc
44,11	2,053	2	kvarc
44,60	2,032	12	kvarc; heulandit
46,34	1,959	5	klinoptilolit-Na; kvarc
48,45	1,879	1	kvarc
50,20	1,816	20	kvarc; heulandit
50,36	1,815	7	kvarc
51,85	1,762	3	kvarc; kaolinit

53,17	1,721	1	kvarc; heulandit
54,12	1,693	3	kvarc; kaolinit
56,97	1,615	2	kvarc; kaolinit
58,05	1,588	2	kaolinit
60,00	1,541	5	kaolinit
62,72	1,480	1	kaolinit